

纳米二硫化钼作为机械油添加剂的摩擦学特性研究

沃恒洲, 胡坤宏, 胡献国

(合肥工业大学 摩擦学研究所, 安徽 合肥 230009)

摘要: 由硫化钠和钼酸钠水溶液反应生成棕色三硫化钼膏状沉淀, 将三硫化钼粉末干燥后在氢气保护气氛中于适宜温度下煅烧脱硫, 制得了粒径为 20~30 nm 的纳米 MoS_2 颗粒。用 X 射线衍射仪和透射电子显微镜分析了 MoS_2 纳米颗粒的相组成和微观形貌; 利用四球摩擦磨损试验机测定了纳米 MoS_2 作为 N46 机械油添加剂的摩擦学性能; 采用 X 射线光电子能谱仪分析了磨痕表面元素的化学状态, 用扫描电子显微镜观察了磨痕表面形貌, 探讨了纳米 MoS_2 的减摩抗磨机理。结果表明, 同普通 MoS_2 微粒相比, 纳米 MoS_2 更易发生化学反应并在钢球磨损表面形成含三氧化钼的表面膜, 纳米 MoS_2 添加剂的极压、抗磨和减摩性能优于普通 MoS_2 。

关键词: MoS_2 ; 纳米颗粒; 添加剂; 摩擦学特性

中图分类号: O612.6; TH117.3

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2004)01-0033-05

近年来, 人们针对纳米微粒的光、电、磁、热以及力学等性质开展了大量研究, 发现纳米材料具有独特的表面效应、量子隧道效应及小尺寸效应等。与此同时, 人们通过开展纳米材料摩擦学特性研究发现大量纳米微粒作为润滑剂或润滑油添加剂表现出优良的摩擦学特性^[1~6]。其中关于纳米 MoS_2 摩擦学特性的研究结果尤其令人鼓舞^[7~10]。业已发现, 具有类富勒烯结构的纳米 MoS_2 微球具有优异的自润滑特性和超低摩擦特性, 能够显著改善铜基复合材料和某些表面涂层的摩擦磨损性能^[7], 而表面修饰 MoS_2 纳米微粒 LB 膜在较宽的温度范围内表现出良好的减摩和抗磨作用, 在常温至中等高温范围内的连续润滑方面具有潜在的应用价值^[9, 10]。

可以通过多种方法获得纳米 MoS_2 , 而由不同方法得到的 MoS_2 纳米颗粒的形态特征和性能等存在明显差异。本文介绍利用化学共沉淀方法制备纳米 MoS_2 的工艺, 并探讨了所制备的纳米 MoS_2 作为机械油添加剂的摩擦学性能和抗磨减摩机理。

1 实验部分

1.1 纳米二硫化钼的制备

将 12 g (约 0.05 mol) 钼酸钠(分析纯)和 60 g (约 0.25 mol) 硫化钠(分析纯)分别溶于 250 mL 蒸馏水中, 然后将两者依次倒入 80 mL 无水乙醇中, 充

分搅拌; 将 150 mL 浓度为 3.6 mol/L 的硫酸倒入上述溶液中, 充分搅拌, 反应结束后得到棕色膏状三硫化钼沉淀。用蒸馏水反复洗涤沉淀物, 直至滤液呈中性; 将洗涤后的三硫化钼膏状沉淀置于干燥箱中在 60℃ 下干燥数小时; 用研钵将经干燥处理的三硫化钼膏状沉淀研碎成细小颗粒, 然后置于管式电炉中, 在氢气保护气氛中于 400℃ 下保温 20 min, 即得到银灰色的 MoS_2 纳米颗粒。

采用 D/max-rB 转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 分析棕色三硫化钼膏状沉淀和银灰色 MoS_2 纳米颗粒的晶体组成, 测试条件为: 铜靶、管电压 40 kV、管电流 100 mA。利用 CSF-1A 型超声波发生器将 MoS_2 颗粒分散于无水乙醇中, 然后, 把含 MoS_2 颗粒的乙醇悬浮液滴加到 H-800 型透射电子显微镜 (TEM) 专用的具有非晶碳载膜的超薄铜网上, 待无水乙醇挥发完, 用镊子将铜网放置到透射电子显微镜的载物台上分析 MoS_2 颗粒微观形貌。

1.2 摩擦学性能测试

利用 CSF-1A 型超声波发生器将分散剂 T106 以及普通 MoS_2 粉末 (平均粒度 1.5 μm) 或纳米 MoS_2 颗粒均匀分散于 N46 机械油中, 配制成添加剂质量分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.5%、1.0%、1.5% 和 2.0% 等 14 种悬浊液油样。在 MQ-800 型四球摩擦磨损试验机上考察 14 种油样的摩擦学性能,

基金项目: 安徽省自然科学基金资助项目 (00046103)。

收稿日期: 2003-03-24; 修回日期: 2003-07-12/联系人胡献国, e-mail: xghu@hfut.edu.cn

作者简介: 沃恒洲, 男, 1972 年生, 硕士研究生, 目前主要从事纳米材料摩擦学特性研究

按照 GB/T 12583-90 测定油样的最大无卡咬负荷 (p_B 值), 同时测定钢球磨斑直径和摩擦系数(载荷 392 N, 转速为 1 450 r/min, 试验时间为 30 min). 所用钢球为 $\phi 2.7$ mm 的 GCr15 标准钢球, 其硬度为 59~61 HRC.

1.3 磨痕表面分析

采用 ESCALAB MK II 型 X 射光电子能谱仪 (XPS) 分析钢球磨痕表面元素的化学状态, 采用 Al-K α 辐射(光电子能量为 1 486.6 eV), 能量分析器的透过能为 20.0 eV, 以污染碳的 C_{1s} 结合能 284.8 eV 作内标, 结合能测量精度为 ± 0.1 eV; 用 X-650 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察钢球磨痕的表面形貌

2 结果与讨论

2.1 纳米二硫化钼的表征

图 1 示出了所制备的纳米 MoS₂ 的 XRD 图谱

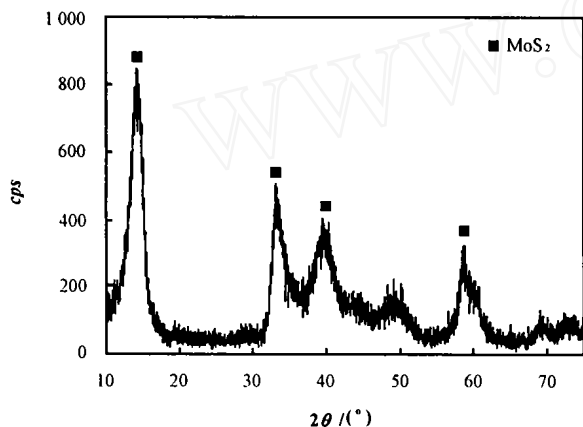


Fig 1 XRD pattern of molybdenum disulfide nanoparticles

图 1 纳米二硫化钼颗粒的 XRD 图谱

可见其同 ASTM 37-1492 卡片给出的 MoS₂ 的 XRD 图谱吻合良好(分别在 2θ 为 14.14° , 32.96° , 39.92° 和 48.86° 处出现 4 个强衍射峰). 鉴于图 1 中的 XRD 谱峰呈现宽化现象, 可以推测所制备的 MoS₂ 颗粒的粒径较小; 与此同时, 部分 XRD 谱峰出现钝化现象, 甚至出现双峰或多峰, 表明所制备的纳米 MoS₂ 颗粒的结晶状态不佳, 发生了不同程度的晶格畸变, 其原因在于反应过程中的晶体生长受到抑制

图 2 所示为纳米 MoS₂ 颗粒的 TEM 形貌照片. 可见, 纳米 MoS₂ 晶体的粒径较小, 处于 20~30 nm 之间, 且粒径分布较均匀

2.2 纳米 MoS₂ 的摩擦学特性

图 3 示出了含不同质量分数的普通 MoS₂ 粉末和纳米 MoS₂ 颗粒的 N46 机械油的 p_B 值. 可以看出, 随

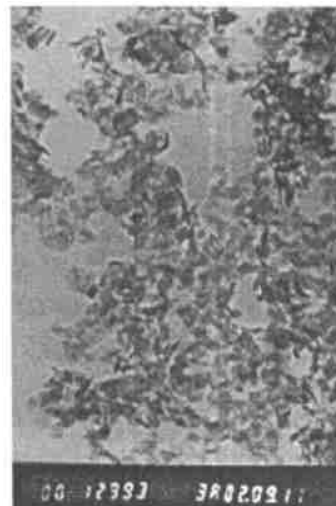


Fig 2 TEM micrograph of molybdenum disulfide nanoparticles (100 000 \times)

图 2 纳米 MoS₂ 颗粒的 TEM 形貌照片 ($\times 100\ 000$)

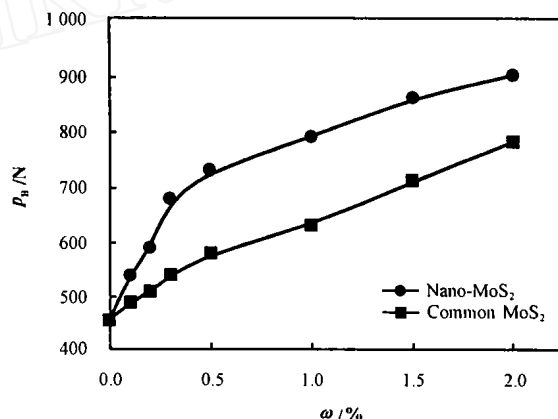


Fig 3 Variations of p_B with nano MoS₂ and common MoS₂ contents in base oil

图 3 含不同质量分数纳米 MoS₂ 和普通 MoS₂ 的 N46 机械油的 p_B 值随添加剂质量分数变化的关系曲线

着 MoS₂ 在基础油中浓度的增加, 其相应的 p_B 增大. 当添加剂质量分数相同时, 含纳米 MoS₂ 的 N46 机械油的 p_B 值较高, 表明纳米 MoS₂ 添加剂在 N46 机械油中的极压承载作用优于普通 MoS₂.

图 4 和图 5 分别示出了钢球磨斑直径和摩擦系数随添加剂质量分数和试验时间变化的关系曲线(载荷 392 N, 试验时间 30 min). 可见, 在其它试验条件相同的情况下, 含纳米 MoS₂ 的 N46 机械油润滑下的钢球磨斑直径和摩擦系数均较小, 表明纳米 MoS₂ 在 N46 机械油中的减摩和抗磨作用优于普通 MoS₂.

2.3 磨损表面分析

分别对 N46 机械油含 1% 普通 MoS₂ 的 N46 机

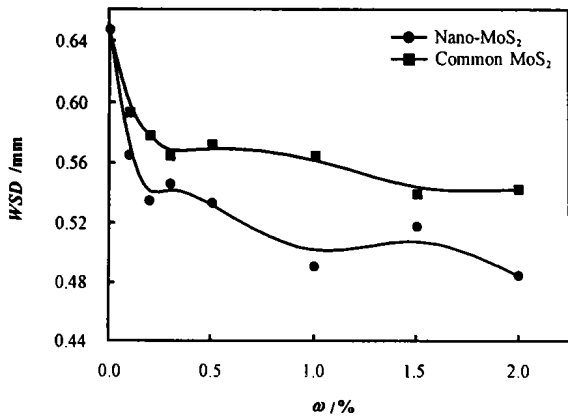


Fig 4 Wear scar diameter vs mass fraction of MoS₂ in base oil at 392 N for 30 min

图 4 钢球磨斑直径随添加剂质量分数变化的关系曲线(载荷 392 N, 试验时间 30 min)

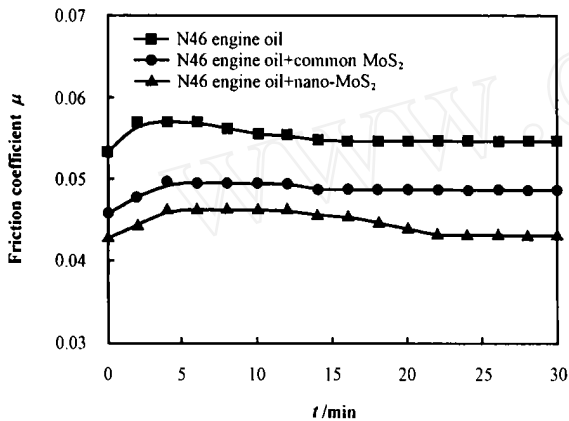
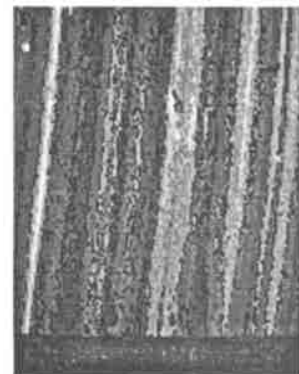


Fig 5 Variation of friction coefficient with test duration

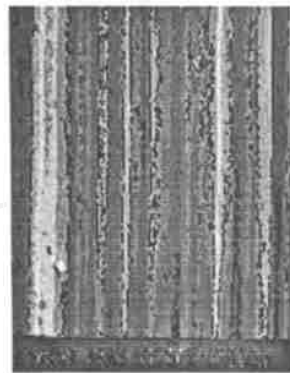
图 5 摩擦系数随试验时间变化的关系曲线

械油及含 1% 纳米 MoS₂ 的 N46 机械油润滑下的钢球磨痕表面进行 XPS 分析(载荷为各自的 p_B 值, 试验时间为 10 s), 其结果见表(1~ 3). 可见: 在基础油和含普通 MoS₂ 的基础油润滑下的钢球磨痕表面无 Mo 元素; 而在含纳米 MoS₂ 的基础油润滑下, 与三氧化钼的标准图谱比较钢球磨痕表面存在三氧化钼. 据此, 我们推测这是由于纳米 MoS₂ 和普通 MoS₂ 在钢球磨损表面的吸附活性不同所致. 换言之, 表面能很高的纳米 MoS₂ 比普通 MoS₂ 更易吸附于摩擦副接触表面, 在摩擦过程中因磨损而脱落的 MoS₂ 吸附膜能够迅速经由后续吸附而得以补充和更新, 从而起到良好的润滑作用. 与此同时, 在高温或高载荷条件下, 吸附于摩擦副接触表面的纳米 MoS₂ 易发生化学反应, 生成含有三氧化钼的表面膜, 从而起减摩和抗磨作用^[11]. 因此, 总体而言, 纳米 MoS₂ 添加剂的摩擦学性能优于普通 MoS₂.

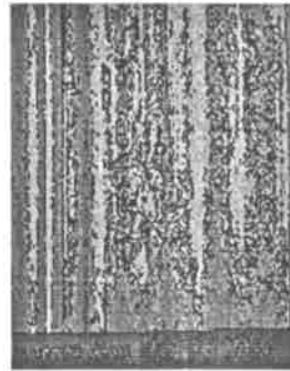
图 6 示出了分别在各自对应的最大无卡咬负荷



(a) Lubricated with base oil



(b) Lubricated with base oil containing commercial MoS₂



(c) Lubricated with base oil containing nano-MoS₂

Fig 6 SEM micrographs of worn steel ball surfaces lubricated with various lubricant systems (1 000 x)

图 6 不同润滑剂体系润滑下钢球磨痕形貌 SEM 照片($\times 1\ 000$)

试验时间为 10 s 的条件下, 机械油、含普通 MoS₂ 的机械油以及含纳米 MoS₂ 的机械油润滑下的上试球磨痕形貌 SEM 照片. 可以看出, 纯机械油润滑下的钢球磨痕表面呈现明显的粘着和擦伤迹象[图 6(a)], 含普通 MoS₂ 的机械油润滑下的钢球磨痕表面的粘着和擦伤迹象居中[图 6(b)], 而含纳米 MoS₂ 的机械油润滑下的钢球磨痕表面的粘着和擦伤迹象显著减轻并呈现一定程度上的抛光迹象[图 6(c)], 这同三者的

表1 N46机械油润滑下钢球磨损表面 XPS 定量分析结果

Table 1 XPS analysis results of the rubbed steel ball surface lubricated with base oil

Peak D	At/%	Center	FWHM	Area	Normal	SF
C _{1s}	51.54	284.95	1.55	7179	28716	0.25
O _{1s}	36.56	530.10	3.00	13470	20409	0.66
Fe _{2p}	10.90	710.75	3.75	12171	6085	2.00
Cr _{2p}	1.09	577.35	5.65	912	608	1.50

表2 含1%普通MoS₂的N46机械油润滑下钢球磨损表面 XPS 定量分析结果Table 2 Quantitative XPS analysis results on the rubbed steel ball surface of base oil with 1.0% common MoS₂

Peak D	At/%	Center	FWHM	Area	Normal	SF
C _{1s}	41.01	284.75	1.65	6058	24230	0.25
O _{1s}	42.93	529.75	2.95	16741	25364	0.66
Fe _{2p}	15.03	709.70	4.45	17759	8880	2.00
Cr _{2p}	1.04	576.20	3.25	918	612	1.50

表3 含1%纳米MoS₂的N46机械油润滑下钢球磨损表面 XPS 定量分析结果Table 3 Quantitative XPS analysis results on the rubbed steel ball surface of base oil with 1.0% nano-MoS₂

Peak D	At/%	Center	FWHM	Area	Normal	SF
C _{1s}	33.82	284.80	1.65	6580	26319	0.25
O _{1s}	50.62	530.10	2.75	26003	39399	0.66
Fe _{2p}	14.27	710.50	3.95	22213	11107	2.00
Cr _{2p}	0.87	575.95	3.65	1013	675	1.50
Mo _{3d}	0.43	232.55	1.95	910	331	2.75

减摩抗磨作用强弱相吻合

3 结论

a 将由硫化钠和钼酸钠水溶液反应生成的棕色三硫化钼膏状沉淀进行干燥处理后,在氢气保护气氛中于适宜温度下煅烧脱硫,可以制得粒径为20~30 nm的MoS₂纳米颗粒

b 所制备的纳米MoS₂作为N46机械油的摩擦学性能优于普通MoS₂(平均粒度1.5 μm),这是由于纳米MoS₂易于吸附在摩擦副接触表面并形成含三氧化钼的低剪切强度润滑和防护薄膜所致

参考文献:

- [1] Zhang J X(张家玺), Liu K(刘琨), Hu X G(胡献国). Effect of ultra-dispersed diamond nanoparticles as additive on the tribological properties of 15W/30 Engine oil(纳米金刚石颗粒对发动机润滑油摩擦学特性的影响)[J]. Tribology(摩擦学学报), 2002, 22(1): 44-48
- [2] Tarasov S, Kolubaev A, Belyaev S, et al. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil[J]. Wear, 2002, 252: 63-69
- [3] Qiu S Q, Chen G X. Preparation of Ni nanoparticles and evaluation

of their tribological performance as potential additives in oils[J]. Journal of Tribology, 2001, 123: 441-443

- [4] Rapoport L, Feldman Y, Homyonfer M, et al. Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure-function relationship[J]. Wear, 1999, 225-229: 975-982
- [5] Rapoport L, Bilik Yu, Feldman Y, et al. Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants[J]. Nature, 1997, 387: 791-793
- [6] Papoport L, Lvovsky M, Lapsker I, et al. Friction and wear of bronze powder composites including fullerene-like WS₂ nanoparticles[J]. Wear, 2001, 249: 150-157
- [7] Chhowalla M, Amarantunga G A J. Thin films of fullerene-like MoS₂ nanoparticles with ultra-low friction and wear[J]. Nature, 2000, 407: 164-167
- [8] Cizaire L, Vacher B, LeMogne T, et al. Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 160: 282-287
- [9] Zhang P Y(张平余), Xue Q J(薛群基), Liu W M(刘维民), et al. Tribological behavior of MoS₂ nanoparticle LB films on different metal substrate(不同金属基体上MoS₂纳米微粒LB膜摩擦学行为研究)[J]. Tribology(摩擦学学报), 1999, 19(2): 116-120
- [10] Zhang P Y(张平余), Qi S K(齐尚奎), Xue Q J(薛群基), et al. Study of structural changes of fatty acid and surface modification

fied MoS₂ nanoparticle-LB films by XPS (脂肪酸及表面修饰 MoS₂ 纳米微粒 LB 膜在摩擦过程中结构变化的 XPS 研究) [J]. Tribology (摩擦学学报), 2000, 20 (3): 211-213
[11] Zhao X C (赵修臣), Liu Y (刘颖), Yu Z Y (余智勇). Research

situation and prospect for nanoparticles as additives to lubricating oils (纳米微粒作润滑油添加剂的研究与展望) [J]. Lubrication Engineering (润滑与密封), 2002, (6): 80-82

Tribological Properties of MoS₂ Nanoparticles as Additive in a Machine Oil

WO Heng-zhou, HU Kun-hong, HU Xian-guo

(Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The nanoparticles of molybdenum disulfide were prepared by heating molybdenum trisulfide precipitates obtained from the aqueous reaction of sodium sulfide and sodium molybdenate in hydrogen atmosphere. The crystallite composition and micro-morphology of the resulting MoS₂ nanoparticles were analyzed by means of X-ray diffraction and transmission electron microscopy. The tribological behavior of the MoS₂ nanoparticles as additive in N46 machine oil was comparatively investigated with that of commercial micro-MoS₂ particulates on a four-ball machine. The chemical states of the elements on the worn steel surface under different lubricating conditions were determined on an X-ray photoelectron spectroscope, while the morphologies of the worn steel surfaces lubricated with different lubricant systems were observed on a scanning electron microscope. It was found that the MoS₂ nanoparticles had a grit size of 20-30 nm. They showed better friction-reducing, antiwear, and extreme pressure properties than the commercial micro-MoS₂ in the N46 machine oil. This could be attributed to the easier adsorption of the MoS₂ nanoparticles on the sliding steel surface and the formation of a molybdenum trioxide-containing lubricating and protective film thereon by the readily oxidation of the nanoparticles in the sliding process.

Key words: MoS₂; nanoparticles; additive; tribological behavior

Author: HU Xian-guo, male, born in 1963, Ph. D., Professor, e-mail: xghu@hfut.edu.cn