

内燃机油使用化学

马汉卿 著



北京)

6.3

0

欲平知
妙學

中国石化出版社

登录号	127673
分类号	TE626.3
种次号	020

内燃机油使用化学

马汉卿 著



石油0122458

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从基础油、配方、评定和野外实际行车入手分别讨论了机油的组成、污染、衰败和润滑磨损的关系。通过对废机油的剖析,不仅认识机油因配方的优劣而衰败速率不同,而且亦可鉴别机况和工况因素的影响。本工作的特点是借助现代化仪器,利用所测废机油污染物间的相关性得出的大量曲线,可使作用机理的研究定量化,从而证实机油的配方技术和使用衰败的可知性,以及发动机(车)于运行中润滑磨损信息的随机可知。

本书可供石油炼制、油品配方、内燃机油使用和汽油机、柴油机设计、研制及润滑管理人员学习和参考用;是从事研制和检验中、高档内燃机油人员必备资料;可做相应专业师生、尤其大学生和研究生参考、查询用。

图书在版编目(CIP)数据

内燃机油使用化学/马汉卿著. —北京:中国石化出版社, 1997

ISBN 7-80043-605-5

I. 内… II. 马… III. 燃料油-内燃机-分析(化学) N. TE626.2

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第17362号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外小黄庄32号

邮编:100013 电话:(010) 64241850

社长:周培荣

煤炭出版社印刷厂排版

海丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 16开本 14.5印张 彩插4页 364千字 1—2000

1997年2月 北京第1版 1997年2月 北京第1次印刷

定价:23.00元

目 录

序言	1
第一章 研究内燃机油老化衰败规律的科学	3
第一节 油品的加工和使用	5
一、内燃机油与发动机的使用关系	5
（一）螺旋式深化认识过程	6
（二）内燃机油使用化学是油料使用化学的组成部分	8
二、用化学观点认识油-机关系	10
（一）红外光谱、等离子发射光谱和铁谱连用	11
（二）关于相关性概念	16
第二节 油品衰败的规律	21
一、油品在使用中的老化衰败规律	21
（一）粘度和 1720cm^{-1} , 1770cm^{-1} 特征吸收峰	21
（二）有规律性的氧化和硝化特征吸收峰及其推导值	24
二、废机油在贮存中的老化衰败规律	27
（一）使用后的柴油机油在室温下的变化	27
（二）使用后的汽油机油在室温贮存下的变化	27
参考文献	28
第二章 内燃机油油质衰败和磨损特征性曲线	29
第一节 柴油机油	29
一、不同 K _d 的柴油机的润滑和机油衰败特征	31
（一）中小型柴油机	31
（二）增压大功率柴油机	37
二、柴油机台架评定方法和机油衰败曲线	47
（一）Caterpillar 1H2/1G2 台架评定方法的物化内涵	48
（二）国产发动机台架所评机油的衰败曲线	54
三、柴油机油的抗磨作用机理	55
（一）研究发动机磨损的有效手段	55
（二）化学腐蚀磨损与机油衰败的关系	57
第二节 汽油机油	59
一、汽油机台架评定机油	60
（一）W-1 台架 Cu-Pb 瓦失重和抑氧水平的关系	60
（二）ASTM MS 程序 M D 台架评定方法及其他	62
（三）ASTM MS 程序 V D 台架评定方法及其他	66
（四）仿 V A 国产台架评定方法	72

二、汽油机行车评定机油	73
(一) 东风 140 型野外实车考察 QB 级油	74
(二) 解放 141 型野外实车评定 QD/CC 级油	75
(三) QF/QE 级油市区行车中机油的衰败特征	78
(四) SG/QF 级油高温环行道行车机油的衰败和润滑动态曲线	81
参考文献	85
第三章 模拟评定方法	86
第一节 评定方法的要素：一致性和区分性	86
一、方法同使用实际的一致性	87
二、方法的区分性	87
第二节 几种模拟评定方法简介	89
一、氧化和磨损的评定方法	89
(一) 高温薄层吸氧方法	89
(二) 自由基滴定测定抗氧能力的方法	91
(三) 低速四球方法	92
(四) 内燃机油摩擦磨损评定方法 (NMM 方法)	93
二、程序模拟评定	97
(一) 氧化-磨损程序模拟评定	97
(二) 机油抑制氧化-磨损性能的内在规律	106
参考文献	108
第四章 基础油和配方技术	109
第一节 基础油精制的尺度	109
一、理想和非理想组分的处理	110
(一) 非烃杂质间的相关性	111
(二) N/S 平衡值与抗磨性能的关系	113
二、深脱 N 浅脱 S 的工艺方向	114
(一) 大庆油的“先天不足”	115
(二) 华北油的“得天独厚”	118
第二节 配方技术	125
一、使用性能和添加剂的匹配值之间存在着可量化的关系	126
(一) 平衡与优化概念	126
(二) 相互制约概念	130
二、三角坐标方法剖析台架评定的配方	137
(一) WTD/TGF 和匹配值	137
(二) TFOUT 高温氧化和匹配值	145
小结	155
参考文献	155

第五章 内燃机油使用化学的深层次开发	156
第一节 在理论研究方面	156
一、用三维坐标方法研究油质衰败和发动机磨损的作用机理.....	156
(一) 三维坐标的设计和性能.....	157
(二) 摩擦磨损作用机理的研究.....	163
(三) 表面指标和实质性指标的关系.....	169
二、用 ³¹ P-NMR 研究 ZDDP 的降解机理.....	179
(一) ZDDP 的降解机理和抗磨特性.....	179
(二) 野外高速行驶中 ZDDP 的降解规律和磨损特征.....	188
三、铁谱制备扫描电镜-能谱定量探讨化学腐蚀磨损作用机理.....	191
(一) 船用柴油机油的化学腐蚀磨损.....	192
(二) 陆用发动机的化学腐蚀磨损.....	193
(三) 特征性曲线的验证.....	196
(四) 化学腐蚀磨损作用机理的探讨.....	197
四、相关概念的深层次运用.....	200
第二节 在实用方面	203
一、为建立我国台架评定提供指导模型.....	203
(一) 高温氧化方法的建立.....	204
(二) 中、低温硝化油泥方法的建立.....	207
二、更新模拟评定方法——QZX 法+IR 测定.....	212
(一) 高温氧化方法.....	212
(二) 中、低温+低温油泥方法.....	213
(三) QZX 方法和解放 141 台架仿 ■ B、V B 的关系.....	214
三、重大技术路线的决策咨询.....	216
(一) 以水杨酸盐为主剂优于磺酸盐的剖析.....	216
(二) 引进 OLOA 219 优于 PX52 的剖析.....	217
四、大型转动机组的润滑动态监测.....	219
参考文献	221
附录	222

序 言

理化分析是鉴别油品质量的眼睛。自从石油产品问世后，像辛烷值、粘度和酸值等分析项目已发展到数十种，并且与年俱增，指标日益苛刻。这种苛刻性源起自工业设备不断朝大功率、高转速和全负荷方向发展，油品在满足基本要求的基础上，必须具有一定的附加属性——引入添加剂的使用性能——来保证设备的长效润滑。表1所列的物理化学分析项目在检验基础油和添加剂加量不高的油品时起到一定作用，但面对复合配方高档产品却无能为力。所列十五项除二项外其余的不太适于测定废机油^①，这种常规理化分析测试结果只反映非本质

表1 润滑油常用理化分析项目

No.	方 法	试 验 方 法 的 意 义
1	相对密度	1. 用于重量、容积换算 2. 可判断基础油
2	比 色	1. 判断品种和精制深度 2. 加入添加剂色深
3	反 应	1. 判断有无水溶液酸碱 2. 一般呈中性，加入剂多为碱性
4	闪 点	1. 安全防火的标准 2. 挥发物的标准 3. 识别混入的轻质油 4. 环烷基<混合基<石蜡基
5	粘 度	选定用油的主要标准
6	粘度指数	1. 随着温度的变化，粘度变化的程度 2. 环烷基<混合基<石蜡基
7	倾 点	低温下流动性的界限值
8	残 炭	基础油精制的标准
9	水 分	1. 有水促使油乳化、变坏 2. 水为使用中的主要问题
10, 11	酸值和碱值	1. 酸值是基础油的精制标准 2. 预测油品的老化 3. 推断添加剂残留情况 4. 强酸值表明无机酸存在

^① 废机油指在运行中的机油经系统采得的正在用的油样 (Used Oil)，由于词过长，又含义不清，为行文简便统一用废机油一词，下同。

No.	方 法	试 验 方 法 的 意 义
12	灰 分	1. 表示金属、尘土、灰等无机物含量 2. 加入金属添加剂后灰分增加
13	硫酸盐灰分	因油中含金属量而定
14	不 溶 物	1. 适用于使用中的油 2. 正戊烷不溶物，表示油中不溶物含量，包括氧化生成物、因磨损腐蚀而生成的微粒等 3. 苯不溶物：正戊烷不溶物与其差值是胶质
15	沉淀值	1. 表示油中沥青质、尘埃、不溶物杂质 2. 超精制的油为 0 3. 氧化后和行车后的油用来表示杂质生成程度

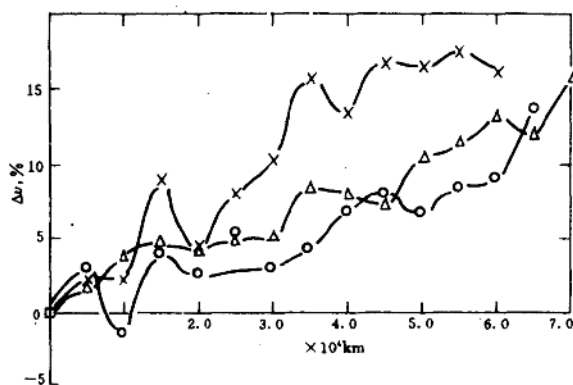


图 1 ND 5 内燃机车四代油的粘度增长值

—△—1#油质量较好；—○—2#油质量居中；—×—3#油质量较差

的表象，用到实车检测中无力反映油品使用性能的变化。比如 ND 5 内燃机车用油属于 CD+ 高档柴油机油，国内外习惯用运动粘度 (ν_{100C}) 来表示，一般讲， $\Delta\nu$ 增长幅度大的不如偏小的油好，可是由于粘度给出的值是机油被燃油稀释 (—) 和氧化变稠 (+) 后的代数和，因此中等水平的 2# 油同较好的 1# 油分不出高低，甚至还要好一些，而较差的 3# 油到后期似有回降的趋势 (见图 1)。可见，要如实了解真相，避免假相，势必寻求新的检测手段。习惯地套用检验出厂新油的分析方法可能不尽恰当，因为新鲜

油中氧化产物如大分子胶质和低分子烃聚合物是不多见的，废油中此类含量的变化用粘度分析方法很难以说清。

揭开和认识油品变化的内涵要有一套剖析技术，而现代化仪器的普及和必要的技术准备是开展废机油剖析技术的客观和主观条件。应当承认，油品使用中的影响因素千差万别，纷纭繁杂，许多专家学者都慨叹这是个不可知的领域，认为这方面的探索前景“非常渺茫”。在笔者的实验室中始终把废油视为宝中之宝，道理很明显，人们是从尸体的解剖中返回来理清各种疑难病因的，如今恐怕无人再怀疑解剖学的建立成为外科学的基础，病理解剖学在开展肿瘤研究上的无庸置疑的位置了吧？！废油不废，由此反馈的大量信息以及“加工”后提炼出来的理论，不仅回答用油中发生的现象“是什么”，并且解释“为什么”这样而不是那样的道理。

第一章 研究内燃机油老化衰败规律的科学

和其他工业技术一样，自炼油技术在中国这块土地上落地、开花和结果以来无处不打上借鉴他人的历史烙印，就是在极其简单的分析评定方法上也会寻找到一些洋老师传授给我们的成败痕迹。原油田进厂加工成基础组分，调合成全配方油，再通过国家计划集散到用户手中使用，这种体制直接、间接地造成卖方市场，炼油厂从不担心产品的销路；石油公司销售

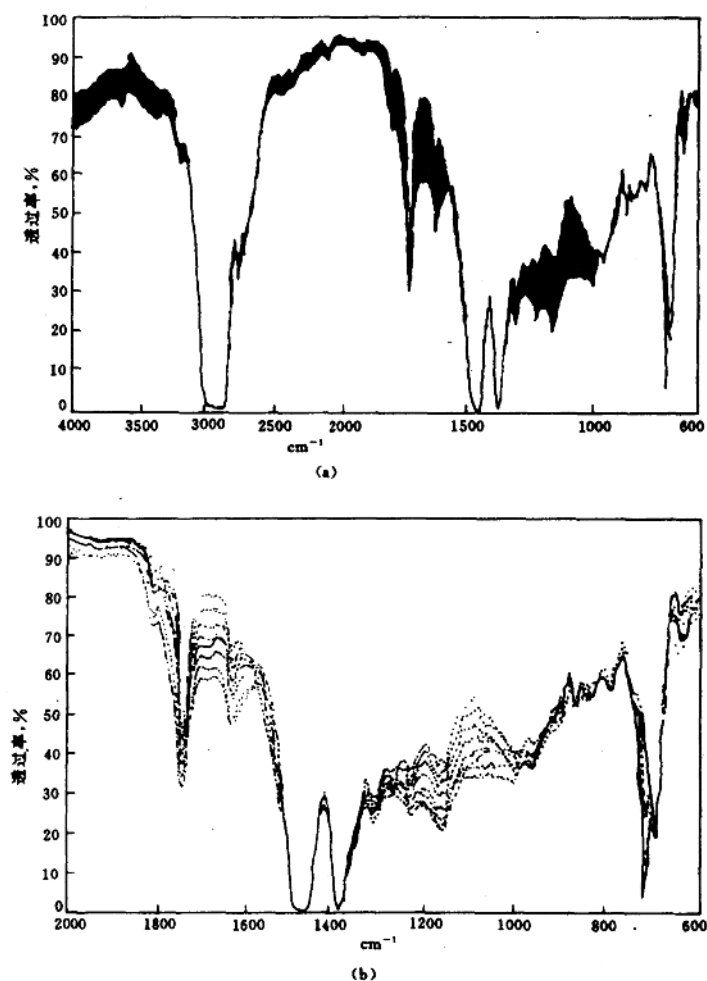


图 1-1 Cummins NTC-400 发动机油的 DIR 谱图

a: 顶谱线为新油; b: 废油谱峰 (已除去烟炱)

人员一直熟悉 10" 和 11" 油的牌号,不清楚 30" 和 40" 意思的大有人在;发动机设计人员选定机油大多借助手册。在产、销、用三者中间出现了无人过问,无法管理的真空地带。近年国外炼油技术的大举进入,市场经济、买方市场,五光十色的展销,确实沟通了一些信息,然而也只限于商品应用学,属于需知、需会的内容。事实上,不好把人们局限在理化分析的“信息”圈子中,采用红外光谱技术是一个方向,它向油质深度研究迈进了一步,但如图 1-1 所示只给出机油中添加剂和污染物的有关特征吸收峰还是不够的,因为它尚未具体给出机油衰败的幅度,缺少衡量的尺度。有的虽也纳入时程因素,每个特征峰的消长历历在目,但仅是峰的罗列,未能进行再处理(图 1-2),随着时程的延伸,机油究竟如何衰败,缺乏量的比较等。原子吸收光谱(AAS),特别是等离子发射光谱(ICP)问世以来,各国文献和油、机大公司竞相测定机油中的金属含量(Me%),用经验数据做界限值(见下表)。有人从 110000 台机油中分析去除超大值和超小值后,得出的柴油机磨损界限值^[3]做为换油依据。工作是相当艰苦的,不过数据的单一时效性限制了作用的发挥。

金 属	ppm	金 属	ppm
Fe	47.4	Cr	6.4
Al	18.8	Sn	1.0
Cu	21.5	Si	17.7

类似的尝试不胜枚举。事实表明,近 30 年来,许多专家和学者试图寻求衡量油品衰败尺度的进展十分迟缓。油品本身的多元不定的组分和使用因素繁复多变,此外,油品衰败过程既包含着添加剂的降解,污染物的增长;又蕴含着属性的变化,使用性能的消长。它不仅涉及无机和有机化学、金相学、物理学等经典学科,而且同摩擦学、物理化学、胶体化学、燃烧等有关,面对这种跨学科现象的量化确实难住不少有心人。看来,开垦这块三不管中间带需要摒弃陈旧的概念和传统,敢于跳出先辈们划的圈子,另起门户,从建立相应的理论观点入手。

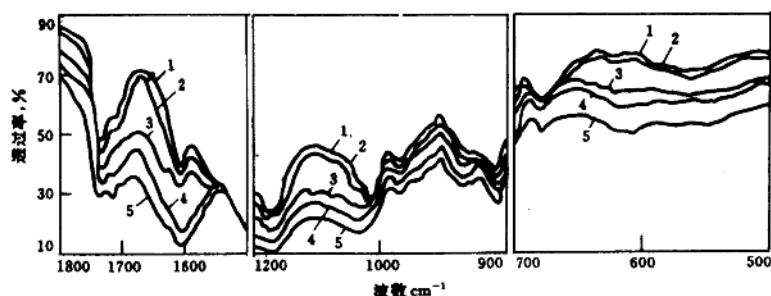


图 1-2 红外光谱测定

1—新油; 2, 3, 4, 5—分别为 1760、4354、8234、9500km 后的油样

0~9500km, M-6a/10Γ, 柴油机油

第一节 油品的加工和使用

关于石油产品加工精制的基础知识和技术,国内外已进行了广泛的报道与讲授。燃料与润滑油两大类的加工工艺基本定型,炼油工作者和各大公司目前把主要的资金和力量用在重油的轻质化上,因为燃油收率每提高1%,就意味着能源增收和资本的增值。由于油品是能源家族中宝中之宝,在未来的一段时期内还没有一种能源足以取代它,于是人们利用当今最现代化的科技成果对其充分利用。然而,据估计在下个世纪中叶石油资源行将枯竭,一边是高新技术在某些工艺上的投入,另一边又是产、销、用整体理论上的少人问津。发现和使用石油,我们的祖先曾为天下先,可是工业化利用却是个迟到者,面对这跨世纪的工业血液的开发,后来者未必不能居上。我们的总目标是:既关心开源,也要节流。通常说节流往往针对浪费而言,其实人们对于今天尚未认识到的“浪费”,由于认识的高度和角度欠高、不广,始终以为合理,这不由让人们想起本世纪初当飞机尚未问世、汽车不过万辆之际,煤油需求量成十倍增长,美国的炼油厂把汽油往河港里倒的历史一幕^[4]。毛泽东同志有一句很值得我们体味的话:“感觉到了的东西,我们不能立刻理解它,只有理解了的东西才更深刻地感觉它”。怎么才深刻感觉,而不是似是而非地理解呢?应建立相应的理论,不要把应用理论研究视成无足轻重,有了它做指导,才有可能认清所节制的流中该纳入多少尚未认清清楚的“浪费”。笔者这里强调使用,首先是因为搞炼油的视野和知识库内缺少油品最终归宿——使用这种意识。仅靠市场信息和发展趋势来调整科技开发项目、产品品种,虽说不会再出现向河港里倒汽油的事,但也避免不了为以后实践证实的某种“浪费”。

一、内燃机油与发动机的使用关系

借助图来讨论油料使用化学的内容或许直观些,可以补叙述上的不足。如图1-3所示,无论燃料、还是润滑油,从原油加工精制后基础组分,经匹配调合,实验室内分析评定和野外实车实验,到工业化生产供应用户使用,构成一条开发、研制、工业化生产线。人们通常把油品使用后产生的使用价值作为生产过程的完结,但是作为认识过程,它不应是一条有头有尾的直线。为求得油品研制与使用的进一步提高,它首先应当呈闭路式的首尾衔接。这意味着使用信息反馈到炼油科研和生产,成为再生产的改进基础。应看到这个图示所反映的主题在于油料使用化学是油品生产和使用的核心,它不是孤立地去研究加工工艺,而是认定事物本身天然联系的事实,从使用过程——不仅是使用结果——中揭示油品老化衰败的规律,了解其本质性症结,从而向炼厂输入指导性信息,增加品类,改善质量。其次,这种产-用循环的环形线围绕的中心具有辐射力,对于每一个单元,都从油料使用化学的角度出发、设题和研究,同时由此转向其他单元多向辐射,发挥剖析乃至决策的功能。例如,由我们实验室研制的内燃机油摩擦磨损试验机(NMM)和模拟评定方法对于机油的抗磨性能区分力强。考虑到国家引进硫化烷基酚盐的技术费用不同,有必要比较两个外国公司OLOA 219和PX 52的产品水平,把它们分别加到同一种CD级油配方中,用NMM方法以活塞环试件擦伤的温度或负荷为判定指标。从图1-4的CD-24(219)曲线看到在1.47MPa下未擦伤,而CD-24(52)有15mm的擦痕。此外,低速四球评定CD-24(52)的磨斑直径和摩擦系数全不如OLOA 219的好(见表1-1)。由此不难得出,即使在价格上OLOA 219偏高,引进它还是上策,因为一旦PX52工业化,从配方上弥补抗磨的缺欠将是得不偿失的。由于这一结论是吸收和参考油料使用化学中多项内容确认的,因此结论的背景翔实可信,经得起理论和实践的推敲。

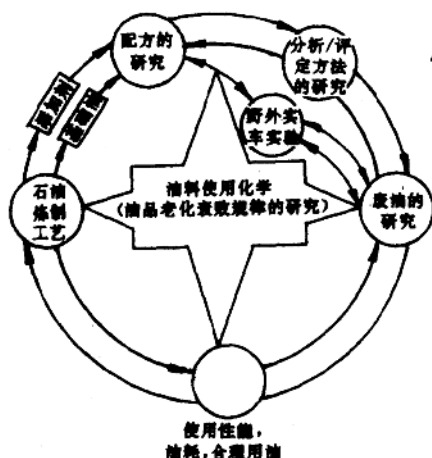


图 1-3 油料使用化学研究示意图

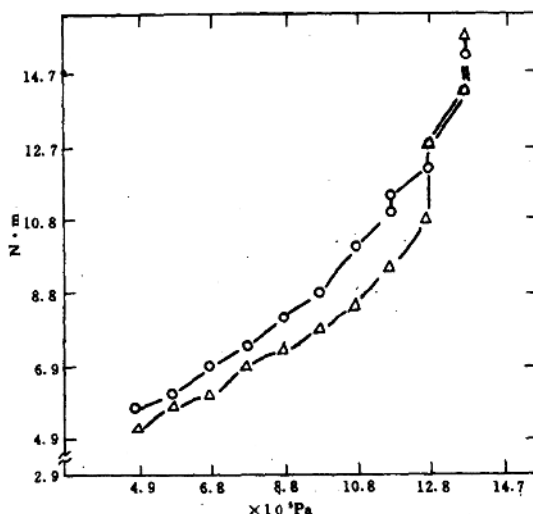


图 1-4 NMM 方法对比 OLOA 219/PX52 的抗磨水平

实验条件: 转速 330rpm; 温度 210°C

—○—CD-24 (219); —△—CD-24 (52)

表 1-1 低速四球方法对比 OLOA 219 与 PX 52 抗磨水平

低速四球	f	$d_{\text{粘}}, \text{mm}$
CD-24 (219)	0.0836	0.43
CD-24 (52)	0.0926	0.45

注: f —摩擦系数; $d_{\text{粘}}$ —磨斑直径, mm。

(一) 螺旋式深化认识过程

机器设备的使用寿命长短与油品润滑密切相关, 特别当延长换油期和大修期的经济效益与社会效益愈来愈引人关注后, 于是有人采用检测粘度、水分、不溶物含量、酸值、金属含量 ($\text{Me}\%$) 和燃油稀释等项目进行预测。60 年代初国外各大油/机公司纷纷上马, 美国汽车工程师协会 (SAE) 可说是一马当先, 频频示范, 直到如今它的余波仍冲击大洋彼岸的中国同行们。就在当时, K. A. Frassa 等人发觉常规方法业已过时, 在飞马石油公司的支持下, 为了探讨新的分析方法开始了为期十年的新课题^[5], 目标有二: 探讨测定机油的化学反应、不溶物含量和磨损微粒的更有意义的方法; 通过野外实际行车确定其有效性。结果推荐了差示红外光谱 (DIR)、AAS 与薄膜渗析三种方法, 认为可以准确监控柴油机油的降解和污染以及柴油机的磨损和故障。图 1-5 展示了内燃机车新、废机油的 DIR 谱图, 从理化分析向仪器测定的转移的确是迈出一大步, 它标志着认识机油内在衰败手段的革新。30 年代, T. K. Hanson 和 A. C. Egerton 就用红外光谱技术分析机油的氧化物和硝化物, 然而时机不成熟。当时红外光谱仪器造价高, 未普及, 也不像 60 年代有大量的行车检测、评分来充分验证红外技术测

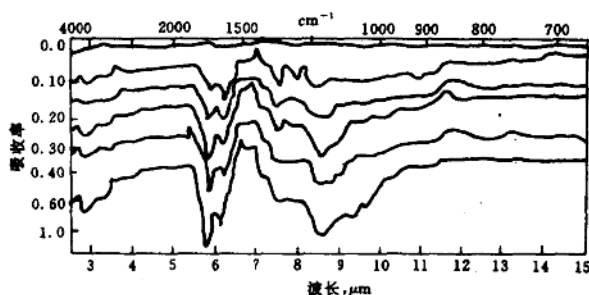


图 1-5 内燃机车新、废机油 DIR 谱图^[5]

定的结果而受到各界的青睐。尽管如此,该课题所提出总结性结果是表 1-2 的机油报废控制指标。虽然这些指标是 50 台和 6 台车的平均值,具有随机的统计学基础,但是所选定的氧化值本身的局限性直接削弱了大面积行车考察的代表性。不过各国专家竞相效仿,类似的研究结果陆续发表,不难看出在大量数据的背后,作者付出的艰辛和资金,然而结论并未触及实质,而是某些表象的重复。

表 1-2 机油报废界限值^[9]

	车 用	内燃机车用	
	四冲程	二冲程	四冲程
红外测定 5.8μm 处, max	20	5	15
薄膜渗析不溶物% (重), max	3.0	0.4	1.2

问题涉及到 30 年来大大小小的课题是否在研究机油(油品)衰败的规律?人们可以从各自感兴趣的角度去阐述同一内容,但是最终必须回答机油从新鲜到报废的规律可以认识吗?当结论停留在换油期、大修期和某些数值高、低限指标时,恐怕研究者并未意识到研究衰败规律是全部活动的最终目的这个事实。笔者把图 1-3 再图解成如图 1-6 所示的目的是去掉油品从加工到使用的表面现象,深入到过程中去,发现油品的生产与使用是处在精制-匹配-衰败的关系链中。如果人们不承认客观上存在着衰败规律,往往习惯性地借助于常规理化指标去解释使用过程,也正是由于

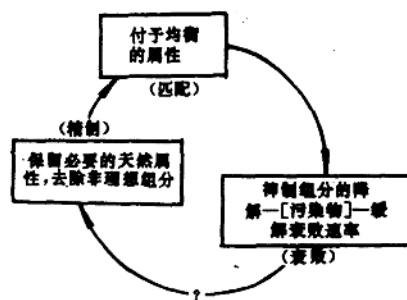


图 1-6 油料使用化学研究的实质

缺乏有效的手段去认识和控制油品的衰败速率,所以很难对油料衰败的优劣做科学的评价后反馈到精制过程,以求进一步的改质。这样用于分析新油的理化分析方法桎梏着人们认识的深化,有的只是无休止的循环往复,使人们的思路和视野被禁锢在图 1-3 展示的圈子里。采用废油剖析技术使获取大量的衰败曲线成为可能,它反映着油品量和质的变化过程,属于螺旋上升不断深化的认识过程。当人们从想当然的理化指标中解脱开来,重新认识废油剖析的结

果时,则是跨进自由王国门槛之际,展现在油料使用化学研究者面前的就像图 1-6 中那样,在每次循环中都会有新的问题产生:如何保留应该保留的组分和去除非理想的组分?怎样平衡新品种中各个使用性能?认识和缓解衰败速率的途径是什么?……每个往复不仅使油料使用化学理论更加丰富,而且将创造直接和间接的经济和社会效益。

(二) 内燃机油使用化学是油料使用化学的组成部分

内燃机油在润滑油大类中约占 40% 或更多,它的社会需求量较大。现代化的城市里,如果让其正常地运作起来是缺少不了燃料和机油的。本书选取内燃机油使用化学这个命题的出发点有二:一是内燃机油在品类繁多的矿物润滑油中加工和调合成型工艺较为复杂,特别在使用中存在着燃烧因素,这是不同于其他油品而显得复杂的地方。如果对它的老化衰败规律有个通盘研究,那么探讨其余油品的衰败规律时将会简单易行了。二是发动机结构和使用涉及的内容广泛,研究它可举一反三。

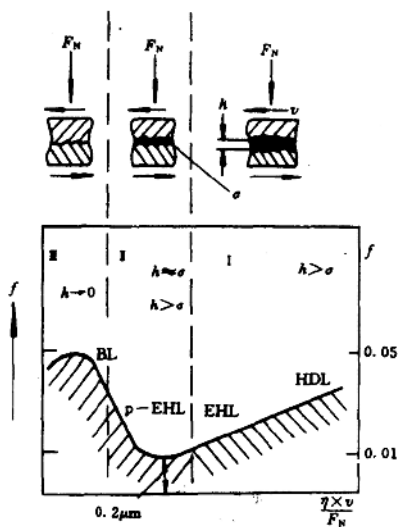


图 1-7 Stribeck 曲线和润滑区间
 F_N —负荷; h —油膜厚度; σ —表面粗糙度;
 f —摩擦系数; v —线速度; BL—边界润滑;
 p-EHL—部分弹性流体润滑; EHL—弹性流体
 润滑; HDL—流体润滑; η —粘度

润滑一词最早出现在我国西汉刘安的淮南子一书中,“夫水所以能成其至德于天下者以其淖溺润滑也。”我们的祖先在二千多年前用“润”表达了与界面化学相关联的静态现象,同时用“滑”反映了动态减磨现象,把接触力学与流体力学理论化了。一个复合词寓意双关,符合现代摩擦学的基本概念。谈到润滑自然要涉及到 Stribeck 曲线,它原则性地划分开相邻三个润滑区间,如图 1-7 和表 1-3 所示,该曲线的走向取决于摩擦表面速度、润滑油的粘度和所承受的负荷。当油膜厚度 h 大于表面复合粗糙度 σ 时,

$$\lambda = \frac{h}{\sigma}$$

式中 $\sigma = (\sigma_1^2 + \sigma_2^2)^{1/2}$

其中 σ_1 、 σ_2 为各种各样表面粗糙度。

比油膜厚度 λ 变大,产生润滑油分子间不应有的内摩擦, f 随着增长,能耗相应偏大,因此选择最佳粘度使油膜厚度变薄是节能的方向;曲线向左发展主要由于较高的负荷导致油膜变薄, $h \approx \sigma$, 此时过高的压力使接触面微凸体产生弹性形变,从而进入弹性/部分弹性流体润滑区间,此时有个最低 f 值,也是最薄油膜厚度,达到“理想”润

滑状态;如果负荷再急剧增大, $h \rightarrow 0$, 则破膜后微凸体直接接触,进入边界润滑区间,此时 f 猛增而产生擦伤和大幅度磨损。

由于新鲜金属面和转入油中磨粒的出现,加上周围大气等的影响,于是产生化学反应。多变的操作条件使得发动机内各个摩擦副的润滑和物化反应千变万化,这绝不是一条曲线或者理论模型所能表述清楚的。不过提出的问题是明白无误的,即除去在材质、结构上强化适应性以外,研制高负荷下油膜不破(或者破裂后迅速“修复”)的优质抗磨的内燃机油,其难度极高。

表 1-3

润滑区间	润滑模型	λ	摩擦类型
I	HDL, EHL	>4	粘性流体内的摩擦
II	p-EHL	$1 \sim 4$	二表面间存在薄层油膜的摩擦
III	BL	<1	二表面微凸体间油膜破裂的摩擦

被视为内燃机心脏的活塞-汽缸筒对于润滑的要求十分苛刻,尤其是从燃烧室窜入曲轴箱中的未燃烧完全的酸性气体,加速了磨损速率。以汽缸筒的磨损为例,有人^[6]归纳了不同车种和不同冲程的汽缸筒磨损范围,如图 1-8 所示。随着缸径由大变小,它的磨损速率相应变大。一般来讲,缸径为 100mm 的磨损界限值 λ 缸径的 0.25%。活塞在上死点和下死点间往复运行中汽缸套产生的磨损也不是千篇一律的。一般以上死点处最严重,这是由于从燃烧室进气而形成冠状磨损,酸性腐蚀磨损大于砂蚀的。油中含砂则形成葫芦状(见图 1-9)。可见,机油中正常磨损是普遍现象,而异常磨损是特殊的。润滑的目的是使机油中达到一定的动态平衡,即正常磨损。

磨损微粒的减失率 $\xrightleftharpoons{\text{平衡}}$ 磨损微粒的生成率

苛刻工况、外界异物和化学腐蚀加速了异常磨损速率。往机油中加一定活性的抗磨抗腐蚀添加剂来延缓和抑制磨损速率是条有效途径,因此寻求最佳的添加剂和优化配方成为竞相研究的内容。如图 1-10 所示,调节好配方中添加剂的匹配值,它的化学活性既不可过强,加入量不可超出最佳点 L ,也不可过弱而形成不了保护金属表面的化学膜,导致直接接触,从而产生粘着磨损,磨损速率急剧增大。看来控制住化学活性首先要掌握使用中的正反数据,只有把

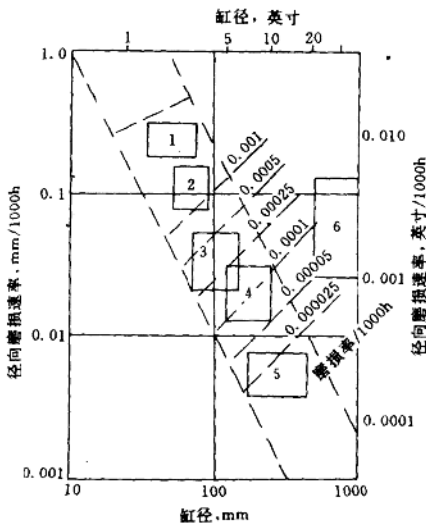


图 1-8 不同类型发动机缸筒磨损范围
四冲程机：1—摩托车和轻骑；2—轿车；3—货车；
4—内燃机车；5—大型固定式机组；
二冲程机：6—大型船用柴油机

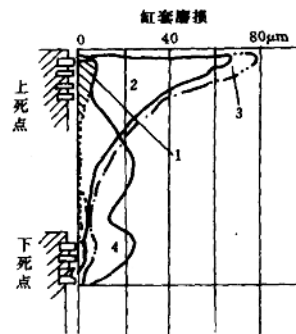


图 1-9 不同特征性活塞磨损图示
1—正常；2—吸入尘砂；3—腐蚀；4—油中有砂粒

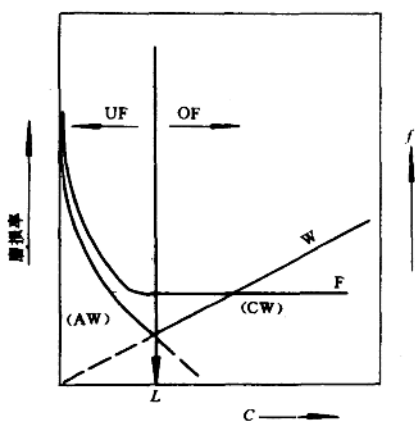


图 1-10 机油中化学活性和磨损速率的关系

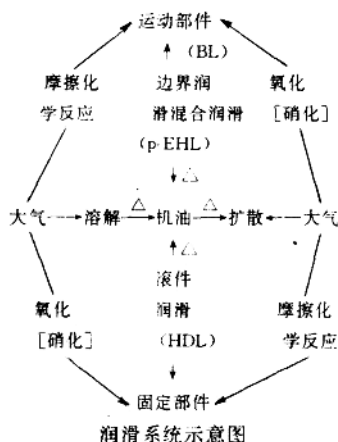
C—添加剂的化学活性； f —摩擦系数；
W—磨损；F—摩擦；AW—粘着磨损；
CW—化学磨损；UF—成膜不足；
OF—成膜过剩

这些信息系统地反馈并处理成指导配方的意见，才有可能选取最佳活性点 L ，这也就是模拟试验、实车实验和配方研究的统一，实践和理论达到协调一致。

二、用化学观点认识油-机关系

发动机中润滑的部件按其所处状态可分固定的（如轴承）和运动的〔如活塞（环）〕两类。它们与机油、大气（如空气、水蒸气）的作用有如下图所示^[7]。此图较好地展示了机油同周围氛围的溶解、扩散和与运动偶件润滑的关系。两类润滑模型，相比之下运动偶件的摩擦磨损自然苛刻些，它在薄层成膜下机油无论氧化或者磨损都比厚层条件下（如轴承的下瓦）苛刻得多。如果说示意图还有些意犹未尽的话，补写上机油被硝化的因素，而且在高温下（ Δ —加热），润滑系统处于均一体系内则更一目了然了。

对于这种集化学、物理作用于一体的现象，人们从 1911 年起采用粘度分类来“规范”油与机的关系。美国 SAE, ASTM 和 API 致力于 J300 粘度体系的修订，被认为是囊括机油流变学、剪切损失、摩擦以及节能等研究的总成果。1926 年奠定了划分机油六级粘度的基础。1933 年推出二个冬季〔低温粘度（ -18°C ）〕的粘度等级；1950 年改为四个高温的、一个低温的粘度等级；17 年后，推出 CCS；再过 13 年，MRV 问世。不难看出：机油粘度分类领先的美国把精力花在低温方面较多，而且使之标准化。真正的难题出在高温，因为低温是暂时性，或初始期的，机动车辆永久而长期面对的是高温，如美国 MS-11D 方法中规定 149°C 高温。60 年代高速公路在欧美兴建成网，上高速，下高速，入市区，一热一冷，冷机油增粘骤堵，着实让人头痛。在粘度、粘稠化这个框框里百突不



润滑系统示意图

破，不得其解。一向为发动机设计师们掌握的专家组最后发觉，发动机的工作温度、工作压力和机油剪切速率间的关系错综复杂，尤其涉及到机油流变性，在测定仪器和参数上难度太大^[8]。这些年来美国三大权威部门研制并明文规定的 MS 程度 III D、III E 方法中把 $\Delta\nu_{401} > 375\%$ 做为试油失败和把 $< 375\%$ 做为通过的“硬”指标，很能表达制定者的万般无奈：一是认为除此无他“标”可卡；二是很难说清 375% 界定的道理。80 年代末在 MS·III E/VE 方法的开发中有人在认识上明朗化了。R. T. Graf 写道：在发动机运行中应该从机油的化学变化来鉴定机油的好坏，因为“化学信息有助于方法的开发和配方的研制。”^[9]，不过呼声是如此微弱，不会使他的同事们从相伴近一个世纪的粘度框架中解脱出来，转轨到化学领域中。

(一) 红外光谱、等离子发射光谱和铁谱连用 (IR-ICP-Fer.)

1. 红外分光光度计分析

在许多可供选用的现代化仪器中采用红外分光光度计的出发点有二：可检出一系列污染物的典型谱图，易于识别和掌握；其次已逐渐普及。无论从售价上，还是从维护、管理上都易为各家所接受。有的美国厂家针对废机油中特定污染物的特征峰制成专用软件，虽说简便，不过它多少制约了人们的思路。

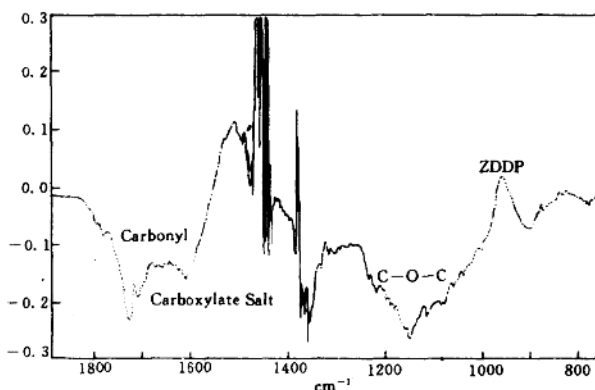


图 1-11 机油污染物的典型谱峰 (吸收值)

红外分光光度计分析常用的特征吸收峰简列如下：

- 1590cm⁻¹——归属为皂化物，初始氧化生成物；
- 1720cm⁻¹——归属为羰基化物，油泥母体，中间氧化产物；
- 1770cm⁻¹——归属为有机酸，深度氧化生成物；
- 1870cm⁻¹——归属为烟炱特征吸收峰；
- 1630, 1270cm⁻¹——归属硝酸酯 (RONO₂)；
- 1560cm⁻¹——归属为硝化物 (RNO₂)；
- 3645cm⁻¹——归属为酸性水；
- 1500cm⁻¹——归属为添加剂碱性组分；
- 670cm⁻¹——归属为 ZDDP S=P 键；
- 1010cm⁻¹——归属为 ZDDP P-O-C 键