

Investigations on Friction-Reducing and Self-Repair of TiO₂-SiO₂ Lubricating Oil Additives by Adding Nano-Sized La₂O₃ or CeO₂

Jian Mao, Li-tao Zhao, Peng Cheng, Hua-feng Li, Guo-xu Chen

Department of Petro-chemistry and Management, Logistical Engineering Institute, Chongqing, China

Email: jeff2002@21cn.com

Abstract: Friction-reducing and self-repair effects of TiO₂-SiO₂ lubricating oil additives combined with nano-sized La₂O₃/CeO₂ and its mechanism were investigated in the paper. The results showed that, with the addition of nano-sized La₂O₃ or CeO₂ into the 400SN base oil which added TiO₂-SiO₂ lubricating oil additives, the friction could be decreased obviously and the ability of self-repair could be improved, especially, apparent friction-reducing effect should be found in the early stage during the friction and repair period. The reason is contributed to the addition of nano-sized La₂O₃ or CeO₂, which acts as a catalytic promoter to speed up the forming of chemical reaction film on the wear surface, and improves the friction-reducing and self-repair effects of TiO₂-SiO₂ nano-sized lubricating oil additives.

Keywords: Nano-sized La₂O₃; Nano-sized CeO₂; Nano-sized lubricant additives; Reduce friction; Self-repair

纳米 La₂O₃ 或 CeO₂ 添加对 TiO₂-SiO₂ 润滑添加剂摩擦修复特性的影响

毛健, 赵立涛, 程鹏, 李华峰, 陈国需

后勤工程学院油料应用与管理工程系, 重庆, 中国, 400016

Email: jeff2002@21cn.com

摘要: 本文研究了轻稀土纳米氧化物 CeO₂、La₂O₃ 的添加对 TiO₂-SiO₂ (Ti-Si) 复合纳米添加剂减摩修复效果的影响并分析其机理。在 Ti-Si 纳米复配的 400SN 试油基础上添加纳米 La₂O₃ 或 CeO₂ 能明显降低摩擦因数和增强磨损表面的修复能力, 相比未添加稀土纳米氧化物的试油, 在摩擦修复初期就能明显地起到减摩效果。其原因在于加入的稀土纳米氧化物促进了磨损表面化学反应膜的快速形成, 对 Ti-Si 纳米添加剂的减摩修复效果具有催化促进作用。

关键词: 纳米 La₂O₃; 纳米 CeO₂; 纳米润滑添加剂; 减摩; 自修复

1 引言

纳米 TiO₂ 由于其优良的物理、化学特性在化工、陶瓷、电子等领域得到了较广泛的应用。在润滑油添加剂领域, 也有文献研究报道^[1-5], 纳米 TiO₂ 或者以 TiO₂ 粉体为基础的复合粉体作为润滑油添加剂的减摩抗磨效果较突出, 如降低摩擦系数、减小磨斑直径等, 且表现出优良的自修复特性^[1-5]。在高负荷、长时间的摩擦过程中压力、温度的升高使得摩擦化学反应有可能发生, 在环境气氛及体系组元一定的情况下, 如能在纳米添加剂中加入一种类似催化剂的物质加快反应速度, 从而改善减摩修复能力, 将起到事半功倍的效果。文献[5]报道

了几种修复促进剂对 TiO₂-SiO₂ 纳米添加剂的减摩及修复有较明显的促进作用。纳米 La₂O₃、CeO₂ 等轻稀土氧化物由于具有较好的催化活性常用于化工催化、尾气净化等领域。本文拟研究纳米 La₂O₃、CeO₂ 等轻稀土氧化物在纳米润滑添加剂领域的催化促进效果。

2 试样的制备与实验方法

纳米 TiO₂ 采用溶胶凝胶法制备, 平均粒径 20nm 左右, 晶形结构为锐钛矿型。SiO₂ 超微粒子比表面积约为 180m²g⁻¹(市售)。纳米 CeO₂ 和 La₂O₃ 采用球磨固相反应法制备, 粒径约为 60-80nm。所有的纳米粉体均先要分别进行表面修饰处理, 以利于其更好地分散

到润滑油中。其表面修饰工艺为：将油酸和纳米粉体按一定的摩尔比加入到 200 mL 石油醚溶液，超声 30min，离心分离所得产物，然后用石油醚洗涤多次，在真空干燥器中 30 °C 恒温干燥 24 h，即得到表面修饰的纳米粉体。

在 400SN 基础油中，首先分别添加经过表面修饰的纳米 TiO₂ 和纳米 SiO₂（质量分数均为 1.5%，简称 Ti-Si 纳米复合），并充分混匀，然后添加质量分数为 1.0% 的稀土纳米氧化物并搅拌混匀。表 1 列出了进行磨损修复试验的试油配方。

Table 1. Composition of oils used in test

表 1. 试验中所用试油配方

试样编号	试油配方
A	Ti-Si 纳米+400SN
B	Ti-Si 纳米+400SN+修饰剂
C	Ti-Si 纳米+400SN+CeO ₂ +修饰剂
D	Ti-Si 纳米+400SN+La ₂ O ₃ +修饰剂

为了对比，试油 A 中的纳米粉体未经表面活性剂修饰处理，表 1 中其余试油配方中的“修饰剂”表示添加的粉体都经过前述工艺的表面修饰处理。摩擦修复试验在 HQ-1 型摩擦磨损试验机上采用标准梯姆肯环块试样进行。试验前先将试块在载荷 300N、线速度 1.57ms⁻¹、试验时间 30min 及 400SN 基础油润滑条件下预磨出一条规则磨痕，然后将试块超声清洗干净并烘干。最后将预制磨痕的试样采用表 1 所配试油分别进行减摩修复试验。试验条件：负荷 400N，转速 2.57ms⁻¹，时间 100min。试验结束后，将试块超声洗净，然后在 Quant200 型扫描电子显微镜上观察滑块的摩擦修复情况。

3 结果与讨论

3.1 稀土氧化物的减摩修复促进能力

从图 1 可看出，在负荷 400N、转速 2.57 ms⁻¹ 的试验条件下，当试验进行到 20min 时，A 号试油失效导致摩擦因数迅速上升，磨损急剧增大；B 号试油的摩擦因数约 20min 后开始下降，约 40 分钟以后，逐渐稳定在 0.04-0.06 之间，其减摩抗磨能力相对 A 试油有明显提高。这也说明纳米粉体材料要分散开来才有一定的减摩效果，否则不仅起不到减摩抗磨的效果，反而会导致试油过早失效。试油 C 和 D 的摩擦因数明显

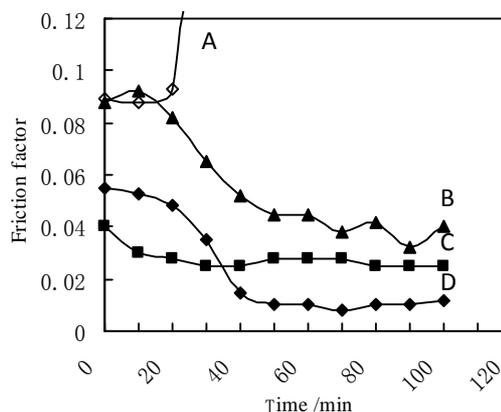


Figure 1. Friction factor of the tested oils

图 1. 400SN 复合试油的摩擦因数

低于前两个配方的，说明稀土氧化物 La₂O₃ 或 CeO₂ 的添加能明显起到减摩的作用。其中试油 C 的摩擦因数在整个时间段内均保持在 0.02-0.04 之间，摩擦因数波动幅度小，摩擦状况平稳；而试油 D 的摩擦因数经过 40min 后摩擦因数可降低至 0.008，为试验中的最低值。

图 2 是经过 100min 的修复后，试块磨痕表面形貌图片。A 试油对应的试块表面出现严重擦伤和磨粒磨损的现象（图 2A），因为 TiO₂、SiO₂ 纳米粉体由于没有经过表面活性剂处理，还未分散开来，团聚的纳米粉体极易导致严重的表面擦伤和磨粒磨损。B 号试油对应的磨痕表面光亮平滑，可观测到少量白色修复层（图 2B）。试油 C 对应的试块的磨痕表面，也可观察到磨痕表面白色和黑色的修复层（图 2C），白色修复层可能是 Ti 或 Si 与金属基体形成的合金，黑色修复层可能是 Ce 元素的加入引起的结果；试油 D 对应的磨痕表面同样覆盖有光滑平整的白色和黑色修复层（图 2D）。从上分析可知，试油 C、D 的修复效果明显好于试油 B 的，说明纳米稀土氧化物 La₂O₃ 或 CeO₂ 的添加，能明显起到促进修复的效果。

摩擦因数低、修复效果越好的试油，其试验终止时油温越低。从图 3 各试油修复前后的温度变化可看出，添加了稀土纳米氧化物的试油其修复试验终止温度明显低于未添加试油的。这也从侧面说明稀土氧化物 La₂O₃ 或 CeO₂ 的加入能有效减少摩擦热的产生，起到促进减摩、增强修复的效果。

从上分析可知，稀土氧化物 La₂O₃ 或 CeO₂ 加入对 Ti-Si 纳米添加剂的减摩修复效果具有明显的促进效果，能有效地降低摩擦因数和增强磨损表面的修复能力。

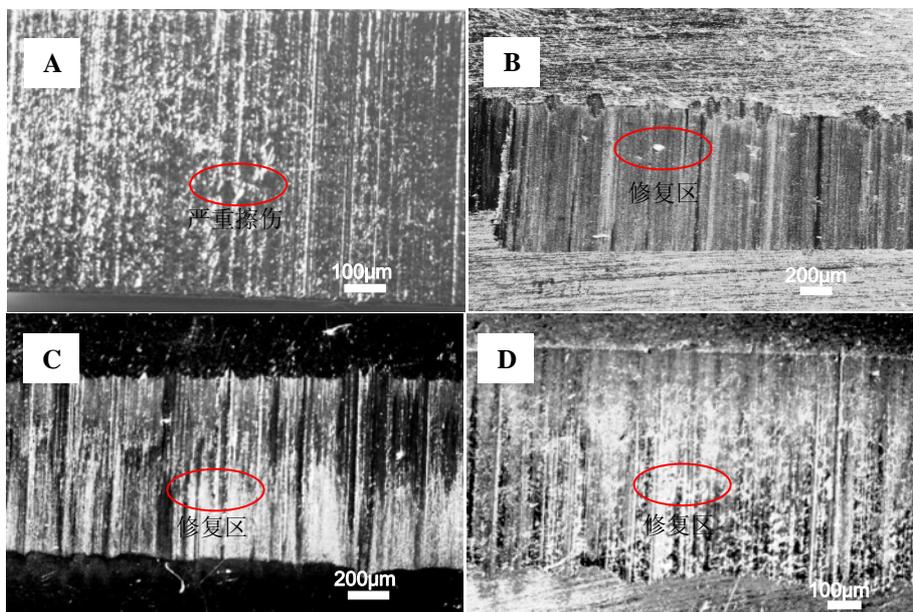


Figure 2. Surface appearance of samples after self-repairing treatment
图 2 修复试验完成后试样的表面形貌

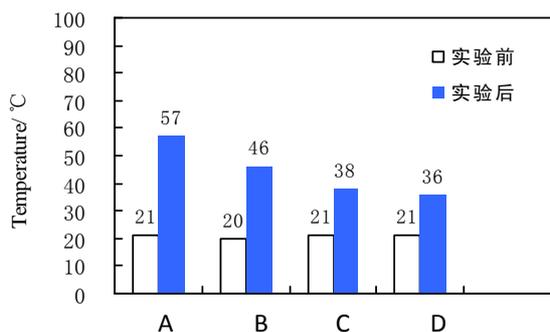


Figure 3. Temperature of tested oils before and after self-repairing treatment.
图 3. 各试油修复试验前后的温度变化

3.2 促进减摩、修复效果机理初探

从前面的分析可知, Ti-Si 纳米添加剂其本身具有一定的减摩修复能力, 但这种减摩和修复能力主要体现在摩擦修复的中后期, 从图 1 的摩擦因数曲线可以明显看出, 在 20min 过后, 加有 Ti-Si 纳米添加剂试油的摩擦因数才明显降低。根据摩擦化学观点, 一般在摩擦初期纳米添加剂主要通过表面的基团和残键在摩擦表面形成物理吸附, 在本试验中, TiO_2 、 SiO_2 等纳米粒子还有可能填充到预磨损表面的微坑或者裂纹处, 这些粒子吸附在摩擦表面上, 形成一层具有减摩

作用的物理吸附膜, 但这层物理吸附膜并不紧密, 在附加载荷的摩擦初期, 纳米粒子会运动, 并且由于纳米颗粒本身具有一定硬度, 因此初期的减摩效果并不明显, 图 1 曲线 B 也证明这一点。在摩擦中后期, 由于在摩擦表面局部的高温、高压、机械剪切等共同作用, 在物理吸附的基础上发生了摩擦化学反应, 纳米微粒中元素渗透到摩擦副的亚表面, 生成比较牢固的化学反应膜, 从而才真正体现出纳米材料的减摩修复效果。

从图 1 可知, 当稀土纳米氧化物添加后, 在摩擦修复初期就体现出了纳米添加剂较好的减摩效果, 其摩擦因数明显低于未添加的。这是由于在摩擦修复初期, 稀土纳米氧化物具有催化作用, 降低了发生摩擦化学反应的条件, 提高了各反应物活性, 从而有可能加快化学反应膜的形成。稀土氧化物的这种催化机制其本质是由于稀土氧化物 CeO_2 、 La_2O_3 的晶格氧的转移性、阳离子可变价以及表面碱性等许多与催化作用有本质联系的几种方式共同作用的结果, 其具体作用机制还有待进一步的探索研究。

从图 1 还可以看出, 添加稀土纳米氧化物的试油在摩擦中后期的摩擦因数比单纯添加 Ti-Si 复合的要低, 其原因可能是: (1) 添加的稀土纳米氧化物本身也具有较好的减摩能力; (2) 稀土纳米氧化物与 Ti-Si 纳米之间具有复合减摩效应。具体规律及机理在后续

的研究中将深入研究。

4 结论

(1) 在 Ti-Si 纳米复配的 400SN 试油基础上添加纳米 La_2O_3 或 CeO_2 复配的试油在减摩修复试验中能有效地降低摩擦因数和增强磨损表面的修复能力。添加纳米 CeO_2 复配的试油摩擦因数在整个时间段内均保持在 0.02-0.04 之间；添加纳米 La_2O_3 复配的试油经过 40min 后摩擦因数可降低至 0.008。

(2) 稀土氧化物 La_2O_3 或 CeO_2 加入到对 Ti-Si 纳米添加剂的减摩修复效果具有明显的催化促进作用，其原因在于加入的稀土纳米氧化物促进了化学反应膜的尽快形成所致。

References (参考文献)

- [1] Xiaoming Jiang, Xiaoyong Wang, Yuezhu Chen, Study on An Antiwear Additive in Lube Oil II. Modification and Tribological Properties Test of Nanosized TiO_2 Particles [J]. *Acta Petrolei sinica (Petroleum Processing Section)*, 2002, 18(1): 61-65 (Ch). 蒋晓明, 王晓勇, 陈月珠. 一种新型润滑油抗磨添加剂的研究 II. TiO_2 纳米粒子的表面修饰及摩擦磨损性能评定[J], 石油学报(石油加工), 2002, Vol.18, No.1:61-65
- [2] Xuebing Xie, Guoxu Chen, Xia Sun, Huafeng Li, Automatic Restoration Capability for Wear of Nano- TiO_2 [J]. *Material s for Mechanical Engineering*, 2008, 32(1): 70-72 (Ch). 谢学兵, 陈国需, 孙霞, 李华峰. 纳米 TiO_2 的磨损自修复特性[J], 机械工程材料, 2008, 32(1): 70-72
- [3] Peng Cheng, Huafeng Li, Litao Zhao, Guoxu Chen. Study on the Surfacedmodification of TiO_2 Nano-particles Lube Additive and Its Self-repairing Performance [J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2006, 37(9):55-58 (Ch). 程鹏, 李华峰, 赵立涛, 陈国需. 润滑油用纳米 TiO_2 的表面改性及自修复性能研究[J], 石油炼制与化工, 2006, .37(9): 55-58.
- [4] Ang Sun, Li Yan, Xinhe Zhu, Jiujuun Xu, Yaqin Shi, Yuzhou Gao, Characterzation and Research on the Tribological Performance in Lubricating Oil of Nano- TiO_2 [J]. *Journal of Dalian Maritime University*, 2003, 29(3): 25-28 (Ch). 孙昂, 严立, 朱新河, 徐久军, 史雅琴, 高玉周. 表面修饰纳米 TiO_2 的表征及改善润滑油摩擦性能[J], 大连海事大学学报, 2003, 29(3): 25-28.
- [5] Peng Cheng, Huafeng Li, Litao Zhao, Guoxu Chen, Xinhua Wang. Effect of Several Repairing Accelerants on Friction- reducing and Self-repairing of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ Repairing Additive [J], *Lubrication Engineering*, 2006, (11):84-86, 89(Ch). 程鹏, 李华峰, 赵立涛, 陈国需, 王新华. 几种修复促进剂对 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 纳米添加剂减摩及修复效果的影响[J], 润滑与密封, 2006, (11): 84-86, 89.