

文章编号: 1003-7837(2006)02-0124-05

二硫化钨在发动机油中的摩擦学性能研究

石琛, 毛大恒, 俸颢

(中南大学机电工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要:采用四球摩擦实验机对二硫化钨超细粉末在发动机油中的摩擦学性能进行了研究,并与添加剂氯化石蜡和二硫化钼进行了比较,同时用X射线光电子能谱仪对磨痕表面元素进行分析,以探讨二硫化钨的润滑机理。结果表明:二硫化钨超细粉末在汽油机油中具有优良的抗磨减摩性能,其摩擦学性能优于氯化石蜡和二硫化钼,含二硫化钨超细粉末1%的60号发动机油具有最佳的润滑性能。

关键词:二硫化钨超细粉末; 发动机油; 摩擦学性能; 润滑机理

中图分类号: O313.5; TH117.2 **文献标识码:** A

当今世界,随着人们生活水平的提高,越来越多的汽车进入普通百姓的生活中,而有汽车“血液”之称的发动机油也越来越受到人们的关注。在经济发达的国家,发动机油的消耗量占总润滑油量的50%左右,所以发动机油的研究受到润滑油行业的瞩目^[1]。近年来,由于环保与节能的立法及对环保指标要求的严格,使人们对发动机油性能的要求越来越高。因此,降低汽车废气的排放和能耗成为科研人员在研制新型发动机油时的首要目标^[2-3]。

二硫化钨超细粉末作为一种新型固体润滑材料,具有优良的润滑特性。但由于其价格昂贵,长期以来国外主要将其应用于航天、航空、军事等领域的固体润滑方面。目前,国内有部分科研人员将其应用于高温润滑脂中,取得了很好的效果^[4]。在国外将二硫化钨作为发动机油添加剂的研究很少^[5],在国内这方面研究则还处于空白。

近年来,国外有些科研人员将非油溶性的固体润滑剂颗粒 MoS_2 应用到发动机油中,可极大地降低汽车废气的排放和油耗,提高了燃料的经济性,并改善了环境^[6-8]。本文将非油溶性的固体润滑剂超细二硫化钨粉末应用到发动机油中,并对二硫化钨在发动机油中的摩擦学性能进行了研究。

1 试验

1.1 试验材料

1.1.1 二硫化钨

二硫化钨不溶于水、油、醇、酯及其它有机溶剂,除氧化性很强的硝酸、氢氟酸及硝酸与盐酸的混合酸以外,也不溶于一般的酸、碱溶液。它在大气中分解温度为 510°C ,在 539°C 迅速氧化,在 425°C 以下可长期润滑;在真空中分解温度为 1150°C ,抗极压强度为21MPa,其抗辐射性强于石墨和二硫化钼。二硫化钨具有良好的润滑性能,不仅适用于通常的润滑条件,而且可以用于高温、高压、高真空、高负荷、有辐射及有腐蚀性介质等苛刻的工作环境中^[9]。试验中采用粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ 的二硫化钨,其基本物理参数列于表1。

1.1.2 基础油

研究中所用的基础油为60号发动机油与分散剂的混合溶液,其中分散剂的主要作用是对二硫化钨超细粉末进行表面修饰,使其能均匀地分散到机油中而不产生沉淀^[10-12]。

1.1.3 对比试剂

选用极压抗磨剂氯化石蜡(T302)和另一种固体润滑剂 MoS_2 作为对比试剂。

收稿日期: 2006-04-04

作者简介: 石琛(1982-),男,湖南涟源人,硕士研究生。

表 1 二硫化钨的基本物理参数

Table 1 Basic physical parameters of WS₂

项目	指标
分子量	247.9
密度/(g·cm ⁻³)	7.4~7.5
热安定性	425℃开始氧化
结晶构造	六方晶格
色泽	光泽的灰黑色
硬度(莫氏)	1~2
摩擦系数	0.03~0.05

1.2 试验仪器

济南实验机厂生产的 MRS-10A 型四球摩擦实验机, 所用钢球为国家 II 级标准 GCr15 轴承钢球(D 12.7 mm), 硬度为 HRC59; PHI-5100 型 X 射线光电子能谱仪。

1.3 试验方法

用四球机测试钢-钢摩擦 P_B 值(最大无卡咬负荷)^[13]。用四球机测试在一定载荷和转速 1450 r/min 下, 30 min 后的磨斑直径 D 和摩擦系数。在载荷 392 N 下进行四球长时抗磨损试验, 试验结束后用石油醚清洗下试球。用 PHI-5100 型 X 射线光电子能谱仪分析磨斑表面主要元素的化学状态, 选用 MgKα 线, 通过能量 29.35 eV, 以 C_{1s} 结合能 284.60 eV 作为内标。

2 试验结果与分析

2.1 二硫化钨含量对发动机油摩擦学性能的影响

2.1.1 承载能力

表 2 列出了基础油中 WS₂ 的含量对 P_B 值的影响。从表 2 可知, 加入 WS₂ 后, 基础油的 P_B 值有所增加, 并且随着 WS₂ 含量的增加, P_B 值逐渐增大; 当 WS₂ 含量 w(WS₂) 达到 0.5% 以后, P_B 值基本保持不变。这表明二硫化钨对提高发动机油的承载能力有一定的作用。

表 2 WS₂ 含量对承载能力的影响

Table 2 Variation of P_B value with WS₂ content

P _B /N	w(WS ₂)/%				
	0	0.2	0.5	1.0	2.0
	432	510	549	549	549

2.1.2 抗磨减摩性能

利用四球机分别测试 WS₂ 含量不同的机油在 206 N 和 392 N 载荷下, 转速为 1450 r/min 时, 钢-钢摩擦 30 min 后的磨斑直径和摩擦系数。图 1 为磨斑直径和摩擦系数随 WS₂ 含量变化的曲线。由图 1 可以看出, 加入 WS₂ 后, 可使磨斑直径和摩擦系数在 206 N 载荷下分别降低 14.3% 和 20%, 在 392 N 载荷下分别降低 11.6% 和 34.4%, 明显改善了机油的

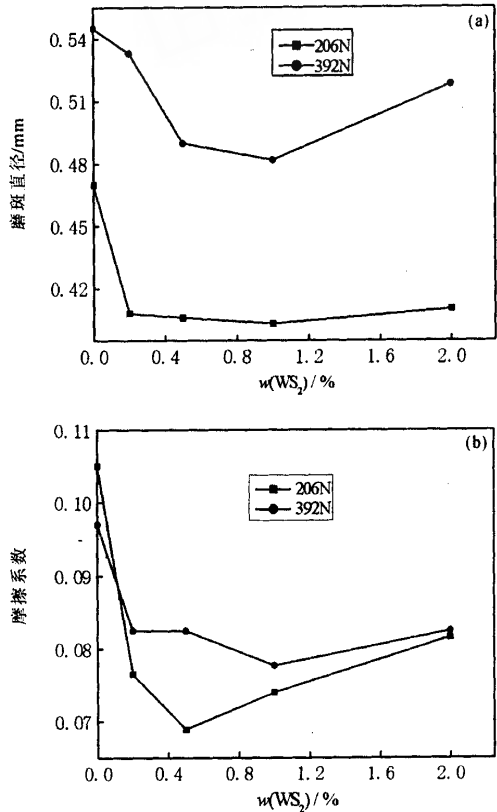


图 1 磨斑直径(a)和摩擦系数(b)随 WS₂ 含量的变化曲线
Fig. 1 Variation of WSD value(a) and friction coefficients(b) with WS₂ content

抗磨减摩性能。图 1 还显示曲线都是先降后升, 这说明 WS₂ 在机油中的添加量有一最佳值, 超过这一最佳值时, 发动机油的摩擦学性能将会下降。主要原因是 WS₂ 超细粉末是一种非油溶性颗粒, 它以悬浮态存在于发动机油中, 它在发动机油中分散性的好坏直接决定了它在发动机油中摩擦学性能的好坏。WS₂ 超细粉末作为一种超细颗粒在油液中极易聚集

成大颗粒,而这种大颗粒的非油溶性和较高的硬度常使得它在摩擦过程中起磨粒磨损的作用.当 WS_2 在发动机油中的添加量超过一定值时, WS_2 在机油中的分散性变差,超细颗粒开始团聚,使得发动机油的磨斑直径和摩擦系数曲线上升,抗磨减摩性能下降.据图 1 可知, WS_2 在机油中添加量的最佳值为 $w(WS_2)=1\%$.

2.1.3 润滑机理

二硫化钨晶体的微观结构是一个具有六方晶系的层状中空球体,其表面以 S-W-S 分子团形成六方形网络,层间以范德瓦尔斯力连接^[14],这种弱结合力在层间容易被剪切,表现为低摩擦系数.因此,二硫化钨超细粉末在润滑过程中微观上是一个性能稳定、优质低耗的润滑体系.图 2 是在扫描电子显微镜 (SEM)看到的二硫化钨超细粉末的微观结构.从图 2 可以看出,二硫化钨超细粉末呈片层状,层面十分

图 2 电子显微镜下的 WS_2 微观结构
Fig.2 Microstructure of WS_2 through SEM

光滑,层与层之间容易发生滑移,表现为低摩擦系数.为了探讨超细 WS_2 颗粒的润滑机理,利用 X 射线光电子能谱(XPS)来分析磨斑表面的主要化学组成和价态,分析结果如图 3 所示.从图 3(a)可以看出,位于 161.3 eV 的 S_{2p} 对应于 FeS 中的 S,对比图 3(b)中 Fe_{2p} 电子结合能,在 710.3 eV 附近出现强度较弱的 Fe_{2p} 谱峰,归属于 FeS.这说明在摩擦过程中部分 WS_2 与金属表面反应生成 FeS,在磨斑表面形成含有 FeS 的表面膜,从而使得发动机油的抗磨减摩性能得以改善.

WS_2 超细粉末产生润滑作用的过程可以看作是一个机械作用与化学作用复合作用的过程:两个金属表面一接触,超细 WS_2 颗粒就开始在金属表面成膜, WS_2 颗粒沉积到金属表面的低凹处^[15],起到填

平作用,形成表面沉积膜,从而减少了相对表面的粗糙度,减少了滑动面的摩擦.当负荷升高及摩擦加剧时, WS_2 与金属基材表面发生化学作用,生成 FeS 膜,FeS 膜具有优良的润滑性能,能有效地阻止金属表面间的直接接触,从而显著降低金属表面间的磨损.而在高温下,二硫化钨缓慢氧化形成氧化钨 (WO_3),氧化钨能抑制二硫化钨的进一步氧化,并且氧化钨具有很低的摩擦系数及与二硫化钨相似的润滑性能,从而也能起到降低金属表面间磨损的作用.

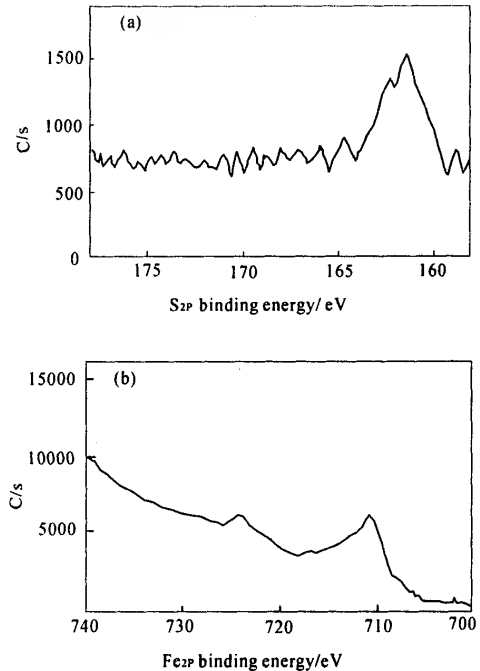


图 3 磨斑表面 S 和 Fe 元素的 XPS 图谱
Fig.3 XPS spectra of S and Fe on worn surface

2.2 二硫化钨与其它添加剂的对比

在得出 WS_2 超细粉末在发动机油中的最佳添加量后,测试了相同添加量下的另外两种添加剂—— MoS_2 和氯化石蜡对机油摩擦学性能的影响,并与 WS_2 进行了对比.表 3 列出了三种添加剂对机油承载能力、抗磨损性能和减摩性能的影响.可以看出,采用 WS_2 的机油,其磨斑直径和摩擦系数明显小于 MoS_2 和氯化石蜡的,具有很好的抗磨减摩性能.

图 4 为在转速 1450r/min 和时间 10s 的条件下,摩擦系数随载荷变化的关系曲线.从图 4 可以看出,在低载荷下 WS_2 的减摩性能比较差,但随着载荷

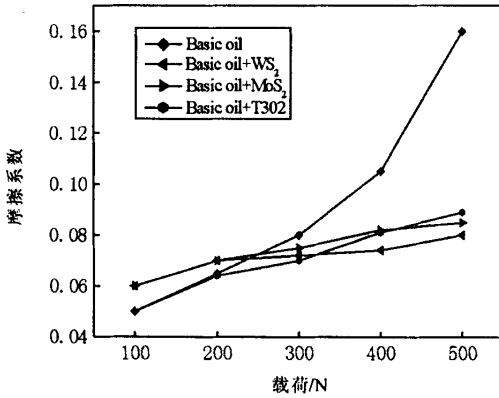


图 4 摩擦系数随载荷变化的关系曲线

Fig. 4 Variation of friction coefficients with load

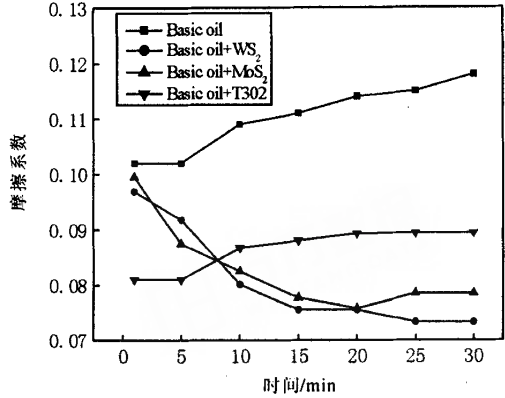


图 5 摩擦系数随时间变化的关系曲线

Fig. 5 Variation of friction coefficients with time

的增加,其减摩性能越来越好。这是由于低载荷下 WS_2 的摩擦化学作用较弱,在摩擦表面主要形成较弱的吸附膜,而在高载荷下则主要通过摩擦化学作用形成极压保护膜,从而使减摩抗磨效果明显。图 5 是在载荷 392 N 和转速 1450 r/min 的条件下,摩擦系数随时间变化的关系曲线。从图 5 可以看出,在一

但对于这种发动机油其它各项性能的提高以及各种添加剂之间的配伍性问题,有待于我们以后进一步研究。

3 结 论

(1)将 WS_2 超细粉末应用到发动机油中,可以明显改善机油的抗磨减摩性能,同时对其极压性能也有所提高。 WS_2 超细粉末在发动机油中的最佳添加量为 1%,超过这一最佳值时,发动机油的摩擦学性能将会下降。

(2) WS_2 超细粉末在发动机油中具有优良的润滑性能主要是由于 WS_2 的层状结构以及它与金属表面反应生成 FeS 表面膜。 WS_2 在发动机油中的摩擦学性能优于 MoS_2 和氯化石蜡。

表 3 WS_2, MoS_2 和 T302 对机油摩擦学性能的影响¹⁾

Table 3 Effect of WS_2, MoS_2 and T302 as additives in engine oil on P_B, WSD and friction coefficients

	基础油	基础油 + WS_2	基础油 + MoS_2	基础油 + T302
P_B/N	432	549	510	549
磨斑直径/mm	0.545	0.482	0.51	0.515
摩擦系数	0.105	0.074	0.0816	0.0892

注:1)磨斑直径和摩擦系数为在载荷 392 N、转速 1450 r/min 和时间 30 min 的条件下测得。

定压力下,随着时间的增加,含 WS_2 或 MoS_2 机油的摩擦系数先减小而后趋于稳定,含氯化石蜡机油的摩擦系数先增大而后趋于稳定。这主要是由于氯化石蜡与金属表面反应生成的氯化铁膜耐热性低,在摩擦热产生的局部高温作用下失去润滑作用,而 WS_2 和 MoS_2 与金属表面反应生成的无机膜在高温下仍能保持很好的润滑作用。有文献报导, WS_2 的减摩性能优于 MoS_2 ^[15],现在通过对 WS_2 和 MoS_2 的研究,也证明了 WS_2 的抗磨减摩性能优于 MoS_2 。因此,将 WS_2 超细粉末应用到发动机油中并研制成一种新型的发动机油,预期可以达到环保节能的目的。

参考文献:

- [1] 关子杰. 内燃机润滑油应用原理[M]. 北京:机械工业出版社,1994.
- [2] 谢泉. 美国发动机润滑油的发展[J]. 石油商技,1998,12(3):54-59.
- [3] 王广生. 浅谈我国车用发动机润滑油发展趋势[J]. 润滑油,2001,16(1):3-5.
- [4] 俸颖,毛大恒. 一种二硫化钨高温润滑脂的研制与性能研究[J]. 重庆师范大学学报:自然科学版,2004,21(3):50-54.
- [5] TIM C. Engine Oils & Aftermarket Additives[J]. Lubricants World,1998,8(1):19-26.
- [6] 黄文轩. 润滑剂添加剂应用指南[M]. 北京:中国石化出版社,2004.

- [7] 薛群基, 楚书凤. 机油中添加固体润滑剂节约燃料油的研究[J]. 摩擦学学报, 1989, 9(1): 1-7.
- [8] ANTHONY G. Molybdenum Disulfide; New Life for Old Technology[J]. Lubricants World, 1998, 8(1): 40-43.
- [9] 天津工业研究院. 无机盐工业手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [10] 何峰, 张正义, 汪武祥, 等. 超细粉润滑剂的稳定性[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(3): 253-269.
- [11] TIM C. Solid Lubricants-Solid Hold in Global Industry [J]. Lubricants World, 1998, 8(9): 28-31.
- [12] 赵修臣, 刘颖, 余智勇. 纳米粒子作润滑油添加剂的研究与展望[J]. 润滑与密封, 2002, (6): 80-85.
- [13] 颜志光. 润滑剂性能测试技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999.
- [14] 孙克辉, 韦钦, 罗文东, 等. 纳米 WS_2 固体润滑材料的制备与微观结构分析[J]. 矿冶, 2001, (1): 46-48.
- [15] 石森森. 固体润滑材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.

Study of tribological characteristics of WS_2 in engine oil

SHI Chen, MAO Da-heng, FENG Hao

(Department of Mechanical Engineering of Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The tribological characteristics of ultrafine WS_2 powders added in engine oil have been investigated by four-ball machine test, and compared with chloroparaffins (T302) and molybdenum disulphide (MoS_2), and meanwhile we have analyzed the tribochemical species of the worn surface by means of X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), to research the lubricating mechanism of WS_2 . The results show that antiwear and friction-reducing abilities of ultrafine WS_2 powders in petrol engine oil are excellent, and obviously better than that of T302 and MoS_2 , and through the experiments we know that the 60# engine oil containing 1 percent of ultrafine WS_2 powders has the best lubricating effectiveness.

Key words: ultrafine WS_2 powders; engine oil; tribological characteristics; lubricating mechanism