

固体润滑概论(7)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

7. 固体润滑膜(2)

7.1 前言

固体润滑膜已经应用在人造卫星、火箭和飞机的重要部件上。例如, 航天飞机的主发动机通过万向架机构实行助推力的方向控制, 这种万向架轴承的润滑就使用着二硫化钼系的固体润滑膜^[1]。在新近问世的喷气发动机中, 作为叶轮翼和叶轮组装件的润滑使用的也是固体润滑膜。图7.1是叶轮翼的照片, 在其燕尾槽部位所看到的黑影就是固体润滑膜。预料今后固体润滑膜的应用范围必将越发宽广。本章拟继续对固体润滑膜进行叙述。

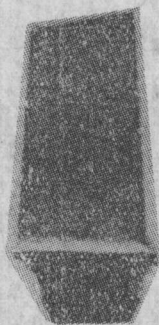


图7.1 叶轮翼安装部位的固体润滑膜

7.2 温度的影响(低温)

润滑油遇到低温就凝固而丧失润滑能力, 即使是低温特性好的润滑油, 在 -70°C

左右也不能再起润滑作用了。相反, 诸如聚四氟乙烯(PTFE, 商品名: 特氟隆)和铅之类的固体润滑剂, 在超低温下也依然保持着润滑性能。以PTFE为例, 其在液氢(沸点: -253°C)或液氧(沸点: -183°C)中还能润滑旋转的滚动轴承。

就实用范围而言, PTFE的用途在日渐扩大, 然而PTFE及其他固体润滑剂在超低温下的摩擦磨损特性的基础研究却还很少。但是, 这未必就意味着没有开展此项工作, 也许是研究结果没有报道而已。这从知名的美国空军材料研究所和美国中西部研究所早在1969年主办的固体润滑会议文献预印本直至1984年底才不再保密来看就很清楚。据了解, 就连PTFE在超低温下的摩擦磨损特性也比室温时的差。

作者等曾经对二硫化钼溅射膜在液氮中的摩擦特性进行过考察, 图7.2所示就是以 1.5m/s 这种较快的速度与二硫化钼膜摩擦时的摩擦系数的变化^[2]。结果表明, 在摩擦过程中, 摩擦系数一直保持在0.02这一低值。即使把摩擦速度降低到 0.1m/s , 摩擦系数也只有0.04左右, 这与室温时的差别不大。寿命约为18万次, 仅相当于在室温氮气中约300万次寿命的 $1/17$ 。我们认为, 由于固体润滑膜不耐液体污染, 所以除了温度之外, 液体气氛的影响也不可排除。因此, 二硫化

钼膜在超低温下的的耐久性要比室温时的差得多。

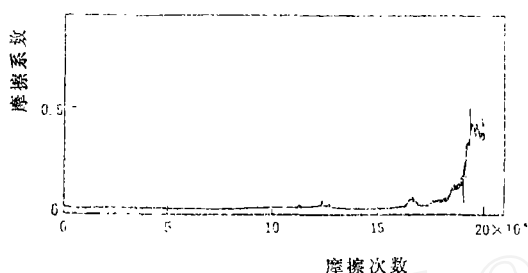


图7.2 二硫化钼溅射膜在液氮中的摩擦特性〔2〕

摩擦试验条件：
试样为440C对440C+MoS₂，膜厚度为1μm，
载荷为9.8N，摩擦速度为1.5m/s，在液氮中

既然润滑油在超低温下就变成固体，那么如果将其涂在试样上再置于超低温下，它就应当成为固体化的润滑膜。作为这种固体润滑膜的润滑油之性能如何呢？图7.3所示便为氟化硅油、90透平油、90透平油+20%二烷基二硫代磷酸锌这三种油膜在液氮中的摩擦特性〔2〕。二烷基二硫代磷酸锌（ZDTP）是一种兼备抗氧化和极压性双重作用之典型的润滑油添加剂。

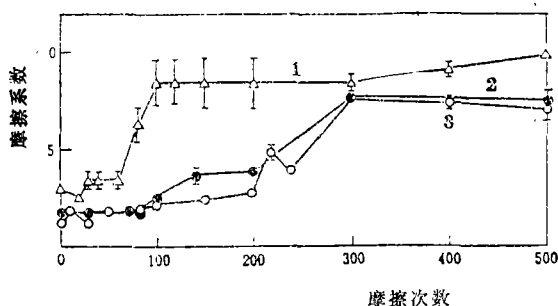


图7.3 用作固体润滑膜的润滑油在液氮中的摩擦特性〔2〕

摩擦试验条件：
试样为440C钢球对440C圆盘+润滑油，在液氮中，
载荷为9.8N，摩擦速度为0.1m/s
1—氟化硅油，道康宁FS1265；
2—90透平油+20%ZDTP；
3—透平油

由图7.3可以看出，用作固体润滑膜的氟化硅油摩擦至60次时的摩擦系数为0.3，而当摩擦次数再增加时，摩擦系数便随之上

升，在重复摩擦100次之后就高达0.8。相形之下，矿物油——90透平油在同样条件下的摩擦磨损特性就比氟化硅油的好，在重复摩擦200次时仍然不失润滑性能，在添加了极压添加剂的情况下，其润滑特性也基本不变。极压添加剂是利用摩擦面温度上升时所形成的新反应产物而起润滑作用的，因而在液氮冷却条件下，它当然就不再具有添加剂的效果了。

从上述结果看来，在用作固体润滑膜的润滑油中，90透平油的实用性能优于氟化硅油，因为它可以耐100~200次的重复摩擦。可以认为，如果减轻载荷，则这种膜的使用寿命还可能延长，但其摩擦磨损特性却远比二硫化钼等固体润滑膜的差。

值得注意的是，润滑油不能在液氧中使用，两者一旦混合就有发生爆炸的危险。

7.3 速度及载荷的影响

本节谈谈速度及载荷对固体润滑膜润滑特性的影响。图7.4是固体润滑膜的耐久性随速度和载荷变化的结果〔8〕。一般说来，速度和载荷越大，固体润滑膜的耐久性就越

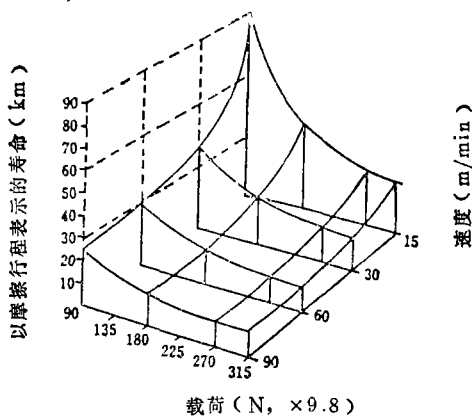


图7.4 固体润滑膜的寿命与载荷及速度的关系〔8〕

差。但是，如果固体润滑剂是两种以上的复合体系，或者是添加了多量的抗氧化剂和防腐剂等，那么尤其是速度特性就将变得更加复杂。

图7.5是几种固体润滑膜的摩擦系数与速度及单位面积压力的关系〔4〕。可以看出,摩擦系数基本上是随速度和载荷的增大而减小的。

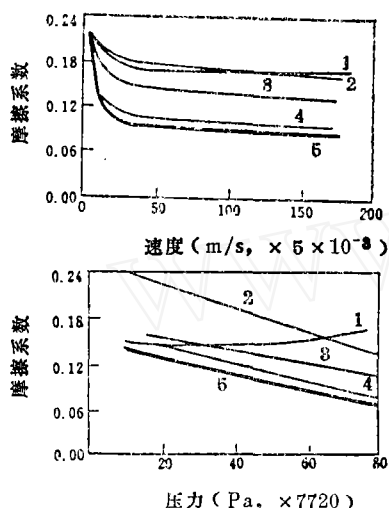


图7.5 几种固体润滑膜的摩擦系数与速度及压力的关系〔4〕

1—石墨, 2— MoS_2 , 3— WS_2 ,
4— WSe_2 , 5— NbSe_2

同样,图7.6所示曲线也表明了摩擦系数随载荷的增大而减小〔5〕,这是单位面积压力在 $4.9 \times 10^5 \sim 1.96 \times 10^9 \text{ Pa}$ 这样大范围内变化时的摩擦试验结果。据文献〔5〕报道,当载荷增加到 $1.96 \times 10^9 \text{ Pa}$ 时,无机粘结膜的摩擦系数就降低到0.008。可以认为,这样的高载荷和低摩擦速度条件是固体润滑膜发挥作用的领域。

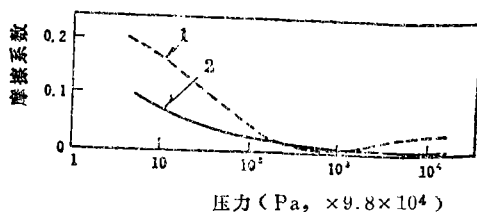


图7.6 固体润滑膜的摩擦系数与压力的关系〔5〕

1—有机粘结膜, 2—无机粘结膜

应当强调指出,不论在图7.5或是在图7.6的摩擦试验中,凡于低载荷或低单位面

积压力下的摩擦系数都要达到0.2以上。在有些情况下,如果载荷很小,固体润滑膜的摩擦系数还会出乎意料地升高。

7.4 气氛的影响

固体润滑膜可以在空气和其他各种气体中使用。固体润滑剂的润滑效果对气氛有依赖性,这种影响又因润滑剂而不同。首先就二硫化钼膜为例谈谈气氛的影响。

图7.7所示为射频溅射 MoS_2 膜在不同气氛中与 $\phi 8 \text{ mm}$ 的半球形栓摩擦后,磨痕截面上镀层厚度分布的变化〔6〕。当重复摩擦20000次时,磨痕截面可以见底。在氮气和真空中,镀层已从界面上磨去。相反,在氧气和空气中却都还存留着有一半厚度的镀层。这就说明,二硫化钼膜的磨损明显受到气氛中氧的强烈影响,其在无氧气氛中比在有氧气氛中磨损得更快。

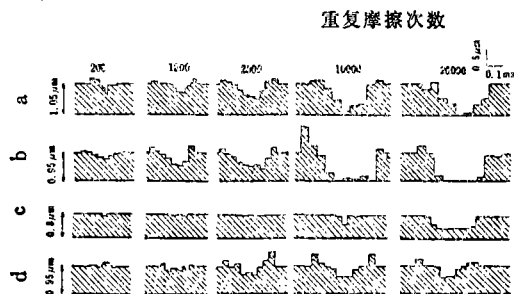


图7.7 二硫化钼膜磨痕截面的镀层厚度分布随重复摩擦次数的变化〔6〕

a—真空中; b—氮气中; c—干燥空气中; d—氧气中

利用铅膜进行了同样的摩擦磨损试验,发现其受气氛的影响恰与二硫化钼膜的相反。也就是说,铅膜在有氧气氛中比在无氧气氛中的磨损更快。相形之下,高分子材料系润滑膜就不易受气氛的影响。气氛对各种固体润滑膜磨损特性的影响列于表7.1。

下面谈谈液体环境对固体润滑膜摩擦磨损特性的影响。给固体润滑膜涂上润滑油或润滑脂,能否使其寿命延长呢?截至目前,

表7.1 气氛对各种固体润滑膜磨损特性的影响

(对偶材料和底材都是铁系材料)

	有氧气氛	无氧气氛	真 空 中	湿 气 中
铅 膜	- -	+	+	+
金 膜	-	+	+	+
银 膜	- -	+	+	+
MoS ₂ 膜	- -	+	+	- - -
石墨膜	+	-		+
PTFE膜	不 受 影 响			

+表示耐久性提高; -表示耐久性降低。

一遇滑动部位就擦润滑油,这已经成了人们的一种习惯。但是,如果不管有无固体润滑膜,只是一味地看到摩擦面就滴上几滴润滑油,往往还会事与愿违。实际上,应当严格禁止给固体润滑膜加油,因为油会大大降低膜的寿命。这是由于重复摩擦的固体润滑膜会产生裂缝,如果油已渗入其中(图7.8之1),那么当对偶材料摩擦从裂缝上通过时,裂缝内的油就因受压而要朝裂缝扩张的方向移动(图7.8之2)。这种过程重复发生,就必然使固体润滑膜部分剥离。这样,固体润滑膜在短时间内就会被磨完。

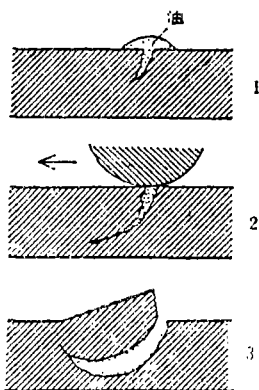


图7.8 由于表面上有油存在而引起固体润滑膜剥离的模型

表7.2是各种固体润滑膜在空气中和润滑油中耐久性的比较。可以看出,它们在这

表7.1所列MoS₂膜在有氧气氛中的耐久性降低,这与正文叙述不符,也同图7.7所示试验结果矛盾,看来其中可能有误——译者注。

两种环境中相差悬殊,亦即在空气中耐久性好的膜,其在润滑油中的耐久性就明显降低,有的甚至降低到在空气中的1/100以下[7]。

表7.2 固体润滑膜在油中的寿命降低[7]
(Falex 4.4×10³N 载荷寿命试验)

固 体 润 滑 膜	耐 久 时 间 (min)	
	空 气 中	润 滑 油 中 *
酚醛树脂粘结膜(1)	110	3
酚醛树脂粘结膜(2)	243	3
水玻璃粘 结 膜	10	2.5
无 机 粘 结 膜	406	11
聚酰亚胺粘结膜	602	4.5
MoS ₂ 溅 射 膜	90	3

* SAE 30 机油,
M.E.Campbell: NASA SP 5059 (1972) 由下文引用
K.A.Karki: NLGI Spokesman, Apr. (1974) 8.

那么,是否也有能与润滑油共存使用的固体润滑膜呢?关于这个问题可以从多方面研究解决。例如,使合成润滑油与膜的成分进行化学键合的方法,或者稍微损失摩擦特性而把膜制备成三维网络结构的方法等,但都还没有达到实用要求。可以认为,目前离那种加上润滑油就能使润滑特性进一步提高的固体润滑膜的问世还为时尚早。

7.5 运动方向的影响

对于滑动部件的运动方向来说,单向运动的少,而以往复运动的多。在固体润滑膜的润滑机理中,固体润滑剂在摩擦面上的取向性对润滑特性是有影响的。因此,单向运动和往复运动的运动方向也就是左右其润滑特性的重要因素。图7.9是相同条件下,固体润滑膜在单向摩擦和往复运动时耐久性的比较[8]。可以看出,在用喷砂进行试样前处理的情况下,往复运动时膜的寿命尚不及单向运动时的1/30,就连影响较小的磷酸盐处理膜,其寿命也要缩短到约1/3。我们认为,往复运动时,膜的寿命之所以降低,是由于每往复运动一次,固体润滑膜的取向性就被打乱而后再进行重新排列的结果。

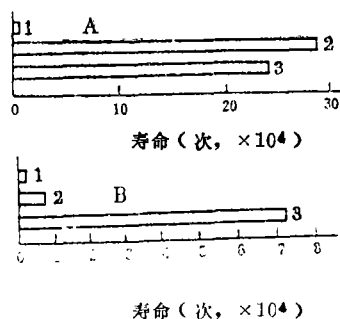


图7.9 运动方向对固体润滑膜耐久性的影响〔8〕

- A: LFW-1 单向摩擦试验, 转速为72r/min, 载荷为 2.8×10^3 N
B: LFW-1 往复运动摩擦试验, 往复运动频率为12次/min, 载荷为 2.8×10^3 N, 摆动角度为 30°
1—未经前处理; 2—喷砂; 3—磷酸盐处理

往复运动的振幅对膜的耐久性也有影响。图7.10示出了膜的寿命与摆角的关系〔8〕。可以看出, 摆角越小, 膜的寿命就越短。目前, 润滑上难以解决的问题之一就是微动磨损(由微小振动引起的磨损)。若从图7.10所示结果来看, 也许固体润滑膜还不是防止微动磨损的有效手段。

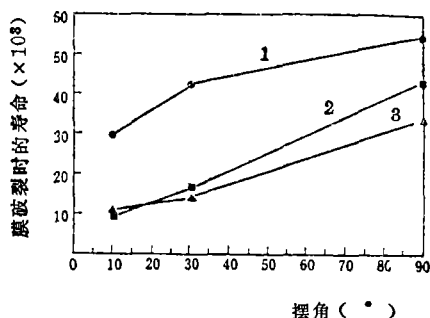


图7.10 固体润滑膜的寿命与摆角的关系〔8〕

往复运动频率:

- 1—90次/min; 2—50次/min; 3—10次/min

7.6 固体润滑膜的制备方法

要延长固体润滑膜的寿命, 就应当满足两方面的要求: 其一是摩擦时固体润滑膜的磨损量必须尽可能地小, 其二是磨损量在摩擦过程中要自始至终尽可能地保持稳定。实

际上, 膜的大量磨损是发生在初期摩擦阶段, 尤其是当膜太厚时, 这种现象就更容易出现。下面再谈谈固体润滑膜的磨损问题。假定根据图7.7求得磨损部位的截面积, 就可知某区间每次摩擦平均磨掉了多少 mm^2 的固体润滑膜, 从而就可得出膜的平均磨损速率。利用这种方法求得的 MoS_2 膜和PTFE膜磨损速率的变化示于图7.11。

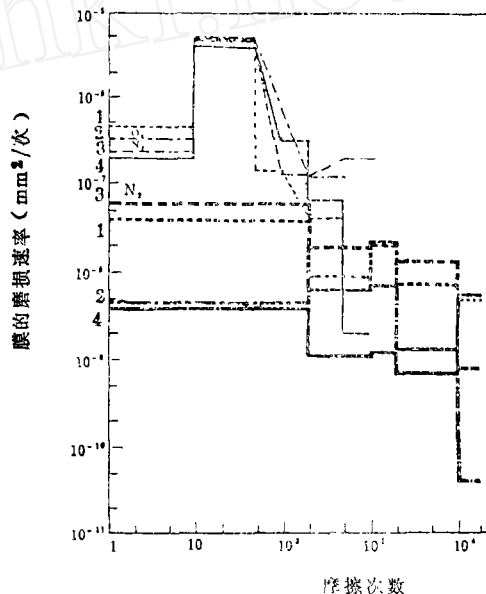


图7.11 膜的磨损速率随重复摩擦次数的变化〔6〕

(用溅射法制备的PTFE膜和 MoS_2 膜, 斜线表示膜厚度增大)

载荷: 5 N

—PTFE膜, 摩擦速度为 1×10^{-2} m/s

— MoS_2 膜, 摩擦速度为 1.4×10^{-3} m/s

- 1—真空; 2—氧气; 3—氮气; 4—空气

可以看出, PTFE膜在重复摩擦10~50次时的磨损速率最高, 而且不论在何种气氛中都达到了 $10^{-8} \text{mm}^2/\text{次}$ 的数量级。图中的斜线表示膜厚度增大。从图7.12所示结果可见, PTFE溅射膜的厚度并非一直减小, 有时还反而增大。这就表明, PTFE膜在其破裂部位发生了再附着而使膜的润滑性能得到了恢复。

这样的修补现象在使用PTFE和铅之类的软质固体润滑剂时表现得非常明显。图1.

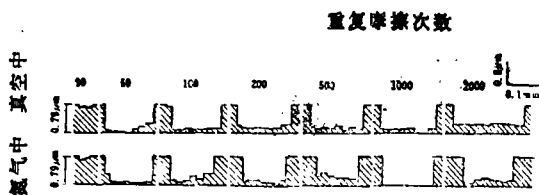


图7.12 PTFE溅射膜的磨痕截面
随重复摩擦次数的变化〔6〕

11所示PTFE膜在重复摩擦10次以内的磨损速率较其后一阶段的低,这也许是表面上不可避免的污染的结果。

二硫化钼膜的磨损速率随摩擦次数的增加而趋于减小,在氧气中于重复摩擦10000~20000次时,可以达到 $10^{-11} \text{ mm}^2/\text{次}$ 的数量级。假如从摩擦开始直到把膜磨完都能保持这样低的磨损速率,那么膜的寿命就可以大幅度地延长。因此,应当设计能够控制磨损速率的固体润滑膜。尽管现在还没有找到这样的方法,然而控制膜深度方向的物理性质,也许是解决这个问题的可行方案之一。例如,通过控制固体润滑剂与增强剂、粘结剂沿深度方向的分布,或许可能达到上述目的,不过目前还停留在可行性的论证阶段。

7.7 用干法制备的固体润滑膜

图7.7和图7.12示出的膜都是用干法制备的。所谓干法就是从试样的前处理到膜的粘结都是在真空中进行的方法,诸如真空蒸镀、离子镀、溅射和离子注入等均属于这种方法。下面就与以前主要叙述的湿法制取的固体润滑膜进行比较。干法制备的固体润滑膜具有以下特点:

(1) 从试样的表面处理到膜的粘结之全部过程都是在真空中进行,表面污染的机会少,因而膜的粘结强度高。

(2) 可以生成只含固体润滑剂的膜。

(3) 可以精确地控制膜的厚度,并可省略使表面粗糙化的酸洗和喷砂等工序,适用于滚动轴承的滚道面或钢球那样高表面精

度的部件和组件的润滑。

其缺点主要有:

(1) 不能形成厚膜,只由固体润滑剂构成的具有最长寿命的膜之厚度至多是 $1 \mu\text{m}$ 。即使再增加其厚度,寿命也不能延长。

(2) 因为需要使用真空装置,所以对可粘结这种固体润滑膜的工件就受到限制。

在上述干法中,实用的有用于粘结软金属的离子镀法,以及用于制备 MoS_2 和PTFE之类化合物膜的溅射法。这两种方法的原理可见图7.13所示。

离子镀法是真空蒸镀法的一种改进方法,它是通过电场使蒸镀金属在途中离子化,并加速轰击工件而得到高的粘接力。

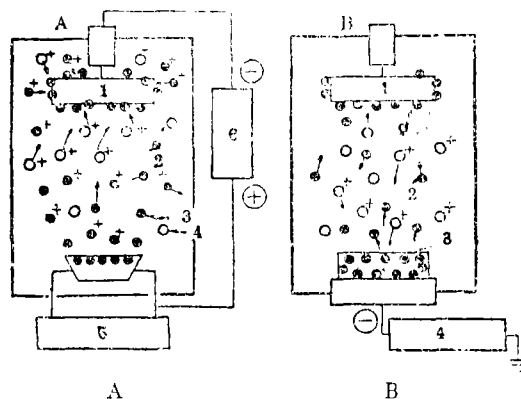


图7.13 离子镀法和溅射法的原理图

A—离子镀法
1—底材; 2—气体离子; 3—蒸发原子; 4—离子; 5—加热电源; 6—直流电源
B—溅射法
1—底材; 2—溅射原子; 3—靶材; 4—直流电源

溅射法是用惰性气体离子撞击要镀的物质,使之由表面飞溅起来并粘结在对面的试样上而制取膜的方法,适用于粘结 MoS_2 等化合物。

这两种膜的粘结过程很相似。作为试样前处理的离子轰击至关重要。这是在试样上施加高电压,用惰性气体离子撞击其表面而使之露出新鲜表面的过程。因此,在新鲜表面已经露出时,离子轰击效果就饱和了。在

这种活性的新鲜表面上粘结成膜,其粘结强度很高。

在将离子电镀法制取的银膜、铅膜或溅射法制取的 MoS_2 膜用于真空用滚动轴承的时候,厚度仅为 $1\mu\text{m}$ 的膜就具有1000小时以上的耐久性。在内径为 20mm 的向心滚珠轴承上粘结固体润滑膜,其在真空中运转时的耐久性示于图7.14。试验轴承是无保持器的全球式轴承。这是因为若将固体润滑膜也粘结在保持器中使用,则在与内圈的接触部位或滚珠与球兜孔的接触部位就要发生固体润滑膜的剥离而使膜的寿命缩短。

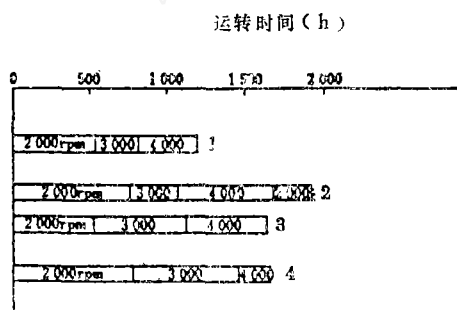


图7.14 固体润滑膜润滑的滚动轴承在真空中的耐久性
(7204型全球式轴承在 $1 \times 10^{-7}\text{Pa}$ 条件下进行试验)

- 1—Ag膜,推力载荷19.6N,
- 2—Pb膜,推力载荷19.6N,中断试验;
- 3—Pb膜,推力载荷196N;
- 4— MoS_2 溅射膜,推力载荷196N

银膜润滑的滚珠轴承寿命比使用铅膜或 MoS_2 膜润滑的短,摩擦力矩也高(在 $4.9 \times 10^{-3}\text{Nm}$ 以上),但其耐热性良好。据报道,它可在真空中用到 450°C 。

铅膜润滑的轴承与银膜润滑的相比,它具有优良的低温特性。此外,铅膜的流动性也比其他软金属或 MoS_2 等固体润滑剂的好,因而即使润滑膜破裂甚至发生了金属接触,铅也很容易在破裂部位重新附着而恢复润滑性

能。因此,铅膜特别适用于低转速运行的滚动轴承润滑。

用 MoS_2 膜润滑时,无论是全球式轴承还是带保持器的轴承,转速在 $2000 \sim 4000\text{r/min}$ 时的寿命就都在1500小时以上。即使推力载荷从19.6N增加到196N,其寿命降低也较少。摩擦力矩低,在 4000r/min 时是 $3.92 \times 10^{-3} \sim 5.88 \times 10^{-3}\text{Nm}$ 之间,而且变化也不大。因此,与银膜或铅膜相比, MoS_2 膜更适合作为室温真空中滚动轴承用的润滑剂。

但是,由它们润滑的轴承在空气中的使用寿命不太长,就连性能最佳的铅膜润滑轴承也只能达到60小时。因此,在两种以上的气氛中运转的滚动轴承,应当使用不容易受气氛影响的PTFE系润滑剂。有关情况将在自润滑复合材料部分再予评述。

7.8 使用固体润滑膜的注意事项

如前所述,固体润滑膜的润滑特性随气氛而变化,若同时使用润滑油或润滑脂,则膜的寿命就会明显降低。如果在使用时想要延长膜的寿命,那就可以将其粘结在对摩的两个滑动面上。这样与只在一个滑动面上粘结的情形相比,膜的寿命可延长3~5倍。再者,若只在一个面上粘结固体润滑膜,那就要求对偶材料的表面在 $\nabla 7$ 以上。表面粗糙不平或有毛刺,都会缩短膜的寿命。

在实际使用之前应当进行磨合运转,并且必须用氮气或空气把生成的磨屑吹掉,尤其在应用于滚动轴承的情况下就更当如此。

参 考 文 献 (略)

(王安钧译自日刊《机械の研究》37 (1985), 7: 861~866)