

# 全配方合成油 SJ/CF/5W-30 的摩擦炭化及其同摩擦学特性的关联

张瑞军<sup>1</sup>, 李生华<sup>2</sup>, 金元生<sup>2</sup>

(1. 燕山大学 材料科学与工程学院, 河北 秦皇岛 066004; 2. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

**摘要:** 在 SRV 微动磨损试验机上, 采用阶梯升温方式研究了全配方汽油发动机油 SJ/CF/5W-30 对几种不同摩擦副的润滑作用, 并采用激光拉曼分子光谱仪分析了润滑油的摩擦炭化行为。结果表明: 在连续升温的摩擦磨损过程中, 摩擦系数曲线出现明显波谷, 且波谷现象随摩擦副材料类型的不同而不同, 其中钼合金喷涂层/铸铁摩擦副的波谷现象最为显著。通过对润滑油摩擦炭化物进行激光拉曼光谱分析发现, 其 G 线峰位、峰宽以及石墨微晶尺寸 ( $L_a$ ) 均同摩擦副材料类型相关; 炭化物石墨微晶尺寸 ( $L_a$ ) 同波谷处摩擦系数亦存在对应关系, 其中钼合金喷涂层-铸铁摩擦副对应的润滑油摩擦炭化产物的石墨微晶尺寸最大, 相应的波谷处摩擦系数最低。

**关键词:** 摩擦炭化; 激光拉曼光谱; 钼合金喷涂层; 渗氮层; 镀铬层

中图分类号: TH117.2

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2003)01-0048-04

作为富含碳、氢的有机物, 润滑油在摩擦磨损期间因机械及热综合作用而发生摩擦炭化并转化成富碳类物质, 导致其自身的润滑性能改变, 进而影响系统的摩擦学特性<sup>[1,2]</sup>。

在由润滑油(添加剂)和摩擦副材料构成的摩擦化学体系中, 润滑油的摩擦炭化必然受摩擦副材料特性的影响。拉曼分子光谱仪是研究碳类物质化学特征的有效手段<sup>[3-5]</sup>。本文作者选择喷 Mo 合金层、渗氮层和镀铬层为摩擦副材料, 采用激光拉曼(Laser-Raman)分子谱仪探讨摩擦副材料类型对润滑油摩擦炭化的影响及其同摩擦学特性之间关系。

## 1 实验部分

在 Optimal-SRV 高温摩擦磨损试验机上进行摩擦磨损试验, 试验参数为: 载荷 250 N、频率 50 Hz、滑动冲程 2 mm。摩擦副上试样材料分别为喷 Mo 合金涂层、渗氮层和镀铬层, 下试样用普通灰铸铁材料加工而成。选用美国 Mobil 公司生产的汽油发动机用全配方 API SJ/CF/SAE 5W-30 酯类合成油作为润滑油, 采用一次性加入 40  $\mu$ L 润滑油的供油方式, 即在跑合前用微量注射器向上、下试样接触表面一次性添加 40  $\mu$ L 润滑油。采用文献[6]所述的阶梯升温方式进行试验, 以考察润滑油的摩擦炭化同温度之间的关

系。试验过程中, 摩擦系数  $\mu$  由试验机全程自动纪录。用 SPEX 100 型激光拉曼分子光谱仪分析润滑油的摩擦炭化行为。

## 2 结果与讨论

### 2.1 摩擦系数随温度的变化

图 1 示出了 3 种摩擦副材料的摩擦系数随温度

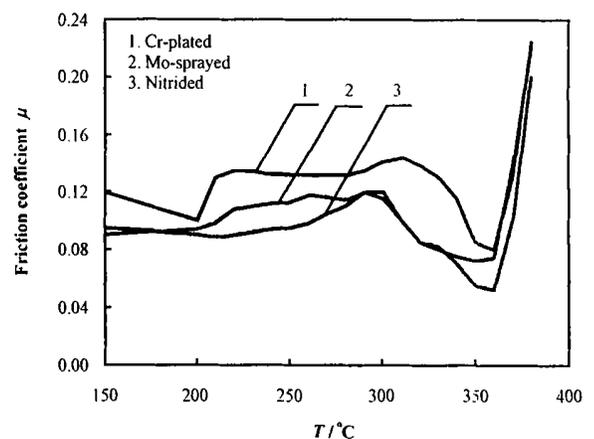


Fig 1 Variation of friction coefficient ( $\mu$ ) with temperature

图 1 摩擦系数( $\mu$ )随温度变化的关系曲线

变化的关系。可以看出: 在 200  $^{\circ}$ C 以下, 镀铬层的摩擦系数有所降低, 并在达到某一低值后随温度升高而增

大, 在 220~ 320 范围内摩擦系数波动很小, 当温度超过 330 后摩擦系数迅速降低并在 360 附近达到另一低值, 此后摩擦系数随温度的进一步升高而急剧增大; 而钼合金喷涂层和渗氮层在 200 以下的摩擦系数保持不变, 在 200~ 300 范围内有所波动, 在 300 以上迅速降低并同样在 360 附近达到某一低值, 此后随温度升高而急剧增大 即摩擦系数曲线上出现波谷, 波谷现象的特点则同摩擦副材料类型相关 我们选用波谷出现的温度范围和所对应的最小  $\mu$  值来对波谷进行表征, 其结果见表 1. 可见: 不同摩擦

表 1 摩擦系数曲线上波谷处对应的摩擦系数和试验温度

Table 1 Friction coefficient and testing temperature corresponding to the valley of  $\mu$ -T curve

Type of tribo-materials	T/	Friction coefficient $\mu$
Mo-sprayed coating	300~ 370	0.052
Nitrided layer	300~ 370	0.075
Cr-plated coating	310~ 370	0.082

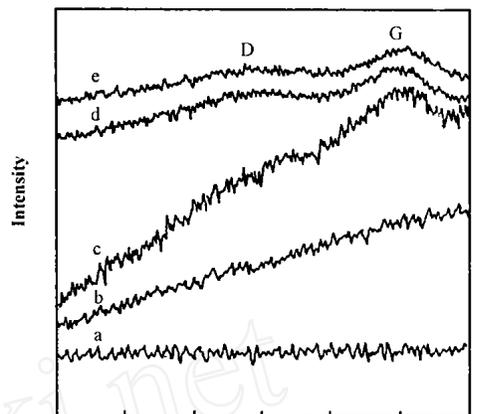
副材料对应的波谷温度范围差别不大, 而最小  $\mu$  值差别较大, 其中钼合金喷涂层-铸铁摩擦副的波谷摩擦系数最小, 渗氮层-铸铁摩擦副的居中, 镀铬层-铸铁摩擦副的最高 为了考察变温摩擦磨损过程中润滑油的摩擦炭化同摩擦副材料的关系, 我们在摩擦系数曲线上选取分别对应于 200、250、300、360 及 370 的 a、b、c、d 和 e 等 5 个特征点进行磨损表面的分析

### 2.2 磨损表面 Laser-Raman 光谱分析

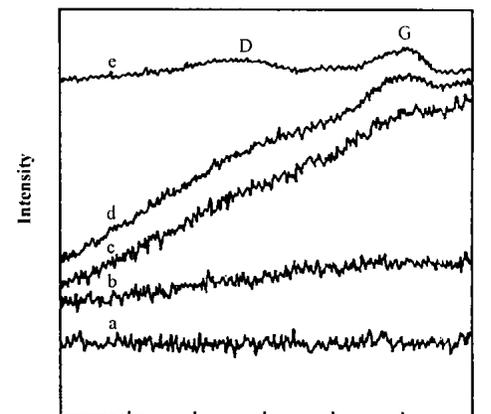
图 2 分别示出了阶梯升温条件下, 3 种摩擦副磨损表面的激光拉曼光谱分析结果, 图中 a、b、c、d 和 e 对应于前述摩擦系数曲线上的 5 个特征点 可以看出: 当温度较低(如特征点 a 和 b)时, 铸铁磨损表面的拉曼光谱在波数 1100~ 1700  $\text{cm}^{-1}$  范围内无明显谱峰, 表明此时相应的润滑油尚未摩擦解聚成为富碳类物质; 当温度进一步升高时, 铸铁磨损表面的拉曼光谱出现分别位于 1370  $\text{cm}^{-1}$  和 1580  $\text{cm}^{-1}$  附近的 2 个谱峰, 分别对应于碳类物质的结构特征峰 D 线和 G 线峰, 表明润滑油已发生明显的摩擦炭化, 且随着温度升高, 润滑油摩擦炭化程度加剧 由文献[7]可知: D 线和 G 线分别归属于无序状态碳和有序状态碳(或石墨碳).

### 2.3 摩擦副材料对炭化产物组成的影响

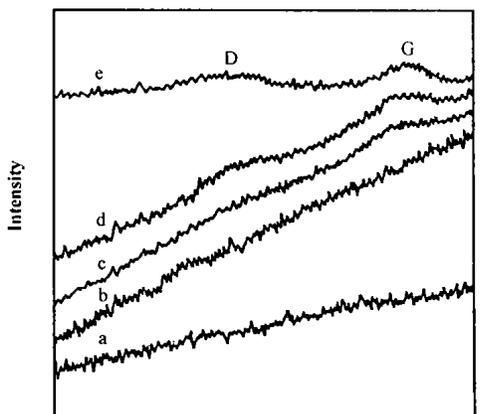
为了进一步揭示摩擦磨损过程中润滑油氧化解聚产物的组成特点, 分别就特征点 c、d 和 e 处对应的 3 组摩擦副的铸铁磨损表面拉曼图谱(图 2)的 G 线峰



(a) Mo-sprayed



(b) Nitrided



(c) Cr-plated

Fig 2 Raman spectra of the worn cast iron surfaces corresponding to the typical points a, b, c, d, and e 图 2 各特征点所对应的铸铁磨损表面的 Raman 光谱图

位 (Peak position) 以及峰宽 (FWHM) 等进行了 Lorentzian 拟合, 其结果列于表 2

表2 特征点c、d和e对应的铸铁磨损表面拉曼光谱G线峰位、峰宽及石墨微晶尺寸( $L_a$ )拟合结果Table 2 Fitting results of peak position and width (FWHM) of G-line and graphitic crystallite size ( $L_a$ ) of worn cast iron surface corresponding to typical points c, d, and e

Typical point	Position of G line / $\text{cm}^{-1}$			FWHM / $\text{cm}^{-1}$			$L_a/\text{nm}$		
	Mo-sprayed	Nitrided	Cr-plated	Mo-sprayed	Nitrided	Cr-plated	Mo-sprayed	Nitrided	Cr-plated
c	1 591	1 588	1 585	127	131	135	2 66	2 52	2 46
d	1 593	1 590	1 588	98	102	108	3 55	3 20	3 08
e	1 599	1 595	1 593	72	81	93	2 80	2 36	2 25

由文献[7]可知: G线和D线特征峰的积分强度 $I_G/I_D$ 的大小同碳类物质中石墨微晶尺寸 $L_a$ 之间存在正比关系, 即: $L_a = 4.4(I_G/I_D)$ , 据此可以计算出特征点c、d和e处对应的铸铁磨损表面石墨微晶尺寸 $L_a$ (见表2)。可见, 全配方汽油发动机油SJ/CF/5W-30相应于3种摩擦副材料的摩擦解聚炭化行为相似, 摩擦解聚炭化产物的拉曼光谱特征参量——G线的峰位和峰宽(FWHM)以及石墨微晶尺寸( $L_a$ )随试验温度的变化规律基本相同, 其中, 当铸铁同喷Mo合金涂层配副时, 润滑油炭化形成的石墨微晶尺寸( $L_a$ )最大, 表明此时润滑油炭化石墨化程度最大。与此同时, 当试验温度从特征点c对应的300升高至特征点d对应的360时, 相应的润滑油摩擦炭化产物的 $L_a$ 值增大, 而当温度从特征点d的360进一步升高至特征点e对应的370时,  $L_a$ 值显著减小, 即在特征点d处3种摩擦副材料相应的润滑油摩擦炭化产物的 $L_a$ 均最大。结合图1可以认为, 摩擦系数的高低同润滑油摩擦解聚炭化产物的 $L_a$ 值的大小相关,  $L_a$ 值最大时对应的摩擦系数最低。此外,  $L_a$ 的最大值与摩擦副材料类型有关, 在特征点d处,  $L_a$ 最大值的顺序为钼合金喷涂层> 渗氮层> 镀铬层, 即钼合金喷涂层对应的 $L_a$ 值最大, 渗氮层的次之, 镀铬层的最小。对比表1可知, 在特征点d处钼合金喷涂层/铸铁摩擦副的摩擦系数最低(0.052), 渗氮层/铸铁的次之(0.075), 镀铬层/铸铁的最高(0.082), 同样表明摩擦系数同润滑油摩擦解聚炭化产物的 $L_a$ 值相关。

### 3 结论

a 在连续升温摩擦磨损过程中, 当温度升高至一定程度时, 摩擦系数( $\mu$ )明显降低, 在摩擦系数曲线上出现波谷; 这种摩擦系数曲线的波谷现象同摩擦副材料类型有关, 其中钼合金喷涂层-铸铁摩擦副的波谷现象最为显著。

b 润滑油的摩擦氧化解聚产物为无序碳(拉

曼光谱D线)和有序碳(拉曼光谱G线)构成的富碳类物质; G线的峰位、峰宽以及石墨微晶尺寸( $L_a$ )均同摩擦副材料类型相关。

c 润滑油摩擦炭化产物的 $L_a$ 值同摩擦系数存在对应关系。在特征点d处, 对应于钼合金喷涂层-铸铁摩擦副的润滑油的摩擦炭化产物的 $L_a$ 值最大, 其相应的摩擦系数曲线波谷处的 $\mu$ 值最小。

### 参考文献:

- [1] Madauko A U, Ofunne G C, Ojinnaka C M. The role of metals in the oxidative degradation of automotive crankcase oils[J]. Tribology International, 1996, 29 (2): 153-160.
- [2] Masjuki H H, Maleque M A, Kubo A, et al. Palm oil and mineral oil based lubricants—their tribological and emission performance[J]. Tribology International, 1999, 32 (6): 305-314.
- [3] Mom inuzzaman S M, Krishna K M, Soga T, et al. Raman spectra of ion beam sputtered amorphous carbon thin films deposited from camphoric carbon[J]. Carbon, 2000, 38: 127-131.
- [4] Dillon R O, Woollam J A, Katkanant V. Use of Raman scattering to investigate disorder and crystallite formation in as-deposited and annealed carbon films [J]. Physical Review B, 1984, 29 (6): 3 482-3 489.
- [5] Knight D S, White W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy[J]. J Mater Res, 1989, 4 (2): 384-393.
- [6] Zhang Ruijun (张瑞军), Li Shenghua (李生华), Jin Yuansheng (金元生), et al. Influence of Oxidative Degradation of Lubricant and Anti-Friction Modifier on Tribological Behaviors of Cylinder Liner/Piston Ring (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)[J]. Tribology (摩擦学学报), 2001, 21(5): 354-357.
- [7] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials[J]. Carbon, 1995, 33 (11): 1 561-1 565.
- [8] Wang Z, Lu Z, Huang X, et al. Chemical and crystalline structure characterization of polyfurfuryl alcohol pyrolyzed at 600 [J]. Carbon, 1998, 36 (1-2): 51-59.
- [9] Tay B K, Shi X, Tan H S, et al. Raman studies of tetrahedral amorphous carbon films deposited by filtered cathodic vacuum

arc[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 105: 155-158

## Tribocarbonization of a Fully Formulated Engine Oil and the Correlation between Its Degraded Product Characteristics and Tribological Behavior

ZHANG Rui-jun<sup>1</sup>, LI Sheng-hua<sup>2</sup>, JIN Yuan-sheng<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China;

2. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** The tribocarbonization behavior of a fully formulated engine oil SJ/CF/5W-30 was investigated on an SRV tribotester with respect to the frictional pairs of Mo-sprayed coating/cast iron, nitrided coating/cast iron, and Cr-plated coating/cast iron, under stepwise heating condition. The tribocarbonized product of the engine oil was characterized by means of laser-Raman spectroscopy, and the correlation between the characteristics of the degraded products and the tribological behavior of the frictional pairs was explored accordingly. It was demonstrated that the different frictional pair showed different changing tendency of friction coefficient with increasing testing temperature. A minimal friction coefficient, however, was recorded for each frictional pair in the temperature range of 300-370 °C, though it was different for each frictional pair. Raman spectroscopic examination of the worn cast iron surfaces indicated that carbonaceous substances were derived from the degradation and carbonization of the engine oil, which were composed of both disordered and ordered carbonaceous species whose ratios depended on the test temperature. The positions and widths of the G-lines on the Raman spectra of the degraded products of the engine oil, and the calculated graphite crystallite sizes ( $L_a$ ) of the degraded products were also different for each frictional pair. It was thus supposed that there existed some kind of relevance between the  $L_a$  value and the minimum friction coefficient for each frictional pair. Namely, Mo-sprayed coating/cast iron pair giving the lowest friction coefficient recorded the maximal  $L_a$  value of the carbonaceous species of the oil-degraded product as well.

**Key words:** tribocarbonization; Raman spectroscopy; Mo-sprayed coating; nitrided coating; Cr-plated coating

**Author:** ZHANG Rui-jun, male, born in 1962, Ph. D., Associate Professor, e-mail: zhang\_ruijun@yahoo.com.