

固体润滑概论(8)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

8. 高分子复合材料

8.1 前言

固体润滑膜大都能耐 10^8 次以上的摩擦, 也有超过 10^8 次寿命的。但当要求更长的耐久性时, 则需采用某种方法向滑动部位不断地供给固体润滑剂。例如, 把固体润滑剂预先压制成片置于滑动面上, 或者在滑动面上钻孔并将固体润滑剂嵌入其中作为润滑源。此外, 还可以使用含固体润滑剂的润滑油或润滑脂, 也有把固体润滑剂载于气流中吹入的方法等。

若是仅由固体润滑剂压制的片状材料, 其强度往往较差, 因而需要添加玻璃纤维或金属等进行增强。如果增强后复合材料的强度足够高, 就可以将其直接用于摩擦副一方的表面上。这类复合材料以高分子系的实用性最广, 所以本章拟对其作详细的说明。

8.2 高分子复合材料的种类

高分子材料有热固性和热塑性的两类。典型的单质高分子材料的各种性质见本刊1985年第4期所述。

常用于滑动部件的热固性高分子材料是酚醛树脂。这种树脂一般都添加 MoS_2 、石

墨及纤维等进行增强而制成复合材料, 很少以单质的形式使用。这些复合材料具有机械强度高和无吸湿性等优点, 因而与水或润滑油共存使用也能发挥作用。滚动轴承保持架就采用了酚醛树脂层压材料。

酚醛树脂复合材料的另一特征是抗磨粒性强。图8.1是在锂基润滑脂中加入0.5%型砂和未添加型砂的两种情况下, 对用该脂润滑的酚醛树脂复合材料和 LBC 3 磨损特性的比较。结果表明, 即使添加了型砂, 酚醛树脂复合材料的磨损也没有明显加剧, 足见

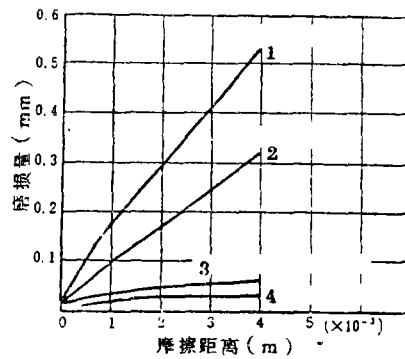


图8.1 型砂对酚醛树脂复合材料磨损的影响

(锂基润滑脂中添加0.5%型砂; 无油公司产品目录)

- 1—LBC 3, 润滑脂中添加0.5%型砂,
- 2—LBC 3, 润滑脂中未添加型砂,
- 3—250° 酚醛润滑脂中添加0.5%型砂,
- 4—250° 酚醛润滑脂中未添加型砂

其抗磨料磨损性良好。因此,酚醛树脂复合材料有时也用于多泥沙的浅水域用船舶的船尾轴套。

高分子复合材料大都以热塑性高分子为基材,加有纤维、织物之类的增强材料,以及固体润滑剂和金属氧化物等。关于这些添加剂(亦称填充剂)的添加效果将在以后叙述。

就高分子复合材料的制造方法而言,当以热固性高分子为基材时,则先将原料粉碎、混合,再于一定的压力和温度下压制成形,如果是热塑性高分子,那就通过注射成形或挤压成形制作成棒材或板材。

像聚四氟乙烯(PTFE)那样很难注射成形的高分子材料,可以在预成形之后再于炉中烧结。近年来,聚合物的改性试验十分盛行,目的不仅在于提高其润滑特性,而且也为了改善其成形性。

8.3 润滑材料

对于长寿命的轴承材料来说,通常是首先评价其磨损特性,而摩擦则是次要的。作者认为,若要考虑节省能源,就必须对磨损和摩擦给予同等的重视,然而减少摩擦力却未必就受到了人们的关注。

下面将首先谈谈高分子复合材料的磨损特性。

当摩擦条件比较缓和的时候,高分子复合材料的磨损存在着不受比负荷和温度等摩擦条件影响的区域。在这样的条件下,高分子复合材料的比磨损量相对稳定,其变化范围较小。图8.2是对各种高分子复合材料比磨损量范围的比较^[1]。图中比磨损量的单位是 m^3/Nm 。

PTFE纤维和玻璃纤维织物的比磨损量在 $10^{-17}\text{m}^3/\text{Nm}$ 数量级的范围内,这是高分子复合材料中的最低值。常用的增强PTFE和填充聚酰胺及聚酰胺亚胺之比磨

损量均为 $10^{-15}\sim 10^{-16}\text{m}^3/\text{Nm}$ 。油润滑金属的比磨损量是 $10^{-16}\sim 10^{-20}\text{m}^3/\text{Nm}$ ^[2],可见上述值相当于油润滑时的最差结果。

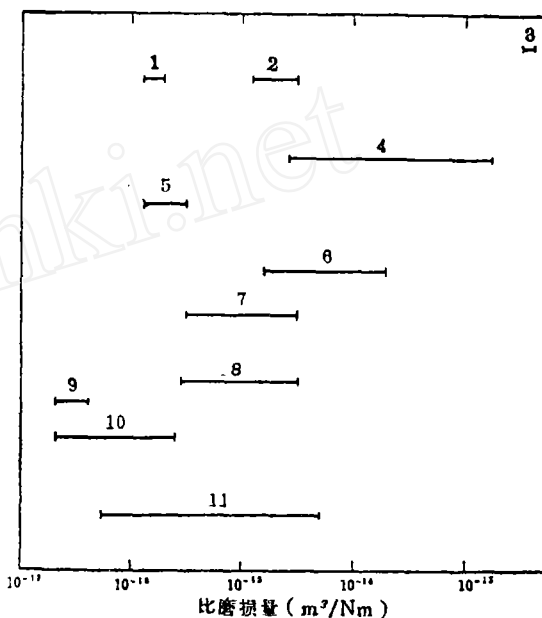


图8.2 各种复合材料比磨损量的比较^[1]

1—高密度聚乙烯对不锈钢, 2—高密度聚乙烯、尼龙、缩醛对低碳钢, 3—PTFE, 4—添加碳纤维的高分子材料, 5—含油的尼龙和缩醛, 6—聚醚醚酮(填充、非填充), 7—填充的聚酰胺和聚酰胺亚胺, 8—增强PTFE, 9—PTFE纤维和玻璃纤维的织物, 10—金属背的PTFE, 11—青铜、玻璃纤维、碳-碳纤维填充的PTFE

依据上述比较,既可以认为固体润滑无足轻重,也可以视其确有独到之处,这就随人们的观点而不同。在固体润滑研究者看来,这种润滑技术是无可非议的。无需更换润滑油或加注润滑脂,这显然也是它的突出优点。

轴承制造者以容许PV值对图8.2所示比磨损量的适用范围作了限定。表8.1所列就是一些实例。其中,P是单位面积上的压力,V是摩擦速度。

由图8.2可以看出,浸渍了润滑油的尼龙或聚缩醛复合材料都具有较低的比磨损量($10^{-16}\text{m}^3/\text{Nm}$)。这就表明,若是将复

表8.1 高分子材料及其复合材料的容许PV值 ($\text{Pa} \cdot \text{cm/s}$, $\times 9.8 \times 10^4$) (西洋滚珠轴承·卢纶公司产品目录)

PTFE	<35
PTFE + 25% 玻璃纤维	179~357
PTFE + 15% 石墨	50
PTFE + 50% 青铜	322
PTFE + 织物	107
PTFE + 玻璃纤维 (卢纶LD)	535~714
聚缩醛	35~72
酚醛树脂层压板	<35
尼龙	35~72

合材料与润滑油共存使用,则在很多情况下还能减小摩擦磨损。有关润滑油的效果将在以后叙述。

在苛刻的摩擦条件下,复合材料的磨损必然增大,最终达到热性能的极限而不能使用。因为高分子材料的导热系数低,而且引起材料变化的熔点等温度也低,所以滑动部位的温升就决定了这种材料的使用极限。滑动部位产生的热量 Q 可按下式计算:

$$Q = \mu APV$$

式中, μ 为摩擦系数, A 为功的热当量, P 为单位面积上的压力, V 为摩擦速度。

如果产生的大部分热量是使滑动面的温度上升,那么在一定的PV值下就不能使用了。图8.3所示为PTFE复合材料之 P 和 V 的使用极限就是其例[3]。可以看出,PTFE复合材料的极限PV值大体为常数关系。除了如前所述的容许PV值以外,我们把滑动部位不能使用时的PV值称为极限PV值,并且将其作为轴承性能的指标之一。但是,因为实际使用的复合材料都含有各种添加剂,所以在很多情况下,极限PV值并不都是常数(直线关系),而为图8.4所示的极限 P - V 曲线[4]。

图8.4表明,承载能力最高的是织物增强的PTFE基复合材料,与图8.2所示的耐磨性最好的PTFE纤维和玻璃纤维织物是同

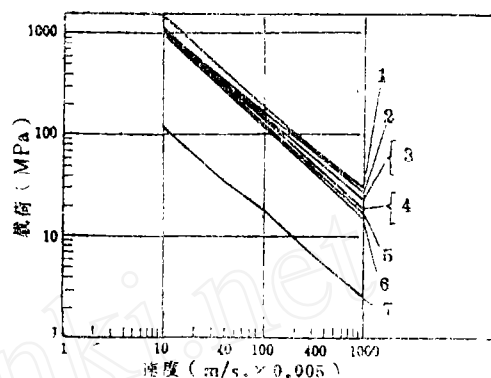


图8.3 PTFE复合材料之 P 和 V 的使用极限[3]

1—青铜60%；2—石墨15%；3—玻璃纤维20%+石墨5%；4—玻璃纤维15%+ MoS_2 5%；5—玻璃纤维25%；6—玻璃纤维15%；7—特氟隆7

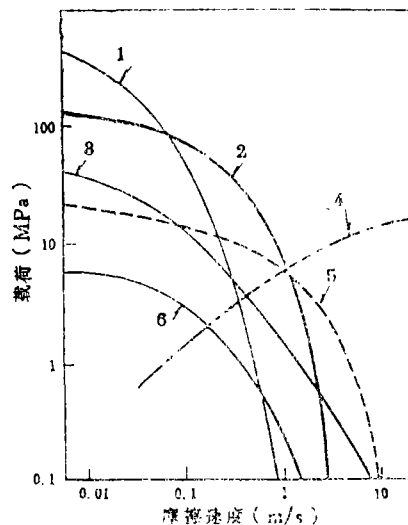


图8.4 几种复合材料的极限PV值[4]

1—织物增强的PTFE；2—含固体润滑剂的金属；3—聚酰亚胺基复合材料；4—流体润滑（油）；5—油浸渍的烧结青铜；6—PTFE基复合材料

系列的复合材料。这类材料的使用温度上限取决于PTFE的耐热性,因而其在高速下的摩擦性能比金属固体润滑剂和聚酰亚胺等复合材料的差,但可以作支承可变翼机机翼的轴承等在高载荷条件下使用。

图8.4也示出了油润滑的极限PV值。当

进行流体润滑时,摩擦速度越高就越容易形成油膜,因而承载能力增大;相反,在低摩擦速度下就丧失其承载能力。如果是固体润滑,虽然金属基和分子基复合材料在高速下都具有明显的速度极限,但在低速下的承载能力却很高。因此认为,越是在难以形成油膜的低速条件下,就越显示出固体润滑的生命力。

高分子基复合材料中应用最多的是PTFE复合材料,其极限PV值为 $9.8 \times 10^7 \sim 1.76 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{cm/s}$ 。相形之下,聚酰亚胺复合材料的极限PV值更高,如用玻璃纤维及石墨填充的聚酰亚胺,其极限PV值就可高达 $4.8 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{cm/s}$ 〔5〕。

下面谈谈高分子复合材料的摩擦特性。

在摩擦速度为 $0.2 \sim 2.5 \text{ m/s}$ 、温度为室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ 的条件下,添加5% MoS_2 的PTFE-玻璃纤维复合材料的摩擦系数见图8.5。可以看出,尽管摩擦速度和温度的变化非常之大,但是这种复合材料的摩擦系数仍能稳定地保持在 $0.15 \sim 0.20$ 之间。这就说明,PTFE基复合材料的摩擦磨损特性相当稳定。相反,在很多情况下,其它高分子材料的摩擦磨损特性却均随摩擦条件的不同而发生比较明显的变化。图8.6示出了以聚氧苯甲酰(POB,商品名:依康纳尔——聚对羟基苯甲酸酯)为基材的复合材料的摩擦磨损特性。由图可见,虽然它的磨损特性比

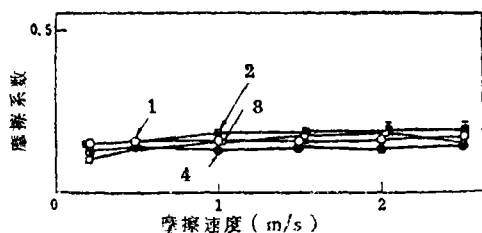


图8.5 PTFE复合材料的摩擦系数与温度及摩擦速度的关系

材料: PTFE+玻璃纤维+5% MoS_2
1—室温, 2— 200°C ;
3— 150°C , 4— 100°C

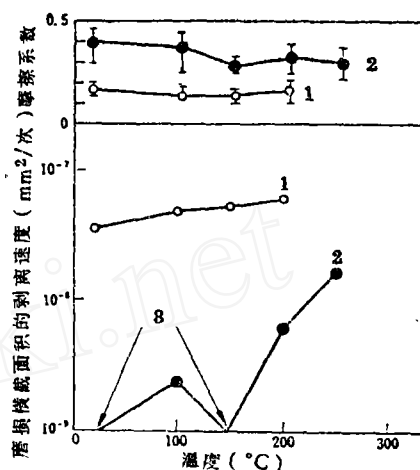


图8.6 PTFE复合材料和含PTFE的聚氧苯甲酰的摩擦系数、磨损横截面积剥离与温度的关系

1—PTFE- MoS_2 , 2—PTFE-POB,
3—测出不磨损量

PTFE- MoS_2 复合材料的好,但其磨损量随温度的变化却很大,而且在实际使用中很难推测其磨损量。不仅如此,这种复合材料的摩擦系数也比PTFE复合材料的高一倍以上。PTFE基复合材料即使在条件多变的情况下,其摩擦磨损也是不难预测的。

8.4 水和油的效果

固体润滑膜易受液体污染,若有润滑油存在,其磨损就加快。相反,在有润滑油或润滑脂的情况下,高分子材料的磨损却相对减小,而且摩擦系数也进一步降低。

表8.2所列是有、无润滑油时各种高分子材料摩擦系数的变化。不难看出,如果试验材料涂上润滑油,则摩擦系数就降低,而且大都降低到原来的 $\frac{1}{2}$ 左右〔6〕。

图8.7所示为卢纶在无润滑、水润滑和 60° 锭子油润滑条件下的比磨损量。可以看出,油润滑时的比磨损量是无润滑时的 $\frac{1}{10}$ 以下,容许PV值也比无润滑时的高。另一方面,水润滑的效果却因条件而异,在PV

表8.2 润滑油对各种高分子材料摩擦系数的影响〔6〕

高分子材料	润 滑 油			
	无		有	
	最高	最低	最高	最低
PTFE	0.21	0.09	0.06	0.04
卢 纶	0.19	0.12	0.06	0.04
特氟隆—MoS ₂ (1:1)	0.21	0.13	0.06	0.04
特氟隆—MoS ₂ (3:1)	0.22	0.13	0.06	0.05
特氟隆—石墨(1:1)	0.19	0.12	0.07	0.05
特氟隆—石墨(3:1)	0.10	0.12	0.06	0.04
特氟隆—石棉(3:1)	0.21	0.14	0.05	0.04
特氟隆—铜(1:1)	0.20	0.13	0.07	0.04
醋酸纤维素	0.53	0.18	0.16	0.08
醋酸丁酯纤维	0.32	0.17	0.14	0.07
乙基纤维素	0.57	0.22	0.16	0.07
聚三氟氯乙烯	0.25	0.17	0.15	0.08
甲基丙烯酸酯	0.47	0.16	0.19	0.10
Nylatron G	0.33	0.22	0.13	0.08
尼龙	0.33	0.15	0.14	0.09
聚乙烯	0.40	0.17	0.09	0.04
聚苯乙烯	0.45	0.12	0.13	0.06

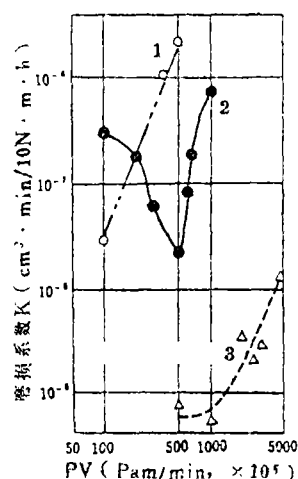


图8.7 卢纶的磨损系数与PV值的关系
——水润滑、油润滑和无润滑的比较
(西洋滚珠轴承·卢纶公司产品目录)

1—水润滑；2—无润滑；3—60°
锭子油润滑，V=128m/min

值较低的范围，磨损较无润滑时的轻，若是PV值升高，则比磨损量增大。

几种高分子材料的极限PV值在有、无油润滑条件下的变化示于图8.8〔7〕。可以看出，在油润滑条件下，尼龙系高分子材料和PTFE系高分子材料的极限PV值都得以提高，但其提高幅度却因材料而不同。以PTFE为例，其极限PV值提高的程度就很小，然而使用润滑油或润滑脂毕竟是可以改善高分子复合材料的润滑特性的。

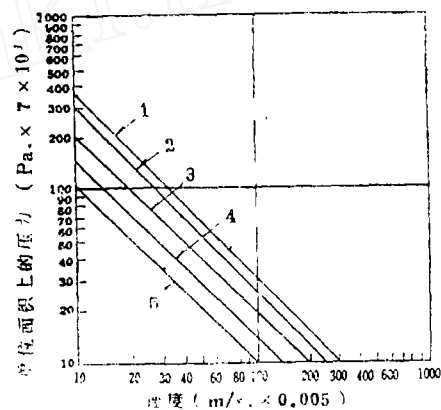


图8.8 几种高分子材料的极限PV
值与有无油润滑的关系
A—无润滑； B—有润滑
1—尼龙+填充剂； 2—尼龙66；
3—PTFE+填充剂； 4—氯化聚醚；
5—PTFE

在水润滑情况下，不同的高分子材料可能出现润滑效果相差悬殊的结果。图8.9和图8.10是在无润滑、水润滑和油-水乳剂润滑三种状态下，分别比较了聚缩醛和超高分子量聚乙烯的比磨损量与摩擦速度的相互关

系。就聚缩醛而言,水润滑的效果相当明显,比磨损量则按无润滑、水润滑和油-水乳剂润滑的顺序依次减小。对于超高分子量

聚乙烯的情形来说,比磨损量在无润滑时最低,而在水润滑时最高。

这就表明,高分子材料的水润滑效果因材料而不同,并且随着摩擦条件也会发生很大的变化(图8.8)。起初认为这是高分子材料的含水率或其对水的亲和性不同所致,也有人考虑这是水中微量杂质对摩擦磨损影响的结果[8]。

8.5 复合材料的组分 对润滑特性的影响

以上叙述了高分子复合材料之基材的润滑特性,下面谈谈复合材料所含其它成分对润滑特性的影响。

关于增强材料,可以使用的有玻璃纤维、碳纤维和高分子纤维以及它们的织物。纤维直径是 $3 \sim 20\mu\text{m}$,添加量为 $20 \sim 40\%$ 。人们对玻璃纤维和碳纤维在改善复合材料之摩擦磨损特性方面的应用效果进行了评价。有的认为碳纤维对提高复合材料耐磨性的作用不如玻璃纤维的好[8],也有如图8.11所示应用碳纤维具有明显优越性的报导[10]。究竟何优何劣,尚待进一步研究。与这些纤维相比,高分子纤维因其容易发生分子链重排,所以也有可能得到意想不到的新材料。

可是,由于通常使用的纤维是其截断形式,因而在成形中就有个排列问题。纤维的排列方向与复合材料的磨损有关。几种高分子复合材料的摩擦系数、纤维的排列方向与比磨损量的关系见图8.11所示。可以看出,各种复合材料在其垂直于纤维方向摩擦时的比磨损量均较沿纤维方向摩擦时的小。当与纤维的横截面摩擦时,复合材料的磨损量最小。一般地说,由于纤维排列方向造成比磨损量的差别至多为3倍左右,而因复合材料的不同所导致的差异却大得多。

就摩擦系数而言,复合材料之间是有差别的,但对同种复合材料在不同摩擦方向的差异尚不清楚。

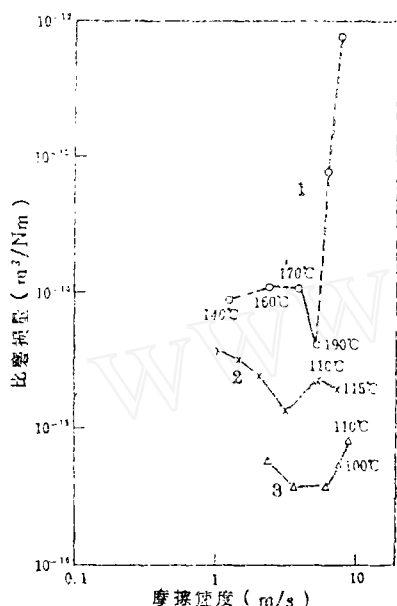


图8.9 聚缩醛的比磨损量与摩擦速度的关系[8]

1—无润滑; 2—水润滑; 3—油-水乳剂润滑

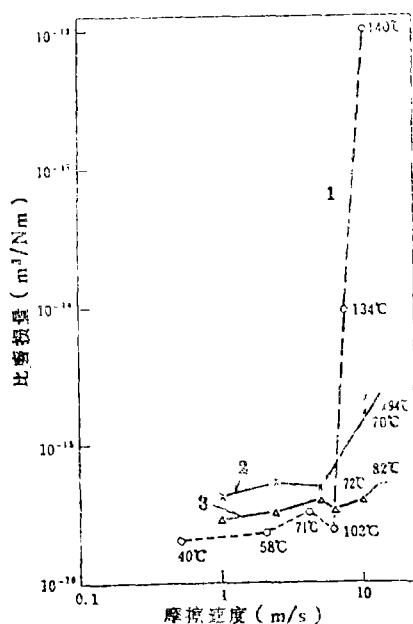
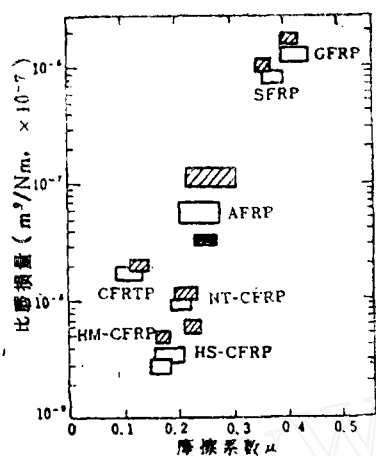


图8.10 超高分子量聚乙烯的比磨损量与摩擦速度的关系[8]

1—无润滑; 2—水润滑; 3—油-水乳剂润滑



序号	纤维增强塑料的缩写	增强纤维	树脂
1	HS-CFRP	高强度碳纤维	环氧树脂
2	HM-CFRP	高弹性碳纤维	环氧树脂
3	NT-CFRP	高强度碳纤维 (无表面处理剂)	环氧树脂
4	GFRP	玻璃纤维E	环氧树脂
5	SFRP	不锈钢纤维	环氧树脂
6	AFRP	Kevlar-49(DuPont公司产品)	环氧树脂
7	CFRTTP	高强度碳纤维	PTFE

图8.11 几种纤维增强复合材料的摩擦系数、纤维的排列方向与比磨损量的关系^[10]

$P = 1.47 \times 10^6 \text{ Pa}$, $V = 0.83 \text{ m/s}$, $D = 10 \text{ km}$

□—与纤维垂直方向摩擦; ▨—沿着纤维方向摩擦;
■—与纤维横截面摩擦

从上述结果看来,除了特别需要低磨损的情形之外,可以说纤维的排列方向并不是十分重要的问题。

以上只对复合材料的磨损进行了讨论,尚未涉及对偶材料的磨损。可以认为,诸如铝那样的软质对偶材料,由于纤维排列方向对其磨损所产生的影响将是值得重视的问题。

除了增强材料之外,可供使用的添加剂既有 MoS_2 、石墨、铅和银之类的固体润滑剂,又有青铜和耐热金属等金属粉末,还有 Pb_3O_4 、 ZrO_2 和 Fe_2O_3 等金属氧化物。

MoS_2 或石墨的添加量均为5~15%。

它们的添加起初旨在改善复合材料的摩擦磨损性能,然而期待的结果却未必能达到。据文献[11]报道,使用这些添加剂虽然可以提高材料的极限PV值,但其磨损也随之增大。若将高分子复合材料用于滚动轴承润滑,则这种耐磨性的降低还是一个优点。对此将在以后叙述。

添加金属粉末旨在提高复合材料的传热性、尺寸稳定性和抗蠕变性。可以使用的有青铜、铅、银和耐热金属等,添加量为5~30%。添加银和铅除了上述作用以外,还具有固体润滑剂的功能。

一般认为,添加金属氧化物可以使PTFE在对偶面上的粘结更加牢固。例如,PTFE中添加的 CuO 和 Pb_3O_4 就都能起这种作用^[12]。若是添加金属氧化物的作用果真如此,那就可望氧也具有同样的功效。尽管尚无直接证据,但是已经报道的间接研究成果也为数不少。例如,内山曾在真空中和空气中进行过PTFE的对比摩擦试验,发现PTFE在空气中向对偶材料表面的转移比在真空中的快^[13];野坂在超低温流体中进行滚动轴承试验的结果表明,液氧中能比液氮中更快地形成稳定的转移膜^[14]。当用射频溅射PTFE膜时,若是底材表面预先经过氧化,则可提高结合强度^[15]。

综上所述,可见氧在PTFE向金属表面粘结中所起的作用。但是,尚不清楚氧对其它高分子材料是否也具有同样的效果。

除 CuO 和 Pb_3O_4 以外,可以用作添加剂的金属氧化物还有 Fe_2O_3 、 TiO_2 和 ZrO_2 等。之所以用 Pb_3O_4 代替作为固体润滑剂已见实效的 PbO ,这是因为后者在加热成形中会使PTFE的质量变差。

另外,人们还使用了一些效果良好的添加剂,可惜尚无有关情况的详细报道。

参考文献(略)

(王安钧译自日刊《机械の研究》

37(1985), 8: 985~990)