

固体润滑概论 (6)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

6. 固体润滑膜 (1)

6.1 前言

开始使用固体润滑剂的人大都是把石墨或铅擦在滑动面上以减少摩擦。这种尝试的效果很好, 因而将它们掺混在润滑油或润滑脂中, 或者因为膜的使用寿命短就加工成复合材料。本章叙述固体润滑法中应用最久

的固体润滑膜。

固体润滑膜的制备方法很多, 既有把固体润滑粉末擦在摩擦部位上的原始方法, 也有在真空中使固体润滑剂以原子状态溅射成膜的方法等。固体润滑膜的用途广泛, 从家用电器和小轿车之类的民用产品到原子能和航天工业等尖端技术领域都有应用。表6.1为

表6.1 固体润滑膜的应用实例^[1]

	应用举例	使用的部件	被利用的特性
烹饪	煤气阀, 煤气灶 烘箱, 面包烤箱 冰箱, 换气扇	阀, 铰接头 滑动轴承, 弹跳机构 活塞, 卡箍装置	耐磨性, 耐热性, 耐腐蚀性 耐热性, 耐载荷性 初期磨合, 耐载荷性
容器	化妆品瓶, 威士忌瓶, 啤酒瓶, 副食品瓶	制瓶机金属模, 输送装置	脱模性, 耐热性
住宅	窗帘, 锁头, 保险箱 佛龛, 空调器	螺栓, 滚珠, 铰接头 风门, 活塞	耐磨性, 干润滑性, 耐载荷性 抗粘一滑性, 初期磨合
爱好	照相机, 快速摄影机 电视摄像机 磁带录音机, 录音机走带装置 放大器, 调谐器, 唱机 钓鱼器具, 高尔夫球用二轮用具车	快门, 光圈, 变焦距镜筒 离合器压盘分离杆, 连杆机构 磁带盘座, 清洗机构 筒形线圈 滑轮, 离合器	耐磨性, 耐腐蚀性, 色彩 耐载荷性 稳定的摩擦系数 耐磨性, 耐腐蚀性 耐磨性, 耐腐蚀性, 耐载荷性
办公	复印机, 计算机, 打字机	滑轨, 分离器	耐磨性, 非粘附性, 抗粘一滑性, 耐载荷性
运输	汽车, 摩托车, 船舶 铁道, 高速公路, 桥梁	活塞, 花键轴 连轴节, 汽化器 汽车冷气装置, 自动关门机 离合器, 风挡刮水器, 天线 侧支撑, 导电弓架柱塞, 支撑	初期磨合, 干润滑性 耐磨性, 耐载荷性 耐腐蚀性
医疗	胃镜, X-射线装置	操作电缆, 滑环 滑动部件, 螺旋桨螺栓	耐载荷性, 低摩擦系数

川邑所列的固体润滑膜的一些应用实例^[1]。

6.2 固体膜润滑剂的特征

同其他固体润滑剂一样，固体润滑膜起初也是作为军用品研制的，后来才扩展到民

用方面而发展起来。直到现在，美国军用固体润滑膜的市场占有率依然很高。表 6.2 所列是固体润滑膜的美国军用标准^[2、8]，日本也采用这些标准来衡量固体润滑膜的润滑性能。

表6.2

固体润滑膜的美国军用标准^[2、8]

MIL-L-8937D	寿命长，能粘着在一般金属上，要热处理，使用温度上限为120℃
MIL-L-23398B	室温干燥型，寿命短，防止烧结使用
MIL-L-41010(MR)	树脂粘结，寿命与MIL-L-8937接近，耐腐蚀，使用温度上限为120℃
MIL-L-46147A	室温干燥型，具有长期耐腐蚀性和耐溶剂性，使用温度范围为-70~+90℃
MIL-L-81329A(ASG)	使用温度范围为-185~+400℃，可在滚动轴承、液氢、辐射、真空等极端条件下使用，耐腐蚀

固体润滑膜之所以大多作为军用，这是因为军事上需要润滑的仪器设备的使用环境和条件非常苛刻，并且要求不维修。再者，固体润滑膜的时效稳定性好，这对军事上的不时之需来说也是一大优点。固体膜润滑剂的主要优点如下所述。

首先，固体润滑膜能耐高载荷，在润滑油或润滑脂的油膜不能承受的高载荷情况下，固体润滑膜也照常发挥润滑作用而不破裂。一般说来，固体润滑膜可以承受平均 10^8Pa 以上的赫兹接触压力。据报道，诸如聚四氟乙烯膜（简称PTFE膜）还能承受 10^9Pa 的赫兹压力。试验结果表明，载荷越高，摩擦系数反而越低，对此将在以后叙述。

此外，固体润滑膜还具有防腐蚀性。也就是说，它兼备防止腐蚀和固体润滑的双重作用，在油润滑时应具有作为初期磨合用或防止卡咬用等特性。具有这种特性的喷涂型固体润滑剂已经商品化，使用非常简便。

固体润滑膜的使用寿命短是一大缺点。通常使用的膜厚约为 $10\mu\text{m}$ ，在承受 $10^5 \sim 10^6$ 次以上的重复摩擦后就达到了膜的寿命。为了使膜在其寿命终止后还能维持润滑特性，就必须采取适当的方法向摩擦部位补充固体润滑剂。关于这些方法以后再予以介绍。

6.3 固体润滑膜的摩擦磨损性能与底材及对偶材料物理性质的关系

在谈到固体润滑膜的润滑特性之前，首先考察一下底材和对偶材料的物理性质对膜的摩擦磨损特性的影响。

固体润滑膜是通过底材分担载荷而发挥润滑作用的，因而底材的硬度必然要对膜的摩擦磨损特性产生影响。图6.1是二硫化钼膜的摩擦系数与底材硬度的关系曲线^[8]。可以看出，膜的摩擦系数随底材硬度的增大而减小。

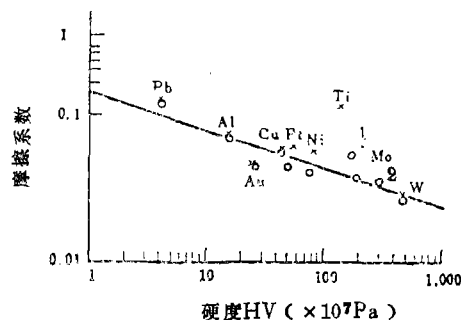


图6.1 MoS_2 膜的摩擦系数与底材硬度的关系^[8]

1—玻璃，2—钢

MoS_2 膜的磨损与底材硬度的关系示于图6.2^[8]。由图可见，二硫化钼的寿命随底

材(标记为×)的硬度增大而延长。

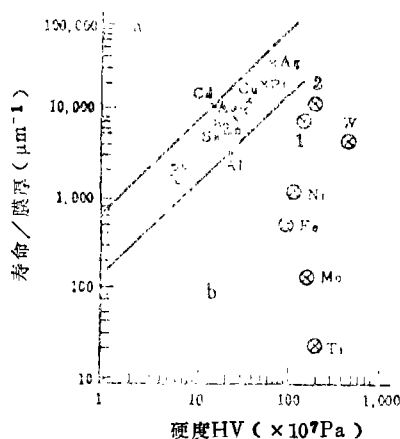


图6.2 MoS₂膜的寿命与底材硬度的关系^[3]

×表示未烘烤, ⊗表示烘烤。所谓烘烤就是为了获得超高真空而将真空容器整体加热的过程。本试验采用的是超高真空摩擦试验机,直到导入空气之前,试样一直暴露在真空中。

a—空气中, b—真空中对
1—玻璃; 2—18-8 NiCr钢

虽然说固体润滑剂是容易剪切的材料,但它毕竟还是固体,因而在重复摩擦过程中,对偶材料同样要遭受磨损。图6.3是在与二硫化钼粉末摩擦时,对偶材料的硬度与其磨损的关系曲线^[4]。可以看出,对偶材料的硬度越大,其耐磨性就越好。

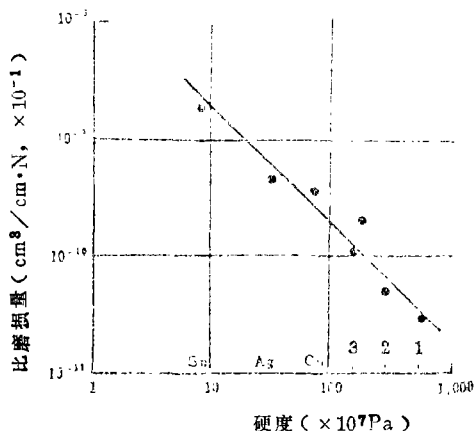


图6.3 对偶材料的硬度与比磨损量的关系^[4]

1—玻璃, 2—钢, 3—黄铜
(与PTFE板上的MoS₂粉末摩擦)

从这些结果可知,底材越硬越有利于减少润滑膜的摩擦磨损,对偶材料越硬则越有助于减少其自身的磨损。津谷还指出了底材韧性的作用^[13]。的确,实际情况是非常复杂的,既有硬度和韧性之类物理性质的影响,又有底材、对偶材料与固体润滑剂之间的化学反应,以及底材与对偶材料的相互作用等,都是影响固体润滑膜摩擦磨损特性的重要因素。例如,对于钢上的石墨膜来说,在钢表面分别经过磷酸锌处理和硫化处理的两种情况下,尽管前者的表面硬度还不及后者的50%,但是前者的膜寿命却为后者的13倍以上^[4]。这就说明,表面化学处理对涂层耐久性的影响比对底材的影响更大。因此认为,对于用喷涂等简便方法粘结的固体润滑膜来说,底材的硬度固然会影响其寿命,但在化学处理后成膜的情况下,它却不再是决定的因素。

影响固体润滑膜摩擦磨损的其他物理性质还有热膨胀系数。不言而喻,它应当尽可能地与底材的热膨胀系数相近。除此之外,为了更有效地散发摩擦热,膜的导热系数显然是越高越好。

6.4 涂层粘结法

如上所述,固体润滑膜的耐久性随表面处理方法而变化。那么,涂层的粘结又是按怎样的程序进行的呢?

固体润滑膜的粘结方法可以分为两种,即利用粘结剂的方法和不用粘结剂而仅由固体润滑剂本身成膜的方法。前者是首先把固体润滑剂和粘结剂等配制成溶液,接着将此溶液喷涂在试样上,最后进行干燥成膜,这种工艺规程通常被称为湿法。反之,不用粘结剂的方法则是从试样处理到膜的粘结都是在真空中进行,因而一般称其为干法。由于大部分商品膜都是利用湿法制造的,所以下面就着重介绍这种方法。

利用湿法制造固体润滑膜的粘结程序见

图6.4所示。可以看出,从脱脂到化学处理的表面处理过程,在膜的粘结程序中占有很大的分量。

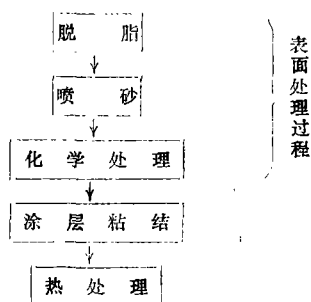


图6.4 固体润滑膜的粘结程序

脱脂工序是用各种溶剂和洗涤剂洗掉试样上的防锈油和油脂之类的表面附着物。可以使用的溶剂有三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烷、丙酮和乙醇等,最近又利用了氟系溶剂。洗涤方法主要有超声波洗涤法和蒸汽脱脂法。

喷砂是为了在试样表面上除锈以使其露出新鲜表面,并形成适当的表面粗糙度。这种表面不平状态既能够提高膜的粘结强度,又可以利用其凹部起固体润滑剂供给源的作用,因而也就提高了膜的耐久性,表面粗糙度的最佳值应随粘结固体润滑膜的厚度而不同,一般以 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 为好。

喷砂后的化学处理可以提高底材表面与膜的粘结强度,有时也可以省掉一些工序。化学处理方法根据底材的种类不同所能采用的有酸洗法、阳极氧化法和磷酸盐处理法等。表6.3所列是用于各种金属的表面处理方法。

把含有固体润滑剂和粘结剂等成分的溶液利用喷枪喷涂或用刷子刷涂在经过表面处理的试样上,然后进行热处理以使涂层固化。粘结剂分为有机的和无机的两大类。其中,有机类的有环氧树脂、酚醛树脂、聚酰亚胺树脂和聚酰胺亚胺树脂等,无机类的有水玻璃和硅酸盐等。若从润滑膜的耐久性来看,使用有机粘结剂的效果要比无机粘结剂的好;

表6.3 各种金属的表面化学处理

钢 铁	磷酸盐	
不 锈 钢	酸处理	
铝	阳极氧化	MIL-A-3625
镁	铬酸盐	MIL-M-3171
镍 } 铬 }	电镀	酸处理
铜、铜合金	氧化	MIL-F-495A
钛	阳极氧化	

就耐热性而言,却又是前者的效果比后者的差。图6.5是聚酰亚胺粘结膜、水玻璃粘结膜以及磷酸铝粘结膜的寿命与温度的关系曲线。可以看出,聚酰亚胺粘结膜在低温下的寿命长,而当温度升高,其寿命就明显缩短。相反,对于使用无机粘结剂的膜来说,它们的寿命随温度的变化就比较小,在高温下的耐久性也比聚酰亚胺粘结膜的高〔6〕。

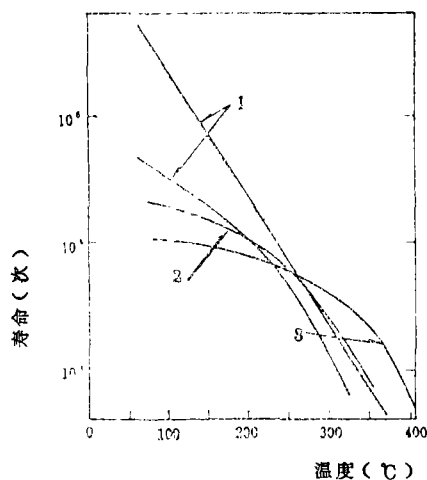


图6.5 几种粘结剂对膜的寿命与温度特性的影响〔6〕

(1) 聚酰亚胺粘结膜; (2) 水玻璃粘结膜;
(3) 磷酸铝粘结膜

这些粘结剂通过热处理可以提高粘结强度。在因原材料或热处理条件受到限制的情况下,就需要注意选择粘结剂。以飞机用的铝合金为例,其热处理被限于 150°C 以下,因而就不能使用聚酰亚胺之类的有机粘结剂。将有代表性的轴承钢SUJ2在 200°C 下加热就会使其硬度降低,所以不能使用那些

需要高温处理的无机粘结剂。

大多数固体润滑剂都可以制作成膜使用。为了扩大应用范围,有时也混合使用两种固体润滑剂。表6.2所列MIL—L-81329A就含有二硫化钼和石墨这两种固体润滑剂。但是,石墨往往会造成电化学腐蚀,因而不能在腐蚀性的环境中使用。这就说明,在要求防腐性的固体润滑膜 MIL—L-46147A 中,应当禁止含有石墨。

有些固体润滑膜中添加了防腐剂和抗氧化剂。三氧化二锑就因兼备这两种作用而最享盛名。

粘结剂的选择对固体润滑膜的防腐性也很重要。可供使用的这类粘结剂有环氧树脂和酚醛树脂〔6〕。

固体润滑膜需要在各种各样的环境条件下使用,因而它的最佳厚度应随使用条件而变化。一般说来,最适用的膜厚范围是7~15 μm 。固然增加厚度对膜的寿命稍有改善,然而仅凭这点有时还会适得其反。因此,人们正在进行可以延长寿命的厚膜研制工作,但还停留在实验室阶段。

我们认为,前面所述膜的粘结程序与油漆过程十分相似。也许可以这样说,从表面处理到膜的热处理,几乎是全盘引进家用电器或汽车制造行业所普遍采用的油漆工艺。事实上,重工业中的固体润滑膜处理设备就附属于油漆车间。不论是表面处理,还是防腐技术,固体润滑工业都吸收了油漆工业的成果。这是行业间的技术转移。若将固体润滑膜与油漆膜相比,前者的使用条件更为苛刻。因此认为,应当把固体润滑膜技术再返回移植到油漆工业中去。

6.5 耐久性的意义

固体润滑膜的寿命或耐久性这个词的意义是什么呢?

我们在实验室做摩擦试验时,通常是把摩擦系数超过0.3或0.4时的那一点确定为固

体润滑膜的寿命终止点。此时摩擦系数的变化如图6.6所示。仔细观察摩擦系数随时间的演变,就可以将摩擦过程分为图中所示的两个阶段。

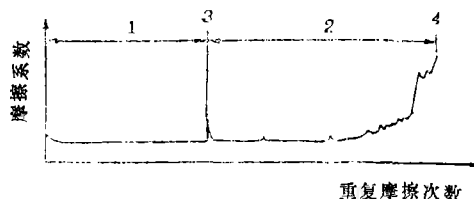


图6.6 重复摩擦固体润滑膜时

摩擦系数的变化

- 1—第1阶段润滑状态;
- 2—第2阶段局部润滑不良状态;
- 3—发生底材与对偶间的相互接触;
- 4—寿命终止

第1阶段是固体润滑膜的摩擦系数随着重复摩擦次数的增加而稍有升高的过程,最后出现膜的局部破裂,并且发生了对偶材料与底材的直接接触。此时,在测定记录纸上可以观察到摩擦系数稍微出现脉冲式的上升。若在测定摩擦系数的同时也测定对偶材料与底材之间的接触电阻,便可以发现摩擦系数一上升,接触电阻就降低,并且趋向于零欧。十分有趣的是,摩擦系数在脉冲式上升后就几乎不再升高,在很多情况下反而还会降低〔7〕。这就说明,固体润滑膜的破裂处又重新附着了固体润滑剂,并且已经恢复了润滑性能。用于修补的固体润滑剂有的是附着在对偶材料上的涂层磨屑,也有的是在摩擦部位附近的涂层碎片等。如果继续进行摩擦,则对偶材料与底材的直接接触以及膜的修补都还会重复发生。但是,由于可以用于修补的固体润滑剂在逐渐减少,所以直接接触部位的面积就随之增大,于是造成了摩擦系数上升,最后达到所定值而造成其寿命终止。因此认为,第2阶段是由固体润滑膜进行的良好润滑状态,以及对偶材料与底材直接接触造成的润滑不良状态共存的阶段。换句话说,第1阶段是固体润滑膜正常发挥作用的完全润滑状态,第2阶段则是局

部润滑不良状态,这相当于油润滑时的所谓边界润滑状态。

再从实用方面来观察摩擦过程。在实际使用固体润滑膜的时候,其寿命通常并不是由摩擦系数达到0.3或0.4时的重复摩擦次数来识别的。可以认为,寿命的定义大体可以区分为两种:其一是在机器失效之前,要求固体润滑膜始终保持润滑性能,也有人称之为永久润滑;其二是固体润滑膜在磨损之后重新粘结,然后再使用。

虽然在前种情况下的摩擦系数有所上升,但滑动部件可以说是非运动不可的。因此,作为固体润滑膜的寿命来说,就要求第1阶段加第2阶段尽可能地长。在这种情况下,作为试验数据只要提供摩擦系数达到一定值的耐久性就足够了。

对于润滑膜磨损之后需要再粘结的情形来说,为了减少底材和对偶材料的损伤,应当在第1阶段就停止机械运转,更换滑动部件。尤其是在要求膜兼备固体润滑和表面防腐的双重作用时,那就必须在其露底之前进行再粘结。在进行再粘结之际,如何除去残存的固体润滑膜又成了另一个重要问题。固体润滑膜在使用的时候,需要涂层与底材粘结牢固,而在用过之后又要求它容易从底材上剥离下来。因此认为,针对性地进行剥离剂的开发研究乃是今后的一大课题。

如前所述,固体润滑膜的寿命可分为第1阶段和第2阶段。对于延长第1阶段来说,润滑膜的磨损速率越低越好。这就要求膜的缺陷很少,而且固体润滑剂之间的粘结强度必须很高。但是这种强度一定要低于底材与膜之间的界面粘结强度,否则膜就会在短时间内从界面上剥落下来。

为了延长第2阶段,就要提高膜与底材的界面粘结强度,即使在对偶材料和底材之间发生了直接接触,那也希望摩擦磨损很

小。对于固体润滑剂修补润滑膜的破裂部位来说,它自身的流动性及其与气氛的相互作用都会产生很大的影响。显然,底材表面高低不平的凹部,在第2阶段作为固体润滑剂的供给源,同样也发挥着重要的作用。

综上所述,实际使用时要求的固体润滑膜的寿命(意义),在将膜用后舍弃与用后再粘结重新使用这样两种情况下是不一样的。许多摩擦试验结果都是用摩擦系数达到0.3或0.4时的重复摩擦次数来表示寿命。这种表示法对润滑膜用后舍弃的情形是可行的,但它并不适用于用后再粘结重新使用的场合。基于这种原因,必须弄清楚摩擦系数随时间的演变过程。不言而喻,这就应当使摩擦试验条件(实验条件和气氛等)与实用条件尽可能一致。

实际上,许多发表的关于润滑膜寿命的试验数据都表示摩擦系数达到0.3或0.4的重复摩擦次数。下面对固体润滑膜的润滑特性随各种条件所发生的变化进行考察。

6.6 各种因素对固体润滑膜润滑特性的影响

影响固体润滑膜摩擦磨损特性的因素有温度、速度、载荷、气氛和滑动方向等。它们对膜的润滑性能的影响均随主要成分固体润滑剂而不同。但是,从定性的角度来看,除了气氛之外,其他各种因素的影响又都具有同样的倾向。首先谈谈温度的影响。

1. 温度的影响(高温)

图6.7是对氟化石墨膜、二硫化钼膜以及它们的粘结剂聚酰亚胺膜摩擦磨损的温度特性进行考察的结果^[8]。可以看出,除了聚酰亚胺膜在室温下的情形之外*,这三种膜的摩擦系数均不受温度上升的影响。但

*只含聚酰亚胺的膜在室温下具有很高的摩擦系数和磨损速率,这是因为在低于50℃的温度条件下,聚酰亚胺丧失了定向排列的结果。

是，它们的寿命却都随温度上升而迅速降低。图6.5所示膜的寿命—温度特性曲线也显示了同样的趋势。

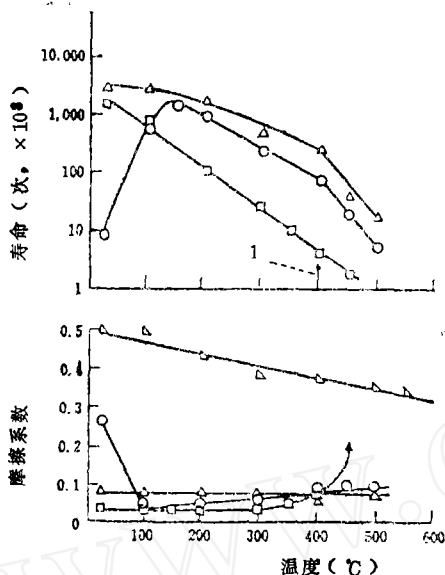


图6.7 聚酰亚胺粘结膜的
摩擦磨损与温度的关系〔8〕

○—聚酰亚胺膜，△—聚酰亚胺粘结氟化石墨膜，
□—聚酰亚胺粘结二硫化钼膜，◇—无润滑；
1—聚酰亚胺的分解温度

这些固体润滑膜的适用温度范围是从室温到最高350℃，在更高的温度条件下，它们的耐久性就很差。可以在350℃以上使用的固体润滑膜有一氧化铅膜，其摩擦系数和寿命的温度特性曲线示于图6.8〔9〕。可以看出，摩擦系数在从室温到800℃之间的变化很小，而且稳定，寿命在400~700℃的温度范围内较好。

从上述结果看来，可以说在从室温到高温范围内，只含一种固体润滑剂的膜很难满足实用要求。因此，人们又开展了将低温用和高温用两种固体润滑剂混合使用的试验。在以 CaF_2 为主要成分的高温用固体润滑膜中添加银，这是为了使高温用固体润滑膜在低温区也具有低摩擦性所进行的试验〔10〕。这种固体膜系由30%镍铬合金 + CaF_2 + 30%银 + 15%玻璃构成。添加银可以改善膜

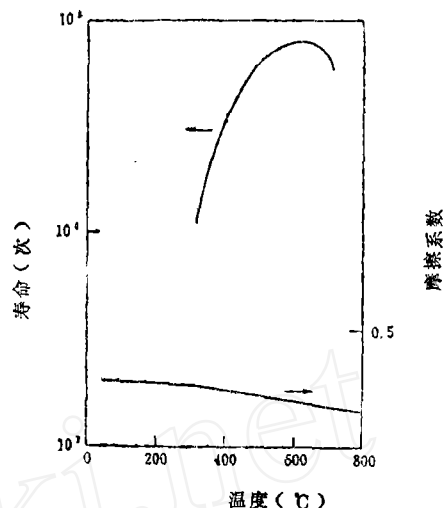


图6.8 PbO喷镀膜的寿命和摩擦系数
与温度的关系曲线〔9〕
载荷：20N；摩擦速度：2m/s

的摩擦特性，其摩擦试验结果示于图6.9。可以看出，以 CaF_2 为主要成分的润滑膜的摩擦系数在室温时高达0.4，而当温度逐渐上升到550℃时，摩擦系数才随之降低。但是，添加银的润滑膜在从室温到870℃的温度范围内，其摩擦系数一直保持在0.2左右。再者，这种膜在室温下于真空中的摩擦系数是0.15，在-107℃时于氮气中的摩擦系数是0.22，表明它是适应气氛和温度变化

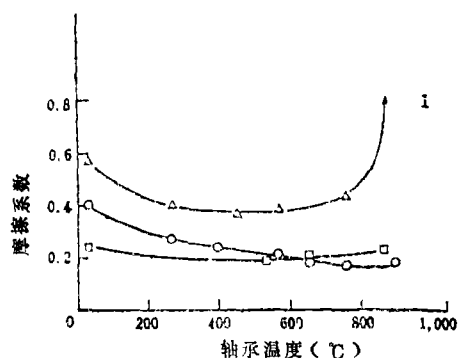


图6.9 CaF_2 系固体润滑膜的摩擦系数与温度的关系（添加银的效果）〔10〕
△—表面氧化的 Rene41，
○—镍铬合金 + CaF_2 + 玻璃的润滑膜，
□—在○中添加银的润滑膜，
1—挠结

固体润滑滚动轴承—第五部分: 汽轮发动机用高速高温轴承的发展

C.R.Meeks

(Hughes Aircraft Company, EL Segundo, California)

M.W.Eusepi

(Mechanical Technology Inc., Latham, New York)

【摘要】 应用三种互相促进的研究方法研制了高温(316℃)、高速(40000~50000r/min)固体润滑轴承。为了得到可在恶劣环境中使用的最优设计的轴承,同时应用了基本材料科学研究、计算机辅助设计和组件检验等方法。

在40000r/min的条件下,轴承的性能从3分钟提高到38分钟。所有轴承的失效都是由于球与兜孔严重磨损而引起球保持器的结构失效或间隙被闭合。用层状过渡金属二硫属化合物填充的石墨复合材料的球保持器、溅射二硫化钨的钢座圈和烧结碳化硅球得到的性能最好。

引言、背景

高效汽轮发动机要求高速轴承能够在升高温时操作,油润滑系统的极限温度为150℃左右。超出此范围,对于任何滑动或滚动轴承的组件界面来说,固体润滑剂都是必不可少的。如果固体润滑是成功的,也即轴承润滑系统的设计者必须使其具备通常由油润滑系统所能完成的全部功能。油润滑系

统使球轴承或滚柱轴承的滑动和滚动元件之间得到低摩擦,并且可冷却轴承部件,带走传导过来的发动机废热和轴承产生的摩擦热。本计划的目的是研制适合于在高温汽轮发动机中操作的推力球轴承,并提出发动机系统的冷却要求。一些目前制造的有限寿命的汽轮发动机要求轴承以40000r/min到65000r/min的转速旋转,而且发动机的设计者希望轴承能够经受316℃或更高的

范围非常宽的固体润滑膜。

这种润滑膜的摩擦特性的确很好,然而遗憾的是目前尚不清楚它的磨损特性。NASA的Sloney已经揭示了底材镍铬合金在氧化方面的问题,因而剩下的也许就是耐久性(包括添加玻璃以防镍铬合金氧化)。

由于添加金属的膜有金属的氧化问题,所以人们又对添加金属氧化物以代替金属

的润滑膜— $\text{NiO} + \text{CaF}_2$ ^[1]或 $\text{ZrO}_2 + \text{CaF}_2$ ^[12]等进行了研究,但都还没有达到实用阶段。此外,在使用温度范围宽的高温固体润滑膜方面也还有待继续研究。

参考文献 (略)

(王安钧译自日刊《机械の研究》37 (1985), 6: 763~768)