

1

仿生结构与润滑

在物竞天择的进化过程中,生物体形成了许多优异的摩擦学特性,并已成为仿生摩擦学的创新源泉。

仿生摩擦学(Bionic Tribology)是运用仿生学原理,通过对生物系统的减摩、抗黏附、增摩、抗磨损及高效润滑机理的研究,从几何、物理、材料及控制等角度借鉴生物体的成功经验和创成规律,研究、发展和提升工程摩擦副的摩擦学性能^[1-1]。仿生摩擦学的基本思想是,以具有优异摩擦学特性的天然生物体的结构、材料、形状、原理、行为以及相互作用为创新源泉,通过对天然生物系统的模拟进而创新的摩擦学系统或新材料。

润滑既是一门研究如何减少相对运动物体间摩擦磨损的科学,也是一门研究如何提高效率、降低成本,增加产品可靠性和寿命,降低安全隐患的科学技术,传统润滑是以润滑油油膜分离两固体接触表面的最普遍方法^[1-2]。然而,随着工业(特别是军工和航空)技术的发展,固体润滑已被工业界重视^[1-3],到 20 世纪 50 年代初,美国制定了 MoS_2 的美国军用标准,并将其作为军事机密。

近年来,随着工业和先进制造技术的发展,迫切需要解决极端条件(如高承载、高速度、高真空、极低温、强辐射及各种外场作用)下的机械润滑问题^[1-4]。为此,工程及科学领域已从材料结构到制备技术、从润滑层设计到摩擦状态转化、从润滑原理到润滑控制等方面对润滑技术开展了广泛的研究,并已取得了长足的进展。在这些研究中,材料结构及其制备技术始终是贯穿润滑技术创新的主题,而仿生润滑则成为这一创新主题的研究热点。

1.1 传统润滑原理

润滑即是研究如何减少相对运动物体间摩擦磨损的科学技术。传统的润滑是在摩擦界面间添加润滑剂,并使其尽可能地分隔两摩擦表面以降低其摩擦阻力。这种润滑方式有两种:一种是在摩擦界面添加润滑液,以分隔形态实现其润滑;另一种是在摩擦表面制备减阻层,以化学反应膜形态实现其润滑。虽然这两种技术所涉及的原理、理论及其实现技术差别很大,但其润滑形态都可由广义的索菲尔特(Stribeck)曲线描述(图 1-1)^[1-5],该曲线定性地描述了不同润滑状态下零件的摩擦过程:

(1) 流体膜润滑(图 1-1 中 *ab* 段)。包括流体动压润滑与弹性流体动压润滑,这种润滑方式的主要特征是零件的摩擦表面被一层流体膜隔开,这层膜的尺寸要比表面凹凸体、边界润滑剂或化学反应所形成的表面保护膜的尺寸大得多,摩擦阻力完全是由流体的黏性剪切力产生。因此,润滑剂的黏度是流体膜润滑剂最重要的物理性能。

(2) 混合润滑(图 1-1 中 *bc* 段)。包括部分弹性流体动压润滑,这种润滑方式的主要特征是润滑层介于“边界”和“流体膜”之间,在该润滑状态下,同一瞬间的摩擦表面有两种润滑机理同时在起作用。这种润滑方式在许多齿轮、球轴承、滚子轴承、密封件以及某些常用的滑动中常出现,其润滑性能的改善主要依靠润滑剂本身的物理性能、润滑剂与添加剂之间的相互作用以及零件在摩擦过程中的表面状态转化,因而是一种不稳定的润滑状态。

(3) 边界润滑(图 1-1 中 *cd* 段)。在这种润滑状态下,摩擦表面膜主要是摩擦表面与润滑剂、添加剂或大气间的物理或化学反应形成的吸附膜,因此,膜的厚度远小于零件表面粗糙度。此时,润滑剂的黏度对边界接触特性的影响很小,其摩擦行为大致服从无润滑表面的摩擦定律或现象。

(4) 固体润滑(图 1-1 中 *de* 段)。固体润滑是一种未添加润滑介质的干摩擦行为,因此,其润滑性能主要取决于摩擦副材料(或复层)本身的元素组分。降低摩擦系数的主要途径是在材料中添加固体润滑剂或采用高分子复合材料。

显然,图 1-1 中曲线的 *ad* 段可有效地描述上述第一种方式的润滑状态,而曲线 *ed* 段则可为上述第二种方式的摩擦系数值提供参考范畴。

在固体润滑中,值得重视的是高温固体润滑,其主要原因是在高温环境中,摩擦系统会产生状态转化,由于环境温度改变了摩擦副材料的体积温度,因而改变了材料的物化性能、机械性能及界面的热扩散条件,从而影响了材料的摩擦系数值。特别是大多数金属材料,其硬度随温度的升高而降低,因此,高温降低了其摩擦表面微凸体结点的黏着剪切阻力,使摩擦系数随温度的升高而减小(但也有少数金属的摩擦系数随温度的升高而增大)。图 1-2 所示是在不同温度试验条件下 M50 高速钢的摩擦系数^[1-6],由图可看出:在 100℃ 时,摩擦系数总体上随着滑动距离的增加而上升,直至滑动较长距离后才开始稳定;在 200℃ 和 300℃ 时,虽然摩擦系数都很快趋于稳定,但其值却都很高;而当温度分别达到 400℃、500℃ 和 600℃ 时,摩擦系数都明显较低,而且都很快进入稳定阶段;尤其是在 600℃ 下,摩擦系数达到最低。显然,温度影响了金属润滑膜的形成过程。

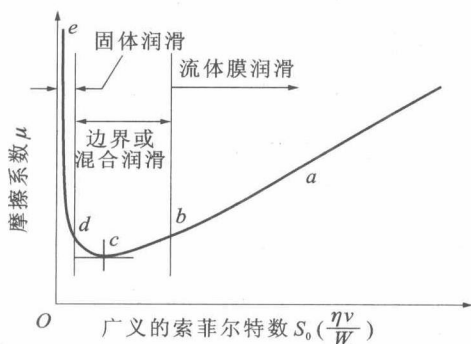


图 1-1 索菲尔特(Stribeck)曲线

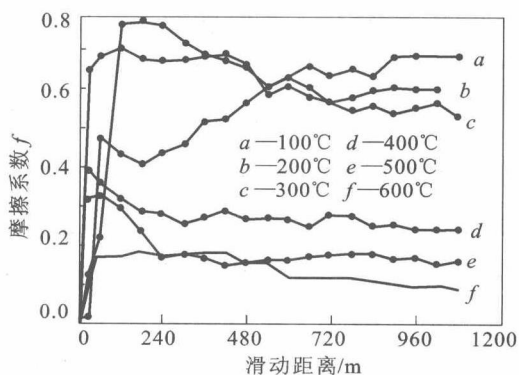


图 1-2 M50 高速钢在不同温度下的摩擦系数

虽然传统润滑技术解决了大多数工程中的润滑问题,然而,随着航空、航天、信息等高技术以及海洋开发和先进制造技术的迅速发展,在极端工况条件下的机械润滑问题越来越突出。为此,工程及科学领域已对传统润滑技术进行了创新和开拓,而仿生润滑则为这种创新主题提供了广阔空间。

1.2 仿生结构与润滑

仿生润滑通过研究并模仿生物系统的功能结构、动作性状及行为机理,为润滑设计提供了全新的科学思维。例如,基于仿生学原理设计的铝活塞-铸铁汽缸套摩擦副仿表面结构,大幅度地提高了摩擦副的贮油及油膜形成能力^[1-7];基于粉末

配比连续变化法制备出的 PbCO_3 铁基孔隙梯度自润滑轴承,成功地解决了传统匀质含油轴承承载能力低、PV 极限值小的问题,延长了轴承的使用寿命^[1-8];采用“仿生关节囊”设计的人工关节润滑系统,提高了人工关节的耐磨性和抗疲劳性^[1-9]。

仿生润滑极大地促进了材料科学与生物科学的学科交叉。近年来开展的仿生润滑,例如基于水生动物[如鳝鱼(*Monopterus Albus*)和泥鳅(*Loach*),等等]体表滑液减阻机理的仿生润滑^[1-10],基于蚯蚓体表液减粘脱土机理的仿生润滑^[1-11],基于鲨鱼皮表面的盾形鳞片肋条结构的船体表面织构仿生减阻设计^[1-12],以及基于人体汗腺结构及发汗原理的仿生润滑^[1-13],等等。这些仿生润滑研究的共性是采用人工方式重构生物体的胞体结构及其润滑液,以实现其类生物润滑特性。

仿生润滑的载体与生物体存在很大差异,从仿生润滑液到载体结构形态都存在大量的理论问题需要探索。特别是仿生润滑材料结构体系的构建、仿生润滑体对摩擦环境的适应性,以及仿生体的润滑自补偿问题。

1973 年,Dowson 等学者^[1-14]在定义生物摩擦学(Biotribology)范畴时指出:凡是与生物系统相关的摩擦学问题都属于生物摩擦学的研究范畴。基于此,目前已开展的仿生润滑仍然是基于天然生物系统内部器官和外部表皮组织特有的生物润滑特性进行材料构建及其摩擦学环境适应性研究的。例如,心脏(Heart)和血管(Blood Vessel)中血液的流动和冲蚀^[1-15];滑液关节的润滑机理^[1-16];骨骼(Bones)的多孔状结构、应力集中及软膜润滑特性^[1-17];蚯蚓(Earthworm)体表液组成^[1-18]及其润滑性^[1-19];壁虎(Gecko)趾底刚毛的动态吸附性^[1-20],以及鸟类(Birds)的翅膀形状和羽毛结构的减阻机理的研究;等等。人们力求使生物体特殊结构与功能拓宽到工业应用领域,从结构设计、材料制备、润滑设计,以及表面处理等方面实现仿生润滑和减磨的工程效果。

人体皮肤汗腺(Sweating Gland of Human Skin, SGHS) 结构是简单的弯曲管状腺体,由分泌部(Exudation Part)和导管部(Meatus Part)等两部分组成。分泌部由单层柱状上皮细胞围成管状,盘曲成团;导管部由两三层低柱状细胞围成管道,经真皮向表皮蜿蜒上行,穿越表皮,在皮肤表皮表面形成汗孔[图 1-3(a)^[1-21]]。当环境温度达到 30℃时,汗腺分泌汗液,排出部分水和离子,经导管部排泄到皮肤表面,能湿润皮肤,有助于调节体温和水盐平衡。

高温发汗自补偿润滑材料(High Temperature Gland-Lubricating Composite, HTGLC)是基于人体汗腺结构及其发汗机理(Sweating Mechanism),在制备出具

有汗腺式微孔结构(Cellular Structure,CS)基体的基础上,通过向微孔中二次熔浸加入固体润滑剂而形成的新型高温自润滑材料[图 1-3(b)]。这种仿生构建原理使其具有如下两方面的突出润滑特性:

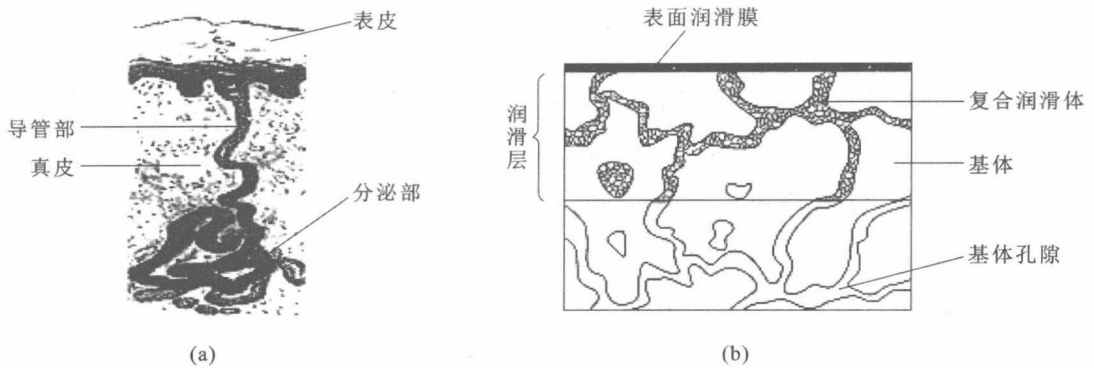


图 1-3 人体汗腺及高温发汗自补偿润滑材料结构示意图

(a)人体汗腺结构;(b)高温发汗自补偿润滑材料结构

(1) 材料由具有胞体结构的微孔基体(Porous Matrix)[胞壁(Cellular Wall)]和存储在微孔中的润滑体(Lubricant)[胞核(Cellular Nucleus)]组成,且润滑体热膨胀系数远大于基体热膨胀系数,从而使得润滑体中润滑元素可在高温摩擦热-应力作用下沿着基体中的有序微孔(Ordered Pores)[胞管(Cellular Tube)]析出,并富集在表面而形成润滑膜,从而实现高温发汗自补偿润滑的功能。

(2) 胞核中的润滑元素是在高温摩擦热-应力驱动作用下沿着胞管析出的,由于严重摩擦部位往往承受较高的摩擦热-应力,因此,该接触区的润滑元素析出量将远超过轻微擦伤部位,即擦伤越严重的部位润滑元素析出量越多,这就从机理上实现了摩擦过程的择优自补偿润滑。

显然,这种自补偿润滑方式不仅可以在摩擦过程中对高温重载工况下的摩擦表面提供自补偿润滑剂(元素),而且可对其严重擦伤部位进行动态修复,从而大幅度地提高了摩擦副的可靠性,并延长了其寿命。

由于高温发汗润滑材料的结构及其润滑原理仿生于人体皮肤汗腺结构及其发汗原理,因此,其材料制备技术有别于传统混元法,涉及多孔材料的制备及软金属的熔浸;其润滑机理也有别于传统的固体润滑,涉及润滑体与微孔基体间的润湿性、润滑元素的扩散性及其润滑相的热物理性能;其摩擦接触有别于 Hertz 理论,而涉及胞体材料的接触强度及多胞体的接触稳定性问题。而这些问题的解决涉及材料科学、接触力学与摩擦学的学科交叉,虽然经过几年的努力,取得了一定

的成果,在本书中探讨了该领域的相关理论与实践问题,但由于该研究具有很强的原创性,因此,仍然有大量的理论与应用研究仍在探索中。本书仅将已开展的工作进行了描述,希望得到各位同仁的指正,为后续研究提供借鉴。

参 考 文 献

- [1-1] DAI Z D, TONG J, REN L Q. Researches and developments of biomimetics in tribology [J]. Chinese science bulletin, 2006, 51(22): 2681-2689.
- [1-2] RAYLEIGH L. Notes on the theory of lubrication [J]. Philosophical magazine, 1918, 35(6): 1-12.
- [1-3] PANZERA T H, et al. Microstructural design of materials for aerostatic bearings[J]. Cement & concrete composites, 2008(30): 649-660.
- [1-4] 雷源忠,黎明. 21 世纪的制造科学[J]. 中国机械工程, 1999, 10(6): 689-691.
- [1-5] STRIBECK R. Kugellager für beliebige belastungen [J]. Zeitschrift des vereines deutscher ingenieure, 1902.
- [1-6] 刘佐民. M50 高速钢高温摩擦磨损特性的研究[J]. 摩擦学学报, 1997, 17(1): 38-44.
- [1-7] 邓宝清,任露泉,苏岩,等. 模拟活塞缸套摩擦副的仿生非光滑表面的摩擦学研究[J]. 吉林大学学报(工学版), 2004, 34(1): 79-84.
- [1-8] 金卓仁,程继贵,夏永红. 梯度自润滑滑动轴承的研制[J]. 机械工程学报, 2001, 37(3): 81-84.
- [1-9] 张建华,陶德华,付尚发,等. 新型人工关节仿生润滑系统设计及滑液摩擦学特性研究[J]. 摩擦学学报, 2003, 23(6): 500-503.
- [1-10] 张建华,陶德华. 仿生润滑技术研究及其应用探索[J]. 润滑与密封, 2004, 6: 99-100.
- [1-11] 刘国敏. 蚯蚓体表减粘降阻功能耦合仿生研究[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
- [1-12] 王绍敏. 仿生结构化船体表面减阻性能分析[J]. 舰船科学技术, 2010, 32(5): 11-13.
- [1-13] LIU Z M. Elevated temperature diffusion self-lubricating mechanisms of a novel cermet sinter with orderly micro-pores [J]. Wear, 2007, 262: 600-606.
- [1-14] DOWSON D, WRIGHT V. Bio-tribology[C]//Proceedings of the confer-

- ence on the rheology of lubrication organised by the institute of petroleum, the institution of mechanical engineers and the british society of rheology. University of leeds, 1973: 81-88.
- [1-15] CHEN J, LU X Y. Numerical investigation of the non-Newtonian blood flow in a bifurcation model with a non-planar branch [J]. Journal of Biomechanics, 2004, 37: 1899-1911.
- [1-16] TANAKA E, MICHAEL S D, KOTARO T, et al. Lubrication of the temporomandibular joint [J]. Annals of biomedical engineering, 2008, 36 (1): 14-29.
- [1-17] MATTHECK C, BURKHARDT S. A new method of structure shape optimization based on biological growth [J]. International journal of fatigue, 1990, 12(3): 185-190.
- [1-18] 李安琪, 任庵泉, 陈秉聪, 等. 蚯蚓体表液的组成及其减粘脱土机理分析 [J]. 农业工程学报, 1990, 6(3): 8-14.
- [1-19] 许亚婷, 李建桥, 孙久荣, 等. 蚯蚓体表形貌及润湿性的研究 [J]. 华中农业大学学报, 2005, 10: 40-43.
- [1-20] Gravish N, Wilkinson M, Sponberg S, et al. Rate-dependent frictional adhesion in natural and synthetic gecko setae [J]. Journal of the royal society interface, 2010, 7: 259-269.
- [1-21] 郭占坤. 组织学彩色图谱 [M]. 北京: 人民军医出版社, 1999.

2

高温发汗润滑体常用材料 及其协同效应

基于高温发汗润滑原理,其润滑材料应具有如下特质:高温润滑性和可扩散性,各元素间的物化协同性。而上述特质使其取材范围以活性软金属为主体,并辅以氧化物和氟化物作为复合润滑体。大量的研究表明:在高温发汗润滑过程中,润滑体的元素性能及其组分设计不仅影响了其润滑性,也影响了其制备工艺。

2.1 软金属及其协同效应

2.1.1 软金属的物理力学性能

工程中,采用金、银、铅、铜、锡、镍、锌、铝、铟、钠、钙、钡之类软金属作为固体润滑剂的方式主要有两种,以薄膜形式或以添加剂形式。前者是利用其低熔点特性将其制备成干膜(如锡、铜、铅、铟膜等)覆盖在零件表面(如卫星系统装置中的集流环、电刷和铅膜轴承等),以降低其摩擦阻力;后者则是以添加剂形式添加到合金中作为润滑成分以提高其润滑效果。但由于软金属的物化性能的差异,其在摩擦过程中也将呈现出不同的润滑性能。因而,当以软金属作为润滑体时,其组分设计必须充分考虑其物理力学性能^{[2-1][2-2][2-3][2-4]}。

(1) 金(Au)

金的物理和力学性能见表 2-1,由表可知,金的临界剪切力较低,从而呈现出良好的润滑性;加之金不易受环境气氛影响,故能有效地应用在环境变化的工况中。试验表明,金膜在干燥空气、氧气和氩气中的摩擦系数变化趋势基本相同,从而可用其解决机械零件在空气-真空转换条件下的润滑问题。但金膜对气体的吸

附作用较强,这可降低其润滑自修复能力及润滑性;此外,金膜在 200℃ 以上易与其基体铁元素相互扩散,这种现象也将影响其润滑性。

表 2-1 金的物理和力学性能

熔点 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	硬度 /HB	莫氏 硬度	热导率/ [W·(m·℃) ⁻¹]		线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}\text{℃}^{-1})$		延伸率 /%	横断面收 缩率/%	晶型
1063.4	103	30~40	18	3.7	318		14.2		40~50	90~94	面心 立方
密度 $\rho(20\text{℃}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$					弹性模量 $E/(\times 10^4\text{MPa})$						
20℃	900℃	1100℃	1200℃	1300℃	20℃	200℃	300℃	500℃	600℃	800℃	950℃
19.31	18.32	17.24	17.12	17.00	7.90	7.55	7.30	6.62	6.22	5.41	4.80

(2) 银(Ag)

银的物理和力学性能见表 2-2。银具有良好的导电性、导热性、耐腐蚀性和抗氧化性。由于银的临界剪切应力低于金^[2-5],因此,当银被用作润滑材料时,其润滑性优于金。此外,银元素与铁元素的互扩散性较差。研究表明,金膜在 200℃ 以上易与铁元素相互扩散而丧失润滑能力,但银膜却不会发生这种扩散,银膜在 500℃ 以上仍可使用;在真空条件下,银膜的耐磨性也远高于金膜。

表 2-2 银的物理和力学性能

熔点 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	硬度 /HB	热导率/ [W·(m·℃) ⁻¹]		线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} \text{℃}^{-1})$		延伸率 /%	断面收 缩率/%	晶型
961.93	125	35	25	418.68		19.7		50	90	面心立方
密度 $\rho/$ (g·cm ⁻³)		电阻率/ ($\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$)		表面张力(液态)/ (dyn·cm ⁻¹)			弹性模量 $E/$ ($\times 10^4 \text{MPa}$)			
20℃		20℃		995℃		1100℃		20℃		800℃
10.48		923		923		909		7.59		4.14

注:1dyn/cm=1mN/m。

(3) 铅(Pb)

铅的物理和力学性能见表 2-3。铅是铀、钍、镭等放射性元素经蜕变后的最终产物。铅的弹性性能和抗拉强度较差,但其可塑性大,易变形,以致在它的破裂断面很难观察到晶体存在的标志(如结晶面、枝晶等)。液态铅的表面张力、黏度都与温度有关,研究表明,液态铅的黏度约为水的 3 倍。此外,铅与铜、锡等元素的互溶性较

差,在 Cu-Sn 环境中添加含量达 10% 的铅会使合金中具有弥散的球状游离铅,使其在摩擦接触过程中涂抹在轴承表面上,形成一层抗剪强度低的固体润滑膜;铅还会降低合金的屈服强度,使轴承的轴与套之间贴合得更好,这样就能使载荷分布在较大的表面积上,有助于轴套的磨合,并增加了实现流体动力润滑的可能性。

表 2-3 铅的物理和力学性能

熔点 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	硬度(20℃) /HB	热导率/ [W·(m·℃) ⁻¹]	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} \text{℃}^{-1})$	延伸率 /%	弹性模量 E/(×10 ⁴ MPa)	晶 型		
327.3	15~18	5~10	3.8~4.2	34	29.3	50~68	1.5~1.8	面心立方		
密度 ρ /(g·cm ⁻³)				硬度/HB						
20℃	327℃	550℃	850℃	15℃	70℃	112℃	150℃	213℃	297℃	323℃
11.34	10.686	10.418	10.078	5	3.09	2.06	1.44	1.01	0.50	0.40
黏度(液态) /Pa				表面张力(液态)/(dyn·cm ⁻¹)						
340℃	419℃	470℃	550℃	327℃	400℃	500℃	750℃	800℃	900℃	1000℃
0.0189	0.0160	0.0144	0.0144	444	438	431	423	418	407	401

在常温下,铅在完全干燥的空气中不会被氧化,具有良好的润滑性;但铅在湿润的空气中,可缓慢地被氧化,并生成 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的结晶化合物(铅在水中的溶解度为 0.6~0.8mg/L),氧化铅的润滑性较差。研究表明,使铅发生标志性氧化的起始温度约为 130℃。不同温度下的氧化铅(PbO)呈现不同的颜色,在温度低于 450~500℃ 时生成的氧化铅呈现红色,红色氧化铅结晶呈正方形;而高于 450~500℃ 时生成的氧化铅呈现黄色,黄色氧化铅结晶呈斜方形。不同颜色的氧化铅在性质上不大相同,例如,结晶体为正正方形的红色氧化铅的比重为 9.27,而黄色的则为 8.70,但两种氧化铅的熔点均为 877℃。

氧化铅在常温下的摩擦系数比较高,但随温度上升而降低,在 400℃ 以上显示出比 MoS_2 更好的润滑性。 PbO 在 370~480℃ 可氧化成 Pb_3O_4 , 而 Pb_3O_4 的摩擦系数较高, Pb_3O_4 在 480℃ 以上又变回 PbO ,因而 PbO 连续长时间显示良好润滑性的温度范围是 480~850℃^[2-5]。 PbO 的润滑性在很大程度上受金属底材性质的支配,这与其对底材的附着性及硬度有关。 PbO 在 500℃ 下可对铁和镍润滑;若将其擦涂在不锈钢上,在氩气中于 500℃ 下加热可发现有铅生成^[2-6];在 $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{Pa}$ 真空中,温度达到 170℃ 以上时, PbO 分解成铅,故在真空中, PbO 膜在 200℃ 以上时显示出较低的摩擦系数。

(4) 铜(Cu)

在金属材料中,铜以其优良的导电性、导热性、可加工性及耐腐蚀性而被广泛地应用于工程中,铜的物理和力学性能见表 2-4。

表 2-4 铜的物理和力学性能

密度 ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]		线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$		延伸率 /%	晶型	
8.93	1083	209	33.3	37	398		16.7		60	面心立方	
弹性模量 $E/$ ($\times 10^4 \text{MPa}$)		表面张力(液态)/ ($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)		硬度/HB							
20 $^{\circ}\text{C}$	925 $^{\circ}\text{C}$	1131 $^{\circ}\text{C}$		-83 $^{\circ}\text{C}$	-50 $^{\circ}\text{C}$	18 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$	200 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	390 $^{\circ}\text{C}$	525 $^{\circ}\text{C}$
11.97	0.68	1103		41.3	40.1	37.4	35.2	30.8	26.7	23.4	17.6

铜的高热导性保证了其在摩擦过程中的散热性,与氧的亲合力使其在空气中的氧化速度缓慢。此外,由于其晶格类型、间距、电子密度和电化学反应与铁元素的差距较大,因而与钢铁表面的互溶性小,易在钢铁表面形成化合物,使其与钢铁表面的黏着性与擦伤性变小,从而减小了其摩擦阻力。在工程中,铜及其合金被广泛地用在摩擦副中,如轴套、蜗轮副、滑板及传动螺母。

(5) 锡(Sn)

锡的物理和力学性能见表 2-5。锡在常温和大气条件下很稳定,其氧化速率很慢,即使空气中湿度大也是这样。这种性质使得它被用来制造成锡箔,以包装各种制品。

表 2-5 锡的物理和力学性能

密度 $\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	弹性模量 $E/(\times 10^4 \text{MPa})$	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	延伸率 /%	收缩率 /%
5.765	231.968	19~21	12	4.15~4.78	4.9~5.2	65.73	45~60	74
线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$		表面张力(液态)/($\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$)				晶型		
固态锡	液态锡(232~396 $^{\circ}\text{C}$)	232 $^{\circ}\text{C}$	878 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$	<10 $^{\circ}\text{C}$	>16 $^{\circ}\text{C}$	
22.2	0.106	531	508	506	497	金刚石型	体心立方	

锡在一定温度环境中可被氧化并生成一氧化锡(SnO),这使得其在制造时易生成 SnO。由于 SnO 具有高温不稳定性,当温度进一步升高达到 370 $^{\circ}\text{C}$ 时,SnO 不仅转变成 SnO₂,同时还会生成液状金属锡,其分解按反应式 $2\text{SnO}(\text{固})\rightleftharpoons$

$\text{SnO}_2(\text{固}) + \text{Sn}(\text{液})$ 进行。温度高于 650°C 时, SnO 易挥发。

锡在稀酸中溶解较缓慢,但在浓盐酸中易于溶解,锡和浓硝酸剧烈地反应并转变成 β -锡酸;锡和氟及氯反应生成 SnF_4 和 SnCl_4 。锡在海水和土壤中也可被氧化,其氧化产物主要是 SnO_2 ,但也有部分 SnO 存在。

(6) 镍(Ni)

镍及镍合金具有良好的物理、化学和力学性能,如高强韧性、优良的耐腐蚀性和良好的电真空性能;其合金化材料可广泛地应用在航空、航天、电子、机械和化学工业中。镍的物理性能和力学性能见表 2-6。

表 2-6 镍的物理和力学性能

密度 ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	弹性模量 $E/(\times 10^5 \text{MPa})$	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	延伸率 /%	收缩率 /%
8.902	1453	317	59	2.07	60~80	82.9	30	2
线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$							晶型	
0 $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$	370 $^{\circ}\text{C}$	390 $^{\circ}\text{C}$	400 $^{\circ}\text{C}$	600 $^{\circ}\text{C}$	面心立方		
13.3	16.6	26.0	15.0	17.6	17.8			

由于镍具有良好的高温机械性能,因而,镍可作为基体与石墨、二硫化钼及其软金属组成固体润滑材料,应用在高温工况中。应当指出的是,当镍用作高温零件时,应考虑其线膨胀特征。研究表明,纯镍(99.98%)在 $0\sim 310^\circ\text{C}$ 时,其线膨胀系数缓慢增加;在 370°C 时,线膨胀系数值急剧增加;而当温度升高到 390°C 时,其线膨胀系数又开始急剧下降,随后又重新缓慢增加。

镍的化学稳定性较好,在常温下它不易与空气或水发生化学反应,在 500°C 左右的空气中会被微微氧化,水分解,释放出氢。镍与氧的主要化合物是氧化亚镍(NiO)及氧化镍(NiO_3)。对于有机酸,例如醋酸、草酸、酒石酸及柠檬酸,只有当镍同它们长期接触以后才会发生缓慢反应。

(7) 锌(Zn)

锌的可塑性在常温下很低,但其可塑性随温度而变化,当温度达到 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 时,可拉成锌带或锌细丝;而当温度继续升高后,锌的可塑性又会下降,在 200°C 以上时锌很容易砸碎成粉末。

锌的熔点可以作为校准高温计的标准点,因为锌达到熔点后不过冷,在这种温度下锌很难被氧化并且它的氧化物不溶于金属。锌在熔融状态的表面张力 γ_{sl}

(单位: dyn/cm)随温度而变化,其表达式为:

$$\gamma_{sl}=754-0.090(T-419)$$
 (2-1)

式中 T——温度,℃。

纯锌主要用作电镀极板、印刷用锌板及制造各种合金。含有铝、铜元素的锌合金,通常可分为铸造锌合金和压力加工用锌合金,铸造锌合金的特点是熔点低、流动性好,且强度和耐磨性也好,因此,在汽车制造、电机工业等工业部门中得到广泛应用;压力加工用锌合金(通常在 200~300℃ 范围进行)的性能接近黄铜,因而可用作黄铜的代用料。

锌及锌合金的主要缺点是抗蠕变强度小和耐腐蚀性低,同时在高温下很软,且易流动。锌的物理性能和力学性能见表 2-7。

表 2-7 锌的物理和力学性能

密度 ρ /(g·cm ⁻³)	熔点 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性模量 $E/(\times 10^5$ MPa)	硬度 (20℃) /HB	热导率/ [W·(m·℃) ⁻¹]	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}$ ℃ ⁻¹)	收缩率 /%	晶型
7.133	419.5	110~115	90~100	1.3	20~42	113	15	40~60	稠密 六方

(8) 铝(Al)

在金属材料中,铝的产量仅次于钢铁,主要应用于航空、交通运输、电导体、容器及包装、建筑及民用五金领域。

与其他金属材料相比,铝有如下特性:密度小,约为铁的密度的 1/3;可强化,通过添加普通元素和热处理可获得不同程度的强化,其中最佳者的比强度可与优质合金钢媲美;易加工,可铸造、压力加工、机械加工成各种形状;导电、导热性能好,仅次于金、银和铜;表面形成致密的 Al₂O₃ 保护膜,耐腐蚀;无低温脆性;无磁性;对光和热的反射能力强且耐核辐射;冲击不发生火花;美观等。铝的物理和力学性能见表 2-8。

表 2-8 铝的物理和力学性能

密度 ρ /(g · cm ⁻³)	熔点 /℃	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性模量 $E/(\times 10^4$ MPa)	硬度(20℃) /HB	热导率/ [W · (m · °C) ⁻¹]	延伸率 /%	表面张力(液态) /(dyn · cm ⁻¹)
2.69	660.4	40~50	15~20	6.2	20~35	247	50~70	520
线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6}$ °C ⁻¹)							晶型	
20℃	200℃	300℃	400℃	500℃	600℃	面心立方		
23.6	25.5	27.5	29.5	31.5	33.5			

铝和氧有很强的亲和力,即使在常温下铝也很容易生成薄(0.0002mm)的氧化层(Al_2O_3),从而阻止了其继续氧化。因而,即使在很湿和变化无常的气候下,铝也能很好地抵抗大气的腐蚀作用。

(9) 铟(In)

铟的物理和力学性能见表 2-9。铟的硬度比铅要低得多,铟有可塑性,但极限强度很小,不能拉拔成细丝,因而,虽然铟的润滑性好,但其膜的承载能力较低。此外,铟的线性热膨胀系数较高,其平均线性热膨胀系数为 33×10^{-6} 。在 $-190 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间铟的线性热膨胀可由下式求出:

$$L_T = L_0 [1 + (28.93T + 0.0134T^2) \times 10^{-6}] \tag{2-2}$$

式中 L_0 —— 0°C 时的长度;

L_T ——在观测范围内温度为 T 时的长度。

表 2-9 铟的物理和力学性能

密度 ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^\circ\text{C}$	抗拉强度 σ_b /MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	弹性模量 E /MPa	硬度(20 $^\circ\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$]	线膨胀系数 α /($\times 10^{-6} ^\circ\text{C}^{-1}$)	收缩率 /%	晶型
7.31	156.61	12.5	—	—	0.75	0.057	33	—	面心立方

当温度为 $0 \sim 25^\circ\text{C}$ 时,铟的平均线性热膨胀系数为 77×10^{-6} ;温度为 $25 \sim 50^\circ\text{C}$ 时,铟的平均线性热膨胀系数为 101×10^{-6} 。

铟在加热时很易溶解于酸中,并在加热时仍能保持着明亮的色彩,一直到熔点时其光泽仍不变(即具有与铝相类似的光泽性)。在加热时,铟的表面形成一层氧化物薄膜,当铟加热到熔点以上时易形成氧化铟(In_2O_3 ,三氧化二铟能被氩、钠、镁及碳还原成金属)。

(10) 钠(Na)

钠对于氩、氧、硫和磷等元素特别活泼,而对于氮则不活泼;钠在空气中易被氧化而生成 NaOH 与 Na_2CO_3 ;钠遇水剧烈反应,生成氢氧化钠和氢气并产生大量热量,易自燃或爆炸;钠遇乙醇也会反应,跟乙醇的羟基反应生成氢气和乙醇钠,同时放出热量;钠和氟、氯可以强烈地化合;当钠与硫混合加热时,可以生成硫化物,钠的硫化物具有较好的润滑性。钠的物理和力学性能见表 2-10。

表 2-10 钠的物理和力学性能

密度 ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	弹性模量 E/MPa	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	收缩率 /%	晶型
0.97	97.8	—	—	—	0.7	0.32	71.0	—	体心立方

(11) 钙(Ca)

钙具有良好的可塑性和抗腐蚀性;钙对氧有很强的亲和力,在空气中,钙会很快被氧化,蒙上一层氧化膜;钙和冷水的作用较慢,在热水中会发生激烈的化学反应,放出氢气;钙在加热到 300 $^{\circ}\text{C}$ 时会燃烧,生成 CaO,CaO 具有很高的化学稳定性,CaO 的熔点测定为 2572 $^{\circ}\text{C}$ 。除了氧之外,钙和许多化学元素也能生成稳定的化合物。一个典型的例子是钙与氟相互作用($\text{Ca} + \text{F}_2 = \text{CaF}_2$)生成 CaF_2 ,在钙与氟的反应过程中要放出大量的热量。这个过程使得 CaF_2 变得非常稳定,因而 CaF_2 很难再分解和熔入大多数金属和合金中,也不会向合金中引入杂质。 CaF_2 的熔点为 1392 $^{\circ}\text{C}$,沸点为 2500 $^{\circ}\text{C}$,密度为 3.18 g/cm^3 。基于此, CaF_2 可被应用在冶金工业中作为熔剂,用它来防止熔融的合金被空气氧化。钙的物理和力学性能见表 2-11。

表 2-11 钙的物理和力学性能

密度 ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	弹性模量 $E/(\times 10^4 \text{MPa})$	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	收缩率 /%	晶型
1.55	850	4.4~5.1	—	2.0~2.6	13.7	0.30	22.3	—	面心立方

(12) 钡(Ba)

钡的化学性质十分活泼,能与大多数非金属反应,在自然界中很难发现单质钡。钡在自然界中最常见的矿物是重晶石(硫酸钡)和毒重石(碳酸钡),二者皆不溶于水。钡在高温及氧中燃烧会生成过氧化物 BaO_2 。在 0 $^{\circ}\text{C}$ 时生成过氧化物的速度极小;在 400 $^{\circ}\text{C}$ 时生成的过氧化物达到明显的数量,但同时从 400 $^{\circ}\text{C}$ 开始, BaO_2 又可分解为 O_2 和 BaO 。在高温下 BaO_2 的分解是一个很复杂的过程,为了加速分解需要有催化剂的存在。

钡在摩擦学中的应用较广泛,如传统的铅合金用轴承含有 0.5%~4%的钡;在摩擦制动片中,也常常添加硫酸钡来改善其制动性能。钡的物理和力学性能见

表 2-12。

表 2-12 钼的物理和力学性能

密度 ρ /($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	抗拉强度 σ_b/MPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	弹性模量 E/MPa	硬度(20 $^{\circ}\text{C}$) /HB	热导率/ [$\text{W} \cdot (\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$]	线膨胀系数 $\alpha/(\times 10^{-6} ^{\circ}\text{C}^{-1})$	收缩率 /%	晶型
3.5	710	—	—	—	—	0.184	19.0	—	体心 立方

2.1.2 软金属的润滑特性及其协同效应

2.1.2.1 软金属的润滑特性

由于软金属是以其较低的剪切强度来实现润滑的,因此,温度对软金属的摩擦系数有较大的影响。一般地,使摩擦系数变化较大的温度在其熔点附近:摩擦系数在接近熔点时增大,在达到熔点时减小,在超过熔点时最小,然后又逐渐升高(软金属铅不服从这种规律,其在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下仍有良好的润滑效果)。由于软金属是以熔融或软化膜的形式参与润滑的,因此,膜厚对软金属润滑特性有影响,如果膜太薄,则易破裂;如果膜过厚,则摩擦阻力增加,摩擦系数增大。一般地,膜厚设计在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{cm}$ 之间(具体值取决于软金属材料元素)^[2-3]。

应用在高温发汗润滑中的软金属单质体,大多数晶格都属于面心立方,晶体的各向同性性能使其具有与高黏度流体相似的润滑行为,因而在低摩擦速度下的润滑效果非常好(这也是古典摩擦机构中采用含铅材料作为低速机械运转部件的重要原因之一)。面心立方晶体的另一优点是没有低温脆性,即使在低温环境下,金、银、铅也不会丧失润滑性能。美国国家航空和宇航局(NASA)曾在低温下对铅膜的润滑特性进行过考察,也证实了这种现象。此外,软金属还具有高纯度原料易得的优点;软金属的纯度越高,其剪切强度就越低。NASA 曾对几种固体润滑剂在真空中的蒸发率进行过测定^[2-7],结果表明聚四氟乙烯(PTFE)的蒸发率最高,在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下就已经达到 $10^{-9} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;当温度上升到 350 $^{\circ}\text{C}$ 时,蒸发率便急剧增大到 $10^{-4} \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 以上;MoS₂ 在 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 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都低。但是,MoS₂ 蒸发率的温度梯度比银的大,在 430 $^{\circ}\text{C}$ 以上的高温条件下,银对环境的污染要比 MoS₂ 的小。

固体润滑剂对其润滑膜的自行修补性远低于液态润滑油(或黏性脂),但与 MoS₂ 等其他固体润滑剂相比,软金属的流动性使其易于修补润滑膜的破裂部位,

从而恢复润滑膜的润滑性能,而当软金属被氧化时,其润滑修补性能降低。如长期暴露于空气中的铅膜,其耐磨性明显降低,在很大程度上是由于铅表面生成的氧化膜降低了其自修补性能。不生成氧化物的金在理论上无氧化问题,但由于受对偶材料的影响,即使在以金作为润滑剂的情况下,在空气中的润滑特性也比在真空中的差。银和铅受氧化作用的影响比金明显,因而它们在空气中的润滑特性远不如在真空中的好。

载荷对软金属润滑特性的影响也较大,由于软金属的润滑作用大都是以膜的形式呈现的,因此,软金属的物理力学性能对其载荷能力有较大的影响。对于以面心立方为晶体结构的单质软金属润滑膜,其晶体的各向同性性能使其润滑膜的承载能力低于 MoS_2 和石墨等具有层状结构的膜层。因此,以软金属为主体的润滑膜,最理想的润滑方式是以薄膜或以复合润滑体的形式呈现的,其工作载荷由基体或复合膜承受。

此外,金属膜的耐磨性较低,主要与其较高的摩擦系数有关,在往复摩擦或重载工况下耐磨寿命比较短。可采用材料组分或膜厚设计来改善其润滑性能,从而改善其耐磨性:如采用软金属的复合组分设计可有效地改善其润滑膜寿命^[2-8];采用电刷技术形成的纯 Pb、Sn 镀层及含 Cu 量较低的 Pb-Sn-Cu 镀层,只有当厚度达到 $15\mu\text{m}$ 以上时,才有较低的摩擦系数和较长的耐磨寿命,这与试件的加工精度、表面粗糙度等因素有关^[2-9];在 Pb-Sn 镀层中加入适量的 Cu(质量分数为 $1.7\% \sim 5.7\%$)也可改善其润滑性和耐磨性^[2-10]。

2.1.2.2 软金属润滑的协同效应

工程中,软金属作为固体润滑剂的方式主要有以下三种:

(1) 作为薄膜层,如发动机轴瓦表面的巴氏合金层;

(2) 作为添加剂与合金或其他金属粉末制成减摩材料,如含 30% 银的高温自润滑轴承材料(PS101);

(3) 以纳米量级的微粒作为添加剂与润滑油混合制备成纳米润滑剂,如纳米铜润滑油。

虽然上述三种应用方式采用的制备工艺不同,但其共同点是软金属很少单独作为润滑剂使用,而是采用复合形式。其原因是:软金属本身的摩擦系数较高,只有利用其复合效应,如制备成复合金属膜或与其他润滑剂(如油、脂和 MoS_2 等)复合,才能获得良好的润滑效果。

但软金属润滑的最大优势是其润滑膜的承载能力较高,因而特别适用于高温