

自动传动液中含磷摩擦改进剂与 含钙清净剂影响抗颤性的协同效应

狄泽超, 姜禹, 张孟佳, 马永宏, 张雪涛

(中国石油大连润滑油研发中心, 辽宁 大连 116032)

摘要: **目的** 揭示摩擦改进剂和清净剂因协同作业生成摩擦反应成膜的抗颤性机理。**方法** 采用盘-盘型摩擦试验机对分别含有不同磷分子结构的摩擦改进剂的三种 ATF 进行了模拟试验, 检测了它们在钢摩擦盘表面形成的摩擦反应膜的摩擦学特性。ATF-A、B、C 的抗颤性保持时间分别为 24、72、144 h。使用扫描电镜 (SEM)、能谱 (EDX)、俄歇电子能谱 (SAM)、二次离子质谱 (SIMS) 等分析手段, 来判断摩擦反应膜的化学组成、分布密度和厚度。**结果** 三种含不同磷分子结构的摩擦改进剂, 均在摩擦过程中与 ATF 中清净剂里的 Ca 元素发生了摩擦化学反应, 形成了 Ca-P 型摩擦反应膜。ATF-A、B、C 摩擦反应膜的厚度分别为 400、900、1120 nm。结合 SEM 图像、SAM 中 P 元素深度分布积分值、SIMS 检测的 P 元素的面分布数值可知, 三种摩擦膜的致密度与其抗颤耐久性呈现正相关性。**结论** 虽然三种 ATF 油形成的摩擦反应膜的 P/Ca 原子比、分布态、致密度和厚度各不相同, 但实验证明三种 Ca-P 膜均有助于保持离合器的抗颤性。反应活性大的 P 摩擦改进剂能够在摩擦面上形成较厚且致密、覆盖率高的摩擦反应膜, 抗颤性保持的时间更长久。

关键词: 湿式离合器; 摩擦膜; 自动传动液; 摩擦改进剂; 清净剂; 抗颤性

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2020)09-0081-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.09.008

Synergistic Effect of P-containing Friction Modifier and Ca-containing Detergent in Automatic Transmission Fluid on Anti-shudder Characteristic

DI Ze-chao, JIANG Yu, ZHANG Meng-jia, MA Yong-hong, ZHANG Xue-tao

(Dalian Lubricating Oil Research & Development Institute, PetroChina, Dalian 116032, China)

ABSTRACT: The work aims to reveal the anti-shudder mechanism of tribofilm formed by friction chemical reaction between P-containing friction modifier and Ca-containing detergent. Three ATFs with different P-containing friction modifiers were tested by disc-disc tribometer, and the friction characteristics of the tribofilms formed on the steel friction disc were tested. The duration of anti-shudder property of ATF-A, B and C was 24 h, 72 h and 144 h respectively. SEM, EDX, SAM and SIMS were used to determine the chemical composition, distribution density and thickness of the tribofilms. The three kinds of P-containing friction modifiers reacted with Ca in the detergent of ATFs during friction and formed Ca-P tribofilms. The thickness of ATF-A,

收稿日期: 2020-05-18; 修订日期: 2020-07-07

Received: 2020-05-18; Revised: 2020-07-07

作者简介: 狄泽超 (1977—), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为润滑油的摩擦学。邮箱: dizechao_rhy@petrochina.com.cn

Biography: DI Ze-chao (1977—), Female, Doctor, Senior engineer, Research focus: tribological research of lubricating oil. E-mail: dizechao_rhy@petrochina.com.cn

引文格式: 狄泽超, 姜禹, 张孟佳, 等. 自动传动液中含磷摩擦改进剂与含钙清净剂影响抗颤性的协同效应[J]. 表面技术, 2020, 49(9): 81-90.

DI Ze-chao, JIANG Yu, ZHANG Meng-jia, et al. Synergistic effect of P-containing friction modifier and Ca-containing detergent in automatic transmission fluid on anti-shudder characteristic[J]. Surface technology, 2020, 49(9): 81-90.

B and C tribofilms was 400, 900 and 1120 nm respectively. According to the SEM images, the integral value of P-element depth distribution in SAM and the surface distribution value of Pelement detected by SIMS, the density of the three tribofilms had a positive correlation with their anti-shudder durability. Although the P/Ca ratio, distribution pattern, density and thickness of the three tribofilms are different, the three kinds of Ca-P tribofilms are all helpful to keep the anti-shudder property of clutch. The P-containing friction modifier with higher reactive activity can form a thicker and denser tribofilm with high coverage on the friction surface, and the anti-shudder durability can be kept for a longer time.

KEY WORDS: wet clutch; tribofilm; automatic transmission fluid; friction modifier; detergent; anti-shudder

汽车自动变速箱中的湿式离合器是用来传递或切断发动机输出的动力。如图 1 所示,离合器的传动摩擦副(离合器片)是由环形的对偶钢盘和纸基摩擦盘组成,钢盘和纸盘相间布置,浸泡在封闭壳体中的自动传动液中。离合器片啮合的最初,连接在输出轴上的静止的纸盘与连接在高速旋转的发动机输入轴上的钢盘被压力挤在一起,由于存在速度差,钢盘和纸盘之间产生摩擦力。钢盘与纸盘先是处于滑动摩擦状态,随着钢盘与纸盘之间压力 P 的增大,离合器传递扭矩逐渐增大,主、从动盘转速差逐渐减小,最终同速旋转,实现了动力从输入轴到输出轴的传递^[1]。

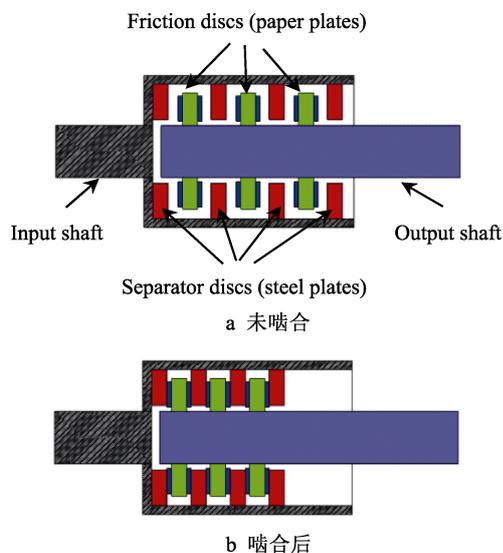


图 1 湿离合器示意图

Fig.1 Schematic diagram of wet clutch

因此,钢盘与纸盘之间的摩擦性能是自动变速器传动性能的重要特征之一。Berger 等^[2]通过实验提出啮合阶段大部分扭矩是通过机械摩擦,而不是液体的黏性力传递的。因而从润滑的角度来分析,啮合过程主要是边界润滑^[3-4]。如果该摩擦得不到有效控制,换挡质量会随之下降。当盘-盘之间的动摩擦系数 μ 随着相对速度 v 的变化率为负值 ($d\mu/dv < 0$) 时,离合器就很可能发生自激式震颤 (shudder)^[5]。另外,在啮合瞬间,如果静摩擦系数远大于动摩擦系数,此时

不连续的摩擦系数将导致扭矩传递的不连续,从而引起离合器的黏滑抖动 (stick-slip)^[6-7],表现在换挡感觉上则是不够平顺,有顿挫感,有时还会伴随噪音。无论是震颤还是黏滑抖动,其发生的可能性都可以用摩擦系数-相对速度 ($\mu-v$) 曲线的斜率来判定。这是因为通过计算,当 $\frac{d\mu}{dv} > -\frac{C}{SPR^2}$ (C 为离合器的扭转刚度, S 为摩擦面的有效面积, P 为摩擦面上的接触压力, R 为摩擦面的有效半径) 时,系统是过阻尼状态,理论上不会发生自激颤抖^[8]。因为 $-\frac{C}{SPR^2} \approx 0$, 当 $d\mu/dv$ 值大于非常接近于 0 的负数时,系统具有抗颤性。然而,为了方便起见,普遍认为当 $\mu-v$ 曲线斜率大于零时,即判定震颤和黏滑抖动两种现象均不会发生^[9-10]。

因此,在湿式离合器中如何实现摩擦力随着滑动速度的增加而增加,是 ATF 面临的重要问题。普遍的观点认为,ATF 中控制摩擦系数以及抗颤性的关键添加剂是摩擦改进剂 (friction modifier, FM)。用于 ATF 的摩擦改进剂通常由一个带长链 (碳原子数在 10 以上) 的油溶性烷基基团和一个极性基团组成。其中极性基团吸附在摩擦副的表面上形成吸附分子膜,这样定向排列的摩擦改进剂分子可有效地减小低滑动速度下的摩擦系数,并且能够将静摩擦系数降低到与动摩擦系数相当的水平^[11-13]。这样就可以保证 $\mu-v$ 曲线的斜率大于 0,从而避免自激式震颤和黏滑抖动的发生。然而,也有研究结果持不同的观点,比如 Nakada 等人^[12]的研究表明,在石蜡基础油中,醇型 FM 增大了静摩擦系数和黏滑抖动的趋势,而磷酸酯型 FM 降低了摩擦系数和黏滑抖动的趋势。

同时,很多文献报道润滑油中的磺酸钙清净剂 (detergent) 也在改变摩擦特性上起到至关重要的作用。Kubo^[13]和 Cizaire^[14]报道了发动机油中的清净剂在摩擦过程中形成 CaCO_3 的摩擦反应膜对摩擦特性的影响。Derevjanik^[15]和 Tohyama^[16]发现石油磺酸钙清净剂和一些摩擦改进剂配合后得到良好的抗震颤性。Fitima 等^[17]报道了 ATF 中清净剂的 Ca 元素可以控制摩擦改进剂在摩擦表面的吸附,影响摩擦反应膜的形成过程,从而改善抗震颤性。Costello 等^[18]比较

了不同摩擦改进剂与清净剂复配在三种不同基础油中的摩擦学性能,实验也证明了清净剂对摩擦性能存在影响。

有些研究认为摩擦改进剂与其他添加剂的摩擦化学反应是改变体系摩擦特性的关键。Miklozic 等人^[19]研究了二烷基二硫代磷酸锌 (ZDDP) 对 FM 减摩作用的影响。结果表明,胺或酰胺类的 FM 与 ZDDP 反应,在减摩方面表现出协同效应,而聚脂肪酸/酯类的 FM 与 ZDDP 之间的表现则正相反。而 Ratoi 等^[20]则认为 FM 抑制了 ZDDP 摩擦反应膜的形成。

综上所述,目前的研究尚缺乏对添加剂相互作用影响摩擦特性机理的解释,而且由于实验条件的不同,得到的结论不能很好地统一。尤其在 ATF 的配方选择过程中,虽然研究结果普遍认为在低滑动速度下,摩擦力是由摩擦改进剂吸附膜的剪切强度决定的,而清净剂可以增强高速时的摩擦,从而使得摩擦随着滑动速度的增加而增加,然而究其机理仍然很难理解。

众所周知,摩擦反应膜在控制边界润滑和混合润滑中起着关键作用。摩擦改进剂和清净剂会分别与金属表面发生摩擦物理及化学反应,形成摩擦反应膜。那么,摩擦改进剂和清净剂复配使用时,是否会在一定摩擦条件下相互反应而形成特定的摩擦反应膜,以影响离合器的抗颤特性呢?笔者之前的研究发现,在自主配方的 ATF 的行车实验中,发现了 P 型摩擦改进剂与高碱值石油磺酸钙清净剂在摩擦表面会形成 Ca-P 型的摩擦反应膜^[21-22]。在市售的三种不同品牌的 ATF 的摩擦学实验中,也在其钢盘表面发现了不同类型的 Ca-P 型摩擦反应膜^[23]。Zhao 等^[24-25]也在离合器钢质摩擦片表面发现含 P 和 Ca 的摩擦反应膜。

含 P 摩擦改进剂是 ATF 中普遍采用的摩擦改进剂类型,一般由碳数大于 10 的长链油溶性烃基基团

和含 P 的极性基团组成,包括长链磷酸酯或亚磷酸酯及其衍生物、膦酸盐及一些二硫代磷酸的衍生物。本研究选用了分别含有不同 P 型摩擦改进剂的三种 ATF 作为研究对象。采用 WAZAU 盘-盘式摩擦试验机 (WAZAU 公司,德国) 模拟离合器特定的工况。三种 ATF 油经过特定时间的长磨老化实验后,检测盘-盘间的摩擦系数-相对速度 ($\mu-v$) 曲线,通过曲线斜率的正负来判定油品是否具备抗颤性,并对摩擦实验后钢盘表面摩擦反应膜的成分进行了扫描电镜、能谱、俄歇电子能谱和二次离子质谱的综合表征,用以揭示摩擦反应膜与抗颤性的关系。研究发现,虽然三种 ATF 的 P 型摩擦改进剂彼此不同,但抗颤性都与 P 型摩擦改进剂、清净剂通过摩擦化学反应而形成的 Ca-P 型摩擦反应膜相关。该研究解释了 P 型摩擦改进剂与清净剂复配有利于提高 ATF 抗颤性的摩擦机理。

1 实验

1.1 WAZAU 摩擦实验

评定汽车自动传动液摩擦性能的通用台架设备为低速摩擦试验机 (LVFA)。它主要用来测定不同温度、载荷和转速条件下自动传动液的摩擦系数 (静、动摩擦系数),进而评价摩擦特性。由于台架实验耗油大,操作复杂,本研究采用缩小版的 LVFA-WAZAU 盘-盘式摩擦试验机 (图 2) 来评测 $\mu-v$ 曲线的特性。在 50 mL 油槽中, Borgwarner 6100 纸盘 (图 2b) 固定在可以旋转的夹具上 (图 2c),钢盘 (图 2d) 固定在油槽中 (图 2e)。加压后,纸盘与钢盘啮合在一起,在电机的带动下纸盘相对钢盘做旋转运动。根据实验需求,通过程序来设定盘-盘的接触压力、摩擦副之间的相对转速和油的温度,记录摩擦系数,得到 $\mu-v$

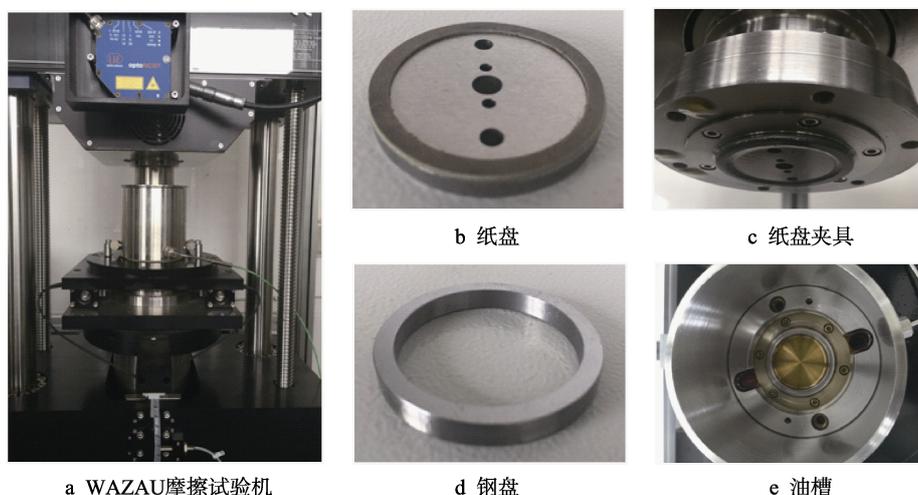


图 2 WAZAU 摩擦试验机

Fig.2 WAZAU test rig: a) WAZAU test rig; b) paper plate; c) paper plate clamp; d) steel plate; e) oil sump

曲线。本文参照 LVFA 评定抗颤性的标准测试方法 JasoM349^[26]进行实验。为了消除误差,同一条件下的摩擦实验各重复3次。

参照 JASOM349,本实验的抗颤性程序如下所述。

1) 磨合实验。120 °C油温下,压力为1 MPa,盘盘相对转速为0.9 m/s,进行30 min 磨合实验。

2) μ - v 曲线测试。保持压力1 MPa,用时3 s将盘盘相对转速从0 m/s上升到1.5 m/s,分别记录该过程40、80、120 °C的三条摩擦系数-速度曲线(μ - v 曲线)。

3) 耐久性实验。保持油温120 °C,压力1 MPa,用时18 s将盘盘相对转速从0 m/s上升到0.8 m/s,保持该转速30 min,再用时18 s将转速降为0 m/s。重复该过程共24 h。

4) 抗颤性的判断。重复步骤3,并且在每24 h的耐久性实验后,检测三个ATF的 μ - v 曲线,于是得到0(新油)、24、48、72 h等一系列 μ - v 曲线。从 μ - v 曲线的斜率判断ATF是否还具有抗颤性:如果速度为0.3 m/s和0.9 m/s两处的曲线斜率均为正(或者极其接近0的负数),那么该ATF具有抗颤性。

1.2 原料

本文使用的三种含P摩擦改进剂分别为长链亚磷酸酯(中国石油)、烷基磷酸酯铵盐(巴斯夫公司)、磷酸酯羧酸衍生物(巴斯夫公司),其分子结构如图3

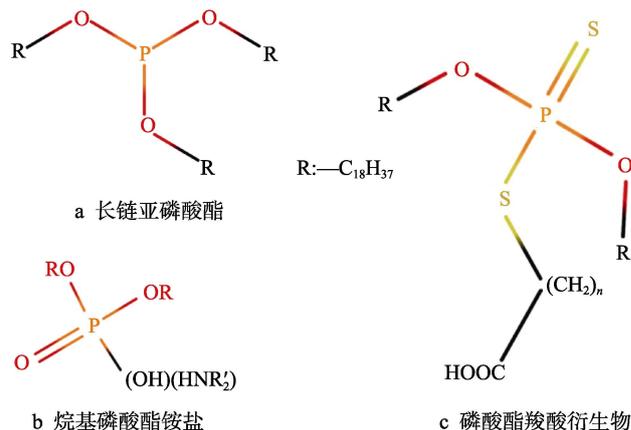


图3 三种含P摩擦改进剂的分子结构

Fig.3 Molecular structures of three P-containing FMs: a) long chain phosphite ester; b) alkyl phosphate ester ammonium salt; c) phosphate ester carboxylic acid derivative

所示。用摩擦改进剂换算出的三种ATF中P的含量均为500 mg/kg。

三种ATF拥有共同的基础油和其他添加剂组分。其中,基础油为APIII类HVIH6(中国石油,添加量90%),抗磨剂为2-巯基-5-甲基-1,3,4-噻二嗪(中国石油,添加量0.07%),分散剂为丁二酰亚胺(雅富顿公司,添加量2.4%),清净剂为高碱值磺酸钙(雅富顿公司,添加量0.5%),黏度指数调节剂为聚甲基丙烯酸甲酯(赢创公司,添加量6%)。三种ATF的基本物理指标见表1。

表1 三种ATF油的物理指标
Tab.1 Physical indexes of ATF-A, B and C

Parameters	ATF-A (PetroChina)	ATF-B (PetroChina)	ATF-C (PetroChina)	Test method
Kinematic viscosity (100°C)/(mm ² ·s ⁻¹)	7.90	7.28	6.45	ASTM D445
Viscosity index	200	196	191	ASTM D2270
Density (20°C)/(kg·m ⁻³)	849	840	846	ASTM D1298
Ca/(mg·kg ⁻¹)	130	121	131	ASTMD5185
P/(mg·kg ⁻¹)	506	509	501	ASTMD5185

1.3 摩擦表面分析

做完抗颤性实验后,使用扫描电子显微镜(SEM, Philips XL-30™)、能谱仪(EDX, Philips XL-30™)和扫描俄歇系统(SAM, PHI-700),分析钢盘表面摩擦反应膜的形貌以及元素在摩擦副表面和纵深的分布。其中,SAM的深度剖析采用同轴电子枪和CMA能量分析器,电子枪高压为10 kV,入射角为30°,分析室真空度优于3.9×10⁻⁹ Torr,扫描型Ar⁺枪,标样为热氧化SiO₂/Si。采用二次离子质谱分析仪(ToF-SIMS V, ION-TOF GmbH, Münster)研究了钢盘表面摩擦反应膜中P元素的面分布密度。

2 结果及分析

2.1 WAZAU 摩擦实验的 μ - v 曲线

三种ATF油每隔24 h摩擦耐久实验后的 μ - v 曲线如图4所示。以长链亚磷酸酯为摩擦改进剂的ATF-A,从其0 h的 μ - v 曲线可以看出,摩擦系数 μ 在整个速度范围内($v=0\sim 1.5$ m/s)逐渐上升。表2中计算出在速度为0.3 m/s和0.9 m/s两点的曲线斜率都为正。根据Jaso M349标准可以判断,系统在0 h时具备抗颤性。而经历了48 h的耐久实验后的 μ - v 曲线,在整个速度范围内($v=0\sim 1.5$ m/s)摩擦系数 μ 明显下降,曲线上所有点的斜率为负值,即经过48 h的耐

久性试验, ATF-A 已经完全丧失了抗颤性。而介于 0 h 和 48 h 之间的 24 h 耐久性试验后的 μ - v 曲线, 在低速区摩擦系数 μ 随速度 v 正向增加; 当速度 $v > 0.2$ m/s 以后至高速区, 曲线斜率在 0 左右徘徊。该曲线上 $v=0.3$ m/s 时的斜率计算值为负数, 从理论上表明该点有可能丧失抗颤性, 即处于失去抗颤性的边缘。结合整个曲线的趋势走向以及 48 h 的 μ - v 曲线斜率全部为负斜率的情况, 可以推测 ATF-A 的抗颤性失效时间应该在 24 h 耐久性试验以后。

以烷基磷酸酯铵盐为摩擦改进剂的 ATF-B, 从 0 h 到 72 h, 每间隔 24 h 的 4 条 μ - v 曲线形状是极其相似的正向的曲线 (为了清晰起见, 图 4b 中只列出了 0 h 和 72 h 的 μ - v 曲线)。从表 2 也可以看到, 0 h 和 72 h 的 μ - v 曲线上, $d\mu/dv(0.3)$ 和 $d\mu/dv(0.9)$ 的值均为正, 且在同一速度点各条曲线上的 $d\mu/dv$ 的数值彼此接近, 即经历了 72 h 的耐久性实验后, ATF-B 的抗颤性与初始态保持相当水平。96 h 和 120 h 的 μ - v 曲线的形状趋势也相近, 与 72 h 之前的曲线形状相差较大。这两条曲线在低速区 ($v < 0.32$ m/s) 的斜率为正值, 而在高速区的斜率为负值。144 h 的

μ - v 曲线在整个速度区间都是负斜率 ($d\mu/dv(0.3) = -20.1 \times 10^{-3}$, $d\mu/dv(0.9) = -7.08 \times 10^{-3}$), 此时 ATF-B 已经不具备抗颤性。从以上分析可以推断出, ATF-B 的抗颤性在 96~120 h 处于即将失效的状态, 120 h 后彻底失效。

ATF-C 的摩擦改进剂为磷酸酯羧酸衍生物, 其 0 h 的 μ - v 曲线斜率在整个速度区间均为正。从 24 h 到 144 h, 每间隔 24 h 的 6 条曲线形状的相似度很高 (图 4c 只列出 24 h 和 144 h 两条曲线), 它们的斜率在 $v < 0.3$ m/s 时为正值, $v \geq 0.3$ m/s 时均接近于 0, 从表 2 可以看到 $d\mu/dv(0.3)$ 值都是稍微大于 0, 而 $d\mu/dv(0.9)$ 都是极其接近 0 的微小负数。参考前言部分对抗颤性判定标准原理的阐述“当 $d\mu/dv$ 值大于非常接近于 0 的负数时, 系统具有抗颤性”, 笔者认为 ATF-C 在 144 h 前具备抗颤性。而 168 h 与 144 h 的曲线形状相差甚远, 在 $v < 0.2$ m/s 时, 曲线斜率为正值; $v \geq 0.2$ m/s 时, 摩擦系数随速度的增加而显著下降。192 h 的 μ - v 曲线在整个速度区间都是负斜率, 其负倾斜度比 168 h 更甚。对于 ATF-C 来说, 其抗颤性的失效时间是 144 h 之后。

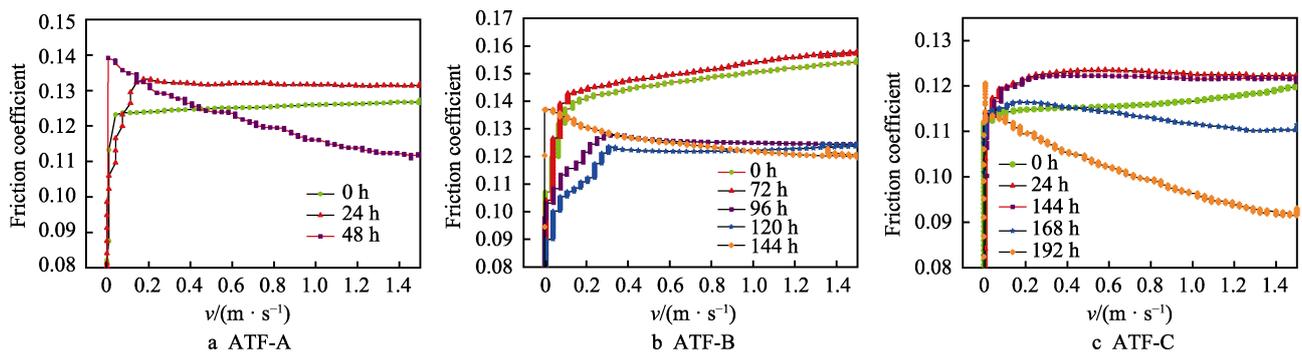


图 4 三种 ATF 油的 μ - v 曲线
Fig.4 μ - v curves of ATF's

表 2 三种 ATF 油的 μ - v 曲线在速度为 0.3 m/s 和 0.9 m/s 两点的斜率值
Tab.2 $d\mu/dv$ values of the μ - v curves for ATF-A, B and C at the speed of 0.3 m/s and 0.9 m/s

Three ATF's		$(d\mu/dv)/(\times 10^{-3})$								
		0 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h	168 h	192 h
ATF-A	0.3 m/s	5.80	-2.76	-16.3	—	—	—	—	—	—
	0.9 m/s	1.64	0.10	-14.2	—	—	—	—	—	—
ATF-B	0.3 m/s	10.6	9.83	11.2	11.7	58.3	105	-20.1	—	—
	0.9 m/s	8.98	9.24	10.7	12.0	-2.97	-1.23	-7.08	—	—
ATF-C	0.3 m/s	4.96	0.13	0.23	0.17	0.14	0.15	0.20	-0.39	-1.63
	0.9 m/s	0.17	-0.04	-0.03	-0.13	-0.21	-0.14	-0.02	-0.01	-0.58

综上所述, 参照表 2 中 $d\mu/dv(0.3)$ 和 $d\mu/dv(0.9)$ 的数值, 再结合图 4 中 μ - v 曲线的走向趋势, 可以推断出三种 ATF 的抗颤性保持时间分别为 24、72、144 h, 而在经过 48、96、168 h 的耐久实验后, 三种 ATF 分别失去了抗颤性, 导致失效。

2.2 钢盘表面的形貌分析

2.2.1 电镜 (SEM) 和能谱 (EDX)

图 5—7 给出了 ATF-A、B、C 在失效前后的钢盘表面的扫描电镜照片, 并在插图中给出对应时刻的 μ - v 曲线。从图 5—7 中可知, ATF-A、B、C 在 24、

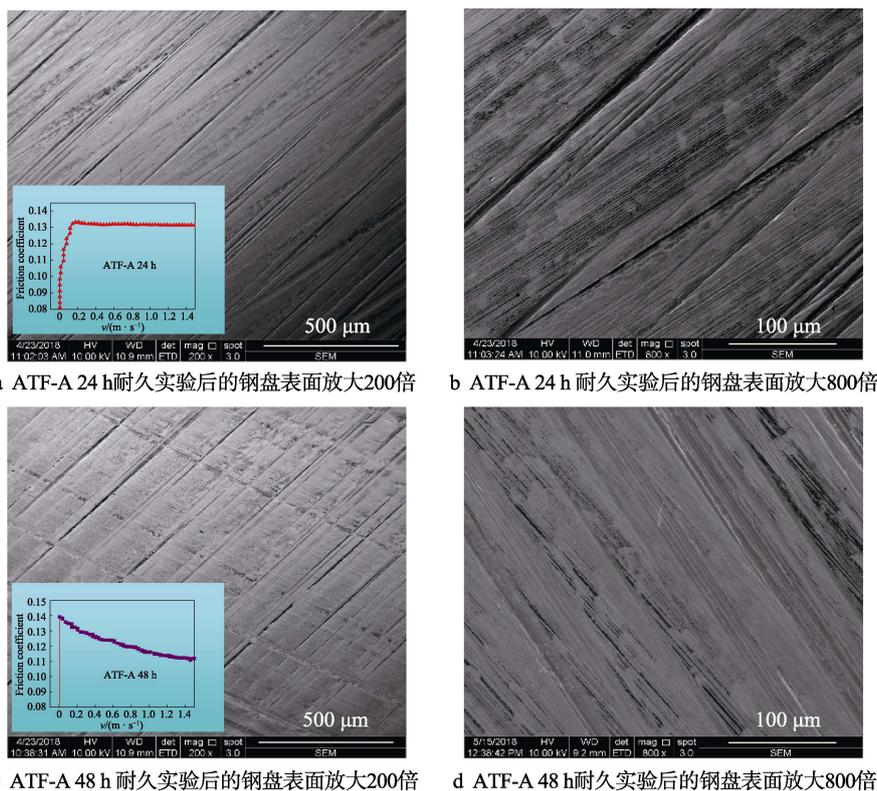


图5 ATF-A有抗颤性和失掉抗颤性后的钢盘表面扫描电镜照片以及 $\mu-v$ 曲线

Fig.5 SEM and $\mu-v$ curves of ATF-A with (a, b) and without (c, d) anti-shudder property: a) surface of steel plate after 24 h ATF-A durability test at 200 times; b) surface of steel plate after 24h ATF-A durability test at 800 times; c) surface of steel plate after 48 h ATF-A durability test at 200 times; d) surface of steel plate after 48 h ATF-A durability test at 800 times

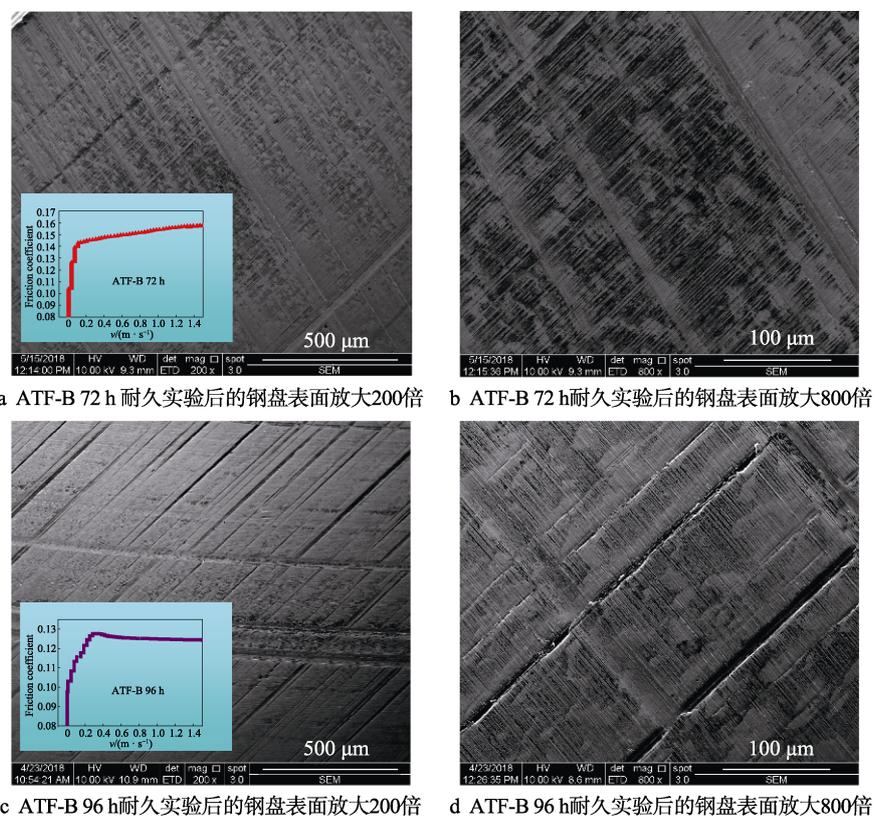


图6 ATF-B有抗颤性和失掉抗颤性后的钢盘表面扫描电镜照片以及 $\mu-v$ 曲线

Fig.6 SEM and $\mu-v$ curves of ATF-B with and without anti-shudder property: a) surface of steel plate after 72 h ATF-B durability test at 200 times; b) surface of steel plate after 72 h ATF-B durability test at 800 times; c) surface of steel plate after 96 h ATF-B durability test at 200 times; d) surface of steel plate after 96 h ATF-B durability test at 800 times

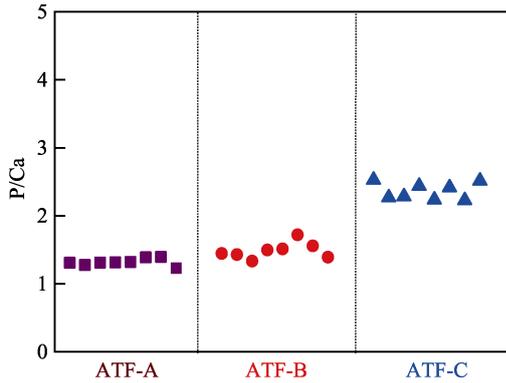


图9 EDX检测到的ATF-A、B、C摩擦反应膜中的P/Ca原子比

Fig.9 EDX results of P/Ca atomic ratios of the tribofilms of ATF-A, B and C

即当三种 ATF 油还保有抗颤性时, 钢盘表面都有一定的黑色摩擦反应膜; 而当抗颤性消失时, 黑色摩擦反应膜也只剩下微量的痕迹。综上, 三种 ATF 的抗颤性随时间的退化与其钢盘表面摩擦反应膜逐渐消失密切相关。

2.2.2 俄歇电子能谱

使用扫描俄歇微探针 (SAM) 对 ATF-A、B、C 分别在 24、72、144 h 时的黑色摩擦反应膜 (图 5b、图 6b、图 7b) 中的 P、Ca、O 和 Fe 元素的深度分布进行检测, Ar 离子溅射速率为 44 nm/min, 结果如图 10 所示。以 Fe 原子的原子数分数达到 80% 为分界线 (图 10 中的蓝色虚线), 右侧为基体区域, 左侧可分为摩擦反应膜元素的富集区 (称之为薄膜层), 以及薄膜和基体之间的过渡层。从 ATF-A 的深度分布曲线可以看出, 其摩擦反应膜中, P、Ca、O 富集的薄膜层厚度大约为 400 nm, 薄膜层和基体之间几乎没有过渡区。在薄膜表层 88 nm 处, P、Ca、O 均呈现尖峰, 这说明 ATF-A 只在钢盘浅表面形成了 Ca-P-O 的摩擦反应膜。

ATF-B 的摩擦反应膜的厚度大约为 900 nm。P、Ca、O 三条曲线在深度分别为 120、400、580 nm 处都同时具有尖峰, 并且 P 和 Ca 曲线的起伏趋势在薄膜层内非常相似, 这说明 ATF-B 的摩擦反应膜中, 三种元素的含量存在关联。而 O 元素在 300 nm 之前表层的高含量应该是膜中存在氧化铁的结果。

而 ATF-C 摩擦反应膜中 P、Ca、O 三种元素富集的薄膜层厚度为 1120 nm。三条曲线呈现大致相同的起伏趋势: 0~650 nm 均呈现为宽峰, 深度为 650 nm 时均为谷底, 而 650~1100 nm 又均为宽峰。说明随着膜深度的增加, 三种元素的百分含量一直具有一定的比例关系。可以推测, ATF-C 的摩擦反应膜是由单一化学成分的 Ca-P-O 组成的。

将三种元素的百分含量在溅射深度为 0 到铁基体之间进行积分 (表 3), 可以看到 P 元素的总量

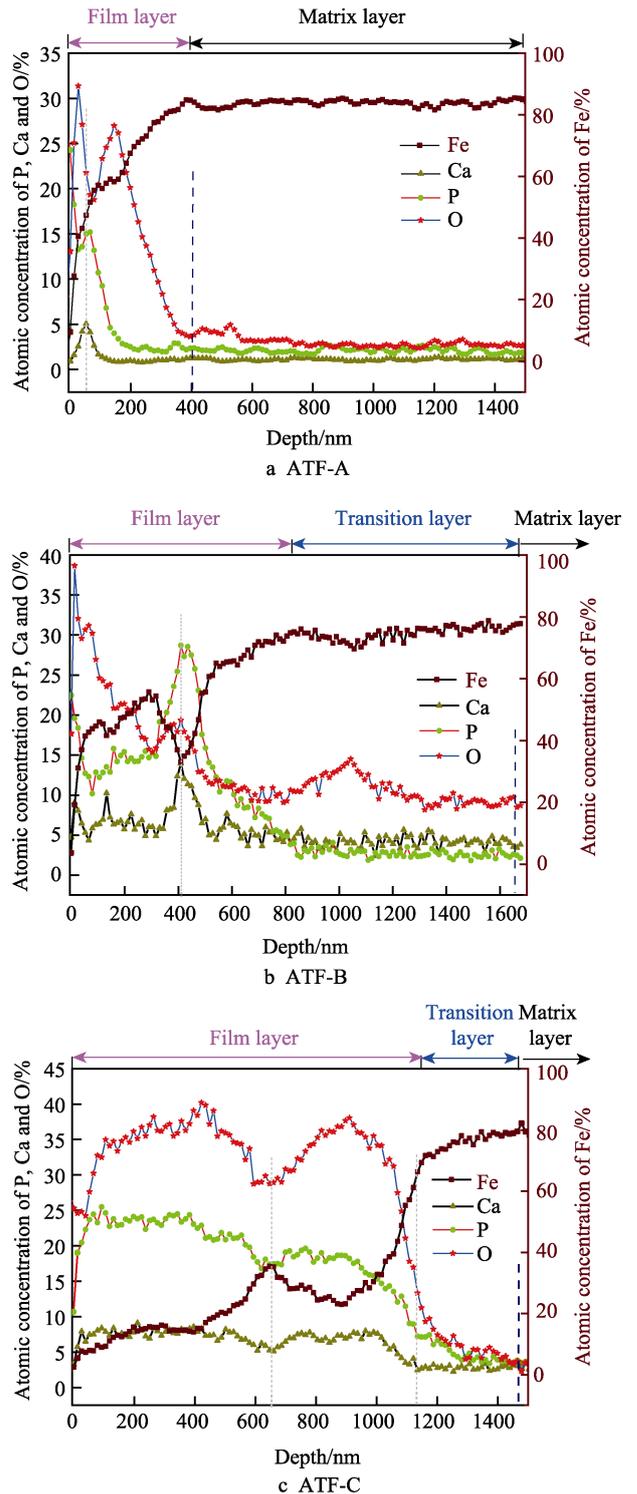


图10 ATF-A、B、C摩擦膜元素的SAM深度分布
Fig.10 SAM depth profile of the post-test tribofilms of ATF-A, B and C

表3 P、Ca、O原子数分数沿深度分布的积分值
Tab.3 Integral value of the percentage content of P, Ca and O element along the depth distribution

Element	ATF-A	ATF-B	ATF-C
P	5887	14 281	24 759
Ca	2200	9040	9446
O	11 158	23 042	40 745

ATF-C>ATF-B>ATF-A。三种油中 P 元素的初始添加量相同，而 Ca-P 摩擦反应膜的厚度和成分含量却有很大的不同，这说明不同的含 P 型摩擦改进剂与高碱值石油磺酸钙清净剂的反应活性不同。反应活性大的，能够在摩擦面上不断反应而形成厚且致密、覆盖率高的摩擦膜，抗颤性保持的时间更长久。当油中的摩擦改进剂或清净剂消耗殆尽，不再发生摩擦化学反应，摩擦反应膜在被磨损的同时得不到补充，很快便被磨损至稀薄的痕迹，抗颤性也随之消失。

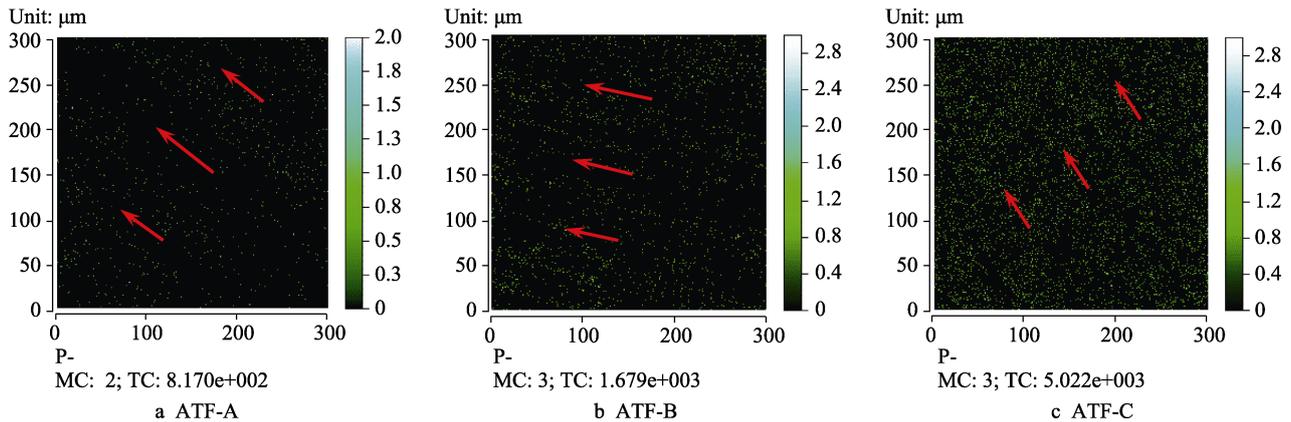


图 11 实验后钢盘表面 P 元素的 ToF-SIMS 面分布图
Fig.11 ToF-SIMS mappings of P for post-test steel plate surfaces

在图 11 中可以看到，三种钢盘上的 P（绿色散点）沿着各自摩擦方向（红色箭头方向）呈现条带状分布，与图 5—7 电镜图中摩擦膜条带形状相吻合。在同等分析面积上（ $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$ ），比较图 11a、b 和 c 中 P 元素分布的密集度，可以看到 ATF-C>ATF-B>ATF-A，软件计算出该面积上 P 元素总量（TC）分别为 8.17×10^2 （ATF-A）、 1.68×10^3 （ATF-B）、 5.02×10^3 （ATF-C）。三个表面上 P 元素含量 ATF-C>ATF-B>ATF-A，也证明了 ATF-C 中的 P 型摩擦改进剂与清净剂有最高的反应活性，形成了最致密的 Ca-P 摩擦膜。

与静热反应有明显的不同，摩擦化学问题非常复杂，其中又涉及到众多有机添加剂之间的作用，因此三种 P 型摩擦改进剂与石油磺酸钙形成不同原子比例的 Ca-P 型摩擦膜的机理和具体反应方式还有待于进一步研究。虽然三种摩擦膜的成分不同，但它们都改变了离合器片的摩擦特性，有助于延长抗颤性。Akihiko Chiba 等^[27]的报道也称：在摩擦过程中，润滑剂中的添加剂会反应并产生 CaPO_4 化合物，该化合物阻碍了摩擦表面之间的直接接触，改变摩擦特性。

推测其改善抗颤性的原理可能是 Ca-P 型摩擦膜的物理形貌增加了钢盘表面的凹凸不平（图 5b、6b、7b）。对于湿式离合器摩擦力随转速增加的机理解释尚未形成定论，各文献持不同观点，Matsumoto^[28]认为纸盘的摩擦表面由多孔的树脂纤维构成，纸盘与钢

2.2.3 二次离子质谱

使用二次离子质谱的面扫描功能，对 ATF-A、B、C 分别在 24、72、144 h 时的钢盘表面黑色摩擦反应膜（图 5b、图 6b、图 7b）中的 P 元素的面分布密度进行检测。在样品表面 $500\ \mu\text{m}\times 500\ \mu\text{m}$ 面积上，先用氧源（2 keV）溅射 200 s（去除表面杂质）后，用 Bi^{3+} 离子束扫描 50 次，使用软件（SurfaceLab6, Ion-ToF, Münster, Germany）以 256×256 像素分析其中的 $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$ 区域，结果如图 11 所示。

盘的实际接触部分像一个个被孔隙沟槽隔离开的微小孤岛，加压时流体会从这些孔隙沟槽中逸出，流体压力无法在微小的接触单元之间积聚，因而无法形成完整的、分离的流体动力膜。他的研究指出，降低摩擦材料的孔隙率，对低速滑动时的摩擦没有影响，但在高速滑动时会导致更快的摩擦下降，表明更容易过渡到混合润滑和流体动力润滑状态；反之，增加接触表面的孔隙率，有助于高速下摩擦系数的提高。

而 Ingram 等^[29]的研究认为摩擦改进剂的作用是提供低剪切强度的吸附薄膜，其强度足以承受非常低的速度或静态条件，同时还具有此类添加剂所需的正剪切应力-滑动速度特性。然而，摩擦改进剂的强减摩作用无法提供高速度区间内对高摩擦系数的需求。而短链清净剂的加入会与摩擦改进剂发生竞争吸附，它们穿插吸附在摩擦改进剂膜内，产生高低错落、不规则的摩擦界面，从而产生更高的剪切强度，来保持所需的正向的 μ -v 曲线斜率。

将上述研究推论与本研究相结合，从电镜图中可以看到三种油的 Ca-P 摩擦膜并不连续，而是呈彼此间隔的微条带散状分布，在压力下接触面类似于上述 Matsumoto 研究中的“孤岛”，也可以说摩擦膜的存在某种程度上增加了接触表面的孔隙率。根据上述 Ingram 等人的结论，应该是越厚的摩擦膜越能造成钢盘表面起伏不平，并越能够保证高速下摩擦系数随速度的增加而增加。这与本实验的结论是相一致的。

3 结论

1) 三种 P 型摩擦改进剂与石油磺酸钙清净剂发生了摩擦化学反应, 形成了不同原子比例的 Ca-P 型摩擦膜。实验证实, 摩擦膜的存在有利于保持 μ - v 曲线斜率的正向性, 使得湿式离合器避免自激性的颤抖和黏滑抖动。

2) 三种 ATF 油中摩擦改进剂的 P 初始添加量相同, 而膜的厚度和成分含量却有很大的不同。这与不同的摩擦改进剂和清净剂之间的反应活性不同有关, 反应活性高的能够在摩擦面上形成厚且致密、覆盖率高的摩擦膜, 抗颤性保持的时间更长久。

3) Ca-P 摩擦膜呈现的不连续、彼此间隔的微条带散状分布, 使得压力作用下接触面是“孤岛”状, 实际上增加了接触表面的孔隙率, 且摩擦膜使钢盘表面出现不规则的错落起伏, 提高了高速度下的摩擦系数, 以保持所需的正向的 μ - v 曲线斜率, 从而确保 ATF 的抗颤性。

参考文献:

- [1] YANG Y, LAM RC, FUJII T. Prediction of torque response during the engagement of wet friction clutch[J]. SAE technical paper, 1998, 98: 1097.
- [2] BERGER E J, SADEGHI F, KROUSGRILL C M. Finite element modeling of engagement of rough and grooved wet clutches[J]. Drive system technique, 2015, 118(1): 137-146.
- [3] LI S, DEVLIN M T, TERSIGNI S H, et al. Fundamentals of anti-shudder durability: Part I—Clutch plate study[J]. SAE technical paper, 2003, 1: 1983.
- [4] ANDERSON A E. Friction and wear of paper type wet friction elements[J]. SAE technical paper, 1972, 72: 521.
- [5] FARFÁN CABRERA L I, GALLARDOHERNÁNDEZ E A, VITETORRES M, et al. Frictional behavior of a wet clutch using blends of automatic transmission fluid and biolubricant in a pin-on-disk tester[J]. Tribology transactions, 2015, 58(5):941-946.
- [6] XU R G, LENG Y. Squeezing and stick-slip friction behaviors of lubricants in boundary lubrication[J]. Proceedings of the National Academy of Science of America, 2018, 115(26): 6560-6565.
- [7] ZHANG J, MENG Y. Boundary lubrication by adsorption film[J]. Friction, 2015, 3(2): 115-147.
- [8] KUGIMIYA T, YOSHIMURA N, MITSUI J. Tribology of automatic transmission fluid[J]. Tribology letters, 1998, 5(1): 49-56.
- [9] THOMPSON P A, ROBBINS M O. Origin of stick-slip motion in boundary lubrication[J]. Science, 1990, 250(4982): 792-794.
- [10] KUGIMIYA T, MITSUI J, YOSHIMURA N, et al. Development of automatic transmission fluid for slip-controlled lock-up clutch systems[J]. SAE technical paper, 1995, 95: 2348.
- [11] INGRAM M, NOLES J, WATTS R, et al. (2011) frictional properties of automatic transmission fluids: Part I—Measurement of friction-sliding speed behavior[J]. Tribology transactions, 2010, 54(1):145-153.
- [12] NAKADA T, NOMURA T, YOSHIOKA T, et al. A study of additive effects on at friction properties using new test methods[J]. SAE technical paper, 1990, 90: 2150.
- [13] KUBO T, FUJIWARA S, NANA O H, et al. TOF-SIMS analysis of boundary films derived from calcium sulfonates[J]. Tribology letters, 2006, 23(2):171-176.
- [14] CIZAIRE L, MARTIN J M, GRESSER E, et al. Tribochemistry of over based calcium detergents studied by ToF-SIMS and other surface analyses[J]. Tribology letters, 2004, 17(4):715-721.
- [15] DEREVJANIK T S. Detergent and friction modifier effects on metal/metal and clutch material/metal frictional performance[J]. SAE technical paper, 2001, 1: 1993.
- [16] TOHYAMA M, OHMORI T, UEDA F. Anti-shudder mechanism of ATF additives at slip-controlled lockup clutch[J]. SAE technical paper, 1999, 1: 3616.
- [17] FATIMA N, MARKLUND P, LARSSON R. Study on the wet clutch friction interfaces for humid lubrication condition[C]//International tribology symposium of IFToMM. Sweden: Luleå, 2013.
- [18] COSTELLO M T. Effects of basestock and additive chemistry on traction testing[J]. Tribology letters, 2005, 18(1): 91-97.
- [19] MIKLOZIC K T, FORBUS T R, SPIKES H A. Performance of friction modifiers on ZDDP-generated surfaces[J]. Tribology transactions, 2007, 50(3): 328-335.
- [20] RATOI M, NISTE V B, ALGHAWEL H, et al. The impact of organic friction modifiers on engine oil tribofilms[J]. RSC advances, 2014, 4(9): 4278-4285.
- [21] LI S, DI Z, ZHAO Z, et al. Effect of calcium phosphate tribofilm on anti-shudder performance in ATFs[J]. Tribology international, 2018, 120: 1-8.
- [22] LI S, DI Z, CHENG L, et al. Surface chemical characterization of steel clutch plate in ATF[J]. Tribology international, 2016, 102: 319-325.
- [23] DI Z, XU J, LIU Y, et al. Investigation of calcium phosphate (CaP) tribofilms from commercial automatic transmission fluids (ATFs) and their correlation with antishudder performance[J]. Friction, 2019(9): 305.
- [24] ZHAO H, NEVILLE A, MORINA A, et al. Improved anti-shudder performance of ATFs—Influence of a new friction modifier and surface chemistry[J]. Tribology international, 2012, 46(1): 62-72.
- [25] ZHAO H, NEVILLE A, MORINA A, et al. Anti-shudder properties of ATFs—investigation into tribofilm composition on clutch friction material and steel surfaces and the link to frictional performance[J]. Tribology transactions, 2012, 55(6): 782-797.
- [26] JASOM349: 2001, Road vehicles test method for anti-shudder performance of automatic transmission fluids[S].
- [27] CHIBA A, KUMAGAI K, NOMURA N, et al. Pin-on-disk wear behavior in alike- on-like configuration in a biological environment of high carbon cast and low carbon forged Co-9Cr-Mo alloys[J]. Acta mater, 2007, 55(4): 1309-1318.
- [28] MATSUMOTO T. A study of the influence of porosity and resiliency of a paper-based friction material on the friction characteristics and heat resistance of the material[J]. SAE technical paper, 1993, 93: 2924.
- [29] INGRAM M, NOLES J, WATTS R, et al. Frictional properties of automatic transmission fluids: Part ii—Origins of friction sliding speed behavior[J]. Tribology transactions, 2011, 54(1): 154-167.