

爆炸合成石墨包覆金属(Fe, Co, Ni)纳米颗粒及其摩擦学性能

向俊庠¹, 罗宁^{1,2}, 马占国¹, 申涛¹

(1. 中国矿业大学 深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221116)

(2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

摘要: 以铁/钴/镍硝酸盐为金属源, 与无水乙醇、尿素、黑索今(RDX)混合制得复合炸药, 采用爆轰的方式制备出石墨包覆金属铁、钴、镍(Fe@G, Co@G, Ni@G)纳米颗粒并利用 XRD, TEM-EDX, XRF 的方法对合成产物组成、形貌和显微结构进行分析; 同时将石墨包覆金属纳米颗粒按照一定比例(0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%和 0.8%, 质量分数)分别与基础油(SN150)配制成 5 种混合润滑油, 并采用四球磨擦实验研究其摩擦学性能。结果表明: 爆轰所得产物为核壳结构, 直径在 10~50 nm, 核心为单质金属, 包覆层主要由石墨构成, 厚度在 3~8 nm; 添加了石墨包覆金属颗粒的润滑油摩擦性能有明显变化, 摩擦系数和磨痕直径随着石墨包覆金属的含量呈现先减小后增大的趋势; 3 种石墨包覆金属中, Ni@G 作为润滑油添加剂的摩擦学性能最好。

关键词: 爆轰合成; 石墨包覆金属; 纳米材料; 核壳结构; 摩擦学性能

中图分类号: TB333

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1682-05

爆轰法是一种利用炸药爆轰时产生的高温高压环境, 使反应前躯体物质发生分解或相变, 之后分子或原子重新组合, 最终制得目标产物的方法。爆轰法速度快、容易控制、产率高、绿色环保, 在合成纳米材料方面取得了一些可观的成果^[1-5], 是当今合成纳米材料的一种新兴技术手段。

近年来, 许多研究表明纳米粒子添加剂, 如金属^[6,7]、氧化物^[8]、硫化物^[9]、碳材料^[10]、陶瓷材料^[11]和无机盐^[12]等等, 具有优异的摩擦学性能、自补偿功能和环境友好性, 可以有效地提高润滑油的减摩抗磨性能。然而一些纳米粒子, 如Fe, Co, Ni, 其表面具有较高的活性, 与润滑油的相容性差, 而且容易团聚, 极大地限制了其作为润滑油添加剂的应用。石墨具有良好的亲油性和润滑性, 以油溶性好的石墨包覆金属粒子作为润滑添加剂可以有效阻止粒子的团聚, 提高其在润滑油中的分散性与稳定性。

本实验以廉价的过渡族金属盐(铁/钴/镍硝酸盐)与无水乙醇、尿素, 黑索今制成混合炸药, 在密闭容器内引爆混合炸药成功制备出石墨包覆金属纳米颗粒, 并采用XRD, TEM-EDX, XRF对合成的产物的组成与结构进行表征和分析, 同时利用摩擦磨损试验机

对碳包覆金属纳米颗粒的摩擦学性能进行研究。

1 实验

将铁/钴/镍硝酸盐、无水乙醇、尿素和RDX按一定比例混合制得可溶性炸药(化学试剂都为分析纯), 分别记为1#, 2#, 3#样品。将制备的复合炸药装在一个薄的塑料柱袋中并悬挂在密闭的爆炸容器中心, 爆炸容器的描述如文献[13]。用真空泵将容器抽取真空至-0.1 MPa, 然后充入氮气至常压, 最后用导爆雷管引爆炸药包。0.5 h后打开爆炸容器并收集沉积在器壁内侧黑色粉末。前躯体炸药混合物元素摩尔构成如表1所示。

利用X射线衍射仪(D8-ADVANCE, Cu靶, $K\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, 40 kV, 30 mA, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 扫描角度 $15^\circ\sim 90^\circ$), 透射电子显微镜(JEM-2100F, 加速电压200 kV, 点分辨率0.19 nm, 线分辨率0.1 nm, STEM分辨率0.2 nm, 能谱能量分辨率130.8 eV)和X射线荧光光谱仪(XRF-1800, 分析元素4Be-92U, X射线管: 4 kW 薄窗、Rh靶)对收集到的黑色粉末的成分, 主要元素组成进行分析。通过磁力搅拌器和超声处理将石墨包覆金属纳米粒子与基础油(SN150)制得5种不同含量的

收稿日期: 2018-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(11502282); 中央高校基本科研基金项目(2015XKZD02)

作者简介: 向俊庠, 男, 1992年生, 硕士生, 中国矿业大学力学与土木工程学院及深部岩土力学与地下工程国家重点实验室, 江苏 徐州 221116, E-mail: xiangjunxiang@cumt.edu.cn

表1 前驱体炸药混合物元素构成

Sample	C	H	O	N	Metal	Oxygen balance	Density/g·cm ⁻³
1#(Fe ³⁺)	3.56	8.96	4.18	1.12	0.1	-1.019	1.66
2#(Co ²⁺)	2.09	5.92	4.08	1.25	0.1	-0.542	1.64
3#(Ni ²⁺)	2.01	6.03	4.12	1.36	0.1	-0.517	1.65

润滑油(0%, 0.2%, 0.4%, 0.6%和0.8%, 质量分数)。利用MMW-1A摩擦磨损试验机测试摩擦学性能(实验温度75 °C, 实验应力392 N, 实验时间30 min, 实验主轴转速600 r/min, 实验所用钢球为直径12.7 mm GCr15轴承钢球)以及HNL300TPL偏光显微镜观察磨痕磨损情况。

2 结果与讨论

2.1 X射线衍射分析(XRD)

图1a是Fe@G的XRD图谱,对照PDF卡片可知, 2θ 角在44.64°, 65.04°和82.33°左右存在3个明显的衍射峰,分别对应于体心立方(bcc)铁纳米晶(110), (220)和(211)的衍射峰;图1b是Co@G的XRD图谱, 2θ 角在44.24°, 51.54°和75.86°左右存在3个明显的衍射峰,分别对应面心立方(fcc)钴纳米晶(111), (200), (220)的衍射峰;图1c是Ni@G的XRD图谱, 2θ 角在44.35°, 51.68°和76.20°左右存在3个明显的衍射峰,分别对应面心立方(fcc)镍纳米晶(111), (200), (220)的衍射峰。图1a, 1b, 1c在 2θ 角为26.4°附近均存在明显峰是石墨峰,说明产物中的碳主要以石墨的形式存在。通过Scherrer公式计算样品的平均晶粒度: $D=K\lambda/B\cos\theta$ 。式中, K 为常数,取0.89; λ 为入射波长,取0.15406 nm; B 为衍射半峰宽; θ 为布拉格角。计算得到平均晶粒尺寸分别为33.83, 31.06, 26.43 nm。

2.2 透射电子显微镜分析(TEM-EDX)

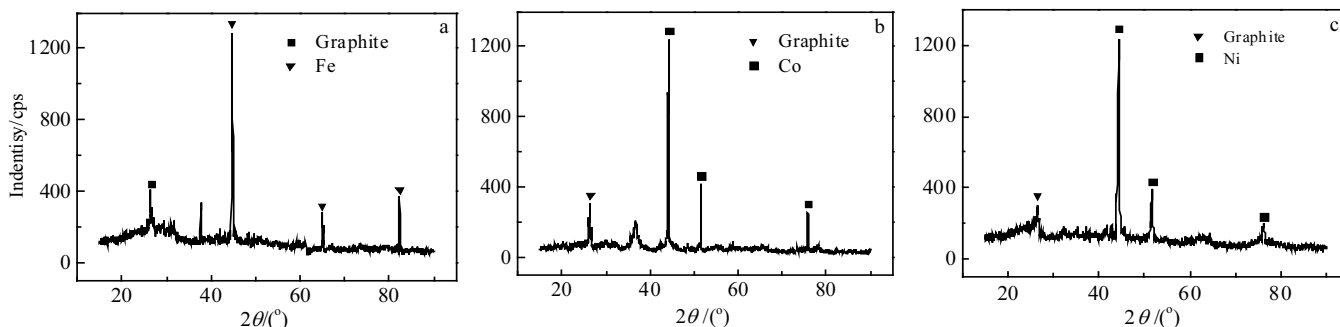


图1 石墨包覆金属纳米粒子的XRD图谱

Fig.1 XRD patterns of graphite coated metal nanoparticles: (a) Fe@G, (b) Co@G, and (c) Ni@G

图2是Fe@G, Co@G, Ni@G的TEM照片及EDX能谱。从图中可以看出产物的粒径分布和分散度总体还是比较好的,大部分纳米颗粒形状成球形或准球形,直径在10~50 nm之间,偶尔会有一些粒径较大的颗粒,没有明显的团聚现象,部分纳米粒子之间有轻微粘连。石墨包覆纳米颗粒的核壳结构形貌比较模糊,但依旧可以区分黑灰色的金属晶核和浅色的石墨包覆层,其中显示出包覆结构的颗粒比较完整,但被包裹的石墨厚度比较薄,厚度在3~8 nm,金属颗粒与外壳结合紧密,交界之间没有空隙。以核壳接触面为主要考察对象,采用X射线能量色散光谱仪(EDX)对单个颗粒的核壳构成进行元素分析,结果表明,所得纳米颗粒分别主要由铁、钴、镍和石墨碳组成,与XRD和TEM结果一致。

2.3 X射线荧光光谱分析(XRF)

对爆轰合成的碳包覆金属颗粒元素组成进行定量的分析和研究。由于产物压片时,产物不易制作成样品“饼”,可以在样品中掺入一定量的磷酸盐使其容易制样。由X衍射荧光光谱仪测得复合纳米颗粒主要元素组成如表2,可以看出,铁基产物复合纳米颗粒中合成碳包覆铁纳米晶的碳和铁的摩尔比相对镍、钴较高,其中的氧元素占1.9%左右。钴基产物复合纳米颗粒中碳含量变化与镍基产物相似,其中的氧元素占1.5%左右。镍基产物复合纳米颗粒中碳的含量相对较少,其中氧元素占2.0%左右。

参照XRD图谱、TEM-EDX以及XRF分析,此方法制备的核壳结构碳包覆合金纳米颗粒微观结构形貌比较理想。产物主要由金属单质和碳构成,壳层主要是明显的石墨“层层”包裹,壳外分散区域间存在少量的无定形碳。

2.4 石墨包覆金属纳米颗粒摩擦实验分析

由图3可知,添加了Fe@G, Co@G, Ni@G纳米颗粒的油样摩擦系数和磨痕直径有明显变化。可以看出,

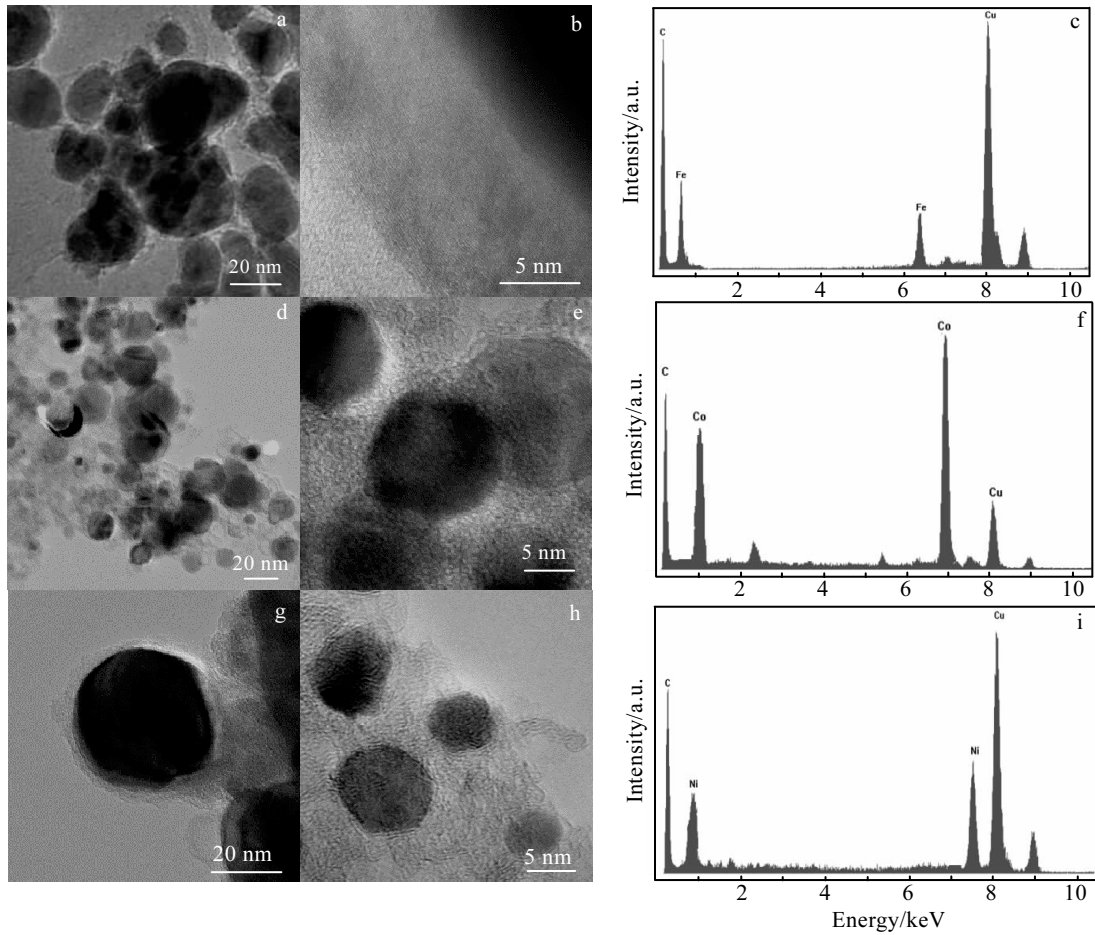


图 2 石墨包覆金属纳米粒子的 TEM 照片及 EDX 能谱

Fig.2 TEM images and EDX spectra of graphite coated metal nanoparticles: (a~c) Fe@G, (d~f) Co@G, and (g~i) Ni@G

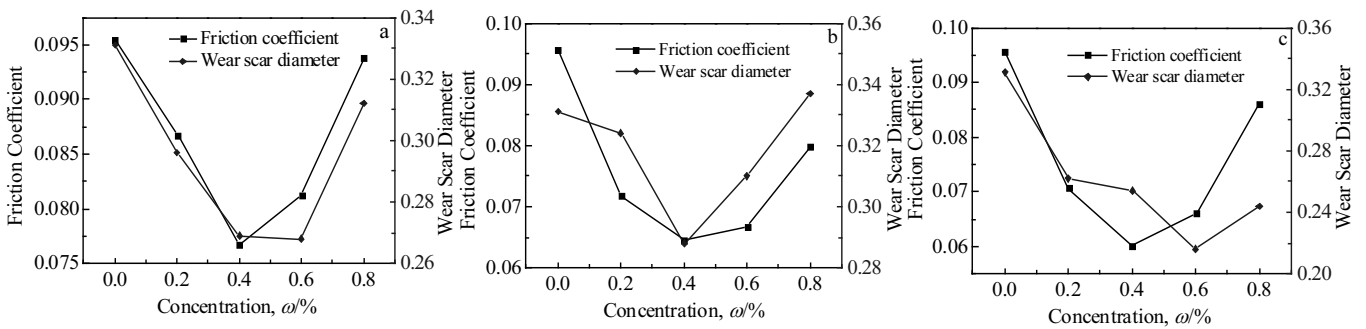


图 3 含不同浓度 Fe@G, Co@G, Ni@G 纳米颗粒的润滑油的摩擦学性能

Fig.3 Tribological performance of oil containing different concentrations of Fe@G (a), Co@G (b), and Ni@G (c) nanoparticles

表 2 X 衍射荧光光谱仪测得复合纳米颗粒主要元素组成

Table 2 Main element contents of the composite nanoparticles by XRF ($\omega/\%$)

Detonation products	C	Fe	Co	Ni	O
1#(bcc-Fe)	55.43	35.08	-	-	1.9
2#(fcc-Co)	33.43	-	50.32	-	1.5
3#(fcc-Ni)	29.76	-	-	55.67	2.0

随着石墨包覆金属含量的增加，摩擦系数和磨痕直径呈现先减小后增大的趋势，并非含量越高越好，而是存在着最优浓度问题。其中 Fe@G 在含量为 0.4% 的时候摩擦系数减小的最多，在含量为 0.6% 的时候磨痕直径减小的最多，分别比基础油减小 19.7% 和 19%；Co@G 在含量为 0.4% 的时候摩擦系数和磨痕直径减小的最多，分别比基础油减小 32.5% 和 13%；Ni@G

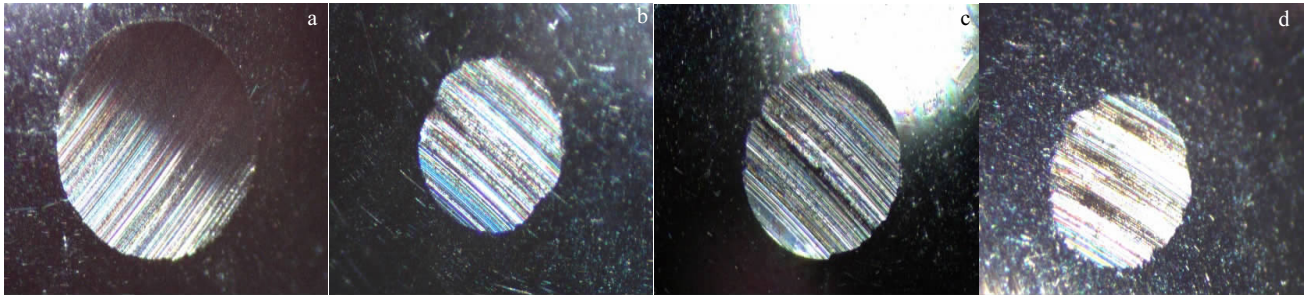


图4 最佳浓度下钢球的磨痕图

Fig.4 Wear scar morphology of steel ball at best concentration: (a) base oil, (b) 0.6%Fe@G, (c) 0.4%Co@G, and (d) 0.6%Ni@G

在含量为 0.4% 的时候摩擦系数减小的最多, 在含量为 0.6% 的时候磨痕直径减小的最多, 分别比基础油减小 37.1% 和 34.7%。图 4 为未添加石墨包覆金属与 3 种碳包覆金属最优添加量情况下磨痕磨损情况的对比图, 可以清楚看见, 添加了石墨包覆金属的磨痕直径明显小于基础油中小球的磨损直径。由这些数据可以看出, 石墨包覆金属纳米颗粒可以使得基础润滑油的抗磨损性能得到一定的提升。

图 5 为 3 种石墨包覆金属在最佳浓度下摩擦系数与时间的变化趋势。可以看出, 摩擦系数在初始阶段快速上升, 达到最大值后逐渐下降趋于稳定。添加 Fe@G 纳米粒子的润滑油的摩擦系数明显高于其他 2 种; 添加 Co@G 纳米粒子的润滑油的摩擦系数波动很大; 添加 Ni@G 纳米粒子的润滑油显示出很好的减摩性能。

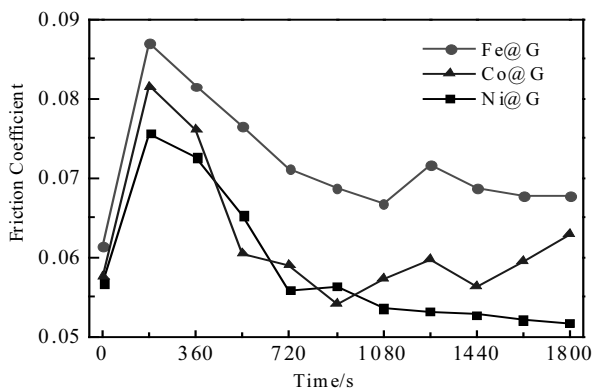


图5 最佳浓度下摩擦系数与时间关系

Fig.5 Change of friction coefficients with time at best concentration

3 结论

1) 采用炸药混合前驱体爆轰制备核壳结构石墨包

覆金属纳米颗粒。纳米产物主要呈现球形或准球形, 直径在 10~50 nm。石墨包覆纳米颗粒的大小分布较为均匀, 其形貌特征相似, 都是较大球形金属颗粒被包裹在石墨层中, 石墨壳包覆层比较薄, 厚度在 3~8 nm, 壳外分散区域间存在少量的无定形碳。

2) 以不同浓度 Fe@G, Co@G, Ni@G 纳米颗粒作为润滑油添加剂并研究了其摩擦学性能。研究发现 Fe@G, Co@G, Ni@G 在含量为 0.4% 的时候摩擦系数减小的最多, 分别比基础油减小 19.7%, 32.5% 和 37.1%; Fe@G, Ni@G 在含量为 0.6%, Co@G 在含量为 0.4% 的时候磨痕直径减小的最多, 分别比基础油减小 19%, 34.7% 和 13%。

3) 通过对比添加 3 种不同碳包覆金属润滑油的摩擦系数, 发现 Ni@G 纳米粒子的润滑油在整个过程中显示出相对较好的减摩性能。

参考文献 References

- [1] Luo N, Jing H, Ma Z *et al. Materials Letters*[J], 2014, 137: 164
- [2] Luo N, Liu K, Li X *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2012, 210(4): 114
- [3] Wu L, Yan H, Xiao J *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(16): 14 334
- [4] Yan X, Li X, Wang X *et al. Diamond & Related Materials*[J], 2017, 77: 79
- [5] Luo N, Jing H, Ma Z *et al. Mendeleev Communications*[J], 2017, 27(2): 195
- [6] Zhang B, Xu B, Xu Y *et al. Tribology International*[J], 2011, 44(7-8): 878
- [7] Padgurskas J, Rukuiza R, Prosyčevs I *et al. Tribology International*[J], 2013, 60(7): 224
- [8] Alves S M, Barros B S, Trajano M F *et al. Tribology International*[J], 2013, 65(3): 28

- [9] Rabaso P, Ville F, Dassenoy F *et al. Wear*[J], 2014, 320(1-2): 161
2014, 40(5): 7143
- [10] Nunn N, Mahbooba Z, Ivanov M G *et al. Diamond and Related Materials*[J], 2015, 54(1): 97
- [11] Luo T, Wei X, Huang X *et al. Ceramics International*[J], 2014, 40(5): 7143
- [12] Huang Y, Han S, Liu S *et al. Industrial Lubrication and Tribology*[J], 2014, 66(1): 143
- [13] Luo N, Li X, Wang X *et al. Composites Science and Technology*[J], 2009, 69(15-16): 2554

Explosive Synthesis and Tribological Performance of Graphite Coated Metal (Fe, Co, Ni) Nanoparticles

Xiang Junxiang¹, Luo Ning^{1,2}, Ma Zhanguo¹, Shen Tao¹

(1. State Key Laboratory for Geomechanics and Deep Underground Engineering,
China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Graphite coated metal (Fe@G, Co@G, Ni@G) nanoparticles were prepared by a detonation method using ethanol, urea, RDX and metal source of nitrate as the composite explosive. The composition, morphology and microstructure of detonation products were analyzed by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM)-energy dispersive spectroscopy (EDX) and X-ray fluorescence (XRF). To clarify the tribological properties, the lubricating mixed oils (SN150 base oil) with different contents (0%, 0.2wt%, 0.4wt%, 0.6wt% and 0.8wt%) of graphite coated metal nanoparticles were prepared, and then the four-ball tests were carried out separately. The results indicate that the product of detonation is core-shell structure with a range of 10~50 nm in diameter. The core is single metal and the shell is mainly composed of graphite with 3~8 nm in thickness. From the four-ball tests, the friction coefficient and wear scar diameter decrease first and then increase with the addition of graphite coated metal nanoparticles and Ni@G shows the best tribological properties as a lubricant additive of graphite coated metal.

Key words: detonation synthesis; graphite coated metal; nanomaterial; core-shell structure; tribological properties

Corresponding author: Luo Ning, Ph. D., Associate Professor, Department of Mechanics and Engineering Science and State Key Laboratory for Geo-mechanics and Deep Underground Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, P. R. China, E-mail: nluo@cumt.edu.cn