

编者按：应广大读者的要求，本刊从现在起将陆续刊登《固体润滑概论》，系统地介绍固体润滑的基础知识及其沿革和发展趋势，以飨读者。

固体润滑概论(1)

西村允

(日本航空宇宙技术研究所)

1. 序 章

1.1 前言

虽然现在已经进入台式电子计算机时代，但是读者中的很多人在其童年时期都学习过算盘。为了提高演算技能，尽快拨动算盘珠，就要给算盘撒上滑石粉。

如果机器时而停止转动，时而显得沉重，时而发出吱嘎吱嘎的尖叫声，那就要给它擦油，这几乎成了人们的一种无意识的行动。一提到润滑，手就反射性地伸向注油器。近年来，人们已经听到固体润滑或固体润滑剂之类的说法，可是能够具体地联想起二硫化钼或石墨的人却还很少，也许仅限于像本刊读者那样对润滑关心的某些人。相反，要说给算盘撒上的滑石粉，熟记其词的人一定很多。

如此看来，固体润滑的历史似乎最长也只有几十年。然而出乎意外的是竟有人主张将其追溯到人类的起源时。

对意味“润滑”的英语Lubricate来说，除指擦油和使变得容易滑动等本义之外，还包含着饮酒、使顺利、行贿、感动人的意思*。不仅同类事物相互之间，而且减少人与人的摩擦也是用Lubricate。果真是那样的话，那么酒就相当于液体润滑剂或润滑油；金钱和物品就如同是固体润滑剂。如此说来，则固体润滑的历史就不是起自算盘用润滑剂，而一定要回溯到人类的起源时。

*摩擦学(Tribology)作为包括摩擦、磨损、润滑的专业术语是由欧洲人提出来的；现在渐渐得到了普遍的承认。人们之所以大力主张用Tribology代替Lubrication，其原因就在于对Lubricate所具有的上述概念很不满意。按照汉堡大学Knappwost教授的解释：对相应于Lubricate的德语Schmieren来说，因为“擦油”还是行贿，给他点甜头尝，到头来只是乱抹，草率从事。作为学术用语本来就感到不妥的Tribologic这个新词，就是由于在德国人民中赢得了支持才得以普及。

1.2 固体润滑的历史回顾

固体润滑剂究竟是何时开始使用的呢？据Dawson说，在十九世纪产业革命期间，诸如石墨、铅、锡等都已作为润滑剂于低速运转的机器上使用了^[1]。据说美国在十九世纪80年代就启用了二硫化钼润滑。但是，这些都只限于试验规模，其实际用量还的确太少，否则就不会出现在篇幅长达677页的《摩擦学历史》^[1]这部专著中，有关固体润滑的部分还不足1页这样的事情。

在二次大战中，固体润滑就作为研究对象提出来了。德国马克思普朗克研究所和美国国家航空和宇航局(NASA)的前身国家航空咨询委员会(NACA)都曾进行过研究开发，

为二硫化钼应用于B29奠定了基础。NACA在战后还继续进行了固体润滑研究,Johnson等在1946年和1950年曾分别发表了关于铅—石墨系固体润滑膜和关于金属基自润滑复合材料的论文。尽管如此,截止1950年发表的以固体润滑为主题的论文最多也不过20篇。但是,这并不意味着固体润滑的研究开发停滞了。如后所述,早在1952年美国就制定了关于二硫化钼的军用标准,由此也能窥见固体润滑的开发研究的大致情况。

1957年,苏联人造卫星东方1号发射成功,揭开了人类进入宇宙时代的序幕,并把固体润滑的研究开发推进到一个引人注目的新阶段。这是由于初期的人造卫星因为润滑不良而屡出故障(表1.1)。表列故障都发生在人手触及不到的宇宙空间,虽然对其原因分析没有出自主观推测,但也难免会有这样或那样的不妥。

表1.1 初期的人造卫星因润滑不良发生的故障实例〔2〕

故障内容	原因	准确度*
门销不动	地面试验中固体润滑膜磨损选用的固体润滑膜不合适	A
摄像机热遮蔽机构不动	地面试验中固体润滑膜磨损	B
电位计工作不正常	滑块及卷线无润滑	A
太阳能电池驱动装置故障	电机轴承受热润滑油蒸发	A
磁带记录器故障	轴承侵蚀磨损	C
	磁带磨屑致使轴承工作停止	C
热遮蔽板不能分离	固体润滑膜粘接过程差错 生锈→粘合	B
天线展开滞后	金属电镀膜剥落	B

*准确度顺序: A>B>C。

润滑油和润滑脂都有容易蒸发的缺点,因而在宇宙空间这种特殊环境下使用起来就很困难。那时使用的矿物润滑油的蒸汽压很高,似乎不能在 10^{-1} Pa以上的超高真空中长时间使用。在高度为1000公里的宇宙空间,真空度就可达到 $10^{-2}\sim 10^{-3}$ Pa。

容易蒸发的确是一个严重的问题。人造卫星内装载着许多传感器和分光仪,来自润滑油或润滑脂的蒸发成分一旦粘附在这些光学仪器的表面,或导致其性能变差,或造成提供错误的情报。如果这些蒸发成分粘附在太阳电池的表面,其发电能力就降低。因此,需要使用蒸汽压低的固体润滑剂。现在,人造卫星上使用的材料都必须严格抑制其在真空中的脱气特性。

实验表明,矿物油的润滑特性在真空中会明显降低。图1.1是在90透平油存在下使纯铜相互摩擦的过程中,将气氛反复从真空变为空气时摩擦系数的变化〔3〕。可以看出,摩擦系数在空气中低,而在真空中高。一系列的研究也同时表明,矿物油的润滑性与氧有关。在无氧气氛中,其润滑性质,特别是耐载荷能力会明显降低。因此就加快了固体润滑的研究。

有关润滑的问题不仅发生在人造卫星上,而且也发生在运载人造卫星的火箭上。对使用液体燃料的火箭来说,用作推进剂的是煤油和液氢,用作氧化剂的是液氧。液氧和液氢是沸点分别约为 -180°C 和 -250°C 这样的超低温流体,因而在将它们从贮气罐加压输送到燃烧室的涡轮泵的支承轴上,就不能使用润滑油。特别是在液氧的情况下,因其一旦与润滑油混合就有发生爆炸的危险,所以对于涡轮泵用滚动轴承就不得不采用固体润滑。此外,火箭发

动机系由万向架机构支撑，并与火箭本体相接。万向架机构虽然支持着火箭发射时的高载荷，可是为了控制推力方向，它又必须前后左右移动。在承受高载荷并缓慢移动这样的运转条件下，也不宜使用润滑油。相反，在这种场合使用固体润滑膜就很合适。

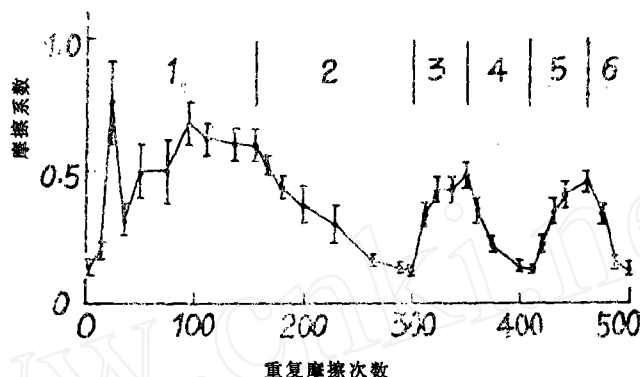


图1.1 矿物油的润滑特性随气氛的变化

摩擦试验条件：90透平油（9.8N，0.01m/s）Cu/Cu

1—真空（ 1.3×10^{-8} Pa）；2—空气；

3—真空（ 1.3×10^{-4} Pa）；4—空气；

5—真空（ 1.3×10^{-4} Pa）；6—空气。

由此可见，在宇宙开发之初乃至目前，由于缺乏经验而发生在润滑上的故障很多，所以美国和苏联的摩擦学家急于解决这些问题是可以想像的。

表1.2所列是以航空和宇航领域为主的固体润滑的战后发展史〔4〕。1952年就已经制定了二硫化钼的美国军用标准。当时，人们对MoS₂的润滑性能进行了许多试验，其有效性就受到了重视。据说这些试验结果都是军用的，估计未曾公布。

飞机上开始应用固体润滑是在宇宙仪器设备之后。1959年初飞行的超音速试验机X—15（马赫3）基本上还没有使用固体润滑剂。据说在1964年初飞行的试制超音速飞机RS—70上，总共就有1000个部位实现了固体润滑，其中处于极端使用条件下的竟有600处〔5〕，在美国固体润滑膜制造商的市售商品中，也有标注着“为RS—70用开发”字样的制品，看来美国空军在二十世纪60年代初就正式开始了固体润滑的研究。

人造卫星在1965~1966年就进入了实用期，即1965年商业用国际通信卫星1号发射成功，1966年实用气象卫星埃萨1号进入了轨道。

图1.2所示为按年份看到的人造卫星发射成功数。近年来，卫星的发射成功数基本不变，每年稳定在130颗左右。其中，军用卫星有80~90颗，而非军用卫星只不过40颗左右。换句话说，有三分之二的人造卫星是军用的。

如前所述，固体润滑的研究开发在二次大战中就开始了，最初制定的标准是美国军用标准。对固体润滑来说，从一开始就带有强烈的火药味，至今在作为军事机密的部分也依然大量存在。

不可因人造卫星的发射成功数多起来了，就认为润滑问题已经得到解决。固然上述统计的是成功地进入轨道的卫星数，但这并不说明作为卫星的预定寿命都达到了。即使进入实用卫星时代，卫星故障也还不少。例如，国际通信卫星3号的反旋转部件故障、水星水手的传感器与陀螺仪不适合、天空实验室监控机构(CMG)轴承油路中断和海洋观测卫星1号的滑环烧坏等。而卫星装载的磁带录音机，因其发生的故障非常多，以至成立了原因考察委员会。

表1.2

以航空和宇航领域为主的固体润滑研究的进展〔4〕

年份	与 固 体 润 滑 有 关 的 事 件
1944	MoS ₂ 的工业应用试验
1946	有机粘结固体润滑膜的开发
1947	进行以聚四氟乙烯(商品名:特氟隆)为润滑剂的试验; MoS ₂ 添加润滑脂的开发
1948	MoS ₂ 添加润滑剂在市场出售
1952	制定了MoS ₂ 的美国军用标准
1957	无机粘结固体润滑膜的开发 人造卫星东方1号发射成功
1958	人造卫星探险家1号发射成功
1959	超音速飞机X-15问世飞行,但未使用固体润滑剂
1961	载人宇宙飞船东方1号发射成功
1964	陶瓷粘结MoS ₂ 膜的开发; 金属基自润滑复合材料的开发; 超音速飞机RS-70问世飞行, 1000个部位实现了固体润滑
1966	MoS ₂ 添加润滑脂被规定为汽车悬架用润滑剂; 商业用通信卫星国际通信卫星1号发射成功
1966	实用气象卫星埃萨1号发射成功
1967	MoS ₂ 溅射涂膜法问世
1969	离子电镀法问世; 氟化石墨研制成功; 阿波罗11号在月球表面着陆; 宇宙开发事业团成立
1972	第一次固体润滑国际会议召开 欧洲宇宙润滑研究所成立
1974	定点气象卫星同步气象卫星1号发射成功, 从此人类进入定点卫星时代
1978	第二次固体润滑国际会议召开

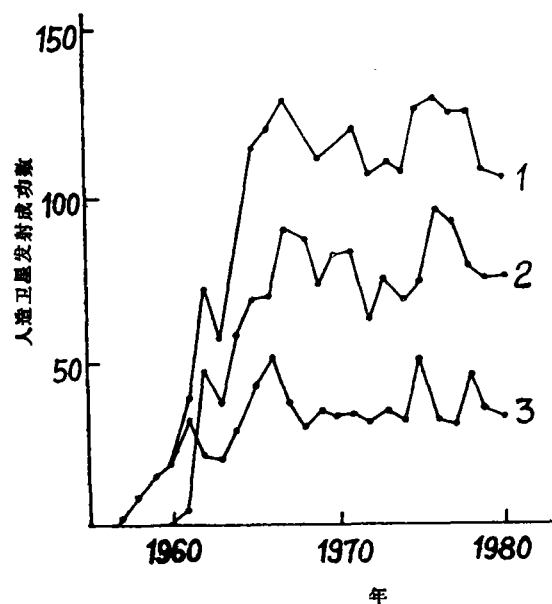


图1.2 按年份看到的人造卫星发射成功数

1—总数; 2—军用; 3—非军用

到了二十世纪70年代的后半期,卫星的性能稳定,一般认为宇航润滑问题已经解决了90%〔6〕。可是最近由于空间站的问世,润滑上又出现了新问题。对此拟另找机会再予论述。

在民用方面,1960年在全世界生产的添加 MoS_2 的润滑油和润滑脂的产量达到5万吨〔7〕。引人注目的是在1965年将 MoS_2 添加的润滑脂规定为汽车悬架用润滑剂。从此,它们的用量就不断增加。

当部件承受高载荷时油膜会遭到破坏,在高温下润滑油会丧失润滑能力,这时,用固体润滑剂添加的润滑油和润滑脂能作为安装和初期磨合用。

在航空和宇航领域,很多仪器设备需要超高真空或因气动力加热造成的高温环境中工作,但都不能使用润滑油和润滑脂,为了满足此类要求,也相应开展了固体润滑的研究开发。除了真空和高温以外,工业上在那些不能用润滑油和润滑脂润滑的超低温及辐射等极端条件下,固体润滑也正发挥着重要作用。有关情况将在下节论述。

1.3 固体润滑仍将是活跃的领域

推动固体润滑研究开发的外部主要原因是机器设备运转条件的苛刻化和运转环境的多样化。因此,对润滑剂性能的要求应着重考虑的因素有:

1. 运转条件苛刻化

a. 使用温度范围的扩大:

高温: $+350^\circ\text{C}$ 以上,

低温: $-60^\circ\text{C} \sim -269^\circ\text{C}$;

b. 耐载荷能力的增大;

c. 使用速度范围的扩大:

高速

低速

2. 运转环境的多样化

a. 在真空中或惰性气体中;

b. 在活泼气体中;

c. 在水中、海水中或特殊流体中;

d. 在辐射环境中。

此外,近年来对固体润滑又提出了新要求:

3. 无人化和无需保养化(长寿命化)

4. 防止环境污染。

下面将对它们分别加以说明。

润滑油和润滑脂的使用温度范围是 $-60 \sim +350^\circ\text{C}$,在超过此范围的温度条件下,就不得不依赖于固体润滑。对低温来说,在 -60°C 以下直至液氢的沸点 -253°C ,最常使用的是聚四氟乙烯(商品名:特氟隆)。软金属铅在这种温度下也具有润滑性能。但是,尚不清楚它们在液氢(沸点为 -269°C)中是否也具有用作润滑剂的可能性。将来,在超低温下的超导仪器设备,例如超导输电、线型电动车等达到实用阶段时,固体润滑可能会成为关键技术。

再就高温而言,已经成功使用的实例有氧化铅最高为 650°C ,氟化钙+氟化钡最高为 816°C ,而且它们都作为固体润滑膜在市场出售。在高分子材料中,耐热性最好的聚酰亚胺

的使用上限温度为350℃。

引人注目的新材料—精制陶瓷也具有良好的摩擦磨损性能，但似乎在无润滑条件下不能用于机械元件和滑动部件等。虽然二硫化钼作为陶瓷用固体润滑剂的效果良好，但在空气中于350℃以上时，容易氧化生成钼的氧化物，这种氧化物是否能使精制陶瓷润滑还是一个问题，因此必须对润滑剂和润滑方法进行广泛的研究。

因滑动部件的载荷增大，或因温度升高而导致滑移速度过低，进而使动态油膜很难形成那样的工作条件在不断增加，所以汽车的偏轴伞齿轮和齿条等都是使用固体润滑剂添加的润滑油和润滑脂。

关于使用速度范围的扩大，从原理上讲空气轴承和磁轴承都很适用，然而它们皆有载荷容量小的缺点。油润滑滚动轴承在这点上就很优越，并且由于供油法的改进和滚珠的轻量化（其中也包括陶瓷化），一种以 dn 值（高速轴承的标准，以内径 $mm \times r/min$ 表示）400~500万为目标的试验正在顺利进行。总之，这方面的固体润滑问题还有待解决。

下面是运转环境多样化问题。

a项所指是在真空中或惰性气体中，但因矿物油在这些气氛中的耐载荷能力降低，所以需要各种极压添加剂或氟系合成润滑油对它们进行补偿。尤其在惰性气体中，因为既不发生真空条件下那样的蒸发，又与在空气中不同，油的氧化劣化减少了，所以在不考虑运转条件的前提下，使用润滑油就能实现良好的润滑。但是，在需要长期使用的情况下，也有适合采用固体润滑的。

在活泼气体中，可望把气体与摩擦部件作用的化学反应产物用作润滑剂。气体是氧就生成氧化物，是氟就生成氟化物，从而使摩擦条件得以缓和。这种方法虽然取得了实验室规模的试验成果，但还停留在理想阶段。

C项所指的运转环境是在水中或海水中。在这样的条件下可以使用化学稳定性好的聚四氟乙烯、酚醛树脂或二硫化钼。除聚四氟乙烯以外的其他高分子材料也都是良好的润滑剂。但是，因为石墨能使铁质材料发生电化学腐蚀，所以不能使用。近年来，随着要求防止海洋污染的呼声日渐强烈，出现了限制使用润滑油和润滑脂的势头，对海洋建筑物和船用机械来说，都要防止因油封等而发生润滑油和润滑脂的泄漏，因而也可望出现固体润滑化的部件。在酸、碱等特殊流体中，可以使用的润滑剂有化学稳定性好的聚四氟乙烯或高密度聚乙烯。

在辐射下的运转环境中，润滑油和润滑脂都会发生聚合与分解，因而不宜采用。虽然也有抗辐射的润滑脂，但其保护管理却很不容易。若就固体润滑剂而言，就连抗辐射性最低的高分子材料，其润滑性能直到 $10^4 \sim 10^5 Gy$ 也无变化。据说在原子能发电站的很多应用中，这种程度的抗辐射性就足够了。

固体润滑作为上述极端状态下的润滑方法已着手研究开发，即使在可以使用润滑油和润滑脂的条件下，为了弥补其弱点（一是时效变化，二是环境污染）也开始了应用固体润滑。

润滑油和润滑脂都有时效变化的弱点，因而必须加强保护管理。稳定性好的固体润滑剂，对于减少保护维持费用，乃至进一步延长机器的寿命和无保护条件下的运转都很有效。今后，在那些利用率低的民用器械、间断性工作的机器，以及不常使用的警报器、安全器和兵器等方面对固体润滑的需要势必越来越多。

今后,防止环境污染的呼声势将越发高涨,对润滑油和润滑脂的使用状态进行监视就会变得更加严厉。因此,在严密监视废油珠漂流到海岸和禁止把废油向江河非法排放的同时,不仅要提高油封等的使用效果,还要重视固体润滑。

此外,为了防止润滑油和润滑脂造成制品污染,在某些场合下也要采用固体润滑。食品工业和纤维工业就是这样,即使固体润滑剂的磨屑粘附在制品上,也要求微量、无毒、无味、无臭等。在这方面,高分子复合材料很有应用前景。

1.4 固体润滑的优缺点

采用固体润滑的优点是:

- (1) 可以在不能使用润滑油和润滑脂的运转条件和环境条件下使用;
- (2) 重量轻、体积小,不像使用润滑油和润滑脂那样需要密封和贮存罐;
- (3) 时效变化小,保护管理费用低廉等。

使用固体润滑的缺点是:

- (1) 摩擦系数比润滑油和润滑脂都大;
- (2) 因寿命限制,不能用于总转数非常高的旋转机器;
- (3) 冷却效果比润滑油差,并且与(1)相辅相成,摩擦部件的温度容易升高;
- (4) 有噪音和振动;
- (5) 产生磨屑等。

在油润滑的情况下,摩擦系数通常为0.001,而固体润滑的摩擦系数最低也在0.02,有的甚至高达0.15。再者,固体润滑剂除了添加在油中的情形之外,都是自消耗型润滑。即固体润滑轴承系通过自身一点一点的磨损实现润滑*,因而很快就达到其预定的寿命。但据报道,在自消耗型轴承中也有寿命长得惊人的。例如,有的真空用固体润滑滚动轴承就能以1790r/min运转10万小时以上、总转数高达 10^{10} 次。

*如同用油泵使润滑油循环那样,把固体润滑剂粉末载于气流以供给润滑部位的方法正在进行试验,但尚未达到实用阶段。

制造集成电路(IC)和大规模集成电路(LSI)用的超高真空装置等的磨屑排出是值得注意的问题,即使有直径0.1微米的尘埃也不容忽视,来自轴承部件的一点点磨屑都必须清除。为了实现无污染清净气氛的润滑体系,应该建立磨屑的捕捉方法。这是必须尽快研究解决的一大课题。

关于噪音和振动,应该说都是固体润滑的缺点,而且是本质性的问题。一定要看到在这一点上是不如油润滑的。

1.5 作为产业的固体润滑

虽然固体润滑也有缺点,但其优点已经受到重视,作为一种产业,不仅没有受到两次石油危机的影响,而且还顺利地发展了起来。

若以固体润滑剂中有代表性的二硫化钼为例,在西方各国的年消耗量约为1500~2000吨,其中美国占60%,欧洲各国占30%,日本占10%。

表1.3所列是日本用作固体润滑剂的二硫化钼、石墨、高分子材料的年消耗量,估计总消耗量为2000~3000吨。如果把最终的产品价格定为每克10日元,那么日本的固体润滑产业规模就相当于200~300亿日元。这种规模虽然很小,但其年增长率却不低于10%左右。再者,从日本的二硫化钼消耗量只有美国的1/6这种现状来看,也可以认为今后的发展前景还

十分广阔。(待续)

表1.3 日本固体润滑剂的年消耗量

名 称	年消耗量(吨)
二硫化钼	150~200
石墨	600~800
聚四氟乙烯*等高分子材料	1000~2000

*商品名: 特氟隆。

参 考 文 献

- [1] Dowson D., History of Tribology, Longman, 1979.
- [2] NASA SP-8063, 1971, 47.
- [3] 西村允, 松本 豊: NAL TR-348, 1974, 12.
- [4] NASA CR-123418, Application of Aerospace Technology Industry, 1969.
- [5] Karkl K.A., NLGI Spokesman, 1974, 4 : 8 .
- [6] 木村好次, スペース・トラ休“ロシ”研究会予稿, 东大宇宙 航空研究所, 1978, 11.
- [7] 松永正久, 津谷裕子, 固体润滑ハンドブック, 幸书房, 1978, 11.

王安钧译自日刊《机械の研究》

37(1985), 1 : 75~79.

(上接第160页)

The Preparation and Characteristics of The Carbon Films Deposited in Vacuum

Xu Jinfen, Fang Jiabao

(Lanzhou Institute of Chemical Physics
Chinese Academy of Sciences)

Abstract

This paper reviews the preparation methods, the equipments and characteristics of diamondlike films, amorphous carbon films and graphite films deposited in vacuum. Their tribological properties are especially emphasized.