

# 油酸修饰纳米硼酸锌的摩擦学性能研究

张美楠, 张 丹, 李君华\*, 钱建华

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:**为提高纳米硼酸锌在润滑油中的抗摩擦磨损性能和成膜性能,以油酸(OA)为表面修饰剂对硼酸锌进行修饰。利用 SEM、TEM、FT-IR 等方法对其进行表征,并采用四球摩擦磨损试验机考察了油酸对硼酸锌摩擦磨损性能的影响。结果表明,油酸修饰后提高了硼酸锌在润滑油中的分散性,在四球磨损试验后,载荷为 392 N、硼酸锌最佳添加量为 0.25% 时,润滑油平均摩擦系数降低了 43.4%,磨斑直径下降了 15.4%;同时用 SEM 对摩擦表面的形貌进行了测试。油酸修饰后的硼酸锌使润滑油平均摩擦系数降低了 60%,磨斑直径下降了 21.5%。油酸修饰后的硼酸锌具有优异的减摩抗磨性能。

**关键词:**油酸;硼酸锌;表面修饰;减摩;抗磨

**中图分类号:**TQ128+.5

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)S1-0219-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.044

## Tribological properties of oleic acid modified nano-zinc borate

ZHANG Mei-nan, ZHANG Dan, LI Jun-hua\*, QIAN Jian-hua

(School of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

**Abstract:**To improve the antifriction, wear-resistance and film forming properties of nano-zinc oxide in lubricating oil, oleic acid is used as a surface modifier to modify zinc borate. The modified samples are characterized by means of SEM, TEM, FT-IR, etc. The effect of oleic acid on the antifriction and wear-resistance properties of zinc borate is investigated by using a four-ball friction and wear testing machine. It is found that the dispersion of zinc borate in lubricating oil is improved due to the modification by oleic acid. After the four-ball wear test, the average friction coefficient of lubricating oil drops by 43.4% and the wear spot diameter is reduced by 15.4% when the load is 392 N and the optimum addition amount of zinc borate is 0.25%. Meanwhile, the morphology of the friction surface is measured by means of SEM. Experiments results show that the addition of oleic acid modified zinc borate reduces the average friction coefficient and wear spot diameter of lubricating oil by 60% and 21.5%, respectively. Oleic acid modified zinc borate has good antifriction and antiwear properties.

**Key words:**oleic acid; zinc borate; surface modification; antifriction; antiwear

纳米材料作为基础油添加剂能有效提升其摩擦学性能<sup>[1]</sup>。然而,用纳米颗粒作为润滑添加剂减少摩擦和磨损取决于其成分<sup>[2-3]</sup>、形状<sup>[4-5]</sup>、尺寸<sup>[6-8]</sup>、硬度<sup>[9-11]</sup>、浓度<sup>[12-13]</sup>、分散性<sup>[14-15]</sup>等因素。纳米技术在包括摩擦学在内的各个应用领域中都表现出突出的优势。学者们进行了纳米颗粒作为润滑添加剂减摩抗磨能力的研究,主要是为润滑油提供抗磨性能、摩擦改性和良好的极限压力<sup>[16]</sup>。

硼化合物特别是硼酸盐化合物具有良好的极压和抗磨性能。近年来,随着纳米技术的发展,纳米硼酸盐化合物作为润滑油添加剂具有良好的应用前景<sup>[17]</sup>。表面活性剂也是提高润滑剂摩擦学性能的另一途径。贾正锋等<sup>[18]</sup>利用油酸修饰制得硼酸锌,利用 SRV-1 型微动摩擦磨损试验机考察其摩擦学性能。结果表明,在一定水热时间下制备的经油酸修饰的硼酸锌能有效降低 PAO 润滑油的摩擦系数和磨斑直径。李鹏等<sup>[19]</sup>采用超重力反应器,利用液

相沉淀法合成粒径 100 nm 以内的油溶性纳米硼酸锌添加剂,该添加剂具有良好的减摩抗磨性能,并且在低载荷条件下减摩效果更加显著。Zhao 等<sup>[20]</sup>用十六烷基三甲氧基硅烷(HDTMOS)等对硼酸锌超细粉(ZB UFP)进行表面修饰,探究其对液体石蜡(LP)润滑剂摩擦学性能的影响。结果表明,HDTMOS 修饰硼酸锌超细粉(HDTMOS-ZB UFP)团聚小,在有机溶剂中稳定性好、耐磨性好。但由于纳米粒子本身表面能高,导致纳米颗粒容易团聚、分散性差且工艺复杂。

因此,笔者选用油酸为表面修饰剂,利用研磨法解决分散性差的问题,以简单的方法得到经修饰的纳米硼酸锌;选用黏度适中、无刺激性气味的中性基础油(150SN),同时利用 XRD、FT-IR、TEM 等对所制样品形貌、结构进行探究;并对其在 150SN 基础油中的摩擦性能进行分析和研究。实验结果表明,当利用油酸修饰后,硼酸锌在 150SN 基础油中具有

收稿日期:2023-03-01;修回日期:2023-06-21

基金项目:辽宁省重点研发计划项目(2020JH2/10100008);辽宁省教育厅项目(L2020004)

作者简介:张美楠(1994-),女,硕士研究生,研究方向为润滑材料及其耐磨性能,598757780@qq.com;李君华(1982-),男,博士,教授,研究方向为润滑油助剂,通讯联系人,lijunhua0521@163.com。

良好的分散稳定性,可以大大提高 150SN 基础油的减摩抗磨性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

油酸、无水乙醇、石油醚(沸程 60~90℃),均为分析纯;150SN 基础油;去离子水、硼酸锌,自制;GR15 钢球的硬度为 58~62HRC,直径为 12.7 mm。

### 1.2 油酸修饰微纳米硼酸锌的制备

称取硼酸锌纳米粉末 1.2 g 置于研钵中。取一定量油酸,并用无水乙醇按体积比 3:1 稀释到一定浓度,待混合均匀后,取 1/5 油酸溶液滴加入研钵纳米粉末中研磨 15 min,放入干燥箱,保持温度 60℃ 至烘干为止,如此反复 5 次,烘干后研磨,即得油酸修饰的纳米硼酸锌粉体(简称  $\gamma$ -硼酸锌)。

### 1.3 $\gamma$ -硼酸锌油样的制备

将质量分数为 0%、0.25%、0.5%、0.75%、1% 的  $\gamma$ -硼酸锌分别加入到约 13 mL 的 150SN 基础油中,将混合油样超声 30 min(超声功率为 480 W、工作 20 s、暂停 5 s),然后磁力搅拌 60 min 获得均匀混合的待测润滑油样品。

### 1.4 摩擦学性能测试与表征

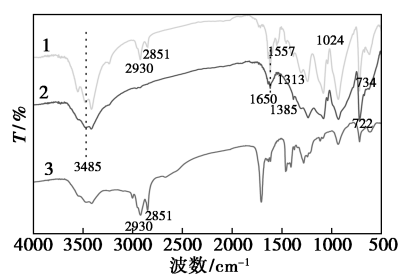
利用 NIKO-M19811G 型四球摩擦试验机考察了 150SN 基础油、硼酸锌润滑油和  $\gamma$ -硼酸锌润滑油的摩擦学行为。实验所用的基础油为 150SN(黄色透明液体,40℃ 时运动黏度为 30.36 mm<sup>2</sup>/s,黏度指数为 107,其中硫质量分数为 0.23%),主要应用在发动机油中。测试条件为:转速 1 200 r/min、时间 60 min、恒定载荷 392 N。在测试之前,将小钢球用石油醚清洗干净除去污染物。测试结束后用光学显微镜测量小钢球磨痕直径,用石油醚清洁测试过的小钢球,并贴上标签标记好位置,保存在样品袋中。为了更好地观测硼酸锌及  $\gamma$ -硼酸锌的减摩抗磨性能,利用扫描电镜对小钢球表面进行扫描分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FT-IR 分析

利用红外光谱仪表征硼酸锌、 $\gamma$ -硼酸锌和油酸的组成结构,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, $\gamma$ -硼酸锌和硼酸锌在 3 458、1 650 cm<sup>-1</sup> 处具有衍射峰,分别归属于—OH 的伸缩振动和 H—O—H 的弯曲模式,表明样品含有结晶水。在 1 450~1 300 和 1 200~1 000 cm<sup>-1</sup> 处观察到的峰分别与四面体和四面体硼酸盐(BO<sub>4</sub>) 基团的不对称伸缩振动有关,

960~740 cm<sup>-1</sup> 处的峰与(BO<sub>3</sub>) 和(BO<sub>4</sub>) 基团的对称伸缩振动有关<sup>[10]</sup>。结果表明实验室自制样品为硼酸锌。 $\gamma$ -硼酸锌光谱中发现相同波数范围内强度较低的峰,且 2 930 和 2 851 cm<sup>-1</sup> 处的 2 个尖锐峰分别归因于不对称和对称的 CH<sub>2</sub> 伸缩振动,这是由于硼酸锌表面被油酸修饰所致。



1— $\gamma$ -硼酸锌;2—硼酸锌;3—油酸

图 1  $\gamma$ -硼酸锌、硼酸锌、油酸的红外光谱图

### 2.2 形貌及结构分析

硼酸锌和  $\gamma$ -硼酸锌表面结构和形貌的 SEM 及 Zn、O 和 B 的元素面分布图如图 2 所示。从图 2(a)、图 2(b) 中可以看出,经油酸修饰的硼酸锌与未修饰的硼酸锌具有相似的尺寸和形态,油酸修饰后的硼酸锌更不易团聚。从图 2(c)~图 2(e) 中可

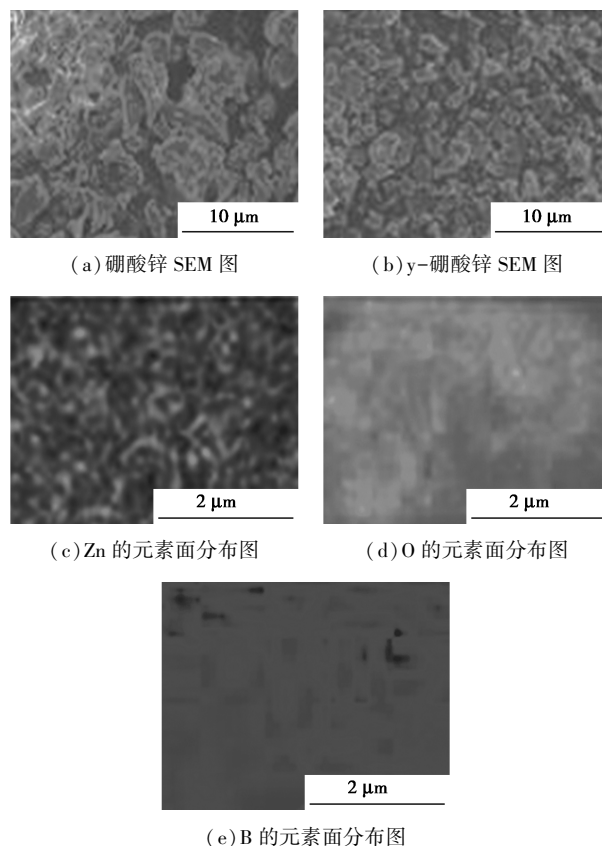


图 2 硼酸锌和  $\gamma$ -硼酸锌表面结构和形貌的 SEM 及 Zn、O 和 B 的元素面分布图

以看出,  $\gamma$ -硼酸锌中观察到的 Zn、O、B 3 种元素均匀分布在  $\gamma$ -硼酸锌中。利用透射电镜对纳米材料进行表征, 结果如图 3 所示。从图 3(a)、图 3(b) 中可以看出, 未经油酸修饰的硼酸锌粒子尺寸分布较宽, 平均尺寸约为 100 nm, 团聚严重, 而  $\gamma$ -硼酸锌的粒度分布均匀且分散性好, 平均尺寸约为 50 nm。

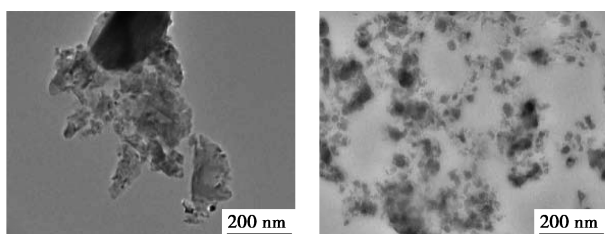
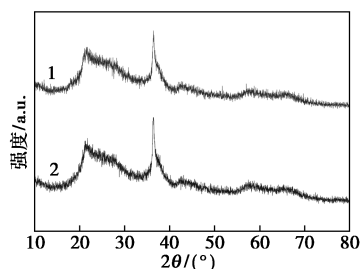


图 3 硼酸锌、 $\gamma$ -硼酸锌的 TEM 图

### 2.3 XRD 分析

硼酸锌和  $\gamma$ -硼酸锌的 XRD 表征结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 产物所对应 XRD 曲线基本相同, 且在  $2\theta$  为  $22.356^\circ$ 、 $31.450^\circ$  等处均出现小的尖峰。说明油酸对于硼酸锌的结构没有产生影响。经多晶 XRD 粉末衍射物相分析, 图中各吸收峰与 JCPDS 标准谱图库中的任何一种硼酸锌的特征吸收峰都不相吻合。



1—硼酸锌; 2— $\gamma$ -硼酸锌

图 4 硼酸锌、 $\gamma$ -硼酸锌的 XRD 图

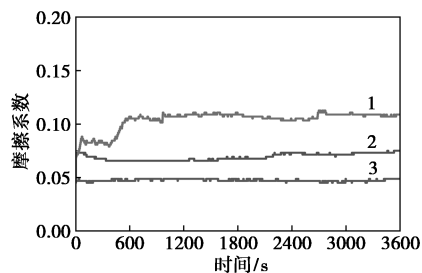
### 2.4 分散性分析

润滑添加剂在润滑油中具有良好的分散性是确保润滑油具有优异减摩抗磨性能的条件之一。将硼酸锌、 $\gamma$ -硼酸锌超声分散在 150SN 润滑油中静置 24 h, 观察其分散性, 结果表明,  $\gamma$ -硼酸锌纳米润滑添加剂可以高度分散在 150SN 润滑油中。原因是因为经过油酸修饰的纳米硼酸锌的表面被一层有机疏水长链修饰, 不易团聚, 颗粒尺寸小且分散均匀, 使其可以在一定条件下在润滑油中具有良好的分散性。

### 2.5 摩擦磨损性能分析

利用四球摩擦试验机考察了 150SN 基础油、硼

酸锌润滑油和  $\gamma$ -硼酸锌润滑油的摩擦学行为, 结果如图 5 所示, 相应的平均摩擦系数及磨痕直径如表 1 所示。从表 1 中可以看出, 150SN 基础油表现出较高的平均摩擦系数, 为 0.122, 磨斑直径为 0.526 mm。硼酸锌润滑油与  $\gamma$ -硼酸锌润滑油的平均摩擦系数分别降低至 0.069、0.048 8, 磨斑直径分别降低到 0.445、0.416 mm。从图 5 中可以看出, 150SN 基础油摩擦系数最大, 添加硼酸锌的润滑油摩擦系数有所改善, 添加修饰后硼酸锌的润滑油摩擦系数最小, 这是因为 150SN 基础油在摩擦实验过程中由于磨损增加, 摩擦副之间的真实接触面增大, 摩擦系数随时间呈上升趋势。然而油酸修饰后的硼酸锌可以使摩擦表面迅速形成润滑膜, 从而使摩擦系数降低。从表 2 中还可以看出, 相较于 150SN 摩擦系数降低了 43.4%, 磨斑直径下降了 15.4%。添加油酸后, 硼酸锌的粒径变小且分散均匀, 大大提升了其润滑效果; 与 150SN 基础油相比, 加入油酸修饰后的硼酸锌, 润滑油的摩擦系数降低了 60%, 磨斑直径下降了 21.5%, 抗磨效果最佳。



1—150SN; 2—硼酸锌润滑油; 3— $\gamma$ -硼酸锌润滑油

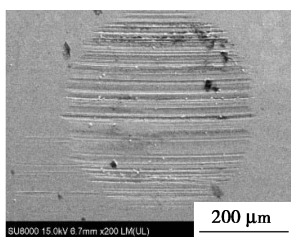
图 5 150SN、硼酸锌润滑油和  $\gamma$ -硼酸锌润滑油的摩擦系数曲线

表 1 150SN、硼酸锌润滑油和  $\gamma$ -硼酸锌润滑油的平均摩擦系数及磨痕直径

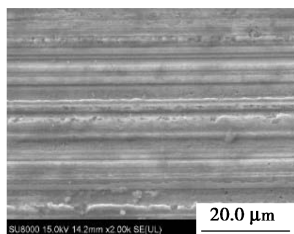
	150SN	硼酸锌润滑油	$\gamma$ -硼酸锌润滑油
平均摩擦系数	0.122	0.069	0.0488
平均磨斑直径/nm	0.526	0.445	0.416

为了更好地研究 150SN 基础油、硼酸锌润滑油以及修饰后的硼酸锌润滑油的抗磨性能, 通过 SEM 对于小钢球表面的磨痕进行了分析, 结果如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 表面由于摩擦而产生的表面犁沟较深、磨痕更宽。添加硼酸锌、 $\gamma$ -硼酸锌润滑油中钢球表面 SEM 图分别如图 7、图 8 所示。从图 7(a)、图 8(a) 中可以观察到二者表面犁沟与图 6(a) 相比均较浅和窄。从图 6(b、c)、图 7(b、c)、图 8(b、c) 不同放大倍数的 SEM 图中可以看出,

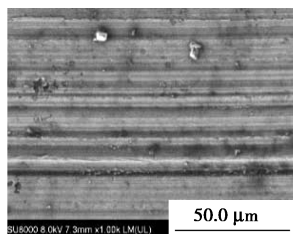
$\gamma$ -硼酸锌的表面犁沟深度最浅、宽度最小。其摩擦学性能的机理可分为滚动效应、修补效应、抛光效应以及摩擦膜(保护膜),纳米硼酸锌在摩擦副表面起“轴承”、“滚珠”作用,将滑动摩擦转化为滚动摩擦;在摩擦膜形成机制中,纳米硼酸锌在摩擦副表面之间形成润滑膜,防止摩擦表面直接接触,在摩擦膜(润滑膜)形成效应过程中,润滑油添加剂表面活性物质与摩擦副表面发生了化学反应。因此,油酸修饰后的硼酸锌吸附并沉积在摩擦表面上,在摩擦表面的接触区域中形成具有低剪切强度的不连续的表面掩模,从而使小钢球没有明显的凹槽和沟槽。因此,该膜可以有效地隔离摩擦,并通过直接接触减少摩擦表面之间的犁削和严重粘附,从而确保良好的耐磨性。



(a) 150SN 基础油中钢球磨斑表面 SEM 图

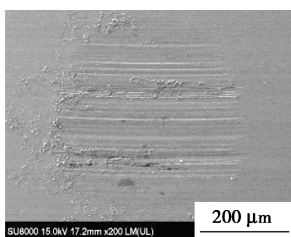


(b) 放大 1 000 倍

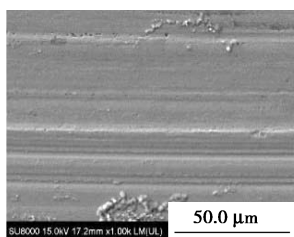


(c) 放大 2 000 倍

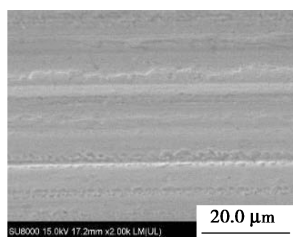
图 6 150SN 基础油中钢球磨斑表面 SEM 图



(a) 添加硼酸锌润滑油中钢球表面 SEM 图

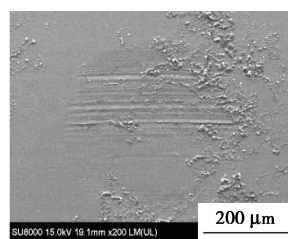


(b) 放大 1 000 倍

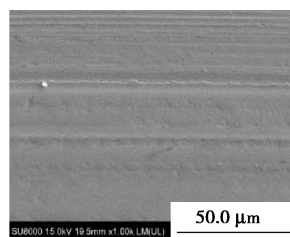


(c) 放大 2 000 倍

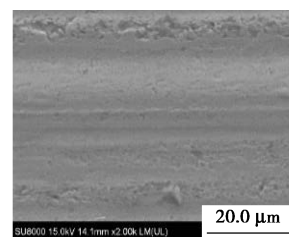
图 7 添加硼酸锌润滑油中钢球表面 SEM 图



(a) 添加  $\gamma$ -硼酸锌润滑油中钢球表面 SEM 图



(b) 放大 1 000 倍



(c) 放大 1 000 倍

图 8 添加  $\gamma$ -硼酸锌润滑油中钢球表面 SEM 图

小钢球表面 EDS 图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,小钢球磨痕表面出现 B、Zn、O 元素,说明硼酸锌在摩擦过程中具有高扩散、易吸附的特点,被添加进摩擦副表面时,硼酸锌沉积在摩擦表面形成一层润滑膜,能够有效地降低摩擦系数,并对磨损的摩擦表面起到填补和修复的作用。

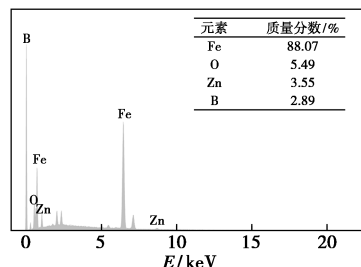


图 9 小钢球表面 EDS 图

添加不同质量分数(0.25%、0.5%、0.7%和1%) $\gamma$ -硼酸锌的润滑油摩擦系数及平均磨斑直径如图 10 所示。从图 10(a)可知,随着  $\gamma$ -硼酸锌质量分数的增加,润滑油摩擦系数逐渐增大。添加质量分数为 0.25%的  $\gamma$ -硼酸锌润滑油摩擦系数随时间波动较小,比较平稳。从图 10(b)中可以看出,加入 0.25%  $\gamma$ -硼酸锌的润滑油摩擦系数降低至 0.048 8,平均磨斑直径降至 0.416 mm。与 150SN 润滑油相比,添加 0.25%  $\gamma$ -硼酸锌的润滑油的摩擦系数降低了 60%,平均磨斑直径降低了 21.5%,综合发现,最佳质量分数为 0.25%。

### 3 结论

(1) 硼酸锌被油酸修饰后,油酸的存在并没有

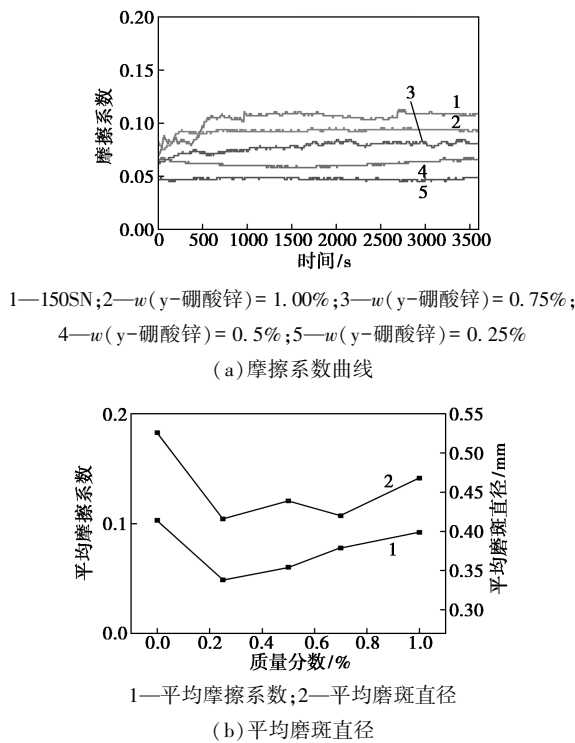


图 10  $\gamma$ -硼酸锌在不同质量分数下的摩擦系数曲线及平均磨斑直径

改变硼酸锌的结构,并同时提高了纳米润滑油添加剂的稳定性,改善了其分散性,使其更容易分散在基础油(150SN)中,并促进了硼酸锌在减摩抗磨中的性能。

(2) 硼酸锌作为纳米润滑油添加剂,通过沉积在摩擦表面形成一层润滑膜,减少了摩擦直接接触区的磨损。经油酸表面修饰后的硼酸锌显著提高了润滑油的减摩抗磨性能,使润滑油平均摩擦系数降低了 60%,磨斑直径下降了 21.5%。

### 参考文献

- [1] 岳鹏,张玉娟,张平余,等.润滑油纳米添加剂的研究进展[J].表面技术,2020,49(9):19-34.
- [2] 邵书豪,程东,谢延楠,等.电解液中  $\text{MoS}_2$  和  $\text{SiC}$  浓度与配比对铝合金微弧氧化膜层摩擦学性能的影响[J].材料热处理学报,2018,39(11):87-93.
- [3] 惠阳,刘贵民,杜建华,等.基于第三体的制动材料摩擦磨损行为研究进展[J].材料导报,2021,35(19):19153-19160.
- [4] 吴耀庆.树脂基复合摩擦材料摩擦磨损机理研究及有限元模拟[D].北京:中国地质大学,2013.
- [5] 魏美英,汪海风,王菊华,等. $\text{MoS}_2$  填充 PTFE 复合材料的制备及性能研究[J].材料导报:纳米与新材料专辑,2013,27(1):59-61.
- [6] 王若兰. $\text{Al}_2\text{O}_3$  复相陶瓷/铁基复合材料磨料磨损性能研究[D].西安:长安大学,2018.
- [7] 陶庆爽. $\text{TC}_4$  表面钎及氧化钎合金层制备及性能研究[D].太原:太原理工大学,2019.
- [8] 王丽丽,张伟,赵兴堂,等.微结构尺寸对轴承摩擦磨损性能的影响[J].摩擦学学报,2021,41(5):723-730.
- [9] 佟金,高子博,霍超,等.低温下铜纳米颗粒对 UHMWPE 复合材料摩擦磨损性能影响[J].吉林大学学报:工学版,2021,51(2):493-500.
- [10] Jum L, Shuping X, Shiyang G. FT-IR and Raman spectroscopic study of hydrated borates [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy, 1995, 51(4): 519-532.
- [11] 安强,祁文军,左小刚. TA15 钛合金表面原位合成 TiC 增强钛基激光熔覆层的组织与耐磨性[J].材料工程,2022,50(4):139-146.
- [12] 屈孟男,姚亚丽,何金梅,等.减摩抗磨类新型润滑油添加剂的研究进展[J].化工进展,2016,35(7):2156-2165.
- [13] 陈文婷,刘光胜,陈晓蓉,等.无机富勒烯类二硫化钨作为 PAO6 润滑油添加剂摩擦学性能的研究[J].无机盐工业,2022,54(1):45-50.
- [14] 杨绿,周元康,李屹,等.纳米坡缕石润滑油添加剂对灰铸铁 HT200 摩擦磨损性能的影响[J].材料工程,2010,(4):94-98.
- [15] 樊学峰,许永坤,李萌.同混合工艺对 PTFE 复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(4):65-69,75.
- [16] Ghalme S, Koinkar P, Bhalerao Y. Tribology in industry effect of aluminium oxide ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nanoparticles addition into lubricating oil on tribological performance[J]. Tribology in Industry, 2020, 42(3):494-502.
- [17] 袁超,刘宁,李岗,等.用作润滑添加剂的纳米粒子的研究进展[J].热处理,2020,35(5):8-14,21.
- [18] 贾正锋,夏延秋,邵鑫.水热法油酸修饰纳米硼酸锌的制备及摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2012,37(9):70-74.
- [19] 李鹏,张东恒,程亮,等.纳米硼酸锌添加剂的合成及其抗磨性能的研究[J].润滑油,2014,(2):23-26.
- [20] Zhao C, Chen Y, Jiao Y, et al. The preparation and tribological properties of surface modified zinc borate ultrafine powder as a lubricant additive in liquid paraffin [J]. Tribology International, 2014, 70: 155-64. ■
- [17] Younes E M, Gurung A, Bahrami B, et al. Enhancing efficiency and stability of inverted structure perovskite solar cells with fullerene  $\text{C}_{60}$  doped  $\text{PC}_{61}\text{BM}$  electron transport layer[J]. Carbon, 2021, 180: 226-236.
- [18] Wu Y Z, Yang X D, Chen W, et al. Perovskite solar cells with 18.21% efficiency and area over  $1\text{ cm}^2$  fabricated by heterojunction engineering[J]. Nature Energy, 2016, 1(11):16148.
- [19] Zhou Y Q, Wu B S, Lin G H, et al. Interfacing pristine  $\text{C}_{60}$  onto  $\text{TiO}_2$  for viable flexibility in perovskite solar cells by a low-temperature all-solution process [J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(20):1800399.
- [20] Fang Y, Bi C, Wang D, et al. The functions of fullerenes in hybrid perovskite solar cells[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(4):782-794.
- [21] 曹功辉,陈凤翔.氟离子添加剂对钙钛矿太阳能电池性能的调节[J].人工晶体学报,2019,48(8):1474-1479,1486. ■

(上接第 218 页)