



铝材轧制油摩擦学特征及表面吸附行为的分子结构依赖性

唐华杰, 孙建林, 韩 钊, 黄 瑛, 苏道昕

(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 基于试验研究和理论计算从宏观和微观尺度揭示了分子结构对铝材轧制基础油摩擦学性能和铝表面吸附行为的影响。研究分别以异构烷烃煤制油(CTL)和正构烷烃白油(D100)为基础油, 制备含不同浓度亚磷酸二丁酯(DP)的铝材轧制油, 并采用四球摩擦磨损试验表征其摩擦学性能; 基于量子化学计算和分子动力学模拟研究 CTL、D100 和 DP 的分子结构特征、吸附反应活性及在铝表面的吸附行为。结果表明: 对于理化性能相近的 CTL 与 D100, CTL 的油膜强度(88 N)低于 D100 的(98 N), 但 CTL 对 DP 极压剂的敏感性更好。在同等 DP 浓度下, 以 CTL 为基础油时, 铝材轧制油具有更高的油膜强度, 最大值为 1050 N; 而以 D100 为基础油时, 油膜强度仅为 981 N。理论研究表明: CTL 和 D100 分子的最高占据轨道(HOMO)分布相同, 均分布于整个分子碳链, 但二者的最低空轨道(LUMO)分布不同, 前者位于分子支链侧末端, 而后者位于分子中心。CTL 和 D100 分子均具有稳定的化学结构, 且二者化学稳定性的差异较小; CTL 和 DP 分子具有协同吸附作用, 二者复配能显著促进轧制油体系在铝表面的吸附, 并提高吸附膜稳定性。

关键词: 铝材轧制油; 煤制油; 摩擦; 量子化学; 分子动力学

文章编号: 1004-0609(2022)-08-2345-09

中图分类号: TG339

文献标志码: A

引文格式: 唐华杰, 孙建林, 韩 钊, 等. 铝材轧制油摩擦学特征及表面吸附行为的分子结构依赖性[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(8): 2345-2353. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42556

TANG Hua-jie, SUN Jian-lin, HAN Zhao, et al. Molecule structural dependence of tribological and adsorption behaviors of aluminum rolling oil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(8): 2345-2353. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42556

近年来, 我国铝轧制产业实现了从高速发展向高质量发展的快速转变, 主要设备设施国产化和自主化程度不断提高, 产品品种、规格和用途不断丰富^[1-2]。为适应铝轧制产业高质量发展需求, 以及市场对产品尺寸精度和表面质量的更高要求, 铝材轧制油作为铝轧制生产工艺的重要技术支撑, 需进一步提升其润滑、冷却和清洗能力^[3-4]。同时, 随着“碳达峰、碳中和”新生态发展理念的提出, 铝材轧制油的绿色化设计和应用成为该领域重要的研

究课题。

铝材轧制油由基础油和一定比例的润滑添加剂构成。传统铝材轧制基础油为轻质白油, 由原油经常压蒸馏、加氢精制和分馏切割制备得到。白油分子以正构烷烃为主, 具有结构稳定和润滑性能优异等特点, 但其饱和程度受限于加氢精制压力, 通常含有不饱和烃及含硫、氮等非烃类化合物^[5-6]。这种不饱和烃及非烃类化合物, 不仅降低了基础油的抗氧化性和清净性, 而且具有刺激性气味, 容易造

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874036)

收稿日期: 2021-10-19; 修订日期: 2021-11-09

通信作者: 孙建林, 教授, 博士; 电话: 010-62333768; E-mail: sjl@ustb.edu.cn

成环境污染。近年来,煤制油在铝轧制行业的开发与利用受到普遍关注。煤制油是以煤为原料,通过化学加工将粉煤转化为清洁高效的液体燃料和化工产品^[7-8]。煤液化技术的发展不仅能解决我国煤炭资源利用效率低的问题,而且也符合铝轧制工业产业绿色化转型发展的内在要求^[8]。以异构烷烃为主要成分的煤制油产品具有无色无味、组分单一、不含芳烃和硫、纯度高、结构稳定、绿色环保和低毒性等特点,且其理化性能满足铝材轧制油技术指标要求^[9],但煤制油单独作为润滑介质时,其自身的油膜强度及抗磨减摩性能较低,并不能满足铝轧制工艺润滑要求,需与其他润滑添加剂复配以改善其润滑性能。目前国内外对于煤制油的摩擦学机理、性能以及其与添加剂配伍性的研究尚未见报道。因此,研究亟需从理论和实践方面深入探讨煤制油作为铝轧制基础油的潜在应用价值。

量子化学计算和分子动力学模拟技术在摩擦学领域的应用为铝材轧制油的设计提供了重要的理论支持。量子化学计算基于分子的电子结构特征,能够从原子及分子水平揭示润滑油分子在金属表面的反应活性、吸附位点和吸附构型^[10-11]。分子动力学模拟则可以揭示多分子体系在金属表面的吸附过程和吸附膜的稳定性。这对于研究铝材轧制油中分子反应活性及轧制油与金属表面间的相互作用具有重要意义^[12]。

为此,本文分别以异构烷烃煤制油和正构烷烃白油为铝材轧制基础油,采用四球摩擦磨损试验,研究其摩擦学性能及与极压剂的配伍性,并通过量子化学计算和分子动力学模拟从微观尺度揭示异构和正构烷烃基础油摩擦学性能和铝表面吸附行为对分子结构的依赖性。

表1 基础油 CTL 与 D100 的理化性能

Table 1 Physicochemical parameters of CTL and D100 base oil

Oil	Distillation range/°C	Flash point/°C	Viscosity ¹⁾ / (mm ² ·s ⁻¹)	Aromatics mass fraction/10 ⁻⁶	Sulfur mass fraction/10 ⁻⁶	Corrosion (copper)
CTL	230-263	102	2.12	≤0.01	≤0	1a
D100	230-270	100	2.20	≤0.5	≤2	1a
Method	GB/T 255	GB/T 261	GB/T 265	SH/T 0409	SH/T 0253	GB/T 5096

1) 40 °C

1 实验

1.1 试验材料

试验所用铝材轧制基础油包括煤制油(CTL)和传统白油 D100。其中,煤制油主要由异构烷烃构成,质量分数为 99.5%;传统白油主要由正构烷烃构成,质量分数为 99.0%。两种基础油具有相似的理化性能,如表 1 所示。所选用的铝材轧制油添加剂为亚磷酸二丁酯(DP, C₈H₁₉O₃P),其分子构型如图 1 所示。

1.2 试验方法

为对比研究煤制油和传统白油的摩擦学性能以及 DP 的配伍性,试验分别以煤制油和传统白油为基础油,制备含不同浓度 DP 的多组铝材轧制油,如表 2 所示。参照 GB/T 3142—2019 标准,试验采用 MS-10A 四球摩擦磨损试验机对所制备铝材轧制油的油膜强度和抗磨减摩性能进行研究,包括最大无卡咬负荷、长磨摩擦因数(f)和磨斑直径(d_{ws})等参数。油膜强度测试条件为转速 1450 r/min,时间 10 s。长磨试验条件为载荷 392 N,转速 1200 r/min,时间 60 min。所用钢球为 GCr15 标准钢球,直径 12.7 mm,硬度 61~63 HRC。试验温度均为(25±1) °C。磨斑形貌及直径采用奥林巴斯激光共聚焦显微镜标定。

1.3 分子活性计算与表面吸附模拟

量子化学计算采用 DMol³ 模块计算基础油分子与 DP 分子的前线轨道参数,白油分子采用正十四烷表示,煤制油分子采用 2-甲基十三烷表示,二者具有相同的碳原子数。计算基于 GGA-PW91 密度

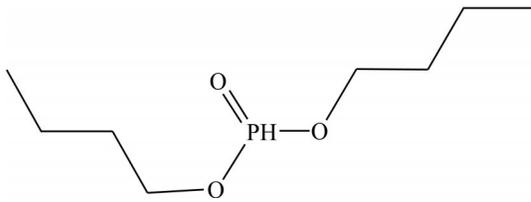


图1 DP分子结构

Fig. 1 Molecular structure of DP

表2 铝材轧制油组分及含量

Table 2 Composition and contents of prepared aluminum rolling oil

Index No.	Base oil	Additive	Mass concentration of additive/%
1		-	0
2		DP	0.1
3	CTL	DP	0.2
4		DP	0.3
5		DP	0.4
6		-	0
7		DP	0.1
8	D100	DP	0.2
9		DP	0.3
10		DP	0.4

泛函, 基组为DNP, 计算精度为精细, 其他参数基于系统默认设置, 并且计算前对分子进行结构优化以确保体系能量达到稳定值^[11]。

分子动力学模拟对于研究分子与分子、分子与表面之间的相互作用具有重要的理论价值^[13-14]。铝材轧制油中有机分子与铝金属表面的相互作用采用 Amorphous cell 和 Forcite 模块进行模拟。首先, 构建铝表面模型, 尺寸为 $48.594 \text{ \AA} \times 24.297 \text{ \AA} \times 16.198 \text{ \AA}$, 并通过 Forcite 模块优化结构, 以最小化其能量。其次, 构建同等尺寸的铝表面润滑油体系模型, 密度为 1 g/cm^3 , 并通过 Forcite 模块优化该体系。通过 Build layer 工具在铝表面搭建轧制油分子体系, 真空层高度为 15 \AA 。最后, 利用 Forcite 模块对轧制油体系在铝表面的吸附行为进行模拟。模拟采用 NVT 系统, 温度为 320 K , 采用 Andersen 控温方法, 时间为 100 ps , 步长为 1.0 fs , 其他设置均为系统默认参数^[15]。

2 结果与分析

2.1 油膜强度

图2所示为两种铝材轧制油油膜强度随亚磷酸二丁酯(DP)浓度的变化情况。在无添加剂时, 以异构烷烃为主要成分的煤制油(CTL)油膜强度为 88 N , 略低于以正构烷烃为主要成分的传统白油D100 (98 N)。在加入DP之后, 两种基础油油膜强度均产生显著提升, 但DP添加剂对CTL油膜强度的提升作用更强。当DP质量浓度为 0.3% 时, 两种铝材轧制油的油膜强度达到峰值, 以CTL为基础油的轧制油油膜强度为 1050 N , 高于以D100为基础油的轧制油 6.6% 。其后, 随着DP质量浓度增加至 0.4% , 两种铝材轧制油油膜强度保持不变。这种现象主要与高浓度条件下DP分子在摩擦副表面的竞争吸附密切相关^[9, 16]。DP中的磷酸酯基主要通过水解反应在金属表面生成磷化层而起到极压润滑作用。因而, DP的极压润滑性能与其水解稳定性密切相关, 水解稳定性越低, 则越容易在表面形成化学润滑膜, 极压性能则越好。CTL在加入DP后油膜强度提升更大, 说明DP在煤制油中的水解稳定性弱于在D100中的水解稳定性。

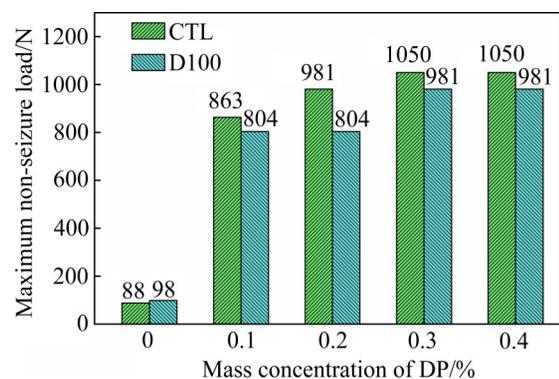


图2 DP浓度对铝材轧制油油膜强度的影响

Fig. 2 Effect of DP mass concentration on maximum non-seizure load of aluminum rolling oil

2.2 抗磨减摩性能

图3所示为不同浓度DP对两种基础油抗磨减摩性能的影响。以CTL为基础油的铝材轧制油, 其摩擦因数(f)随时间的变化波动较小, 尤其在低DP浓度条件; 而以D100为基础油的铝材轧制油, 除

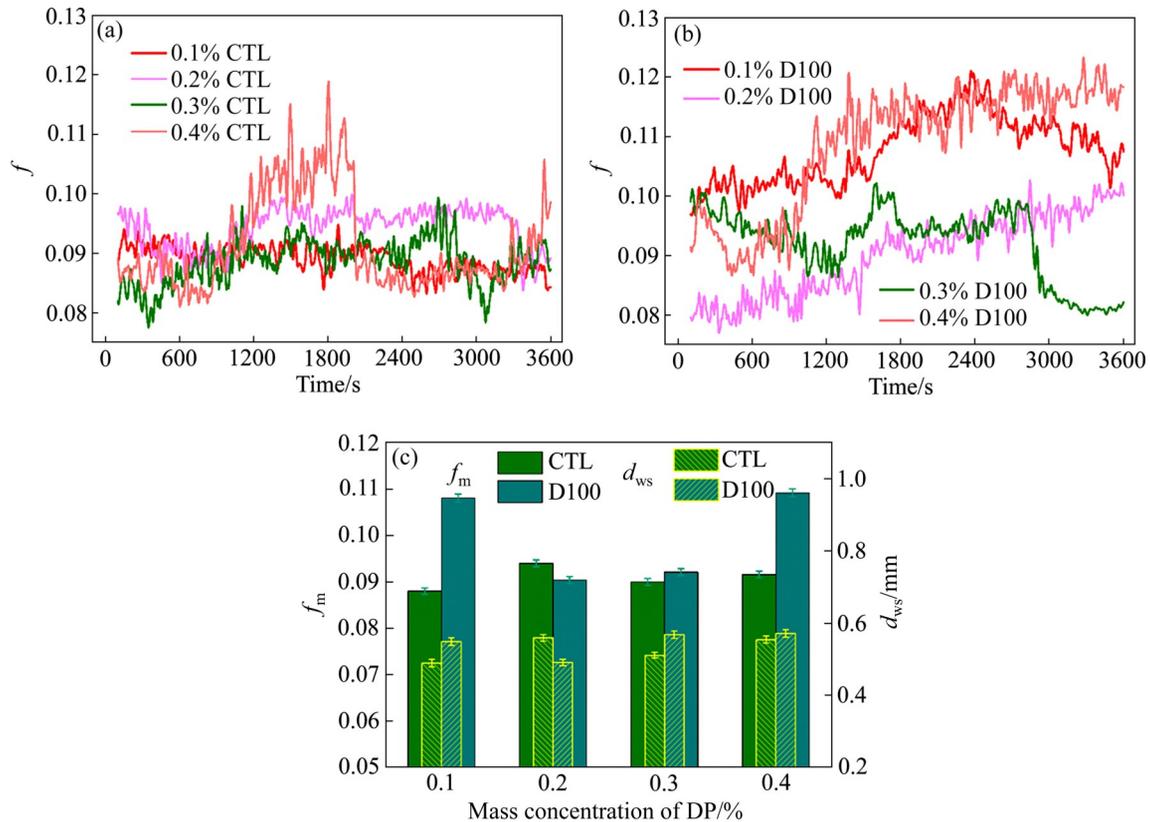


图3 含不同浓度DP的轧制油的抗磨减摩性能

Fig. 3 Friction reduction and anti-wear properties of rolling oil with difference DP concentrations: (a), (b) Friction coefficient curves of CTL and D100 containing rolling oil, respectively; (c) Diagram of f_m and d_{ws} vs mass concentration of DP

DP浓度为0.3%的体系外,其余轧制油的摩擦因数随时间呈波动上升趋势。该现象表明以CTL为基础油的轧制油体系,具有更稳定的抗磨减摩能力,在长磨过程中能够保持较低且较稳定的摩擦因数。进一步通过计算平均摩擦因数(f_m)和测量磨斑直径(d_{ws}),如图3(c)所示。CTL体系的摩擦因数随DP浓度变化较小;DP浓度为0.1%时,CTL体系的磨斑直径和平均摩擦因数达到最低值,分别为0.488 mm和0.088。在高DP浓度条件下,平均摩擦因数与磨斑直径的增加主要与DP分子表面竞争吸附引起的摩擦因数曲线波动密切相关。当DP浓度为0.2%时,以CTL为基础油的轧制油的摩擦因数略高于相同DP浓度的D100轧制油的。而以D100为基础油且DP浓度为0.2%的轧制油具有最低的磨斑直径和平均摩擦因数,分别为0.490 mm和0.0904。因而,研究表明CTL体系在DP浓度为0.1%时具有最优的抗磨减摩性能,而D100体系则在DP浓度为0.2%时具有最佳的抗磨减摩性能。

图4所示为不同铝材轧制油润滑条件下的钢球

磨斑表面形貌。从2D和3D磨损形貌观察发现,当DP浓度为0.1%,CTL体系的磨斑直径较小且具有较小的磨痕深度。当DP浓度为0.3%时,CTL体系同样具有较小的磨斑直径,但磨痕较深,表明该浓度的抗磨减摩性能低于CTL+0.1% DP体系,而当DP浓度为0.2和0.4%时,磨斑直径发生小幅增长,其增幅最大为12.5%。此外,以D100为基础油时,当DP浓度增加至0.2%时,磨斑直径较小且磨痕较浅;当浓度为0.4%,磨斑具有最大值为0.571 mm,高于0.2% DP润滑时的磨斑直径14.2%。这表明以CTL为基础油的轧制油体系具有更加稳定的抗磨减摩性能,这也与上述研究结果一致。

2.3 分子反应活性

图5所示为CTL、D100和DP三种分子的优化结构、最高占据轨道(HOMO)与最低空轨道(LUMO)分布。两种基础油分子的HOMO均分布于整个分子主链,表明CTL和D100的分子主链均具有亲核反应活性,容易向缺电子基团提供电子。两

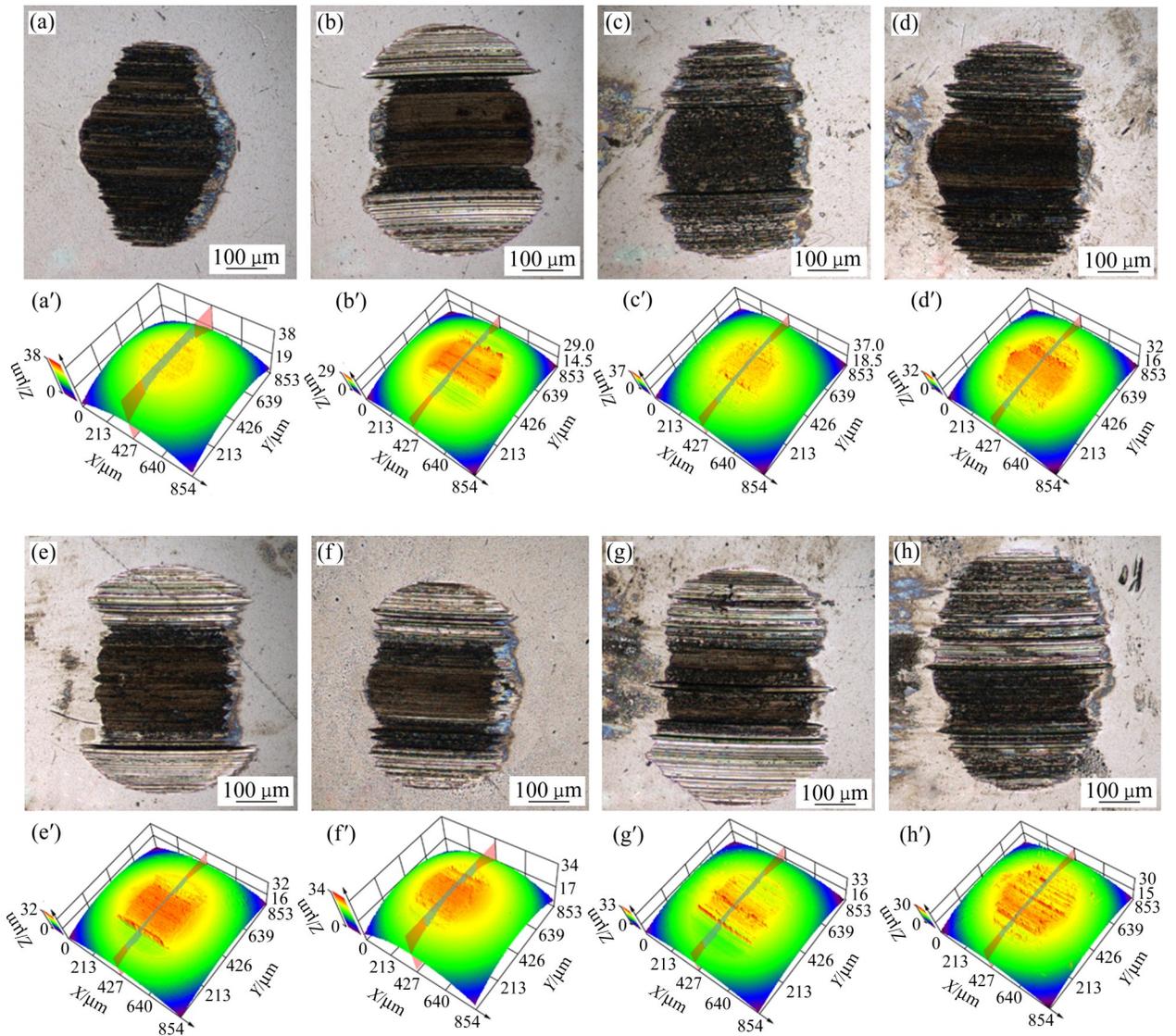


图 4 不同润滑条件下钢球磨斑 2D 和 3D 表面形貌

Fig. 4 2D and 3D morphologies of wear scar under different lubrication: (a), (a') CTL+0.1%DP; (b), (b') CTL+0.2%DP; (c), (c') CTL+0.3%DP; (d), (d') CTL+0.4%DP; (e), (e') D100+0.1%DP; (f), (f') D100+0.2%DP; (g), (g') D100+0.3%DP; (h), (h') D100+0.4%DP

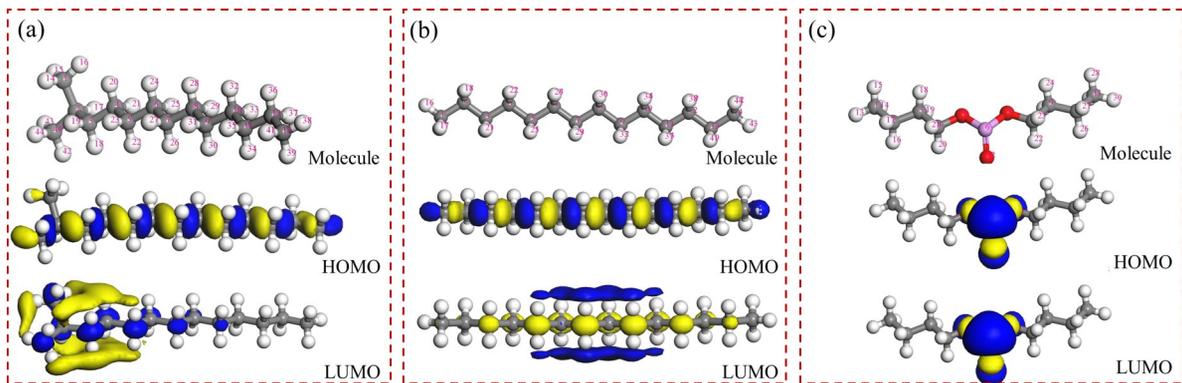


图 5 CTL、D100 和 DP 分子的前线轨道分布

Fig. 5 Frontier orbital of CTL(a), D100(b) and DP(c) molecules

种基础油分子的LUMO分布完全不同。其中,CTL分子的LUMO分布于靠近支链侧的末端,表明其亲电反应的活性位点位于支链附近,该位置将优先成为电子进攻的活性位点。而D100分子的LUMO分布于碳链中央位置,表明该位置更容易接受电子而发生亲核反应。DP分子的HOMO和LUMO分布完全重叠,且均位于磷酸酯基周围,表明磷酸酯基具有较高的化学反应活性,既可以作为电子授体,发生亲核反应,又可以作为电子受体,发生亲电反应^[17-18]。在表面润滑过程中,由于金属表面富集大量自由电子,润滑剂分子的LUMO分布对于表面成膜反应具有更重要的物理意义。尽管DP分子和D100分子具有相似的LUMO分布,但DP分子在摩擦副表面的吸附作用往往与其水解反应相关。磷酸酯基水解后,反应活性位点将位于新结构的末端,因而这种活性位点的分布本质上与CTL分子的反应活性位点分布一致,而不是与D100分子相同。这也充分证明了摩擦学试验中的结果,即CTL的摩擦学性能对DP的加入更加敏感。在同等DP浓度下,以CTL为基础油时,铝材轧制油的油膜强度更高。

图6所示为三种分子的最高占据轨道能(E_{HOMO})、最低空轨道能(E_{LUMO})和能隙 $\Delta E(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ 值。 ΔE 值越小,分子中电子发生跃迁所需的能量越小,从而具有较高的反应活性^[19]。由图6可知,CTL和D100分子的 ΔE 值均高于5 eV,表明CTL和D100分子均为稳定的化学体系。两种基础油分子的 ΔE 值差异较小,则二者的化学稳定性相近。DP分子的 ΔE 值(1.367 eV)明显低于基础油分子的,表现出极强的反应活性。这有利于DP分子在金属表面形成致密的摩擦膜,从而防止摩擦副发生直接接触。

2.4 分子在铝表面的吸附及吸附稳定性

图7所示为加入DP后两种铝材轧制油在铝表面的吸附情况。由图7可知,两种轧制油均能在铝表面形成一层致密的吸附膜,但在D100形成的吸附膜中,靠近铝表面的吸附层中DP数量较少,多数分子分布于稍远于金属表面的“油膜”中。而DP分子加入CTL后,吸附在铝表面的DP分子数量

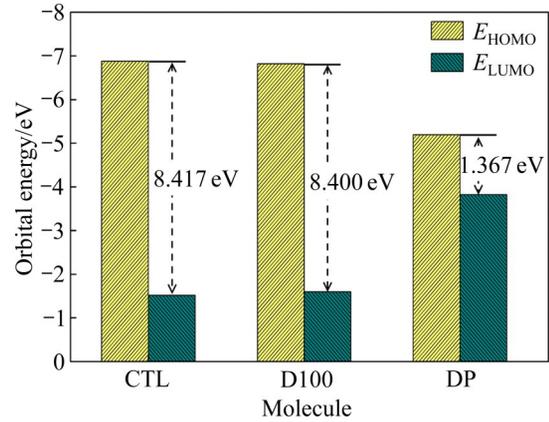


图6 CTL、D100和DP分子的前线轨道能参数

Fig. 6 Frontier orbital energy of CTL, D100 and DP molecules

较多,此时铝表面DP分子密度提高50%,说明CTL对DP分子在铝表面的吸附具有促进作用。

表3所示为不同轧制油分子体系在铝表面的吸附能及内聚能。CTL和D100分子体系在铝表面吸附能为负值,表明该吸附反应均为放热反应,能够自发进行。同时,D100分子具有较高的吸附能绝对值,表明其更容易在铝金属表面发生吸附反应^[19]。这也与前文对分子前线轨道能的分析结果一致。而DP分子的加入,显著增加了轧制油体系在铝金属表面的吸附能绝对值,CTL+DP和D100+DP体系的吸附能分别为-3614.9 kJ/mol、-3803.3 kJ/mol。DP的加入使得二者的吸附能差值由982.2 kJ/mol缩小至188.4 kJ/mol。因而,相较于D100而言,DP与CTL分子具有更显著的协同吸附作用,二者的复配能够有效提高轧制油体系在铝金属表面的吸附活性。内聚能值对于表征分子膜的吸附稳定性具有重要意义,其绝对值越大,则分子膜越稳定,越不容易发生破碎。在没有使用DP时,两种基础油分子在铝金属表面的内聚能值接近,表明二者所形成分子膜的稳定性相似。当加入DP后,CTL+DP体系内聚能提升幅度较大,表明DP的加入使得轧制油体系在铝表面吸附膜的稳定性提高。这表明CTL分子膜对DP极压添加剂敏感度更高,二者复配不仅能够增加轧制油体系在铝表面的吸附活性,而且能强化表面吸附膜的稳定性^[20]。

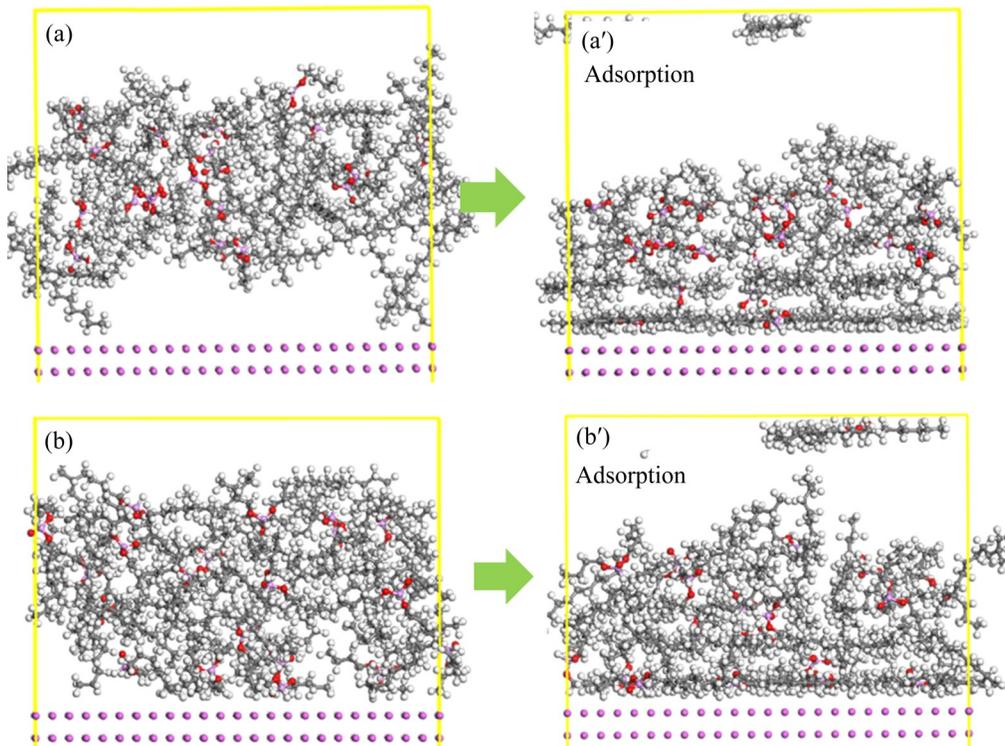


图7 不同轧制油体系在铝板表面的吸附

Fig. 7 Adsorption of different rolling-oil systems on aluminum surface: (a), (a') CTL+DP; (b), (b') D100+DP

表3 轧制油在铝表面的吸附能及内聚能

Table 3 Adsorption energy and cohesive energy of rolling oil on aluminum surface

System	Adsorption energy/ (kJ·mol ⁻¹)	Cohesive energy/ (kJ·mol ⁻¹)
CTL	-2713.9	-1521.0
CTL+DP	-3614.9	-2906.9
D100	-3714.1	-1522.7
D100+DP	-3803.3	-2757.0

3 结论

1) 理化性能相近的异构烷烃煤制油和传统正构烷烃白油相比, 煤制油油膜强度较低, 但煤制油对亚磷酸二丁酯敏感性更好。在同等极压剂浓度下, 以煤制油为基础油时, 铝材轧制油油膜强度更高, 当添加剂浓度为0.3%时, 两种轧制油油膜强度均达到峰值, 煤制油体系油膜强度为1050 N, 传统白油体系油膜强度为981 N, 而当浓度分别为0.1%和0.2%时, 煤制油体系和传统白油体系具有最佳的抗磨减摩性能。

2) 异构烷烃煤制油分子和传统正构烷烃白油分子的HOMO分布相同, 均分布于整个分子碳链, 而二者的LUMO分布完全不同, 前者分布于分子含支链侧末端, 而后者则与亚磷酸二丁酯的LUMO分布相同, 对称分布于分子中心。同时, 量子化学计算表明两种基础油均具有稳定的化学结构, 且二者化学稳定性的差异相对较小。

3) 异构烷烃煤制油分子与传统正构烷烃白油分子在铝表面的吸附均为放热反应, 前者吸附反应活性低于后者, 但所形成吸附膜的稳定性接近。相较于传统白油, 亚磷酸二丁酯与异构烷烃煤制油具有协同吸附作用, 二者复配能显著促进轧制油体系在铝表面的吸附, 并提高吸附膜的稳定性。

REFERENCES

- [1] 余欣未, 蒋显全, 谭小东, 等. 中国铝产业的发展现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 709-718.
SHE Xin-wei, JIANG Xian-quan, TAN Xiao-dong, et al. Status and prospect for aluminum industrial development in China[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 709-718.

- [2] 袁丹丹,王祝堂.美国平轧铝产品市场现状与发展趋势[J].轻合金加工技术,2020,48(10):5-7.
YUAN Dan-dan, WANG Zhu-tang. Current situation and development tendency of flat rolled aluminum market in the USA[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2020, 48(10): 5-7.
- [3] 邓运来,张新明.铝及铝合金材料进展[J].中国有色金属学报,2019,29(9):2115-2141.
DENG Yun-lai, ZHANG Xin-ming. Development of aluminium and aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141.
- [4] 姚钧耀,杨兰.我国铝板带箔冷轧生产及其工艺润滑剂的发展现状[J].石油商技,2021,39(3):5-9.
YAO Jun-yao, YANG Lan. Present situation and development of cold rolling production of aluminum strip foil and its process lubricant in China[J]. Petroleum Products Application Research, 2021, 39(3): 5-9.
- [5] 曹远辉.铝及铝合金轧制工艺润滑剂分析[J].世界有色金属,2019,23:150,152.
CAO Yuan-hui. Lubricant analysis of rolling process of aluminum and aluminum alloy[J]. World Nonferrous Metals, 2019, 23: 150, 152.
- [6] 韩钊,孙建林,唐华杰,等.铝材轧制油摩擦学性能的分子动力学模拟与实验研究[J].中国有色金属学报,2022,32(5):1342-1350.
HAN Zhao, SUN Jian-lin, TANG Hua-jie, et al. Molecular dynamics simulation and tribological experiments of tribological properties of aluminum rolling oil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(5): 1342-1350.
- [7] 秦怡晨.煤制油工艺技术研究[J].山西化工,2020,40(3):37-38,41.
QIN Yi-chen. Study on coal to oil technology [J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(3): 37-38, 41.
- [8] 王忠臣,李晓宏,何炳昊,等.煤液化制油技术研究进展[J].化工设计通讯,2019,45(2):18-20.
WANG Zhong-chen, LI Xiao-hong, HE Bing-hao, et al. Research progress on coal liquefaction and oil production technology[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(2): 18-20.
- [9] 赵云辉,姜宁,李火星,等.新型铝轧制基础油的组分及性能[J].轻合金加工技术,2016,44(12):23-28.
ZHAO Yun-hui, JIANG Ning, LI Huan-xing, et al. Composition and properties of novel base oil in aluminum rolling[J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2016, 44(12): 23-28.
- [10] TANG Hua-jie, SUN Jian-lin, SU Dao-xin, et al. Coumarin as a green inhibitor of chloride-induced aluminum corrosion: theoretical calculation and experimental exploration[J]. RSC Advances, 2021, 11(40): 24926-24937.
- [11] 严旭东,孙建林,熊桑.铜轧制油中磷酸酯的吸附特性与润滑性能[J].中国有色金属学报,2018,28(6):1168-1175.
YAN Xu-dong, SUN Jian-lin, XIONG Sang. Adsorption characterization and lubrication properties of phosphate ester in copper rolling oil[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2018, 28(6): 1168-1175.
- [12] 钱相飞,郭巧能,杨仕娥,等.Cu/Al压铸界面连接及拉伸性能分子动力学模拟[J].中国有色金属学报,2020,30(12):2886-2900.
QIAN Xiang-fei, GUO Qiao-neng, YANG Shi-e, et al. Molecular dynamics simulation of interface bonding and tensile properties of Cu/Al casting[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(12): 2886-2900.
- [13] 丁军,赵昊男,黄霞,等.微观尺度下晶粒尺寸和冷却速率对多晶NiTi合金相变温度的影响[J].中国有色金属学报,2019,29(3):569-578.
DING Jun, ZHAO Hao-nan, HUANG Xia, et al. Microscopic investigation to influence of grain size and cooling rate on phase transformation temperature for polycrystalline NiTi alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(3): 569-578.
- [14] 李源才,江五贵,周宇.单晶/多晶镍复合体剪切过程分子动力学模拟[J].中国有色金属学报,2020,30(8):1837-1845.
LI Yuan-cai, JIANG Wu-gui, ZHOU Yu. Molecular dynamics simulation on shear mechanical properties of single crystal/polycrystalline Ni composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(8): 1837-1845.
- [15] 杨龙.煤制油产业技术的应用与研究[J].山西化工,2020,40(1):28-30.
YANG Long. Application and research of coal to oil industry technology [J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(1): 28-30.
- [16] TANG Hua-jie, SUN Jian-lin, HE Jia-qi, et al. Research progress of interface conditions and tribological reactions: a review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2021, 94: 105-121.
- [17] 张志平,周立.亚磷酸二正丁酯的摩擦化学研究[J].润滑与密封,2005,30(4):93-95,98.
ZHANG Zhi-ping, ZHOU Li. Analytical study on tribochemistry of dibutyl phosphite[J]. Lubrication Engineering, 2005, 30(4): 93-95, 98.
- [18] 何桂春,张慧婷,华亚南,等.锂辉石表面环烷酸吸附行为的量子化学[J].中国有色金属学报,2017,27(4):833-842.
HE Gui-chun, ZHANG Hui-ting, HUA Ya-nan, et al.

- Quantum chemistry of adsorption of naphthenic acid on surface of spodumene[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 833–842.
- [19] 肖忠良, 曾 鹏, 周朝花, 等. 化学镀锡中光亮剂 PPS、咪唑和 HD 在 Sn 表面的吸附作用实验与模拟研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(12): 270–276.
- XIAO Zhong-liang, ZENG Peng, ZHOU Chao-hua, et al. Adsorb-ability experimental and simulation study of PPS, imidazole and HD on the Sn surface in electroless Tin plating[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(12): 270–276.
- [20] 孙建林. 材料成形摩擦与润滑[M]. 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2021.
- SUN Jian-lin. *Friction and lubrication in metal forming*[M]. 2nd ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2021.

Molecule structural dependence of tribological and adsorption behaviors of aluminum rolling oil

TANG Hua-jie, SUN Jian-lin, HAN Zhao, HUANG Yin, SU Dao-xin

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In the present work, the effects of molecular structure on tribological properties and adsorption behaviors of aluminum rolling oil were revealed from macroscopic and microscopic scales by combining experimental research and theoretical calculations. Aluminum rolling-oil containing different concentrations of dibutyl phosphite (DP) were prepared by using coal-to-liquid (CTL) and traditional mineral oil (D100) as base oils, respectively. The tribological properties were characterized by four-ball tester. The molecular structure, adsorption activity and adsorption behavior of CTL, D100 and DP on aluminum surface were investigated based on quantum chemical calculation and molecular dynamics simulation. The results show that CTL with similar physical and chemical properties as D100, has a lower maximum non-seizure load of 88 N, but CTL is more sensitive to DP. When CTL is used as the base oil, aluminum rolling oil has a higher non-seizure load at the same DP concentration, the maximum value is 1050 N. Investigation results show that the highest occupied orbital (HOMO) distributions of CTL and D100 molecules are the same, distributing in the whole molecular carbon chain, but the lowest unoccupied orbital (LUMO) distribution is different, the former locates at the side end of the molecular branch chain, while the latter locates at the center of the molecule. Both CTL and D100 have stable chemical structures, and the difference of their chemical stability is also similar. In addition, CTL and DP molecules have synergistic adsorption effect, and the combination of CTL and DP molecules can significantly promote the adsorption activity of rolling-oil system on aluminum surface and improve the stability of adsorption film.

Key words: aluminum rolling oil; coal-to-liquid; tribology; quantum chemistry; molecular dynamics

Foundation item: Project(51874036) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2021-10-19; **Accepted date:** 2021-11-09

Corresponding author: SUN Jian-lin; Tel: +86-10-62333768; E-mail: sjl@ustb.edu.cn

(编辑 龙怀中)