

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410079404.0

[51] Int. Cl.

C23C 14/06 (2006.01)

C23C 16/27 (2006.01)

F16J 1/16 (2006.01)

F02F 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100352968C

[22] 申请日 2004.5.13

[21] 申请号 200410079404.0

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 6 [33] JP [31] 162759/2003

[73] 专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 浜田孝浩 马渊丰 加纳真

三宅秀典

[56] 参考文献

DE19815989A1 1999.10.21

EP1067211A1 2001.1.10

WO9321289A1 1993.10.28

DE19704224A1 1997.8.21

WO9202602A1 1992.2.20

WO0105917A1 2001.1.25

US4974498A 1990.12.4

审查员 刘畅

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

代理人 刘新宇

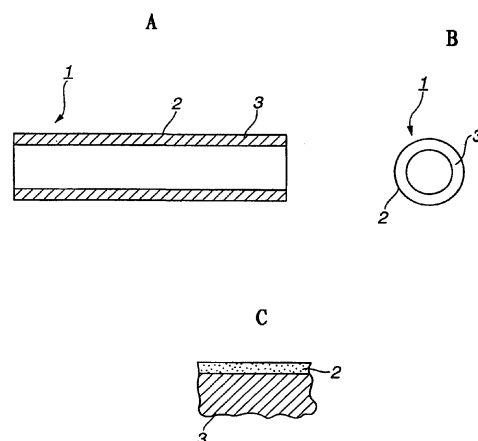
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

发动机活塞销滑动结构

[57] 摘要

一种发动机活塞销滑动结构，包括滑动接合在发动机活塞销孔凸台上的活塞销，具有销基体和形成在销基体上的硬碳涂层，以形成在销孔凸台承压面滑动的滑动面，和加入在活塞销的滑动表面和销孔凸台的承压面之间的润滑剂。硬碳涂层含有 25 原子%或更少的氢，润滑剂含有至少一种无灰脂肪酯摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂。



1. 一种发动机活塞销滑动结构, 包括:

滑动接合在发动机活塞的销孔凸台上的活塞销, 该活塞销具有销基体和形成在销基体上的硬碳涂层, 以形成在销孔凸台承压面之上可滑动的滑动表面, 硬碳涂层含有25原子%以下的氢; 和

加入在活塞销的滑动表面和销孔凸台的承压面之间的润滑剂, 该润滑剂含有无灰脂肪酯摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂的至少一种。

2. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中硬碳涂层含有5原子%以下的氢。

3. 根据权利要求2的发动机活塞销滑动结构, 其中硬碳涂层含有0.5原子%以下的氢。

4. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中所述的无灰脂肪酯摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂的至少一种具有 C_6-C_{30} 烃基, 基于润滑剂的总质量, 其含量为0.05-3.0质量%。

5. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中润滑剂进一步含有聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物。

6. 根据权利要求5的发动机活塞销滑动结构, 其中聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物基于润滑剂的总质量含量为0.1-15质量%。

7. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中基于润滑剂的总质量以磷元素计算, 润滑剂进一步含有0.1 %以下的二硫代磷酸锌。

8. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中硬碳涂层是通过电弧离子电镀形成的类金刚石碳涂层。

9. 根据权利要求1的发动机活塞销滑动结构, 其中销基体具有0.03 μm 或更低的表面粗糙度 Ra。

10. 一种滑动接合在发动机活塞的销孔凸台上的活塞销, 其具有加入在活塞销和销孔凸台之间的润滑剂, 该润滑剂含有无灰脂肪酸摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂的至少一种, 活塞销包括:

销基体; 和

形成在销基体上的硬碳涂层以形成通过润滑剂在销孔凸台的承压面上可滑

动的滑动表面，硬碳涂层含有25原子%以下的氢。

11. 根据权利要求10的活塞销，其中硬碳涂层含有5原子%以下的氢。

12. 根据权利要求11的活塞销，其中硬碳涂层含有0.5原子%以下的氢。

13. 根据权利要求10的活塞销，其中硬碳涂层是通过电弧离子电镀形成的类金刚石碳涂层。

14. 根据权利要求10的活塞销，其中销基体具有 $0.03\text{ }\mu\text{m}$ 或更低的表面粗糙度 Ra。

发动机活塞销滑动结构

技术领域

本发明涉及一种用于提供具有低摩擦特性和耐用性的发动机活塞销的技术。

背景技术

人们正在面临全球环境问题，如全球变暖和臭氧层破坏。全球变暖主要是由二氧化碳的排放引起的，因此减少二氧化碳的排放（特别地，制定二氧化碳排放标准）已经成为各个国家非常关心的问题。

本文中，对于二氧化碳排放控制的一个挑战是提高车用燃料效率。车用发动机中活塞销与活塞销孔凸台之间的滑动摩擦是发动机机械损耗的主要部分。这样，减少活塞销与活塞销孔凸台之间的摩擦以达到车用燃料效率的直接改善，这是很重要的。

有很多有效的方式能够减少活塞销与活塞销孔凸台(pin boss)之间的摩擦：一种方法是防止活塞销咬合，另一种方法是减轻活塞销的重量同时防止活塞销磨损。例如，日本延迟公开专利申请 No.7-286696建议用高硬度金属涂层覆盖活塞销，这样活塞销变得更抗咬合。此外，日本延迟公开专利申请 No.8-061499建议用陶瓷材料构成活塞销，这样活塞销质量轻并耐磨损。

发明概述

然而，这些建议已经证明不能产生所期望的显著的摩擦减小效果。

因此本发明的一个目的是提供一种高抗咬合性的发动机活塞销，以达到显著的较小摩擦效果。

作为广泛研究的结果，本发明人已经发现：在含有特定无灰摩擦改性剂或改性剂的润滑剂存在下，硬碳涂覆的发动机活塞销显示出优秀的低摩擦特性。本发明基于上述发现完成。

根据本发明的第一个方面，提供了一种发动机活塞销滑动结构，包括：一种与发动机活塞销孔凸台滑动接合的活塞销，该活塞销具有销基体(pin base)和形成在销基体上的硬碳涂层，以限定在活塞销孔凸台承压面之上可滑动的滑动面，硬碳涂层含有25原子%以下的氢；润滑剂加入在活塞销的滑动面和活塞

销孔凸台的承压面之间，润滑剂含有至少一种无灰脂肪酯摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂。

根据本发明的第二个方面，提供了一种滑动接合在发动机活塞的活塞销孔凸台上的活塞销，其具有加入在活塞销和活塞销孔凸台之间的润滑剂，润滑剂含有至少一种无灰脂肪酸摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂，活塞销包括：销基体；形成在销基体上的硬碳涂层以限定通过润滑剂在活塞销孔凸台的承压面之上可滑动的滑动表面，硬碳涂层含有25原子%以下的氢。

本发明的其它目标和特点将通过随后的描述理解。

附图简述

图1A 是根据本发明一个例举性实施方式的活塞销的剖视图。

图1B 是根据本发明一个例举性实施方式的活塞销的端视图。

图1C 是根据本发明一个例举性实施方式的活塞销一部分的放大剖视图。

实施方式描述

本发明将详述如下。在下面描述中，除非另有特别说明，所有的百分数(%)都是质量百分数。

根据本发明的一个例举性实施方式，提供了一种用于车用发动机的活塞销滑动结构，包括滑动接合在发动机活塞销孔凸台（没有显示）上的活塞销1和加入在活塞销和销孔凸台之间的润滑剂。

活塞销1具有用钢或铝材料制造的筒形销基体3和形成在销基体3上的硬碳涂层2，如图1A、1B和1C所示，这样限定了在活塞销孔凸台承压面之上可滑动的滑动面。

硬碳涂层2可以通过各种物理气相沉积（PVD）方法形成，并且有利的是通过电弧离子电镀形成的类金刚石碳涂层（DLC）。DLC涂层是无定形碳涂层，如不含氢的无定形碳（a-C）、含氢无定形碳（a-C:H）和含金属的碳或含有金属元素如钛（Ti）或钼（Mo）的金属碳化物（MeC）。为了达到较大的减小摩擦效果，有利的是减少 DLC 涂层中氢的含量。DLC 涂层中氢的含量优选为25原子%以下，更优选为5原子%以下，尤其优选为0.5原子%以下。特别地，适合使用不含氢的无定形碳涂层。

另外，由硬碳涂层 2 定义的活塞销 1 的滑动表面反映了销基体3的表面粗糙度。当销基体 3 的算术平均表面粗糙度 Ra 超过0.3 μm 时，由于增加了硬碳

涂层 2 的表面粗糙峰与其相对物（即销孔凸台）的局部接触，硬碳涂层2易于破裂。这样优选控制被硬碳涂层2覆盖的销基体3的表面粗糙度 Ra 为 $0.03\ \mu\text{m}$ 或更低。

另一方面，润滑剂包括基油和至少一种无灰脂肪酯摩擦改性剂和无灰脂族胺摩擦改性剂，以润滑活塞销1的滑动表面和销孔凸台的承压面，这样活塞销的滑动面通过润滑剂与销孔凸台的承压面形成滑动接触。

基油没有特别限制，可以选自于任何通常使用的润滑剂化合物，例如矿物油、合成油和脂肪。

矿物油的特定例子包括正构链烷烃和石蜡或环烷油，其分别通过常压或减压蒸馏从石油中提取润滑剂馏分来制备，然后用至少一种下面处理的方法纯化得到的润滑剂馏分：溶剂脱沥青、溶剂萃取、加氢裂化、溶剂脱蜡、加氢精制、蜡异构化、硫酸（sulfuric acid）处理和粘土精制。尽管溶剂精制或加氢精制的矿物油经常用作基油，更有利地使用通过气体到液体（GTL）蜡异构化或通过深度氢化裂化以减少油中的芳烃含量而制备的矿物油。

合成油的具体例子包括：聚- α -烯烃（PAO），例如1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物和乙烯-丙烯低聚物，及其氢化产物；异丁烯低聚物及其氢化产物；异链烷烃；烷基苯；烷基萘；二酯，如戊二酸双十三烷基酯、己二酸二辛酯、己二酸二异癸酯、己二酸双十三烷基酯和癸二酸二辛酯；多元醇酯，例如三羟甲基丙烷酯（如三羟甲基丙烷辛酸酯、三羟甲基丙烷壬酸酯和三羟甲基丙烷异硬脂酸酯）和季戊四醇酯（如季戊四醇-2-乙基己酸酯和季戊四醇壬酸酯）；聚氧化亚烷基二醇；二烷基二苯醚和聚苯醚。这些合成油化合物中，优选聚- α -烯烃，例如1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物及其氢化产物。

上述基油化合物可以单独使用或混合使用。在使用两种或更多上述基油化合物的混合物作为基油时，对于基油化合物的混合比例没有特别限制。

基油中硫含量没有特别限制，并基于基油的总重量，优选0.2%以下，更优选0.1%以下，尤其优选0.05%或更低。由于加氢精制的矿物油和合成油分别具有不高于0.005%的硫含量，或基本上为零（低于检测极限如5ppm），所以希望使用加氢精制的矿物油或合成油。

基油中的芳烃含量没有特别限制。此处，芳烃含量根据 ASTM D2549（美国试验与材料协会 D2549）中限定的芳烃馏分的量确定。为了使润滑剂在整个

期间保持低的摩擦特性，基于基油的总重量，基油中芳烃含量优选15%以下，更优选10%以下，尤其优选5%以下。当基油中芳烃的含量高于15%时，润滑剂在氧化稳定性不利地降低。

基油的运动粘度没有特别限制。基油的运动粘度在100℃测量，优选2mm²/s或更高，更优选3mm²/s。同时，基油的运动粘度在100℃测量，优选20mm²/s或更低，更优选10mm²/s或更低，尤其优选8mm²/s或更低。当基油的运动粘度在100℃低于2mm²/s时，可能润滑剂难以提供足够的耐磨性并产生相当多的蒸发损失。当基油的运动粘度在100℃高于20mm²/s时，可能润滑剂难以提供低的摩擦特性并降低低温性能。当混合使用两种或两种以上的上述基油化合物时，不必限制每种基油化合物的运动粘度在指定范围内，只要基油化合物的混合物的运动粘度在100℃时在指定范围内就可以。

基油的粘度指数没有特别限制，为了使润滑剂达到提高油耗性能和低温粘度特性，优选80或更高，更优选100或更高，最优选120或更高。

作为脂肪酯摩擦改性剂和脂族胺摩擦改性剂，优选使用分别具有 C₆-C₃₀直链或支链烃链、优选具有 C₈-C₂₄直链或支链烃链、更优选具有 C₁₀-C₂₀直链或支链烃链的脂肪酸酯和脂族胺。当摩擦改性剂的烃链中碳原子数不在6-30的范围内时，可能出现不能产生预期的摩擦降低效果的情况。C₆-C₃₀直链或支链烃链的具体例子包括：烷基，例如己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、二十六烷基、二十七烷基、二十八烷基、二十九烷基和三十烷基；以及烯基，例如己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基、二十四碳烯基、二十五碳烯基、二十六碳烯基、二十七碳烯基、二十八碳烯基、二十九碳烯基和三十碳烯基。上述烷基和烯基包括所有可能的异构体。

作为脂肪酸酯的例子包括具有上述烃基的脂肪酸和单官能脂族醇或脂族多元醇的酯。这种脂肪酸酯的具体例子包括甘油单油酸酯 (glycerol monolate)、甘油二油酸酯 (diolate)、脱水山梨糖醇单油酸酯、脱水山梨糖醇二油酸酯。

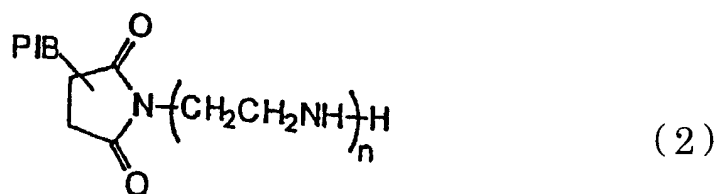
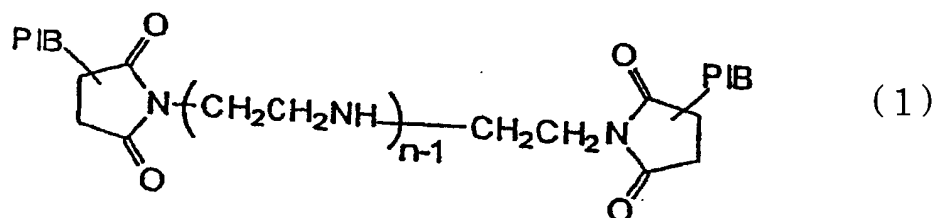
作为脂族胺的例子包括脂族单胺及其与环氧烷的加合物、脂族多胺、咪唑

啉和具有上述烃基的衍生物。这种脂族的特定的例子包括脂族胺化合物,例如月桂胺、月桂基二乙胺、月桂基二乙醇胺、十二烷基二丙醇胺、棕榈基胺、硬脂胺、硬脂基四亚乙基五胺、油基胺、油基亚丙基二胺、油基二乙醇胺和N-羟基乙基油基咪唑炔(imidazolyne);上述脂族胺化合物的环氧烷加合物,例如N,N-二聚氧化烯基-N-烷基或烯基(C_6-C_{28})胺;通过上述脂族胺化合物与 C_2-C_{30} 单羧酸(例如脂肪酸)或 C_2-C_{30} 多羧酸(例如草酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸和苯均四酸)反应以中和或酰胺化全部或部分剩余氨基和/或亚氨基而制备的酸改性化合物。尤其优选使用N,N-二聚氧乙烯-N-油基胺。

加入到润滑剂中的脂肪酸酯摩擦改性剂和/或脂族胺摩擦改性剂的量没有特别限制,并基于润滑剂的总重量优选0.05-3.0%,更优选0.1-2.0% 最优选0.5-1.4%。当润滑剂中的脂肪酸酯摩擦改性剂和/或脂族胺摩擦改性剂的量少于0.05%时,可能不能达到明显的摩擦降低效果。当润滑剂中的脂肪酸酯摩擦改性剂和/或脂族胺摩擦改性剂的量大于3.0%时,可能摩擦改性剂在基油中的溶解度变得太低以至于润滑剂产生沉淀而使储存稳定性降低。

润滑剂优选包括聚丁烯基琥珀酰亚胺及其衍生物作为无灰分散剂。

作为聚丁烯基琥珀酰亚胺,其可以使用如下面通式(1)和(2)表示的化合物。



在式(1)和(2)中, PIB表示来自于具有数均分子量900-3500 优选1000-2000的聚丁烯的聚丁烯基,其可以在氟化硼催化剂或氯化铝催化剂的存在下通过高纯异丁烯或1-丁烯和异丁烯的混合物聚合制备。当聚丁烯的数均分子量小于900时,可能不能提供足够的清净效果。当聚丁烯的数均分子量大于3500时,聚丁

烯基琥珀酰亚胺低温流动性会降低。在用于生产聚丁烯基琥珀酰亚胺之前，聚丁烯可以被纯化，纯化是通过以任何合适的处理（例如吸附过程或清洗过程）除去剩余的产生于聚丁烯制备催化剂的痕量氟和氯，通过这种方法将聚丁烯中剩余的氟和氯的量控制在50ppm 以下，有利的在10ppm 以下，更有利的在1ppm 以下。

此外，考虑到清净效果，在通式（1）和（2）中 n 表示1-5的整数，优选2-4。

聚丁烯基琥珀酰亚胺的生产方法没有特别限制。例如，聚丁烯基琥珀酰亚胺可以通过使聚丁烯的氯化物，或聚丁烯与马来酸酐在100-200℃下反应得到聚丁烯基琥珀酸酯，其中聚丁烯中剩余的氟和氯已经被充分除去，然后使如此得到的聚丁烯基琥珀酸酯与多胺（如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺或五亚乙基六胺）反应。

作为聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物，可以使用通过式（1）或（2）的聚丁烯基琥珀酰亚胺与硼化合物或含氧有机化合物反应得到的硼或酸改性的化合物，以中和或酰胺化全部或部分剩余的氨基和酰亚胺基。其中优选使用含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺，尤其是含硼双（聚丁烯基）琥珀酰亚胺。其中在含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺化合物中氮和硼的质量含量比例（B/N）通常是0.1-3，优选0.2-1。

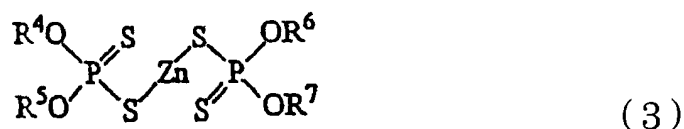
用于制备上述聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的硼化合物可以是硼酸、硼酸盐或硼酸酯。硼酸的具体例子包括原硼酸、偏硼酸和四硼酸。硼酸盐的特定例子包括：铵盐，例如硼酸铵类，如偏硼酸铵、四硼酸铵、五硼酸铵和八硼酸铵。硼酸酯的具体例子包括：硼酸和烷醇（优选 C_1-C_6 烷醇）的酯，例如硼酸单甲酯、硼酸二甲酯、硼酸三甲酯、硼酸单乙酯、硼酸二乙酯、硼酸三乙酯、硼酸单丙酯、硼酸二丙酯、硼酸三丙酯、硼酸单丁酯、硼酸二丁酯和硼酸三丁酯。

用于制备上述聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的含氧有机化合物可以是任何 C_1-C_{30} 的一元羧酸，例如甲酸、乙酸、乙醇酸、丙酸、乳酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸、油酸、十九烷酸和二十烷酸； C_2-C_{30} 多元羧酸，例如乙二酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸和苯均四酸，及其酸酐和酯； C_2-C_6 环氧烷；以及羟基（聚）氧化烯碳酸酯。

加入到润滑剂中的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物的量没有特别限制，

并且基于润滑剂的总重量优选0.1-15%，更优选1.0-12%。当加入到润滑剂中的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物的量低于0.1%时，可能不能达到足够的清净效果。当加入到润滑剂中的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物的量高于15%时，润滑剂破乳能力将降低。另外，还可能不能达到与添加的聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物的量相称的清净效果。

另外，润滑剂中优选包括作为抗氧化和耐磨损剂的如下通式(3)表示的二硫代磷酸锌。



在通式(3)中，R⁴、R⁵、R⁶和R⁷分别代表C₁-C₂₄烃基。C₁-C₂₄烃基优选C₁-C₂₄直链或支链烷基、C₃-C₂₄直链或支链烯基、C₅-C₁₃环烷基或直链或支链烷基环烷基、C₆-C₁₈芳基或直链或支链烷基芳基，或C₇-C₁₉芳基烷基。上述烷基或烯基可以是伯、仲或叔类。R⁴、R⁵、R⁶和R⁷的特定的例子包括烷基，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基和二十四烷基；烯基，例如丙烯基、异丙烯基、丁烯基、丁二烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基、十一碳烯基、十二碳烯基、十三碳烯基、十四碳烯基、十五碳烯基、十六碳烯基、十七碳烯基、十八碳烯基(油基)、十九碳烯基、二十碳烯基、二十一碳烯基、二十二碳烯基、二十三碳烯基和二十四碳烯基；环烷基，例如环戊基、环己基和环庚基；烷基环烷基，例如甲基环戊基、二甲基环戊基、乙基环戊基、丙基环戊基、乙基甲基环戊基、三甲基环戊基、二乙基环戊基、乙基二甲基环戊基、丙基甲基环戊基、丙基乙基环戊基、二丙基环戊基、丙基乙基甲基环戊基、甲基环己基、二甲基环己基、乙基环己基、丙基环己基、乙基甲基环己基、三甲基环己基、二乙基环己基、乙基二甲基环己基、丙基甲基环己基、丙基乙基环己基、二丙基环己基、丙基乙基甲基环己基、甲基环庚基、二甲基环庚基、乙基环庚基、丙基环庚基、乙基甲基环庚基、三甲基环庚基、二乙基环庚基、乙基二甲基环庚基、丙基甲基环庚基、丙基乙基环

庚基、二-丙基环庚基和丙基乙基甲基环庚基；芳基，例如苯基和萘基；烷基芳基，例如甲苯基、二甲苯基、乙基苯基、丙基苯基、乙基甲基苯基、三甲基苯基、丁基苯基、丙基甲基苯基、二乙基苯基、乙基二甲基苯基、四甲基苯基、戊基苯基、己基苯基、庚基苯基、辛基苯基、壬基苯基、癸基苯基、十一烷基苯基和十二烷基苯基；以及芳基烷基，例如苄基、甲基苄基、二甲基苄基、苯乙基、甲基苯乙基和二甲基苯乙基。上述烃基包括所有可能的异构体。其中，优选 C_1-C_{18} 直链或支链烷基、 C_6-C_{18} 芳基或直链或支链烷基芳基。

二硫代磷酸锌的例子包括二异丙基二硫代磷酸锌、二异丁基二硫代磷酸锌、二仲丁基二硫代磷酸锌、二仲戊基二硫代磷酸锌、二正己基二硫代磷酸锌、二仲己基二硫代磷酸锌、二辛基二硫代磷酸锌、二-2-乙基己基二硫代磷酸锌、二正癸基二硫代磷酸锌、二正十二烷基二硫代磷酸锌和二异十三烷基二硫代磷酸锌。

润滑剂中加入的二硫代磷酸锌的量没有特别限制。为了达到较大的摩擦减少效果，基于润滑剂的总重量以磷元素计，二硫代磷酸锌优选以0.1%以下的量存在，更优选以0.06%以下的量存在，最优选以最少量存在。当润滑剂中加入的二硫代磷酸锌的量超过0.1%时，可能会抑制无灰脂肪酯摩擦改性剂和/或无灰脂族胺摩擦改性剂的作用。

二硫代磷酸锌的制备方法没有特别限制，并且二硫代磷酸锌可以通过任何已知方法制备。例如，二硫代磷酸锌可以通过具有上述 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 烃基的醇或酚与五硫化磷 (phosphorous pentasulfide) 反应形成二硫代磷酸，然后用氧化锌中和如此得到的二硫代磷酸来制备。应当注意，根据用作二硫代磷酸锌制备的原材料的醇或酚，二硫代磷酸锌的分子结构不同。

上述二硫代磷酸锌可以单独使用，也可以以其两种或更多种的混合物的形式使用。在上述二硫代磷酸锌两种或更多种以混合物形式使用时，对二硫代磷酸锌的混合比例没有特别限制。

润滑剂可以进一步包括任何其它一种或多种添加剂，例如金属清净剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂、除了上述脂肪酯摩擦改性剂和脂族胺摩擦改性剂之外的摩擦改性剂、除了上述聚丁烯基琥珀酰亚胺及其衍生物之外的无灰分散剂、耐磨损剂或特压剂、防锈剂、非离子型表面活性剂、破乳剂、金属减活剂和/或消泡剂，以符合润滑剂所需的性能。

金属清洁剂可以选自任何通常用于发动机润滑剂的金属清净剂化合物。金属清净剂具体例子包括碱金属例如钠(Na)盐和钾(K)或碱土金属如钙(Ca)和镁(Mg)的磺酸盐、石炭酸盐和水杨酸盐;及其两种或多种的混合物。其中,磺酸钠和磺酸钙、石炭酸钠和石炭酸钙以及水杨酸钠和水杨酸钙适合使用。金属清净剂的总碱值和量根据所需要的润滑剂的性能确定。金属清净剂的总碱值,根据按 ISO 3771 的高氯酸方法测定,通常是0-500mgKOH/g,优选150-400mgKOH/g。基于润滑剂的总质量,金属清净剂的量通常是0.1-10%。

抗氧化剂可以选自任何通常用于发动机润滑剂的抗氧化剂化合物。抗氧化剂特定的例子包括酚类抗氧化剂,例如4,4'-亚甲基双(2,6-二叔丁基-苯酚)和十八烷基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯;氨基抗氧化剂,例如苯基- α -萘胺、烷基苯基- α -萘胺和烷基二苯基胺;及其两种或多种的混合物。基于润滑剂的总重量,抗氧化剂的量通常是0.01-5%。

作为粘度指数改进剂,其可以使用:非分散型聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂,例如一种或多种甲基丙烯酸酯的共聚物和其氢化产物;分散型聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂,例如甲基丙烯酸酯的共聚物,此外包括氮化合物;以及其它粘度指数改进剂,例如乙烯和 α -烯烃(如丙烯、1-丁烯和1-戊烯)的共聚物及其氢化产物、聚异丁烯及其氢化产物、苯乙烯-二烯氢化共聚物、苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物和聚烷基苯乙烯。粘度指数改进剂的分子量需要考虑到剪切稳定性而选择。例如粘度指数改进剂的数均分子量,对于分散或非分散型聚甲基丙烯酸酯,有利的是5,000-1,000,000,更有利地是100,000-800,000;对于聚异丁烯或其氢化产物,有利的是800-5,000;对于乙烯/ α -烯烃共聚物或其氢化产物有利的是800-300,000的范围,更有利的是10,000-200,000的范围。上述粘度指数改进剂可以单独使用,也可以以其两种或多种的混合物的形式使用。基于润滑剂的总质量,粘度指数改进剂的量通常是0.1-40.0%。

除了上述脂肪酯摩擦改性剂和脂族胺摩擦改性剂外,摩擦改性剂也可以是任何无灰摩擦改性剂,例如硼酸酯、高级醇和脂族醚,以及金属摩擦改性剂,例如二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼和二硫化钼。

除了上述聚丁烯基琥珀酰亚胺及其衍生物外,无灰分散剂也可以是任何聚丁烯基胺和聚丁烯基胺,每个都具有聚丁烯基,其数均分子量是900-3,500,具有数均分子量小于900的聚丁烯基的聚丁烯基琥珀酰亚胺和其衍生物。

作为耐磨损剂或特压剂，其可以使用：二硫化物、硫化脂肪、烯烃硫化物、具有1-3个 C_2-C_{20} 烃基的磷酸酯、硫代磷酸酯、亚磷酸酯、硫代亚磷酸酯及这些酯的胺盐。

作为防锈剂，其可以使用：烷基苯磺酸盐、二壬基萘磺酸盐、烯基琥珀酸的酯和多元醇的酯。

作为非离子表面活性剂和破乳剂，其可以使用：非离子聚亚烷基二醇表面活性剂，例如聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚和聚氧乙烯烷基萘基醚。作为金属钝化剂的例子可以是咪唑啉、嘧啶衍生物、噻唑和苯并三唑。

作为消泡剂的例子可以是硅氧烷、氟硅氧烷和氟代烷基醚。

除了脂肪酯和脂族胺摩擦改性剂外的每种摩擦改性剂、除了聚丁烯基琥珀酰亚胺及其衍生物之外的无灰分散剂、耐磨损剂或特压剂、防锈剂和破乳剂基于润滑剂的总重量通常以0.01-5%的量存在，金属减活剂基于润滑剂的总重量通常以0.005-1%的量存在，消泡剂基于润滑剂的总重量通常以0.0005-1%的量存在，

本发明将参考以下实施例详细说明。然而，应当指出下面实施例仅仅是对本发明的说明而不应当视为对本发明的限制。

实施例

活塞销通过从 SCr 钢材料切削圆柱形销基体而制造（符合 JIS G4052（日本工业标准 G4052）），然后，通过电弧离子电镀在活塞销上形成 DLC 涂层。活塞销直径为18mm，长22mm，并且 DLC 涂层具有氢含量0.5原子%以下，努氏硬度 Hk 为2170kg/mm²，表面粗糙度 Ry 为0.03 μm，厚度为0.5 μm。当使用润滑剂 A 润滑时，如此得到的活塞销然后进行随后的摩擦/磨耗测试。润滑剂 A 的化学组成如表1所示。

对比实施例1

采用实施例中相同的方法生产活塞销。然后使用润滑剂 B 润滑时，生产的活塞销进行随后的摩擦/磨耗测试。润滑剂 B 的化学组成如表1所示。

对比实施例2

除了没有在活塞销上形成 DLC 涂层外，采用实施例中相同的方法生产活塞销。使用润滑剂 B 润滑时，对此活塞销进行随后的摩擦/磨耗测试。

对比实施例3

除了在活塞销上形成具有氢含量2原子%或更高的 DLC 涂层外，采用实施例中相同的方法生产活塞销。使用润滑剂 B 润滑时，对此活塞销进行随后的摩擦/磨损测试。

性能评价

在以下条件下使用 SRV (Schwingungs Reibung und Verschleiss, 振动摩擦磨损) 测试器进行摩擦/磨损测试，由此测得了实施例和对比实施例1-3中每个活塞销的摩擦系数和最大无咬合负荷。测试结果如表2所示。

[测试条件]

相对物:铝合金材料制成的圆盘: AC8A (一类铝合金铸件, 符合 JIS H5202 (日本工业标准 H5202)) 并且
直径为24mm,
厚度为7mm

频率:50赫兹

温度:25℃

负载方式:阶跃式加载(以130N/min 增加施加的负载直到活塞销咬合)

冲程1 mm

表1

组成 (质量%)	润滑剂 A	润滑剂 B
基油 (PAO)	87	100
脂肪酯摩擦改性剂 (单油酸甘油酯 (glycerol monolate))	1.0	-
脂族胺摩擦改性剂 (N,N-二聚氧乙烯-N-油基胺)	-	-
无灰分散剂 (聚丁烯基琥珀酰亚胺)	5.0	-
其它添加剂 (包括抗氧剂和防锈剂)	7.0	-

注：润滑剂中各组分的量是相对于润滑剂的总质量指出的。

表2

	摩擦系数	最大无咬合负荷 (N)
实施例	0.07	1850
对比实施例1	0.1	1100
对比实施例2	0.19	610
对比实施例3	0.14	920

根据表2, 与对比实施1、2和3中的活塞销相比, 实施例中的活塞销显然具有更低的摩擦系数和更大的最大无咬合负荷。因此实施例中的活塞销具有优越的低摩擦特性和更高的抗咬合性。

如上所述, 使用根据本发明的特定润滑剂, 可以提供一种具有高度抗咬合性的硬碳涂敷的活塞销, 以得到较大的摩擦降低效果。

日本专利申请 No.2003-162759(2003年6月6日提出申请)的全部内容引用于此作为参考。

尽管本发明已经公开了特定的实施方案以供参考, 本发明并不仅仅限于上述实施方案。本领域技术人员可以依据上述教导对上述实施方案进行不同的改进和变化。本发明的范围依据前叙权利要求进行限定。

图1A

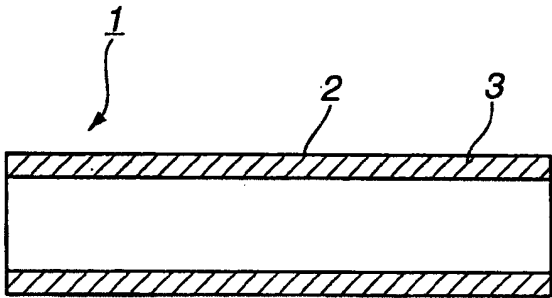


图1B

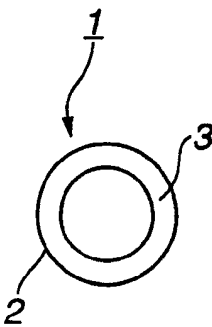


图1C

