

润滑油及减摩剂的氧化解聚对缸套/活塞环摩擦学特性的影响

张瑞军¹, 李生华¹, 金元生¹, 王玉琮², TUNG Simon C²

(1. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;

2. 通用汽车公司, 美国 底特律 8090-9055)

摘要: 研究了阶梯升温条件下缸套/活塞环的摩擦学特性, 并分别采用 FT-IR、Laser-Raman 谱仪及 X 射线光电子能谱仪对摩擦磨损过程中润滑油及减摩剂(MoDTC)的摩擦化学变化进行了分析。结果表明, 基础油和含 MoDTC 的润滑油均可以保证摩擦副在较高温度下具有相对较低的摩擦系数, 在阶梯升温过程中, 摩擦系数曲线上出现 μ 值显著下降的峰谷, 其特点与油样类型有关。分析认为: 当采用含 MoDTC 的油样润滑时, 摩擦系数曲线上出现的低温峰谷主要与 MoDTC 在摩擦磨损过程中分解成 MoS_2 有关; 而高温峰谷的出现既取决于润滑油裂解为石墨碳的程度, 也与 MoDTC 的存在有关。

关键词: 缸套/活塞环副; 润滑油; MoDTC; 氧化解聚; 摩擦学特性

中图分类号: TH117.1; TH117.2

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2001)05-0354-04

在摩擦磨损过程中, 由于机械与摩擦热的共同作用, 摩擦学系统的构成要素润滑油、添加剂以及摩擦副材料的性质均会发生变化^[1-3]。人们已经对摩擦磨损过程中减摩剂本身的变化及其与摩擦副材料之间发生的摩擦化学反应, 包括产物类型、形成机理及其摩擦磨损特性等进行了大量研究^[4-8]。

本文作者以缸套/活塞环摩擦副为研究对象, 采用 SRV 高温摩擦磨损试验机, 研究了阶梯升温条件下缸套/活塞环的摩擦磨损特性; 并用 FT-IR 与 Raman 等分子光谱手段以及 X 射线光电子能谱仪对摩擦磨损过程中润滑油及减摩剂(MoDTC)的摩擦化学变化进行分析。

1 实验部分

在 Optimol-SRV 型高温摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验。其中, 摩擦副上试样直接取自实际使用的钢制喷 Mo 合金活塞环, 下试样由普通灰铸铁缸套材料加工而成。基础润滑油选用汽油发动机用全配方合成油 SJ/CF/5W-30 (简记为油样 S)。试验用润滑油在上述基础油中添加 3% (质量分数) 的油溶性二烷基二硫代氨基甲酸铝(MoDTC) 调配而成 (简记为油样 SC)。为了考察变温条件下缸套/活塞环的摩

擦学特性, 采用阶梯升温方式进行试验, 升温曲线如图 1 所示。采用一次性少量加入 40 μ L 润滑油的供油

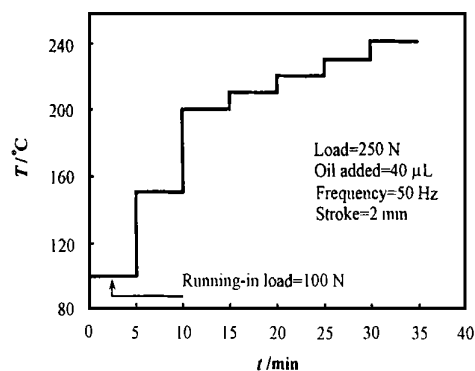


Fig 1 Stepwise heating mode

图 1 阶梯升温曲线

方式, 即在跑合前用微量注射器向上下试样的接触表面一次性添加 40 μ L 润滑油。试验过程中, 摩擦系数 μ 由 SRV 试验机全程自动纪录。分别采用 Perkin Elmer 2000 型红外光谱仪 (FT-IR)、SPEX 100 型激光拉曼 (Laser-Raman) 光谱仪及 PH I5100-ESCA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对缸套磨损表面进行分析, 以考察试验中润滑油及减摩剂 (MoDTC) 的摩擦化学变化情况。

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数曲线

图 2 示出了 S 与 SC 2 种油样阶梯升温过程中的

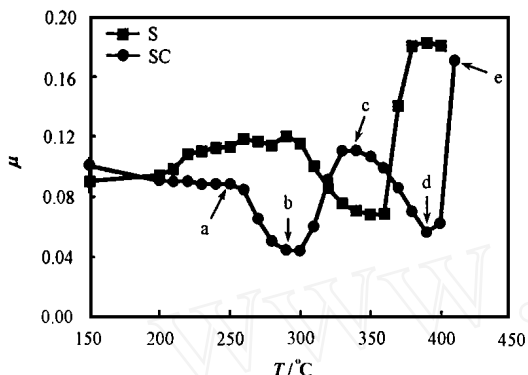


Fig 2 Curves for coefficient of friction (μ)

图 2 摩擦系数(μ)曲线

摩擦系数的变化情形 可以看出: 在本试验条件下, 即使温度较高(对于 S 油样, 温度可达 350 以上; 而对于 SC 油样, 温度可高达 400 以上)时, 摩擦系数亦保持在较低水平, 其最大值不超过 0.12, 表明试验前的一次性微量供油可使摩擦副在较高温度下保持较好的润滑状态 比较而言, SC 油样在乏油状态下的摩擦性能更优 此外, 令人感兴趣的是, 在阶梯升温期间, 2 种油样的摩擦系数曲线上均出现了摩擦系数显著下降的峰谷, 而且 SC 油样的峰谷效应更显著 SC 油样的摩擦系数曲线上存在对应于低温和高温的 2 个峰谷(图 2 中的 b 点和 d 点), 高温峰谷处的摩擦系数的降低幅度更大(最低可达 0.055), 且高温峰谷对应的温度比 S 油样的更高 S 油样则仅出现对应于高温的峰谷 以上结果表明, 2 种油样在摩擦磨损过程中发生了摩擦化学反应, 并于适宜条件下在缸套磨损表面形成具有显著减摩效果的边界润滑膜 为此, 以 SC 油样为例, 选择其摩擦系数曲线上 5 个特征点 (a、b、c、d 和 e) 处对应的缸套磨损表面作为研究对象, 分别采用 FT-IR 和 Laser-Raman 分子光谱仪以及 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析摩擦磨损过程中润滑油及减摩剂的摩擦化学变化

2.2 缸套磨损表面的 FT-IR 分析

摩擦系数曲线上各特征点对应的缸套磨损表面的 FT-IR 分析结果如图 3 所示 为便于比较, 图 4 中示出了原始 SC 油样的 FT-IR 图谱 可见: 随着温度的升高, 润滑油逐步发生摩擦化学 在特征点 a 处, 缸套磨损表面的 FT-IR 图谱已明显不同于原始油样的图谱, 表现为磨损表面油样组分的数量显著减少, 强

度明显减弱 在特征点 b 和 c 处, 磨损表面油样组分的数量和强度均进一步下降, 表明润滑油的变化程度

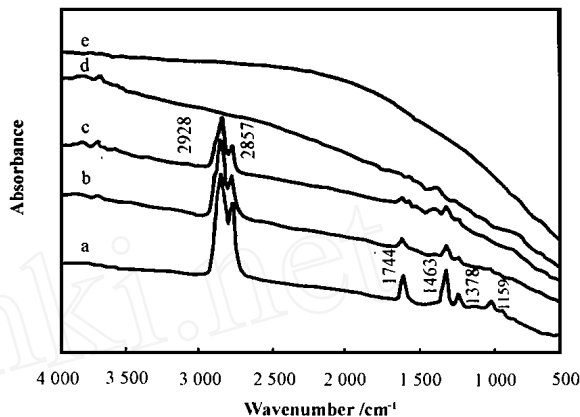


Fig 3 IR spectra for the worn cylinder liner surfaces corresponding to the 5 typical points on the μ curve

图 3 特征点对应的缸套磨损表面的 FT-IR 结果

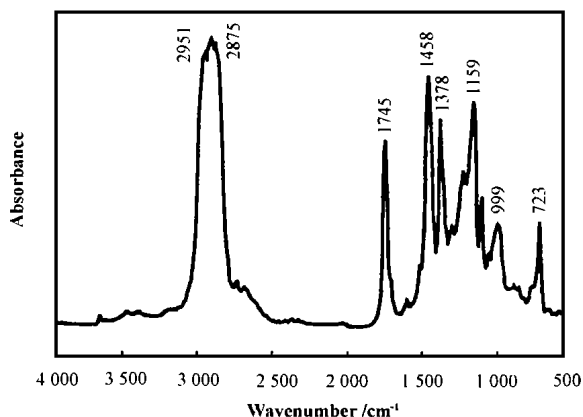


Fig 4 IR spectra for SC oil sample

图 4 SC 油样的 FT-IR 图谱

加剧, 磨损表面上液态有机物减少, 作为分解产物的固态无机物增加 在特征点 d 处, 磨损表面上的液态有机物已几乎消失, 而在特征点 e 处的缸套磨损表面的液态有机物已完全消失, 表明此时磨损表面上的润滑油已完全氧化裂解

2.3 缸套磨损表面的 Laser-Raman 分析

图 5 示出了各特征点对应的缸套磨损表面的 Laser-Raman 分析结果 可以看出: 当温度较低(如特征点 a 和 b)时, 在波数为 1 100~1 700 cm^{-1} 范围内缸套磨损表面无明显的 Raman 谱峰出现, 表明润滑油虽已发生变化(参见 FT-IR 结果), 但尚未裂解为富碳类物质 随着温度的进一步升高, 缸套磨损表面的 Raman 图谱上出现了位于 1 370 cm^{-1} 和 1 580 cm^{-1} 处的 2 个峰, 分别与典型碳类物质的 D 线与 G 线 2 个

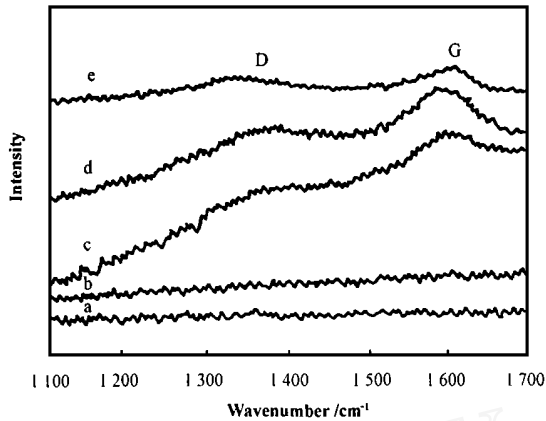


Fig 5 Raman spectra of the worn cylinder liner surfaces corresponding to the typical points a, b, c, d and e on friction coefficient curve

图 5 各特征点处对应缸套磨损表面的 Raman 光谱分析结果

特征峰的相位一致,表明润滑油已裂解为富碳类物质。由文献[9]可知,D 线与 G 线对应于碳类物质中 2 种不同状态的碳。D 线(1370 cm^{-1})代表无序状态的碳,G 线(1580 cm^{-1})代表有序状态的碳(或石墨碳)。D 线谱峰越强,说明碳类物质中无序碳的比例越高,而 G 线谱峰越强,则说明碳类物质中有序碳(或石墨碳)的比例越高。从图 5 可知,不同特征点对应的缸套磨损表面上这 2 种形式的碳的比例不同。表 1 列出了

表 1 各特征点处的 I_G/I_D 值

Table 1 Intensity ratio (I_G/I_D) corresponding to the 5 typical points

Typical point on worn surface of cylinder liner	I_G/I_D
a	-
b	-
c	0.66
d	0.85
e	0.64

采用 Lorentzian 法拟合计算得到的各特征点处的 G 线峰强与 D 线峰强的比值 (I_G/I_D)。可见,特征点 d 处的 I_G/I_D 值最大,表明此时缸套磨损表面上富碳类物质的有序程度最高,而有序碳(或石墨碳)的比例最大。

2.4 讨论

由前述分析可知,采用添加 MoDTC 的 SC 油样润滑时,在摩擦系数曲线上出现了 2 个峰谷,而采用未添加 MoDTC 的油样润滑时,在摩擦系数曲线上只出现 1 个高温峰谷。显然 SC 油样摩擦系数曲线上的低温峰谷与 MoDTC 减摩剂的存在有关。表 2 列出了

摩擦系数曲线上各特征点处对应的缸套磨损表面上 Mo 元素的 XPS 分析结果。可以看出,仅在低温峰谷(特征点 b)处对应的缸套磨损表面上检测到了具有优异减摩性能的 MoS_2 。而该特征点处的 Raman 光谱分

表 2 摩擦系数曲线上各特征点对应的缸套磨损表面 Mo 化学状态的 XPS 分析结果

Table 2 Chemical state of Mo on worn surface of cylinder liner corresponding to various typical points on friction coefficient curve

Typical point	Species	Content /%
a	MoO_3	0.06
	$\text{Mo}(\text{CO})_4$	0.03
b	MoO_3	0.21
	MoS_2	0.10
c	MoO_3	0.27
d	MoO_3	0.35
e	MoO_3	0.17

析结果表明,此时润滑油尚未裂解为富碳类物质,因此润滑油的摩擦化学分解对摩擦系数的降低贡献很小。故可以认为,摩擦系数曲线上的低温峰谷归因于 MoDTC 分解生成 MoS_2 。

Jin 等^[10]研究发现,大约在 450°C 以上,润滑油可氧化裂解生成石墨碳,使摩擦系数大幅下降(即摩擦系数曲线上出现明显的峰谷)。在本文试验中,高温峰谷(特征点 d)处由润滑油氧化裂解所形成的石墨碳比例最高。可以认为高温峰谷的出现与润滑油裂解生成石墨碳的程度有关。另外,还可能与 MoDTC 减摩剂有一定的关系。比较图 2 可以看出,尽管 2 种油样对应的摩擦系数曲线上均出现了高温峰谷,但峰谷的出现温度及程度均有所不同。含有 MoDTC 的 SC 油样的高温峰谷对应的温度更高,摩擦系数降低幅度也更大。这表明 MoDTC 减摩剂影响润滑油的氧化裂解进程,延缓(提高)润滑油裂解为石墨的时间(或温度),并且对石墨的减摩效果具有增效作用。

3 结论

a 在本试验条件下,采用一次性少量加油方式润滑, S 与 SC 这 2 种油样均可保证摩擦副在较高温度下具有相对较低的摩擦系数。在阶梯升温过程中,其摩擦系数均会出现显著下降,尤以含 MoDTC 的油样更明显。

b 随着温度的不断升高,润滑油的摩擦化学变化程度加剧,并形成与原始油样差异很大的富碳类物质,该富碳类物质由无序碳和有序(石墨)碳组成,且

其比例与温度有关

c 采用含MoDTC的油样润滑时,摩擦系数曲线上出现低温峰谷,其与MoDTC在摩擦磨损过程中分解形成 MoS_2 有关。高温峰谷的出现主要取决于润滑油裂解为石墨碳的程度,同时也与减摩剂MoDTC的存在有关

参考文献:

- [1] 颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000
- [2] 张瑞军, 李生华, 金元生. MoDTC和MoDTP对缸套/活塞环副摩擦学行为的影响[J]. 摩擦学学报, 2001, 21(3): 191-195
- [3] 材料耐磨抗蚀及其表面技术丛书编委会. 材料耐磨抗蚀及其表面技术概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988
- [4] Yamamoto Y, Gondo S. Organoamine and organophosphate molybdenum complexes as lubricant additives[J]. Wear, 1987, 120: 51-60
- [5] 张俊彦, 刘维民, 薛群基. 一种冠醚化合物作为新型润滑油减摩

- 剂的抗磨减摩性能研究[J]. 摩擦学学报, 1999, 19(3): 278-280
- [6] Singh T, Chandrasekharan C V. The effect of nitrogen and sulphur compounds as extreme pressure lubricant [J]. Tribology International, 1993, 26: 245-250
- [7] Martin J M, LeMogne Th, Grossiord C. Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films [J]. Tribology Letters, 1996, 2: 313-326
- [8] Smith G C, Bell J C. Multi-technique surface analytical studies of automotive antiwear films [J]. Applied Surface Science, 1999, 144-145: 222-227
- [9] Knight D S, White W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy [J]. J. Mater. Res, 1989, 4(2): 385-393
- [10] Jin Yuansheng, Cao Lili, Xia Weimin. Boundary lubrication between Cr_2O_3 -coated cylinder liner and Mo-coated piston ring at high temperature [J]. Progress In Natural Science, 1992, 2(6): 512-523

Influence of Oxidative Degradation of Lubricant and Anti-Friction Modifier on Tribological Behavior of Cylinder Liner/Piston Ring

ZHANG Rui-jun¹, LI Sheng-hua¹, JIN Yuan-sheng¹, WANG Yu-cong², TUNG Simon C²

(1. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. General Motors Corporation, Detroit 48090-9055, USA)

Abstract: The tribological behavior of cylinder liner/piston ring was investigated with a stepwise heating mode. The oxidative degradation of the lubricant (SJ/CF 5W-30) and anti-friction modifier (MoDTC) during friction and wear process was analyzed by means of Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), laser-Raman spectrometry, and X-ray photoelectron spectroscopy, respectively. It has been observed that low coefficient of friction of the cylinder liner/piston ring pair can be maintained even at relatively high temperature under the lubrication of lubricant SJ/CF 5W-30 and of the lubricant containing MoDTC. Furthermore, valleys corresponding to a shape decrease of the friction coefficient appear on the friction coefficient curve, which is related to the oxidative-degradation of the lubricant and the additive MoDTC during the friction process. When lubricated with the lubricant containing MoDTC, the valley at lower temperature is attributed to MoS_2 derived from the decomposition of MoDTC during friction process, while the valley at higher temperature is dependent on both the extent of pyrolyzing into graphitic carbon of the lubricant and the degradation of the additive MoDTC to MoS_2 .

Key words: cylinder liner/piston ring; lubricant; MoDTC; oxidative degradation; tribological behavior