

蒙脱石/二烷基二硫代磷酸钼复合润滑油添加剂的摩擦学性能

康向南¹, 钟升旭¹, 丁 锐¹, 马 军¹, 李 梁², 朱玉芹²

(1. 国家能源集团宁夏煤业公司枣泉煤矿, 宁夏 灵武 750409; 2. 中煤科工机器人科技有限公司, 广东 深圳 518052)

摘 要: 添加剂是改善润滑油性能的重要手段, 对蒙脱石(MMT)和有机钼复合润滑油添加剂的减摩抗磨性能进行了研究, 期望取得较单一添加剂更优异的润滑效果, 提高机械设备在恶劣工况下的运行稳定性和安全性。研究结果表明: 有机钼中的二烷基二硫代磷酸钼(MoDDP)和 MMT 作为单一润滑油添加剂均表现出较好的润滑性能, 随着 MMT 和 MoDDP 添加质量分数的增加, 摩擦系数和磨斑直径呈现先降低后升高的趋势, MMT 和 MoDDP 的最佳添加质量分数分别为 3.0% 和 1.5%。与基础油相比, 1.5% MoDDP 可分别降低 41.0% 的摩擦系数和 48.9% 的磨斑直径, 3.0% MMT 可分别降低 40.6% 的摩擦系数和 48.2% 的磨斑直径。与单一添加剂 MMT、MoDDP 相比, 3.0% MMT/1.5% MoDDP 复合添加剂可进一步改善润滑油的减摩抗磨性能, 相较于基础油, 可分别降低 56.3% 的摩擦系数和 52.3% 的磨斑直径。MMT 和 MoDDP 具有优良的润滑性能和协同作用, 润滑过程中能生成 MoS_2 、 MoO_2 、 FeS_2 、 Fe_2O_3 化学反应膜和 SiO_2 物理吸附膜, 能够有效地降低摩擦、减少磨损。

关键词: 蒙脱石; 二烷基二硫代磷酸钼; 复合润滑油添加剂; 减摩抗磨

中图分类号: TH117.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0170-10

网络出版时间: 2023-11-17



向润滑油中添加性能优良的添加剂是改善润滑油性能, 减少摩擦、磨损, 延长机械使用寿命的主要手段^[1-2]。天然层状硅酸盐矿物在自然界分布极广, 主要包括高岭石、蛇纹石、蒙脱石、滑石、绿泥石、云母和蛭石等, 是一种环保型润滑油添加剂, 该类添加剂对环境对人体无害, 具有热稳定性好、成本低廉、功能全面的优点^[3-4]。层状硅酸盐矿物的减摩耐磨作用的发现源于地质勘探, 前苏联在深井钻探过程中发现在钻探到某一地层时, 钻头的磨损非常小, 研究发现这一地层的矿石含有硅酸盐矿物, 引起了人们的极大兴趣^[5]。后续研究发现, 硅酸盐矿物中的蛇纹石作为润滑油添加剂时, 在润滑过程中能形成低粗糙度、高硬度的摩擦反应膜, 可以有效降低摩擦副的摩擦阻力和磨损^[6-8]。此外, 坡缕石、高岭土等作为润滑油添加剂也可以在机械零件表面上生成保护膜层, 均展现出优异的减摩抗磨作用^[9-12]。

蒙脱石(MMT)是一种薄层结构的硅酸盐矿物物质, 现有研究显示 MMT 作为润滑油添加剂也展现出优异的减摩效果。朱文祥等^[13]和曹阳等^[14]的研究表明: 与基础油相比较, 润滑油添加 MMT 粒子

后, 其平均摩擦系数分别下降 48.8% 和 21.6%。聂华伟等^[15]将 MMT 与 Cu 共混, 研究结果显示, 与基础油相比, 复合润滑油添加剂可降低 52.0% 的平均摩擦系数, 磨损质量可减少 55.0%。

有机钼类物质作为常用的润滑油添加剂, 具有优异的抗氧化性, 在压力、温度等条件达到要求时会发生分解, 进而发生化学反应, 可以生成含钼元素的保护膜, 防止表面发生氧化反应提高润滑油的摩擦学性能^[16-18]。常见的钼型润滑剂有二烷基二硫代磷酸钼(MoDDP, $\text{C}_{28}\text{H}_{60}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}_4\text{Mo}$)和二烷基二硫代氨基甲酸钼(MoDTC, $\text{C}_{34}\text{H}_{72}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_6$), 它们能够均匀地稳定分散在润滑油中, 具有良好的改善润滑性能。目前还出现了新型的钼胺络合物(RS-568), 不含有 S 和 P, 是一种更加环保的钼型添加剂。这 3 种有机钼均具有良好的减缓氧化性能, 且都具有较高的钼含量, 能降低摩擦副表面摩擦磨损, 与常规的极压抗磨剂具有良好的协同作用^[19-21]。

综上, 层状硅酸盐矿物物质对环境无污染, 价格低廉, 具有良好的减摩抗磨效果, 有机钼类润滑油添加剂具有优异的抗氧化性。因此, 本工

收稿日期: 2023-07-01。 修订日期: 2023-08-10。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4703602)。

第一作者: 康向南(1987—), 男, 工程师

通信作者: 朱玉芹(1988—), 女, 副研究员。

Received date: 2023-07-01. Revised date: 2023-08-10.

First author: KANG Xiangnan (1987—), male, Engineer.

E-mail: kangxiang_nan@126.com

Correspondent author: ZHU Yuqin (1988—), female, Associate Professor.

E-mail: cz610179@163.com

作拟将有机钼和 MMT 复合, 研究其作为润滑油添加剂的协同减摩抗磨效果和机理, 期望制备出较单一添加剂具有更优异润滑效果的复合添加剂, 进一步提升机械设备在恶劣工况下的运行稳定性和安全性。

1 实验

1.1 有机钼性能参数及油样制备

对 MoDDP、MoDTC 以及 RS-568 3 种钼型润滑剂的润滑性能进行评价分析, 确定复合润滑油添

加剂中有机钼的种类及最佳配比, 其中, MoDDP 和 MoDTC 购自润英联(上海)添加剂有限公司, RS-568 购自广州锐圣研化工科技有限公司, 3 种有机钼添加剂的性能参数如表 1 所示。基础油选用液体石蜡油, 购自阿拉丁试剂公司。具体试验流程为: 将 3 种有机钼定量加入基础油中, 经深圳语盟 YM-100S 型超声波清洗器超声分散 30 min, 分别制备质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的 3 种系列的有机钼润滑油试样, 开展不同浓度的 3 种钼型添加剂润滑油的摩擦磨损试验。

表 1 3 种有机钼的性能参数

Table 1 Performance parameters of three kinds of organic molybdenum

Material	w(Mo)/%	w(S)/%	w(P)/%	w(N)/%	Flash point/℃	w(Moisture)/%	w(Impurity)/%	Density/(g·cm ⁻³)	Oil soluble
MoDDP	10.0	9.0	3.0	0	150	0.05	0.06	1.00	Soluble
MoDTC	9.5	10.0	0	5.0	150	0.10	0.15	1.10	Soluble
RS-568	6.2	0	0	2.1	160	0	0.50	0.95	Soluble

MoDDP is C₂₈H₆₀O₄P₂S₄Mo; MoDTC is C₃₄H₇₂Mo₂N₂O₂S₆; w is mass fraction.

1.2 MMT 性能表征及油样制备

MMT ((Na,Ca)0.33(Al,Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O), 购自富华纳米材料有限公司, 尺寸大约为 6~13 μm。干燥后 MMT 颗粒中 10% 颗粒的粒径小于 2 μm, 50% 的颗粒粒径小于 6 μm, 90% 的颗粒粒径小于 13 μm。MMT 的主要化学成分如表 2 所示, 属单斜晶系, 二八面体型结构, 是一种含结晶水的层状铝硅酸盐, 晶体是由上下硅氧四面体, 中间铝氧八面体组成的 2:1 型三层结构。

表 2 MMT 化学组成成分

Table 2 Chemical composition of MMT ((Na,Ca)0.33(Al,Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Others
69.44	11.96	7.62	2.56	1.58	6.84

采用 D8 Advance 的 X 射线衍射仪(XRD, 布鲁克公司, 德国)对 MMT 进行了物相分析, 图 1 为 MMT 的 XRD 谱。经与 JCPDS 数据库谱对比分析, 所使用的 MMT 符合 MMT 的衍射峰。

将 MMT 定量加入基础油, 制备出质量分数为 1.0%、2.0%、3.0%、4.0%、5.0% 的油样, 混合后经超声波清洗器超声分散 30 min, 得到分散均匀的悬浮液。为了提高纳米 MMT 在基础油中的分散稳定性, 加入有机改性剂 2M2HT, 购自阿拉丁试剂公司, 在 60 ℃加热中利用上海尚仪 SN-MS1 型磁性搅拌器进行搅拌, 再超声震荡 1 h, 对油样进行改性, MMT 中的改性剂含量为 125 mg/100 g, 含水量<2% (质量分数)。

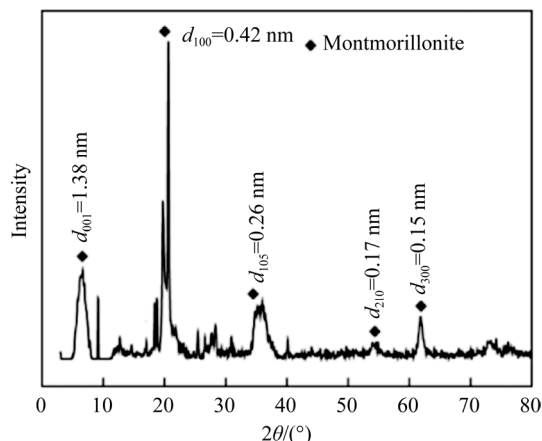


图 1 MMT 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of MMT

1.3 复合润滑油添加剂油样制备

基于摩擦试验结果, MMT 和 MoDDP 作为单一添加剂使用时, 添加质量分数分别为 3.0%和 1.5% 的润滑性能最优。因此参照该比例, 制备出 3.0%MMT/1.5%MoDDP 复合润滑油添加剂, 制备流程为: 将 MoDDP 和 MMT 分别与基础油混合, 制备出质量分数为 1.5%MoDDP 油样以及 3.0%MMT 油样, 将 1.5%的 MoDDP 滴定于 3.0%的 MMT 润滑油样中, 在 40 ℃中利用超声波分散 30 min, 分散后制得 3.0%MMT/1.5%MoDDP 的复合添加剂润滑油。

1.4 摩擦试验

摩擦试验在四球试验机上(济南恒旭试验机技术有限公司, 山东)进行。首先, 对含不同浓度的 MMT 及有机钼添加剂的油样进行摩擦试验, 确定 2 种添加剂润滑性能最优时的添加质量分数; 然后,

开展复合添加剂润滑油的摩擦磨损试验。依据国家标准 GB/T 3142—2019 和 NB/SH/T 0189—2017, 四球试验参数如下: 转速 1200 r/min, 加载力 147 N, 试验温度 75 °C, 试验时间 60 min, 采用直径 12.7 mm 的 GCr15 钢球。每组试验重复 5 次, 处理数据时去掉 1 个最大值和个最小值, 保留中间 3 组数据求均值, 并计算标准差。

2 结果与讨论

2.1 不同有机钼添加剂的摩擦学性能

MoDDP、MoDTC 和 RS-568 3 种有机钼在不同质量分数时的摩擦系数与磨斑直径的变化如图 2 所示。图 2 中横坐标的 0 点代表基础油的摩擦系数和

磨损量。结果显示, 3 种有机钼中, RS-568 的减摩性能最差, 除了 1.0% (质量分数) RS-568, 其他成分的摩擦系数比基础油都高, 其原因是 RS-568 的黏度相对偏高, 添加量过大会导致摩擦力矩增大进而摩擦系数增加。1.5%MoDDP 的减摩效果最好, 与基础油相比可降低 41.0% 的摩擦系数。从图 2b 可见, 相对于基础油, 3 种有机钼都能够有效降低磨斑直径, 其中 MoDDP 的抗磨效果最好, 相对于基础油 MoDDP 降低了 48.9% 的磨斑直径。

为了对不同有机钼润滑油添加剂的抗磨效果进一步分析, 分别对添加质量分数为 1.5% 的 MoDTC、RS-568、MoDDP 的润滑条件下的钢球表面磨损形貌进行拍摄和测量, 如图 3 所示。结果显示, MoDTC

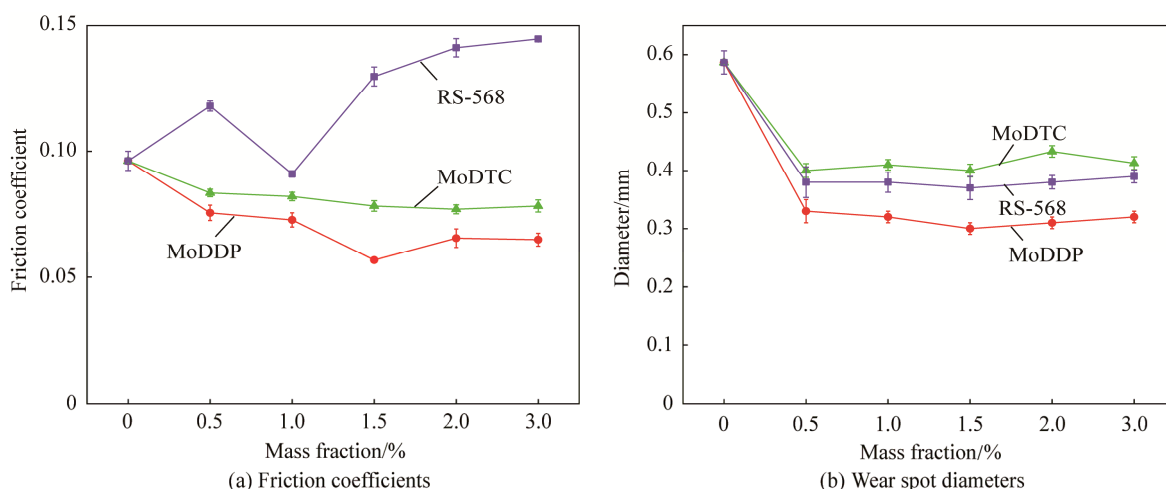


图 2 基础油及 MoDDP、MoDTC 和 RS-568 在添加质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、3.0% 的摩擦系数与磨斑直径结果
Fig. 2 Friction coefficients and wear spot diameters of base oil and, MoDDP, MoDTC and RS-568 with mass fractions of 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 3.0%

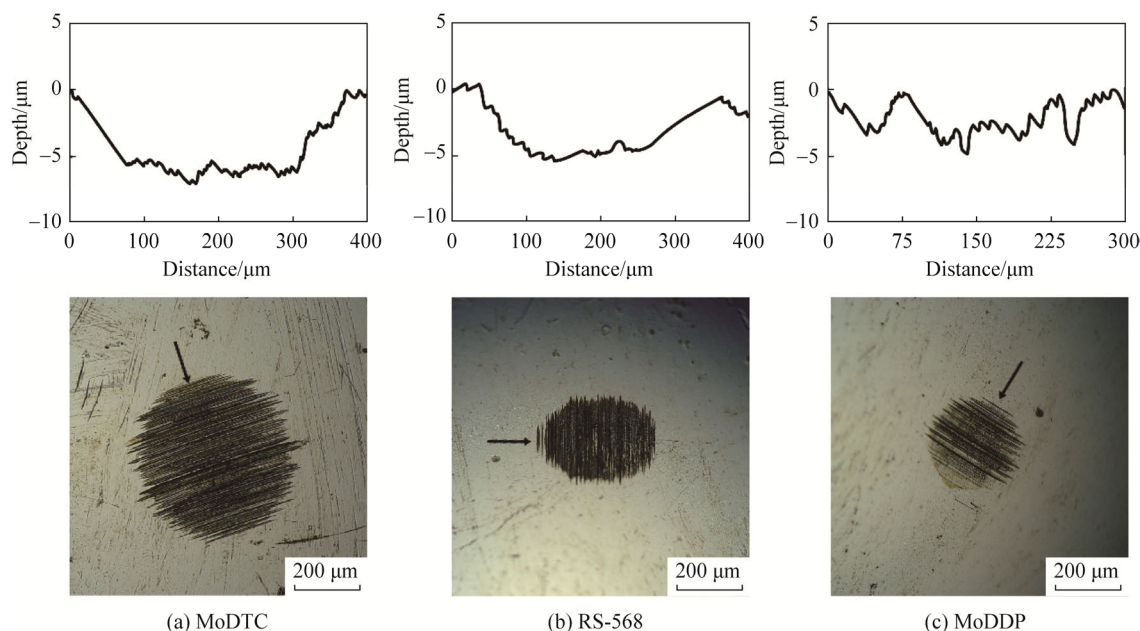


图 3 钢球在添加 1.5% 的有机钼复合润滑油润滑下磨斑形貌和轮廓曲线
Fig. 3 Morphology and contour curves of steel balls lubricated by oil added with 1.5% organic molybdenum

的磨斑直径相对较大, 磨斑与未摩擦区域分界线清晰, 其表面沟痕较深, 最深处大于 $5\text{ }\mu\text{m}$, 因此 MoDTC 抗磨性最差。MoDDP 的磨斑直径最小为 0.3 mm , 摩擦区域与未摩擦区域分界处模糊, 且表面轮廓曲线波动幅值小, 磨痕较浅。因此选择 1.5% 质量分数的 MoDDP 作为钼型润滑油添加剂并与 MMT 复合制备复合添加剂润滑油。

2.2 添加不同质量分数 MMT 润滑油的摩擦学性能

添加不同质量分数 MMT 润滑油的摩擦系数与磨斑直径的变化如图 4 所示。图 4 中横坐标的 0 点代表基础油的摩擦系数和磨损量。结果显示, 加入

不同质量分数的 MMT 后, 与基础油相比, 摩擦系数和磨斑直径都有显著降低, 随着 MMT 质量分数的增大, 摩擦系数和磨斑直径先下降后增大, MMT 为 3.0% 时的减摩抗磨效果最好, 与基础油相比摩擦系数和磨斑直径分别降低 40.6% 和 48.2%。

图 5 为基础油和含不同质量分数 MMT 润滑油的钢球磨斑形貌和轮廓曲线。结果显示, 基础油磨斑表面轮廓曲线深度最大, 可达 $10\text{ }\mu\text{m}$ 。随着 MMT 质量分数升高, 表面磨痕深度也逐渐减小。当 MMT 颗粒的质量分数为 3.0% 时, 平均磨痕深度最小, 磨斑表面整体相对光滑。

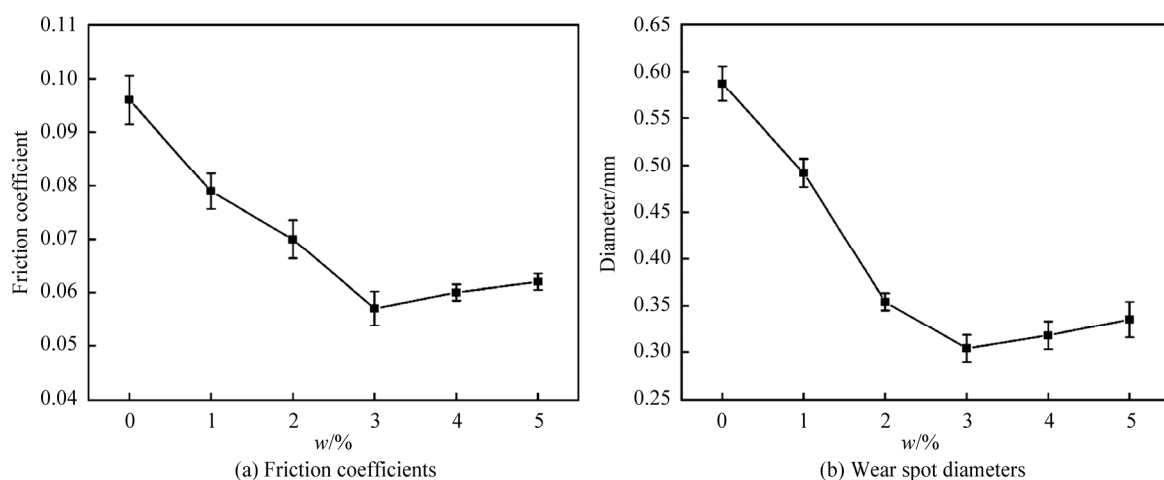


图 4 不同浓度 MMT 油样的摩擦系数和磨斑直径结果

Fig. 4 Average friction coefficients and wear spot diameters of different concentrations of MMT oil samples

2.3 MMT/MoDDP 复合添加剂的摩擦学性能

进一步利用四球试验机对 3.0% MMT/1.5% MoDDP 复合添加剂油样进行了摩擦磨损试验, 单一最优添加质量分数的 MMT 和 MoDDP、两者复合油样的典型摩擦系数曲线如图 6a 所示。结果显示, 3.0% MMT/1.5% MoDDP 复合添加剂油样的摩擦系数曲线最为稳定, 平均摩擦系数最小, 为 0.042, 与基础油的平均摩擦系数相比, 下降了 56.3%, 与 3.0%MMT 添加剂油样相比, 下降幅度为 26.3%, 与 1.5%MoDDP 相比, 下降幅度为 26.6%, 表明复合添加剂油样的减摩效果优于单一添加剂。

为了对复合添加剂油样的抗磨效果进一步分析, 对钢球表面磨损形貌进行拍摄和测量, 磨斑直径结果如图 6b 所示。结果显示, 复合添加剂油样的磨斑直径为 0.28 mm , 与基础油相比, 下降幅度为 52.3%, 与单一 3.0%MMT 油样相比, 下降幅度为

7.9%, 与单一 1.5% MoDDP 油样相比, 下降幅度为 6.6%。单一最优添加成分的 MMT 和 MoDDP、两者复合油样的磨斑形貌和表面轮廓曲线数据如图 7 所示, 结果显示, 与单一润滑油添加剂相比, 复合添加剂润滑油的磨痕浅、直径小, 表面轮廓曲线波动幅值小, 表明复合添加剂润滑油的抗磨效果优于单一添加剂。

2.4 MMT/MoDDP 复合添加剂的减摩抗磨机理

为探究 MMT/MoDDP 复合润滑油的减摩抗磨机理, 采用能谱仪(EDS)对钢球磨损区域和未磨损区域的表面元素进行面扫分析, 如表 3 所示。结果显示, 磨斑表面区域 Fe 元素的含量明显减少, O、Mo、S 和 P 元素增多, 出现 Si、Al 层状硅酸盐特征元素, 结果显示磨斑上除了生成铁的氧化物外, 还可能产生了 Mo、S、P 和 O 等元素组成的吸附膜。

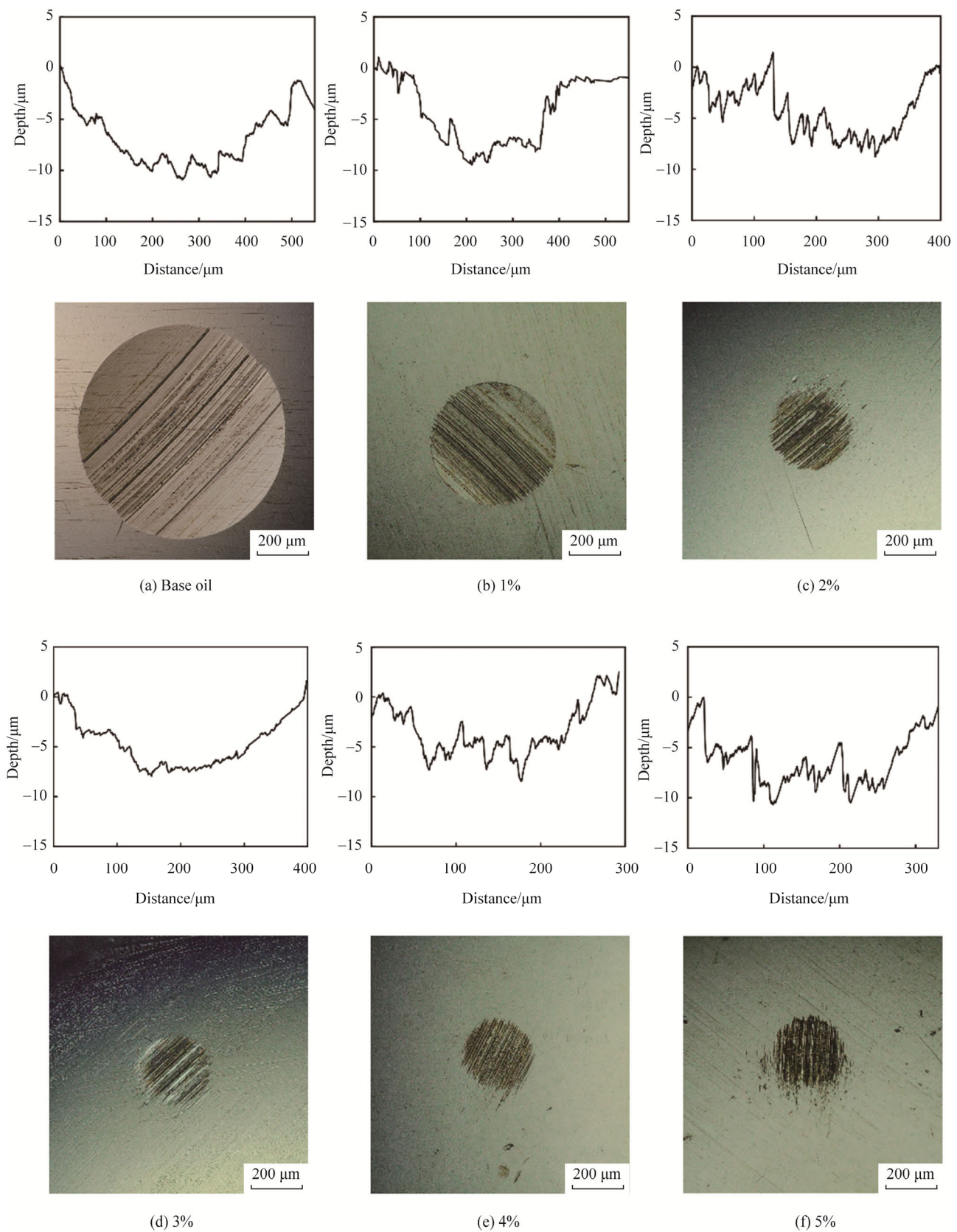


图5 添加不同质量分数 MMT 的钢球磨斑形貌和垂直于磨痕方向的表面深度轮廓曲线

Fig. 5 Surface morphology and profile curves of wear spots on steel balls lubricated by oil with the addition of different mass fraction of MMT

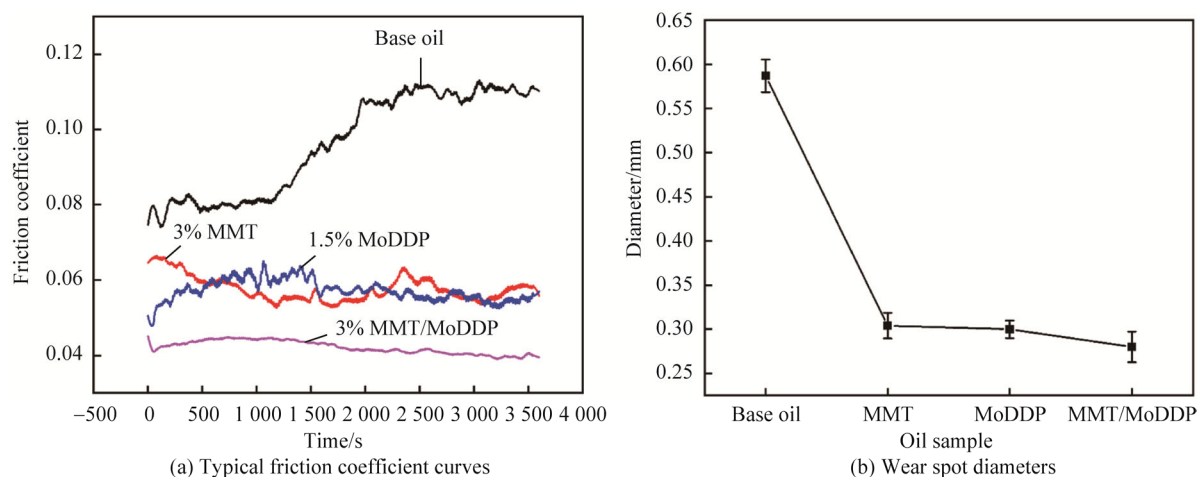


图 6 单一及复合添加剂润滑油的典型摩擦系数曲线和磨斑直径变化曲线

Fig. 6 Typical friction coefficient curves and wear spot diameter variation curves for single and composite additive lubricants

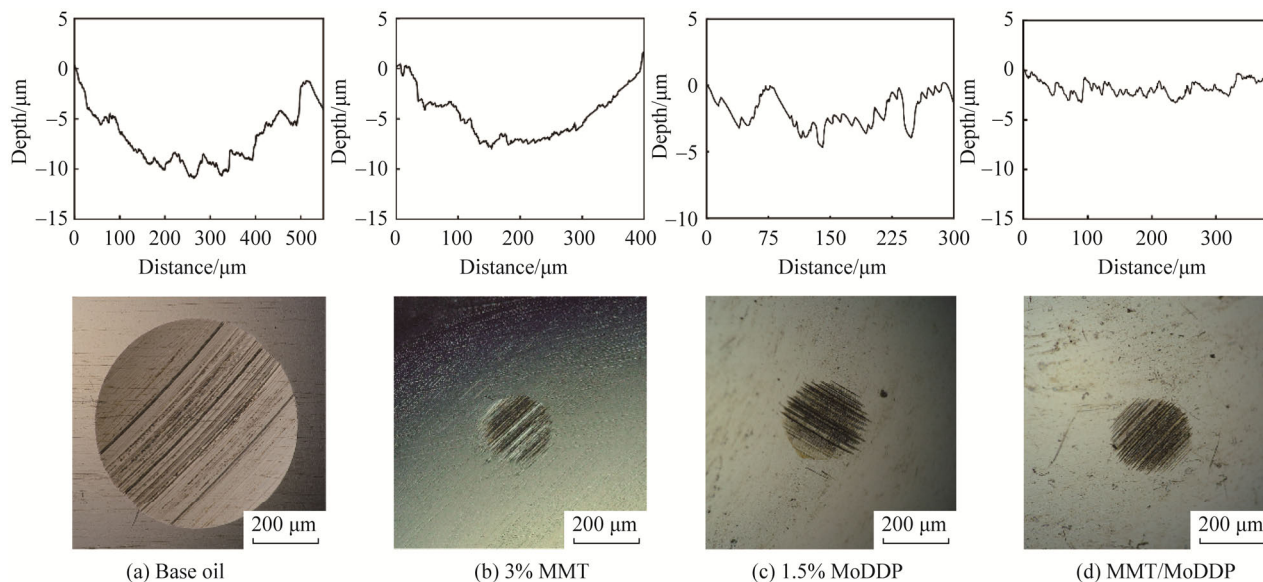


图 7 润滑油添加剂的磨斑形貌及表面轮廓曲线

Fig. 7 Wear spot morphology and surface profile of additive lubricants

表 3 能谱分析磨损和未磨损区域的元素成分

Table 3 Elemental composition for worn and unworn areas by energy spectra (EDS)

Area	w/%						
	O	S	P	Mo	Fe	Si	Al
Wear area	9.7	0.3	0.1	2.2	78.7	1.4	0.1
Unworn area	1.2			0.5	96.0		

为进一步探究钢球磨斑上表面吸附膜和反应膜的组成,揭示 MMT/MoDDP 复合润滑油添加剂的减摩抗磨原理,采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 赛默飞世尔科技中国有限公司,美国)对钢球磨斑上的元素进行了 XPS 检测,根据结合能判断其化合状态,结果如图 8 所示。根据 XPS 谱对磨斑表

面进行分析,磨斑表面在结合能为 711.9 eV 处出现 Fe 2p 的特征峰,结合 O 1s 在 531.1 eV 处出现的吸收峰,证明存在 Fe—O 吸收峰,因此推断在磨斑表面生成铁的氧化物 Fe_2O_3 ;根据 Fe 2p 在 710.7 eV 处的吸收峰结合 S 2p 在 161.7 eV 处的特征峰可以推断生成了 FeS_2 ; Mo 3d 出现特征峰时的结合能为 229.13 eV, S 2p 在 169.8 eV 处出现最大吸收峰,根据二者的结合能判断磨斑表面生成了 MoS_2 ; Mo 3d 在 232.69 eV 处出现特征峰,结合 O 1s 在 530.5 eV 处出现的吸收峰,推断产生了钼的氧化物 MoO_2 ;在结合能 102.5 eV 处出现 Si 2p 的特征峰,结合 O 1s 在 532.5 eV 处出现的吸收峰,推断可能是 MMT 与钢球摩擦时产生了物理沉积膜 SiO_2 。

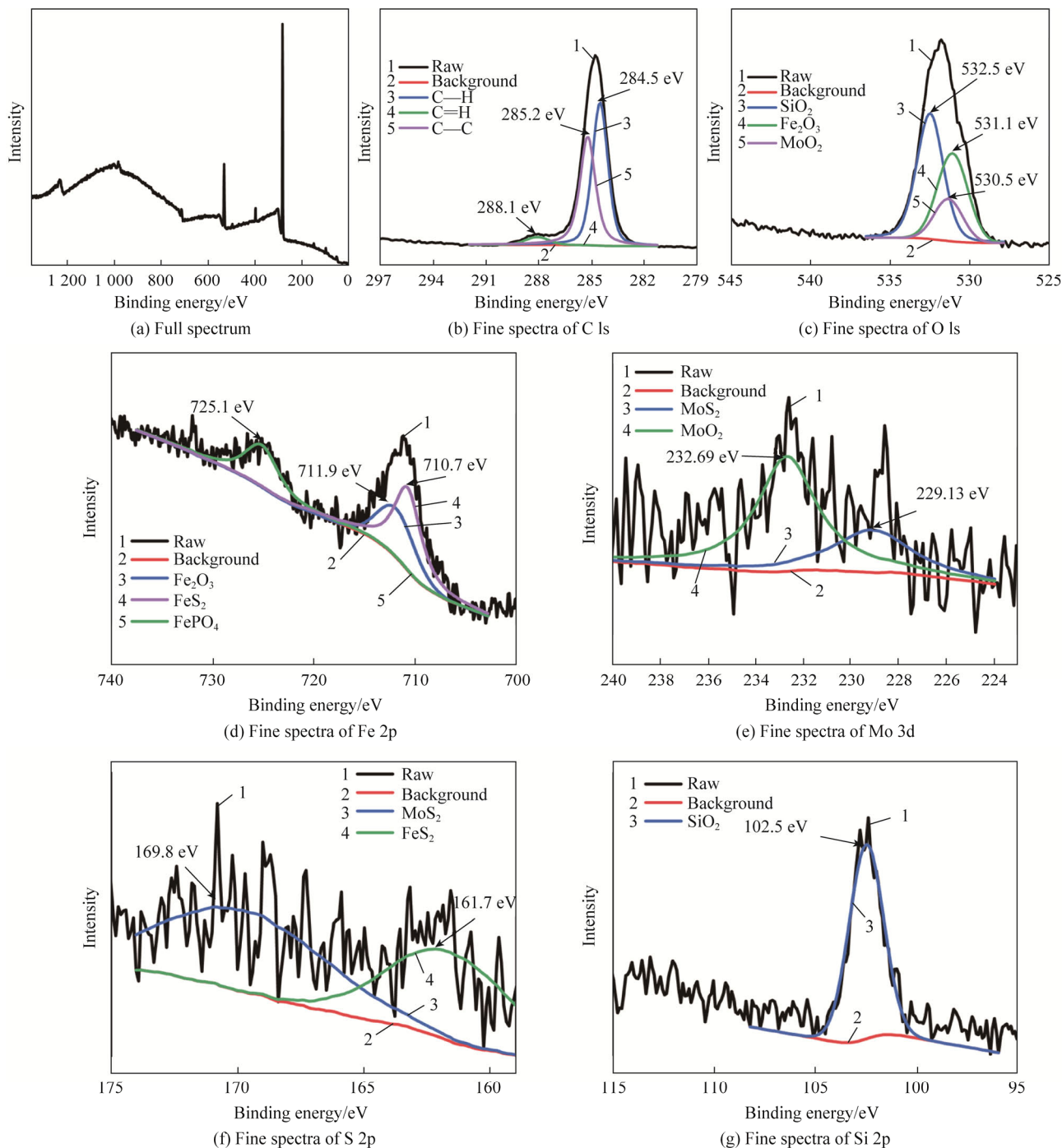


图 8 MMT/MoDDP 复合润滑油的磨痕表面 XPS 全谱和细谱
Fig. 8 Full spectrum and fine spectra of XPS of grinding cracks

此外,采用 DXR 2xi 型显微 Raman 高速成像光谱仪(赛默飞世尔科技中国有限公司,美国)对 MMT/MoDDP 复合添加剂润滑过的磨损表面进行 Raman 光谱分析,进一步探究钢球磨斑上的吸附膜的组成,测试结果如图 9 所示。复合添加剂润滑过的磨损表面在 461 cm^{-1} 处出现了特征峰,对应 Mo—S 的伸缩振动,结合钢球表面的 XPS 测试,进

一步证明复合添加剂中 MoDDP 在摩擦表面发生化学反应生成了 MoS_2 化学反应膜。在振动频率 670 cm^{-1} 处,出现的特征峰对应 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 A 1g 振动模式^[22],说明润滑油在摩擦副表面反应生成铁的氧化物; 877 cm^{-1} 和 967 cm^{-1} 处的特征峰对应 Si 的氧化物, 877 cm^{-1} 处的特征峰对应 Si—O—Si, 967 cm^{-1} 对应 Si—OH^[23–24],这一结果说明 MMT 颗粒在摩擦过程

中产生了物理吸附膜, 1 063、1 118 和 1 184 cm^{-1} 处的峰对应 C—O/C—C 的伸缩振动, 1 300 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 的扭曲振动, 1 448 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 的弯曲振动; 1 608 和 1 657 cm^{-1} 处的峰对应 C=C 的伸缩振动^[25]。

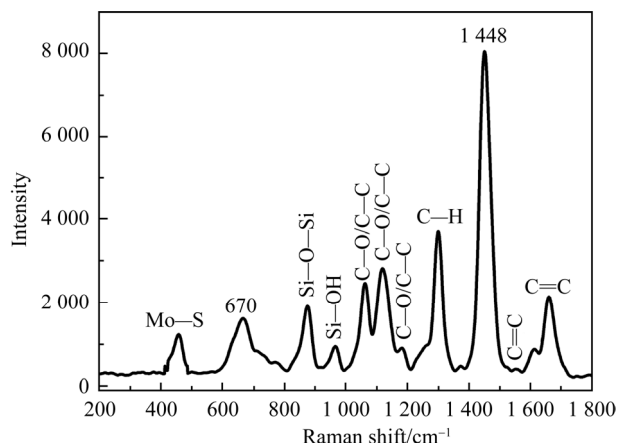


图 9 3% MMT/1.5% MoDDP 复合添加剂润滑油的磨损区域的 Raman 光谱

Fig. 9 Raman spectra of the wear region lubricated by 3.0% MMT/1.5% MoDDP additive composite lubricants

EDS、XPS 和 Raman 光谱分析检测结果表明, MMT/MoDDP 复合润滑油在摩擦过程中发生了化学反应, 产生了含有钼的硫化物和氧化物(MoS_2 、 MoO_2), 铁的硫化物和氧化物(FeS_2 、 Fe_2O_3), 同时也产生了含有 SiO_2 的物理吸附膜。

在摩擦过程中, 由于 MMT 添加剂良好的吸附性使其通过物理吸附沉积在材料表面, 生成 SiO_2 物理吸附膜, 在切向力的作用下, 层状 MMT 颗粒受到剪切作用, 产生层间滑移, 减小了接触表面间的摩擦力, 被碾压破碎的 MMT 颗粒在机械作用下填补在表面磨损区域, 起到润滑作用, 同时还作为润滑油膜的一部分, 提高油膜的承载能力。MoDDP 则在摩擦过程中发生化学反应, 生成的具有低剪切强度、高熔点的层片状 MoS_2 , MoS_2 层与层之间的结合力为 van-der-Waals 力, 容易发生相对滑动, 降低摩擦, 同时生成的 MoO_2 、 FeS_2 、 Fe_2O_3 金属化合物反应膜, 可以有效的防止金属表面直接接触, 避免产生黏着磨损, 使摩擦副的磨损程度大大减小。

单一添加剂虽然具有减摩抗磨效果, 但是单一添加剂生成的润滑膜的承载能力不高, 持续时间短, 而微纳米 MMT 和 MoDDP 在摩擦过程中具有很好的润滑性能和协同作用, 在摩擦时能生成复合金属化合物层和物理吸附膜, 形成高承载力的润滑油膜, 增大了润滑膜的强度和稳定性, 能够持续、有效地

降低摩擦, 减少磨损, 摩擦试验也验证了 MoDDP 和 MMT 在摩擦过程中具有很好的协同作用。

3 结论

1) 3 种有机钼中, 1.5% (质量分数) MoDDP 添加剂的减摩抗磨性能最优, 与基础油相比可降低 41.0% 的摩擦系数和 48.9% 的磨斑直径。添加质量分数为 3.0% 的 MMT 表现出最好的润滑性能, 与基础油相比, 可分别降低 40.6% 的摩擦系数和 48.2% 的磨斑直径。

2) 3.0% (质量分数) MMT/1.5% (质量分数) MoDDP 复合添加剂表现出比单一添加剂更好的润滑性能, 相较于基础油, 可降低 56.3% 的摩擦系数和 52.3% 的磨斑直径。

3) MMT 和 MoDDP 具有很好的润滑性能和协同作用, 在润滑过程中能生成具有高的承载力和稳定性的 MoS_2 、 MoO_2 、 FeS_2 、 Fe_2O_3 化学反应膜和 SiO_2 物理吸附膜, 能有效的防止金属表面直接接触, 降低摩擦, 减少磨损。

参考文献:

- [1] 陈文刚, 高玉周, 张会臣. 蛇纹石粉体作为自修复添加剂的抗磨损机理[J]. 摩擦学学报, 2008, 28(5): 463-468.
CHEN Wengang, GAO Yuzhou, ZHANG Huichen. Tribology, 2008, 28(5): 463-468.
- [2] 张博, 徐滨士, 许一, 等. 微纳米层状硅酸盐矿物润滑材料的摩擦学性能研究[J]. 中国表面工程, 2009, 22(1): 29-32.
ZHANG Bo, XU Binshi, XU Yi, et al. China Surf Eng, 2009, 22(1): 29-32.
- [3] 尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 不同结构层状硅酸盐矿物作为润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(2): 299-308.
YIN Yanli, YU Helong, WANG Hongmei, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(2): 299-308.
- [4] 杜鹏飞, 陈国需, 邵毅, 等. 层状硅酸盐矿物粉体作为润滑添加剂的研究进展[J]. 合成润滑材料, 2016, 43(1): 16-20.
DU Pengfei, CHEN Guoxu, SHAO Yi, et al. Synth Lubr, 2016, 43(1): 16-20.
- [5] RAO X, SHENG C X, GUO Z W, et al. Anti-friction and self-repairing abilities of ultrafine serpentine, attapulgite and Kaolin in oil for the cylinder liner-piston ring tribo-systems[J]. Lubr Sci, 2022, 34(3): 210-223.
- [6] BAI Z M, LI G J, ZHAO F Y, et al. Tribological performance and application of antigorite as lubrication materials[J]. Lubricants, 2020, 8(10): 93.
- [7] 尹艳丽, 于鹤龙, 王红美, 等. 蛇纹石矿物作为润滑油添加剂对锡青铜摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2020, 40(4): 510-519.
YIN Yanli, YU Helong, WANG Hongmei, et al. Tribology, 2020, 40(4): 510-519.
- [8] 高飞, 许一, 徐滨士, 等. 天然蛇纹石粉体润滑油添加剂的自修复性能及自修复层形成机理研究[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(5): 431-438.

- GAO Fei, XU Yi, XU Binshi, et al. Tribology, 2011, 31(5): 431–438.
- [9] ZHU Y Q, ZHANG L, CHANG J A, et al. Research on the tribological properties of layered Kaolin lubricant additives[J]. SAE Int J Fuels Lubr, 2023, 17: 4–17.
- [10] 高传平, 王燕民, 潘志东. 纳米高岭土作为润滑添加剂的减摩行为[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(4): 506–513.
GAO Chuanping, WANG Yanmin, PAN Zhidong. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(4): 506–513.
- [11] 王陈向, 闫嘉昕, 范利锋, 等. 改性纳米坡缕石在油润滑中的减摩抗磨性能研究[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 218–225.
WANG Chenxiang, YAN Jiaxin, FAN Lifeng, et al. Surf Technol, 2019, 48(12): 218–225.
- [12] NAN F, XU Y, XU B S, et al. Effect of natural attapulgite powders as lubrication additive on the friction and wear performance of a steel tribo-pair[J]. Appl Surf Sci, 2014, 307: 86–91.
- [13] 朱文祥, 周元康, 杨绿, 等. 纳米蒙脱土润滑油添加剂对金属摩擦副的摩擦磨损性能的影响[J]. 非金属矿, 2012, 35(4): 79–81.
ZHU Wenxiang, ZHOU Yuankang, YANG Lv, et al. Non Met Mines, 2012, 35(4): 79–81.
- [14] 曹阳, 周元康, 吴雪梅, 等. 蒙脱石和坡缕石纳米润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 润滑与密封, 2014, 39(10): 22–28.
CAO Yang, ZHOU Yuankang, WU Xuemei, et al. Lubr Eng, 2014, 39(10): 22–28.
- [15] 聂华伟, 周元康, 杨绿, 等. 蒙脱土/Cu 复合纳米的制备及其摩擦学性能研究[J]. 润滑与密封, 2014, 39(1): 38–42.
NIE Huawei, ZHOU Yuankang, YANG Lv, et al. Lubr Eng, 2014, 39(1): 38–42.
- [16] 凌燕丽, 李小磊, 邹洋, 等. 有机钼添加剂对不同基底材料的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(6): 1161–1171.
LING Yanli, LI Xiaolei, ZOU Yang, et al. Tribology, 2022, 42(6): 1161–1171.
- [17] MARTIN J M, ONODERA T, MINFRAY C, et al. The origin of anti-wear chemistry of ZDDP[J]. Faraday Discuss, 2012, 156: 311–323; discussion 413–434.
- [18] BAI L Q, MENG Y G, AHMAD KHAN Z, et al. The synergetic effects of surface texturing and MoDDP additive applied to ball-on-disk friction subject to both flooded and starved lubrication conditions[J]. Tribol Lett, 2017, 65(4): 1–18.
- [19] DU D C, KIM S S, SUH C M, et al. Effect of MoDDP on the antioxidative properties of ZnDDP in mineral oil[J]. Lubr Sci, 2004, 16(2): 183–193.
- [20] 邵毅, 陈国需, 程鹏, 等. 含 MoDDP 润滑油的氧化安定性及摩擦学性能研究[J]. 石油炼制与化工, 2016, 47(7): 76–81.
SHAO Yi, CHEN Guoxu, CHENG Peng, et al. Petrol Process Petrochem, 2016, 47(7): 76–81.
- [21] 姜雨辰, 唐玮, 彭玉兴. 纳米 CaB/MoDDP 复合润滑油添加剂的摩擦学性能[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2022, 54(7): 111–119.
JIANG Yuchen, TANG Wei, PENG Yuxing. J Harbin Inst Technol, 2022, 54(7): 111–119.
- [22] KUMAR P, NO-LEE H, KUMAR R. Synthesis of phase pure iron oxide polymorphs thin films and their enhanced magnetic properties[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2014, 25(10): 4553–4561.
- [23] MUELLER T, SCHWERTHEIM S, FAHRNER W R. Crystalline silicon surface passivation by high-frequency plasma-enhanced chemical-vapor-deposited nanocomposite silicon suboxides for solar cell applications[J]. J Appl Phys, 2010, 107(1): 014504.
- [24] LEE W J, CHANG Y H. Growth without postannealing of monoclinic VO₂ thin film by atomic layer deposition using VCl₄ as precursor[J]. Coatings, 2018, 8(12): 431.
- [25] HU Z P, WANG X L, WANG W R, et al. Raman spectroscopy for detecting supported planar lipid bilayers composed of ganglioside-GM1/sphingomyelin/cholesterol in the presence of amyloid-B[J]. Phys Chem Chem Phys, 2015, 17(35): 22711–22720.

Tribological Properties of Montmorillonite/Molybdenum Dialkyl Dithiophosphate Composite Lubricant Additives

KANG Xiangnan¹, ZHONG Shengxu¹, DING Rui¹, MA Jun¹, LI Liang², ZHU Yuqin²

(1. Zaoquan Coal Mine of Ningxia Coal Industry Co., Ltd., China Energy Investment, Lingwu 750409, Ningxia, China;

2. China Coal Technology and Engineering Group Robot Technology Co., Ltd., Shenzhen 518052, Guangdong, China)

Extended Abstract

Introduction Machinery and equipment are prone to equipment failure and even safety accidents caused by insufficient lubrication under severe working conditions. Adding additives with some superior performance in lubricant is an effective approach to improve the lubricant performance, reduce the friction and wear, and extend the service life of machinery. Lubricants are widely used in machinery and equipment as an important method of anti-wear and friction reduction. Silicate minerals are harmless to the environment and the humanbeing. A low roughness, high hardness friction reaction film can be formed by silicate minerals as lubricant additives during the lubrication process, which can effectively reduce wear. Organic molybdenum as a commonly used lubricant additive has superior antioxidant properties, and can decompose when pressure, temperature and other conditions meet the requirements, and then lead to a chemical reaction and form the protective film containing molybdenum elements, thus preventing the surface oxidation reactions to improve the tribological properties of the lubricant. In this paper, the friction and wear reduction properties of composite lubricant additives of montmorillonite (MMT) and organomolybdenum were investigated to obtain superior lubrication, thereby improving the operational stability and safety of machinery and equipment under severe operating conditions.

Methods The lubrication performance of three molybdenum-based lubricants, *i.e.*, MoDDP (C₂₈H₆₀O₄P₂S₄Mo), MoDTC

($C_{34}H_{72}Mo_2N_2O_2S_6$) and RS-568, was evaluated by a four-ball friction and wear tester to determine the organic molybdenum type and the optimal mass fraction of organic molybdenum in the composite lubricant additives. Tribological tests were then carried out on lubricant samples at different concentrations of MMT to determine the optimal mass fraction of MMT in the composite additives. After the preparation of the composite additive, the lubricating properties of the MMT/MoDDP composite additives were examined, and the friction reduction and anti-wear mechanism of the composite additive was investigated by energy dispersive spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy.

Results and discussion The results show that among the organic molybdenum additives, molybdenum dialkyldithiophosphate (MoDDP) exhibits the optimum lubricant properties. The friction coefficient and wear spot diameter firstly decrease and then increase with the increase in the mass fraction of MMT and MoDDP in the oil, and the optimal mass fractions of MMT and MoDDP are 3.0% and 1.5%, respectively. Compared with the base oil, the friction coefficient is reduced by 41.0% and the wear spot diameter is decreased by 48.9% for oil sample at 1.5% MoDDP, and the friction coefficient is reduced by 40.6% and the wear spot diameter is decreased by 48.2% for the oil sample at 3.0% MMT.

Compared with the oil samples at 3.0% MMT, the friction coefficient and the wear spot diameter was reduced by 26.3% and 7.9%, respectively, for the oil sample with the composite additives. Compared with the oil samples at 1.5% MoDDP, the friction coefficient and the wear spot diameter are reduced by 26.6% and 6.6%, respectively, for the oil sample with the composite additives. The 3.0% MMT/1.5% MoDDP composite lubricant additives can further improve the friction reduction and anti-wear performance of the lubricant. Compared with the base oil, the friction coefficient and wear spot diameter are reduced by 56.3% and 52.3%, respectively, for the oil sample with the composite additives.

During the friction process, a SiO_2 physical adsorption film was deposited on the friction surface due to the adsorption property of MMT additives. Under the action of shear force, the layered MMT particles are subjected to shear, resulting in an interlayer slip, which can reduce the friction between the contact surfaces. The fractured MMT particles are mechanically filled in the surface wear area to improve the carrying capacity of the oil film. Moreover, a layered MoS_2 film with a low shear strength and a high melting point can be generated due to the chemical reaction of the MoDDP additive. Also, the MoO_2 , FeS_2 , Fe_2O_3 metal compound reaction film can be generated to prevent the direct contact of the friction interfaces. Although the single additive has a great lubrication effect, the MMT and MoDDP composite additives show a better lubrication performance and synergistic effects in the friction process. The composite metal compound layer and the physical adsorption film can be generated during friction to form the high load-bearing capacity of the lubricant film, thus increasing the strength and stability of the lubricant film, and it was able to continuously and effectively reduce friction and wear. The friction tests also verify that MoDDP and MMT have a positive synergistic effect in the friction process. During the lubrication process, chemical reaction films with MoS_2 , MoO_2 , FeS_2 , and Fe_2O_3 and SiO_2 physical adsorption films were generated, thus effectively reducing the friction and wear.

Conclusions The 3.0% (in mass fraction) MMT/1.5% (in mass fraction) MoDDP composite additives exhibited the better lubricating properties, compared with a single additive. It was indicated that the MMT/MoDDP composite lubricant underwent a chemical reaction during the friction process, which produced molybdenum sulfides and oxides containing molybdenum (MoS_2 , MoO_2) and iron sulfides and oxides containing FeS_2 , Fe_2O_3 , as well as physically adsorbent films containing SiO_2 . The compound lubrication film could effectively reduce the friction of the interface.

Keywords montmorillonite; molybdenum dialkyldithiophosphate; composite lubricant additives; friction reduction and anti-wear