

固体润滑概论 (5)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

5 软金属及其他固体润滑剂

5.1 前言

本章叙述金、银、铅之类的软金属固体润滑剂, 以及不属于本刊前几期介绍过的任何一类的其他固体润滑剂。

5.2 软金属固体润滑剂的特征

铅和锡等软金属适用于巴氏合金或铅青铜合金等滑动轴承中, 也可以用电镀的方法镀在轴承上。这些轴承以往都是采用油膜进行流体润滑, 软金属作为固体润滑剂在这些场合的应用还很少。但是, 在滑动开始时, 或者是在轴承上形成的油膜不能承受高载荷的情况下, 软金属往往也就作为固体润滑剂使用了。

同样, 为了满足紧急情况的需要, 在滚动轴承中也可以使用软金属固体润滑剂。例如, 喷气发动机主轴的轴承保持架上就镀着银, 这是为了利用银进行固体润滑以防不测。

可以说软金属在上述情况下的润滑只是一种辅助作用, 而其主要用途则是用于宇宙真空等。例如, 为了把人造卫星太阳能电池帆板发的电输入卫星内就使用了集流环。图5.1是太阳能电池帆板驱动装置结构图^[1], 在其右边的多环重叠部分就是集流环组件。

这种环通常使用的就是银或货币银, 而电刷材料使用的则是二硫化铝与银的复合材料。从实用性能上说, 集流环既要保持最小的摩擦磨损, 又要具有导电的功能。因此认为, 导电特性也很重要, 必须在竭力抑制噪声发生的同时, 降低接触电阻以减少电力损失。

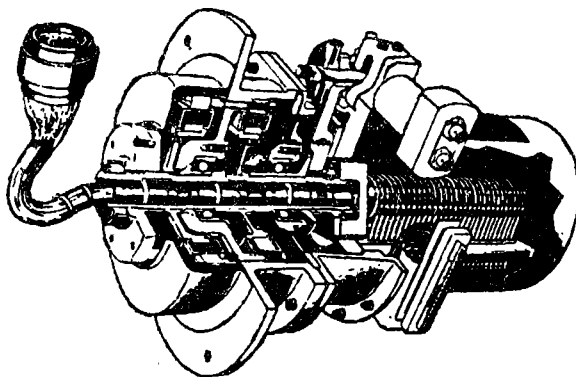


图5.1 人造卫星太阳能电池帆板的驱动装置^[1]

在欧洲型的人造卫星中对用软金属润滑的滚动轴承进行过试验。图5.2所示为电视及红外观测卫星N上使用过的平流层探测机构的扫描镜转动装置, 其支持轴承就是使用的铅润滑滚珠轴承^[2]。

用作固体润滑剂的软金属既有金和银那样的贵金属, 也有铅、锌、锡和铜之类的低

价金属。它们的物理性质列于表5.1。其中，以单质作为固体润滑剂使用的有金、银、铅，三者的共性是晶格都属于面心立方，因而它们的晶体都具有各向同性。在这一点上，它们与二硫化钼和石墨等层状结构物质，或与尼龙和聚四氟乙烯等高分子材料都不一样。正因为如此，这些软金属便不可能具有二硫化钼那样的耐载荷能力，使用时也只能用作复合材料，而且如果是在以单质使用的情况下，那就只能作为固体润滑膜，让载荷由底材去承受。

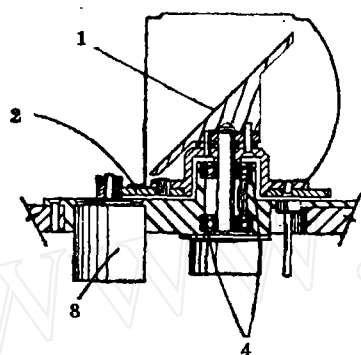


图5.2 电视及红外观测卫星N上使用的平流层探测镜转动装置〔2〕

- 1—扫描镜； 2—齿轮；
3—步进电机；
4—内径6mm的铅润滑滚珠轴承

表5.1 用作固体润滑剂的软金属的物理性质

	硬 度 (Pa, $\times 9.8 \times 10^6$)	临界剪切应力 (Pa, $\times 9.8 \times 10^6$)	熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	晶 型
全	58	0.092	1063	面心立方
银	80	0.060	960	面心立方
铅	4		327	面心立方
锌	38	0.030	419	稠密六方
锡	5.3	0.013~0.019	232	($<10^{\circ}\text{C}$ 金刚石型 $>16^{\circ}\text{C}$ 体心立方)
铟	0.9		156	面心正方

从晶体没有方向性这一性质来看，软金属具有与高粘度流体相似的润滑行为。在低摩擦速度下铅膜很受重视，因为铅作为低速运转的机械用润滑剂非常有效。

面心立方晶体的另一个优点是没有低温脆性，金、银、铅即使在低温环境中也不会丧失润滑性能。可是，作为实验例子来说，只有美国国家航空和宇航局（NASA）在超低温下对铅膜的润滑特性进行过考察。这是由于作为超低温下的润滑剂，聚四氟乙烯系固体润滑剂的用途正在扩大。假定软金属基固体润滑剂的适用温度范围是从超低温直到一定程度高温的话，则其势必也会有大用场。

此外，软金属还具有高纯度原料易得的优点。尤其当仪器设备需要在清净环境中运转时，往往就存在润滑剂的脱气问题。在这样的情况下，若以高纯度的软金属作为润滑剂，则其实用效果必然很好。NASA的Buckley等曾对几种固体润滑剂的蒸发率进行过测定〔8〕。图5.3、5.4和5.5所示分别为PTFE、 MoS_2 等和软金属在真空中的蒸发率与温度的关系曲线。可以看出，PTFE的蒸发率最高，在 100°C 下就已经达到 $10^{-9}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ ，当温度上升至 350°C 时，蒸发率便急剧增加到 $10^{-4}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 以上。二硫化钼在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 时的蒸发率为 $10^{-9}\text{g}/\text{cm}^2\cdot\text{s}$ 。此值比锡以外的任何一种软金属的都低，这就表明二硫化钼在真空中的稳定性好。但是，二硫化钼蒸发率的温度梯度比银的大，在 430°C 时就超过了银。因此，在 430°C 以上的高温条件下，银就不像二硫化钼那样会污染环境。

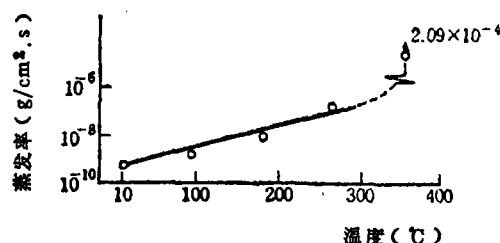


图5.3 PTFE在真空中的蒸发率〔8〕
(真空度: $1.1 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}\text{Pa}$)

软金属的纯度越高，其剪切强度就越低。图5.6示出了微量银对汞的临界剪切应

力的影响^[4]。可以看出,作为杂质的银含量越少,汞的临界剪切应力就越小。

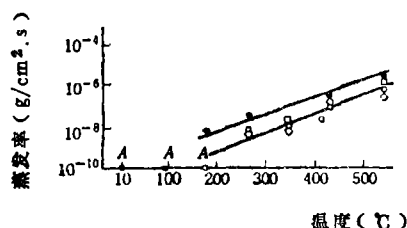


图5.4 MoS₂等无机化合物在真空中的蒸发率^[8]

(真空度: $1.1 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa)
 ○—WS₂; □—CaF₂; ●—MoS₂; ◇—BaF₂
 A—表示蒸发率低于 10^{-10} g/cm²·s

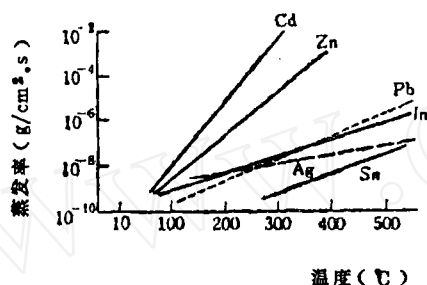


图5.5 软金属在真空中的蒸发率^[8]
 (真空度: $1.1 \times 10^{-4} \sim 2.7 \times 10^{-4}$ Pa)

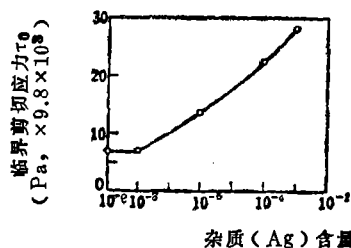


图5.6 微量银对汞的临界剪切应力的影响^[4]

与软金属含杂质一样,含表面氧化物对其剪切强度也有影响。图5.7示出的是试片直径和表面氧化膜对汞的临界剪切应力的影响^[4]。可以看出,表面氧化膜能使 $\phi 1$ mm的汞丝的临界剪切应力增大50%。

作为固体润滑剂的缺点之一,就是其不像润滑油或润滑脂那样具有自行修补性。如果润滑剂是油那样的流体,那么即使润滑膜断裂,只要油流入到断裂部位,润滑性能就

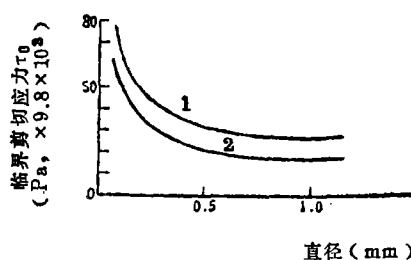


图5.7 试片直径和表面氧化膜对汞的临界剪切应力的影响^[4]
 1—有氧化膜; 2—无氧化膜

可以得到恢复。相反,固体润滑剂却没有这样的功能。但是,与二硫化铝等其他固体润滑剂相比,软金属毕竟还是具有流动性的,故其一旦接触到润滑膜的断裂部位,也能通过自行修补而恢复润滑性能。

除了各种污染物之外,表面氧化物也是导致软金属自行修补性降低的原因。图5.8示出了铅膜在空气中的暴露时间对其润滑特性的影响。这是真空中离子镀铅膜在空气中暴露不足1分钟后,就在超高真空摩擦试验机上进行摩擦试验的结果与同种铅膜在空气中暴露110天之后,再于同样的摩擦试验条件下所得试验结果的比较。由图5.8可以看出,长时间暴露于空气中的铅膜,其耐久性明显降低。我们认为,这是由于在铅表面生成的氧化膜妨害着铅膜自行修补的结果。事实上,刚从真空容器中取出的铅膜呈现纯铁般的色泽,然而很快就变成了“铅灰色”。这实际就是氧化铅的颜色。

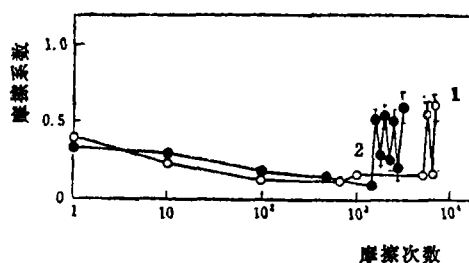


图5.8 铅膜在空气中的暴露时间对其润滑特性的影响

铅膜厚度: $1 \mu\text{m}$; 载荷: 9.8N ;
 摩擦速度: 0.1m/s ; 真空度: 10^{-6}Pa 。
 1—铅膜在空气中暴露的时间非常短;
 2—同种铅膜在空气中暴露110天

不生成氧化物的金理应没有氧化问题。但是, 由于受到对偶材料或底材的影响, 所以即使在以金作为润滑剂的情况下, 也必然是在空气中的润滑特性比在真空中的差。银和铅受氧化作用的影响比金更加明显, 因而它们在空气中的润滑特性远不如在真空中的好。

5.3 软金属的润滑特性

如前所述, 软金属的润滑性对气氛有依赖性。这里仅以对气氛依赖性最小的金为例作进一步的说明〔5〕。图5.9是在不同气体的气氛中, 对金膜的摩擦系数与往复摩擦次数之关系的考察结果。可以看出, 摩擦系数在几种气氛中变化的趋势都相同, 而且往复摩擦在7~800次之间的摩擦系数皆上升。这就表明, 金膜已经断裂, 并且发生了底材相互接触。图5.10中曲线(2)是相应于图5.9的同一试样在真空条件下的摩擦试验结果。

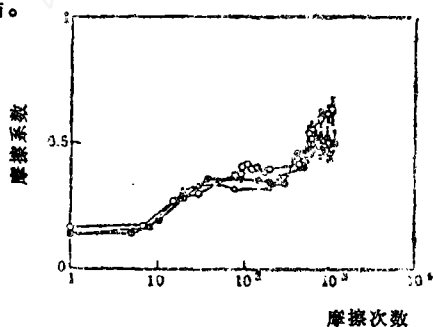


图5.9 气氛气体对离子镀金膜摩擦特性的影响〔5〕

试样: 钢球(SUS440C)/圆盘(SUJ2+Au)
金膜厚度: 0.6μm; 载荷: 9.8N;
摩擦速度: 0.1m/s。氮气中: ●干燥空气中,
△氧气中

从图5.9和5.10的比较可以看出, 在真空中往复摩擦700次以内时, 摩擦系数变化的趋势仍和在气体气氛中的相同。但是, 当往复摩擦在700次以上时, 真空中的摩擦系数就开始降低, 其在往复摩擦1300次之后便降低到0.2。一旦往复摩擦超过2000次, 摩擦系数就很快增大到0.5以上。

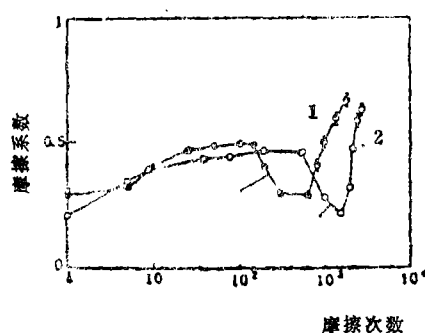


图5.10 离子镀金膜在真空中的摩擦特性〔5〕

试样: 1 - 钢球(SUS440C)/圆盘(SUS440C+Au);
2 - 钢球(SUS440C)/圆盘(SUJ2+Au)

金膜厚度: 0.6μm; 载荷: 9.8N; 摩擦速度: 0.1m/s; 真空度: 1.33×10^{-6} Pa

我们认为, 摩擦特性出现如此差异的原因是多方面的。摩擦力 f 系以下两项之和〔6〕,

$$f = f_g + f_a$$

式中, f_g 为犁沟力, f_a 为粘着部位的剪切力。

对软金属来说, 犁沟力 f_g 对摩擦力 f 的贡献是不能忽视的。可以认为, 在图5.9和5.10的摩擦试验条件下, 当往复摩擦次数在7~800次之间时, 摩擦系数之所以出现0.4左右的高值, 就是因为犁沟力 f_g 在起作用的结果。

摩擦次数上升到7~800次, 膜就越变越薄, 同时也会由于某些场所的原因在膜与底材金属之间发生龟裂。假如环境中有气体, 那么它就要吸附在裂缝的内表面, 从而妨碍其重新闭合。在这种现象反复发生后, 膜就变成磨屑散落到摩擦系统之外, 结果就造成了底材相互接触而使摩擦系数升高。

如果在真空中, 那么即使界面发生了龟裂, 但因无气体吸附, 故只要施加外力使裂缝闭合, 也能恢复到原来的状态。因此, 尽管膜在不断地剥离, 甚至直到底层, 然而它还是可以发挥润滑作用。因为膜越变越薄, 犁沟力对摩擦力的贡献就越来越小, 所以总

摩擦力必然减小。

十分有趣的是,在上述摩擦过程中,不仅像氧那样的活性气体,而且就连氩气之类的惰性气体也都对金膜的摩擦特性有影响。虽然氩气对金膜和底材都只发生很弱的物理吸附,但在一定的条件下,它也能对摩擦磨损产生与活性氧同样的效果。

若将金与银相比,则前者的润滑特性就比较不易受气氛的影响。因此,金可以应用于反复在空气-真空条件下运转的机械润滑。但是,若只在真空中使用,则银比金更为适合。银膜在真空中的摩擦特性示于图5.11。从图5.10和5.11的比较中可以看出,金膜的耐久性若以摩擦次数计还不足2000次,然而在使用同种底材和对偶材料的情况下,银膜却能承受150万次以上的往复摩擦。再者,当使用铁系材料时,金膜在200℃以上就与铁相互扩散而丧失润滑能力。但是,银膜却不发生这种扩散,因而在500℃以上也可以使用。

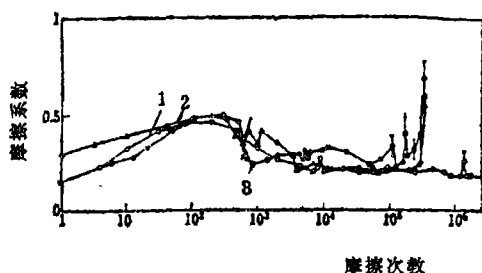


图5.11 离子镀银膜在真空中的摩擦特性〔5〕

1—钢球(SUS400C)/圆盘(SUJ2+Ag),
2—钢球(SUJ2)/圆盘(SUJ2+Ag),
8—钢球(SUS400C)/圆盘(SUS400C+Ag)
银膜厚度: 0.6μm; 载荷: 9.8N;
摩擦速度: 0.3m/s; 真空度: 1.33×10^{-6} Pa

以上主要叙述的是软金属以单质作为固体润滑剂使用的情况,然而实际使用的却大都是它们的复合材料。例如,可以把铅或锡等浸渍在石墨中,还可以使铅浸渍在多孔性的底材中。新干线的导电弓架用滑块就是含有铅、锡等软金属来进行润滑的〔7〕。除此以外,有的还把金或银膜添加在固体润滑膜中,或

者是作为复合材料的主要成分使用。

5.4 氧化物

许多固体润滑剂在空气中于高温条件下就丧失润滑性能。例如,二硫化钼和石墨,它们分别在350℃和400℃以上就发生氧化。因此,人们开展了能在更高温度下使用的固体润滑剂的研究。

一般金属在空气中受热都难免要发生氧化,所以大力研究把氧化物用作润滑剂也是必然的趋势。图5.12所示结果表明,铁系材料在摩擦时生成的铁氧化物(Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 和 FeO)就能够作为润滑剂发挥作用而使磨损减少。但是,由于这些氧化物的摩擦系数不一定很低,所以是否宜将它们也纳入固体润滑剂的范围还有异议,然而可以视其为广义的固体润滑剂。

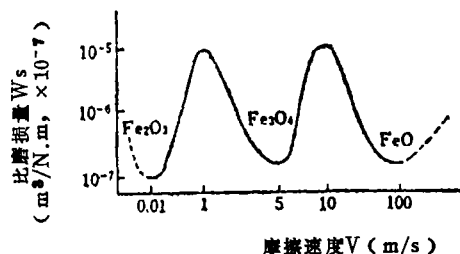


图5.12 铁系材料的速度特性〔8〕

表5.2列出的是具有应用潜力的和目前正在使用的氧化物与氟化物固体润滑剂。可以看出,这些化合物的熔点都比较高,因而作为高温用固体润滑剂将有其应用前景。但是,它们的低温润滑特性却未必良好。图5.13是氧化铅和二硫化钼膜的摩擦系数与温度的关系曲线〔9〕。可以看出,二硫化钼在空气中直到300℃仍然保持着低摩擦系数,而当温度升高到400℃以上时,它却因为氧化而丧失了润滑性能。相反,氧化铅在低温下的摩擦系数很高,但其在300~700℃之间的摩擦系数却又较低。

就氧化铅的润滑机理而言,虽然根据摩擦面的观察有所谓取决于熔融玻璃那样高粘

表5.2 各种氧化物与氟化物固体润滑剂

	莫氏硬度	比重	熔点 (℃)	晶型
PbO	2.0	9.53	888	正方晶系
Cr ₂ O ₃	8.5	5.21	1990	六方晶系
TiO ₂	5.5~6.0	4.17	1640	斜方晶系
ZrO ₂	6.5	5.56	2700	等轴晶系
LiF	4	2.64	870	等轴晶系
CaF ₂	4	3.18	1360	等轴晶系
BaF ₂	4	4.89	1280	等轴晶系
CeF ₃	4.5~5	5.99	1437	六方晶系
LaF ₃	4.5	5.95	1490	六方晶系

出处：萨姆索诺夫：氧化物便览（日苏通讯社），
松永，津谷：固体润滑手册（幸书房），
H.Sliney：NASA TN D—5301（1969）。

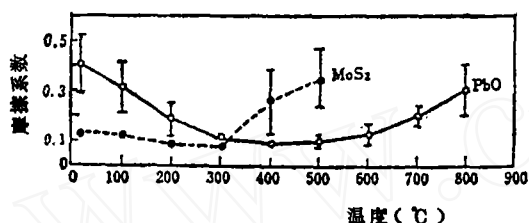


图5.13 PbO和MoS₂膜的摩擦系数与温度的关系〔9〕

（高速钢/不锈钢，载荷9.8N，摩擦速度0.01m/s）

度流体的说法，但仅凭这点还是很不夠的。我们认为，层状结构晶体或许也是其实现润滑的原因。但是，晶体结构对高温用固体润滑特性并不起决定性的作用，这从表5.2所列高温用固体润滑剂的晶型多样性也可以看得出来。

5.5 氟化物

氟化钙和氟化钡均可用作固体润滑剂，而且适用的温度范围都比氧化铅的宽。

这些固体润滑剂起初是为试制马赫数为3的XB-70超音速轰炸机而开发的，后来曾一度被人遗忘，但作为航天飞机用润滑剂又重新受到了重视。因为航天飞机的方向舵要承受再冲入大气层时与空气摩擦产生的热，所以需要使用高温固体润滑剂。

图5.14是62% BaF₂+38% CaF₂涂层在空气中的摩擦系数与温度的关系曲线〔10〕。

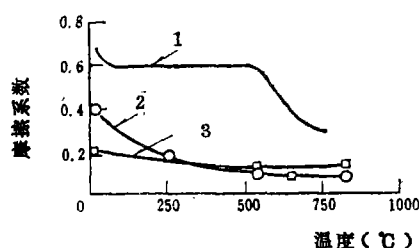


图5.14 BaF₂-CaF₂涂层在空气中的润滑特性〔10〕

1—无润滑剂，摩擦速度2m/s；2—有润滑剂，摩擦速度2m/s；3—有润滑剂，摩擦速度10m/s

可以看出，如果在室温下把摩擦速度从2m/s升高到10m/s，则摩擦系数就保持在0.2左右。一般说来，10m/s这一摩擦速度作为实验条件是相当高的，所以认为此时所得0.2的摩擦系数是由摩擦热致使摩擦部位温度上升的结果。Sliney曾经断言，这种涂层的使用温度范围是500~950℃。

据报道，LiF、CeF₃、LaF₃都具有作为高温固体润滑剂的应用潜力〔11〕。一般认为，尤其是CeF₃和LaF₃可以应用到1000℃，但对此还有待研究开发。

5.6 其他固体润滑剂

其他固体润滑剂有用作润滑脱模剂的氮化硼和云母等，但它们用得都很少。

在润滑油添加剂中最引人注目的是油溶性的有机钼。据报道，有机钼的有磷系MoP型和碳系的MoC型两类，其中有些可溶于石油系碳氢化合物。桜井认为，它们以钼和硫为成分，在摩擦面生成类似二硫化钼结构的物质〔12〕。

同样可以用作润滑油添加剂的还有三聚氰胺三聚氰酸酯〔13〕。这种固体润滑剂由三聚氰胺和三聚氰酸合成，它被认为是一种含O、H、N的复杂的环状结构物质。津谷等通过研究揭示了这种物质的润滑机理与层状结构物质的相似性。

参考文献（略）

（王安钧译自日刊《机械の研究》37（1985），5：649~653）