

碳烟对 ZDDP 摩擦反应膜分布及力学性能的影响

凤维民, 胡献国

(合肥工业大学摩擦学研究所, 合肥 230009)

摘要: 为探究发动机燃油碳烟对润滑油添加剂二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 摩擦反应膜的破坏机制及其磨损机理, 采用高频往复摩擦磨损试验机对含碳烟和 ZDDP 的液体石蜡进行摩擦学试验, 使用三维激光扫描仪、扫描电子显微镜/能谱仪 (scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy, SEM/EDS)、纳米压痕仪对磨损表面 ZDDP 摩擦反应膜的分布和力学性能进行表征。结果表明, 高含量的碳烟会增大摩擦系数和磨损量, 而低含量的碳烟则会降低摩擦系数和磨损量; 磨损表面的犁沟随碳烟含量的增加而增多并加深; ZDDP 摩擦反应膜因碳烟的介入而出现分布不均的现象; 相应磨损表面的硬度 (H) 降低、弹性模量 (E) 升高, H/E 值降低。碳烟在摩擦副间充当了第三体磨粒的作用, 将 ZDDP 摩擦反应膜刮离磨损表面, 减弱了膜对基体材料的保护作用, 磨损表面的力学性能因而变差, 减摩抗磨性能降低。

关键词: 机械摩擦、磨损及润滑; 磨损; 碳烟; 摩擦反应膜; 分布; 力学性能

中图分类号: TH117.1 文献标识码: A 文章编号: 1674-2850(2017)14-1562-09

Effect of soot on distribution and mechanical performances of ZDDP tribofilm

FENG Weimin, HU Xianguo

(Institute of Tribology, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: In order to understand the failure mechanism of ZDDP tribofilm caused by soot as well as the wear mechanism, tribological tests were conducted using liquid paraffin containing ZDDP and different contents of soot as lubricant by means of high frequency reciprocating tribometer. Then 3D laser scanner, scanning electron microscope/energy dispersive spectroscopy (SEM/EDS) and nano-indenter were adopted to analyze the distribution and mechanical performances of tribofilm on disks. The results showed that high content of soot would increase friction coefficient and wear loss while low content of soot would do the opposite. The number and depth of grooves on worn surface both increased with the increasing of the soot content. The distribution of ZDDP tribofilm became inhomogeneous when soot added. Correspondingly, the hardness (H) of worn surface decreased while the elastic modulus (E) of worn surface increased and these two led to a decrease of H/E . Soot acted as third-body abrasion in frictional pairs and scraped ZDDP tribofilm from worn surface, weakening the protection of substrate from tribofilm. The mechanical properties of worn surface deteriorated, and as a result, the antifriction and anti-wear properties of worn surface decreased.

Key words: mechanical friction, wear and lubrication; wear; soot; tribofilm; distribution; mechanical performance

0 引言

ZDDP 因具有优异的抗氧、抗腐和抗磨性能而被广泛应用于各种润滑场合, 这种多功能性得益于在

基金项目: 国家自然科学基金 (51275143)

作者简介: 凤维民 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 摩擦表面分析

通信联系人: 胡献国, 教授, 主要研究方向: 摩擦学. E-mail: xghu@hfut.edu.cn

摩擦过程中生成于磨损表面的一层由磷酸锌、磷酸铁、硫化亚铁和硫化锌组成的摩擦化学反应膜，称为 ZDDP 摩擦反应膜^[1]。对摩擦反应膜的抗磨性而言，自身的力学性能极为关键，硬度较高且弹性模量较低的摩擦反应膜往往具有更好的抗磨性能^[2-4]。此外，摩擦反应膜在磨损表面的分布状态对其抗磨性也起到了重要作用。摩擦反应膜分布得越均匀，膜对基体材料的保护作用越好，相应的磨损则越少^[5-6]。

燃油在发动机内的不完全燃烧会产生碳烟，一部分碳烟会随尾气排出，另一部分则会进入润滑油中^[7]。进入到润滑油中的碳烟会引起发动机关键摩擦副的剧烈磨损，一方面是由于碳烟的团聚降低了润滑油的流动性，使缺油磨损发生^[8-9]；另一方面则是由于碳烟会阻碍摩擦反应膜对磨损表面的保护作用^[10-12]。对处于混合润滑条件下的发动机关键摩擦副而言，碳烟阻碍摩擦反应膜对磨损表面的保护是磨损加剧的主要原因^[13-14]。由于摩擦反应膜的保护能力与其在磨损表面的分布状态和自身的力学性能均有关联，因此，要研究混合润滑条件下碳烟的磨损机理，必须研究碳烟对摩擦反应膜的分布与力学性能的影响。

本文采用往复式摩擦磨损试验机模拟发动机中的活塞环-缸套摩擦副，通过选择合适的油温、载荷、频率、冲程等试验参数来确保摩擦副处于混合润滑状态，使用现代表面分析设备对磨损表面的形貌及 ZDDP 摩擦反应膜的分布状态与力学性能进行表征与分析，探讨碳烟的磨损机理。

1 试验部分

1.1 试验材料

液体石蜡 (LP, 国药集团化学试剂有限公司); ZDDP (上海德茂化工有限公司); 生物质燃油碳烟 (bio-fuel soot, BS), 参照文献^[15]制备; 摩擦磨损试验上试球 (GCr15, $\phi 6$ mm, HRC58-66, $R_a=0.016$ μm); 摩擦磨损试验下试盘 (GCr15, $\phi 10$ mm \times 3 mm, HV190-210, $R_a=0.014$ μm)。

1.2 试验方法

先向 LP 中添加 1% (质量分数, 下同) 的 ZDDP, 再分别加入 0, 1%, 3%, 5% 的 BS, 经 15 min 超声分散处理后配制成 4 种不同碳烟含量的润滑油, 然后在 MGW-001 型高频往复摩擦磨损试验机上进行摩擦学试验, 摩擦副接触形式为球/盘点接触, 试验参数如表 1 所示。在进行摩擦试验之前, 用丙酮对上试球和下试盘进行 10 min 超声清洗以去除试件表面的防锈油。

表 1 摩擦磨损试验参数
Tab. 1 Parameters of tribological tests

参数	温度/ $^{\circ}\text{C}$	载荷/N	频率/Hz	冲程/mm	时间/min
数值	100	2	50	1	60

摩擦磨损试验结束后, 先用丙酮对上试球和下试盘进行 10 min 超声清洗, 然后采用 Keyence 公司产 VK-X100 型激光扫描显微镜对两个试件磨损表面进行扫描拍照, 下试盘的磨损体积由扫描结果直接得出, 上试球的磨损体积则由其磨斑直径换算得出; 采用 JSM-6490LV 型 SEM/EDS 对下试盘磨损表面的元素分布进行分析; 采用 Agilent 公司产 Nano-indenter G200 型纳米压痕仪对下试盘磨损表面进行压痕测试, 压头型号 Diamond Berkovich, 压头半径 20 nm, 连续动态加载, 压入深度 100 nm, 每个磨损表面选择 3 \times 3 共 9 个点以阵列方式进行测试, 点阵间隔为 50 μm , 最终结果以 9 次测试的均值为准。

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损试验结果

图1为4种碳烟含量不同的润滑油作用下的摩擦磨损试验结果。由图1a可以看出,在无碳烟(0)作用下,摩擦学试验有明显的磨合阶段。该阶段内的摩擦系数先急速上升,然后急速下降。磨合结束后,摩擦系数随时间的延长呈现缓慢增加的趋势。在1%碳烟作用下,摩擦系数在前20 min内缓慢增加,在20~30 min时间段内下降,而后保持稳定至试验结束。在3%碳烟作用下,摩擦系数随时间的延长持续增加,且出现了明显的波动。在5%碳烟作用下,摩擦系数较3%碳烟时进一步增加,且波动加剧。由图1b可以看出,随着润滑油中碳烟含量的增加,试盘与试球的总磨损量先减少而后急速增加,且下试盘的磨损量减少,上试球的磨损量增加。总体而言,低含量的碳烟有助于减少摩擦磨损,而高含量的碳烟则会增加摩擦磨损。

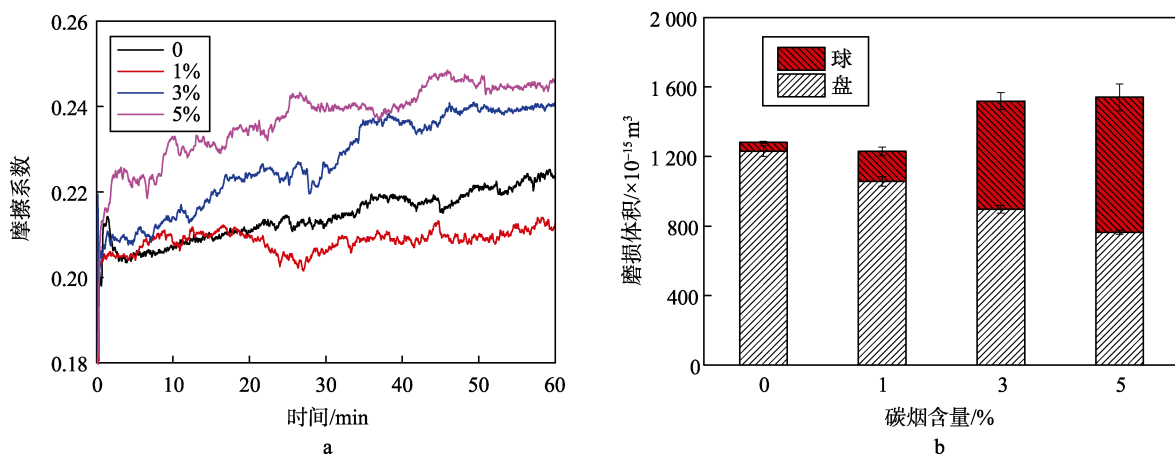


图1 摩擦系数及磨损量随碳烟含量的变化

Fig. 1 Variations of friction coefficient and wear loss with the contents of soot

a—摩擦系数; b—磨损体积

a-Friction coefficient; b-Wear volume

2.2 磨损表面形貌分析

图2与图3分别为4种碳烟含量不同的润滑油作用后磨损表面的三维形貌和相应磨痕截面的粗糙度轮廓曲线。由图2和图3可知,无碳烟(0)作用后的试盘磨损表面相对平坦,犁沟少而浅,但磨痕相对较深,而试球磨损表面基本没有磨痕;1%碳烟作用后的试盘与试球磨损表面均出现明显犁沟,但试盘磨损表面的磨痕较无碳烟(0)时变浅,而试球磨损表面的磨痕较无碳烟时加深;3%和5%碳烟作用后试盘与试球磨损表面的犁沟较1%碳烟时进一步增多,试盘磨损表面的磨痕宽度增加,但磨痕深度变浅,试球磨损表面的磨斑增大,磨痕加深;且5%碳烟较3%碳烟而言,上述变化趋势更加明显。犁沟是磨粒磨损的典型特征^[16~18],在含碳烟润滑油作用后,磨损表面犁沟的出现表明碳烟在摩擦过程中起三体磨粒的作用^[19],由此引起的三体磨粒磨损是高含量碳烟下摩擦系数与磨损增加的根本原因。而低碳烟含量下摩擦系数与磨损的降低很可能是因为低含量的碳烟在润滑油中的分散性较好,碳烟颗粒的粒径较小,从而可以进入摩擦副中起到滚动润滑的效果,以提高摩擦副的减摩抗磨性能^[11,19~20]。

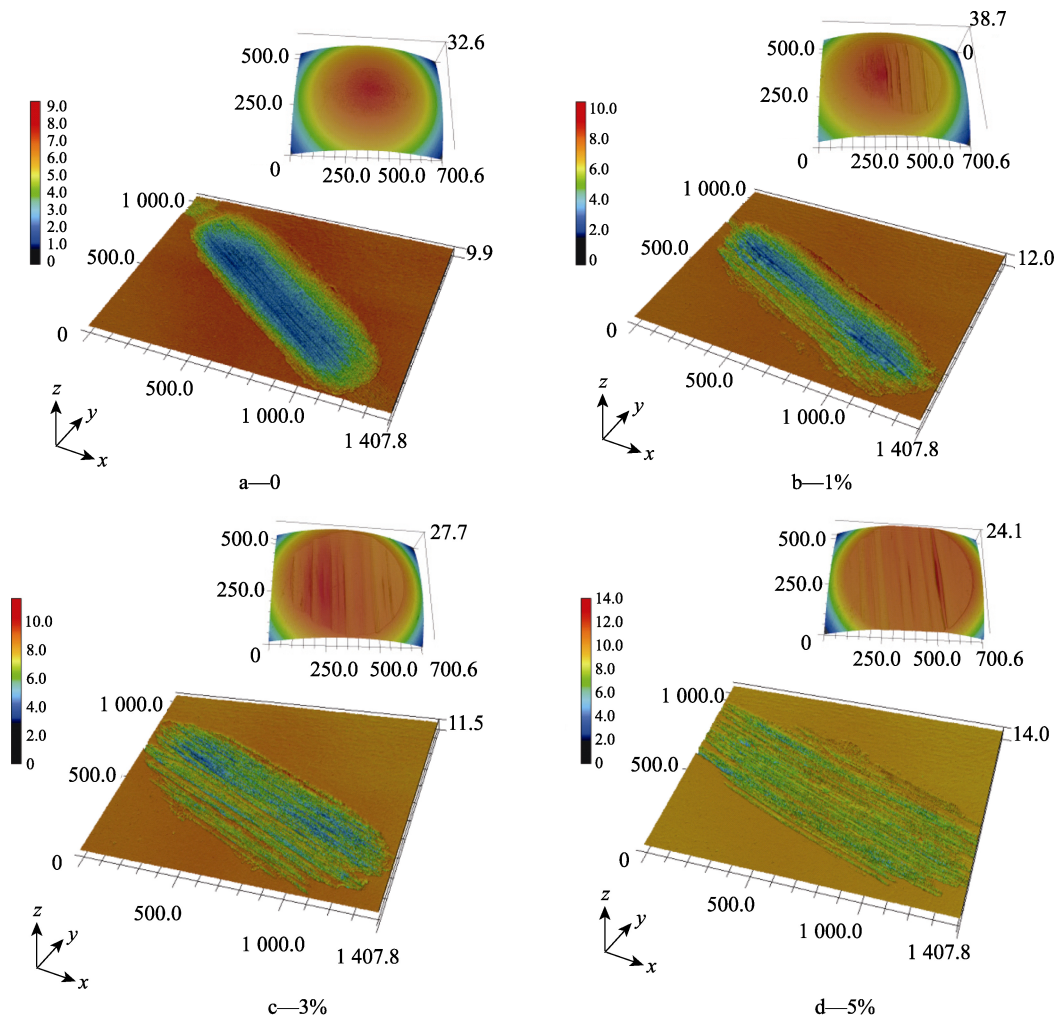


图 2 磨损表面三维形貌 (μm)

Fig. 2 3D profiles of worn surfaces (μm)

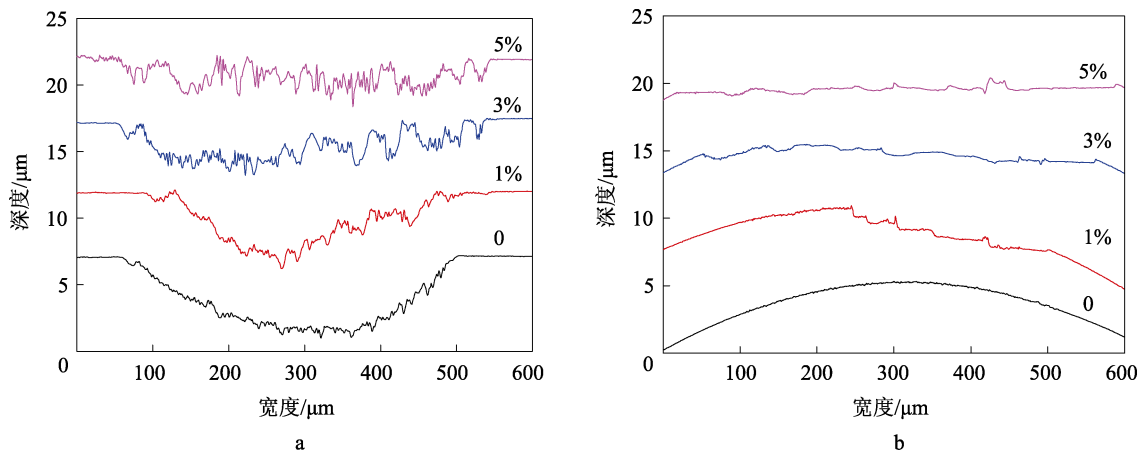


图 3 磨痕表面轮廓曲线

Fig. 3 Profiles of wear track surfaces

a—盘; b—球

a-Disc; b-Ball

2.3 摩擦表面 ZDDP 摩擦反应膜的分布

图4为4种碳烟含量不同的润滑油作用后试球与试盘磨损表面的激光扫描照片。可以看出,无碳烟(0)作用后,试球与试盘磨损表面均覆有较完整的 ZDDP 摩擦反应膜(图中黑色区域),且摩擦反应膜在磨损表面的分布相对均匀;1%碳烟作用后,试球与试盘磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜在犁沟与非犁沟区域出现了分布不均的现象,且犁沟区域的 ZDDP 摩擦反应膜明显减少;3%和5%碳烟作用后,试球磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜基本消失,试盘磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜较1%碳烟作用而言进一步减少。推测其原因可能是由于上试球在整个试验阶段内一直处于摩擦状态,而下试盘仅在与试球接触的区域处于摩擦状态,故试球磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜被碳烟刮离的速率远大于试盘,碳烟含量越多,这一过程越明显。

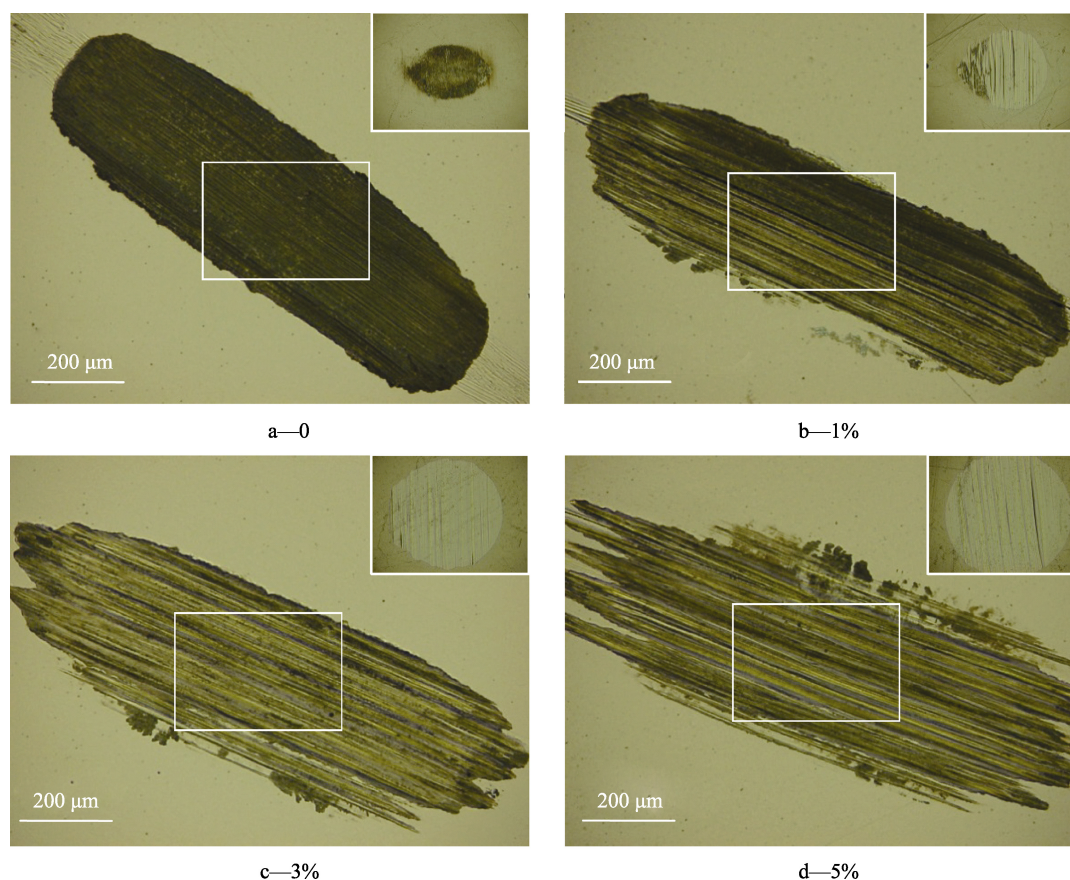


图4 试盘磨损表面激光扫描照片

Fig. 4 Laser scanning images of worn surfaces on disc

为进一步研究碳烟对 ZDDP 摩擦反应膜分布的影响,利用 SEM/EDS 对试盘磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜的特征元素 O、P、S、Zn 以及碳烟的特征元素 C 进行面分布分析。由于试球磨损表面的 ZDDP 摩擦反应膜在碳烟作用下基本消失,故仅对试盘进行 SEM/EDS 元素面分布表征(表征区域为图4中白框所示区域),结果如图5所示。表2为 SEM/EDS 分析时相应磨损表面特征元素的原子百分比。结合图5和表2可以看出,无碳烟(0)作用后,磨损表面的 O、P、S、Zn 元素相对较多,且分布较均匀,C 元素相对较少;1%碳烟作用后,磨损表面的 O、P、S、Zn 元素明显减少,而 C 元素则明显增多,且这些元素均出现了分布不均的现象;3%和5%碳烟作用后,磨损表面的 O、P、S、Zn 元素进一步减少,C 元

素进一步增多，分布不均的现象加剧。再结合图 2 及图 3 的分析结果，可以看出，碳烟作用下 ZDDP 摩擦反应膜的减少及分布不均匀是由于碳烟的磨粒磨损作用将 ZDDP 摩擦反应膜刮离磨损表面而引起的，碳烟含量越高，其磨粒磨损作用越剧烈，ZDDP 摩擦反应膜被刮离的程度就越严重，相应地，摩擦反应膜在磨损表面的分布也越加不均匀。

此外，对照图 5 中的 SEM 照片可以发现，添加碳烟后，磨损表面的 C、S 元素出现了局部富集现象，且 S 元素主要富集于犁脊之上，C 元素主要富集于犁沟之中。考虑到 S 元素的极压性，其在犁脊上的富集表明碳烟的存在引起了摩擦副表面的局部应力集中，这同样是碳烟磨粒磨损作用的结果。而 C 元素在犁沟中的富集则可能是由于在摩擦过程中碳烟受到挤压力和剪切力的作用而嵌入了试盘中。由此结合图 1b 可知，添加碳烟后，试盘磨损体积的减少及试球磨损体积的增加很可能是由于嵌入试盘犁沟中的碳烟代替试盘与试球作用，从而使磨损由试盘转移至试球。

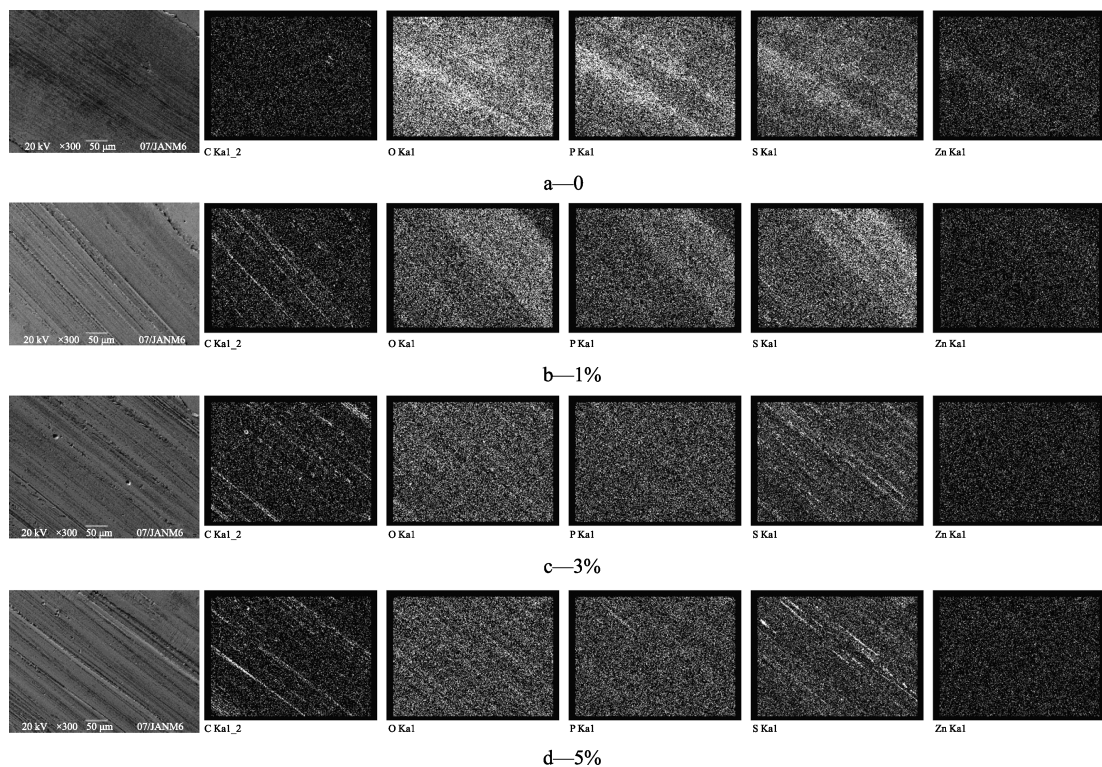


图 5 试盘磨损表面的元素面分布

Fig. 5 Elemental maps of worn surfaces on disc

表 2 磨损表面特征元素的原子百分比

Tab. 2 Atom percentage of typical elements on worn surfaces

碳烟含量/ %	原子百分比/%				
	C	O	P	S	Zn
0	1.56	19.31	2.62	2.23	0.93
1	2.40	12.04	1.63	1.52	0.82
3	2.71	8.97	0.53	1.18	0.40
5	2.57	7.89	0.41	1.16	0.18

2.4 磨损表面的力学性能

碳烟的磨粒磨损作用使 ZDDP 摩擦反应膜在磨损表面出现了分布不均匀的现象，磨损表面膜的力学

性能也因此受到影响。为此,分别对4种碳烟含量不同的润滑油作用后下的试盘磨损表面进行纳米压痕测试,结果如图6所示。由图6可知,随着压入深度的增加,各磨损表面的弹性模量增加,且碳烟含量越高,弹性模量增加得越快,相应的最终稳定值也越大;硬度随压入深度的增加呈现出先降低再升高然后缓慢降低的变化趋势,且碳烟含量越高,这一变化趋势越显著,相应的最终稳定值也越低。弹性模量稳定值和硬度稳定值之所以随碳烟含量的增加而分别增加和降低,是由于磨损表面的ZDDP摩擦反应膜因碳烟的增加而不断减少。

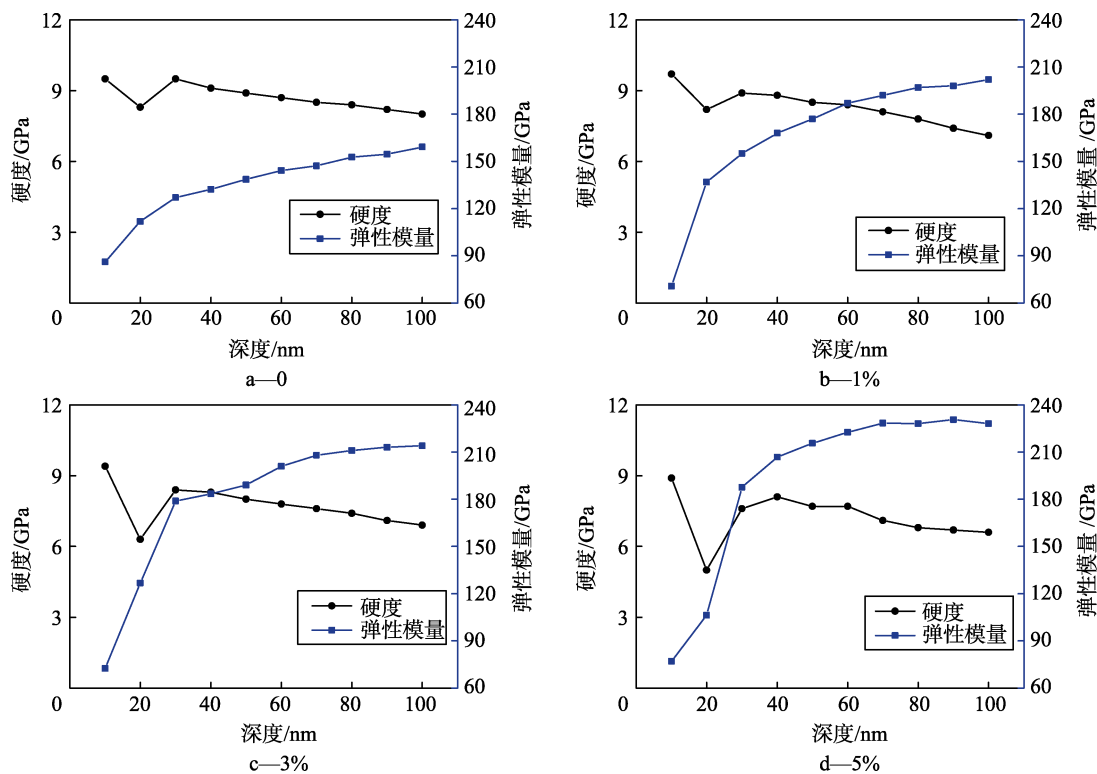


图6 磨损表面硬度及弹性模量随压入深度的变化

Fig. 6 Variations of hardness and elastic modulus of worn surfaces with indentation depth

为综合反应弹性模量(E)及硬度(H)受碳烟含量的影响程度,对 H/E 值随压入深度的变化及平均 H/E 值随碳烟含量的变化进行分析,结果如图7所示。由图7a可知,各磨损表面的 H/E 值在压入初始阶段均很大,这归于压入初始阶段纳米尺度效应的影响^[21]。当压入深度达20 nm时,纳米尺度效应的影响基本消失。此后随着压入的继续, H/E 值开始平稳并且缓慢降低,但碳烟作用后磨损表面的 H/E 值在整个压入深度范围内均低于不含碳烟的磨损表面,且碳烟含量越高, H/E 值整体越低。图7b为平均 H/E 值随碳烟含量的变化。由图7b可知,碳烟含量由0增至1%时,平均 H/E 值急速降低,降幅(相对于0,下同)为25.8%。当碳烟含量为3%时,平均 H/E 值降低的速率减慢,但降幅增至35.5%。当碳烟含量增至5%时,平均 H/E 值的降低速率进一步减慢,而降幅则进一步增加至43.5%。对平均 H/E 值进行拟合后发现,随着碳烟含量的增加,磨损表面的平均 H/E 值以指数形式降低。这表明低含量碳烟对磨损表面膜力学性能降低的影响最大,继续增加碳烟含量对磨损表面膜力学性能降低的影响反而不明显。

结合磨损表面ZDDP摩擦反应膜的分布结果可知,碳烟作用下,磨损表面弹性模量(E)的升高以及硬度 H 和 H/E 值的降低是由于磨损表面ZDDP摩擦反应膜的减少及分布不均匀性引起的。碳烟含量越高,磨损表面的ZDDP摩擦反应膜就越少、分布也越不均匀,膜对基体的保护作用就越弱,磨损表面的

力学性能也就越差, 抗磨性亦随之降低。

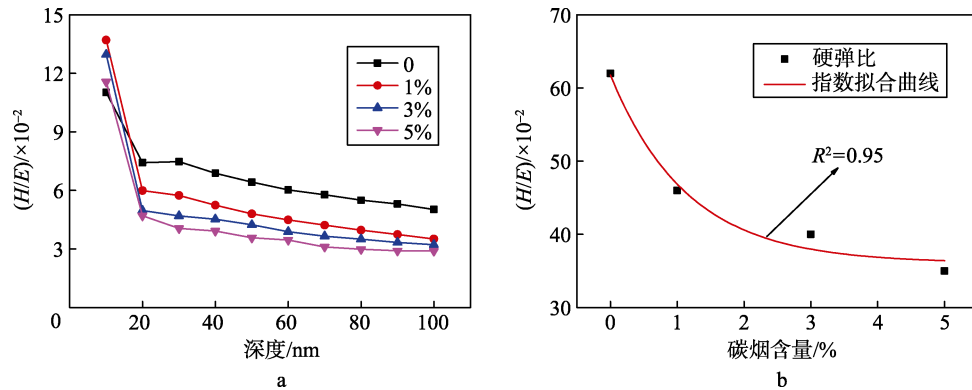


图 7 H/E 值随压入深度及碳烟含量的变化

Fig. 7 Variations of H/E with indentation depth and soot content

a— H/E 值随深度的变化; b—平均 H/E 值随碳烟含量的变化

a- H/E vs depth; b-Average H/E vs soot content

3 结论

1) 碳烟在摩擦过程中起第三体磨粒的作用, 将 ZDDP 摩擦反应膜刮离磨损表面, 由此使 ZDDP 摩擦反应膜出现分布不均匀的现象。

2) ZDDP 摩擦反应膜在磨损表面的不均匀分布使磨损表面的弹性模量 (E) 升高、硬度 (H) 及 H/E 值降低, 磨损表面的抗磨性因此降低。

3) 碳烟在正压力及摩擦力的作用下嵌入了试盘磨损表面, 代替试盘与试球作用, 并使磨损由试盘转移到了试球。

[参考文献] (References)

- [1] MARTIN J M. Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate: a chemical hardness approach[J]. Tribology Letters, 1999, 6(1): 1-8.
- [2] WARREN O L, GRAHAM J F, NORTON P R. Nanomechanical properties of films derived from zinc dialkyldithiophosphate[J]. Tribology Letters, 1998, 4(2): 189-198.
- [3] YE J, KANO M, YASUDA Y. Evaluation of local mechanical properties in depth in MoDTC/ZDDP and ZDDP tribochemical reacted films using nanoindentation[J]. Tribology Letters, 2002, 13(1): 41-47.
- [4] MORINA A, GREEN J H, NEVILLE A, et al. Surface and tribological characteristics of tribofilms formed in the boundary lubrication regime with application to internal combustion engines[J]. Tribology Letters, 2003, 15(4): 443-452.
- [5] AKTARY M, McDERMOTT M T, McALPINE G A. Morphology and nanomechanical properties of ZDDP antiwear films as a function of tribological contact time[J]. Tribology Letters, 2002, 12(3): 155-162.
- [6] TOPOLOVEC-MIKLOZIC K, FORBUS T R, SPIKES H A. Film thickness and roughness of ZDDP antiwear films[J]. Tribology Letters, 2007, 26(2): 161-171.
- [7] GAUTAM M, DURBHA M, CHITTOOR K, et al. Contribution of soot contaminated oils to wear[R]. Washington DC: SAE Technical Papers, 1998.
- [8] GAUTAM M, CHITTOOR K, DURBHA M, et al. Effect of diesel soot contaminated oil on engine wear-investigation of novel oil formulations[J]. Tribology International, 1999, 32(12): 687-699.
- [9] DAM W V, WILLIS W W, COOPER M W, et al. The impact of additive chemistry and lubricant rheology on wear in heavy

- duty diesel engines[J]. SAE International Journal of Fuels & Lubricants, 2011, 5(1): 459-469.
- [10] ANTUSCH S, DIENWIEBEL M, NOLD E, et al. On the tribochemical action of engine soot[J]. Wear, 2010, 269(1-2): 1-12.
- [11] HU E, HU X, LIU T, et al. The role of soot particles in the tribological behavior of engine lubricating oils[J]. Wear, 2013, 304(1-2): 152-161.
- [12] AOKI S, MASUKO M, SUZUKI A. Effect of coexistent additives on the friction characteristics and tribofilm formation of zinc dialkyldithiophosphate[R]. Washington DC: SAE Technical Papers, 2007.
- [13] RATOI M, CASTLE R C, BOVINGTON C H, et al. The influence of soot and dispersant on ZDDP film thickness and friction[J]. Lubrication Science, 2004, 17(1): 25-43.
- [14] OLOMOLEHIN Y, KAPADIA R, SPIKES H. Antagonistic interaction of antiwear additives and carbon black[J]. Tribology Letters, 2010, 37(1): 49-58.
- [15] HU E, HU X, LIU T, et al. Investigation of morphology, structure and composition of biomass-oil soot particles[J]. Applied Surface Science, 2013, 270(14): 596-603.
- [16] 温诗铸. 摩擦学原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 1990.
WEN S Z. Principles of tribology[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1990. (in Chinese)
- [17] SILVA F J G, CASAIS R B, MARTINHO R P, et al. Role of abrasive material on micro-abrasion wear tests[J]. Wear, 2011, 271(9-10): 2632-2639.
- [18] ZAMBRANO O A, AGUILAR Y, VALDÉS J, et al. Effect of normal load on abrasive wear resistance and wear micromechanisms in FeMnAlC alloy and other austenitic steels[J]. Wear, 2016, 348-349: 61-68.
- [19] HU E, HU X, LIU T, et al. Role of TiF₃ catalyst in the tribological properties of biofuel soot-contaminated liquid paraffin[J]. Tribology International, 2014, 77: 122-131.
- [20] 刘天霞, 胡恩柱, 宋汝鸿, 等. 生物质燃油碳烟颗粒的分散特性[J]. 化工学报, 2015, 66(4): 1506-1513.
LIU T X, HU E Z, SONG R H, et al. Dispersion characteristics of biofuel soot particles[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2015, 66(4): 1506-1513. (in Chinese)
- [21] 黎明, 温诗铸. 纳米压痕技术理论基础[J]. 机械工程学报, 2003, 39(3): 142-145.
LI M, WEN S Z. Theoretical methods on nanoindentation[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2003, 39(3): 142-145. (in Chinese)