

DOI: 10.16078/j.tribology.2018.01.012

# 多烷基环戊烷制备复合磺酸钙基润滑脂 及其摩擦学性能研究

夏延秋\*, 穆文雄, 席 翔, 邓 颖

(华北电力大学 能源动力与机械工程学院, 北京 102206)

**摘 要:** 以多烷基环戊烷(MACs)为基础油制备了复合磺酸钙基润滑脂, 研究了液态高分子量酚类抗氧化剂(L135)、苯三唑衍生物(T551)和噻二唑类衍生物(T561)对复合磺酸钙基润滑脂性能的影响, 采用热重分析(TGA)仪评价了润滑脂的热稳定性; 利用往复摩擦磨损试验机(MFT-R4000)分析了L135、T551和T561在钢/钢摩擦副下对复合磺酸钙基润滑脂摩擦磨损性能的影响, 利用扫描电子显微镜(SEM)和能谱仪(EDS)对磨损表面进行了分析. 结果表明: 以MACs为基础油制备的复合磺酸钙脂具有优良的热稳定性; 同时MACs复合磺酸钙脂与3种添加剂具有良好的相容性能, 表现在MACs复合磺酸钙脂具有更好的减摩抗磨性能, 其原因归结为MACs在摩擦副表面形成较为牢固的物理吸附膜和含S、N和Fe等生成的化学反应膜.

**关键词:** 多烷基环戊烷; 复合磺酸钙润滑脂; 添加剂; 摩擦学性能

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2018)01-0093-08

## Preparation and Tribological Performances of Multiply-alkylated Cyclopentanes Calcium Sulfonate Complex Grease

XIA Yanqiu\*, MU Wenxiong, XI Xiang, DENG Ying

(School of Energy and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

**Abstract:** Multiply-alkylated Cyclopentanes (MACs) was used as a base oil to prepare calcium sulfonate complex grease. The properties of liquid high molecular phenolic antioxidants (L135), benzotriazole derivative (T551), thiadiazole derivative (T561) in calcium sulfonate complex greases were studied on friction pair of steel disc and steel ball. The thermo-gravimetric analysis was carried out to evaluate the thermal stability of calcium sulfonate complex greases. The MFT-R4000 reciprocating friction and wear tester was utilized to evaluate the tribological properties. Scanning electron microscope and energy-dispersive X-ray spectroscopy were employed to analyze the worn surfaces and main chemical elements. The results show that calcium sulfonate complex greases prepared by MACs showed better thermal stability, and the compatibility of calcium sulfonate complex greases with additives was good because MACs calcium sulfonate complex greases showed better friction-reducing and anti-wear properties. The boundary lubricating film of MACs on the worn steel surface by physical absorption enhanced load-carrying ability of oil film and the tribo-chemical film containing S, N, Fe reduced the friction and wear.

**Key words:** multiply-alkylated cyclopentanes; calcium sulfonate complex grease; additive; tribological behavior

Received 16 August 2017, revised 23 October 2017, accepted 1 December 2017, available online 28 January 2018.

\*Corresponding author. E-mail: xiayq@ncepu.edu.cn, Tel: +86-10-61772251.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51575181) and the Natural Science Foundation of Beijing (2172053).

国家自然科学基金项目(51575181)和北京市自然科学基金项目(2172053)资助.

复合磷酸钙基润滑脂具有优良的耐高温性、胶体安定性、氧化稳定性、抗水、抗腐蚀以及优异的防锈性能和极压抗磨性能,被广泛应用于钢铁、铁路、汽车、食品机械等行业<sup>[1-2]</sup>.国内外学者对复合磷酸钙基润滑脂的组成、结构和性能进行了深入的研究并发现,复合磷酸钙基润滑脂层状结构的方解型碳酸钙层积膜有助于提高极压性;硼酸钙、12-羟基硬脂酸钙所形成的极性吸附膜有助于提高抗磨性<sup>[3-4]</sup>.近年来,为了提高复合磷酸钙基脂的高温附着力,进而满足高温、高压极端工况下的需要,研究人员在制备高碱性复合磷酸钙基润滑脂的过程中成功引入钛基稠化基团,获得一种具有网胞缠结结构的复合磷酸钙基/钛基润滑脂,有效地提高了复合磷酸钙基的高温性能<sup>[5-7]</sup>.

MACs作为第三代高性能的合成烃类润滑剂,因具有优异的低温流动性、高的热稳定性、低红外吸收性和良好的添加剂感受性等特点而受到广泛的关注<sup>[8-10]</sup>.研究发现MACs的润滑性能优于聚 $\alpha$ 烯烃和全氟聚醚,并且MACs润滑的表面沉积物中只含有烷烃物质和石墨状碳,不会对表面造成污染<sup>[11-13]</sup>.此外,MACs还具有良好的添加剂感受性,马剑琪等<sup>[14]</sup>分别将长链羧酸盐的银盐和氧化三辛基磷修饰的 $\text{ZrO}_2$ 纳米微粒加入到MACs中,发现这两种添加剂均能使MACs具备更优异的减摩抗磨性能,这归结于有机修饰剂中的活性磷元素发生了化学反应,形成了 $\text{FePO}_4$ 极压润滑膜、 $\text{ZrO}_2$ 沉积膜.但对于以MACs为基础油制备润滑脂的研究还未有报道.

研究表明苯三唑类衍生物(T551)和噻二唑衍生物(T561)能够在金属表面生成含苯三唑和噻二唑等环结构的保护膜,抑制了金属或其离子对润滑油氧化的催化作用<sup>[15-16]</sup>;高分子量液体酚的酚结构由于能阻止自由基链式反应的进行,同样可提高油品的抗氧化性能<sup>[17]</sup>.但目前尚缺乏这两类金属减活剂在润滑脂中摩擦磨损性能的研究.鉴于此,分别以MACs和PAO为基础油制备了复合磷酸钙基润滑脂,并考察T551、T561和L135对两种复合磷酸钙基润滑脂的热稳定性和摩擦磨损性能的影响,以期为其应用于各种空间机构、高温工作工况提供试验基础.

## 1 试验部分

### 1.1 复合磷酸钙基润滑脂的制备

分别选用PAO(美孚公司)和MACs(中科院兰州化物所固体润滑国家重点实验室)为基础油,以T106D、氢氧化钙和硼酸、冰醋酸、十二烷基苯磺酸(国药集团

化学试剂有限公司)的反应产物作为稠化剂制备复合磷酸钙基润滑脂,两种基础油制备的润滑脂理论皂含量均为53.6%.将L135、T551和T561(锦州惠发天合化学有限公司)三种添加剂分别加入到MACs复合磷酸钙基脂和PAO复合磷酸钙基脂中,添加剂的质量分数分别为1%、2%、3%和4%.最后在三辊机上研磨三遍得到复合磷酸钙基润滑脂样品.MACs和PAO的理化性能见表1.同时室外100天的老化试验发现,脂表面未出现干裂现象.

表 1 MACs的理化性能

Table 1 Typical physic-chemical property of MACs

| Item                                             | MACs | PAO  | Standard   |
|--------------------------------------------------|------|------|------------|
| KV at 40 °C/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )  | 55.8 | 396  | ASTM D445  |
| KV at 100 °C/(mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | 9.2  | 39   | ASTM D445  |
| Viscosity index                                  | 146  | 147  | ASTM D2270 |
| Pour Point/°C                                    | <-45 | <-36 | ASTM D97   |

### 1.2 润滑脂的理化性能测定

分别按照GB/T 3498、GB/T 269、GB/T5096-85的方法测定润滑脂的滴点、锥入度和铜片腐蚀等级;利用TGA Q500型热重分析仪,氮气环境,温度30~600 °C,升温速率10 °C/min.

### 1.3 摩擦学性能测试

采用MFT-R4000高速往复球盘接触式摩擦磨损试验机对复合磷酸钙基脂样品进行试验,试验中使用AISI5200钢球,直径为5 mm,硬度为HV710.底盘为钢块,尺寸为 $\Phi 24 \text{ mm} \times 7.8 \text{ mm}$ ,硬度为HV600.在进行摩擦试验之前利用砂纸抛光钢块,测量钢块表面粗糙度为0.05  $\mu\text{m}$ .每次试验前用石油醚超声清洗钢块15 min,将适量的复合磷酸钙基润滑脂涂抹在上试钢球和下试钢块之间,平均摩擦系数由计算机自动保存,每种润滑脂润滑下的摩擦试验重复三次,取平均值为最终值.试验结束后用石油醚超声清洗钢块15 min,然后利用光学显微镜测量钢块上的磨痕宽度.试验载荷设置为50、75、100和125 N,试验频率为5 Hz,试验时间为30 min.摩擦试验结束后采用EVO-18型扫描电子显微镜和EDS分析表面主要元素和磨痕形貌.

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合磷酸钙基润滑脂的理化性能

表2为实验室制备的2种复合磷酸钙基润滑脂的理化性能参数.从表2中可看出两种基础脂均具有较高的滴点,能满足高温工况的使用要求.

表 2 复合磺酸钙基脂的理化性能参数  
Table 2 Typical physico-chemical property of calcium sulfonate complex greases

| Grease      | Dropping point/℃ | Penetration (1/4)/0.1 mm | Copper corrosion |
|-------------|------------------|--------------------------|------------------|
| PAO grease  | 280              | 75.5                     | 1a               |
| MACs grease | 308              | 80.2                     | 1a               |

2.2 热稳定性分析

图1为不同复合磺酸钙基润滑脂的TG和DTG曲线。由图1可见,所有的润滑脂在230~270 ℃之间存在

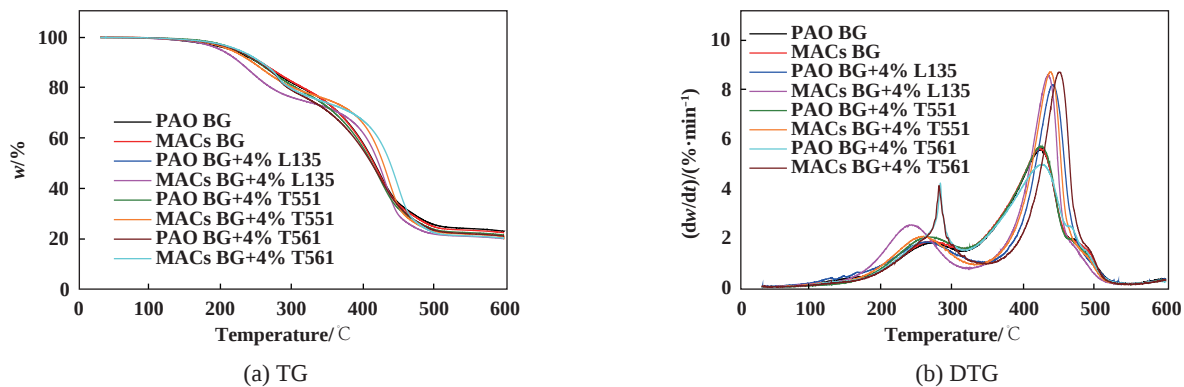


Fig. 1 TG and DTG curves of several calcium sulfonate complex grease  
图 1 复合磺酸钙脂的TG和DTG曲线

的热降解温度。

2.3 摩擦磨损性能

2.3.1 添加剂浓度对摩擦磨损性能的影响

图2为MACs复合磺酸钙基润滑脂和PAO复合磺酸钙基润滑脂分别添加T551、T561和L135后在不同添加剂浓度下的平均摩擦系数和磨斑宽度。从图2(a~b)可见,添加3%的T551和T561后,MACs复合磺酸钙基润滑脂的平均摩擦系数明显小于PAO复合磺酸钙基润滑脂的摩擦系数;当L135的质量分数为1%时,MACs复合磺酸钙基润滑脂的减摩性能最优。同时还发现当T551和T561的质量分数在2%以内时,两种润滑脂的平均摩擦系数大于基础脂的摩擦系数,其原因可能是T551和T561作为金属减活剂,前者(无硫、磷等活性元素)在低含量时形成的物理或化学吸附膜承载能力较低;而后者则在摩擦表面捕捉含硫等元素的极性分子,并在摩擦表面形成一层吸附膜,从而抑制含硫等极性分子与摩擦表面的接触,导致摩擦系数提高。

2.3.2 载荷对摩擦磨损性能的影响

根据图2的分析结果,分别选取含3%T551、3%T561和1%L135的MACs复合磺酸钙基润滑脂和PAO复合

轻微的失重,推测这个阶段为润滑脂中一些低沸点化合物的蒸发过程。与PAO复合磺酸钙基润滑脂基础脂的热失重过程相比,MACs复合磺酸钙基润滑脂基础脂开始降解的温度稍高,表明MACs制备的复合磺酸钙基润滑脂具有较好的热稳定性。此外,添加T551、T561和L135后,润滑脂的第二次分解温度提高,尤其是含4%T561的MACs复合磺酸钙基润滑脂的第二次热分解温度达到了398 ℃。分析认为可能是由于T561在润滑脂中的分布对润滑脂的热降解起到了阻碍的作用,影响了润滑脂内的热传导,提高了润滑脂

磺酸钙基润滑脂进行变载试验,试验结果如图3所示。从图3可见,在高载荷(125 N)作用下,MACs复合磺酸钙基润滑脂的摩擦系数和磨痕宽度明显小于PAO复合磺酸钙基润滑脂,特别是MACs+3%T561润滑脂的摩擦系数和磨痕宽度比PAO+3%T561润滑脂的分别下降约13.2%和12%。随着载荷的增加,摩擦接触点处的高热高压促进了摩擦化学反应,此时L135、T551和T561分子中的活性元素更易与钢摩擦副表面发生摩擦化学反应,形成一层低剪切的化学反应膜,起到了优异的减摩抗磨功效。同时也可看出MACs与T551和T561的感受性优于PAO,在摩擦副表面所生成的摩擦反应膜具有更高的承载能力。

2.4 表面分析结果及机理探讨

图4和图5示出了含1%L135、3%T551和3%T561的PAO和MACs复合磺酸钙基润滑脂在125 N载荷下摩擦磨损试验后的磨损表面形貌以及表面分布的主要化学元素。从图4(a~b)可见在PAO复合磺酸钙基润滑脂基础脂润滑下,磨损表面不仅出现明显的犁沟,还出现明显的材料黏着剥离与脱落现象,这说明材料的磨损机制为磨粒磨损与黏着磨损。相比之下在MACs

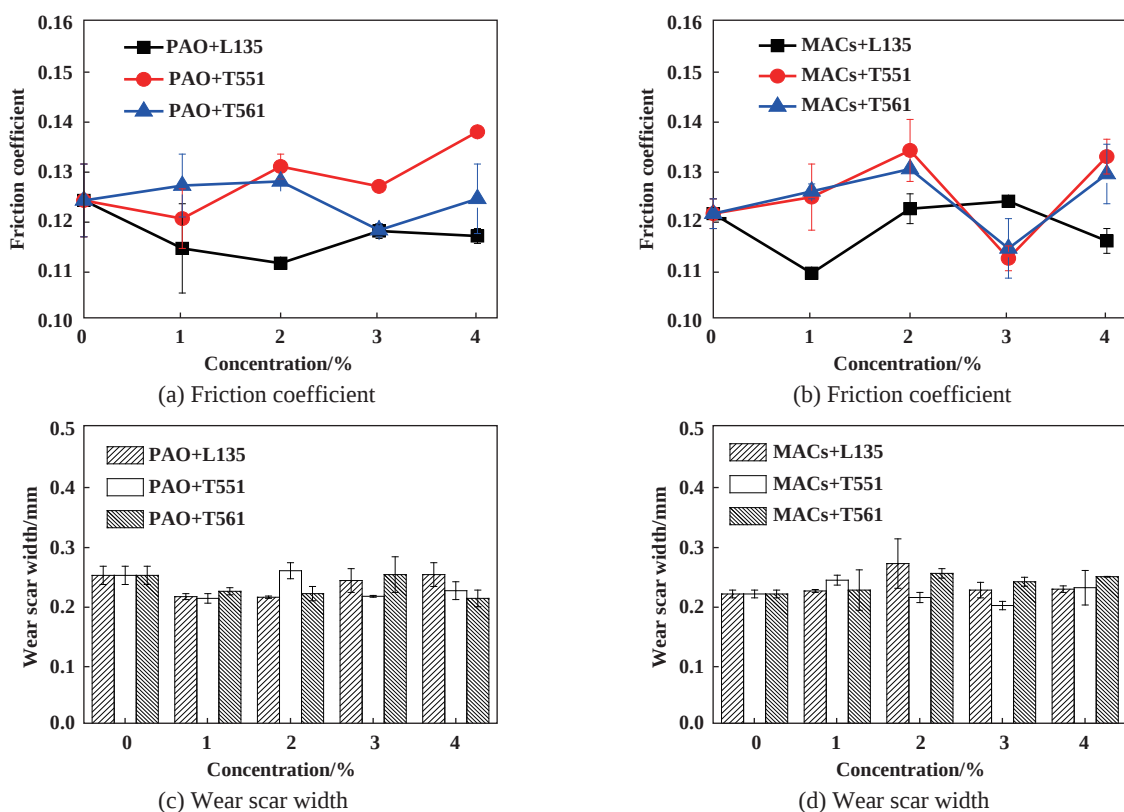


Fig. 2 Variation of the friction coefficient and the wear scar width with the increasing content of additives in calcium sulfonate complex greases

图2 复合磺酸钙基润滑脂中添加剂的添加量对摩擦系数和磨斑宽度的影响

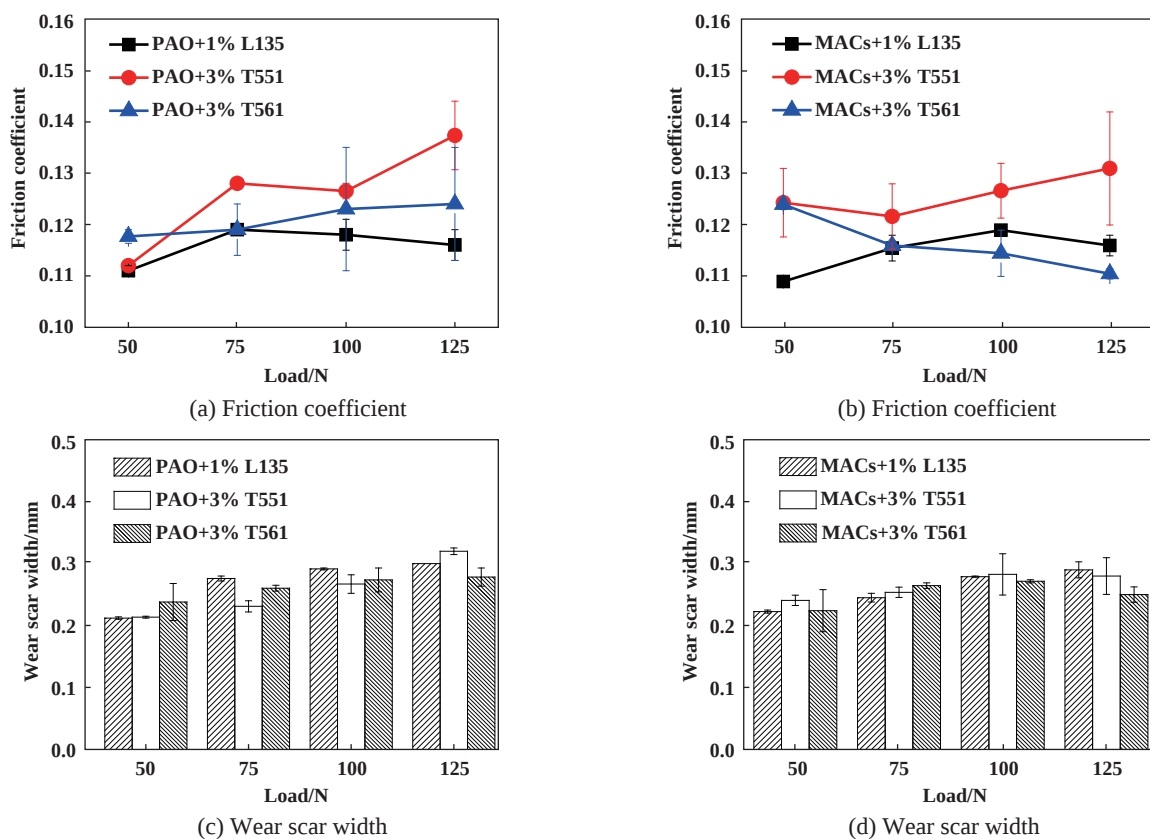
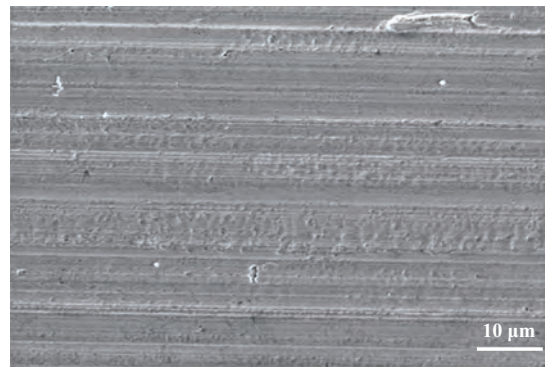


Fig. 3 Variation of the friction coefficient and the wear scar width with the increasing load

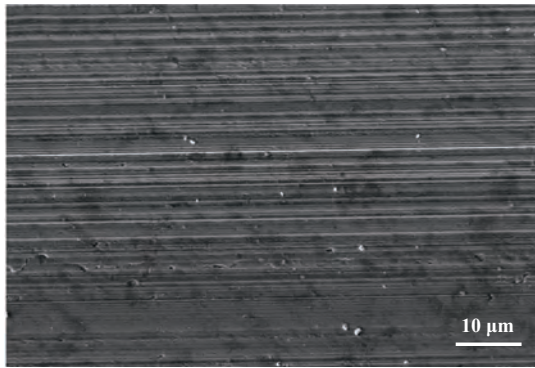
图3 载荷对摩擦系数和磨斑宽度的影响



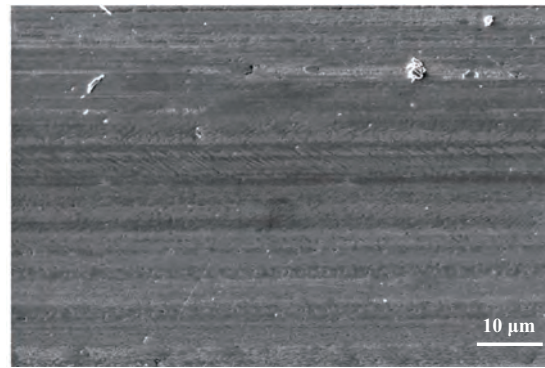
(a) PAO BG



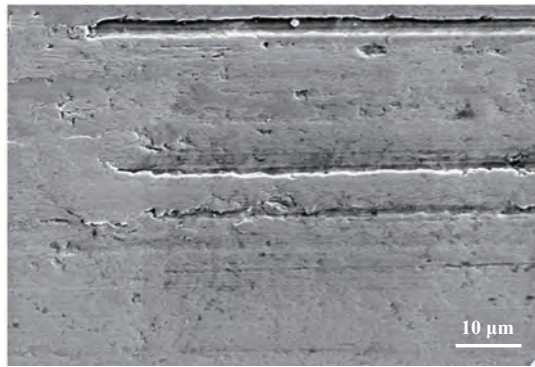
(b) MACs BG



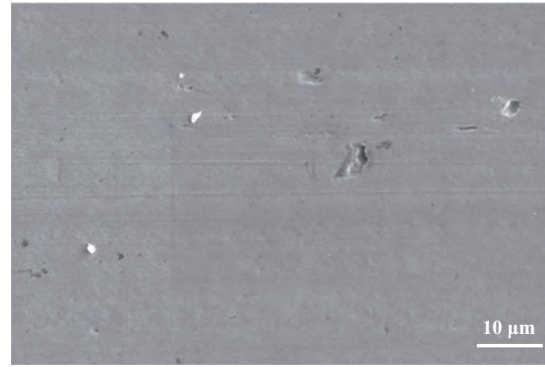
(c) PAO BG+1%L135



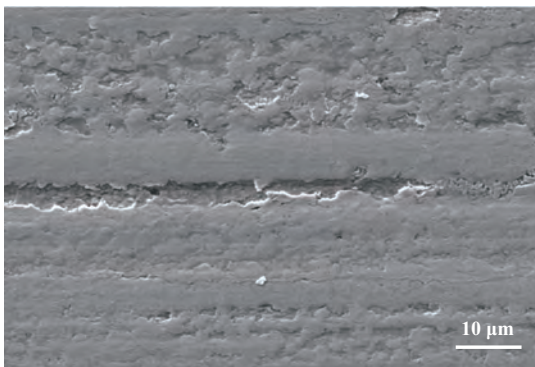
(d) MACs BG+1%L135



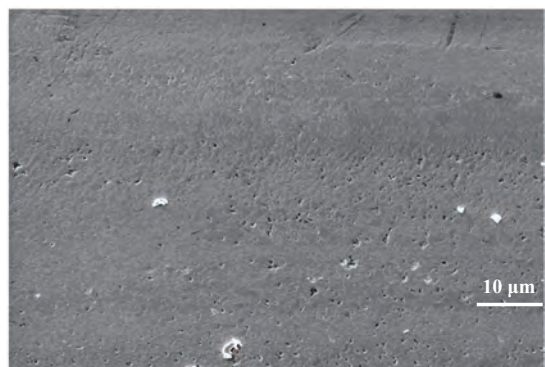
(e) PAO BG+3%T551



(f) MACs BG+3%T551



(g) PAO BG+3%T561



(h) MACs BG+3%T561

Fig. 4 The morphologies of worn surfaces with different greases lubricated

图 4 不同润滑脂润滑下磨斑表面形貌

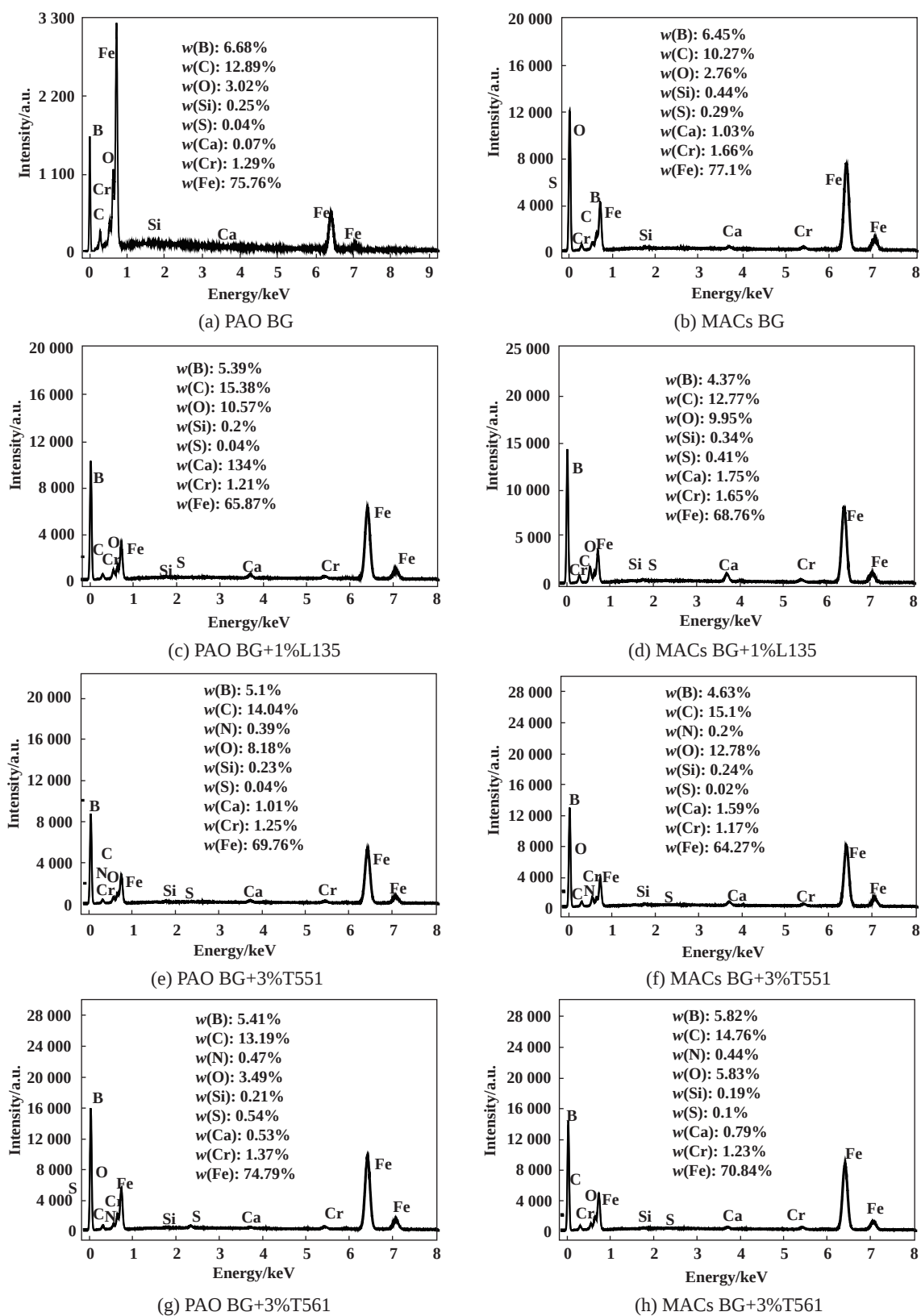


Fig. 5 The elements of worn surfaces with different greases lubricated

图5 不同润滑脂润滑下磨斑表面元素

复合磺酸钙基润滑脂基础脂润滑下的磨损表面损伤程度较小, 研究表明MACs借助分子内存在多烷基取

代的环戊烷五元环, 从而吸附在金属表面, 随着载荷的增大, 具有活性的新鲜金属表面激发出外逸电子,

出现瞬间高温高压,导致MACs分子链的化学键断裂,在化学键断裂生成小分子物质的同时,分子链上还会形成一些活性自由基,而这些活性基团则可以引发分子链间的交联反应或两个活性自由基之间发生双基终止反应等,进而导致MACs分子量增大,此外,MACs在摩擦过程中能够借助于吸附膜和摩擦聚合物膜保护材料表面<sup>[18-19]</sup>。从图4(e~f)可以看出,MACs+3%T551润滑脂滑下的磨损表面比PAO+3%T551润滑脂滑下的磨损表面光滑平整,根据图5(e~f)能谱分析的结果可知T551在摩擦过程中与金属表面发生摩擦化学反应,在磨损表面生成一层化学反应膜阻止摩擦副直接接触,从而起到减摩抗磨的功效。从图4(g~h)可见PAO+3%T561润滑脂滑下的磨损表面出现材料被撕裂、剥离的痕迹,相比之下MACs+3%T561润滑脂滑下的磨损表面更为光滑平整,结合图5(g~h)的能谱分析结果可见T561的减摩抗磨性能可归结为其在钢摩擦副表面发生了物理吸附及摩擦化学反应,生成了一层由硫化物、铁氧化物等组成的化学反应膜,阻止了摩擦副之间的相互接触。总体而言,相比PAO复合磺酸钙基润滑脂,MACs复合磺酸钙基润滑脂在相同润滑条件下的磨损相对轻微。

### 3 结论

a. 两种基础脂均具有较高的滴点,MACs制备的复合磺酸钙基润滑脂具有更好的热稳定性能,同时T551、T561和L135的加入能进一步提高了MACs复合磺酸钙基润滑脂二次分解温度。

b. MACs为基础油制备的复合磺酸钙基润滑脂系列其减摩和抗磨性能不低于以PAO为基础油制备的复合磺酸钙基润滑脂系列。

c. MACs复合磺酸钙基润滑脂滑下的磨损表面比PAO磺酸钙基润滑脂的更为光滑平整,归结为,一方面MACs在摩擦副表面形成较为牢固的物理吸附膜;另一方面,添加剂在磨损表面发生摩擦化学反应,生成的含S、N和Fe等化合物组成的边界润滑膜对金属表面起到减摩抗磨的保护作用。

### 参考文献

- [1] Muir R J. High performance calcium sulfonate complex lubricating grease[J]. NLGI Spokesman, 1988, 52(4): 140-146.
- [2] Wen Z Z, Xia Y Q, Feng X. Tribological properties of the overbased calcium sulfonate complex grease[J]. Applied Mechanics and Material, 2012, 130-134: 891-894.
- [3] Giasson S, Espinat D, Palermo T. Study of microstructural

transformation of overbased calcium sulphonates during friction[J]. Lubrication Science, 1993, 5(2): 91-111. doi: 10.1002/(ISSN)1557-6833.

- [4] Kimura Y, Takemura, Kunio, et al. Study of synthetic oil based calcium sulfonate complex greases[J]. NLGI Spokesman, 2006, 70(9): 20-26.
- [5] Wen Zhenzhong, Xia Yanqiu, Feng Xin, et al. Preparation and tribological properties of the overbased calcium sulfonate-titanium complex grease[J]. Tribology, 2013, 33(3): 209-214 (in Chinese) [闻振中, 夏延秋, 冯欣, 等. 高碱值复合磺酸钙-钛基脂的制备及其摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(3): 209-214]. doi: 10.16078/j.tribology.2013.03.010.
- [6] Wen Zhenzhong, Xia Yanqiu, Liu Zhilu. Tribological behavior and mechanism of overbased complex calcium sulfonate grease[J]. ACTA Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2013, 29(1): 151-156 (in Chinese) [闻振中, 夏延秋, 刘志鲁. 碱性复合磺酸钙基脂的摩擦学性能及机理[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(1): 151-156].
- [7] Mao Daheng, Zhou Ming, Shi Chen. Effect of base oil on properties of composite calcium sulfonate/titanium grease[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2013, 44(11): 81-85 (in Chinese) [毛大恒, 周明, 石琛. 基础油对复合磺酸钙基/钛基润滑脂性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2013, 44(11): 81-85]. doi: 10.3969/j.issn.1005-2399.2013.11.016.
- [8] Leong J Y, Satyanarayana N, Sinha S K. A tribological study of multiply-alkylated cyclopentanes and perfluoropolyether lubricants for application to Si-MEMS devices[J]. Tribology Letters, 2013, 50(2): 195-206. doi: 10.1007/s11249-013-0112-3.
- [9] Fan X, Wang L, Li W, et al. Improving tribological properties of multialkylated cyclopentanes under simulated space environment: Two feasible approaches[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(26): 14359-14368.
- [10] Wang Y, Wang L, Mo Y, et al. Fabrication and tribological behavior of patterned multiply-alkylated cyclopentanes (MACs)-octadecyltrichlorosilane (OTS) dual-component film by a soft lithographic approach[J]. Tribology Letters, 2011, 41(1): 163-170. doi: 10.1007/s11249-010-9697-y.
- [11] Dube M J, Bollea D, Jr W R J, et al. A new synthetic hydrocarbon liquid lubricant for space applications[J]. Tribology Letters, 2003, 15(1): 3-8. doi: 10.1023/A:1023470420857.
- [12] Gao Ping, Peng Li, Liu Weimin. Tribological behavior and action mechanism of several multiply-alkylated cyclopentanes as lubricants of a steel/steel system[J]. Tribology, 2011, 31(6): 546-550 (in Chinese) [高平, 彭立, 刘维民. 多烷基环戊烷对钢/钢摩擦副的润滑性能研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 546-550]. doi: 10.16078/j.tribology.2011.06.008.
- [13] Gao Ping, Sun Xiaojun, Peng Li, et al. Effects of low earth orbit atomic oxygen on vacuum tribological properties of multiply-alkylated cyclopentanes bearing with different length of branches[J].

- Tribology, 2012, 32(5): 428–434 (in Chinese) [高平, 孙晓军, 彭立, 等. 低轨道原子氧对2种侧链结构多烷基环戊烷真空摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2012, 32(5): 428–434].
- [14] Ma Jianqi. Preparation, characterization and tribological performance of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles as an additive to multiply-alkylated cyclopentanes (MACs)[J]. Tribology, 2010, 30(4): 379–384 (in Chinese) [马剑琪.  $\text{ZrO}_2$ 纳米微粒的制备、表征及作为MACs添加剂的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(4): 379–384]. doi: [10.16078/j.tribology.2010.04.006](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2010.04.006).
- [15] Wan Tao, Qian Hui, Xu Song, et al. Study on the inhibition of copper corrosion with metal passivator T551 in transformer oil[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, 43(11): 69–72 (in Chinese) [万涛, 钱晖, 徐松, 等. T551金属减活剂对变压器油中铜腐蚀抑制作用研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, 43(11): 69–72]. doi: [10.3969/j.issn.1005-2399.2012.11.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1005-2399.2012.11.016).
- [16] Fouda A S, Heikal F E, Radwan M S. Role of some thiadiazole derivatives as inhibitors for the corrosion of C-steel in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2009, 39(3): 391–402. doi: [10.1007/s10800-008-9684-2](https://doi.org/10.1007/s10800-008-9684-2).
- [17] Xie Long, Cheng Xingguo, Zhou Yuan. Study on oxidation stability of compound sulfonate calcium based grease by antioxidants by differential scanning calorimetry[J]. Journal of Analytical Science, 2012, 28(3): 397–400 (in Chinese) [谢龙, 程型国, 周圆. 抗氧化剂对复合磺酸钙基润滑脂氧化安定性的高压差示扫描量热法研究[J]. 分析科学学报, 2012, 28(3): 397–400].
- [18] Wang Ying, Wang Liping, Xue Qunji. Preparation and tribological properties of multiply-alkylated cyclopentane/(3-aminopropyl) triethoxysilane double-layer film on silicon[J]. Tribology, 2010, 30(5): 437–442 (in Chinese) [王莹, 王立平, 薛群基. 多烷基环戊烷/有机硅烷双层膜的制备及摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(5): 437–442]. doi: [10.16078/j.tribology.2010.05.008](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2010.05.008).
- [19] Zhang Songwei, Hu Litian, Wang Haizhong, et al. Tribological behaviors of several synthetic hydrocarbons in vacuum[J]. Tribology, 2011, 31(6): 569–574 (in Chinese) [张松伟, 胡丽天, 王海忠, 等. 几种合成碳氢油的真空摩擦磨损行为研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 569–574]. doi: [10.16078/j.tribology.2011.06.010](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2011.06.010).