

两种硫代磷酸酯型极压抗磨剂对 自动传动液抗颤性的影响

张孟佳, 狄泽超*, 李媛, 张雪涛, 黄东升

(中国石油大连润滑油研究开发中心, 辽宁 大连 116032)

摘要: **目的** 探究 2 种硫代磷酸酯型商品化极压抗磨剂三苯基硫代磷酸酯衍生物 (AW-1) 和酸性硫代磷酸酯 (AW-2) 对自动传动液抗颤性能的影响。**方法** 参考 JASO M349, 采用能够高度模拟汽车离合器片工况的德国盘-盘型摩擦试验机 (WAZAU) 对含有上述 2 种硫代磷酸酯型极压抗磨剂的自动传动液的抗颤性进行对比测试, 并采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对摩擦表面的形貌和元素进行深入分析。**结果** 虽然 AW-1、AW-2 是润滑油中常用的硫代磷酸酯型极压抗磨剂, 但二者的分子结构存在差异, 在摩擦副表面形成摩擦反应膜的形式也不尽相同。各含量 AW-1 形成的反应膜中均含有硫、磷、钙等元素, 且随着油品中 AW-1 含量的增加, 各元素的含量会发生不同程度的变化。低含量 AW-2 形成的反应膜中含有硫、磷、钙等元素, 但高含量 AW-2 形成的反应膜基本不含硫、磷、钙元素。**结论** 通过扫描电子显微镜和 EDS 能谱对摩擦后的钢盘进行了分析, 结果显示, AW-1 和 AW-2 硫代磷酸酯型极压抗磨剂在摩擦副表面形成摩擦反应膜的机理不同。AW-1 分子中的硫元素在摩擦副表面生成了 S-Fe 膜, 磷元素与清净剂中的钙元素生成了抗颤性优良的 Ca-P 膜, 因此含有 AW-1 的 ATF 的抗颤性优异。AW-2 中的羧基与钢盘表面的铁元素发生反应, 生成了硫代磷酸酯铁盐, 并沉积在金属表面, 这在一定程度上抑制了 S-Fe 反应膜和 Ca-P 反应膜的生成, 因此相应油品的抗颤性能不佳。

关键词: 自动传动液; 硫代磷酸酯; 极压抗磨剂; 抗颤性; 摩擦反应膜

中图分类号: TH117 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)01-0105-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.01.010

Effects of Two Types of Phosphorothioate-type Extreme Pressure and Anti-wear Agents on Anti-shudder Performance of Automatic Transmission Fluid

ZHANG Mengjia, DI Zechao*, LI Yuan, ZHANG Xuetao, HUANG Dongsheng

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

ABSTRACT: The work aims to investigate the effect of two commercialized phosphorothioate-type extreme pressure anti-wear agents, triphenylthiophosphate (AW-1) and acidic sulfur-phosphorus ester (AW-2), on the anti-shudder performance of automatic transmission fluid. Referring to the Japanese JASO M349 standard, a German WAZAU disc-type friction tester that could simulate the working conditions of the automotive clutch plates was used to compare and test the anti-shudder performance of

收稿日期: 2023-01-04; 修订日期: 2023-09-25

Received: 2023-01-04; Revised: 2023-09-25

引文格式: 张孟佳, 狄泽超, 李媛, 等. 两种硫代磷酸酯型极压抗磨剂对自动传动液抗颤性的影响[J]. 表面技术, 2024, 53(1): 105-114.
ZHANG Mengjia, DI Zechao, LI Yuan, et al. Effects of Two Types of Phosphorothioate-type Extreme Pressure and Anti-wear Agents on Anti-shudder Performance of Automatic Transmission Fluid[J]. Surface Technology, 2024, 53(1): 105-114.

*通信作者 (Corresponding author)

automatic transmission fluid containing the two anti-wear agents. The morphology and elements of the friction surface were further analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). Although AW-1 and AW-2 were commonly used phosphorothioate-type extreme pressure anti-wear agents in lubricating oils, the form of the friction film formed on the friction pair surface was not the same due to differences in molecular structure. The friction film formed by AW-1 contained sulfur, phosphorus, calcium and other elements, and the content of each element changed to varying degrees as the AW-1 content in the oil increased. The friction film formed by low content AW-2 contained sulfur, phosphorus, calcium and other elements, but the friction film formed by high content AW-2 almost did not contain sulfur, phosphorus, and calcium elements. The contribution of each anti-wear agent to the anti-shudder performance of automatic transmission fluid was different. AW-1 performed better in improving the anti-shudder performance of automatic transmission fluid. The analysis of the post-friction steel discs by scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray (EDS) spectroscopy reveals that the mechanism of forming the friction film on the surface of the friction pairs is different for the two types of phosphorothioate-type extreme pressure (EP) anti-wear agents, AW-1 and AW-2. AW-1, a derivative of triphenyl sulfide phosphoric acid ester, generates an S-Fe film on the surface of the friction pair, where the sulfur element in the molecule reacts with the iron element on the metal surface. The phosphorus element in the molecule reacts with the calcium element in the cleaning agent to form a Ca-P film, which exhibits excellent anti-shudder performance. Consequently, AW-1 exhibits superior anti-shudder performance in improving the automatic transmission fluid. On the other hand, AW-2 is an acidic sulfur-phosphorus ester, containing carboxyl groups that react with the iron element on the surface of the steel disc to form a sulfide phosphoric acid ester iron salt. This salt deposits on the metal surface, forming a reactive deposition film. For low concentrations of AW-2, the inhibitory effect on the S-Fe and Ca-P friction films is not significant. However, for high concentrations of AW-2, it inhibits the generation of both S-Fe and Ca-P friction films. Therefore, high concentrations of AW-2 do not contribute to anti-shudder performance. In conclusion, the SEM and EDS results show that the mechanism of forming the friction film on the surface of the friction pairs is different for AW-1 and AW-2. AW-1 generates S-Fe and Ca-P friction films, while AW-2 forms a reactive deposition film. The inhibitory effect of AW-2 on the generation of S-Fe and Ca-P friction films is dependent on its concentration. Thus, understanding the different mechanisms of these EP agents is crucial for selecting the appropriate lubricants to enhance the performance of automatic transmission fluids.

KEY WORDS: automatic transmission fluid; phosphorothioate; extreme pressure and anti-wear agent; anti-shudder performance; friction film

随着自动变速器在乘用车上的普及,换挡的舒适性越来越被各个国家所重视^[1]。近年来,日本的 JASO 标准^[2]、美国通用的 Dexron 标准都出台了离合器抗颤性的测试方法^[3]。在离合器片摩擦材料已定的前提下,汽车自动传动液(ATF, Automatic Transmission Fluid)的摩擦特性是影响抗颤性的关键^[4-5]。我国自主研发具有抗颤性能的 ATF 尚处于起步阶段,关键技术的难点在于解决离合器片之间摩擦不平稳而引发的颤抖问题^[6],以及因摩擦因数降低造成的传动失效问题^[7]。性能优异的 ATF 应该有效且长效地保证扭矩的传递^[4]。使得 ATF 具有以上摩擦特性的活性添加剂有摩擦改进剂^[8-9]、清净剂^[10]和极压抗磨剂^[11-13]。之前有学者系统地研究了摩擦改进剂和清净剂^[4]对 ATF 抗颤性和摩擦耐久性的影响^[12-13]。文中将常用的 2 种硫代磷酸酯型极压抗磨剂对 ATF 抗颤性和摩擦耐久性的影响进行对比和筛选。

极压抗磨剂是汽车 ATF 中的关键添加剂,其作

用是当摩擦面接触压力高时,通过局部的高温高压形成剪切强度低的化学保护膜将摩擦面隔开。极压抗磨剂在防止金属磨损和烧结的同时^[8],还应与 ATF 中的其他活性添加剂彼此配合,以保证 ATF 具有与自动变速器相匹配的动摩擦因数和静摩擦因数,即具有抗颤性^[14-15]。在离合器传动时,在盘-盘之间的动摩擦因数 μ 随着盘-盘相对旋转速度 v 的变化率为较大的负值($d\mu/dv < 0$)^[16]时,离合器就可能发生自激式颤抖^[17];反之,在 $d\mu/dv > 0$,或为接近 0 的负数时,则可避免离合器发生颤抖^[11,18]。另外,在盘-盘啮合瞬间,如果静摩擦因数远大于动摩擦因数,则此时不连续的摩擦因数将导致扭矩传递不连续,从而引发离合器的黏滑抖动^[11],表现在换挡的感觉上是顿挫感伴随着噪音^[3]。无论是震颤还是黏滑抖动,其发生的可能性都可用摩擦因数-相对速度($\mu-v$)曲线的斜率来判定。这是因为通过计算,当 $d\mu/dv > -C/(SpR^2)$ (其中, C 为离合器的扭转刚度, S 为摩擦面的有效面积, p 为

摩擦面的接触压力, R 为摩擦面的有效半径) 时, 系统处于过阻尼状态, 理论上不会发生自激颤抖。具体而言, 因为 $-SpR^2 \approx 0$, 是一个接近于 0 的负值, 当 $d\mu/dv$ 大于这个接近于 0 的负值时, 系统具有较好的抗颤性^[15-16]。为了方便起见, 普遍认为当 $\mu-v$ 曲线的斜率大于 0 时, 即判定震颤和黏滑抖动 2 种现象均不发生。

文中根据 JASO M349, 利用能够高度模拟离合器中钢盘-纸盘摩滑工作状态的小型盘-盘摩擦试验机, 研究考察了 BASF 公司 2 种商品化的极压抗磨剂 (三苯基硫代磷酸酯衍生物 AW-1 和酸性硫代磷酸酯 AW-2) 在自动传动液方案中对抗颤性的影响。同时, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对摩擦表面的形貌和元素进行深入分析, 论证 2 种极压抗磨剂在 ATF 中的不同作用机理。

1 实验

1.1 实验油

以中国石油润滑油分公司商品化 ATF 产品配方

为框架, 考察了不同硫代磷酸脂型极压抗磨剂 AW-1 (三苯基硫代磷酸脂衍生物) 和 AW-2 (酸性硫代磷酸脂) 的添加量对油品抗颤性和表面反应膜的影响。2 种极压抗磨剂的结构如图 1 所示, 添加剂中 S 和 P 元素的含量如表 1 所示。各 ATF 的具体方案如表 2 所示, 其中各添加剂的含量均用质量分数表示。

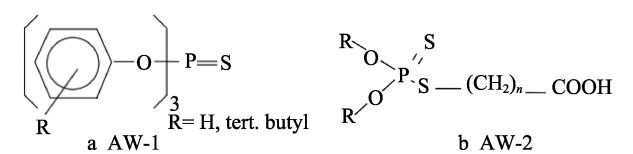


图 1 极压抗磨剂 AW-1 和 AW-2 的结构
Fig.1 Structures of extreme pressure anti-wear agents AW-1 and AW-2

表 1 AW-1 和 AW-2 中硫、磷元素的含量
Tab.1 Sulfur and phosphorus contents in AW-1 and AW-2

Additive	Sulfur content/%	Phosphorus content/%
AW-1	8.1	7.9
AW-2	19.8	9.3

表 2 试验方案
Tab.2 Test scheme

Additives	Mass fraction/%							
	ATF-A	ATF-B	ATF-C	ATF-D	ATF-A'	ATF-B'	ATF-C'	ATF-D'
Extreme pressure antiwear agent AW-1 (Triphenylphosphonate derivative)	0.10	0.20	0.30	0.40				
Extreme pressure antiwear agent AW-2 (Acid phosphorate thio)					0.03	0.05	0.10	0.30
Detergent (Calcium alkylphenol sulfide)					0.10			
Friction modifier (Glyceryl monoisostearate)					3.50			
Other additives					11.70			
Base oils (YUBASE4)	84.60	84.50	84.40	84.30	84.60	84.50	84.40	84.65
Total					100.00			

1.2 仪器

实验采用德国 WAZAU 公司 TRM5000 型号的盘-盘型摩擦试验机, 在 50 mL 的油槽中, 下盘 (钢片) 固定不动, 电机驱动上盘 (纸基摩擦片) 可按照程序中设定的转速旋转。通过液压系统可以设定压力, 从上向下将两盘压合在一起。油槽带有加热和冷却装置, 用来控制油温。在实验中, 油温、转速、压力和两盘之间的摩擦因数均可被 WAZAU 测试软件记录。WAZAU 试验机钢片与纸基摩擦片性能参数如表 3 所示。采用捷克 FEI 公司生产的 QUANTA 250 FEG 扫描电镜 (SEM) 和 X 射线能谱仪 (EDS) 对摩擦后钢片表面的形貌和元素组成进行微观分析。

表 3 WAZAU 试验机钢片与纸基摩擦片性能参数
Tab.3 Performance parameters of steel sheet and paper-based friction plate of WAZAU testing machine

Items	WAZAU testing machine
Paper-based friction plate material	BorgWarner BW6100
Paper-based friction plate inner diameter d_i /mm	38
Paper-based friction plate outer diameter d_o /mm	46
Steel sheet model	SAE1030
Inner diameter of steel sheet d_i /mm	38
Outer diameter of steel sheet d_o /mm	46
Test standards	JASO M349-2001

1.3 方法

参照 JASO M349 设置盘-盘摩擦试验机的磨合程序、摩擦因数-转速 (μ - v) 测试程序、长磨耐久性测试程序,以评测 ATF 的抗颤性和摩擦耐久性。在试验时,油样体积为 50 mL。在设定的温度和压力下,驱动纸片上盘(纸盘)在固定的钢片下盘(钢盘)上旋转,并利用 WAZAU 测试软件记录油温、转速、压力及摩擦副间的摩擦因数。

1) 磨合程序。在油温为 80 °C、压力为 1 MPa 的条件下,将上盘转速在 1 min 内从 0 m/s 线性提升至 0.6 m/s,并保持匀速磨合 30 min,然后在 1 min 内将转速降为 0 m/s。

2) μ - v 测试程序。在磨合后,在压力为 1 MPa,油温分别为 40、80、120 °C (ATF 工作的低温、中温和高温工况)条件下,将上盘转速在 18 s 内从 0 m/s 线性提升至 1.5 m/s,记录提速过程中摩擦因数的变化情况,从而得到 3 种温度下的 μ - v 曲线。当 μ - v 曲线的斜率为正值,或为接近 0 的负数时,说明 ATF 油样的抗颤性较好。当 μ - v 曲线的斜率为负值,且绝对值较大时,说明 ATF 油样的抗颤性较差。

3) 长磨耐久测试程序。在油温为 120 °C、压力为 1 MPa 的条件下,将上盘转速在 18 s 内从 0 m/s 线性提升到 0.9 m/s,保持 30 min,然后在 18 s 内将转速降为 0 m/s。重复上述操作,共运转 48 次(即 24 h 长磨耐久测试)。之后进行 μ - v 测试程序,得到 24 h 长磨耐久测试后 40、80、120 °C 下的 μ - v 曲线。然后,重复开展该时长为 24 h 的长磨耐久测试,并在每个长磨耐久测试结束后再测定 3 种温度下的 μ - v 曲线,从而得到系列间隔 24 h 的 μ - v 曲线(称为 24、48、

72 h 等 μ - v 曲线),通过这些曲线的斜率来判定 ATF 在不同摩擦时间段的抗颤性能。

2 结果与讨论

2.1 摩擦因数-速度曲线

按照 JASO M349,对 ATF 在低温(40 °C)、中温(80 °C)和高温(120 °C)3 种工况下添加了硫代磷酸酯型极压抗磨剂 AW-1 或 AW-2 的样品进行抗颤性分析,通过摩擦因数-速度曲线(μ - v 曲线)斜率的方法判断油品的抗颤性。试验样品:AW-1 添加量从 0.10%~0.40% 的 4 种 ATF(ATF-A、ATF-B、ATF-C、ATF-D),以及 AW-2 添加量从 0.03%~0.30% 的 4 种 ATF(ATF-A'、ATF-B'、ATF-B'、ATF-D')。在 80 °C 条件下,各样品在经历长磨耐久试验 24、48、72 h 后的 μ - v 曲线如图 2 所示。

在 80 °C 条件下,含有极压抗磨剂 AW-1 的 ATF 在经历长磨耐久试验 24、48、72 h 后的 μ - v 曲线如图 2a~c 所示。当离合器传动时,盘-盘之间的动摩擦因数 μ 随着盘-盘相对旋转速度 v 的变化率为较大负值($d\mu/dv < 0$)^[11]时,离合器很可能发生自激式颤抖^[12];反之,当 $d\mu/dv > 0$ 或为接近 0 的负数时,则可避免颤抖^[13-14]。从图 2a 可以看出,在长磨 24 h 后,含有 AW-1 的各油品的 μ - v 曲线的斜率均为正,说明在长磨 24 h 后油品均具有抗颤性。如图 2b 所示,在 48 h 长磨耐久试验后,ATF-A、ATF-D 的 μ - v 曲线的斜率为负值,即经过 48 h 耐久实验后 ATF-A 和 ATF-D 油品已失去抗颤性,且二者的 μ - v 曲线在极低速时出现了由静摩擦因数远大于动摩擦因数所致的尖锐黏滑峰,并伴随

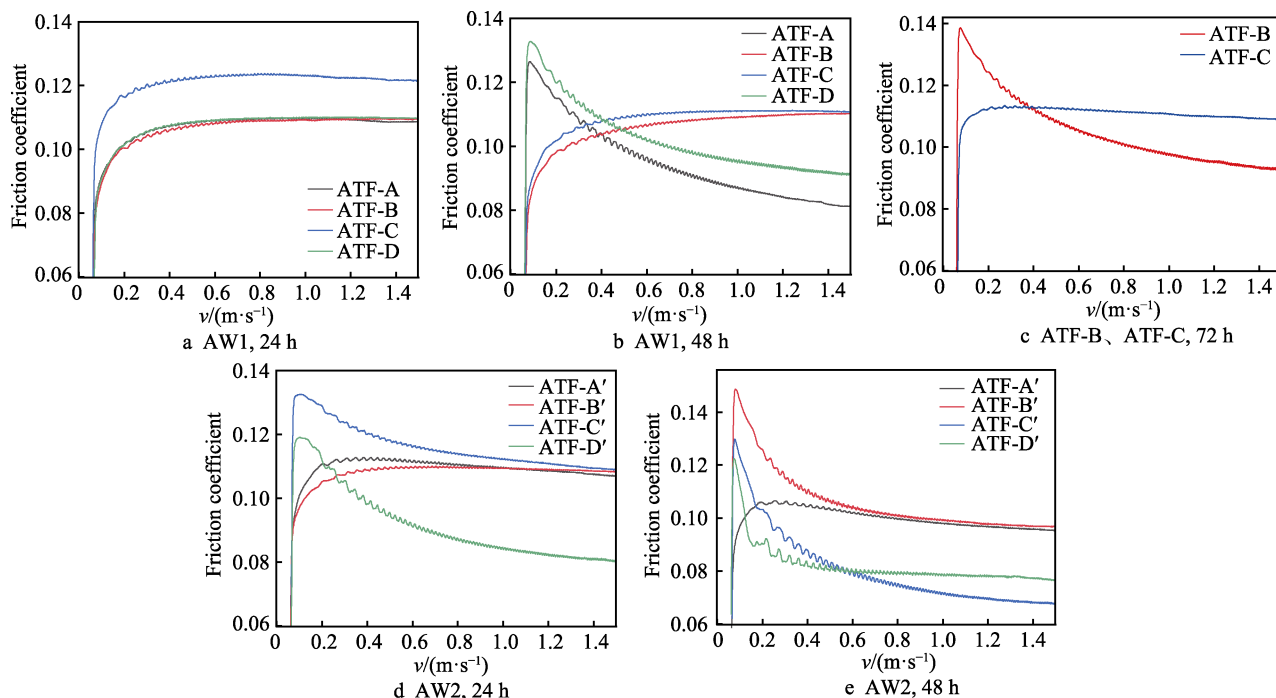


图2 在 80 °C 下各样品不同时间的 μ - v 曲线

Fig.2 μ - v curves of each sample at 80 °C for different time

着噪音,说明油品在工作时发生了黏滑抖动。ATF-B 和 ATF-C 在长磨 48 h 后仍能保持良好的抗颤性。如图 2c 所示,经过 72 h 长磨耐久试验后,ATF-C 的 μ - v 曲线的斜率为接近于 0 的负数,处于失去抗颤性的边缘,此时 ATF-B 不仅失去了抗颤性且出现了黏滑峰。从该系列油品的抗颤性表现可知,ATF 的抗颤性能随着 AW-1 的增加呈现先升高再降低的趋势,当 AW-1 的质量分数为 0.3% (ATF-C) 时,油品可以实现最佳的抗颤性能。

在 80 ℃ 条件下,含有极压抗磨剂 AW-2 的 ATF 在经历长磨耐久试验 24 h 和 48 h 后的 μ - v 曲线如图 2d、e 所示。参考对图 2a~c 的分析可知,ATF-A'、ATF-B' 在 24 h 时的 μ - v 曲线斜率为正数,说明 ATF-A'、ATF-B' 在运行 24 h 后仍能保持良好的抗颤性,ATF-C'、ATF-D' 的 μ - v 曲线斜率均为负数,说明经过 24 h 长磨耐久试验后,油品已失去抗颤性。在 48 h 长磨耐久试验后,ATF-A' 的 μ - v 曲线斜率为正数,

此时油品仍具有抗颤性。ATF-B'、ATF-C'、ATF-D' 在 48 h 后的 μ - v 曲线斜率为负数,且出现了尖锐的黏滑峰,即此时 ATF-B'、ATF-C'、ATF-D' 均不具备抗颤性。

为了更直观地表示各个油品的抗颤性能,绘制了各油品的抗颤性情况,如表 4 所示。其中,具备抗颤性以“√”标注,不具备抗颤性以“×”标注。在 40、120 ℃ 下油品 μ - v 曲线表现出的抗颤性能与在 80 ℃ 下的规律一致,这里不再赘述。

2.2 摩擦因数-时间曲线

笔者课题组在之前的工作中^[19-20]创建了用长磨耐久实验中摩擦因数-摩擦时间曲线 (μ - t 曲线) 来判断油品抗颤性精准失效时间的方法。以 AW-1 为极压抗磨剂的试验样品 ATF-A、ATF-B、ATF-C 的 μ - t 曲线如图 3 所示。从图 3a 可以看出,ATF-A 在长磨时间 0~34.0 h 范围内,其摩擦因数 μ 较稳定,维持在

表 4 各试验油品的抗颤性情况
Tab.4 Anti-shudder performance of each test oil sample

Time/h	AW-1				AW-2			
	ATF-A (0.1%)	ATF-B (0.2%)	ATF-C (0.3%)	ATF-D (0.4%)	ATF-A' (0.03%)	ATF-B' (0.05%)	ATF-C' (0.1%)	ATF-D' (0.3%)
24	√	√	√	√	√	√	×	×
48	×	√	√	×	√	×	×	×
72	×	×	√	×	×	×	×	×

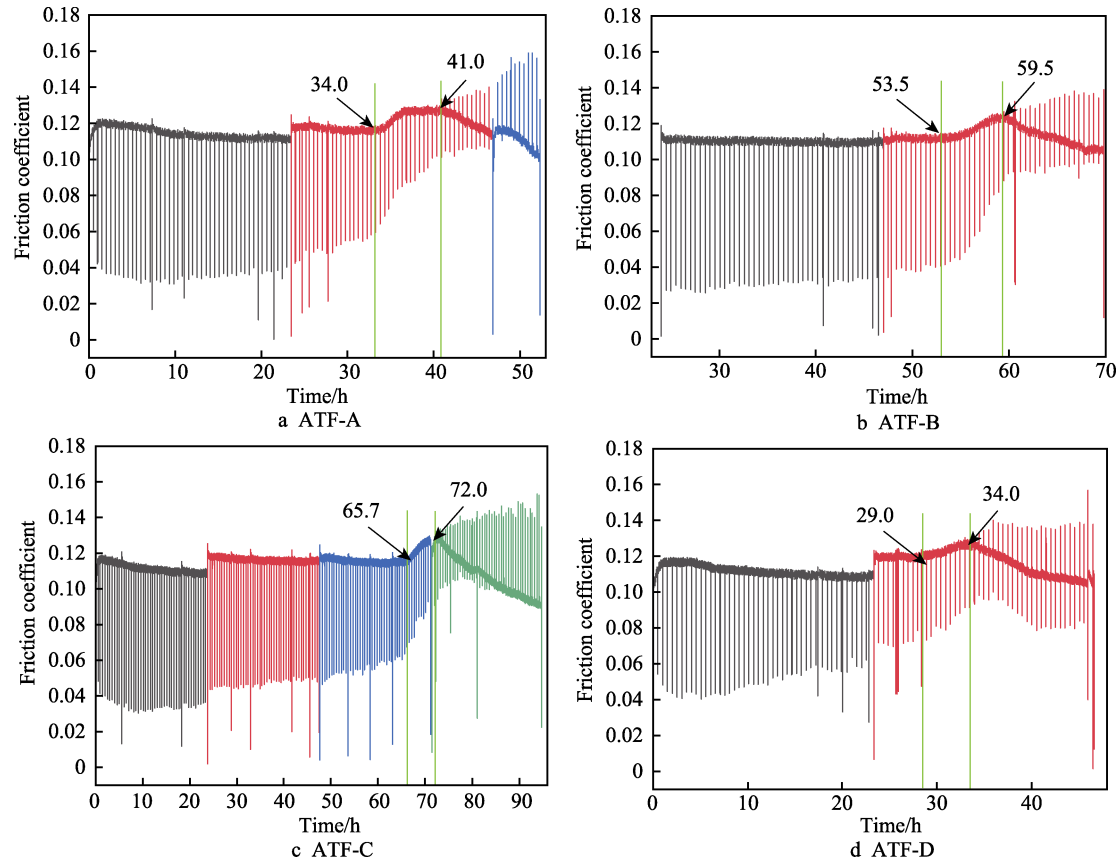


图 3 ATF-A—ATF-D 的长磨 μ - t 曲线
Fig.3 Long wear μ - t curve of ATF-A - ATF-D

0.11~0.12 之间;在 34.0~41.0 h 期间, μ 逐渐增大。在长磨时间超过 41.0 h 后, μ 开始急剧下降, 并在曲线上方出现密集的“黏滑峰毛刺”(如图 3a 中红色框所示)。这是由于长磨时间超过 41.0 h 后, 在每个试验程序周期(每周期 30 min)开始时钢片与纸片啮合瞬间, 动摩擦因数均远小于静摩擦因数, 因而出现了明显的黏滑抖动现象。在 41.0 h 时, 发生了黏滑抖动, 同时 μ 快速下降, 说明此时 ATF-A 样品不仅失去了抗颤性, 且摩擦副间靠摩擦传递扭矩的能力也开始丧失。

参照对 ATF-A 样品的分析, 得到 ATF-B 和 ATF-C 的抗颤性精准失效时间如表 5 所示。其中, ATF-B 样品耐久性测试至 53.5 h 时开始失去抗颤性, 在 59.5 h 时完全失去抗颤性; ATF-C 样品耐久性测试至 65.7 h 时开始失去抗颤性, 在 72.5 h 时完全失去抗颤性; ATF-D 样品的抗颤性失去时间明显比 ATF-A—ATF-C 样品短。说明 AW-1 的质量分数为 0.30% 时, 能促使该 ATF 配方体系实现最佳的抗颤耐久性。ATF-A—ATF-D 的抗颤性开始失效时间和完全失效时间见表 5。

为了判断含有 AW-2 的油品的抗颤性失效时间, 绘制了其长磨实验过程的 μ - t 曲线, ATF-A'—ATF-D' 的 μ - t 曲线如图 4 所示。从图 4a 可以看到, ATF-A'

在 0~67 h 时摩擦因数 μ 比较稳定, 且维持在 0.11~0.12 之间, 但是在 67~68 h 范围内摩擦因数 μ 开始随着时间的延长而下降, 表现为“黏滑峰”, 随后该阶段长磨程序结束。可见, ATF-A' 样品在 68 h 时完全失去了抗颤性。同理可以推断, ATF-B'—ATF-D' 失去抗颤性的时间分别在 35、22、20.5 h。采用 AW-2 作为极压抗磨剂的 ATF 的抗颤性开始失效时间和抗颤性完全失效时间见表 5。

表 5 各样品抗颤性开始失效和完全失效时间
Tab.5 Time of onset failure and complete failure of anti-shudder performance of each sample

	Sample	Anti-shudder onset of failure/h	Anti-shudder complete time of failure/h
AW-1	ATF-A (0.1%)	34.0	41.0
	ATF-B (0.2%)	53.5	59.5
	ATF-C (0.3%)	65.7	72.0
	ATF-D (0.4%)	29.0	34.0
AW-2	ATF-A' (0.03%)	67.0	68.0
	ATF-B' (0.05%)	34.0	35.0
	ATF-C' (0.1%)	21.0	22.0
	ATF-D' (0.3%)	19.2	20.5

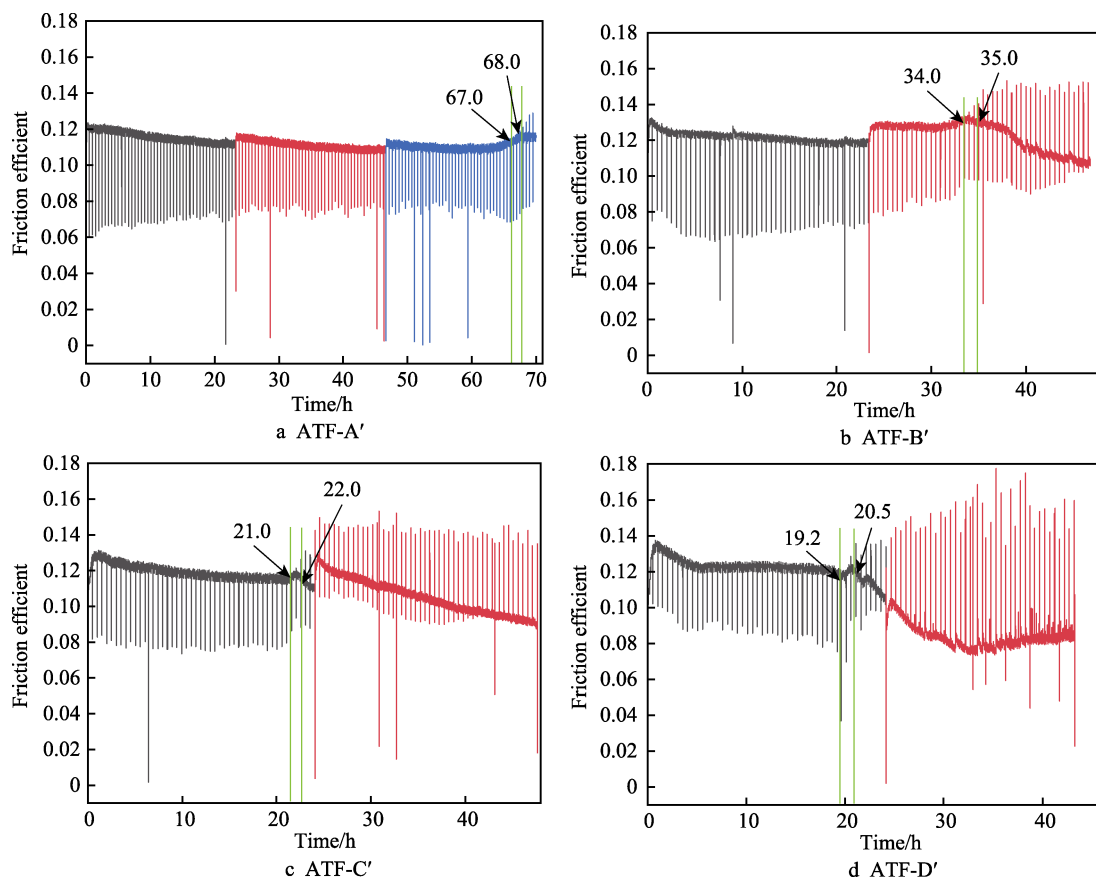


图 4 ATF-A'—ATF-D' 样品长磨耐久测试 μ - t 曲线
Fig.4 Long wear endurance test μ - t curve of ATF-A'—ATF-D' sample

2.3 扫描电镜及能谱分析

极压抗磨剂 AW-1 是一种三苯基硫代磷酸酯衍生物, 而 AW-2 是一种酸性硫代磷酸酯, 二者的硫/磷元素的原子数分数比值分别约为 1.03、2.13。根据 2.1 节的分析, 采用 AW-1 作为极压抗磨剂的 ATF (ATF-A、ATF-B、ATF-C、ATF-D) 的抗颤性失效时间随着 AW-1 添加量的增加呈现先增加后减小的趋势, 其中 ATF-C 样品的抗颤性完全失效时间最久, 达到 72 h。

整体而言, 采用 AW-2 作为极压剂的 ATF (ATF-A'—ATF-D') 的抗颤性随着 AW-2 加入量的增加呈现减小趋势, 但该组样品的抗颤性普遍不佳, 仅 ATF-A' 样品的抗颤性完全失效时间达到了 68 h。基于上述实验结果, 选取了 ATF-A—ATF-D、ATF-A'—ATF-D' 试验后的钢盘进行扫描电镜和能谱分析^[21], 结果如图 5 所示。

从扫描电镜照片中可以看出, 试验油是含有 AW-1 的 ATF 时, 钢盘摩擦表面有均匀磨痕, 整体相对平整, 钢盘表面不存在团簇状聚集的颗粒或孔洞。经过 120 h 的摩擦试验后, 钢盘表面的摩擦反应膜基本被消耗, 仅在摩擦副相互啮合的凹凸点存在少量摩擦反应膜。采用 EDS 能谱对以上各样品的反应膜进行了元素分析, 结果见表 6 所示。

根据课题组先前的研究^[22], 离合器在工作时, 含磷极压抗磨剂会与 ATF 中的含钙清净剂发生摩擦化学反应, 生成 Ca-P 反应膜, 以维持油品的抗颤性。AW-1 和 AW-2 作为硫代磷酸酯衍生物, 其分子中的硫原子提供孤对电子的能力较大, 能够先于磷元素与金属表面发生化学吸附作用^[23]。根据表 5 的数据, AW-1 中的硫元素与工件表面的铁元素优先结合, 形成了复杂的 S-Fe 薄膜^[24]。资料^[25]显示, S-Fe 薄膜的主要成分为化学吸附膜和硫化铁膜, 此外还有三硫化铁、硫酸铁、氧化铁等。硫化铁膜的摩擦因数大、熔点高, 因此硫化铁膜的耐热性好, 因此油品的抗烧结负荷高。由于硫化铁膜质脆, 因此其抗磨性较差。对于 ATF, 硫化铁膜的形成对油品抗颤性的贡献不够显著^[26]。

根据表 6 的数据, 随着 ATF 中 AW-1 添加量的增加, 反应膜中 S 元素的含量呈现增大趋势, 说明在摩擦表面 S-Fe 反应膜的量随着 AW-1 加入量的增加而增大。对于 ATF-A, 尽管 S 元素优先于 P 元素在摩擦表面形成吸附膜, 但因 AW-1 的添加量较低, S 元素与 P 元素均能够形成相应的摩擦反应膜, 这保证了 ATF 油品的抗颤性。如表 5 所示, ATF-A 油品抗颤性开始失效时间为 34.0 h, 同理 ATF-B 油品抗颤性开始失效时间为 53.5 h。随着极压抗磨剂 AW-1 加入量的提高, ATF-C 油品产生的反应膜中 P、Ca 元素含量均增加, S 元素含量稳定, S-Fe 膜、Ca-P 膜均存在于

摩擦副表面, 油品的抗颤性能相较于 ATF-A、ATF-B 也有所提升, 直到 65.7 h 时油品的抗颤性才开始下降。然而, 继续提高油品中极压抗磨剂 AW-1 的加入量, 油品的抗颤性反而急剧下降, 在 29 h 时油品开始失去抗颤性。这是由于在 ATF-D 样品中, 过量的 AW-1 中存在过量的活性硫, 硫的电负性大于磷, 在摩擦副表面优先形成了 S-Fe 反应膜。过量的 S 使得 S-Fe 反应膜在与 Ca-P 反应膜的形成中占据竞争优势, 阻碍了摩擦副表面 Ca-P 反应膜的形成。尽管在油品中提高了 AW-1 的加入量, 但其结果是在工件表面形成了过多抗磨性能差的 S-Fe 反应膜, 同时抑制了抗磨性能佳的 Ca-P 反应膜的生长, 因此 ATF-D 油品的抗颤性下滑。

采用 AW-2 作为极压抗磨剂的油品中, ATF-A' 和 ATF-B' 钢盘表面比较光滑。ATF-C'、ATF-D' 钢盘摩擦表面粗糙, 且表面存在大量的团聚颗粒或孔洞 (见图 5)。EDS 能谱分析结果显示, 随着 AW-2 添加量的增加, 钢盘表面 P、S、Ca 元素含量都呈现下降趋势, ATF-C' 样品仅在团聚颗粒处存在少量的 S-Fe 反应膜, 在 ATF-D' 摩擦副表面检测不到 S-Fe 和 Ca-P 反应膜 (表 6), 这一结果与 2.2 节的抗颤性失效时间结果对应。如表 5 所示, ATF-A'—ATF-D' 油品的抗颤性失效时间随着 AW-2 的添加量的增加依次下降, 且在 ATF-C' 后, 随着 AW-2 添加量的增加, 油品的抗颤性无明显变化。究其原因是 AW-2 的化学组成为含有羧基的酸性硫代磷酸酯 (图 1b)。当摩擦副摩擦时, 强极性的羧基优先与钢盘表面发生化学反应, 从而在摩擦表面造成显著的磨损 (图 5)。然后, AW-2 分子中的硫元素与钢盘表面发生反应, 生成了 S-Fe 膜。对于 ATF-A', 极压抗磨剂 AW-2 的加入量最低, AW-2 中的少量羧基与钢盘表面发生反应后, S 元素能够与钢盘表面继续反应生成 S-Fe 膜, 且添加剂中的 P 元素能够与硫化烷基酚钙型的清净剂发生反应, 生成抗颤性能佳的 Ca-P 反应膜, 因此 ATF-A' 的抗颤性能较好。随着 AW-2 加入量的增加, ATF 体系中羧基含量迅速增加, 酸性硫代磷酸酯与钢盘表面的 Fe 发生反应, 生成了硫代磷酸酯铁盐, 并沉积在金属表面, 形成了反应沉积膜。这层反应沉积膜抑制了 S-Fe 反应膜和 Ca-P 反应膜的生成。从表 6 可以看出, 随着 AW-2 加入量的增加, ATF-B' 钢盘表面仍存在 S-Fe 膜及抗颤性能佳的 Ca-P 膜, 但 Ca-P 膜的比例显著下降, 宏观表现为抗颤性失效时间显著下降。在 ATF-C' 钢盘表面已检测不到 Ca-P 膜, 但还存在少量 S-Fe 膜。继续增加 AW-2 的添加量, 在钢盘表面已经检测不到 S-Fe 膜和 Ca-P 膜, 油品基本失去抗颤性。另外, 羧基与钢盘表面生成的硫代磷酸酯铁盐沉积膜, 使得油品更易氧化变色, 形成了油泥、漆膜。如图 6a 所示, ATF-D' 样品在试验完毕后, 有大量漆膜附着在工件及夹具上, 难以清理。

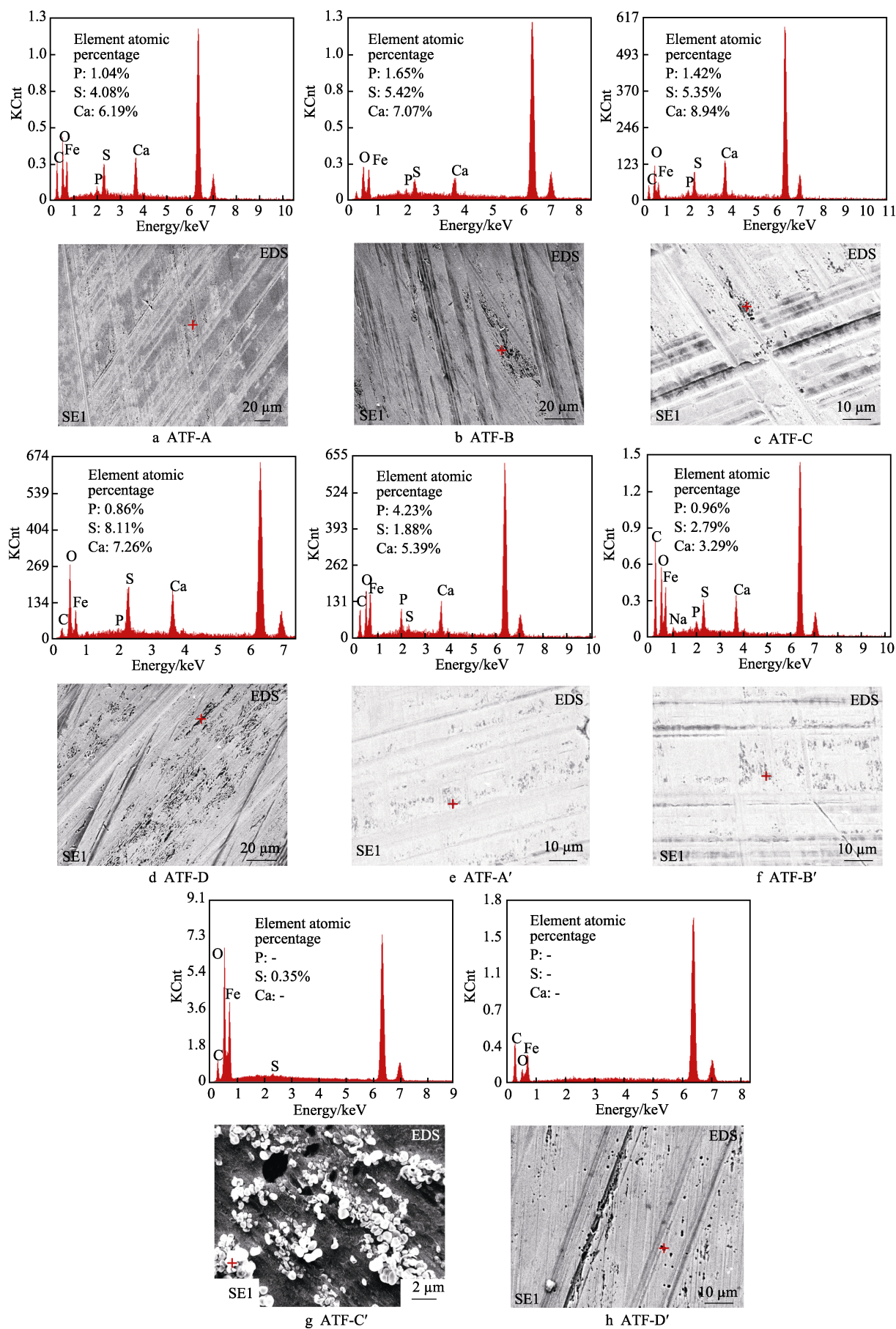


图5 ATF-A—ATF-D 和 ATF-A'—ATF-D'的能谱图及元素含量
Fig.5 Energy spectrum and element content of ATF-A - ATF-D and ATF-A' - ATF-D'

表 6 各样品表面摩擦反应膜中 P、S、Ca 元素含量
Tab.6 P, S and Ca content in friction film on the surface of each sample

Sample		Element content/%		
		P	S	Ca
AW-1	ATF-A (0.1%)	1.04	4.08	6.19
	ATF-B (0.2%)	1.65	5.42	7.07
	ATF-C (0.3%)	1.42	5.35	8.94
	ATF-D (0.4%)	0.86	8.11	7.26
AW-2	ATF-A' (0.03%)	4.23	1.88	5.39
	ATF-B' (0.05%)	0.96	2.79	3.29
	ATF-C' (0.1%)		0.35	
	ATF-D' (0.3%)			

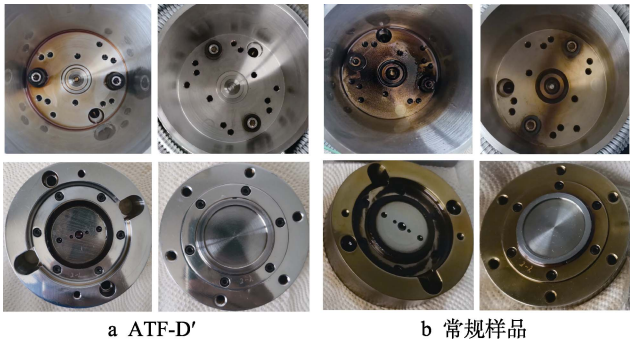


图 6 ATF-D'和常规样品试验结束后的工件外观

Fig.6 Appearance of the workpiece after ATF-D' and normal sample test: a) ATF-D'; b) normal sample

3 结论

在 ATF 中,三苯基硫代磷酸酯衍生物 AW-1 和酸性硫代磷酸酯 AW-2 均作为极压抗磨剂使用。在实际应用中,AW-1 的引入能够保持 ATF 油品的抗颤性,并长效地保证扭矩的传递,而 AW-2 对抗颤性无明显贡献。AW-1 在 ATF 中存在最优的添加量,过少的添加量不足以在摩擦副表面形成维持抗颤性的摩擦反应膜,过多的添加量则会限制能够保持抗颤性的 Ca-P 膜的生成,进而影响油品的抗颤性。在单独使用 AW-2 时,强极性的羧基优先与钢盘发生化学反应,形成了硫代磷酸酯铁盐沉积膜,大量的沉积膜会限制有益于保持抗磨性的 S-Fe 膜和保持抗颤性的 Ca-P 膜的生成。由此可见,在 ATF 配方体系中,少量的 AW-2 对 S-Fe 反应膜和 Ca-P 反应膜的抑制作用不明显,但高添加量的 AW-2 抑制了 S-Fe 反应膜和 Ca-P 反应膜的生成,导致油品的抗颤性下降,直至失去抗颤性,且有可能发生工件腐蚀、油泥沉积等危害现象。

参考文献:

[1] YANG Y B, LAM R C, FUJII T. Prediction of Torque response during the Engagement of Wet Friction Clutch[J]. SAE Technical Paper, 1998, 98: 1097.

[2] JASO M349: 2001, Road Vehicles Test Method for Anti-shudder Performance of Automatic Transmission Fluids[S].

[3] 徐晶晶, 黄东升, 赵治宇, 等. 汽车自动传动液的规格变化及市场分析[J]. 润滑油, 2016, 31(5): 6-9.

XU J J, HUANG D S, ZHAO Z Y, et al. Specification Changes and Market Analysis of Automatic Transmission Fluid[J]. Lubricating Oil, 2016, 31(5): 6-9.

[4] 杜洋, 陈云龙, 马瑞, 等. 润滑油基础油与添加剂对电动汽车传动液导电性能的影响[J]. 石油炼制与化工, 2022, 53(4): 101-107.

DU Y, CHEN Y L, MA R, et al. Influence of Lube Base Oil and Additives on Conductivity of Electric Vehicle Transmission Fluid[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2022, 53(4): 101-107.

[5] 黄江波, 刘富庆. 基于液力自动变速器的离合器闭锁控制研究[J]. 上海汽车, 2016(6): 19-21.

HUANG J B, LIU F Q. Slip Control Research Based on Auto Transmission Converter Clutch[J]. Shanghai Auto, 2016(6): 19-21.

[6] XU R G, LENG Y S. Squeezing and Stick-Slip Friction Behaviors of Lubricants in Boundary Lubrication[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2018, 115(26): 6560-6565.

[7] ZHANG J, MENG Y G. Boundary Lubrication by Adsorption Film[J]. Friction, 2015, 3(2): 115-147.

[8] INGRAM M, NOLES J, WATTS R, et al. Frictional Properties of Automatic Transmission Fluids: Part I - Measurement of Friction-Sliding Speed Behavior[J]. Tribology Transactions, 2010, 54(1): 145-153.

[9] ZHU Y X, OHTANI H, GREENFIELD M L, et al. Modification of Boundary Lubrication by Oil-Soluble Friction Modifier Additives[J]. Tribology Letters, 2003, 15(2): 127-134.

[10] LI S H, DI Z C, ZHAO Z Y, et al. Effect of Calcium Phosphate Tribofilm on Anti-Shudder Performance in ATFs[J]. Tribology International, 2018, 120: 1-8.

[11] MINAMI I, FURESAWA T, KUBO T, et al. Investigation of Tribo-Chemistry by Means of Stable Isotopic Tracers: Mechanism for Durability of Monomolecular Boundary Film[J]. Tribology International, 2008, 41(11): 1056-1062.

[12] HANNEMAN W, PORTER R. The Thermal Decomposition of Dialkyl Hosphates and O,O-Dialkyl Dithiophosphates[J]. Journal of Organic Chemistry, 1964, 29: 2996-2998.

- [13] WILLERMET P A, DAILEY D P, CARTER R O, et al. Mechanism of Formation of Antiwear Films from Zinc Dialkyldithiophosphates[J]. Tribology International, 1995, 28(3): 177-187.
- [14] DEVLIN M T, LI S T, TERSIGNI S H, et al. Fundamentals of Anti-Shudder Durability: Part II - Fluid Effects[J]. Statistical Analysis, 2003, 1: 3254.
- [15] TOHYAMA M, OHMORI T, UEDA F. Anti-Shudder Mechanism of ATF Additives at Slip-Controlled Lock-up Clutch[J]. SAE Paper, 1999, 1: 3616
- [16] KUGIMIYA T, YOSHIMURA N, MITSUI J. Tribology of Automatic Transmission Fluid[J]. Tribology Letters, 1998, 5(1): 49-56.
- [17] FARFÁN-CABRERA L I, GALLARDO-HERNÁNDEZ E A, VITE-TORRES M, et al. Frictional Behavior of a Wet Clutch Using Blends of Automatic Transmission Fluid (ATF) and Biolubricant (*Jatropha* Oil) in a Pin-on-Disk Tester[J]. Tribology Transactions, 2015, 58(5): 941-946.
- [18] THOMPSON P A, ROBBINS M O. Origin of Stick-Slip Motion in Boundary Lubrication[J]. Science, 1990, 250 (4982): 792-794.
- [19] 刘洋, 狄泽超, 张伟光. 基于小型盘盘型摩擦试验机的 ATF 油摩擦性能评定[J]. 润滑与密封, 2019, 44(9): 155-160.
- LIU Y, DI Z C, ZHANG W G. Friction Property Evaluation of ATF by WAZAU Disc-on-Disc Tribo-Test[J]. Lubrication Engineering, 2019, 44(9): 155-160.
- [20] 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 Z C, JIANG Y, ZHANG M J, 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.
- [21] 李鹏, 张东恒, 程亮, 等. 硫代磷酸酯在不同基础油中减摩抗磨性能的研究[J]. 液压气动与密封, 2015, 35(12): 30-33.
- LI P, ZHANG D H, CHENG L, et al. The Study of Thiophosphates in Different Base Oils on Its Friction-Reducing and Anti-Wear Properties[J]. Hydraulics Pneumatics & Seals, 2015, 35(12): 30-33.
- [22] DI Z C, XU J 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, 2020, 8(5): 882-892.
- [23] 张玉芳, 路民旭, 朱雅红, 等. 硫代磷酸酯缓蚀剂在金属表面成膜行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(5): 282-285.
- ZHANG Y F, LU M X, ZHU Y H, et al. A Study on the Adsorption Behavior of Thio-Phosphate Inhibitor on the Metal Surface[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(5): 282-285.
- [24] 欧风, 李晓. 应用摩擦化学的节能润滑技术[M]. 北京: 中国标准出版社, 1991: 93-95
- OU F, LI X. Energy-Saving Lubrication Technology Using Tribochemistry[M]. Beijing: Standards Press of China, 1991: 93-95.
- [25] 黄文轩. 润滑剂添加剂性质及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2012: 98-101.
- HUANG W X. Properties and Application of Lubricant Additives[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012: 98-101.
- [26] CANTER N. SPECIAL REPORT. Proper Additive Balance Needed to Meet GF-5[J]. Tribology and Lubrication Technology, 2010, 66(9): 10-18.