

镁-铝类水滑石的摩擦性能

王晓波¹, 白志民², 贺智勇¹, 张启富¹

(1. 中国钢研科技集团有限公司新冶集团, 北京 100081; 2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘 要: 以菱镁矿为原料, 通过化学分解-水热法合成镁铝类水滑石, 利用月桂酸钠对合成样品进行表面改性, 以提高类水滑石粉体在润滑介质中的分散性。月桂酸钠的最佳添加量占浆液质量 5%。分别采用微振动(SRV)摩擦实验和四球摩擦实验表征改性类水滑石粉体的摩擦性能。结果表明: 类水滑石粉体作为减摩材料, 其合理的添加量为 30 g/L 基础油。类水滑石粉体可显著降低摩擦副间的摩擦系数, 是一种具有潜在应用价值的减摩材料。

关键词: 菱镁矿; 类水滑石; 摩擦性能; 减摩材料; 摩擦系数

中图分类号: U465 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2014) 05-0688-05

网络出版时间: 2014-4-25 21:51:03 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7521/j.issn.0454-5648.2014.05.22.html>

Friction Performances of Magnesium-Aluminium Layered Double Hydroxide

WANG Xiaobo¹, BAI Zhimin², HE Zhiyong¹, ZHANG Qifu¹

(1. New Metallurgy Group, China Iron & Steel Research Institute Group, Beijing 100081, China;

2. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

Abstract: Mg-Al layered double hydroxide(LDH), prepared by magnesite under chemical precipitation and hydrothermal, was modified by sodium laurate to improve the dispersibility in the lubrication medium. The optimum dosage of sodium laurate was 5% in mass of seriflux. SRV friction experiment and four-ball friction test were used to characterize the friction performances of the modified LDH. The results show that the reasonable addition amount of LDH, served as antifriction material, was 30 g/L base oil. LDH could significantly reduce the friction coefficient between friction pair, which was an anti-friction material of potential application.

Key words: magnesite; layered double hydroxide; friction performances; anti-friction material; friction coefficient

层状硅酸盐矿物因其优越的润滑-减摩性能而备受关注。目前研究表明, 蛇纹石、坡缕石、滑石等矿物粉体经表面改性用作减摩材料, 可显著降低摩擦副间的摩擦系数及磨损^[1-4]。层状硅酸盐矿物粉体表面由于 Si—O—Si、O—Si—O 等不饱和键以及羟基的存在, 矿物粉体表现出强极性, 通过普通的机械研磨很难降低其粉体粒度。而无机粉体作为润滑油添加剂材料粒径需小于 0.5 μm, 且能够均匀分散并长期稳定悬浮于润滑油中^[5], 这就限制了天然层状硅酸盐矿物粉体作为润滑油添加剂的应用。

水滑石类化合物是一类具有广阔应用前景的阴离子型层状化合物, 包括水滑石和类水滑石, 其主体层板一般由两种或两种以上金属氢氧化物组成, 因此又称为层状双羟基复合金属氢氧化物(LDHs)^[6]。水滑石类化合物可以通过改变晶化温度、晶化时间以及合成方法对其晶粒大小及形貌进行控制; 利用改性剂对其表面进行修饰, 可显著调高水滑石类化合物在润滑油中的分散性。由此可见, 水滑石类化合物满足润滑油添加材料的基本条件。据文献报道, 水滑石类化合物多用于阻燃剂、催化

收稿日期: 2013-09-24。 修订日期: 2014-03-04。

第一作者: 王晓波(1987—), 男, 硕士。

通信作者: 白志民(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2013-09-24. Revised date: 2014-03-04.

First author: WANG Xiaobo (1987—), male, Master.

E-mail: dzwxbo@126.com

Corresponding author: BAI Zhimin(1957—), male, Ph. D., Professor.

E-mail: zhimibai@cugb.edu.cn

剂、药物载体、电容电极材料等方面^[7-11], 用作减磨材料的报道较少^[12-15]。为此, 以菱镁矿为原料, 通过化学分解-水热法制备 Mg-Al 类水滑石, 并利用月桂酸钠对其进行表面改性, 进而对改性后类水滑石粉体的减磨性能进行研究。

1 实验

1.1 原料

菱镁矿产自辽宁海城; 硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠 (NaOH)、硝酸 (HNO_3)、月桂酸钠 ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$) 均为化学纯; 所用蒸馏水的电阻率为 $18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ 。

1.2 Mg-Al- CO_3 LDH 制备

以菱镁矿为原料通过化学分解-水热法制备 Mg-Al- CO_3 LDH^[16]。具体操作如下: 称取 2.1 g 菱镁矿粉体 (平均粒径 $75 \mu\text{m}$)、3.75 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、量取 50 mL 1 mol/L HNO_3 溶液, 加入特殊设计的密闭装置中, 待菱镁矿完全溶解后, 迅速加入 60 mL 2 mol/L NaOH 溶液, 快速搅拌 15 min。将反应所得浆液转移到高压反应釜中, 100°C 处理 16 h。反应结束后, 过滤、干燥、研磨得到样品。

1.3 Mg-Al- CO_3 LDH 表面改性

Mg-Al- CO_3 LDH 的浆液经 100°C 、16 h 处理后, 除去上层清液, 取 50 g 剩余浓浆, 加入蒸馏水稀释至 100 mL 得到溶液 A; 取 1 g 月桂酸钠加入 100 mL 40°C 蒸馏水得到溶液 B; 将 A、B 两种溶液按体积比 1:1 混合, 调节 pH 值至 7 左右。采用可加热式磁力搅拌器进行 60°C 、2 h 处理, 之后经过滤、干燥、研磨得到改性粉体 J1。改变溶液 B 中月桂酸钠的添加量 (1.5、2.0、2.5、3.0 g) 重复上述操作, 分别得到改性粉体 J2、J3、J4、J5。

1.4 产物表征

采用 D/max-rA 型高精度 X 射线自动粉末衍射仪对改性粉体晶体结构进行表征, Cu 靶 $K\alpha$ 线, 2θ 为 $3^\circ \sim 70^\circ$, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$, 步宽 0.02° 。利用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜在 15 kV 的电压下对产物的微观形貌进行观察。采用 DSA100M 型光学接触角测量仪 (上海中晨数字技术设备有限公司) 测定去离子水与改性类水滑石粉体压片的接触角。

1.5 类水滑石粉体摩擦性能表征

采用德国 Optimum Instrument 的 SRV-IV 微振动磨损试验机对类水滑石粉体摩擦性能进行评价, 实验条件为: 振幅 1 mm, 载荷 50 N, 频率 30 Hz,

油温 50°C , 时间 1 h。摩擦副为球-盘接触; 上试样为滑动的 AISI52100 标准钢球 (直径 10 mm, 硬度 HRC62), 下试样为固定的 AISI1045 钢块 (直径 24 mm、厚 8 mm, 硬度 HRC44, 粗糙度 R_a 为 $0.4 \mu\text{m}$); 基础油为长城 CD15W-40 型润滑油, 100°C 测定其运动黏度为 $15.02 \text{ mm}^2/\text{s}$, 黏度指数为 228, 开口闪点温度为 228°C 。

采用 MM-10W 型四球摩擦实验表征类水滑石粉体对润滑介质摩擦系数的影响。实验条件为: 转速 1200 r/min, 载荷 392 N, 实验时间 1 h; GCr15 钢球, 硬度约 HRC60, 直径 12.7 mm。类水滑石粉体的添加量为 30 g/L 基础油。

2 结果与讨论

2.1 Mg-Al- CO_3 LDH 的结构与形貌

图 1 为 Mg-Al- CO_3 LDH 的 XRD 谱。如图 1 所示, 试样的特征峰 (003)、(006)、(009)、(110)、(113) 较明显, 与报道的镁铝类水滑石特征峰相一致^[17]。除镁铝类水滑石相外, 无其他杂相, 样品纯净; 镁铝类水滑石的衍射峰尖锐且具有良好的对称性, 表明该条件下合成的类水滑石层状结构的有序度高, 结晶较好。

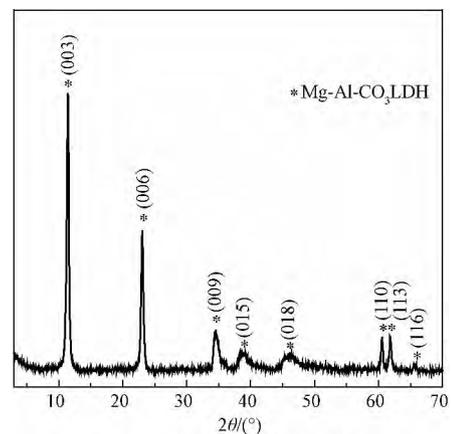


图 1 Mg-Al- CO_3 LDH 的 XRD 谱

Fig 1 XRD pattern of Mg-Al- CO_3 LDH

图 2 为试样 Mg-Al- CO_3 LDH 的 SEM 照片。从图 2a 可以看出, 晶体呈近六边形的层板状形态, 大小约为 150 nm, 试样的颗粒粒径分布较为均一。由图 2b 可知, Mg-Al- CO_3 LDH 的晶片厚度为 40 nm 左右。

2.2 改性条件的优化

采用接触角测试表征改性类水滑石粉体表面的疏水性能 (粉体表面疏水性能优越有利于其在基础油中的分散)。将试样压制成圆片, 控制微量注射器

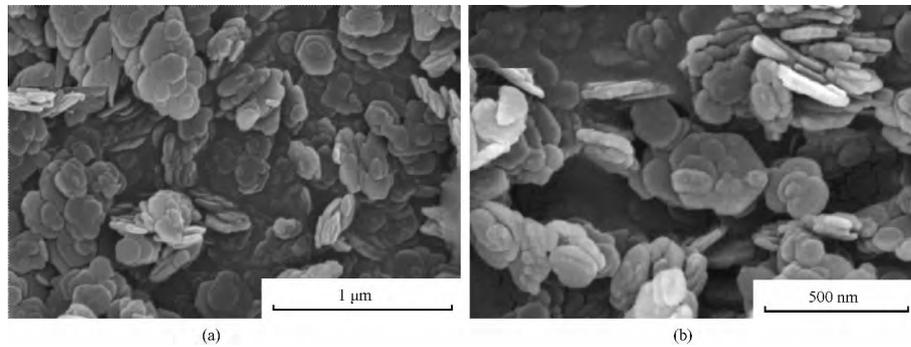


图 2 试样 Mg-Al-CO₃ LDH 的 SEM 照片

Fig 2 SEM images of Mg-Al-CO₃ LDH

使形成的水滴与固体圆片表面接触,用低倍显微镜观察液滴的外形作切线并测量接触角。润湿角测量结果见表 1,试样的润湿角均在 90°以上,其中试样 J4 的润湿角最大,表明其疏水性最好。由此以下类水滑石粉体的改性条件均采用:月桂酸钠的添加量为 2.5 g/50 g 浆液;溶液 pH=7;搅拌温度 60 °C;搅拌时间 2 h。

表 1 改性类水滑石粉体的接触角

Table 1 Contact angle of modified LDH

Sample No.	J1	J2	J3	J4	J5
Additive amount of modifier* /g	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
Contact angle/(°)	92	93	96	97	90.5

* in 50 g seriflux.

2.3 改性类水滑石粉体的结构与形貌

如图 3 所示,月桂酸钠改性后的类水滑石粉体含有两种物相,分别是:Mg-Al-CO₃ LDH 和 Mg-Al-C₁₂H₂₃O₂ LDH^[14],这是由于类水滑石乳液改性过程中 C₁₂H₂₃O₂⁻取代了部分 CO₃²⁻所引起。Mg-Al-C₁₂H₂₃O₂ LDH 的衍射峰与对应的 Mg-Al-CO₃ LDH 衍射峰相比,要处于较低的角度区域,这是因为类水滑石层间的月桂酸根离子半径大于碳酸根离子半径,导致 Mg-Al-C₁₂H₂₃O₂ LDH 的层间距大于

Mg-Al-CO₃ LDH 的层间距。根据 Bragg 公式: $\lambda = 2d_{(hkl)} \sin\theta_{(hkl)}$ (λ 为 X 射线波长; $d_{(hkl)}$ 为晶面间距; $\theta_{(hkl)}$ 为衍射角)可知:晶面间距越大,其对应的衍射角越小,因此 Mg-Al-C₁₂H₂₃O₂ LDH 的衍射峰处于低角度区域。经计算得到:Mg-Al-C₁₂H₂₃O₂ LDH 和 Mg-Al-CO₃ LDH 的层间距分别为 1.24 和 0.30 nm。

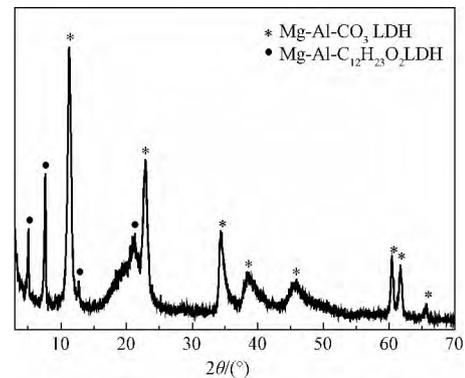


图 3 改性类水滑石粉体的 XRD 谱

Fig 3 XRD pattern of modified LDH

如图 4 所示,改性类水滑石粉体的晶型呈近六边形层板状形态,粒径约为 150 nm。与图 2a 相比,其边缘较圆滑,菱角不分明,结晶较差。从图 4b 可

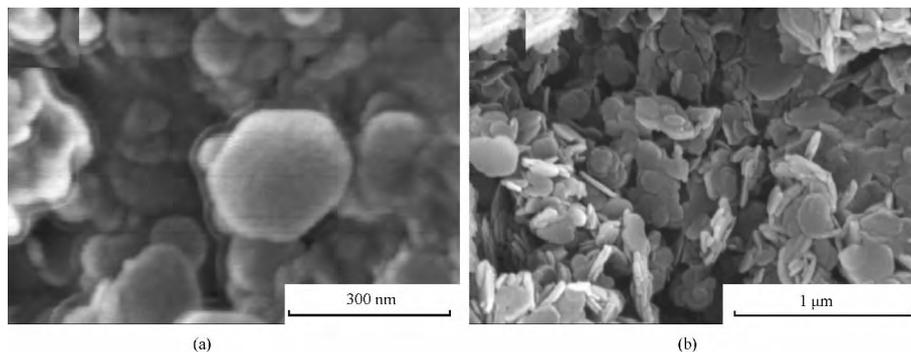


图 4 改性类水滑石粉体的 SEM 照片

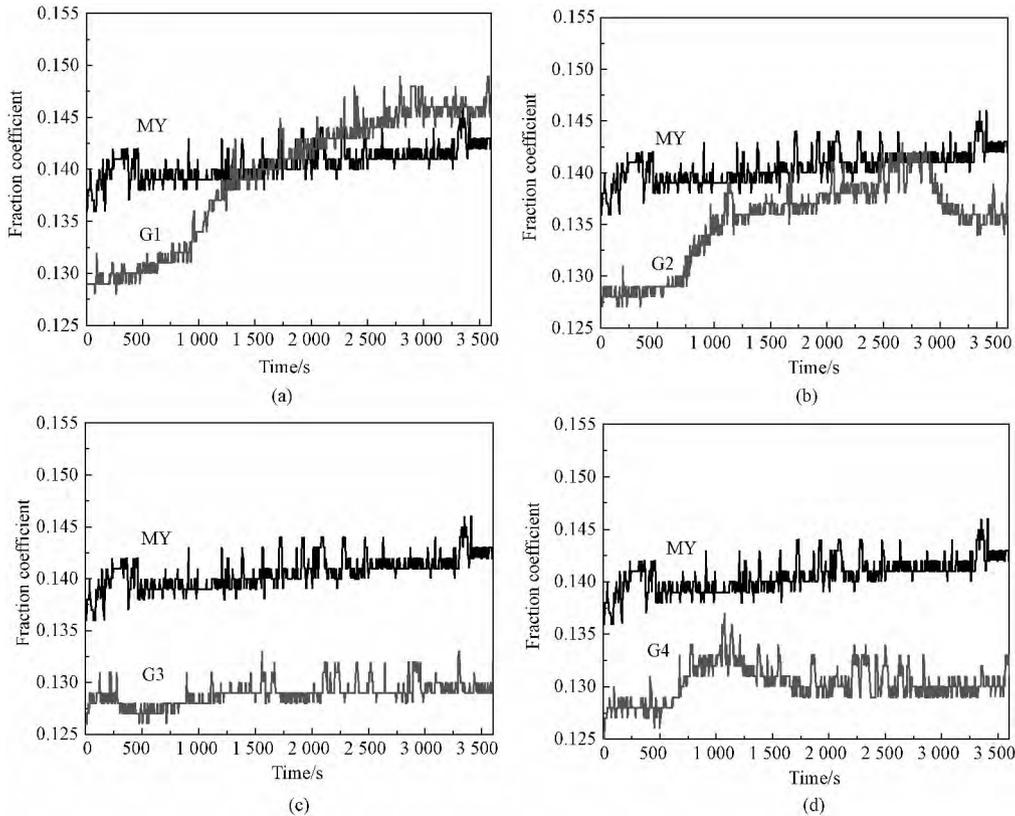
Fig 4 SEM images of modified LDH

以看出,改性粉体的粒径分布均匀,没有出现晶粒团聚形成的假颗粒,有利于粉体在润滑介质中分散。

2.4 类水滑石粉体的摩擦性能

2.4.1 微振动摩擦实验 图 5 分别是类水滑石粉体添加量为 10、20、30、40 g/L 的油样摩擦系数与基础油的对比曲线。不同粉体的添加量对油样摩擦系数的影响较大。从图 5a~图 5c 可知,随着改性

类水滑石粉体添加量的增加,两条曲线的距离逐渐增大;图 5d 显示当类水滑石添加量为 40 g/L 时,两条曲线的距离又开始变小。由此表明:油样的摩擦系数随改性类水滑石粉体添加量的增加先降低后升高;类水滑石粉体用作减磨材料时,其添加量有一个临界值,在此实验条件下,类水滑石粉体的合理添加量为 30 g/L 基础油。



MY: Base oil; G1: 10 g/L oil sample; G2: 20 g/L oil sample; G3: 30 g/L oil sample; G4: 40 g/L oil sample.

图 5 各油样摩擦系数随时间的变化曲线

Fig. 5 Curves of oil samples friction coefficient changing with time

2.4.2 四球摩擦实验 图 6 为添加有改性类水滑石粉体油样(GLDH)与基础油(MY)摩擦系数随时间变化的曲线。如图 6 所示,实验开始时 GLDH 的摩擦系数大于 MY,这主要是摩擦副运动过程中克服类水滑石粉体层板间静电引力造成的^[18]。当实验进行到 10 min 的时候,两条曲线间的距离开始增大,整个实验过程中,GMAC 的平均摩擦系数为 0.096,相对于 MY 的平均摩擦系数(0.109)降低了 11.9%。

2.4.3 摩擦机理分析 类水滑石是一类阴离子型层状化合物,其层板是由 RO₆(R: Mg²⁺ 或 Al³⁺)八面体共棱连接组成,层板间的原子之间为共价键连接;层板与层板之间是由静电引力、氢键、分子力等连接。摩擦过程初期,由于类水滑石层板间的作

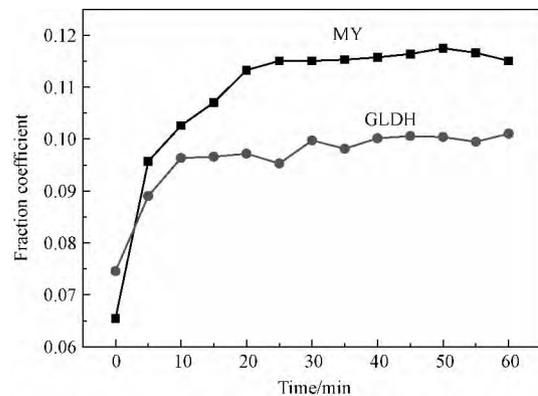


图 6 GMAC 与基础油的摩擦系数随时间的变化曲线
Fig. 6 Curves of base oil and GMAC friction coefficient changing with time

用力,类水滑石粉体会阻碍摩擦副的运动,摩擦系数

会稍有增加^[18]。随着摩擦运动的进行,类水滑石层板由于受到摩擦副的剪切力作用,层板发生分离,形成新的具有活性的表面;同时摩擦副表面上的微凸体由于剪切力的作用,发生脱落,而原微凸体处形成新生表面^[19]。这种具有活性表面的类水滑石粉体易吸附到摩擦副新生表面处,通过摩擦机械作用和摩擦化学作用,形成一种光滑的膜层,使得摩擦副上下表面分离,从而降低摩擦副的摩擦系数。因此,类水滑石粉体用作减磨材料,会使摩擦系数先升高后降低,最终达到稳定的状态(见图 5b、图 5d)。

3 结论

1) 以月桂酸钠为改性剂对合成的镁铝类水滑石进行表面修饰,接触角测试结果显示,月桂酸钠的最佳添加量为浆液质量的 5%;

2) 微振动摩擦实验表明类水滑石粉体用作减磨材料的添加量有一个临界值,在该实验条件下,类水滑石粉体的合理添加量为 30 g/L 基础油。

3) 四球摩擦实验结果显示,添加有改性类水滑石粉体油样的摩擦系数较基础油降低了 11.9%,表现出良好的减磨效果。

参考文献:

- [1] ZHAO F Y, BAI Z M, FU Y, et al. Tribological properties of serpentine $\text{La}(\text{OH})_3$ and their composite particles as lubricant additives[J]. *Wear*, 2012, 288: 72-77.
- [2] 于鹤龙,许一,史佩京,等.蛇纹石超细粉体作润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2009, 14(5): 310-315.
- YU Helong, XU Yi, SHI Peijing, et al. *Mater Sci Eng Power Metallurgy*(in Chinese), 2009, 14(5): 310-315.
- [3] 黄海鹏,王成彪,岳文,等.坡缕石微粉润滑油添加剂对钢/钢摩擦副摩擦学性能的影响及其机理探讨[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(6): 534-539.
- HUANG Haipeng, WANG Chengbiao, YUE Wen, et al. *Tribology* (in Chinese), 2008, 28(6): 534-539.
- [4] PRASAD B K, RATHOD S, MODI O P, et al. Influence of talc concentration in oil lubricant on the wear response of a bronze journal bearing[J]. *Wear*, 2010, 269: 498-505.
- [5] 刘维民.纳米颗粒及其在润滑油中的应用[J]. *摩擦学学报*, 2003, 23(4): 265-267.
- LIU Weimin. *Tribology* (in Chinese), 2003, 23(4): 265-267.
- [6] 段雪,张法智.插层组装与功能材料[M].北京:化学工业出版社,2007.
- [7] 李超,刘忠,惠岚峰.镁铝水滑石制备阻燃纸的研究[J]. *中华*

纸业, 2011, 32(2): 39-42.

LI Chao, LIU Zhong, HUI Lanfeng. *China Pulp Paper Ind* (in Chinese), 2011, 32(2): 39-42.

- [8] KAMEDA T, UCHIYAMA N, YOSHIOKA T. Treatment of gaseous hydrogen chloride using Mg-Al layered double hydroxide intercalated with carbonate ion[J]. *Chemosphere*, 2010, 81: 658-662.
- [9] LI B X, HE J, EVANS D G, et al. Inorganic layered double hydroxides as a drug delivery system—intercalation and in vitro release of fenbufen[J]. *Appl Clay Sci*, 2004, 27: 199-207.
- [10] TONG D S, ZHOU C H, LI M Y, et al. Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine[J]. *Appl Clay Sci*, 2010, 48: 569-574.
- [11] WANG Y, YANG W S, LI F, et al. Synthesis and electrochemical characterization of Co-Al layer double hydroxides[J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: A2130-A2137.
- [12] 赵栋,白志民.月桂酸插层改性 Ni/Al- NO_3 -LDHs 及其对摩擦性能的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(5): 769-774.
- ZHAO Dong, BAI Zhimin. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(5): 769-774.
- [13] BAI Z M, WANG Z Y, ZHANG T G, et al. Synthesis and characterization of Co-Al- CO_3 layered double-metal hydroxides and assessment of their friction performances[J]. *Appl Clay Sci*, 2012, 60: 36-41.
- [14] ZHAO D, BAI Z M, ZHAO F Y. Preparation of Mg/Al-LDHs intercalated with dodecanoic acid and investigation of its antiwearability[J]. *Mater Res Bull*, 2012, 47: 3670-3675.
- [15] 付帆,白志民,杨娜,等. Cu-Mg-Al 类水滑石的插层改性及摩擦性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(1): 165-169.
- FU Fan, BAI Zhimin, YANG Na, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(1): 165-169.
- [16] WANG X B, BAI Z M, ZHAO D, et al. New synthetic route to Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide using magnesite[J]. *Mater Res Bull*, 2013, 48: 1228-1232.
- [17] CONSTANTINO R L, HNNVAIAT J. Basic properties of Mg^{2+} , Al^{3+} layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate Anions[J]. *Inorg Chem*, 1995, 34: 883-892.
- [18] WANG X B, BAI Z M, ZHAO D, et al. Friction behavior of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxide prepared by magnesite[J]. *Appl Surf Sci*, 2013, 277: 134-138.
- [19] 陈文刚.矿物粉体作为自修复添加剂的摩擦作用机理研究[D].大连:大连海事大学,2008.
- CHEN Wengang. Investigation of tribological characteristics using ore powder as lubricant additive on metal friction pairs (in Chinese, dissertation). Dalian: Dalian Maritime University, 2008.