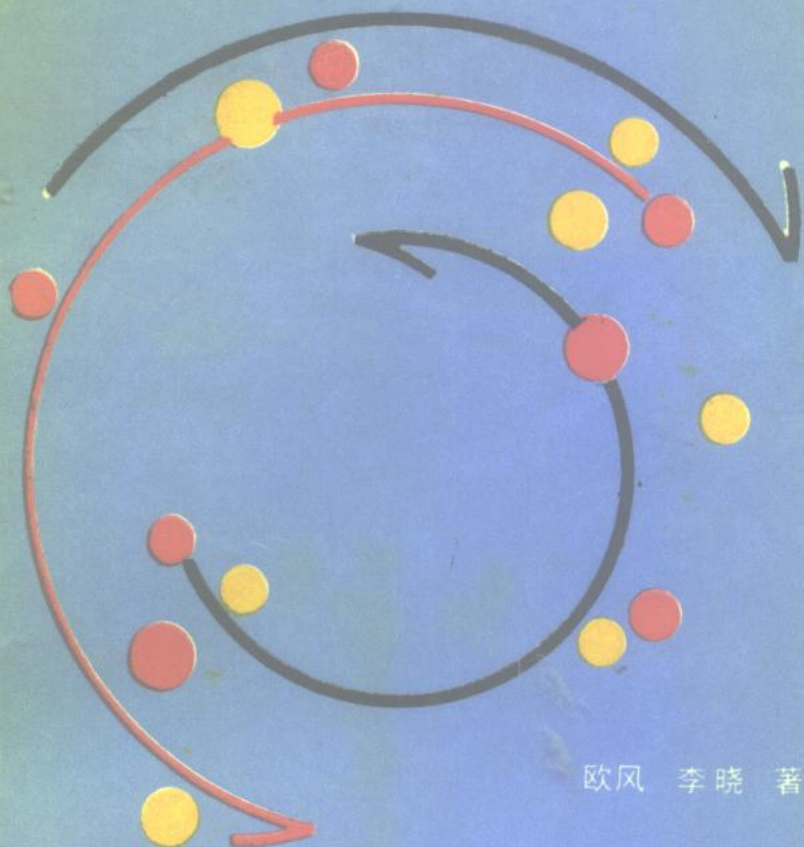




欧风 李晓 著

应用摩擦化学的 节能润滑技术

中国标准出版社

T4117

02

应用摩擦化学的节能润滑技术

欧 李 风 晓 著

中国标准出版社

D1108.63

内 容 提 要

本书以节约能源和提高经济效益为目标,介绍了应用摩擦化学反应进行节能润滑和减少摩擦、磨损的理论与实际。全书分两章:第1章介绍应用摩擦化学反应改进节能润滑的机理和技术,第2章介绍实施节能润滑的技术和管理。

本书可供各行业机械设计、制造、操作、维修、科研和管理人员及大专院校工业、工程技术各系师生与石油化工生产、销售人员参考。

应用摩擦化学的节能润滑技术

欧 风 著
李 晓

责任编辑 李玲

中国标准出版社出版
(北京复外三里河)

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

版权专有 不得翻印

开本 850×1168 1/32 插页 1 印张 8 $\frac{1}{8}$ 字数 230 000

1991年12月第一版 1991年12月第一次印刷

ISBN7-5066-0414-0/TE·006

印数 1—4 700 定价 5.80 元

*

科 目 252—058

序 言

研制与使用节能润滑剂(Energy Saving Lubricants)是有关润滑剂的主要研究方向之一。

就内燃机来说,内燃机燃料油的 8%用于克服边界摩擦,16%用于克服润滑油粘度引起的摩擦损失。从理论上讲,通过改进润滑油可能节省燃料约 7.5%。一般汽油机的摩擦功率损失约占燃料消耗总能量的 18%,这种摩擦损失和润滑剂有关。大量的试验证明,适当降低汽油机油的粘度并加适当的添加剂,可以节省燃料油 5~10%。

我国目前仍保留的 14 号柴油机油和 15 号汽油机油是浪费燃料的润滑油。河南开封石油站在黄河和东风牌汽车上在 28~36℃的气温下用 11 号及 10 号内燃机油与原用的 14 号及 15 号油进行对比试验。试验结果显示,节油率分别为 6.3%及 8.7%,磨损情况正常。东风发动机台架试验结果表明,用 10 号油比用 15 号油节省汽油 8%。其他许多单位也有类似的试验结果报导。根据这种情况,欧风教授等建议,不要在汽车、拖拉机等二、三百马力以下的发动机上使用 14 号柴油机油和 15 号汽油机油,销售部门不供应这两种过高粘度标号的油,在全国推广冬季用 6 号和 8 号(相当于 SAE20W),夏季用 10 号和 11 号(相当于 SAE30)油。据国内外试验的经验概算,此项建议如能在全国推广实施,则我国每年可节约汽、柴油约 150 万吨。

摩擦化学(Tribochemistry)既是化学的一个分支,也是摩擦学的一个子域。它是研究在机械能的影响下物质状态的化学和物理-化学变化。当两个固体间有润滑剂存在时,润滑剂在两个固体面相互摩擦的影响下,自身的变化和润滑剂与固体相互作用的过程与机理,就属于摩擦化学研究的范畴。显然,摩擦化学也是节能润滑剂节能润滑的

重要理论基础和依据。

这里向读者推荐高级工程师、教授欧风所著《应用摩擦化学的节能润滑技术》一书。作者从着重应用的角度出发,阐述了摩擦化学的基础理论与应用,特别是依据摩擦化学理论,阐述了他的使用节能型低粘度含极性添加剂润滑油以改善边界润滑问题的观点。据我所知,作者的这个观点系国内首创,并在近几年多次学术会议和他的论文中阐述过。书中还阐述了各种类型节能润滑剂的特性、选用和管理方面的基础知识。书中所引用的许多理论和技术是作者几十年工作的积累,内容丰富并有很高的应用价值。1988年欧风教授还应聘在合肥工业大学为进行摩擦学研究的师生讲授了本书。这本书是他继《石油产品应用技术》(1983年第一版,1986年再版)、《节能润滑技术手册》(出版中)之后发表的又一部新作。

我深信,本书的出版,将会受到石化、机械、交通运输、发电等广大工程技术人员、研究人员和师生等的欢迎。

合肥工业大学摩擦学研究所
所长、教授 桂长林

后 叙

据从事润滑剂应用技术和润滑工程节能工作的经验,深知润滑剂合理与正确的选用,润滑技术和管理的改善,对节约能源和增加效益具有重大作用。而应用摩擦化学反应对进一步提高润滑节能和增加效益是必不可少的技术措施。有鉴于此,在国内外尚无类似书籍的情况下,根据个人经验所形成的观点,引用国内外有关报刊杂志的资料,从理论和实际上探讨并论证了应用摩擦化学反应在机械润滑工程中的减少摩擦阻力,以节约能源,和减少磨损,以延长机械使用寿命及提高效益的作用,据此写成这本小册子,供各行业有关这方面的同行参考,并请不吝指教。

本稿曾在合肥工业大学摩擦学研究所、南京扬子石油化工公司、大庆石油管理局等处作过部分讲述和征求意见,还承蒙合肥工业大学摩擦学研究所所长桂长林教授推荐出版并予作序,特别是在完稿过程中承蒙北京理工大学博士生导师于永忠教授给予审校并提出宝贵意见,据此著者进行了全面的改写和补充及删减,得以完善此稿。于教授的审校并给予“摩擦化学在润滑工程中的应用系摩擦学的前沿科学,本稿的核心是大力提倡节能润滑,有学术上的先进性和经济上的实用性,对降低我国能耗有重要的意义,很有出版价值”的宝贵评语以推荐出版,尤其是在图书出版难的情况下,承蒙中国标准出版社接受出版,特此一并感谢。

欧 风、李 晓

1991年1月于北京

前 言

应用摩擦化学润滑技术是节能润滑的基础,对节约能源和增收经济都有很大效益,早已引起先进国家的重视。经济发达国家的产值能源单耗逐年下降,而经济效益逐年增加。我国产值能源、润滑油、电单耗等指标与发达国家有较大差距(见下表),因而润滑节能的经济效益潜力极大,据概算每年可达石油 300 万吨,电 100 亿千瓦小时,煤 500 万吨,同时由于改善机械润滑而增加经济效益约 400 亿元^[1]。科学家测算世界生产的能源有 1/3~1/2 消耗在摩擦、磨损上^{[2][3]}。改善润滑是减少能源消耗的基本措施,而改善润滑的基础是选用低粘度、高粘度指数并加化学添加剂的节能型润滑油,应用摩擦化学反应的节能润滑技术和管理,以改善边界润滑,提高效益。

各国能耗比较如下表^{[4][5][6][7]}。

1979~1988 各国产值单位能耗及润滑油耗比较

项 目	中国	日本	美国	加拿大	英国	西德	法国	意大利	印度
国内总产值 1979 (亿美元)	2571	10479	34482	2967	4223	5791	4773	3771	1320
1988	3757	14969	44253	3929	5129	6720	5640	4672	2810
1979~1988 年 增率, %	4.6	4.0	2.8	3.2	2.2	1.7	1.9	2.4	
一次能源总耗量 (折石油亿吨)	4.304	3.624	18.960	2.206	2.193	2.860	1.982	1.464	0.700
1979									

续表

项 目	中国	日本	美国	加拿大	英国	西德	法国	意大利	印度
1988	6.387	3.988	19.284	2.495	2.086	2.741	2.089	1.517	1.655
1979~1988 年 增率, %	4.8	1.1	0.2	1.4	-0.6	-0.5	0.6	0.4	
产值能源单耗 (石油 kg/千美元)	1674	346	550	744	519	434	438	309	530
1979									
1988	1700	266	436	635	407	408	370	325	589
1979~1988 年增率, %	1.6	-33	-29	-15	-22	-6	-16	5	1.1
润滑油总耗量 1986(万吨)	160	201	832	77.5	90.9	146	162.7	97.3	48.3
产值润滑油单耗 (1986 年) (kg/千美元)	5.8	1.53	2.58	2.48	1.51	1.64	2.23	1.92	2.42
电耗总量 (亿 kWh)	2986	5896	23597	3592	2999	3722	2414	1813	1180
1979									
1988	5467	7535	28720	5043	3082	4312	3919	2036	2300
产值单位电耗 kWh/千美元	1161	563	684	1210	710	643	506	481	939
1979									
1988	1455	504	694	1284	601	745	695	436	819
1979~1988 年 增率, %	2.5	-1.1	0.15	0.61	-1.5	1.6	3.7	-0.89	-1.3

注: ① 中国能耗中未计入农村每年燃用的禾杆 2.3 亿吨, 薪柴 1.8 亿吨, 牛马粪 0.09 亿吨(共 4.19 亿吨)^[8], 按发热量 12552kJ/kg(3000kcal/kg), 折石油 1.26 亿

吨。

- ② 中国总产值引自 1989、1990 年中国统计年鉴发表的 1979 年 3998 亿元,1988 年 13984 亿元,并按 1990 年 9 月国际金融统计年报公布的 1979 年底美元兑率 1.555 元=1 美元,1988 年底兑率 3.7221 元=1 美元折算。
- ③ 除中国及印度总产值为现行价格外,其他国家均为 1985 年固定价格。
- ④ 总产值润滑油单耗系 1986 年数据只供比较。

参 考 文 献

- 〔1〕 中国机械学会摩擦学学会. 全国摩擦学工业应用调查报告,1986
- 〔2〕 H. P. Jost. 石油と石油化学,1975 年 10 月号
- 〔3〕 Dudley D. Fuller. Theory and Practice of Lubrication for Engineers. 1984, P. 2
- 〔4〕 International Financial Statistics. UN, 1989 Yearbook
- 〔5〕 International Financial Statistics. UN, Sept., 1990
- 〔6〕 日本エネルギー経済研究所. エネルギー経済,1990,10,16
- 〔7〕 1986 Energy Statistics Yearbook. UN, 1988
- 〔8〕 エコノミスト,60,43,1982 年 10 月 12 日

目 录

1 应用摩擦化学和节能润滑	1
1.1 摩擦化学反应的特点	2
1.2 表面科学和摩擦化学反应	3
1.2.1 摩擦表面间的摩擦化学反应	4
1.2.2 界面化学现象	8
1.2.3 表面及表面摩擦化学反应的分析	10
1.2.3.1 表面形貌分析	14
1.2.3.2 表面化学分析	14
1.3 摩擦化学的电子论	16
1.3.1 摩擦原子中的电子转移	17
1.3.2 金属内聚和能带结构与内聚能	19
1.3.3 原子、电子特性与粘附	21
1.3.4 金属界面粘附理论	23
1.3.5 界面结合与内聚能	24
1.3.6 摩擦学的电子化学反应	26
1.4 外逸电子发射和摩擦化学反应	28
1.4.1 外逸电子的发生和作用	29
1.4.2 外逸电子效应的应用	35
1.5 金属表面对摩擦化学反应的催化作用	39
1.5.1 金属表面的催化作用	39
1.5.2 催化作用与活化能	40

1.5.3	表面能的计算	43
1.5.4	摩擦化学反应速度的计算	44
1.5.5	氧及氧化膜对摩擦化学反应的作用	45
1.6	摩擦化学反应的类型	46
1.6.1	摩擦氧化反应	48
1.6.2	润滑油摩擦化学反应	48
1.6.2.1	催化反应	48
1.6.2.2	皂化反应	49
1.6.2.3	电子化学反应	49
1.6.2.4	化合键断裂反应	50
1.6.2.5	叠合(聚合)反应	50
1.7	摩擦化学反应机理与生成物润滑特性	51
1.7.1	摩擦化学反应机理	51
1.7.2	摩擦化学反应膜特性及效用	56
1.7.2.1	活性硫化物摩擦化学反应极压润滑膜	57
1.7.2.2	有机磷化物摩擦化学反应极压润滑膜	58
1.7.2.3	有机氯化物摩擦化学反应极压润滑膜	59
1.7.3	润滑剂摩擦化学反应生成的新润滑剂	61
1.8	摩擦化学反应和节能润滑	63
1.8.1	摩擦化学反应和边界润滑	65
1.8.2	摩擦化学反应和混合润滑	69
1.8.3	摩擦化学反应与润滑剂	72
1.8.4	润滑油分子膜厚度与负荷作用	74
1.8.5	摩擦速度与温度对摩擦化学反应的作用	75
1.9	摩擦化学反应对改善边界润滑的作用	79
1.9.1	物理吸附膜	80
1.9.2	化学吸附膜	80
1.9.3	化学反应膜	82
1.10	添加剂的摩擦化学反应对边界润滑作用	85

1.10.1	添加剂摩擦化学反应和磨损	86
1.10.2	二硫化物和其他添加剂的摩擦化学反应	89
1.10.3	二烷基二硫磷酸锌摩擦化学反应的边界润滑效果	93
1.10.4	聚苯基醚摩擦化学反应对边界润滑的作用	96
1.11	固体润滑剂摩擦化学反应与边界润滑	98
1.11.1	固体润滑剂的摩擦化学作用	98
1.11.2	混合油脂中的固体润滑剂摩擦化学作用	99
1.11.3	结合固体膜润滑剂的摩擦化学作用	99
1.11.4	其他固体润滑剂的摩擦化学反应	100
1.12	摩擦化学反应与金属表面疲劳	101
1.12.1	摩擦化学疲劳磨损机理	102
1.12.2	金属表面损伤导致疲劳磨损	104
1.12.3	金属表面摩擦化学疲劳	105
1.12.4	金属表面摩擦化学疲劳和添加剂	106
1.12.5	金属表面摩擦化学疲劳和润滑油	108
1.13	摩擦化学润滑对节能和经济效益的作用	113
1.13.1	润滑油低粘度化和节能	114
1.13.2	润滑油高粘度指数化和节能	117
1.13.3	润滑油减摩性能最佳化和节能	119
	参考文献	122
2	节能润滑技术和管理	125
2.1	石油润滑油	125
2.1.1	润滑油“料”的生产	128
2.1.2	基础油料性质	131
2.1.3	基础油种类与性能	133
2.2	合成润滑油	135
2.2.1	合成油的分子结构与特性及使用性能	136

2.2.2	合成油的特性及用途	137
2.3	润滑油质量指标和使用性能	142
2.3.1	理化性能指标	142
2.3.2	使用性能指标	149
2.4	添加剂的性能与选用	149
2.4.1	清净分散剂	149
2.4.2	抗氧化剂	157
2.4.3	抗氧化抗腐蚀剂	158
2.4.4	油性剂、极压剂和摩擦缓和剂	159
2.4.5	复合添加剂	160
2.4.6	其他添加剂	160
2.4.7	添加剂的互相作用	162
2.5	润滑脂	174
2.5.1	润滑脂的种类	176
2.5.2	质量指标对使用的意义	179
2.5.3	稠化剂种类、性能及选用	181
2.5.4	基础油种类、性能及选用	185
2.5.5	润滑脂的选用	188
2.5.6	润滑脂稠度、基础油粘度和节约能源	191
2.5.7	各种温度适用的基础油和稠化剂	191
2.6	高水基润滑油	191
2.6.1	水基润滑油的特性	192
2.6.2	水基润滑油种类、组分和结构	193
2.6.3	水基润滑油使用性能	195
2.6.4	水基润滑油用基础油和添加剂	196
2.6.5	高水基液压油	201
2.7	固体润滑剂	202
2.7.1	胶体石墨	210
2.7.2	二硫化钼	212

2.7.3	聚四氟乙烯	215
2.7.4	有机固体膜润滑剂的应用	216
2.8	润滑管理	219
2.8.1	润滑油的选用	219
2.8.2	润滑油选定依据	228
2.8.3	润滑管理	231
2.8.3.1	最佳润滑系统和润滑方法	231
2.8.3.2	确实的加油	231
2.8.3.3	杂质的控制	231
2.8.3.4	温度的控制	233
2.8.3.5	漏油的控制	234
2.8.4	润滑油性能管理	236
2.8.4.1	污染、劣化和性质变化	237
2.8.4.2	污染变质的控制	237
2.8.5	换油标准指标	241
附表	工业润滑油新旧粘度标号对照	插页
参考文献		243

1 应用摩擦化学和节能润滑

(Applied Tribochemistry for Energy Saving Lubrication)

化学反应是自然界普遍存在的,在摩擦润滑中同样是普遍存在的,它是节能润滑中改善边界润滑或混合润滑所必需的。

在流体力学润滑(hydrodynamic lubrication, HL)、弹性流体润滑(elastohydrodynamic lubrication, EHL)中,存在润滑油摩擦氧化变质和金属表面的腐蚀磨损(corrosive wear)或慢性疲劳,这是不希望而要控制或阻止的化学反应。从润滑剂上改善减磨润滑性能和调整粘度,提高润滑油的抗氧化性和物理与化学吸附性等而采取加添加剂措施。

在部分弹性流体润滑(partial elastohydrodynamic lubrication, PEHL)和混合润滑(mixed lubrication, ML)中,会出现润滑油摩擦氧化变质和表面摩擦化学腐蚀及形成摩擦化学反应润滑的混合现象,如果要阻止润滑油的氧化变质,需加强润滑油的抗氧化性能,改善润滑性能要提高其化学吸附性和极压摩擦化学反应性。

在边界润滑(boundary lubrication, BL)的情况下由于润滑油剧烈氧化变质和显著的接触磨损(adhesive wear)及快速的放射电子疲劳或龟裂磨损(cracking wear)而发生综合疲劳磨损(fatigue wear)。为改善和延缓边界润滑状态,需加入油性剂或极压剂,也就是利用充分强化摩擦化学反应,使在摩擦表面上形成化学吸附膜或极压化学反应膜,以防止擦伤或烧结,并减少磨损和防止疲劳磨损。

摩擦化学反应(tribochemical reaction)是在机械工作和物质转换

之间发生的,是自然界和人类活动中所常见的各种作用的结果^[1]。近年对由于冲击、压延、挤压、拉拔、加压等施加在固体表面的机械能而导致的固体表面的物理化学性质变化,受与之接触的气或液体等外相(outer phase)的影响,而两相界面间发生剧烈的综合物理化学反应。这是比摩擦化学更广义的称为机械化学(mechanochemistry)^[2]。

在金属摩擦面间的摩擦过程中发生的现象,可概括为摩擦物理学和摩擦化学两方面。摩擦物理学包括力学、声学、震动、冲击、碾压及材料物理学等;摩擦化学包括摩擦面的表面结构科学、摩擦面及介在物质的材料化学、催化化学、热化学、电化学、表面磨损、腐蚀、疲劳科学等。固体表面间因摩擦而致其摩擦面间及与其介在物质间发生变化,这些物质及反应物质与固体表面间的化学反应称为摩擦化学^[3]。摩擦副的润滑、金属材料切削、研磨或塑性加工过程中发生的摩擦面间及其与介在物质和气氛间的多元高速综合化学反应,就是摩擦化学反应。

1.1 摩擦化学反应的特点 (Feature of tribochemical reaction)

1) 摩擦化学反应伴随金属表面分子结构反复变形和材料歪变,甚至伴随着分子结晶和电子紊乱,同时受反复的机械应力和弹性变形,而对断键和错位键足以引发起摩擦化学反应。

2) 摩擦化学反应过程中,参与反应的摩擦表面不断更替,使“化学反应相”不断更新,因而比一般的搅拌反应、热化学反应更剧烈的多。

3) 摩擦化学反应过程中的摩擦面金属和周围气氛中的氧不断起催化化学作用,特别是受摩擦变形或擦伤的金属表面活性的影响,催化作用也更大。

4) 机械应力引起的摩擦固体弹性变形导致固有频率变化、结晶的原子间距和结合键角度改变,一些键断裂而产生活性化引发原子基团,以致促进摩擦化学反应。

5) 因由摩擦而产生的局部高能状态,以致必需高活化能的化学反应也可以发生,同时受到寿命极短($<10^{-7}$ 秒)的“摩擦等离子”的

高激发状态引起的电子,和由歪变或破坏的结晶格子释放出来的外逸电子的作用^[4],而反应速度剧烈加快。

6) 摩擦化学反应同时受动力(机械)学作用和热力学作用,其中动力(机械)学作用尤为显著。

7) 摩擦化学反应比热化学反应所需活化能小很多,例如 $2\text{Fe} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的摩擦化学反应活化能只需 0.7kJ/mol ,而其热化学反应所需活化能大到 54kJ/mol ^[4]。

8) 摩擦化学反应速度比热化学反应速度快几千倍甚至几万倍,热化学反应大体是每升温 10°C 则反应速度加快一倍。摩擦化学反应则是摩擦速度提高一倍,反应速度提高几千倍^[4]。

9) 摩擦化学反应都是发热的,而测得的游离焓(free enthalpy)都是正值,即 $+\Delta G$ ^[4]。

10) 摩擦化学反应除受周围气氛影响外,还受固体表面不均的影响:

(1) 结晶格子缺陷(阴离子和阳离子缺欠)和不均,结晶面不同而吸附能不均;

(2) 结晶格子间距不均,以及不纯原子混在结晶格子之间的不均;

(3) 表面电场紊乱造成原子配列不均,特别对化学活性有所影响;

(4) 应力诱发的不均性,是因局部应力集中而引起的缺陷及增加塑性流动所致的缺陷^[3]所造成的不均等。

11) 摩擦化学反应是在摩擦金属表面以及与其介在物质间发生的,不仅受摩擦条件(温度、压力、速度等)的影响,而且极受摩擦表面的物理的和化学的结构及性质所支配,因而在探讨摩擦化学反应时,必需首先研讨表面科学及其与摩擦化学反应的关系。

1.2 表面科学和摩擦化学反应(Surface science and tribochemical reaction)

表面科学是摩擦化学反应的基础,摩擦润滑学中的一切摩擦化