

二烷基二硫代甲酸钼和二烷基二硫代磷酸钼 对缸套/活塞环摩擦学行为的影响

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, 底特律, 美国 8090-9055)

摘要: 在 125 和 320 下, 以全配方矿物基 SJ/SW-30 型发动机油作为基础润滑油, 考察了油溶性有机钼添加剂 MoDTC 与 MoDTP 对灰铸铁缸套/喷钼活塞环摩擦学行为的影响。结果表明: MoDTC 可以改善基础油的减摩抗磨性能, 而 MoDTP 仅表现出一定的抗磨作用; 试验温度对缸套-活塞环的摩擦磨损性能具有重要影响。X 射线光电子能谱分析表明: 缸套磨损表面主要含有铁氧化物、氧化钼、硫化铁、二硫化钼以及磷酸盐等, 其含量与添加剂类型和摩擦磨损试验温度有关。125 下在缸套磨损表面上减摩组分 MoS₂ 和其它耐磨组分的含量较高, 这是 MoDTC 具有较好减摩耐磨性能的主要原因。

关键词: MoDTC; MoDTP; 缸套; 活塞环; 摩擦磨损

中图分类号: O614.612

文章标识码: A

文章编号: 1004-0595(2001)03-0191-05

缸套/活塞环是发动机中的主要摩擦副, 其摩擦学性能直接影响发动机的动力性和排放特性^[1,2]。在润滑油中加入功能添加剂是改善摩擦学性能的有效方法之一。许多研究证实, 油溶性有机钼添加剂-二烷基二硫代甲酸钼 (MoDTC) 和二烷基二硫代磷酸钼 (MoDTP) 能够有效改善摩擦副的摩擦学性能^[3~6]。但已有的研究工作大多针对不含任何其他添加剂的基础油, 而且所采用的试验温度较低 (一般不高于 200)。缸套/活塞环实际使用含有各种功能添加剂如清净剂、分散剂、抗氧化剂和耐磨剂等的全配方发动机润滑油, 且其实际工作温度往往较高 (最高可超过 320)。此时 MoDTC 和 MoDTP 的效能令人关注。

本文使用分别含 MoDTC 和 MoDTP 的全配方矿物发动机油 (SJ/SW-30) 作为润滑剂, 采用实际应用的缸套和活塞环材料作为试验材料, 在 125 和 320 下探讨 MoDTC 和 MoDTP 对缸套/活塞环摩擦学行为的影响。

1 实验部分

1.1 试样

缸套材料为普通灰铸铁, 组织为 P、F 和石墨, 硬度为 45HV; 钢基体活塞环表面喷涂 Mo 合金; 用机械混合的 Mo 粉与 NiCrBSi 粉喷涂制备 Mo 合金涂

层, 形成 Mo 与 NiCrBSi 相间分布的两相组织, Mo 相硬度为 634HV, NiCrBSi 相硬度为 972HV。

在全配方矿物基 SJ/SW-30 型汽油机润滑油 (简记为 M) 中分别加入 3% (以质量分数计) 的 MoDTC 和 MoDTP, 制备出试验用润滑油, 分别记为 MC 和 MP。其中, MoDTC 与 MoDTP 均由美国通用汽车公司提供, 它们的主要组成和性能参数见表 1。

表 1 添加剂的化学成分和性能

Table 1 Composition and properties of the additives

Additive name	Additive type	Composition/%			Decomposition temperature/°C
		S	P	Mo	
S-300	MoDTC	11.0	-	14.2	360
S-321	MoDTP	12.7	3.3	9.7	230

1.2 试验规范

根据汽油机缸套/活塞环的工作温度范围, 设定试验温度分别为 125 和 320, 并根据缸套与活塞环实际接触应力大小, 确定载荷为 250 N; 在 Optinol-SRV 型高温摩擦磨损试验机上考察缸套/活塞环的摩擦磨损性能。试验分为跑合和运行两个阶段。跑合阶段的规范: 100 N, 100, 5 min; 运行阶段的规范: 250 N, 125 (320), 55 min。试验机频率 50 Hz; 冲程 1 mm; 平均速度 0.16 m/s。所采用的供油

收稿日期: 2000-08-14; 修回日期: 2000-11-17 / 联系人张瑞军

作者简介: 张瑞军, 男, 1962 年生, 在读博士生, 目前主要从事润滑油添加剂的摩擦化学及摩擦副材料的设计研究

方式为: 跑合前用微量注射器向接触表面一次性加油 40 μL. 为确保结果的可靠性, 在相同试验条件下进行 3 次重复试验, 取其平均值作为本文实验结果

1.3 摩擦磨损试验

摩擦磨损试验在 Optinol-SRV 型高温摩擦磨损试验机上进行, 其上试样直接取自实际使用的活塞环, 下试样则用缸套材料加工而成. 摩擦系数由 SRV 试验机全程自动记录. 采用光学显微镜测出活塞环的磨斑面积, 再换算出磨斑深度; 采用表面形貌仪测出缸套磨痕深度, 用光学显微镜测出磨痕面积, 用磨痕体积 (深度与面积的乘积) 表示缸套磨损率. 采用 Opton CSM 950 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察缸套与活塞环磨损表面的形貌. 采用 PH I-5300ESCA 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析缸套磨损表面典型元素的化学状态. 所用激发源为 Al-Kα 线, 通过能量为 37.75 eV, 选用污染碳的 C_{1s} 电子结合能 (284.60 eV) 作为参考内标.

2 结果与分析

2.1 摩擦磨损性能

图 1 示出了不同温度下摩擦系数随时间的变化

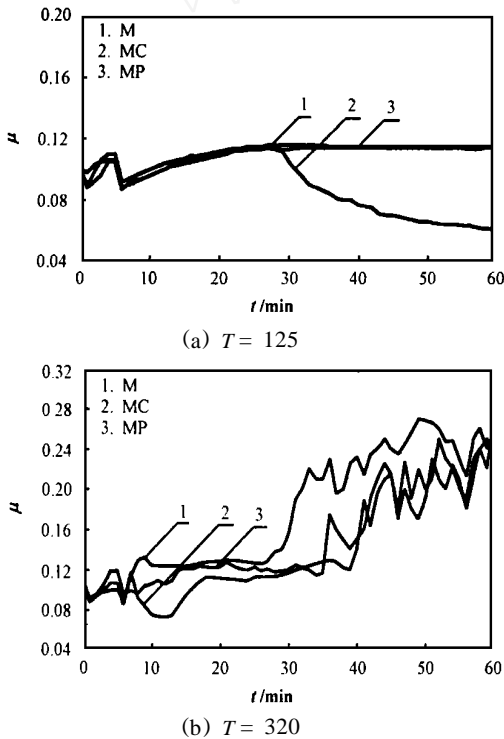


Fig 1 Variation of friction coefficients with test duration at different temperatures

图 1 不同温度下摩擦系数随试验时间变化的关系曲线

情况. 可以看出, 在 125 下 MoDTP 无减摩作用; 当

试验时间在 30 min 以下时, MoDTC 的减摩作用亦不明显; 当试验时间达到并超过 30 min 后, MoDTC 则表现出了明显的减摩效果. 当温度升高至 320 时, 在摩擦磨损试验初期两种添加剂的减摩效果均不明显; 当试验时间超过 35 min 后, MoDTC 和 MoDTP 则均呈现一定的减摩作用, 表明高温有利于发挥油性有机钼添加剂的减摩作用.

表 2 列出了不同试验温度下添加 MoDTC 和

表 2 不同温度下 MoDTC 和 MoDTP 对活塞环与缸套的抗磨效果对比

Table 2 Wear rate reduction of piston ring and cylinder by MoDTC and MoDTP at different temperatures

Type of OMC	T/	Wear rate decrease/%	
		Piston ring	Cylinder liner
MoDTC	125	25.4	48.0
	320	17.0	13.4
MoDTP	125	18.1	33.8
	320	11.1	16.2

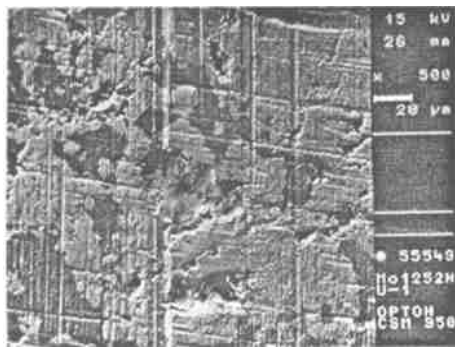
MoDTP 后活塞环与缸套试样磨损率降低百分比, 其计算式为 $[W_M - W_{MC} \text{ (或 } W_{MP})] / W_M$. (W_M 表示采用 M 油样润滑时活塞环或缸套的磨损率; W_{MC} 表示采用 MC 油样润滑时的磨损率; W_{MP} 表示采用 MP 油样润滑时的磨损率). 可以看出: MoDTC 和 MoDTP 均能降低活塞环与缸套试样的磨损率, 但其降低幅度随试验温度而变化, 其中在 125 下的降低幅度更大. 总体而言, 在本文试验条件下, MoDTC 的抗磨效果优于 MoDTP.

2.2 磨损表面 SEM 观察和 XPS 分析

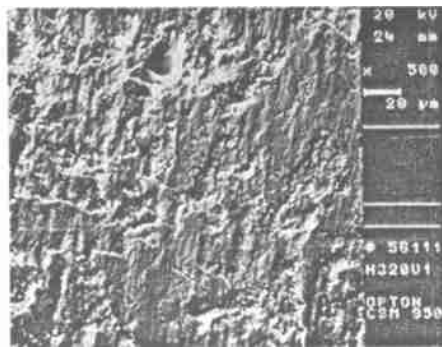
SEM 观察发现, 在相同试验温度下, M、MC 和 MP 润滑下活塞环磨损表面的形貌特征相近. 图 2 示出了 2 种试验温度下 MP 润滑时活塞环磨损表面形貌 SEM 照片. 可以看出: 125 时活塞环磨损表面存在原始加工条纹, 表明其磨损较轻微; 而在 320 时活塞环磨损表面未见原始加工条纹, 且呈现明显的粘着磨损迹象. 这表明温度对活塞环的磨损性能具有显著影响.

图 3 示出了 2 种试验温度下 MP 润滑时缸套磨损表面形貌 SEM 照片. 可以看出: 缸套磨损表面形貌随温度的变化与活塞环相近; 125 时磨损轻微, 320 时呈现明显的粘着和剥落特征.

对不同温度下 3 种油润滑条件下的缸套磨损表面进行 XPS 分析, 结果发现其磨损表面均可检测到 Fe_{2p}, Mo_{3d}, S_{2p} 和 P_{2p} 等的 XPS 谱峰. 以 125 下 MC 润滑为例, 图 4 示出了其相应的缸套磨损表面上的元



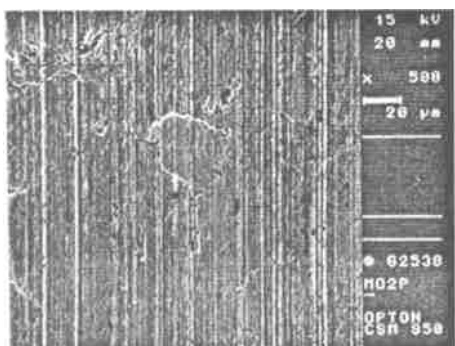
(a) $T = 125$



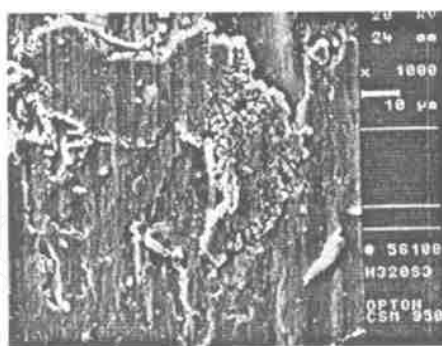
(b) $T = 320$

Fig 2 SEM images of worn piston ring surfaces lubricated with M P at different temperatures

图 2 不同温度下 M P 润滑时活塞环磨损表面形貌 SEM 照片



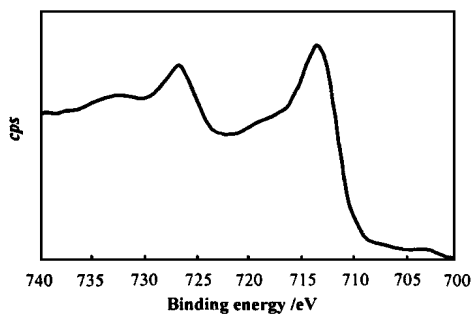
(a) $T = 125$



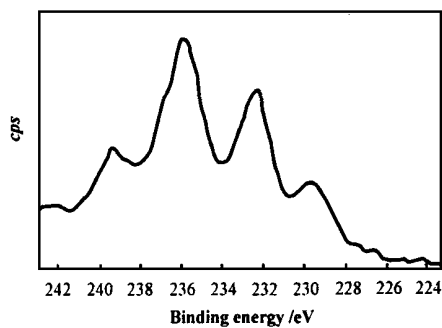
(b) $T = 320$

Fig 3 SEM images of worn cylinder liner surfaces lubricated with M P at different temperatures

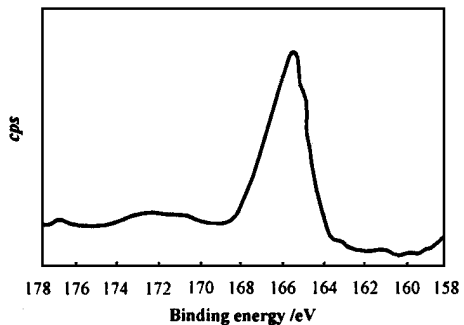
图 3 不同温度下 M P 润滑时缸套磨损表面形貌 SEM 照片



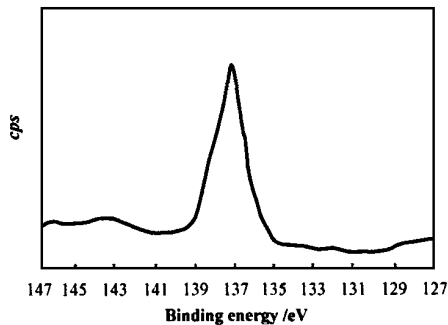
(a) Fe_{2p}



(b) Mo O_{3d}



(c) S_{2p}



(d) P_{2p}

Fig 4 XPS spectra of typical elements on worn cylinder surface (M C, 125)

图 4 缸套磨损表面典型元素的 XPS 图谱 (M C, 125)

素 Fe、Mo、S 以及 P 的 XPS 图谱 结合相关文献报道, 推测缸套磨损表面主要含有 Fe_2O_3 、FeO、 MoO_3 、 MoS_2 、S、 $FeSO_4$ 、FeS 及磷酸盐等 MoO_3 、FeS 以及磷酸盐等具有较好的耐磨性^[7,8]。如图 5 所示, 与 M 和

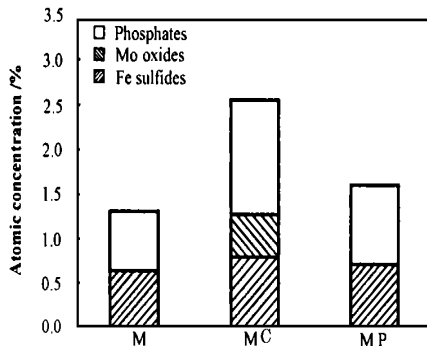


Fig 5 Wear-resistant constituents on the worn liner surfaces at 125

图 5 温度 125 下缸套磨损表面具有良好耐磨性能的物质含量

MP 润滑时相比, MC 润滑时缸套磨损表面 MoO_3 、FeS 以及磷酸盐等的含量较高, 这与其较好的抗磨作用相一致(表 2)。另外, 当 125 时, MC 润滑时缸套磨损表面上存在 MoS_2 , 而 M 及 MP 润滑时均未检测到 MoS_2 。由此推测, MoDTC 的良好减摩抗磨作用与磨损表面生成的 MoS_2 密切相关

3 结论

a MoDTC 和 MoDTP 作为矿物基 SJ/SW-30 型发动机油添加剂具有不同的减摩抗磨作用, 其减摩抗磨作用与摩擦磨损试验温度有关

b 试验温度显著影响缸套及活塞环的磨损性

能 温度升高, 磨损程度加剧; 二者均呈现粘着磨损特征

c 缸套磨损表面上各主要物种的构成比例是影响缸套/活塞环副摩擦学行为的重要因素 125 时, MoDTC 表现出良好的减摩抗磨作用, 这是由于相应的缸套磨损表面生成了较高含量的 MoS_2 以及氧化钼和磷酸盐等

参考文献:

- [1] Tateishi Y. Tribological issues in reducing piston ring friction losses[J]. Tribology International, 1994, 27 (1): 17-23
- [2] 桂长林 影响内燃机缸套-活塞环擦伤的因素及防擦伤的摩擦学设计[J]. 摩擦学学报, 1998, 18 (3): 283-288
- [3] Yamamoto Y, Gondo S. Organoamine and organophosphate molybdenum complexes as lubricant additives [J]. Wear, 1987, 120: 51-60
- [4] Zheng Peiyi. The mechanism of friction reduction of sulfurized oxymolybdenum di-(2-ethylhexyl)-phosphorodithioate under boundary lubrication[J]. STLE Transactions, 1988, 31 (1): 22-31.
- [5] Stipanovic J, Schoonmaker J P. The impact of organomolybdenum compounds on the frictional characteristics of crankcase engine oils[J]. SAE paper, 932779, 1 619-1 627.
- [6] 刘维民, 夏延秋, 薛群基. 磷氮型极压抗磨添加剂对钢-铝摩擦副摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20 (5): 10-15
- [7] Yamamoto Y, Gondo S. Friction and wear characteristics of molybdenum dithiocarbamate and molybdenum dithiophosphate[J]. Tribology Transactions, 1989, 32 (2): 251-257.
- [8] Martin J M, Mogne T L, Grossiord C, et al. Tribochemistry of ZDDP and MoDDP chemisorbed films [J]. Tribology Letters, 1996, 2: 313-326

Effect of MoDTC and MoDTP 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 Mo-sprayed piston ring sliding against grey cast iron cylinder liner under the lubrication of a fully formulated petroleum based engine oil SJ/SW-30 containing molybdenum dithiocarbamate (MoDTC) or molybdenum dithiophosphate (MoDTP) was investigated with an Optimol-SRV test rig. The testing temperatures were controlled at 125 and 320 to simulate the real engine operating conditions. The worn surfaces of the piston ring and cylinder liner were observed and analyzed by means of scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It was observed

that the frictional behavior of both MoDTC and MoDTP depends heavily on the experimental temperature; MoDTC is effective in decreasing the friction coefficient and wear rate at a relatively extended test duration while MoDTP shows friction-reduction ability only at relatively high temperatures. It can be seen from the SEM observations of the worn piston ring and cylinder liner surfaces that the set test temperature range has also strong impact on both the wear severity and the wear mechanisms in the contact surface. When it rises from 125 to 320, the wear becomes more serious, and the wear mechanism changes from abrasion to adhesion. In addition, the chemical interaction between the lubricant containing organomolybdenum and the tribocontact surfaces plays a crucial role in friction reducing or antiwear film formation, which is dependent on the tribochemical characteristics of the active ferrous materials and the applied friction modifiers such as MoDTC or MoDTP. XPS analysis of the worn cylinder liner surfaces indicates that the resultant tribochemical films are mainly composed of iron oxides, molybdenum oxide, iron sulfide, molybdenum disulfide, and zinc and iron phosphates. The proportion of these species is a function of both the specific friction modifiers used and the experimental temperature. It is supposed that the better friction-reduction and wear-resistant actions of MoDTC at 125 is attributed to the higher content of MoS₂ and other wear-resistant compounds generated on the worn cylinder liner surfaces.

Key words: MoDTC; MoDTP; additive; cylinder liner; piston ring; friction-reduction and wear-resistant action

www.cnki.net