

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

F16C 7/02 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410056592.5

[45] 授权公告日 2007 年 7 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1327141C

[22] 申请日 2004.8.11

CN1269875A 2000.10.11

[21] 申请号 200410056592.5

DE19844991A1 2000.3.2

[30] 优先权

JP2002-012884A 2002.1.15

[32] 2003.8.13 [33] JP [31] 2003-207494

金刚石薄膜的制备及其性能研究概述 陈

[32] 2003.8.21 [33] JP [31] 2003-208286

家庆,蔡镜仑,石油大学学报,第 20 期 1996

[73] 专利权人 日产自动车株式会社

类金刚石膜 (DLC) 及其应用 杨雨时等,

地址 日本神奈川县

宇航材料工艺,第 1 期 1996

[72] 发明人 西村公男 马渕丰 村田贵志

无氢类金刚石碳膜的研究进展 任妮, 马

平田琢哉 加纳真 浜田孝浩

占吉, 高欣, 真空科学与技术, 第 23 卷第 3 期

山口雅史

2003

[56] 参考文献

审查员 安 辉

WO01-18411A1 2001.3.15

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所

JP2003-214444A 2003.7.30

代理人 刘新宇

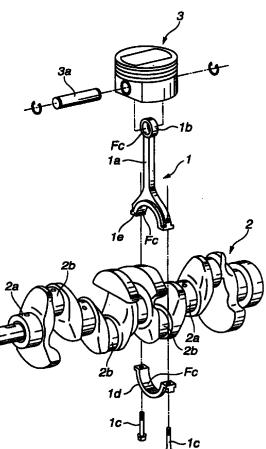
US6272971B1 2001.8.14

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

JP2003-193084A 2003.7.9

[54] 发明名称

连接活塞和曲轴的部件



[57] 摘要

提供一种在内燃机中连接活塞和曲轴的构件，包括：装配到所述活塞内的活塞销，与所述曲轴成一体的曲轴销；和具有与所述活塞销的外部圆柱状部分滑动啮合的活塞销轴承部分和与所述曲轴销的外部圆柱状部分滑动啮合的曲轴销轴承部分的连杆。所述连杆的所述活塞销轴承部分和所述活塞销的外部圆柱状部分中的至少一个以及所述连杆的曲轴销轴承部分和所述曲轴销的外部圆柱状部分中的至少一个均具有在其上形成的氢含量为 20 原子% 或更低的硬碳涂层。

1. 一种在内燃机中连接活塞和曲轴的部件，包括：

装配到活塞内的活塞销；

与所述曲轴成一体的曲轴销； 和

连杆，所述连杆具有与所述活塞销的外部圆柱状部分滑动配合的活塞销轴承部分和与所述曲轴销的外部圆柱状部分滑动配合的曲轴销轴承部分，

其中所述连杆的活塞销轴承部分和所述活塞销的外部圆柱状部分中的至少一个以及所述连杆的曲轴销轴承部分和所述曲轴销的外部圆柱状部分中的至少一个具有在其上形成的氢含量为 20 原子% 或更低的硬碳涂层，

还包括：供应到所述活塞销和所述连杆之间的滑动界面以及所述曲轴销和所述连杆之间的滑动界面的润滑油，其中所述润滑油含有至少一种选自无灰脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰脂族胺摩擦改进剂的摩擦改进剂。

2. 权利要求 1 的部件，其中所述硬碳涂层的氢含量为 10 原子% 或更低。

3. 权利要求 2 的部件，其中所述硬碳涂层的氢含量为 5 原子% 或更低。

4. 权利要求 3 的部件，其中所述硬碳涂层的氢含量为 1 原子% 或更低。

5. 权利要求 1 的部件，其中所述连杆由铝合金材料制成。

6. 权利要求 1 的部件，其中所述至少一种摩擦改进剂含有 C₆-C₃₀ 烷基，并且其含量基于所述润滑油的总质量为 0.05-3.0 质量%。

7. 权利要求 1 的部件，其中所述润滑油含有聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物。

8. 权利要求 7 的部件，其中所述聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物的含量基于所述润滑油的总质量为 0.1-15 质量%。

9. 权利要求 1 的部件，其中所述润滑油含有基于所述润滑油的总质量以磷元素计为 0.1 质量%或更低的二硫代磷酸锌。

10. 权利要求 1 的部件，其中所述硬碳涂层通过电弧离子电镀形成。

连接活塞和曲轴的部件

技术领域

本发明涉及一种在往复式发动机中通过连杆连接活塞和曲轴从而将所述活塞的往复运动转换成所述曲轴的旋转运动的部件。

背景技术

为了降低成本并保证可靠性，在内燃机中一般应用锻造的连杆连接活塞和曲轴。最近几年，为了提高发动机功率和燃料效率，已进行了一些积极努力以减轻各种发动机运动部件的重量。因此希望提供一种具有减轻重量和高强度的连杆。鉴于上述情况，日本特许专利公开No.5-070879 提出一种由铝合金材料制成的用于相对低负荷发动机的连杆。

发明内容

连杆具有在润滑下分别与曲轴销和活塞销相配合的曲轴销轴承和活塞销轴承，从而可以建立所述曲轴和所述活塞销之间的连接。在发动机中，曲轴销和曲轴销轴承之间以及活塞销和活塞销轴承之间的滑动摩擦是最高的。由于曲轴销和活塞销一般由铸铁或锻钢制成，因而会发生这样的情况：在剧烈的滑动条件下，铝合金连杆的曲轴销和活塞销轴承会变形。连杆轴承的变形部分受到差的润滑或者高的局部表面压力，由于粘附导致异常磨损。出于这些原因，为了改善发动机的性能和燃料效率，重要的是减小曲轴销和曲轴销轴承之间以及活塞销和活塞销轴承之间的滑动摩擦。然而，在早期技术中减小摩擦是有限的。

因此，本发明的目的是提供一种在内燃机中连接活塞和曲轴的部件，其包括由铝合金材料制成的连杆，并具有分别与曲轴销和活塞销滑动配合的曲轴销轴承和活塞销轴承，从而可减小曲轴销和曲轴销轴承之间以及活塞销和活塞销轴承之间的滑动摩擦，从而改进发动机的

性能、耐久性/可靠性和燃料效率。

作为对连杆、曲轴、活塞销的材料和表面处理工艺及其润滑油组成进行广泛研究的结果，本发明人已经发现：在连杆和曲轴销之间的至少一个滑动表面以及连杆和活塞销之间的至少一个滑动表面上形成低氢含量的硬碳薄涂层膜，可明显改善连杆、曲轴销和活塞销的低摩擦特性，特别是在特定润滑油存在时。本发明就基于上述发现。

根据本发明的一个方面，提供一种在内燃机中连接活塞和曲轴的部件，包括：装配到活塞内的活塞销；与曲轴成一体的曲轴销；以及具有与活塞销的外部圆柱状部分滑动配合的活塞销轴承部分和与曲轴销的外部圆柱状部分滑动配合的曲轴销轴承部分的连杆，其中所述连杆的活塞销轴承部分和活塞销外部圆柱状部分的至少一个，以及所述连杆的曲轴销轴承部分和曲轴销外部圆柱状部分的至少一个，具有在其上形成的氢含量为 20 原子% 或更低的硬碳涂层。

通过以下描述可理解本发明的其它目的和特征。

附图说明

附图给出了本发明一种示例性实施方案的连接活塞和曲轴部件。

具体实施方式

下面将详述本发明。在以下说明中，除非另有规定，所有百分数(%)都以质量计。

根据本发明的一种实施方案，提供内燃机的活塞-曲轴连接部件，如附图所示，其包括连杆 1、曲轴 2、活塞 3 和活塞销 3a。

连杆 1 由铝合金材料制成并且包括：具有杆部分 1a 和在杆部分 1a 的一端形成的小端部 1b(作为活塞销轴承部分)的杆体，和用螺栓 1c 固定在杆部分 1a 另一端以形成大端部 1e(作为曲轴销轴承部分)的帽 1d。

曲轴 2 具有在发动机曲轴箱(未画出)上旋转支承的曲轴轴颈 2a，和与曲轴 2 成一体以及在连杆 1 的大端部 1e 中旋转配合的曲轴销 2b。

活塞销 3a 在连杆 1 的小端部 1b 中旋转配合并装配在活塞 3 的活

塞销衬套中。

按这种设置，连杆 1 将活塞 3 连接到曲轴 2 上，其连接方式将活塞 3 的往复运动转换成曲轴 2 的旋转运动。

在本实施方案中，用具有高的硬度和抗粘结性的硬碳薄涂层 Fc 涂覆连杆 1 的小和大端部 1b 和 1e 的内部圆柱状表面。这样，连杆 1 和曲轴销 2b 间的摩擦系数以及连杆 1 和活塞销 3a 间的摩擦系数在下列润滑油的存在下降低。另外，连杆 1 的耐磨损/磨损性增强。这导致发动机的性能、耐久性/可靠性和燃料效率得到改进。可替换地，可将硬碳涂层 Fc 涂覆在曲轴销 2b 和活塞销 3a 的外部圆柱状表面上，而不是涂覆在连杆 1 小和大的端部 1b 和 1e 的内部圆柱状表面上，或者涂覆在全部的连杆 1 的小和大端部 1b 和 1d 的所有内部圆柱状表面以及曲轴销 2b 和活塞销 3a 的所有外部圆柱状表面上。

硬碳涂层 Fc 一般由类金刚石无定形碳(DLC)材料制成，其中碳存在于 sp^2 和 sp^3 杂化中，从而具有石墨和金刚石的组合结构。类金刚石无定形碳材料的具体实例包括：无氢无定形碳(a-C)、含氢无定形碳(a-C:H)和/或含有钛(Ti)或钼(Mo)金属元素作为一部分的金属碳化物或金属碳(MeC)。

连杆 1 和曲轴销 2b 之间以及连杆 1 和活塞销 3a 之间的摩擦系数随着硬碳涂层 Fc 的氢含量而增加。因此为了获得连杆 1、曲轴销 2b 和活塞销 3a 的足够低的摩擦系数和稳定的滑动特性，优选将硬碳涂层 Fc 的氢含量控制为 20 原子% 或更低，更优选为 10 原子% 或更低，进而优选为 5 原子% 或更低，最优选为 1.0 原子% 或更低。

另外，可通过化学气相沉积 (CVD) 工艺或物理气相沉积(PVD) 工艺来形成硬碳涂层 Fc。为了有效降低硬碳涂层 Fc 的氢含量，优选通过 PVD 工艺例如电弧离子电镀来形成所述硬碳涂层，其中涂覆气氛基本上不含有氢和含氢化合物。进一步希望在硬碳涂层 Fc 形成之前，烘焙反应室和夹紧装置，并清洗连杆 1 的小和大的端部 1b 和 1e 的内部圆柱状表面和/或曲轴销 2b 和活塞销 3a 的外部圆柱状表面，从而降低硬碳涂层 Fc 的氢含量。

将润滑油供应到连杆 1 和曲轴销 2b 之间的滑动界面以及连杆 1 和活塞销 3a 之间的滑动界面上，为了得到大的摩擦降低效果，优选通过将基础油与无灰脂肪酸酯摩擦改进剂和无灰脂族胺摩擦改进剂中的至少一种混合而制备所述润滑油。

所述基础油不作特别的限制，它可选自任意常用的润滑基础油化合物，如矿物油、合成油、脂肪及其混合物。

所述矿物油的具体实例包括正链烷烃油和链烷烃基油或环烷烃基油，它们是通过常压蒸馏或减压蒸馏从石油中提取润滑油馏分、然后采用至少一种下述处理方法对所得到的润滑油馏分进行纯化而制得的：溶剂脱沥青、溶剂提取、加氢裂化、溶剂脱蜡、加氢精制、蜡异构化、硫酸处理和白土精制。虽然所述润滑油馏分一般通过加氢精制或溶剂精制进行纯化，但优选使用通过深度加氢裂化或 GTL(气体到液体)蜡异构化方法降低所述基础油中芳烃含量来纯化所述基础润滑油馏分而制得的矿物油。

所述合成油的具体实例包括；聚 α -烯烃(PAO)，如 1-辛烯低聚物、1-癸烯低聚物和乙烯-丙烯低聚物及其加氢产物；异丁烯低聚物及其加氢产物；异链烷烃；烷基苯；烷基萘；二酯，如戊二酸二(十三烷基)酯、己二酸二辛基酯、己二酸二异癸基酯、己二酸二(十三烷基)酯和癸二酸二辛基酯；多元醇酯，如三羟甲基丙烷酯(例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(例如己酸季戊四醇-2-乙基酯和壬酸季戊四醇酯)；聚氧亚烷基二醇；二烷基二苯基醚；和聚苯基醚。在这些合成油化合物中，优选的为聚 α -烯烃，如 1-辛烯低聚物和 1-癸烯低聚物及其加氢产物。

上述基础油化合物可以单独使用，也可组合使用。在使用由两种或更多种基础油化合物的混合物作为基础油时，对于基础油化合物的混合比不作特别限定。

所述基础油的硫含量不受特别限制，基于所述基础油的总质量，优选为 0.2% 或更低，更优选为 0.1% 或更低，更进一步优选为 0.05% 或更低。特别希望使用加氢精制矿物油或合成油，这是因为加氢精制

矿物油和合成油都具有不多于 0.005% 的硫含量，或基本不含硫(不多于 5 ppm)。

所述基础油的芳烃含量不受特别限制。此处，所述芳烃含量定义为按照 ASTM D2549 测得的芳烃馏分的含量。为了在延长的时间期限内使所述润滑油保持适合用于内燃机的低摩擦特性，基础油的芳烃含量基于基础油的总质量优选为 15% 或更低，更优选为 10% 或更低，更进一步优选为 5% 或更低。当基础油的芳烃含量超过 15% 时，润滑油的氧化稳定性将不利地发生劣化。

所述基础油的运动粘度不受特别限制。为了在内燃机中使用所述润滑油，所述基础油的运动粘度优选为 $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更高，更优选为 $3 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更高，并且同时优选为 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更低，更优选为 $10 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更低，更进一步优选为 $8 \text{ mm}^2/\text{s}$ 或更低，它们都是在 100°C 时测得的。当所述基础油的运动粘度在 100°C 低于 $2 \text{ mm}^2/\text{s}$ 时，所述润滑油就有可能不能提供充足的耐磨性，并引起相当大的蒸发损失。当所述基础油的运动粘度在 100°C 超过 $20 \text{ mm}^2/\text{s}$ 时，所述润滑油就有可能不能提供低摩擦特性，并使低温性能发生劣化。

在组合使用两种或多种基础油化合物时，不需要限定每种基础油化合物的运动粘度均在上述特定范围内，只要所述基础油化合物的混合物在 100°C 时的运动粘度处于所规定的范围内即可。

所述基础油的粘度指数不受特别限制，为了在内燃机中使用所述润滑油，所述粘度指数优选为 80 或更高，更优选为 100 或更高，最优选为 120 或更高。当所述基础油具有较高粘度指数时，所述润滑油的耗量降低并具有好的低温粘度性能。

至于脂肪酸酯摩擦改进剂和脂族胺摩擦改进剂，可以使用每个都具有 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 直链或支链烃链的脂肪酸酯和脂族胺，优选具有 $\text{C}_8\text{-C}_{24}$ 直链或支链烃链，更优选具有 $\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$ 直链或支链烃链。当所述摩擦改进剂烃链的碳数不在 6-30 范围内时，可能不能产生想要的摩擦降低效果。所述 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 直链或支链烃链的具体实例包括：烷基如己基、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；链烯基如己烯基、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。上述烷基和链烯基均包括所有可能的异构体。

所述脂肪酸酯优选的例子有具有上述 C₆-C₃₀ 烷基的脂肪酸和单羟基或多羟基脂族醇的酯。这类脂肪酸酯的具体实例包括甘油单油酸酯、甘油二油酸酯、山梨聚糖单油酸酯和山梨聚糖二油酸酯。

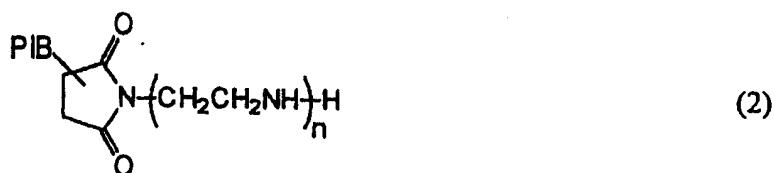
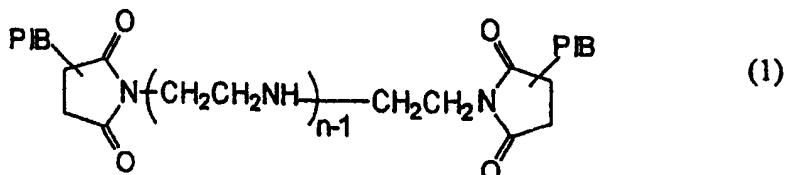
所述脂族胺优选的例子有每个均具有上述 C₆-C₃₀ 烷基的脂族单胺及其环氧烷加合物、脂族多胺、咪唑啉及其衍生物。这类脂族胺的具体实例包括：脂族胺化合物如月桂基胺、月桂基二乙胺、月桂基二乙醇胺、十二烷基二丙醇胺、棕榈胺、硬脂胺、硬脂基四亚乙基五胺、油基胺、油基亚丙基二胺、油基二乙醇胺和 N-羟乙基油基咪唑啉 (N-hydroxyethyloleylimidazoline)；所述脂族胺化合物的环氧烷加合物，如 N,N-二聚氧化烯-N-烷基或链烯基(C₆-C₂₈)胺和酸改性的化合物，该酸改性的化合物通过使上述脂族胺化合物与 C₂-C₃₀ 一元羧酸如脂肪酸或 C₂-C₃₀ 多元羧酸(如草酸、苯二酸、偏苯三酸和 1,2,4,5-苯四酸)反应以中和或酰胺化全部或部分的剩余氨基和/或亚氨基而制得。其中 N,N-二聚氧亚乙基-N-油基胺是优选使用的。

所述脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂在润滑油中的含量不受特别限制，基于所述润滑油总质量，优选为 0.05-3.0%，更优选为 0.1-2.0%，最优选为 0.5-1.4%。当润滑油中脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的含量低于 0.05% 时，就有可能不能获得足够的摩擦降低效果。当润滑油中脂肪酸酯摩擦改进剂和/或脂族胺摩擦改进剂的含量超过 3.0% 时，所述基础油中摩擦改进剂的溶解度就有可

能变得很低，以致使所述润滑贮存稳定性劣化，引起沉淀。

所述润滑油优选可以含有聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或其衍生物。

对于所述聚丁烯基琥珀酰亚胺，可以使用由下述通式(1)和(2)表示的化合物：



在通式(1)和(2)中，PIB 表示衍生自数均分子量为 900-3500 的聚丁烯的聚丁烯基团，优选分子量为 1000-2000，它可通过在氟化硼催化剂或氟化铝催化剂存在下聚合高纯异丁烯或 1-丁烯和异丁烯的混合物而制得。当所述聚丁烯的数均分子量低于 900 时，就有可能不能提供充分的清洁作用。当所述聚丁烯的数均分子量超过 3500 时，所述聚丁烯基琥珀酰亚胺的低温流动性倾向于劣化。在用于制备聚丁烯基琥珀酰亚胺之前，聚丁烯可通过采用任意合适的处理方法(如吸附方法或洗涤方法)除去源自聚丁烯制备催化剂的痕量氟和氯残余物而对其进行纯化，由此来控制聚丁烯中氟和氯残余物的含量为 50 ppm 或更低，希望为 10 ppm 或更低，更希望为 1 ppm 或更低。

而且考虑到清洁效果，在通式(1)和(2)中，n 表示 1-5 的整数，优选为 2-4 的整数。

所述聚丁烯基琥珀酰亚胺的制备方法不受特别限制。例如所述聚丁烯基琥珀酰亚胺可通过下述方法制得：使聚丁烯的氯化物或聚丁烯(氟和氯残余物已经从中充分除去)与马来酸酐在 100-200°C 反应形成聚丁烯基琥珀酸酯，然后使所形成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)进行反应。

对于所述聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物，它们可使用硼或酸改性的

化合物，可通过使通式(1)或(2)所述聚丁烯基琥珀酰亚胺与硼化合物或含氧有机化合物进行反应以中和或酰胺化全部或部分的剩余氨基和/或酰亚胺而制得。其中含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺，尤其是含硼二(聚丁烯基)琥珀酰亚胺，是优选使用的。在含硼聚丁烯基琥珀酰亚胺化合物中氮与硼的含量之比(B/N)以质量计通常为 0.1-3，优选为 0.2-1。

用于制备聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的硼化合物可以为硼酸、硼酸盐或硼酸酯。所述硼酸的具体实例包括原硼酸、偏硼酸和四硼酸。所述硼酸盐的具体实例包括：铵盐如硼酸铵，例如偏硼酸铵、四硼酸铵、五硼酸铵和八硼酸铵。所述硼酸酯的具体实例包括：硼酸和烷基醇(优选为 C₁-C₆ 烷基醇)的酯，如硼酸单甲基酯、硼酸二甲基酯、硼酸三甲基酯、硼酸单乙基酯、硼酸二乙基酯、硼酸三乙基酯、硼酸单丙基酯、硼酸二丙基酯、硼酸三丙基酯、硼酸单丁基酯、硼酸二丁基酯和硼酸三丁基酯。

用于制备聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的含氧有机化合物可以为任意 C₁-C₃₀ 一元羧酸，如甲酸、乙酸、乙二醇酸、丙酸、乳酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、十九烷酸和二十烷酸；C₂-C₃₀ 多元羧酸，如草酸、苯二酸、偏苯三酸和 1,2,4,5-苯四酸，其酸酐和酯；C₂-C₆ 环氧化物；和羟基(多)氧亚烷基碳酸酯。

所述聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物存在于所述润滑油中的含量不受特别限制，基于所述润滑油总质量，优选为 0.1-15%，更优选为 1.0-12%。当所述润滑油中聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的含量低于 0.1% 时，就有可能不能获得充分的清洁效果。当所述润滑油中聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的含量超过 15% 时，所述润滑油的反乳化能力可能劣化。另外，在所述润滑油中添加如此大量的所述聚丁烯基琥珀酰亚胺和/或聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物，也是不经济的。

另外，所述润滑油可以优选含有二硫代磷酸锌。

对于所述二硫代磷酸锌，它可以采用由下述通式(3)表示的化合

物：



在通式(3)中， R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 中每个均表示 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{24}$ 烃基。所述 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{24}$ 烃基优选为 $\text{C}_1\text{-}\text{C}_{24}$ 直链或支链烷基、 $\text{C}_3\text{-}\text{C}_{24}$ 直链或支链链烯基、 $\text{C}_5\text{-}\text{C}_{13}$ 环烷基或直链或支链烷基环烷基、 $\text{C}_6\text{-}\text{C}_{18}$ 芳基或直链或支链烷基芳基或 $\text{C}_7\text{-}\text{C}_{19}$ 芳基烷基。上述烷基或链烯基可为伯、仲或叔基。 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 的具体实例包括：烷基如甲基、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；链烯基如丙烯基、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；环烷基如环戊基、环己基和环庚基；烷基环烷基如甲基环戊基、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；芳基如苯基和萘基；烷基芳基如甲苯基、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；和芳基烷基，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。其中优选的是C₁-C₁₈直链或支链烷基和C₆-C₁₈芳基或直链或支链烷基芳基。

所述二硫代磷酸锌化合物优选的例子有：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。

所述润滑油中所述二硫代磷酸锌的含量不受特别限制。为了获得更大的摩擦降低效果，所述二硫代磷酸锌的含量基于所述润滑油总质量以所述磷元素计优选为0.1%或更低，更优选为0.06%或更低，最优选为最小有效量。当所述润滑油中二硫代磷酸锌含量超过0.1%时，就有可能抑制无灰脂肪酸酯摩擦改进剂和/或无灰脂族胺摩擦改进剂的摩擦降低效果。

所述二硫代磷酸锌的制备方法不受特别限制，所述二硫代磷酸锌可通过任意已知方法制得。例如所述二硫代磷酸锌可通过使具有上述R⁴、R⁵、R⁶和R⁷烃基的醇或酚与五硫化磷反应形成二硫代磷酸，然后用氧化锌中和所形成的二硫代磷酸而制得。要指出的是，二硫代磷酸锌的分子结构会随着用于制备所述二硫代磷酸锌的原料的醇或酚而不同。

上述二硫代磷酸锌化合物可以单独使用，也可以使用两种或多种化合物的混合物。在组合使用两种或多种二硫代磷酸锌化合物时，对于所述二硫代磷酸锌化合物的混合比不作特别限定。

特别当一个滑动表面为硬碳材料而另一个滑动表面为硬碳材料或金属材料时，上述特定的润滑油在两个相对的滑动表面之间对滑动摩擦提供大的摩擦降低效果。

为了改善特别用于内燃机的润滑油的性能，所述润滑油还可含有其任何它添加剂，如金属清洁剂、抗氧化剂、粘度指数改进剂、不同

于上述提及的脂肪酸酯摩擦改进剂和脂族胺摩擦改进剂的摩擦改进剂、不同于上述提及的聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的无灰分散剂、耐磨剂或极压剂、防锈剂、非离子型表面活性剂、破乳剂、金属钝化剂和/或消泡剂。

所述金属清洁剂可选自任意的常用于润滑剂的金属清洁剂化合物。所述金属清洁剂的具体实例包括诸如钠(Na)和钾(K)之类碱金属或诸如钙(Ca)和镁(Mg)之类碱土金属的碳酸盐、酚盐和水杨酸盐；及其两种或多种的混合物。其中钠和钙的碳酸盐、钠和钙的酚盐和钠和钙的水杨酸盐是适合使用的。所述金属清洁剂的总碱值和含量可根据润滑油所需要的性能进行选择。所述金属清洁剂的总碱值通常为 0-500 mgKOH/g，优选为 150-400 mgKOH/g，它是按照 ISO 3771 利用高氯酸测得的。所述金属清洁剂的含量通常为所述润滑油总质量的 0.1-10%。

所述抗氧化剂可选自任意的常用于润滑油剂抗氧化剂化合物。所述抗氧化剂的具体实例包括：酚类抗氧化剂，如 4,4'-亚甲基二(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，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。所述抗氧化剂的含量通常为所述润滑油总质量的 0.01-5%。

对于所述粘度指数改进剂，可以使用的有：非分散型聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂，如一种或多种甲基丙烯酸的共聚物及其加氢产物；分散型聚甲基丙烯酸酯粘度指数改进剂，如还含有氮化合物的甲基丙烯酸酯的共聚物；及其它粘度指数剂，如乙烯和 α -烯(例如丙烯、1-丁烯和 1-戊烯)的共聚物及其加氢产物、聚异丁烯及其加氢产物、苯乙烯-二烯加氢共聚物、苯乙烯-马来酸酐共聚物和聚烷基苯乙烯。考虑到剪切稳定性，需要对所述粘度指数改进剂的分子量进行选择。例如所述粘度指数改进剂的数均分子量，对于所述分散型或非分散型聚甲基丙烯酸酯来说，希望在 5000-1000000 范围内，更希望为 100000-800000；对于所述聚异丁烯或其加氢产物来说，该分子量在

800-5000 范围内；对于所述乙烯/ α -烯烃共聚物或其加氢产物来说，该分子量在 800-300000 范围内，更优选为 10000-200000。上述粘度指数改进化合物可以单独使用，也可以以其两种或多种的混合物形式使用。所述粘度指数改进剂的含量优选为所述润滑油总质量的 0.1-40.0%。

所述不同于上述提及的脂肪酸酯摩擦改进剂和脂族胺摩擦改进剂的摩擦改进剂，可以为任何无灰摩擦改进剂，如硼酸酯、更高级的醇和脂族醚，和金属摩擦改进剂，如二硫代磷酸钼、二硫代氨基甲酸钼和二硫化钼。

所述不同于上述提及聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的无灰分散剂，可为任意一种具有数均分子量为 900-3500 的聚丁烯基的聚丁烯基苯胺和聚丁烯基胺、具有数均分子量低于 900 的聚丁烯基的聚丁烯基琥珀酰亚胺及其衍生物。

对于所述耐磨剂或极压剂，可以使用：二硫化物、硫化脂肪、烯烃硫化物、具有 1-3 个 C₂-C₂₀ 烃基的磷酸酯、硫代磷酸酯、亚磷酸酯、硫代亚磷酸酯和这些酯的胺盐。

对于所述防锈剂，可以使用：烷基苯磺酸酯、二壬基苯磺酸酯、烯基琥珀酸的酯和多元醇的酯。

对于所述非离子型表面活性剂和破乳剂，可以使用：非离子型聚亚烷基二醇表面活性剂，如聚氧亚乙基烷基醚、聚氧亚乙基烷基苯基醚和聚氧亚乙基烷基萘基醚。

所述金属钝化剂可以列举的有：咪唑啉、嘧啶衍生物、噻唑和苯并三唑。

所述消泡剂可以列举的有：硅酮、氟代硅酮和氟代烷基醚。

所述不同于脂肪酸酯和脂族胺摩擦改进剂的摩擦改进剂、所述不同于聚丁烯基琥珀酰亚胺和聚丁烯基琥珀酰亚胺衍生物的无灰分散剂、所述耐磨剂或极压剂、所述防锈剂和所述破乳剂中，每种物质的含量通常均为所述润滑油总质量的 0.01-5%，所述金属钝化剂的含量通常为所述润滑油总质量的 0.005-1%，所述消泡剂的含量通常为所述润滑油总质量的 0.0005-1%。

将参考下列实施例详细描述本发明。但应当注意下列实施例仅仅是描述本发明，而不是对其进行限制。

[制备测试样品]

实施例 1

首先从按照 JIS H5202 的铝合金材料 AC8A 上切割尺寸为 $8 \times 12 \times 40\text{mm}$ 的基本半圆柱状的基块(半圆柱状部分以半径 20mm 形成)。应当注意的是铝合金材料 AC8A 通常被用作连杆材料。通过 PVD 电弧离子电镀工艺在基块的半圆柱状部分上形成一层 DLC 涂层膜，从而得到测试件，所述涂层膜氢含量为 0.2 原子%、努普(Knoop)硬度 H_k 为 2170kg/mm^2 、最大高度表面粗糙度 $R_y (= R_{max})$ 为 $0.03\mu\text{m}$ 以及厚度为 $0.5\mu\text{m}$ 。这里，将表面粗糙度 R_y 解释为 JIS B0601 的 R_z 。

接着，从按照 JIS G5501 的铸铁 FC250(FCA)上切割尺寸为 $8 \times 12 \times 40\text{mm}$ 的板状体，并抛光得到相对件，其滑动表面的中心线表面粗糙度 R_a 控制为 $0.1\mu\text{m}$ 。这里，将表面粗糙度 R_a 解释为 JIS B0601 的 R_{a75} 。

然后，使用润滑油 H 对测试件和相对件进行下述摩擦/磨损试验。

实施例 2-8

制备实施例 1 中所使用的相同的测试件和相同的相对件。然后，使用润滑油 A-G 对测试件和相对件进行摩擦/磨损试验。

比较例 1

从按照 JIS G5501 的铸铁 FC250 上切割尺寸为 $8 \times 12 \times 40\text{mm}$ 的基本半圆柱状的块体(半圆柱状部分以半径 20mm 形成)，并在不形成任何涂层的情况下用作测试件。

从按照 JIS G5501 的铸铁 FC250(FCA)上切割尺寸为 $8 \times 12 \times 40\text{mm}$ 的板状体，并抛光得到相对件，其滑动表面的中心线表面粗糙度 R_a 控制为 $0.1\mu\text{m}$ 。这里，将表面粗糙度 R_a 解释为 JIS B0601 的 R_{a75} 。

使用润滑油 H 对测试件和相对件进行下述摩擦/磨损试验。

[润滑油的制备]

润滑油 A-H 各自制备如下：将基础油与摩擦改进剂、无灰分散剂、

二烷基二硫代磷酸锌、金属清洁剂以及其它添加剂混合。润滑油 A-H 的组成和性质示于表 1 中。在表 1 中，基于基础油总质量表示基础油化合物的量，基于润滑油总质量表示每一种添加剂的量。

[摩擦/磨损试验]

在下列条件下使用往复式摩擦/磨损试验机进行摩擦/磨损试验。在摩擦/磨损试验机中，在负荷下使测试件的半圆柱状部分在相对件上滑动时，测试件是往复运动的。在试验期间，在往复运动的转弯处测量测试件和相对件之间摩擦系数。试验结果显示于表 2 中。

(试验条件)

测试件：由铝合金 AC8A 形成的有或没有 DLC 涂层的半圆柱状件，其尺寸为 8×12×40mm
相对件：由铸铁 FC250 形成的板状元件，尺寸为 40×60×7mm

试验装置：往复式摩擦/磨损试验机

往复运动：600 转/分钟

试验温度：25°C

施加负荷(P)：10kgf

试验时间：60 分钟

表 1

润滑油		A	B	C	D
基础油	矿物油 ¹⁾	100	100	-	100
	合成油 ²⁾	-	-	100	-
添加剂	酯摩擦改进剂 ³⁾	1.0	1.0	1.0	-
	胺摩擦改进剂 ⁴⁾	-	-	-	1.0
	无灰分散剂 ⁵⁾	5.0	5.0	5.0	5.0
	ZDTP ⁶⁾ (以磷元素计)	-	0.047	0.047	0.047
	金属清洁剂 ⁷⁾ (以金属元素计)	0.15	0.15	0.15	0.15
	金属清洁剂 ⁸⁾ (以金属元素计)	0.50	0.50	0.50	0.50
	其它 ⁹⁾	0.90	0.90	0.90	0.90
性质	100℃下运动粘度(mm ² /s)	10.3	10.2	10.0	10.2
	根据高氯酸法测定的总碱值(mgKOH/g)	6.2	6.2	6.2	6.2
	根据盐酸法测定的总碱值(mgKOH/g)	4.5	4.5	4.5	4.5

[参考]

- 1) 加氢裂化矿物油(100℃下运动粘度: 5.0 mm²/s, 粘度指数: 120, 芳烃含量: 5.5%)
- 2) 1-癸烯低聚物氢化物(100℃下运动粘度: 3.9 mm²/s, 粘度指数: 124, 芳烃含量: 0.0%)
- 3) 甘油单油酸酯
- 4) N,N-二聚氧亚烷基-N-油胺
- 5) 聚丁烯基琥珀酰亚胺(氮含量: 1.2%)
- 6) 二烷基二硫代磷酸锌(锌含量: 9.3%, 磷含量: 8.5%, 烷基: 仲丁基或己基)
- 7) 碳酸钙(总碱值: 300 mgKOH/g, 钙含量: 12.0%)
- 8) 酚钙(总碱值: 255 mgKOH/g, 钙含量: 9.2%)
- 9) 粘度指数改进剂、抗氧化剂、防锈剂、破乳剂、非离子型表面活性剂、金属钝化剂、和消泡剂等。

表 1(续)

润滑油		E	F	G	H
基础油	矿物油 ¹⁾	100	100	100	100
	合成油 ²⁾	-	-	-	-
添加剂	酯摩擦改进剂 ³⁾	1.0	1.0	0.2	-
	胺摩擦改进剂 ⁴⁾	-	0.5	-	-
	无灰分散剂 ⁵⁾	5.0	5.0	5.0	5.0
	ZDTP ⁶⁾ (以磷元素计)	0.094	0.094	0.047	0.094
	金属清洁剂 ⁷⁾ (以金属元素计)	0.15	0.15	0.15	0.15
	金属清洁剂 ⁸⁾ (以金属元素计)	0.50	0.50	0.50	0.50
	其它 ⁹⁾	0.90	0.90	0.90	0.90
性质	100℃下运动粘度(mm ² /s)	10.3	10.3	10.3	10.3
	根据高氯酸法测定的总碱值(mgKOH/g)	6.5	6.5	6.5	6.5
	根据盐酸法测定的总碱值(mgKOH/g)	5.2	5.2	5.2	5.2

表 2

	测试件		相对件 材料	润滑油	摩擦系数
	涂层膜材料	基底材料			
实施例 1	DLC	AC8A	FC250	H	0.08
实施例 2	DLC	AC8A	FC250	A	0.05
实施例 3	DLC	AC8A	FC250	B	0.08
实施例 4	DLC	AC8A	FC250	C	0.09
实施例 5	DLC	AC8A	FC250	D	0.11
实施例 6	DLC	AC8A	FC250	E	0.11
实施例 7	DLC	AC8A	FC250	F	0.11
实施例 8	DLC	AC8A	FC250	G	0.08
比较例 1	无涂层	AC8A	FC250	H	0.13

由表 2 很明显的是：与比较例 1(其滑动摩擦部分没有 DLC 涂层)相比，实施例 1-8 的测试件(根据本发明它们各自的滑动部分涂覆有 DLC 涂层)显示了低得多的摩擦系数。其中，用其中含有无灰脂肪酸酯摩擦改进剂的润滑油 A-C 润滑的实施例 2-4 的测试件得到了明显降低的摩擦系数。这就增加了改进耐磨损/耐磨损的可能性。

如上所述，在本发明实施方案中，在上述特定润滑油的存在下，有可能降低连杆 1 和曲轴销 2 之间以及连杆 1 和活塞销 3a 之间的滑动摩擦，从而保护连杆 1、曲轴销 2 和活塞销 3a 不受磨损，并且当在内燃机中使用时，可在很大程度上改进发动机性能、燃料效率和耐久性/可靠性。

日本专利申请 No.2003-208286(2003 年 8 月 21 日申请)和 No.2003-207494(2003 年 8 月 13 日申请)的全部内容在此引入作为参考。

尽管已经根据本发明的具体实施方案描述了本发明，但本发明不局限于上述实施方案。本技术领域技术人员可在上述教导下对上述实施方案进行各种改进和变化。本发明的范围由所附权利要求限定。

图

