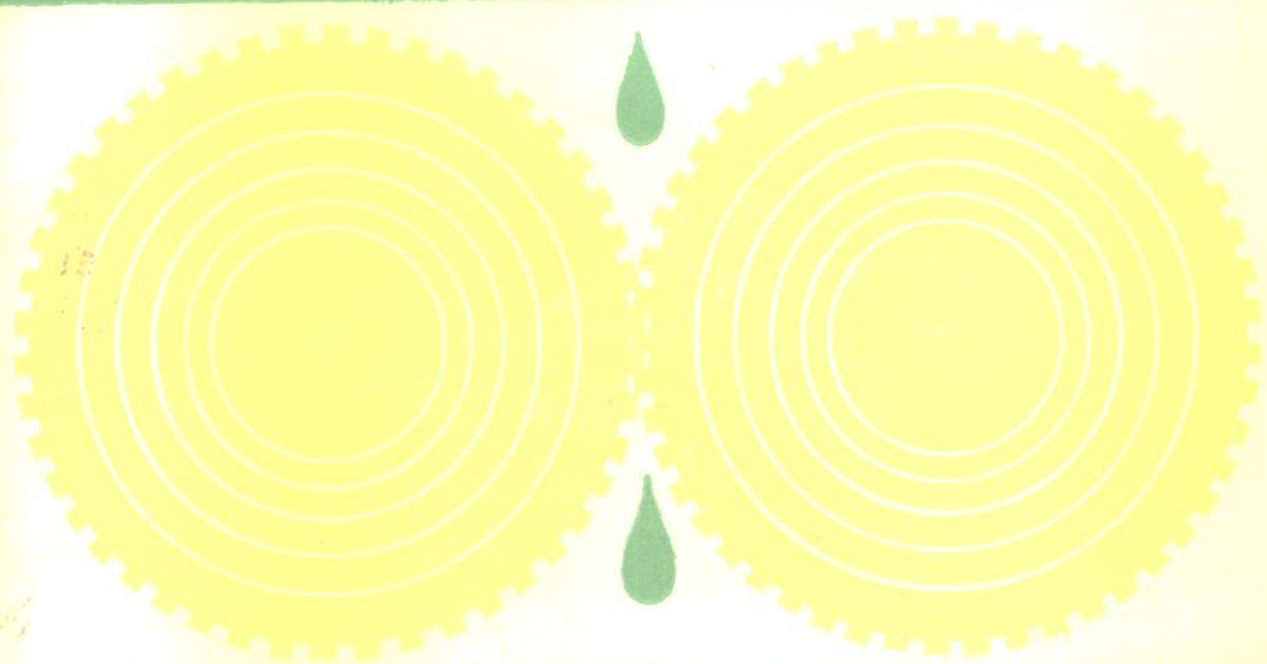


〔联邦德国〕D.克拉曼 著

LUBRICANTS AND
RELATED PRODUCTS



润 滑 剂 及 其 有 关 产 品



轻工业出版社

润滑剂及其有关产品

[联邦德国] D.克拉曼著

张 溥 译

烃 加 工 出 版 社

内 容 提 要

本书收集了大量文献资料,重点论述了各种类型的润滑剂及有关产品和添加剂的性质、生产与应用,对有关测试评定方法及摩擦学基本原理等方面也作了详尽的阐述。本书还提供了各国有关标准及其对照表以供查阅。

本书可供从事润滑剂生产和科研工作的技术人员及高等院校师生参考,也可供机械制造、冶金、化工、矿业、军工、轻工等工业部门及交通运输部门从事石油产品应用和销售工作的技术人员参考。

72-106

Dieter Klamann

Lubricants and Related Products

Verlag Chemie, 1984

•
润滑剂及其有关产品

〔联邦德国〕D.克拉曼著

张 溥 译

•
烃加工出版社出版

北京仰山印刷厂排版

北京仰山印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

•
787×1092毫米 16开本 20¹/₂ 印张 520千字 印 1—3350

1990年7月北京第1版 1990年7月北京第1次印刷

ISBN 7-80043-096-0/TQ·062 定价: 8.70元

序 言

润滑剂及有关产品的生产工艺,在过去数十年内,有很大进展并日益完善。不加添加剂的矿物油馏分油已很难满足现代机械设备对润滑剂的要求。节省燃料型润滑油要求其基础油必须具备特定的粘度及粘温性能并加有减摩剂等添加剂。

人们对润滑剂在经济上的重要意义常估计不足。我们全部能源中大约有30%在摩擦中白白地浪费掉。此外,摩擦磨损还造成了物资上的严重损失。如果在润滑状况方面加以改善有可能在能耗方面节约4.5%。因此在设计设备时,选用好润滑剂已成为一个重要的课题。

摩擦学与摩擦工艺学涉及到摩擦磨损与润滑,它在科学学科中占有一个较为复杂的特殊领域。它涉及到化学、物理学及机械工程学。

作者希望本书能反映出当代的科学水平,有利于润滑剂的正确使用,并能指导人们进行进一步的研究。但实际上,人们对摩擦、磨损与润滑现象的认识还是很不深刻的。尽管如此,还是有一些性能和参数,它们一般是可信的,并构成本书的主要内容。

本书对于从事润滑剂的应用研究和开发工作人员均可提供有根据的信息,并可作为年轻工作人员的入门读物。书中所引用的文献是广泛收集来的,但有时也是互相矛盾的,这些都严格地加以筛选和分析。本书着重论述了根据润滑剂物理和化学的数据预测其性能和应用的一些方法。由于润滑油、基础油和添加剂的许多组分在化学上仍未能确定,故这些预测方法有其重要意义。采用图解法可以改进其清晰度,并能显示出基本关系,这对于通过对比类推而作出结论是有用的。

书中涉及了理论上与实践上感兴趣的各个方面,介绍了所有类型的润滑剂和有关产品。本书还包括国际规格标准和它们的对照表。

我的同事们与出版社在本书编写出版过程中给了大力的支持,特此致谢。我希望我的工作对读者能有所裨益,并欢迎对本书提出意见和批评。

D.克拉曼

1983年12月

汉堡

目 录

第1章 绪论	(1)	6.1.2 聚烯烃合成油	(68)
第2章 摩擦学与摩擦工艺学	(3)	6.1.3 氯化烃类合成油	(71)
2.1 摩擦	(3)	6.1.4 芳烃与氯化石蜡或烯烃的缩合 产物	(71)
2.2 液体的内部摩擦力(粘度)	(4)	6.1.5 通过加氢生产烃类润滑油	(72)
2.3 对粘度的影响	(5)	6.1.6 通过加氢裂化生产烃类润滑油	(72)
2.3.1 粘-温(VT)函数	(5)	6.2 聚醚类合成油	(73)
2.3.2 粘度-剪切速率(VS)函数	(8)	6.2.1 脂族聚醚类油,聚二醇类化合物	(73)
2.3.3 粘度-压力(VP)函数	(12)	6.2.2 全氟聚烷基醚类合成油	(77)
2.3.4 时间的影响	(16)	6.2.3 四氢呋喃聚合物	(78)
2.4 润滑	(17)	6.2.4 多硫醚合成油	(79)
2.4.1 润滑状况	(17)	6.2.5 聚苯醚类合成油	(79)
2.4.2 流体动力润滑	(17)	6.3 羧酸酯与酯类油	(81)
2.4.3 流体静力润滑	(20)	6.3.1 对喷气发动机润滑油的要求	(82)
2.4.4 弹性流体动力润滑(EHD)	(22)	6.3.2 简单酯类油与复合酯类油	(84)
2.4.5 混合摩擦与边界润滑	(25)	6.3.3 用于润滑脂的酯类油	(88)
2.5 磨损	(28)	6.3.4 新戊多元醇酯类合成油	(88)
2.6 润滑油的老化	(29)	6.3.5 含硫酯类油	(90)
第3章 粘度分级	(33)	6.3.6 含氟酯类油	(90)
第4章 石油基润滑油的生产	(34)	6.4 磷酸酯	(91)
4.1 蒸馏	(34)	6.5 含硅合成油	(93)
4.2 精制	(35)	6.5.1 硅油	(93)
4.2.1 酸精制	(36)	6.5.2 硅酸酯类合成油	(97)
4.2.2 溶剂精制	(38)	6.5.3 四烷基硅烷类合成油	(99)
4.2.3 加氢处理	(45)	6.6 卤化烃类与含卤烃类合成油	(99)
4.2.4 吸附精制	(48)	6.6.1 氯化烃类合成油	(99)
4.3 脱沥青	(49)	6.6.2 脂族氟碳合成油与氯氟碳合成 油	(100)
4.4 脱蜡	(51)	6.6.3 六氟代苯合成油	(101)
4.5 加氢裂化	(55)	6.7 特种合成润滑剂	(101)
4.6 生产润滑油料的联合装置	(56)	6.7.1 二茂铁衍生物	(101)
第5章 用过的润滑油料的改质与再生	(57)	6.7.2 芳族胺类	(102)
5.1 改质	(57)	6.7.3 含氮、含硼与含磷的杂环化合物	(102)
5.2 再生	(58)	6.7.4 尿素衍生物	(103)
5.3 废油再生的产品	(64)		
5.4 再生润滑油料的质量	(64)		
第6章 合成润滑剂	(66)		
6.1 合成烃类油	(67)		
6.1.1 合成润滑剂的结构与性质	(68)		

第7章 固体润滑	(104)	11.4 汽轮机油.....	(173)
7.1 固体摩擦.....	(104)	11.4.1 汽轮机油 (包括燃气轮机润 滑油).....	(173)
7.2 具有层状晶格结构的无机物质.....	(106)	11.4.2 水轮机油	(175)
7.2.1 石墨.....	(106)	11.5 发动机 (润滑) 油.....	(176)
7.2.2 二硫化钼.....	(107)	11.5.1 发动机油的分类	(177)
7.2.3 其它固体润滑剂.....	(108)	11.5.2 客车发动机油	(180)
7.2.4 应用.....	(109)	11.5.3 二冲程发动机油	(182)
7.3 金属膜.....	(111)	11.5.4 商业运输机动车发动机油	(184)
7.4 自润滑材料.....	(112)	11.5.5 柱塞式柴油机油	(185)
7.5 化学涂层.....	(113)	11.5.6 十字头柴油机油	(186)
7.6 塑料.....	(113)	11.5.7 气体发动机 (润滑) 油.....	(187)
第8章 气体润滑	(115)	11.5.8 航空发动机 (润滑) 油.....	(187)
第9章 添加剂	(119)	11.5.9 特种发动机油	(188)
9.1 氧化抑制剂 (抗氧化剂, 金属钝化 剂)	(119)	11.6 齿轮油.....	(189)
9.2 粘度指数改进剂.....	(124)	11.6.1 汽车齿轮油	(192)
9.3 降凝剂 (倾点下降剂)	(130)	11.6.2 工业齿轮油	(194)
9.4 清净分散剂 (重负荷添加剂).....	(131)	11.6.2.1 直齿轮油	(194)
9.5 极压添加剂 (EP 添加剂)	(136)	11.6.2.2 蜗轮油	(195)
9.6 减摩剂.....	(141)	11.6.2.3 牵引用齿轮润滑油	(195)
9.7 抗泡剂.....	(141)	11.6.3 磨合齿轮油	(195)
9.8 破乳化剂.....	(142)	11.6.4 液压离合器、转矩变换器与自 动变速器用油	(197)
9.9 腐蚀抑制剂.....	(142)	11.7 压缩机油.....	(199)
9.10 乳化剂与乳化助剂.....	(145)	11.7.1 气体压缩机油	(199)
9.11 染料、去荧光剂, 荧光添加剂.....	(146)	11.7.2 冷冻机油	(202)
9.12 其它添加剂.....	(146)	11.7.3 真空泵油	(205)
第10章 分析测试	(147)	11.8 循环油.....	(207)
10.1 物理参数.....	(147)	11.9 液压液 (液压油).....	(208)
10.2 化学分析测试.....	(151)	11.9.1 概况	(208)
10.3 用过的润滑油的测试.....	(156)	11.9.2 液压液的分类	(208)
10.4 用油品性能试验机进行的机械试验	(157)	11.9.3 选用液压液的指标	(209)
10.4.1 润滑油试验机	(157)	11.9.4 矿物油基液压油	(209)
10.4.2 齿轮油试验	(159)	11.9.5 高粘度指数液压油 (HV 液压 油).....	(216)
10.5 润滑剂的发动机试验 (马达试验)	(162)	11.9.6 防震油与减振油	(216)
第11章 与润滑剂有关的产品	(168)	11.9.7 抗燃液压油	(217)
11.1 基础油及溶剂抽出物.....	(168)	11.9.7.1 概述	(217)
11.2 机械油.....	(169)	11.9.7.2 非水抗燃液压液	(217)
11.2.1 普通机械油	(169)	11.9.7.3 可与水混溶的抗燃液压液	(218)
11.2.2 导轨油	(171)	11.9.8 公路运载汽车刹车液	(220)
11.2.3 通用润滑油	(171)	11.10 绝缘油	(222)
11.2.4 精密机械油与钟表油	(171)		
11.3 汽缸油.....	(172)		

11.10.1 变压器油.....	(222)	12.1 润滑脂的组分及其对润滑脂性质 的影响.....	(261)
11.10.2 电闸油.....	(225)	12.1.1 皂类	(261)
11.10.3 电缆油.....	(226)	12.1.1.1 单皂	(261)
11.10.4 电容器油.....	(227)	12.1.1.2 复合皂	(264)
11.11 导热油	(228)	12.1.1.3 其它稠化剂	(267)
11.12 工艺用油	(232)	12.1.2 基础油	(268)
11.12.1 按照生产方法与色泽分类	(232)	12.1.3 添加剂	(268)
11.12.2 按照化学组成进行分类.....	(233)	12.2 生产工艺过程	(270)
11.12.3 应用.....	(233)	12.2.1 间歇式生产工艺过程	(270)
11.13 金属加工液	(235)	12.2.2 连续式生产工艺过程	(271)
11.13.1 切削油.....	(236)	12.3 性质	(272)
11.13.1.1 直馏切削油.....	(238)	12.3.1 结构	(272)
11.13.1.2 乳化切削油.....	(239)	12.3.2 触变性质	(273)
11.13.1.3 水溶性切削油.....	(239)	12.3.3 润滑脂的配伍性	(275)
11.13.2 磨削油(润磨油)	(239)	12.4 应用	(275)
11.13.3 润拔剂(拔丝润滑剂).....	(242)	12.4.1 减摩轴承	(275)
11.13.3.1 拔丝油.....	(242)	12.4.2 齿轮	(278)
11.13.3.2 拔管油.....	(244)	12.5 测试与质量要求	(278)
11.13.3.3 深冲压用油.....	(244)	12.6 分析	(279)
11.13.4 冷挤压润滑剂.....	(244)	第13章 润滑油的最后加工	(282)
11.13.5 火花电蚀液.....	(246)	13.1 调合	(282)
11.13.6 轧制油.....	(247)	13.2 装灌	(284)
11.13.7 连续铸造过程用润滑油	(250)	第14章 储运	(286)
11.13.8 淬火油(急冷油)	(252)	第15章 环境保护	(288)
11.14 防腐蚀剂(防腐油)	(257)	第16章 毒性	(291)
11.15 纺织用油与纺织机械润滑油.....	(259)	附录A	(292)
第12章 润滑脂	(260)	附录B	(296)
		参考文献	(298)

第1章 绪 论

严格说来,“润滑剂”这一名称只是指用来润滑滚动物件与滑动物件的产品。有些产品,在组成、制备工艺与产品性质等方面与前述产品相似,虽然用于它处,也可称之为“润滑剂”。在联邦德国调查统计资料中,“润滑剂”这一名称包括一些主要以矿物油为基础油的产品以及部分地或全部地以合成油为基础油的产品,这些产品可作润滑剂、能量传递介质、传热介质、绝缘油以及工艺用油等。

润滑剂及其有关产品在全世界范围内的消耗量估计约为石油总消耗量的0.8%;在高度工业化的国家,其所占比例还要高一些。联邦德国1960~1979年的润滑油消耗量的数据(见表1—1)中还包括再生润滑油(见第5章)、与工厂随订货供应的润滑油(随同发动机、机器、变压器等出口物资供应)以及随同需纳税的货物出口的合成油(见第6章)。手头尚找不到合成油的单独的统计调查资料,估计1979年润滑油总消耗量中合成油约占2~3%。在用作工艺用油与增塑剂时,对合成油进行分类是特别困难的。

表 1—1 联邦德国1960~1979年润滑油消耗量^①

年 份	石油总消耗量 10 ³ t	润滑油总消耗量 10 ³ t	车用机油 10 ³ t	其他润滑油 10 ³ t	润 滑 脂 10 ³ t
1960	28012	650	271	331	48
1965	65147	836	367	422	47
1970	114410	1087	426	618	43
1975	116118	1026	412	586	29
1977	123910	1118	451	635	32
1979	133225	1183	446	707	29

①资料来源:联邦政府商业贸易办公室(联邦德国)。

在联邦德国,润滑剂及其有关产品的质量要求在标准(DIN, ISO^(1.1))中或国际团体公布的并普遍承认的规格中均有规定。发动机与车辆齿轮油部分的质量要求,见美国石油学会(API)与美国军事委员会以及共同市场汽车制造商委员会(CCMC)的规格。绝缘油与液压油的质量要求见国际电力委员会(IEC)或国际大型高压电网会议(CIGRE)与欧洲油压与气压传动装置委员会(CETOP)的规格。联邦德国药典与欧洲药典中载有化妆品与药物的用途。与食品接触的矿物油或含矿物油产品,必须满足食品管理条例,特别是美国联邦药物管理局(FDA)的条例。此外,有些个别厂商的规格也应加以考虑。

润滑油的分析测试以DIN、DIN-EN或DIN-150测试标准为基础。这些标准通常与美国材料试验协会(ASTM)标准相当。附录中有DIN标准与ASTM标准的换算表。

润滑油的性质与质量决定于基础油的来源与粘度范围,生产工艺、加工深度,以及调合工艺和加入的添加剂。矿物油基础油可以分为石蜡基油料与环烷基油料。油品特性介于两者之间的油料称为混合基油料,混合基油料可再分成石蜡基为主的油料与环烷基为主的油料。

环烷基油料含有大量环烷烃与芳香烃,而石蜡基油料则含有较多的石蜡烃,比重较低、粘温性能差,(见第2章),低温时要析出蜡,故低温性能不好(除非经过脱蜡),通常其中含硫量不高。不同来源的同一类型的基础油性质相似,但不完全相同。

制备润滑油用的抗氧基础油可以从石油馏分油中获得,但必需符合规定的要求(见第4章)。应从经济效益出发采取一种最优化的工艺使油品质量能满足粘温性能、低温性能、抗氧化性能等方面的要求,同时具有广泛的用途。为此,炼油厂商经常采用不同的原油,生产二、三种具有不同的粘温性能与低温性能的基础油;这是一种经济的方法,可用以满足不同的油品质量要求。从一种原油可制取4~7个基础油馏分。通常采用这样一些馏分可以使调配出的油品粘度的范围从锭子油直变化到残渣润滑油料或残渣汽缸油,这样,油料的馏程范围和其切割宽度能使粘度与闪点符合要求。

现代油品的许多性能是依靠添加化学品来使之符合要求的,不这样,对于车用机油,齿轮油以及许多工业润滑油提出的现代要求是无法得到满足的。这些添加剂能够改进油品的抗氧、低温、抗磨、防腐与粘温等性能。它们还能赋予油品其原来不具备的性能,例如:分散性能、清净性能、极压性能、乳化性能等等(见第9章)。

把适当的基础油与添加剂调合到一起就成商品油。加进去的添加剂对油品的粘度、粘温性能、抗老化性能以及特殊的结构特性(例如对合成橡胶的配伍性)等性能有决定性的作用(见第13章)。

矿物润滑油有多种用途。它们不仅能用于润滑以及高温与低温时的能量传递和热量传递,还可用作:绝缘材料、调制印刷油墨、纺织用助剂、橡胶与塑料的增塑剂以及制备化妆品和药物的白油等。如此广泛的用途说明天然石油烃的调配油品有多种功能,虽然在某些领域里用起来差一些。石油产品基本上是大规模生产的产品,故一般价格低廉。

如果天然石油产品还不能完全满足要求,采用具有润滑油性能的合成液体能够得到更为满意的结果。合成基础油是用比较纯的物质,在控制的条件下制成的,在分类上它们可以分属于不同类型的化合物(见第6章)。合成油的原料成本及生产费用比石油产品的费用成倍增长。

现代润滑剂的发展与合理利用在国民经济中占有十分重要的地位。一个工业发达国家通过节能,减少磨损,降低对维修的需要以及延长大检修的间隔时间可以节省数十亿美元。正确选用润滑剂以及适宜的机械设计与润滑乃是摩擦学的主要任务(见第2章)。

在计划、设计以及启动一台机器或一套装置时,工程师、材料学家与化学家应通力合作以便对润滑问题寻求合理的解决方法以保证其顺利运行。减少摩擦可以把总能耗降低4.5%左右。在美国,此项节约(包括间接的节约)估计每年能为国家节省400亿美元^{[1,2]~[1,6]}。

第2章 摩擦学与摩擦工艺学

摩擦学是关于摩擦与润滑以及它们的技术应用的科学，涉及到磨损、材料与设计等有关问题。应用摩擦学或称摩擦工艺学主要涉及车间内机器的维护保养，润滑剂的供应与规范化等问题；摩擦造成的能量损失以及环境保护等问题都是与润滑有关系的。摩擦学与摩擦工艺学的主要任务是减少摩擦与磨损，从而节约能量并维持生产装备的正常运转，进一步通过正确的润滑与维修保持机器设备在低操作费用的状态下运转。

2.1 摩 擦

当两个互相接触的物体作相对运动时，存在着一种抗拒其作相对运动的力就叫摩擦力。可以把摩擦区分为两种：粘着摩擦与动摩擦，而粘着摩擦总是比后者要大。当滑动表面处于互相直接接触状况时，这种摩擦叫干摩擦或固体摩擦；当它们之间以固体介质、液体介质或气体介质隔开时，我们称之为润滑摩擦或流体摩擦。

从润滑摩擦向干摩擦过渡的阶段叫做混合摩擦，这时两种摩擦同时出现（见2.4.5）。在向干摩擦过渡阶段中的混合摩擦中有一种情况叫边界摩擦。在滑动摩擦与滚动摩擦时都产生摩擦损失，然而在滚动摩擦时的能量损失比前者的能量损失要小得多。在摩擦与磨损之间存在着一种正比的关系（见表2—1）。

表 2—1 摩擦与磨损之间的关系

摩 擦 方 式	摩擦系数 μ (近似值)	磨 损
干 摩 擦 (滑动)	0.3 ^①	重度磨损
干 摩 擦 (滚动)	0.005	磨损很轻
混合摩擦 (滚动)	0.005~0.3 ^①	显著磨损
流体摩擦	0.005~0.1	差不多等于零

①某些塑料的磨损比此数据小得多。

Leonardo d-a Vinci首先对固体物间的摩擦进行系统的研究。显然 G. Amontons 在 1966 年就已经以数学方程式表示了摩擦定律^[2.6]，但今天一般把摩擦定律称之为库仑定律 (1785)^[2.5]。只有当发明了蒸汽机以后，摩擦才有了重要的技术意义，因此人们已把 Amontons 的研究成果给遗忘了。

按照 Amontons-Coulomb 干摩擦定律，摩擦力与载荷成正比：

$$R = N \cdot \mu \quad (1)$$

式中 R ——摩擦力；
 N ——法向力；
 μ ——摩擦系数

摩擦力是接触面尺寸大小的函数。有一种假定认为摩擦与滑动速度无关^[2.7]，这是不能成立的，因为摩擦系数不是材料性质的常数，但是它取决于滑动件的表面粗糙度、滑动速度以及滑动件的材质（见2.4.5与第7章）。以一定介质（润滑剂）分隔开的滑动副，在运动时所遇到的阻力还要受其它因素与规律所制约。

2.2 液体的内部摩擦力（粘度）

在不存在混合摩擦的情况下，被润滑的表面之间的摩擦力只来源于液体的内部摩擦力（即其粘度）。I. Newton（1687年）认为液体的绝对粘度表示剪切应力 τ 与剪切速率 S 之间的关系^(2.8)（见图2—1）：

$$\tau = \eta \cdot S \tag{2}$$

式中 τ ——剪切应力；
 S ——剪切速率；
 η ——绝对粘度。

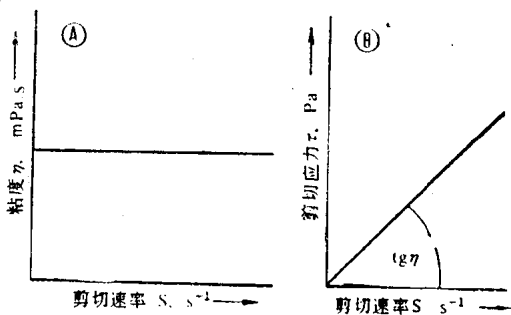


图 2—1 牛顿型液体的流动特性与剪切速率的关系
 ④—作为粘度的函数(粘度曲线)；
 ⑤—作为剪切应力的函数(流动曲线)

绝对粘度或动力粘度：

$$\eta = \frac{\tau}{(dv/dx)} \quad 1 \text{ mPa}\cdot\text{s} = 1 \text{ cP} \tag{3}$$

绝对粘度或动力粘度的单位是帕斯卡·秒：1Pas = 1Ns m^{-2} = 10p(泊) = 10³cp(厘泊)
 绝对粘度可以采用旋转粘度计或落球粘度计来进行测定。在毛细管粘度计或脱洗液粘度计中，在液体重量的影响下测量其粘度，因此这取决于重力加速度，得出的是一种粘度-密度关系，称之为运动粘度：

$$\nu = \eta / d \tag{4}$$

式中 d ——密度。

运动粘度的单位是 mm^2/s ，其最常用的非国际单位制单位是厘斯（Centistoke）(1cs, = 10⁻⁶ m^2/s)。

为了准确地换算粘度及液体密度，必须知道测试时的温度。在实际使用中，对于以矿物油为基础的润滑剂可以采用0.00065K⁻¹作为温度系数。（见DIN 51757或ASTM D1250中换算表）。由于密度的减小，动力粘度与运动粘度的差异随着温度的上升而增大（见表2—2）。在计算轴承与齿轮等的润滑过程时需要采用动力粘度。因为运动粘度的测定比较方便，准确度也较高，所以在润滑油生产控制时与定性时最好采用运动粘度。

表 2—2 随着温度 (T) 的升高, 运动粘度 (ν) 与绝对粘度 (η) 数据出现偏离现象

石蜡基基础油 $d_4^{15} = 0.871\text{g/ml}$				环烷基基础油 $d_4^{15} = 0.925\text{g/ml}$			
T ℃	ν mm^2/s	η mPas	Δ %	T ℃	ν mm^2/s	η mPas	Δ %
0	287	253	13.4	0	1330	1245	6.8
20	78.4	68	15.3	20	218	201.0	8.5
40	30.2	25.8	17.1	40	60.5	55.0	10.0
60	14.7	12.33	19.2	60	23.6	21.2	11.3
80	8.33	6.91	20.5	80	11.6	10.2	13.7
100	5.3	4.32	22.7	100	6.66	5.80	14.8
120	3.65	2.93	24.6	120	4.27	3.66	16.7
150	2.33	1.83	27.3	150	2.53	2.12	19.3

2.3 对粘度的影响

粘度并不是一个材料性质常数, 它决定于几种不同因素:

$$\eta \text{ 或 } \nu = f(T, P, S, t) \quad (5)$$

粘度一般随着温度 (T) 的上升而减小, 随着压力 (P) 的上升而增大。如果润滑液体中的内部结构对其粘度是很有影响的 (结构粘度), 则剪切力 (S) 会对它产生很大的影响 (通常会引起粘度下降), 并可以成为时间 (t) 的函数。对液体进行预处理也能对其粘度特性产生影响。

粘度是个别分子或其混合物的化学结构的函数, 并取决于分子的外形与大小。在同系物中, 它随分子量增大而增大^{[2.9], [2.10]}。脂族化合物分子的粘度对于温度的依赖性不及环脂族或芳香族分子对于温度的依赖性; 粘度同链结构与环结构中碳原子比大有关系。粘度或分子大小发生变化时, 压力关系并不受影响。在同系物中这几乎是恒定不变的; 但与分子结构有关的空间位阻因素则对之产生强有力的影响。正构烷烃的粘度受压力的影响最小。分子链的分支 (使分子体积增大) 使粘度增大, 而对压力的敏感度随着分子链长度的加长与取代物数目的增加而加大。同样的规律也适用于环烷烃, 特别是芳烃与稠环芳烃。在分子链结构中存在有氧桥 (如醚、硅氧烷) 时, 刚性要下降, 粘度的增长也要减小; 极性基团 (如卤素, 羟基等) 有着相反的作用^{[2.11][2.12]}。如果液体的分子量小于20000, 剪切对粘度没有影响 (除非粘度是由于特殊的分子间相互作用造成的)。分子量较大的物质受到剪切应力时, 粘度损失较小 (见2.3.3)。

2.3.1 粘-温 (VT) 函数

以矿物油为基础油的润滑油或合成润滑油的粘度都是随着温度的上升而下降的 (见图2—2、图2—3与图2—4)。因此, 每个粘度数据都要标明测量时的

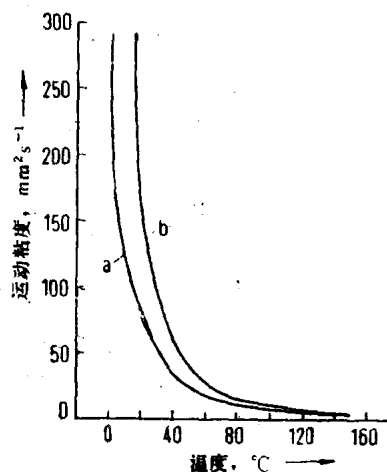


图 2—2 VT图 (线性图象)

a—石蜡基润滑油; b—环烷基润滑油

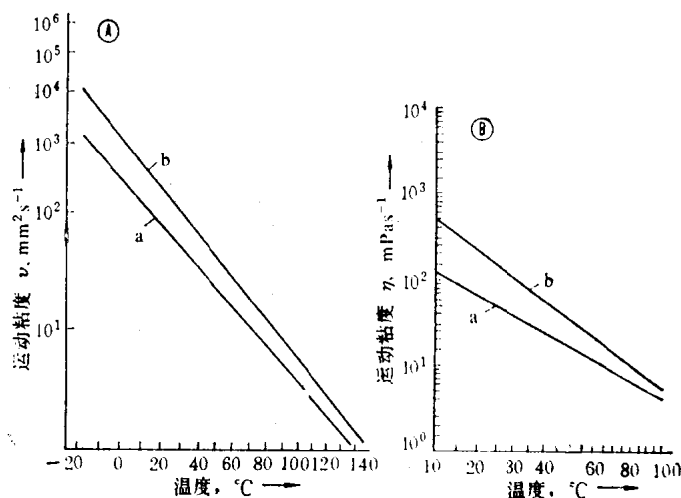


图 2—3 VT图 (直线形图象)

④—运动粘度；⑤—动力粘度

(按照Ubbelohde-Walther与Niemann的方法作图)

a—石蜡基润滑油；b—环烷基润滑油

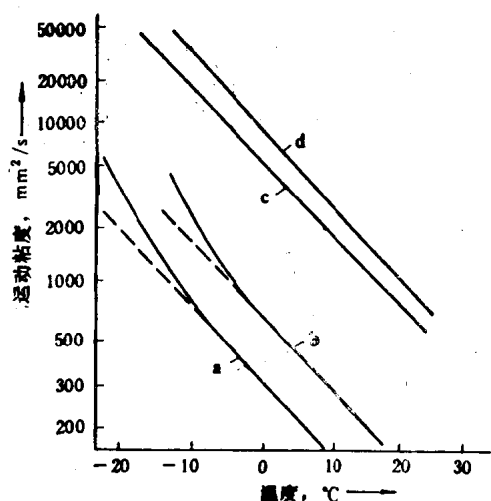


图 2—4 石蜡基润滑油在温度高

于其凝点8°C左右时的反常粘度

(---推算出来的粘度数据；——测量出来的粘度数据)

a—馏子油+0.5%(mol)降凝剂；b—轻质发动机油+0.5%(mol)降凝剂；c—重质发动机油+0.5%(mol)降凝剂；d—深度脱蜡的重质发动机油

温度。在线性坐标中，VT曲线表现为双曲线线段，它们之间差异不大(见图2—2)。可以采用数学换算的方法来把该曲线以足够的准确度转换成直线(见图2—3)。有了用这种方法转换而成的VT图，即使是一些很类似的润滑油也能加以区分。把曲线转换成直线(直线化)还有一个好处：只要有两个数据点即可通过推算而画出整个VT图，而且还可通过内插法再推算出其它的粘度数值。为了使准确度达到令人满意的程度，用来标绘一条VT线的两个温度点在温度上的差距至少是50°C。如果外推到所测量的温度范围以外比较远的时候(特别是向低温外推时)，有必要落实一下是否存在相转变，是否出现沉淀等，因为如果存在这些情况，所推算出的数据会出现明显的偏差(图2—4)。

把VT曲线按照 Ubbelohde-Walther 的方法转换成直线^[2.13]，^[2.14](见ASTM D341附录X1)这种做法对运动粘度也是适合的。这种

方法只需要2个粘度数据即可得出满意的数值，许多国家都在采用这种方法。

Ubbelohde-Walther VT方程式：

$$\lg \lg(v + C) = K - m \cdot \lg T \quad (6)$$

式中 v ——运动粘度；
 T ——温度 (K)；
 m ——该VT直线的斜率。

对于矿物油, 常数C在0.6与0.9之间: DIN53017采用0.8作为常数; 而ASTM 341则采用0.7作为常数。只有在很低粘度时常数C的准确数值才有其重要意义, 但计算工作还是一件很费事、很讨厌的事。Rumpf^(2.15)另外提出一种简化的图解法, 这种图解对非烃类润滑油比较重要。关于 $\lg \lg(v + 0.8)$ 的数值可以从表格中查到^(2.16)。可以利用“粘度-温度图表”(Verlag S. Hirzel, Stuttgart) 或ASTM图表 (ASTM Philadelphia) 来标定测出的运动粘度数据, 并把这些数据的点用一根直线联结起来 (VT图形)(见图2—4)。

Umstätter转换方法^(2.17)所根据的也是运动粘度, 得到基本相同的图形 (“Viscogramm”, Karl Marklein Verlag, Düsseldorf)。

Vogel计算方法^(2.18) (计算在温度变化范围以外的动力粘度) 对于润滑工程技术特别有用。采用方程式 (3) 可以根据三个不同温度时测出的动力粘度计算出三个常数。如果手中只有2个粘度数据或者精确度不要求太高, 则可以把常数C的数值定为 ≈ 95 ^(2.19)。

Vogel-Cameron VT方程式:

$$\eta = A \cdot \exp\left(\frac{B}{T+C}\right) \quad (7)$$

式中 A, B, C——皆为常数;

T——温度 (K)。

为了使计算简化, 发展了一种微处理机程序^(2.20)。Niemann VT图^(2.21)中把不同温度时的动力粘度的变化画成直线 (见图2—4)。

在这三种图中, Walther-Ubbelohde VT图用起来最方便。Niemann VT图中在10~100℃温度时的粘度变化图形最为清晰, 虽然它不够准确, 但是对于润滑工程技术专家来说这点准确度已经够了。

在选用或鉴定润滑油时油品VT性能是一个重要的指标, 因此很早就有人企图对之作出定量的分析。尽管还存在一些缺点, DIN51564以及ASTM D2270中提出的粘度指数(VT)已在国际范围内被人们所接受^(2.22)。对粘温变化最大 (根据1928年当时的情况) 的油品, 人为地确定其粘度指数为0; 而对粘温变化最小的油品定其粘度指数为100。现代的加工工艺制造出来的润滑油以及合成润滑油的粘度指数都可以超过100, 此时的粘度指数的数值要注以VI_E。在润滑工程计算中, VI并不那么重要。

对于粘温系数较小的油品, 提出了一种粘温常数 (VTC), 有了它, 对此范围内的油品, 可以满意地加以区分^{(2.23), (2.24)}。这种做法的缺点是: 在粘温特性中等的油品与粘温特性较差的油品之间不能得出一个令人满意的在数量上的差异。

$$VTC = \frac{V_{37.8} - V_{99.8}}{V_{37.8}} = 1 - \frac{V_{99.8}}{V_{37.8}} \quad (8)$$

方程式 (6) 中的斜率m表示在 $\lg \lg$ 粘度区域中的VT直线的增长趋势, 因此可以对油品的VT (T的温度单位为K) 性能提供一个直接的数学的关系。

$$m = \frac{\lg \lg(v_1 + 0.8) - \lg \lg(v_2 + 0.8)}{\lg T_2 - \lg T_1} \quad (9)$$

由于已经经过 $\lg \lg$ 换算, 所以在不同的粘度水平时的VT直线具有同一个斜率并不等于表示同一种关系。有了斜率m, 我们可以根据油品在全部温度变化范围内所表现的粘温特性的不同而对油品加以区分。根据Ubbelohde VT图即可通过图解法得出m的数值。对于润滑油与合成润滑油, m的数值在4.5至1.1之间; 粘温变化越小的油品, m的数值越小。

表 2—3 根据粘温性能指标对于同样结构但粘度不同的油品进行比较

油	品	$d_{15}^{\circ}\text{C}$ g/ml	$v_{40}^{\circ}\text{C}$ mm ² /s	$v_{100}^{\circ}\text{C}$ mm ² /s	$\eta_{40}^{\circ}\text{C}$ mPas	$\eta_{100}^{\circ}\text{C}$ mPas	VI	m	VTC
轻质溶剂抽提润滑油	A1	1.001	30	4.24	29.67	3.97	-20	4.28	0.859
环烷基锭子油	NS1	0.905	30	4.6	26.85	5.91	40	4.05	0.847
石蜡基锭子油	PS1	0.870	30	5.23	25.8	4.26	105	3.68	0.819
合成酯类润滑油	E1	0.930	30	5.81	27.63	5.11	140	3.40	0.806
轻质聚乙二醇	PO1	1.002	30	6.39	29.7	5.93	170	3.17	0.789
轻质硅油	S1	0.96	30	13.0	28.5	11.7	451	1.52	0.567
中级溶剂润滑油	A2	1.009	120	8.0	116.6	7.56	-50	4.51	0.939
环烷基发动机油	N2	0.915	120	9.91	108.6	8.50	40	4.02	0.917
石蜡基发动机油	P2	0.890	120	12.5	105.6	10.44	95	3.52	0.896
中级聚乙二醇	PO2	1.009	120	20.9	119.6	19.52	200	2.53	0.826
中级硅油	S2	0.970	120	50.0	115.1	45.5	424	1.14	0.583
多级车用机油	SAE10W-30	0.880	70	11.1	60.9	9.16	165	2.82	0.841
多级车用机油	SAE15W-50	0.880	120	18.1	104.4	14.93	150	3.09	0.849

“ASTM系数”是另一个类似的参数,比m的数值大1.8个单位,这是因为在ASTM粘温图中温度的单位是°F。表2—3中列出粘温特性不同、但其40°C运动粘度相同的油品,它们的VT图象见图2—5A与图2—5B。

这些数据清楚地表明把VT曲线改成直线的好处以及用个别参数表示粘温特性的好处与不足之处。

润滑油油品粘温特性的数据在实践中至关重要,因为在计算寒冷地区及炎热地区润滑系统成套设备工艺参数的操作变化范围(包括确定轴承与齿轮的尺寸大小,设计供油管线及供油能力,设计液压系统等)时它是必要的。

2.3.2 粘度-剪切速率(VS)函数

在流动液体中的分子或分子团相对于器壁或在它们互相间的相对运动中会产生一种剪切应力,在牛顿粘度方程式〔方程式(2)〕中以 dv/dx 表示之。粘度与剪切速率无关的液体叫牛顿型液体;而粘度随着剪切速率而变化的液体叫做非牛顿型液体(见图2—6)。

分子量相似的、纯净的矿物油与合成润滑油属于牛顿型液体;即使当剪切速率高达 10^6 s^{-1} (今天的实验室粘度计可以达到)时它们仍不出现任何可测量出的剪切降解。在实践中,有载荷的齿轮机的剪切速率可以超过 10^6 s^{-1} ,但对于前述这种流体的粘度也不会产生影响。把添加剂加入到牛顿型基础油中可以造成结构粘度(使之成为非牛顿型液体),例如在车用机油与工业用油中加入高分子粘度指数改进剂(见9.2)以及(或者)无灰清净剂或分散剂(见9.4)时就是如此。在油中分散的皂类或胶体,以及在燃烧时生成的并分散在废车用机油中的大量的炭黑都能赋予油品非牛顿特性。对这种油料进行剪切并不能使其粘度下降到原来基础油的粘度水平。

具有膨胀特性(剪切后粘度上升)的油料迄今尚未见到。有时添加剂没有充分溶解可能会出现这种现象,然而这种情况应该看作是生产过程中的一种事故。

在发动机,机械与液压系统的润滑中都可能遇到剪切速率高达 10^6 s^{-1} 的情况;而在齿轮润滑中,由于齿侧面上承受较高的表面压力,可能会遇到更高的剪切速率。因此应该更为注意在润滑点上或供油管线中的非牛顿型油流的结构粘度或有效粘度。

高剪切应力下的粘度变化应在旋转式粘度计中或特殊的毛细管粘度计中进行测定。在后

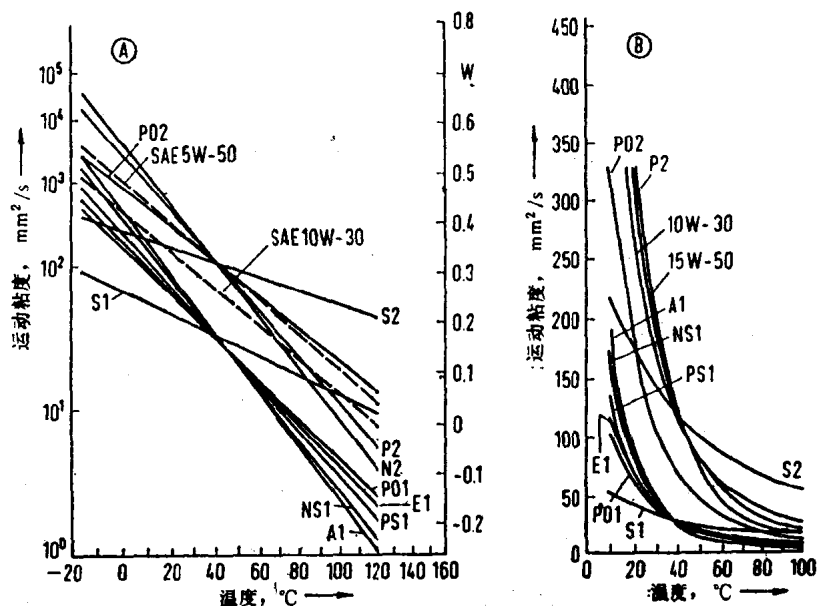


图 2—5 不同润滑油料的粘温特性 (见表2—3)

④—Ubbelohde-Walther图; ⑤—弧线性图形

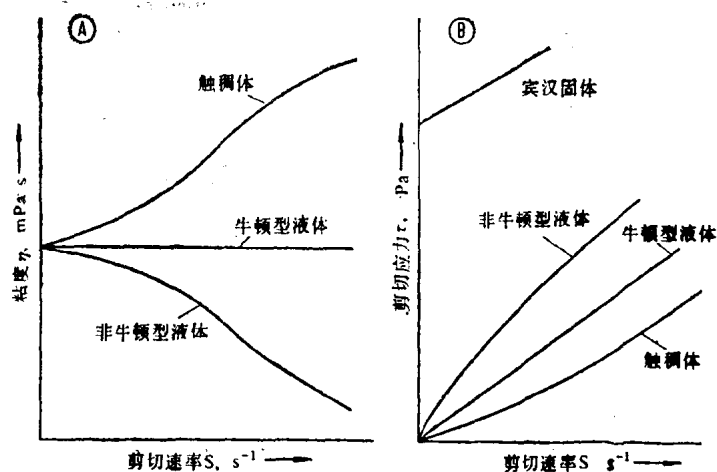


图 2—6 不同液体的流动特性与剪切速率的关系

④—粘度曲线; ⑤—流动曲线

(宾汉(BINGHAM)固体是一种塑性固体(如润滑脂),只有当剪切应力 τ_x 达到一定数值时才流动)

一种粘度计中,采用压力的方法使流体达到所需的流速(见10.1)。目前正在应用的旋转式粘度计可以测量剪切速度高达 $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时的粘度变化;加有特殊装置的旋转式粘度计中的剪切速率可达 $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$,加压毛细管粘度计也可达到如此速率。从测量的角度,旋转式粘度计具有以下一些优点:应用它可以在剪切速率恒定的条件下来测量粘度与时间的关系;还可以同时测定滞后现象及粘弹性现象;此外,这种粘度计的操作是在常压条件下进行的。

在高剪切速率条件下,特别是遇到所测样品为高粘稠度的液体时,在这两种类型粘度计的剪切通道中可能产生“自然加热”现象(即使具有精密温度调节功能也不能避免),因此造

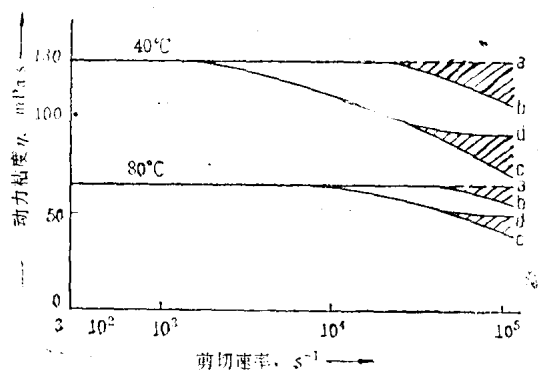


图 2—7 在旋转式粘度计中测定粘度与剪切速率的关系（一种为牛顿型油料；另一种为粘度相同的非牛顿型油料，其中加有高聚物添加剂）
a—牛顿型油料（理论上的）；b—牛顿型油料（测出的）
（由于剪切通道中的局部“自然加热”而致使粘度下降）；
c—非牛顿型油料（测出的）；d—非牛顿型油料的真实粘度曲线（已根据“自然加热”造成的粘度损失加以校正）

这种依赖性随着温度的上升而减弱，并且向更高的剪切速率推移。高聚物的结构及浓度对油料的非牛顿型粘度有着显著的影响（见图2—9）^{〔2.25〕}。

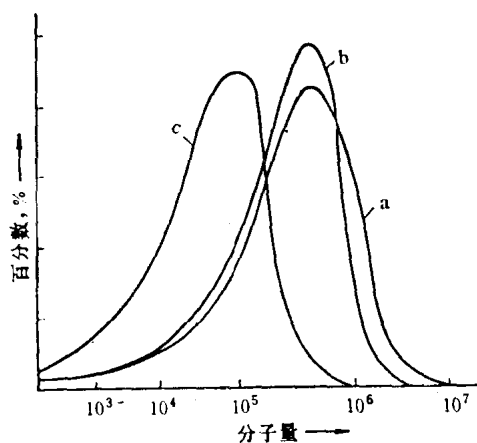


图 2—8 三种聚甲基丙烯酸酯的分子量分布（见图9）

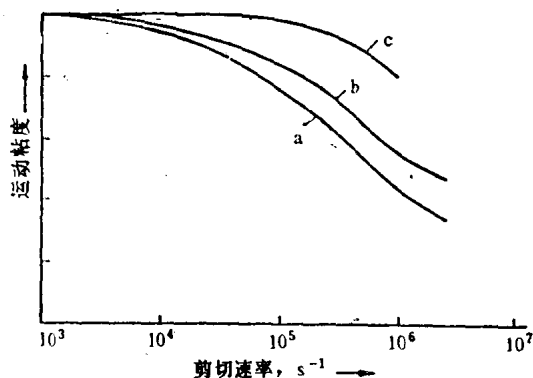


图 2—9 剪切速率对含有高聚物添加剂的润滑油料的暂时粘度损失的影响
a、b、c—图 8 中的三种不同分子量分布的高聚物

在含粘度指数改进剂的多级车用机油中，这种现象更特别有趣。某些含高聚物的多级润滑油料，在温度为 15°C 及剪切速率为 $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 左右时，出现较大的粘度下降；但当剪切速率继续加快时，粘度反而保持不变^{〔2.25〕}。在对内燃机曲轴箱的主轴承（隔离的）中对多级润滑油料测定其有效粘度时，也出现了这种“第二牛顿型区域”：当轴承温度为 132°C ，剪切速率为 $5 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \sim 2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 时，出现了显著的粘度下降；但当剪切速率更高时，粘度并未进一步下降^{〔2.26〕}。但是后来又作了一些试验，采用的是一些不同结构与不同分子量的高聚物，这种