

机油中添加固体润滑剂节约燃料油的研究

薛群基 楚书凤 范煜 金芝珊 黄春祥 李玉梅 胡修元*

(中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑开放研究实验室)

【摘要】 本文通过相转移工艺研制了含微细分散石墨, 83—21分散稳定剂等的节能油添加剂 (GRT节能油添加剂)。

实验室试验结果表明, 这种添加剂具有良好的胶体稳定性, 在贮存期内不会产生沉降。摩擦磨损试验及负荷承载能力试验说明, 在商品内燃机油中加入GRT节能油添加剂之后, 摩擦和磨损显著降低, 负荷承载能力则明显提高。实际行车试验表明, 在汽车机油中加入GRT节能油添加剂之后, 可节约燃料油5%以上。

同时还用俄歇能谱仪等分析仪器探讨了GRT节能油添加剂的减摩抗磨机理。

An Investigation on the Improvement of Fuel Economy by Addition Solid Lubricants into Engine Oils

Xue Qunji Chu Shufeng Fan Yu Jin Zhishan
Huang Chunxiang Li Yumei Hu Xiuyuan

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

【Abstract】 An energy-saving oil additive (GRT additive) containing finely dispersed graphite, 83—21 dispersant-stabilizer and other additives has been developed by means of phase-transfer process.

Experimental results show that this colloidal additive is highly stable and will not settle out in storage. Remarkable reduction of friction and wear, an increase of load carrying capacity by adding GRT into commercial engine oil are detected. More than 5% fuel saving in road tests has been obtained by the incorporation of GRT and engine oils.

参加实验工作的还有: 李冀生、唐继廉、陈晓伯、高幼银、冯铸、宫德利等。

In addition, the friction and wear reduction mechanism of GRT additive has been probed by means of AES and other analytical methods.

一、前言

能源是现代社会的支柱之一，能耗是工业生产水平的一项主要指标。燃料油是能源的主要组成部分。国际上对节能的特别重视也实际上始于70年代初的石油危机。在美国，汽车耗能占交通运输业耗能的3/4(1975

年的统计)，其中轿车就占52%〔1〕。因此，降低发动机燃料油消耗量是节能的重要组成部分。改善燃料效益的有效途径是提高发动机的热效率，驱动系统的机械效率以及减少与润滑有关的摩擦损失。在内燃机的能量转换过程中一般只有25%左右的能量转换为有效马力，总的能量中摩擦损失约占10.5%。图1是EPA燃料消耗的能量分布流程。

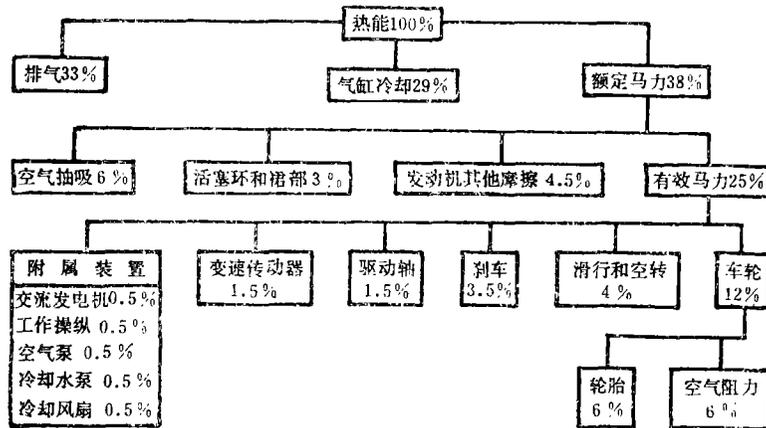


图1 EPA燃料消耗测定方法所得的能量分布流程图

众所周知，当相对运动的摩擦副表面完全为润滑油膜隔离开时，表面间的摩擦主要取决于润滑油的粘度。在这种流体润滑状态下降低润滑油粘度就可以降低摩擦能量损失。但是当工作参数变化而造成油膜变薄以至于产生金属表面微凸体的接触时，表面间的摩擦和磨损就不同于上述的流体润滑状态而不同程度地取决于润滑油中的添加剂与金属表面的相互作用。实际工况下的许多被润滑部件，例如重载齿轮、汽缸活塞以及各种轴承与密封件在启动与停止的时刻都因油膜太薄或尚未形成而处于边界润滑状态。在这种状态下，摩擦和磨损都比较高，摩擦会消耗能量，磨损使部件精度降低甚至报废。

在边界润滑条件下降低摩擦的最有效途径是选用恰当的润滑油添加剂——摩擦改进剂(FM)。摩擦改进剂主要有两大类：一类是化学摩擦改进剂，其中大部分是极性的或含活性元素的油溶性大分子；另一类是所谓的机械摩擦改进剂，这类添加剂主要是非油溶性的、悬浮在油中的固体微粒，石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯粉末是最常用的固体添加剂〔2~4〕。试验证明，机油中添加一定量的固体润滑剂有可能节约发动机燃油5%左右。

上述三种通过改变润滑油品质而降低摩擦的途径中，油品的低粘度化虽然可减少摩擦损失，但粘度过低会使油膜变薄，导致摩

擦对偶面的直接接触,从而增大摩擦损失。尤其在苛刻的工况条件下,可能会产生严重的胶合失效(scuffing)。加入油溶性添加剂时应考虑可能引起的化学磨损^[5、6]。含固体粒子的润滑油已经在实际应用中取得了效果^[7],但在这类润滑油的制备与应用中还有许多技术与理论问题需要深入研究。其中一类问题是固体微粒的颗粒形态及其在油中悬浮时的胶体稳定性^[8、9]。一种学术观点认为,在使用这类添加剂时,粒子不能过细,合适的粒度要取决于摩擦对偶表面的粗糙度,较粗糙的表面需要较大的粒子才能起到防护作用,粒子过细则可能嵌入到表面织构的沟痕中而起不到防护作用,还有可能无法沉积到摩擦表面上,也起不到有效的润滑作用。持相反观点的则认为,除非有足够细的粒子,否则固体微粒就难以进入摩擦界面,而且不能得到稳定的悬浮体系。悬浮体系的胶体稳定性是这类发动机润滑油必须具备的性能。容易沉降的固体微粒有可能造成滤清器的失效以及危险的油路堵塞。同时胶体稳定性不好时,含固体微粒的润滑油在贮存过程中可能产生固体的沉降与聚结。

争议的另一类问题是这类添加剂的有效作用程度。杜邦公司曾在1980年公开声明,PTFE在内燃机油中是没有作用的^[10]。也有人对此类添加剂和其它油溶性添加剂在润滑中的相互作用进行了研究。Bartz^[11]在四球机上评价TCP与石墨的相互作用和Tsuya^[12]在Falex试验机上评价同一类体系得出相反的结论。尽管已有实际节能效果和台架试验的报导,而影响这类油品性能的因素还有不少没有弄清。尤其是对实验室试验条件和实际工况的相关性尚需深入开展研究工作,这一问题正在引起广泛的注意。日本^[13]、美国、苏联和欧洲各国都在研究开发这类油品中投入了力量^[11~16]。

在这类固-油体系的胶体稳定性研究中,Deveries等^[9]认为,凡是现在发动机油中

使用的分散剂都可在不同程度上对固体微粒润滑油体系起稳定作用。Chao等^[17]认为经过球磨机研磨的石墨微粒中含氧量是胶体稳定性的决定因素,氧的含量越高,石墨-润滑油体系的胶体稳定性越高。但是,他们研究的体系都是干粉状的固体直接分散在油中的体系。据透露,其生产工艺是在油中分散,然后过滤掉其中粗的粒子。可见,粒度小于 $1\mu\text{m}$ 的固体粉末在制备、分级和捕集上都是十分困难的,国内也还没有获得这种干粉的成熟工艺。如何利用国内现有条件,创造合适的固-油分散体系的制备工艺并获得较高的稳定性和良好的润滑特性,是本工作的中心内容。

二、主要试验研究

基于上述分析,在“机油中添加固体润滑剂节约燃料油的研究”中,进行了下述几方面的研究试验工作:

微细化固体润滑剂的选择和评价;

固-油分散体系所需的分散稳定添加剂的制备及性能研究;

固-油分散体系节能油添加剂的配方与制备工艺研究;

固体润滑剂与油溶性添加剂的相互作用考察;

固-油体系分散性与稳定性的考察;

节能油添加剂减摩性能的考察;

实际行车试验考核节能效果。

三、主要研究的试验结果

1. 微细化固体润滑剂的选择与评价

经过试验对比,选择了以石墨为主的固体润滑剂。石墨在摩擦过程中对摩擦机件无腐蚀作用,不会形成有害的金属氧化物,泄漏油及排放废气中除碳氧化物之外无其它毒性物质。而且其比重小,容易获得

稳定的固-液悬浮体系。根据石墨的质量、工艺水平及目前的生产能力,选择了山东南墅石墨矿生产的微细化石墨作为固体润滑剂的主要成份。图2是这种石墨的X-射线衍射谱图,表1为其粒度分布数据。

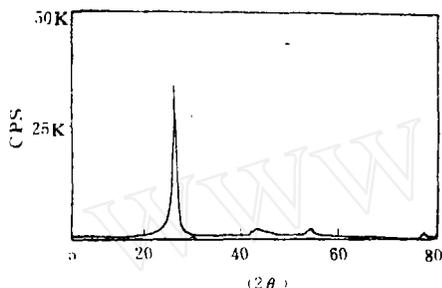


图2 南墅石墨矿微细化石墨(含水)的X-射线衍射谱图

表1 山东南墅石墨矿微细石墨(含水)的粒度分布*

粒径范围(μm)	≤0.2	≤0.4	≤0.6	≤0.8	≤1.0	≤2.0
百分含量(%)	38.76	83.32	92.11	97.17	98.65	100

*用LKY-1微粒粒径测定仪测量

2. 分散稳定添加剂(83-21)的研制

为了使用含固体润滑剂微粒的、稳定的胶态分散体作为添加剂(胶态固-油分散体),研制能使固体微粒稳定地悬浮在油中的分散剂是其中的技术关键之一。我们进行了新型分散添加剂的合成,并与国内现有油品清净分散剂进行了比较,认为其中的83-21添加剂的性能最好。

83-21添加剂是带极性基团单体和酯类的共聚物,由于这种添加剂分子中有极性基团,当添加到油中时,可在金属表面上形成吸附膜,起到抗磨作用,而高分子本身又是一种粘度指数改进剂,这种分子结构使其具有优异的分散作用和减摩性能。这类添加剂还与油品中用的其它添加剂有良好的相容性。

我们对共聚单体的制备、游离基溶液共聚合成83-21添加剂中的单体克分子比、反应温度、反应时间和引发剂用量等反应条件进行了详细的考察,确定了制备83-21添加剂的工艺条件。并用红外光谱法和示差热重法对添加剂进行了热稳定性分析。83-21添加剂的热分解温度在230℃以上,可以满足发动机的要求,还用纸层析法测定了其分散性能,并同烷基水杨酸钙、聚异丁烯丁二酰亚胺添加剂进行了对比,结果表明83-21添加剂的分散性能最佳。

3. 固-油分散体系的制备工艺研究

将含水的微细石墨制成稳定的固-油胶态分散体系的关键是分散添加剂的选配与分散工艺的选择。在研究过程中曾试验了在国内、外润滑油添加剂生产中尚未见有人使用的相转移分散稳定原理与工艺,将石墨-水体系转化为石墨-油体系,制备了含微粒石墨、分散稳定添加剂(83-21)、基础油及其它油溶性添加剂的节能油添加剂。我们将这种添加剂简称为GRT节能油添加剂。由粒度分

表2 GRT节能油添加剂中石墨粒度的分布

石墨	最大粒径(μm)	含量(wt%)	
		<1 μm	<0.5 μm
微细化石墨(含水)	1.79	98.65	86.18
GRT中的石墨	2.49	98.98	81.97

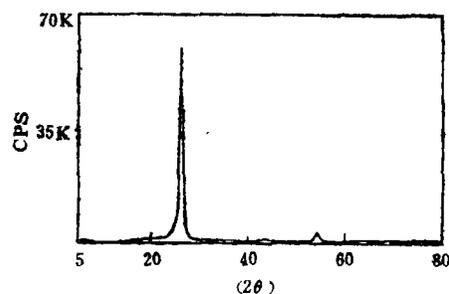


图3 GRT节能油添加剂中石墨的X-射线衍射谱图

析(见表2)和X-射线衍射结构分析(见图3),可以看出这种制备工艺保证了固体润滑剂的粒度和粒度分布,同时X-射线衍射峰的增强说明制备工艺可促使石墨粒子结晶构造取向性增强,说明该工艺是可行的。

4. 固体润滑剂与油溶性添加剂的相互作用

添加到机油中的固体润滑剂必然和机油中原有的或后来加入的其他添加剂有相互作用,这种相互作用的效应是决定添加固体润滑剂是否有效的关键之一。如前所述,国外的研究中有些矛盾的结果,以及缺乏直接的实验证据。我们重点考察了石墨与含N、S、P、Zn、Ca等活性元素的抗磨剂、极压剂及清净剂之间在摩擦过程中的相互作用。其中的典型结果列于表3。由表中所列数据可见,在Falex试验机的条件下,DBDS和ZDDP与石墨有较明显的协同作用,而TCP的协同作用并不明显。用AES对用含有ZDDP与石墨的石蜡油润滑的Falex试验块的摩擦表面进行深度分析,结果如图4所示。可以看出,在摩擦面上形成石墨以及ZDDP表面膜的共存是其良好协同作用的基础。通过我们的研究可以得出如下结论:石墨与ZDDP同时添加在润滑油中时,在摩擦系数及承载能力方面都有明显的协同作用。分析其原因可能是由于在摩擦表面上形成了含有石墨和ZDDP与金属底材的复合固体膜之故。复合膜中石墨的存在降低了摩擦磨损并提高了承载能力,而ZDDP在金属表面上形成的膜的存在有利于石墨与底材的粘附。从TCP、ZDDP和DBDS在Falex和SRV两种试验机上的成膜状态以及它们与石墨的相互作用可以看出,有效的、含极性元素表面层的存在是与石墨产生协同作用的基本条件。因而协同作用的表现取决于油溶性添加剂的性能与工况条件的不同。本工作的实验结果为上述文献报导结果中的差异找到了一种合理的解释(本节内容有另文报

导)。

表3 ZDDP、TCP、DBDS
与石墨之间的协同效应

油 样	失效时的负荷(N)
石 蜡 油	9.57×10^3
石蜡油 + 5% 石墨	3.78×10^3
石蜡油 + 2% ZDDP	2.67×10^3
石蜡油 + 2% ZDDP + 5% 石墨	1.13×10^4
石蜡油 + 2% TCP	2.67×10^3
石蜡油 + 2% TCP + 5% 石墨	3.96×10^3
石蜡油 + 2% DBDS	1.58×10^4
石蜡油 + 2% DBDS + 5% 石墨	1.71×10^4

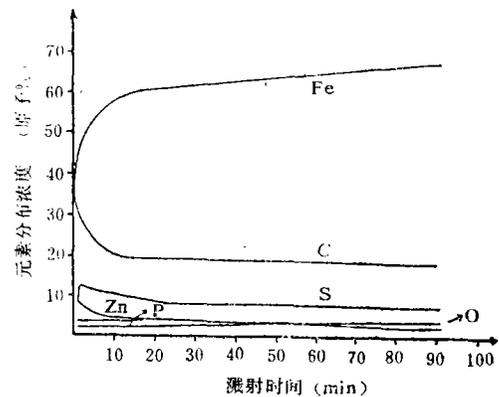


图4 元素深度分布的俄歇分析结果

试样: Falex试验机的销表面
润滑油: 石蜡油 + 石墨 5% + ZDDP 10%

5. 固-油体系分散性与稳定性的考察

在固-液分散体系的制备过程中,用分散剂降低固体表面与液体介质之间的界面能是十分重要的。没有良好的分散添加剂,仅借助于外力作用而均匀分散的固体微粒,有可能向能量低的状态转化,也就是重新聚结为大的颗粒。因而我们考察了几种润滑油用分散剂以及我们合成的KL83-21添加剂对润滑油与石墨之间接触角的影响,以判断其降低固-液界面能的作用。表4为含KL83-21添加剂和不含添加剂的润滑油及水对石墨的接触角数据。由表列数据可见,KL83-21添加剂是一种良好的固-油体系分散剂,可在相转变

制备工艺中起到有效的分散作用。

用纸层析法对比了KL83-21添加剂, 烷基水杨酸钙及聚异丁烯丁二酰亚胺在相同条件下对润滑油中石墨的分散能力, 测量石墨微粒在层析纸上爬行上升的高度(见表5)。表5的数据也说明, KL83-21添加剂的分散能力是比较好的。

表4 添加KL83-21添加剂对润滑油-石墨接触角的影响

序号	1	2	3	4	5	6
油样中含添加剂的浓度(wt%)	0	0.3	0.60	1.20	1.80	水
接触角	6°20'	4°30'	3°20'	2°20'	2.0'	51°0'

注: 1. 油样为兰炼981润滑油;
2. 使用日本产协和式接触角计测量;
3. 测量时的环境温度为18.5℃

表5 三种添加剂对石墨在油中分散性能的影响

添加剂	烷基水杨酸钙	聚异丁烯丁二酰亚胺	KL83-21
石墨爬行上升高度(mm)	2.0	6.0	29.0

在HITACHI·ZOPR-520型高速离心机上以45710g的加速度进行沉降稳定性的考察。将GRT节能油添加剂与美国ARCO含石墨节能油添加剂相比, 在1小时内两者相似, 超过10小时, 加ARCO的油完全沉降, 而含GRT的油则要超过34小时才完全沉降, 将此油静止放置6个月以上固体组分没有明显沉降, 也无聚结现象。

固-油体系是有可能综合固体润滑和油脂润滑优点的一类润滑剂。但是它们的分散与稳定理论一直研究不够。

我们在研究KL83-21添加剂以及其它国产高分子清净分散剂的稳定作用机理时观察到, 除了空间构象的位阻效应(部分地通过宏观粘度起作用)之外, 这类添加剂在非水介质(如石蜡油)中有不同程度的导电性

能, 即在此介质中形成的胶束表面有一双电层存在。图5为聚异丁烯丁二酰亚胺和KL83-21添加剂在石蜡油中的电导数据。这一结果证实了Fowkes等^[18]在低介电常数的非水介质中分散剂起稳定作用的理论。他们认为, 除了空间位阻效应之外, 粒子表面带电形成双电层(DLVO理论)是一个重要因素。这一论断突破了过去认为非电解溶液不存在双电层的传统观点。在非水介质中, 高分子分散剂本身不能形成离子, 但是

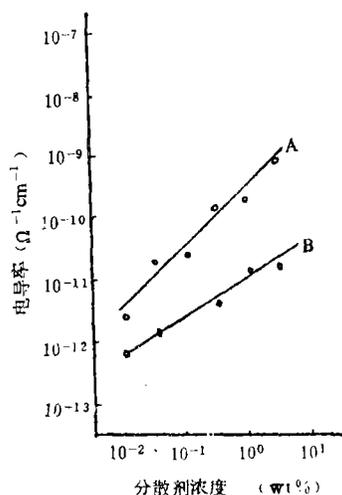


图5 石墨-石蜡油体系的电导与分散剂浓度的关系

A-聚异丁烯丁二酰亚胺分散剂; B-KL83-21分散剂

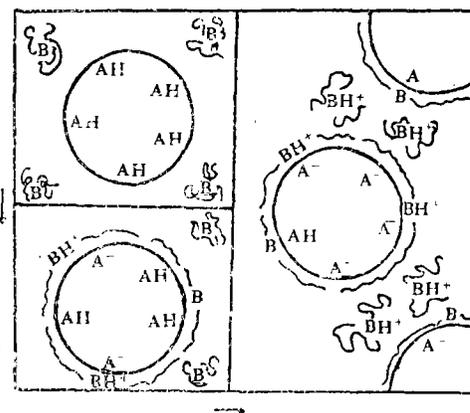


图6 在低介电常数介质中悬浮的酸性粒子与带碱性基团B分散剂进行质子交换形成双电层的示意图

由于质子的转移作用，在粒子表面上形成分散剂与粒子表面酸性基团之间的质子交换，然后带质子的分散剂分子又脱附到介质中，从而形成双电层。分散剂在非水介质中的导电性越强，即其形成导电粒子的能力越强，则在胶体粒子周围形成双电层的能力越大，从而使胶体粒子趋于更加稳定。基本推论可用示意图（图6）来说明。

6. 添加含石墨节能油添加剂对内燃机油摩擦学性能的影响

含石墨的节能油添加剂的最终应用是添加在现有的发动机润滑油中，为此，我们在实验室中评价了GRT节能油添加剂加入到市场供应的各种机油中的摩擦磨损结果。如

表6所示，添加GRT节能油添加剂可使国产10°、15°汽油机油、8°、14°稠化油，11°柴油机油的摩擦系数有较明显的降低，上述结果说明，GRT节能油添加剂对改善机油摩擦性能是有效的。

摩擦磨损试验结果还说明，在相同的试验条件下，GRT添加剂和另外五种进口节能型机油添加剂对改善内燃机油极压性能能力的次序是：

GRT>ARCO>FORCE>STP
>NASA~48PLUS

这个顺序表明，GRT节能油添加剂优于多数目前在国内市场上流行的进口添加剂。

表6 GRT节能油添加剂对国产机油摩擦系数的影响*

机 油 摩擦系数 GRT添加剂	10°	15°	11°	8°	11°	13°	14°
	汽油机油	汽油机油	柴油机油	稠化油	稠油化	稠化油	稠化油
无	0.075~ 0.090	0.090~ 0.095	0.095~ 0.110	0.130~ 0.150	0.073~ 0.075	0.072~ 0.078	0.082~ 0.085
有	0.073~ 0.080	0.078~ 0.085	0.090~ 0.100	0.073~ 0.100	0.074~ 0.077	0.075~ 0.078	0.072~ 0.080

*在SRV试验机上的评价结果

试验条件：负荷200N；振幅1000μm；频率50Hz；温度50℃。对摩材料GCr15钢。

7. 实际行车试验

尽管有人认为试验室试验结果与汽缸工作状态有一定的关联性，但迄今为止，行车试验仍然是最可以提出实际证明的方法。我们先后在进口奔驰10吨卡车（柴油发动机，润滑油为10W—30 CC机油）和BJ—2北京吉普车（8°机油）上经过25000km行车（与不加GRT添加剂的相对比）试验。计量统计结果说明，在添加了GRT添加剂之后，两类车的燃油节约率分别为7%和5%，取得了较好的效益。

内外未见报导的相转移工艺研究成功了一种多效内燃机油添加剂——GRT节能油添加剂。GRT节能油添加剂由基础油、高度分散的石墨、KL83-21分散稳定添加剂和其它内燃机油用添加剂所组成。实验室试验及实际应用试验说明，这种胶体型机油添加剂具有很高的胶体稳定性，完全可以通过机油滤清器，不存在梗塞油路的危险，贮存期内不会产生沉淀。GRT添加剂的作用是显著的，在商品发动机油中添加这类添加剂之后可使摩擦降低，磨损情况改善，负荷承载能力提高。

四、结束语

通过大量的实验室研究工作，我们用国

在实际汽车运行试验中，无论在柴油发动机还是汽油发动机机油中添加GRT节能

（下转第9页）

- tation press, Moscow, 1976 (in Russian)
- [49] Kragelsky, I.V., Sc.D., Alisin, V.V. and Sc, C. Ed., "Friction Wear Lubrication", Vol.3, tr. Palkin, F. and Palkin, V., Pergamon Press, 1982.
- [50] Williams, A.R. and Evans, M.S., in "Frictional Interaction of Tyres and Pavements", ASTM STP 783, Mayer, W.E. and Walter, J.D. Ed., ASTM, 1983, p.41.
- [51] Williams, A.R., Tribology, 17(1984), 235.
- [52] Beatty, J.R., and Miksch, B.J., Rubber Chem. Technol., 55(1982), 1531.
- [53] Barnard, D., Baker, C.S.L. and Wallace, I.R., Rubber Chem. Technol., 58(1985), 740.
- [54] Goluber, G.A., Sc, C., Chichinadze, A.V. and Sc, D., Ref.36, p.94.
- [55] Kragelsky, I.V., Dobychin, M.N. and Kombalov, V.S., "Friction and Wear Calculation Methods", 1977, tr. Standen, N., Pergamon Press, Oxford and New York, 1982.
- [56] Rybalov, S.L. and Sc.C., Ref.36, p.103, p.107.
- [57] Burr, B.H. and Marshek, K.M., Wear, 81(1982), 347.
- [58] Burr, B.H. and Marshek, K.M., Wear, 68(1981), 21.
- [59] Kanilina, S.A., "Rubber-Metallic Parts in Hydraulic Downhole Motor", Nedra, Moscow, 1981 (in Russian).
- [60] Lewis I, E.C., Ref.20, p.791.
- [61] Lewis I, E.C., Petrol. Engineer, 53(1981), 162.
- [62] Lewis, I, E.C., Petrol. Engineer, 53(1981), 130.
- [63] Lewis, I, E.C., Petrol. Engineer, 54(1982), 136.
- [64] Puchugen, B.F., Machinery & Oilfield Equipment, 8(1982), 9 (in Russian),

(上接第22页)

油添加剂都可以获得改善操作及节约燃料油5%以上的效益。

致谢

本工作是由中国科学院化学部和能委会支持的。在研究试验中得到本所分析研究室、仪器仪表室、能谱实验室等单位的有力帮助,也得到山东南墅石墨矿、总后油料研究所、兰炼炼制研究所的多方面配合与帮助,在此一并致以诚挚的谢意。

参考文献

- [1] Ghirla, P.J. and Smith, R.K., SAE Paper, 780984, 1978.
- [2] Oliver, C.R., et al., Lubrication, 67(1981), 1.
- [3] Milton, B.E. and Carter, E.A., Lub. Eng., 39(1983), 105.
- [4] Bennington, J.E., et al. SAE Paper, 750877, 1975.
- [5] 范煜、薛群基, 新型发动机润滑油节约燃料油效益的调查, 全国摩擦节能会议, 1984, 屯溪。
- [6] Arbabi, H. and Eyre, T.S., Tribology International, 19(1986), 87~91.
- [7] 西川芳雄, 润滑(日), 26(1981), 7:474.
- [8] Braithwaite, E.R. and Greene, A.B., Wear, 46(1978), 405.
- [9] USP., 4136040.
- [10] Du Pont Corp. Circulation to All News and Customers, Effective Feb. 1, 1980.
- [11] Bartz, W.J., et al., Lub. Eng., 36(1980), 579.
- [12] 津谷裕子等, 机械技术研究所报(JPN), 34(1980), 97.
- [13] 笠原又一, 来华讲学资料, 1984, 兰州化学物理所。
- [14] Mikhaieova, O.L., et al., Evaluation of the Colloidal Stability of Additives for Fuels and Oils (USSR). See: CA. 93 116919.
- [15] (News), Lub. Eng., 39(1983), 321.
- [16] Cusano, C., et al., ASLE Trans., 27(1984), 227~236.
- [17] USP. 4434064.
- [18] Fowkes, F.M., et al., in "Colloid and Surface in Reprographic Tech.", p.307. Ed. by M. Hair and M.D. Croucher, ACS 1983.
- [19] Ludema, K.C., 来华讲学资料, 1986, 兰州化学物理所。