JOURNAL OF SOLID LUBRICATION

Vol.11, No. 1 January, 1991

综述与进展(74~78)

第11卷第1期

1991年1月

国外甲醇发动机磨损研究的概况

李生华

(后勤工程学院, 重庆)

周春红

(清华大学摩擦学研究所,北京)

摘 要:本文对国外10多年来甲醇发动机磨损研究的概况作了综述介绍,指出 甲醇发动机发生的是腐蚀磨损,其活塞环和气缸壁上部区域的磨损最严重;甲醇燃料燃烧产物中的甲酸、水及其所含的剩余甲醇是引起甲醇发动机腐蚀磨损的重要物质,过氧化氢促进着这种腐蚀磨损过程。文章还就如何有效地解决甲醇发动机的腐蚀磨损问题进行了初步探讨,提出了应当着重开展的研究工作方向。

关键词: 甲醇发动机, 甲醇燃料, 燃烧产物, 腐蚀磨损

A Survey on the Wear Research of the Methanol Engines

Li Shenghua

(Logistical Engineering College, Chongqing)

Zhou Chunhong

(Tribology Research Institute, Tsinghua University, Beijing)

Abstract: The general state of the wear research of methanol engines in the past decade at abroad was reviewed in this paper. It indicated that the wear of methanol engine belonged to corrosive wear. The most serious wear was occurred on the piston ring and the upper region of the cylinder wall. The combustion products of methanol fuel, such as methane acid, water and residual methanol, were the major substances resulting in the corrosive wear of methanol engine. Hydrogen peroxide functioned for

1990-04-04收到初稿, 1990-11-18收到修改稿。

promoting this corrosive wear course. The authors also put forward how to solve effectively the corrosive wear problem and give an outline of the major research area in the future:

- a. Improving the combustion course of methanol fuel in order to rise the efficiency, decrease the concentration of some active substances, i.e. methanol, hydrogen peroxide and formaldehyde, in the burning products.
- b. Improving the quality of the material in lubrication system, developing the lubricating oil, which is resistant to formic acid and methanol, for the methanol engine lubrication.

Key words: methanol engine, methanol fuel, burning products, corrosive wear

1. 前 言

甲醇作为一种很有应用前景的汽车代用 燃料,其研究与开发工作日益受到普遍重 视,许多国家把使用甲醇作为解决战略供油 问题和取得社会经济效益的重要手段[1,2]。 但是,要使甲醇作为汽车发动机燃料广泛投 入实际应用,还必须解决若干技术问题,如 燃料系统元件的腐蚀[3]、低温起动和暖车性 差[4]、润滑油质量迅速恶化和发动机磨损加 剧[5,8],以及燃料喷嘴堵塞和针阀磨损[7,8] 等。为了推动国内甲醇发动机摩擦学研究的 开展,本文综述近10多年来国外甲醇发动机 磨损研究的概况, 旨在为最终解决其润滑问 题提供借鉴和参考。

2. 甲醇发动机燃料系统的磨损

甲醇发动机燃料系统的材料与甲醇燃料 (纯甲醇、甲醇汽油或甲醇柴油)及其燃烧产 物(包括不完全燃烧产物)之间的不相容性引 起了金属件的腐蚀与磨损、橡胶件的溶胀和 渗透等(9)。由于发动机燃料系统的构造不 同,甲醇柴油机的燃料系统磨损比甲醇汽油 机的严重, 其过度磨损主要发生在高压油泵 和燃料喷射系统[10,11]。Gondal等的研究 结果表明, 甲醇柴油机燃料喷射系统的磨损 主要在油针阀座、油针挺杆上阀座、油针喷 嘴主体的滑动接触区和针阀杆接触表面[10]。 他们认为, 甲醇的润滑性差及其腐蚀性是导 致甲醇柴油机 燃 料 喷 射系统之磨损比普通 柴油机的高30~40%的主要原因,并且通过 试验发现,提高甲醇柴油的硫含量和粘度能 够降低喷射系统的 磨 损。Eugene等[11] 指 出,在醇类中加入少量润滑剂可以提高润滑 性和减轻磨损。Toshivuki等[12]在研究 甲 醇柴油机汽车时观察到,甲醇喷射泵的柱塞 偶件和喷嘴与针阀之间存在着粘结现象。因 此,Myburgh等[13]认为,使用甲醇发动机 必须满足以下条件:

- a. 使用专门设计的燃料喷射系统;
- b. 燃料输送速度应当较高(因为 甲醇 的热值较低):
 - c. 改进受甲醇燃料影响的元件。
- 综合以上所述认为,针对甲醇发动机燃 料系统的磨损问题应当主要开展两方面的研 究, 一是研究甲醇与甲醇发动机燃料系统材 料的相容性, 二是考察并改善甲醇燃料的润 滑性。

甲醇发动机润滑系统的磨损 3.

有关醇类磨损效应的文献报道可以追溯

到本世纪三十年年(147,但至今尚不明确其对步型型歷想和混淆的影响。近10多年来,快速磨担已经成为SI发动抵使鬥甲醇最严重的问题之一(15,167)。

一些认为,甲醇发动机在冷起动(或在寒冷条件下运行)和腰车过程中,气缸壁上部和活塞环区域都欠生严重磨损,而且在起动后几分钟内的磨损尤为剧烈C14~167,排气阀座、凸轮挺杆型凸角以及轴承表面的磨损电都加剧,但是气缸壁型治塞环区域的磨损轻微C15,177。近今平,气缸壁和治塞环区域的磨损各质的润滑油不能有效地控制气缸壁和治塞环区域的磨损,在开发甲醇发动机润滑油方面也做了不少的努力和尝试C16,18,197。

人们已经就甲醇燃料及其燃烧产物、润滑油和工况参数对甲醇发动机磨损的影响进行了很多研究[14~16,20],得出的基本结论对于全面理解甲醇发动机的磨损机制具有积极意义。下文简要介绍有关的研究结果。

3.1 甲醇燃料

3.1.1 甲醇对气缸壁润滑油膜的冲洗

甲醇的热值比汽油的低。要使甲醇发动 机的动力性上汽油发动机的相当,就必须增 加甲醇的供应量。但是,由于甲醇的蒸发热 较高,较多的不完全挥发的甲醇就凝聚在气 缸壁上并将润滑油膜冲洗掉,使气缸壁金属 表面处于无保护状态而发生粘着磨损。

有一种理论^[15]认为,只要气缸壁上存在着液态燃料,具有危害作用的燃烧产物就会在其中溶解,并且经过蒸发而于金属表面留下腐蚀性的残余物。据此理论建立的数学模型揭示,磨损速率与液态燃料从气缸壁上蒸发掉所需要的时间成正比,亦即与甲醇的蒸发速度减反比:

磨提度率=K/(dm/dt)

式中, K为比例常数, dm/dt为气缸壁 上甲醇的蒸发速度。

Ryan等[21]利用水冷式气缸仪进 行 试

验发现,凝聚在气缸壁上的物质主要是水和甲醇(CH。OH),还有少量的甲醛(HCHO)和甲酸(HCOOH)及红色沉淀。这种沉淀经X-射线荧光分析和红外吸收分析证 明是甲酸性而不是氧化铁。他们认为、甲酸铁是甲酸与铁的反应生成物,因而同时指出有关甲酸中洗掉气缸壁上的润滑油膜而造成磨损的说法是不能成立的。

3.1.2 甲醇对润滑油添加剂的萃取 和 转移

早先曾经认为,甲醇发动机的磨损在一定程度上属于腐蚀磨损 [15,16],一些研究也为这种观点提供了证据 [17,21]。例如,针对甲醇发动机润滑油质量迅速恶化现象进行的试验结果表明,与液态甲醇接触的润滑油中的添加剂被甲醇萃取,然后又由甲醇转移到初始接触区以外面使气缸壁上部区域产生磨损[16]。业已证实,润滑油一旦同具有 极性的甲醇混合,其所含的抗泡剂和抗磨剂就都失去效用,而且甲醇对控制发动机沉积物和磨损的抗氧剂也有干扰[16]。因此,润滑油添加剂在甲醇中的证溶性对气缸壁上部区域的磨损起 着 相当重要的作用。

3.2 甲醇燃料燃烧产物

3.2.1 甲酸、水和过氧化氢

甲醇燃烧池实验[16]证即,甲醇火焰熄灭后留下的液态残余物含有约25.00%(wt,下同)甲醇、1,50%甲醛、0.02%甲酸和0.01%过氧化氢。岩燃烧池是由铸铁侧成,则残余物中除含有同样多的甲醇和甲醛外,还含有约0.01%的溶解态甲酸铁和0.02%的甲酸根离子,但此时却无甲酸和过氧化氢存在,表明甲酸和过氧化氢对甲醇发动机铸铁件有腐蚀作用。Tsukasaki等[2]认为,甲醇发动机缓中上成的甲酸和水是使其发生异常磨大过程中上成的甲酸和水是使其发生异常磨损机制中,还含另一种高活性物质过甲酸、它是甲酸与过氧化氢的反应生成物[21]。

 $HCO_2H + H_2O_2 = HCO_3H + H_2O_3$

浸泡试验考察发现[17],甲醇发动 机 阀 系锈蚀是甲酸和水共同作用的结果, 甲酸的 加入不仅可以提高不含添加剂的基础油的抗 磨性 (Matsudaira等 认 为,这 大概是甲酸 起着油性剂作用的结果),而且还能使只含 清净分散剂的润滑油的抗磨性有所改善, 但也不同程度地降低了二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP)的抗磨性。在只含ZDDP的润滑油 中加入甲酸后可以闻到硫化氢气味,并在红 外光谱图上观察到P=S键发生 了 变 化。因 此, 甲醇发动机阀系磨损的加剧并非起因于 甲酸的腐蚀效应,而是甲酸引起ZDDP分解 的结果[17]。

Ryan等[21]通过实验建立了反映甲醇燃 烧产物活性特征的回归方程:

 $ASWL = (CH_3OH)^{0.105}(H_2O)^{4.041}$ $(H_2O_2)^{0.274}[HCOOH]^{0.708}$

式中, ASW L表示表面比重量损失, [CH₃ OH]、[H2O]、[H2O2] 和[HCOOH]分别 表示甲醇、水、过氧化氢和甲酸在燃烧产物中 的浓度(wt%)。按照浓度指数大小确定这些 物质对甲醇发动机磨损的重要性顺序是水> 甲酸>过氧化氢>甲醇,表明甲酸、水和过 氧化氢是导致甲醇发动机磨损的重要因素。 其中, 甲酸对甲醇发动机的腐蚀磨损作用最 强, 水和过氧化氢促进着腐蚀磨损过程。

3.2.2 甲醛

甲醇燃料燃烧过程中还生成了中间产物 甲醛[15], 但对其与甲醇发动机磨损之间的 关系研究却还较少。据悉已有这 样一 种 观 点, 醛有催化作用, 能使润滑油分解而加速 磨损,同时还有腐蚀作用。

3.2.3 硝酸

有人认为甲醇燃料燃烧产物所含硝酸是 引起甲醇发动机腐蚀磨损的主要原因, 腐蚀 速率与气缸壁上凝聚物的酸皮成正比, 而与 甲醇的含量基本无关[16],但Naegeli等[15] 在无氮环境中进行的甲醇发动机磨损试验结 果表明, 润滑油中铁的浓度与在有氮环境中 式验时的基本相同,这显然又排除了硝酸在 早醇发动机腐蚀磨损机制中的作用。

3.3 润滑油添加剂

一般认为[16,22], 在阻止甲醇发动机磨 **损的润滑油添加剂中,清净分散剂的效果很** 好,尤其是高碱性清净分散剂(如磺酸钙和 含镁清净剂) 更能有效地抑制磨损。含镁清 净剂对防止甲酸锈蚀特别有效, 在使用二芳 基二硫代磷酸锌时,甲醇发动机的阀系磨损 程度比使用ZDDP时的高。

3.4 发动机工况参数

3.4.1 温度

甲醇发动机的工作温度低, 因而容易形 成水-甲醇-润滑油混合物。Nautival等[16] 曾经指出,随着温度的降低,润滑油中甲醇 和水的含量分别可达22%和18%甚至更高, 甲醇发动机的磨损也逐渐加剧。他们的研究 结果表明,当润滑油温度高于70 ℃ (近 似 值,比甲醇的沸点65℃高)时,甲醇发动机 的磨损速率与汽油机的相当; 当温度低于 70℃时, 甲醇发动机的磨损速率明显增大; 当润滑油温度为46℃时,甲醇发动机的磨损 速率约是汽油机的10倍。美军军用燃料和润 滑剂研究实验室的试验结果也表明, 随着润 滑油和冷却剂温度的降低, 气缸壁和活塞环 区域的磨损速率急剧增大[14]。

Naegeli等根据试验结果建立了磨 摄 速 率 (定义为润滑油中铁浓度的增长速率)与 温度T之间的经验关系式[15], 即:

ln(铁浓度)=b/T+C

式中, C为常数, b是温度系 数。由此式可 见, 磨损速率是随温度的降低而增大。

3.4.2 负荷

据文献[15]报道,气缸壁上形成液膜是 产生腐蚀磨损的必要步骤。由于在高负荷条 件下气缸壁上部区域容易形成 甲醇液膜,因 而甲醇发动机的磨损速率增大。

综上所述, 可以认为甲醇发动机润滑系

统具有如图1所示的腐蚀磨损机制。

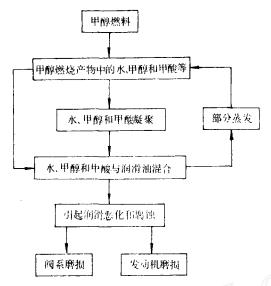


图1 甲醇发动机的腐蚀磨损机制

4. 结束语

根据近10多年来磨损研究的结果可以看出,在冷起动(或在寒冷条件下运行)和暖车过程中,甲醇发动机的磨损最严重,主要磨损部位是活塞环和气缸壁上部区域,磨损类型为腐蚀磨损,甲醇燃料燃烧产物中的甲酸、水及其所含剩余甲醇是引起甲醇发动机腐蚀磨损的重要物质,过氧化氢起着促进甲醇发动机腐蚀磨损的作用。

显然,为了有效地解决甲醇发动机的腐 蚀磨损问题,应当着重开展以下两方面的深 入研究:

- a. 改善甲醇燃料的燃烧过程,提高燃烧效率,降低烧燃产物中甲酸、过氧化氢和甲醛及其所含剩余甲醇等活性物质的浓度,
- b. 改进润滑系统的材质,研制具有抗甲酸和抗甲醇性能的甲醇发动机润滑油。

参考文献

- 〔1〕 李生华等译,西南车汽科技,1988,2-3:10.
- [2] Tsukasaki, Y. et al, MI International

- France, Oct. 1986, p. 154.
- (8) Tachiki, K. et al. VI International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.691.
- [4] Tsunemoto, H. et al. M International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.643.
- (5) Tsuruga, F. et al. Va International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.697.
- (6) Aihara, H., M International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.671.
- C7) Iwakiri, Y. et al, M International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.709.
- [8] Takada, Y. et al, M International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.631.
- C9) Gutman, M. et al, YM International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.683.
- C103 Gondal, A. K. et al, M International Symposium on Alcohol Fuels, Paris, France, Oct. 1986, p.260.
- (11) Ecklund, E.E. et al, SAE paper 840118.
- [12] Toshiyuki, S. et al, SAE paper 840116.
- C13] Myburgh, J.S. et al, M International Symposium on Alcohol Fuels, Paris, France, Oct. 1986, p.278.
- (14) Owens, E.C. et al, SAE paper 800857.
- (15) Naegeli, D.W. et al, SAE paper 841374.
- (15) Nautiyal, P.C. et al, SAE paper 850215.
- C17) Matsudaira, Y. et al. M International Symposium on Alcohol Fuels, Tokyo, Japan, Nov. 1988, p.677.
- (18) Chamoerlin, W.B., SAE paper 831701.
- (19) Baisley, W. H. et al, SAE paper 811202.
- [20] Nylund, N.O., MI International Symposium on Alcohol Fuels, Paris, France, Oct. 1986, p.202.
- (21) Ryan, T.W. et al. MI International Symposium on Alcohol Fuels. Paris. France. Oct. 1986, p.184.
- (22) Marbach, H. W. et al, SAE paper 831702.