

[文章编号] 1004- 0609(2002)03- 0615- 04

# 烷氧基硼酸镍的摩擦学性能<sup>①</sup>

黄伟九<sup>1</sup>, 李芬芳<sup>2</sup>, 李慰立<sup>1</sup>, 李 辉<sup>1</sup>

(1. 重庆工学院 材料科学与工程系, 重庆 400050; 2. 后勤工程学院 油品应用工程系, 重庆 400016)

**[摘 要]** 合成了油溶性的十二烷氧基硼酸镍, 利用四球试验机和环块摩擦磨损试验机评价了其抗磨减摩性能; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了磨斑表面主要元素的组成和价态。实验结果表明, 十二烷氧基硼酸镍添加剂使 500SN 基础油的承载能力得到明显改善, 其抗磨性能明显提高, 摩擦因数明显降低, 且在 500 N 时的摩擦因数较 300 N 时更低; 结合 XPS 分析可推断添加剂的作用机理是添加剂在摩擦过程中发生了摩擦化学反应, 并在摩擦副表面生成了含 NiO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>B 以及 FeB 的复合润滑膜, 有效地提高了基础油的抗磨减摩性能。

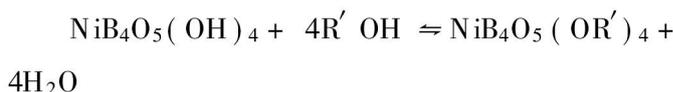
**[关键词]** 添加剂; 十二烷氧基硼酸镍; 抗磨性; 摩擦因数; 作用机理

**[中图分类号]** TH 117.2

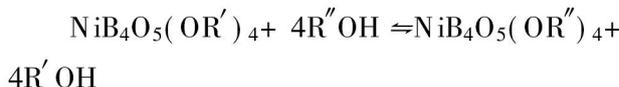
**[文献标识码]** A

硼酸盐作为润滑油添加剂的研究始于 20 世纪 60 年代初。1964 年被首次合成, 20 世纪 70 年代末出现了硼酸盐润滑油添加剂的工业产品<sup>[1]</sup>。无机硼酸盐润滑油添加剂不仅具有优良的摩擦学性能和热氧化安定性, 而且无毒无臭, 不腐蚀金属, 不污染环境<sup>[2~4]</sup>, 已广泛应用于工业齿轮油、二冲程发动机油和车辆齿轮油中, 具有明显的节能效果<sup>[5]</sup>。目前使用较多的硼酸盐添加剂主要为碱金属和碱土金属的硼酸盐, 其形态为玻璃状细微粒子, 因为较大的粒子既不能形成稳定的固-油分散体系, 也不能有效地进入摩擦界面而起作用。现使用的商品硼酸盐润滑油添加剂主要靠加入大量的分散剂, 以保证硼酸盐微粒均匀稳定地悬浮在油中<sup>[6]</sup>。但使用分散剂最大的弊端是稳定性差, 使用及储存时易产生沉淀, 影响硼酸盐添加剂功能的正常发挥。而且有水存在时, 硼酸盐添加剂发生水解而降低功效, 甚至结晶析出。如在润滑油中加入 2% 的硼酸钾, 油中含水量达到 0.1% 就会产生沉淀<sup>[7]</sup>。考虑到硼酸盐润滑油添加剂优异的摩擦学性能, 但有分散稳定性差的缺点, 作者通过化学反应的方法, 在无机硼酸盐分子结构中引入油溶性的有机基团, 制备的有机硼酸盐既具有优良的摩擦学性能, 又能在不加分散剂的情况下很好地溶于润滑油中。

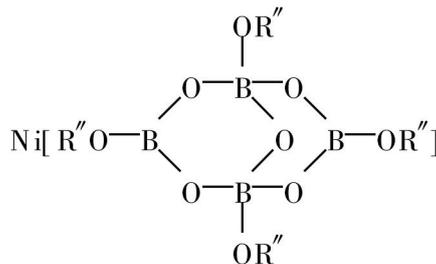
将 38.1 g 硼砂与 23.7 g 硝酸镍在 333 K 下分别溶解于 100 mL 的蒸馏水中制成硼砂水溶液和硝酸镍水溶液, 然后在搅拌下将硝酸镍溶液滴加到硼砂溶液中, 将所生成的沉淀过滤并用蒸馏水洗涤, 然后将沉淀与 100 mL 正丁醇(R'OH)及 200 mL 石油醚混合并加热除水, 即得含正丁烷氧基硼酸镍的混合液, 其反应如下:



将上述液体过滤蒸馏得产物, 将 15.7 g 十二醇(R'OH)与 10.0 g 正丁烷氧基硼酸镍 NiB<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OR')<sub>4</sub> 混合并加热至 423 K 反应即可得到目标产物十二烷氧基硼酸镍, 其反应式如下:



NiB<sub>4</sub>O<sub>5</sub>(OR'')<sub>4</sub> 的结构式如下:



## 1 实验

### 1.1 十二烷氧基硼酸镍的合成

### 1.2 摩擦学性能测试及表面分析

将十二烷氧基硼酸镍在加热和搅拌下加入到

① [基金项目] 教育部优秀青年教师基金资助项目(1941); 重庆市应用基础基金资助项目(16789); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金资助项目(SKLT00-1) [收稿日期] 2001- 06- 05; [修订日期] 2001- 09- 08 [作者简介] 黄伟九(1969-), 男, 副教授, 博士。

500SN 基础油中。用 MQ-800A 型四球试验机评价添加剂承载能力和抗磨性能、电机转速为 1 450 r/min，温度为室温。最大无卡咬负荷按照国标 GB3142-82 测定，磨斑直径在试验 30 min 后测定。所用钢球材料为 GCr15 轴承钢，直径为 12.7 mm，硬度 HRC 为 59~61。在 300 N 下用 HQ-1 型环块试验机测摩擦因数。其中环是淬火 CrWMn 钢环，直径为 49.24 mm，高为 12.7 mm，硬度 HRC 为 62，表面粗糙度  $R_a=0.27\ \mu\text{m}$ ；块由 45 号钢制成，其尺寸为 12 mm × 6 mm × 4 mm，硬度 HRC 为 44.8，表面粗糙度  $R_a=0.35\ \mu\text{m}$ 。环的转速为 1 500 r/min。

X 射线光电子能谱 (XPS) 分析在 PHI-1600 光电子能谱仪上进行。将长磨实验中的上试球在石油醚中用超声波清洗并干燥后进行 XPS 分析，使用  $\text{MgK}\alpha$  线作激发源，通过能量为 50eV，以 C1s 的电子结合能 (284.6 eV) 作内标。

## 2 结果与讨论

### 2.1 十二烷基硼酸镍对润滑油最大无卡咬负荷的影响

最大无卡咬负荷 ( $P_B$ ) 反映了润滑油的承载能力。基础油及含不同量十二烷基硼酸镍的润滑油的  $P_B$  值如图 1 所示。研究表明：十二烷基硼酸镍的加入显著提高了基础油的承载能力，当十二烷基硼酸镍的浓度超过 2% 时，含添加剂润滑油的最大无卡咬负荷不再发生变化，这说明在此浓度时，添加剂在摩擦副表面的吸附已基本达到饱和。

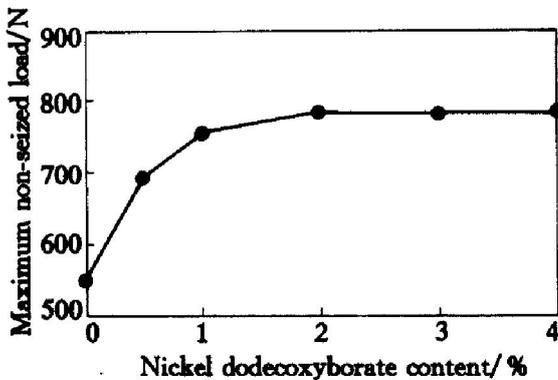


图 1 十二烷基硼酸镍对润滑油最大无卡咬负荷的影响  
Fig. 1 Effect of nickel dodecylborate on maximum non-seizure load of oil

### 2.2 十二烷基硼酸镍对润滑油抗磨减摩性能的影响

图 2 所示是基础油和含 2% 添加剂的油品在 392 N 下磨斑直径随摩擦时间的变化。可以发现，

基础油和含添加剂油品的磨斑直径在摩擦初期 ( $\leq 10$  min) 差异不大，而随着摩擦时间增加，磨斑直径的差距明显增加。这可能是摩擦初期摩擦区温升不明显，基础油的物理吸附和添加剂化学吸附 (或物理吸附) 对油品的抗磨作用影响相当，且添加剂通过摩擦化学反应生成一些具有抗磨作用的物质需要一定的能量和诱导期，因此两者磨斑直径差异不大。随着摩擦时间增加，摩擦区温升增大，添加剂在机械能和热能的交互作用下发生摩擦化学反应生成了一些具有抗磨作用的物质，显著地提高了含添加剂油品的抗磨性能；而基础油的物理吸附随温度升高吸附强度减弱，使磨斑直径较摩擦初始阶段显著增大。

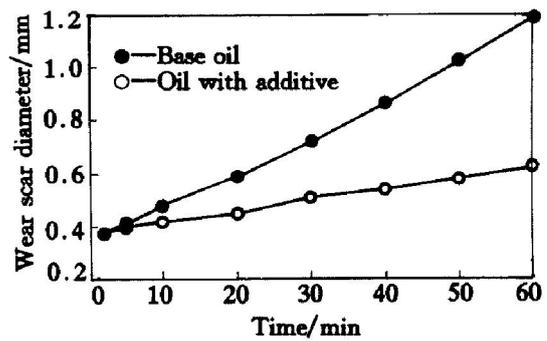


图 2 磨斑直径随摩擦时间的变化

Fig. 2 Dependence of wear scar diameter on friction time

图 3 所示是载荷对基础油及含 2% 十二烷基硼酸镍添加剂油样抗磨性能的影响。结果表明：含添加剂的油样在各种载荷下的抗磨性能均明显优于基础油，这进一步说明该添加剂能显著提高基础油的抗磨性能。

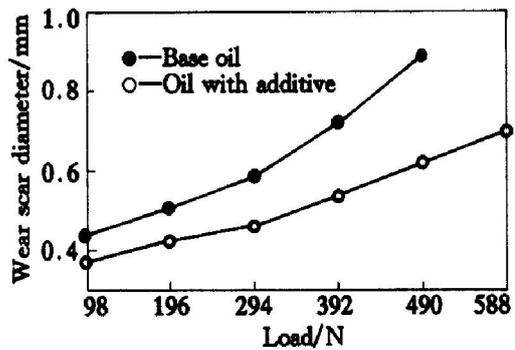


图 3 载荷对磨斑直径的影响

Fig. 3 Effect of load on wear scar diameter at additive content 2.0%, 30 min

摩擦因数反映了摩擦引起的能耗大小，而减少能耗在摩擦学研究与减小磨损及增大润滑剂承

载能力一样重要。基础油与含 2% 添加剂油样的摩擦因数如图 4 所示。可以看出在实验的最初阶段, 基础油和含添加剂油样的摩擦因数相差很小; 而随着摩擦时间的延长, 含添加剂油样润滑下的摩擦因数明显降低, 这可能是摩擦化学反应膜发挥减摩作用的结果。值得注意的是含添加剂油样在 500 N 时的摩擦因数反而比 300 N 下低, 这说明较高的载荷有利于摩擦化学反应膜的生成, 并产生较好的减摩效果; 同时也说明添加剂的加入能有效减少因摩擦而产生的能量损耗。

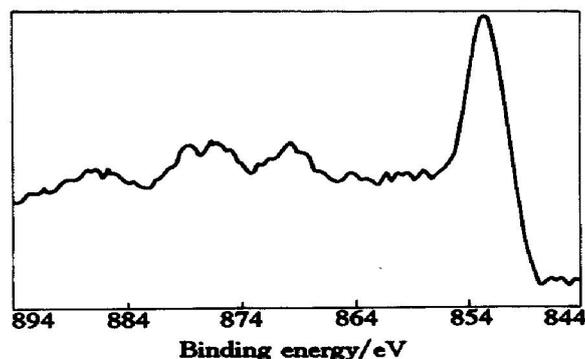


图 4 添加剂对润滑油摩擦系数的影响

Fig. 4 Effect of additive on friction coefficient of lubricating oil

### 2.3 磨斑表面分析及添加剂作用机理探讨

含 2% 十二烷氧基硼酸镍的润滑油在 588 N 进行四球试验 30 min 后, 用 XPS 对钢球磨斑表面元素组成进行了分析。发现磨斑表面有氧、硼、碳、镍和铁元素。图 5 表明磨斑表面 Ni 的 2p 电子结合能出现在 853.5 eV, 对应 NiO<sup>[8]</sup>, 这说明一些烷氧基硼酸镍可能在摩擦过程中发生了分解反应, 生成了 NiO。文献[7]研究表明, NiO 具有优良的极压性能, 这可能是十二烷氧基硼酸镍能显著提高润滑油承载能力的原因。硼元素的 XPS 谱图如图 6 所示, 硼元素的电子结合能表明硼在磨斑表面主要有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(192 eV), Fe<sub>2</sub>B(188.4 eV) 和 FeB(187.9 eV) 几种形式<sup>[9~11]</sup>。根据以上表面分析的结果可推理十二烷氧基硼酸镍添加剂的抗磨作用机理如下: 首先, 十二烷氧基硼酸镍以吸附的形式存在于摩擦表面, 在机械剪切作用及其他摩擦诱导作用(如热、外激电子、变形能及新鲜表面等)的影响下, 添加剂发生分解, 产生了 NiO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及一些摩擦聚合物, 沉积在摩擦副表面起到减摩抗磨作用; 同时 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 又进一步与基体铁反应产生了 Fe<sub>2</sub>B 和 FeB, 含 Fe<sub>2</sub>B 和 FeB 的渗透膜由于具有较高的硬度而使摩擦表面具有较高的承载能力<sup>[12]</sup>, 由于两者的共同作用, 使润滑油的摩擦学性能得到显著提高。

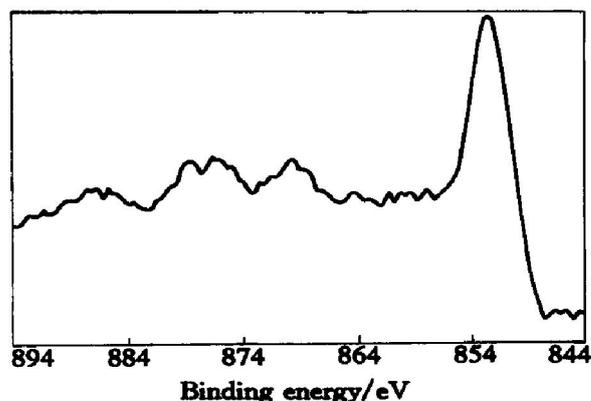


图 5 磨斑表面镍元素的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of nickel on rubbed surface

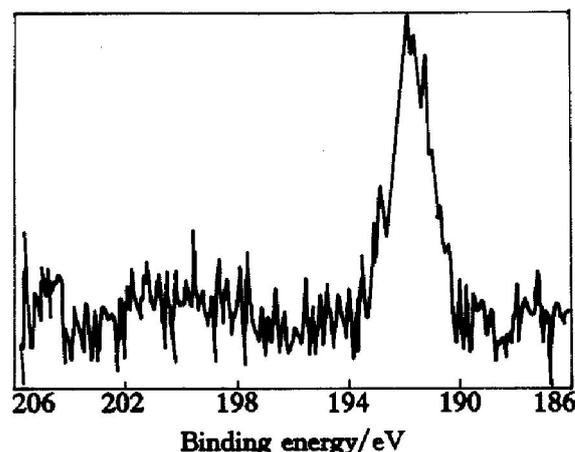


图 6 磨斑表面硼元素的 XPS 谱图

Fig. 6 XPS spectra of boron on rubbed surface

## 3 结论

合成了油溶性的十二烷氧基硼酸镍, 利用四球试验机和环块摩擦磨损试验机评价了其抗磨减摩性能; 并采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析了磨斑表面主要元素的组成和价态。试验结果表明: 十二烷氧基硼酸镍添加剂使 500SN 基础油的承载能力得到明显改善, 其抗磨性能明显提高, 摩擦因数明显降低, 且在 500 N 时的摩擦因数较 300 N 时更低; 结合 XPS 分析可推断添加剂的作用机理是添加剂在摩擦过程中发生了摩擦化学反应, 并在摩擦副表面生成了含 NiO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>B 以及 FeB 的复合润滑膜, 有效地提高了基础油的抗磨减摩性能。

## [ REFERENCES ]

- [ 1 ] Borando L V. Boron containing compounds used as friction reducing and antiwear additives in lubricating oils [J]. Chemistry and Technology of Fuel and Lubricants,

- 1984, 3: 41– 42.
- [2] Adams J H. Borate—a new generation E P gear lubricant [J]. *Lubr Eng*, 1977, 33(4): 241– 245.
- [3] DONG Jun-xiu, CHEN Guo-xu, LUO Xirmin, et al. A new concept-formation of permeating layers from non-active antiwear additive [J]. *Lubrication Engineering*, 1994, 50(1): 17– 22.
- [4] 李芬芳. 烷氧基稀土硼酸盐的摩擦学性能研究 [D]. 重庆: 后勤工程学院, 1999.  
LI Fen-fang. *Tribology of Rare Metallic Alkoxyborate* [D]. Chongqing: Logistic Engineering College, 1999.
- [5] Warren R E. An experience in marketing a borate industrial gear lubricant for the energy conscious 80's and beyond [J]. *NLGL Spokesman*, 1982, 45(11): 359– 365.
- [6] 刘维民, 薛群基. 无机硼酸盐润滑油抗磨添加剂的发展现状 [J]. *摩擦学学报*, 1993, 13(4): 382– 387.  
LIU Wei-min, XUE Qun-ji. A survey on the development of inorganic borates as oil additives [J]. *Tribology*, 1993, 13(4): 382– 387.
- [7] 王汝霖. 润滑剂摩擦化学 [M]. 北京: 中国石化出版社, 1994. 248– 378.
- WANG Yu-lin. *Tribochemistry of Lubricant* [M]. Beijing: Hydrocarbon Processing Press, 1994. 248– 378.
- [8] Moulder J F, William F S, Peter E S, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M]. United States: Perkin-Elmer corporation, Physical Electronic Division, 1979. 215– 237.
- [9] HUANG Wei-jiu, WANG Jiu, WANG Ying-fang, et al. Tribological performance of nanometer samarium borate [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(3): 417– 421.
- [10] HUANG Wei-jiu, LI Fen-fang, CHEN Bo-shui. Study on antiwear and reducing friction performance of (2-sulphuronebenzothiazole)-3-methyl dodecanoate [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2001, 11(1): 157– 160.
- [11] YAO Jun-bing. Antiwear function and mechanism of borate containing nitrogen [J]. *Tribology International*, 1997, 30(6): 387– 389.
- [12] HU Ze-shan, YE Yi, WANG Li-guang, et al. Synthesis and tribological properties of ferrous octoxyborate as antiwear and friction-reducing additive of lubricating oil [J]. *Tribology Letters*, 2000, 8: 45– 50.

## Tribological behaviors of nickel alkoxyborate

HUANG Wei-jiu<sup>1</sup>, LI Fen-fang<sup>2</sup>, LI Wei-li<sup>1</sup>, LI Hui<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. Department of Petroleum Applied Engineering, Logistic Engineering College, Chongqing 400016, China)

**[Abstract]** Oil-soluble nickel dodecoxy borate was synthesized. Its tribological properties as lubricating oil additive were evaluated using four-ball and ring-on-block tribotester. The rubbed surface was investigated using X-ray photoelectron spectroscopy. The results indicate that the wear resistance and load-carrying capacity of 500SN base oil were increased. Its friction coefficient was decreased by the addition of additive, and the friction coefficient under 500 N is lower than that of 300 N. The XPS analyses indicate that the tribochemical reactions are involved in the friction process, which generates a protective film containing NiO, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeB and Fe<sub>2</sub>B on the lubricated steel surface. This contributes to improving the antiwear and extreme pressure properties of the base stock.

### [Key words]

additive; nickel dodecoxyborate; antiwear property; friction coefficient; action mechanism

(编辑 朱忠国)