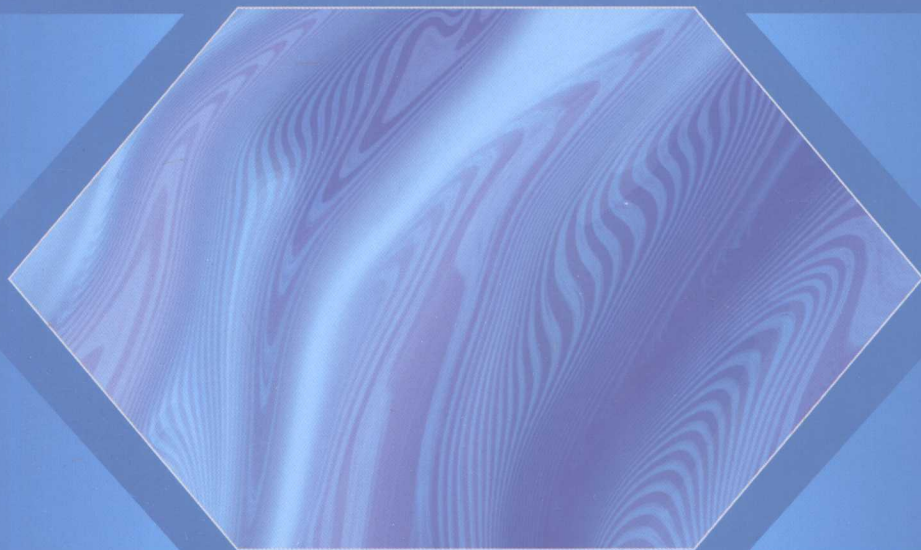


固体润滑膜层 技术与应用

GUTI RUNHUA MOCENG JISHU YU YINGYONG

○ 王海斗 徐滨士 刘家浚 编著 ○



- ✦ 以四大类固体润滑材料为论述重点；✦ 阐述最新理论，展示最新技术，配以工程实例；
- ✦ 尽可能列出国内外固体润滑膜层领域的最新进展。



国防工业出版社
National Defense Industry Press

固体润滑膜层技术与应用

王海斗 徐滨士 刘家浚 编著

国防工业出版社

· 北京 ·

内 容 简 介

本书共分5章,系统地介绍了常用固体润滑膜层的制备方法、各类膜层的表征、晶体结构、理化特性、组织结构、摩擦学性能、减摩耐磨机理及其应用。其中着重介绍了以具有六方晶系层状结构的硫化亚铁、二硫化钼、二硫化钨、硫化锌为代表的金属硫化物固体润滑膜层,它们都可以通过耗能少、易操作且不污染环境的低温离子渗硫方法制备,大量的研究证明它们具有优异的减摩耐磨效果,从而受到了普遍重视并得到广泛的应用。本书还叙述了各种不同固体润滑膜层的制备方法和润滑效果,对固体润滑膜层技术的实际应用具有较强的指导作用,对提高摩擦副的减摩耐磨性能、实现节能减排、进而促进国家经济发展和国防事业建设具有重要意义。

本书适用于从事摩擦学、材料学、机械设计、航空航天军事装备结构设计等领域的科研与管理人員,同时可供有关院校的研究生和高年级本科生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

固体润滑膜层技术与应用/王海斗,徐滨士,刘家浚编
著. —北京:国防工业出版社,2009.3
ISBN 978-7-118-06167-3

I. 固... II. ①王... ②徐... ③刘... III. 固体润
滑剂 IV. TH117.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 010835 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 21½ 字数 680 千字

2009 年 3 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3500 册 定价 56.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

固体润滑是润滑的重要组成部分,是对流体润滑的有效补充。它起源于第二次世界大战时期航空和军工技术发展的需要,因为在高低温、高载荷、高真空、强辐射等苛刻条件下流体润滑剂发生变质失效,不能发挥润滑作用,不得不借助于固体润滑剂。后来,随着航空、航天、核电、电子、军工等高新技术的快速发展,固体润滑在润滑材料与技术中已成为不可缺少的组成部分。由于固体润滑的作用机理具有普遍适应性,它不仅适用于特殊的环境工况,而且对大量机械设备中处于重载高速的摩擦副均有显著的减摩抗磨效果,尤其突出的是,固体润滑与流体润滑的复合运用比单独的流体润滑或固体润滑显示出更大的优越性,这是一个具有巨大潜力和生命力的新发展方向。

2006年—2007年,中国工程院启动大型调查咨询项目《摩擦学科学及工程应用现状与发展战略研究》。调查显示,2006年全国消耗在摩擦、磨损和润滑方面的资金估计为9500亿元,其中如果正确运用摩擦学知识可以挽回的损失估计可达3270亿元,约占GDP总值的1.55%。正确地使用润滑材料,可提高机械效率、减少维护及停工损耗,对国民经济发展具有举足轻重的影响。许多国内企业对润滑技术的重要性认识不足或对国产新型材料不够了解,致使许多精密仪器设备和车辆的润滑材料仍依赖进口,或用一般润滑材料代替,造成许多设备故障和车辆事故等不必要的损失。另外,有些机械设计人员对润滑材料和方法的发展不够了解,仍遵循过时的观念和标准,影响了润滑技术的更新换代。本书作者全程参加了本次调查,对摩擦造成的损失有着深刻的认识,同时也对通过推广固体润滑技术以改善摩擦、降低磨损充满信心。这也是本书写作的初衷。

固体润滑剂的使用方法很多,而近年来,随着表面工程技术的飞速发展,借助于各种先进的表面工程技术制备各种各样的固体润滑膜层成为一个实现流体固体复合润滑必不可少的手段和十分活跃的发展方向,它有力地促进了固体润滑的研究开发和推广应用。本书作者多年以来坚持固体润滑膜层的研究,已培养了数十名博士和硕士研究生从事这方面的研究,积累了相当的成果。鉴于固体润滑在我国经济发展和国防事业建设中的重要地位,我们编写了此书,对固体润滑的主要应用形式——固体润滑膜层——进行了全面的阐述。对四大类固体润滑膜层的制备、表征、摩擦学性能、作用机理及应用进行了初步的归纳总结。希望本书的出版能对普及固体润滑知识,推广固体润滑的应用,进而实现节能减排做出一定的贡献。

康嘉杰博士为本书的编著做出了重要贡献。

感谢国家自然科学基金项目(50575225)、北京市自然科学基金项目(3072011)和装备预研基金项目(9140A27030107OC85)的支持。

固体润滑是一门多学科交叉的综合性学科,涉及面广,应用面宽,由于篇幅和编著者水平的限制,难免有所遗漏、不足,甚至错误之处,由衷希望广大读者和专家提出批评和建议。

编著者

2009.1

目 录

第 1 章 固体润滑概述	1
1.1 固体润滑剂的产生和发展	1
1.1.1 固体润滑剂的作用	1
1.1.2 固体润滑剂是高新技术产物	1
1.1.3 固体润滑发展了润滑技术	2
1.1.4 固体润滑提高了经济效益	2
1.2 固体润滑剂适用的环境与工况	3
1.2.1 可代替润滑油脂	3
1.2.2 增强或改善润滑油脂的性能	3
1.2.3 运行条件苛刻的场合	4
1.2.4 环境条件很恶劣的场合	4
1.2.5 环境条件很洁净的场合	4
1.2.6 无需维护保养的场合	4
1.3 固体润滑剂的特性和优缺点	5
1.3.1 固体润滑剂的特性	5
1.3.2 使用固体润滑剂的优缺点	6
1.4 固体润滑剂的种类	6
1.4.1 软金属类固体润滑剂	7
1.4.2 金属化合物类固体润滑剂	18
1.4.3 无机物类固体润滑剂	62
1.4.4 有机物类固体润滑膜层	68
1.5 固体润滑膜层	75
1.5.1 润滑特性	75
1.5.2 摩擦特性	79
1.5.3 温度特性	81
1.5.4 气氛特性	82
1.5.5 磨损特性	84
参考文献	86
第 2 章 固体润滑膜层的制备方法	90
2.1 软金属固体润滑膜层的制备方法	91
2.1.1 电化学沉积法制备 Cu-Ni 固体润滑多层膜	91
2.1.2 电刷镀制备软金属固体润滑膜层	95
2.1.3 离子镀制备软金属固体润滑膜层	98

2.2	金属化合物固体润滑膜层的制备方法	104
2.2.1	FeS 固体润滑膜层	104
2.2.2	MoS ₂ 固体润滑膜层	119
2.2.3	WS ₂ 固体润滑膜层	124
2.2.4	ZnS 固体润滑膜层	125
2.3	无机物固体润滑膜层的制备方法	126
2.3.1	石墨固体润滑膜层的制备方法	126
2.3.2	BN 固体润滑膜层的制备方法	127
2.4	有机物固体润滑膜层的制备方法	128
2.4.1	聚四氟乙烯固体润滑薄膜的制备方法	128
2.4.2	有机黏结固体润滑干膜的制备方法	129
	参考文献	133
第3章	常用固体润滑膜层的摩擦学性能	136
3.1	软金属固体润滑膜层的摩擦学性能	136
3.1.1	Cu 基固体润滑膜层的摩擦学性能	136
3.1.2	Ag 基固体润滑膜层	147
3.1.3	含 Pb、Sn 固体润滑膜层	153
3.1.4	其他软金属固体润滑复合膜	163
3.2	金属化合物固体润滑膜层的摩擦学性能	167
3.2.1	FeS 固体润滑膜层的摩擦学性能	167
3.2.2	MoS ₂ 固体润滑膜层的摩擦学性能	217
3.2.3	WS ₂ 基固体润滑膜层的摩擦学性能	245
3.2.4	ZnS 固体润滑膜层的摩擦学性能	259
3.3	无机物固体润滑膜层的摩擦学性能	261
3.3.1	石墨固体润滑膜层的摩擦学性能	261
3.3.2	BN 固体润滑膜层的摩擦学性能	264
3.4	有机物固体润滑膜层的摩擦学性能	264
3.4.1	PTFE - 改性聚酰亚胺系列固体润滑干膜的摩擦学性能	264
3.4.2	聚四氟蜡和聚四氟乙烯黏结复合涂层的摩擦学性能	265
3.4.3	有机黏结石墨和 MoS ₂ 固体润滑干膜的摩擦学性能	266
3.4.4	Ni - PTFE 复合镀层的摩擦学性能	267
	参考文献	269
第4章	固体润滑膜层的作用机理	273
4.1	固体润滑机理概述	273
4.1.1	固体润滑膜的形成	273
4.1.2	摩擦聚合膜	273
4.1.3	固体润滑膜的转移	274
4.2	软金属的固体润滑机理	275
4.3	金属化合物的固体润滑机理	275

4.3.1	FeS 膜层的固体润滑机理	275
4.3.2	MoS ₂ 膜层的固体润滑机理	279
4.3.3	WS ₂ 膜层的固体润滑机理	285
4.3.4	ZnS 膜层的固体润滑机理	286
4.4	无机物的固体润滑机理	286
4.4.1	溶胶—凝胶石墨涂层的润滑机理	288
4.4.2	氧—乙炔热喷涂石墨涂层的润滑机理	291
4.5	有机物的固体润滑机理	292
	参考文献	294
第5章	固体润滑膜层的应用	296
5.1	固体润滑剂的使用方法和使用性能	296
5.2	固体润滑剂的选用原则	299
5.2.1	根据工作特性选用	299
5.2.2	根据使用性能选用	299
5.2.3	根据环境特性选用	299
5.3	软金属固体润滑膜层的应用	299
5.3.1	在轴瓦轴承方面的应用	299
5.3.2	在桥梁工程方面的应用	302
5.3.3	在航天工程方面的应用	304
5.4	金属化合物固体润滑膜层的应用	305
5.4.1	FeS 固体润滑膜层的应用	305
5.4.2	MoS ₂ 固体润滑膜层的应用	308
5.5	无机物固体润滑膜层的应用	310
5.5.1	石墨固体润滑剂的应用	310
5.5.2	BN 固体润滑剂的应用	319
5.6	有机物固体润滑膜层的应用	320
5.6.1	有机黏结固体润滑干膜的应用	320
5.6.2	聚四氟乙烯固体润滑膜层的应用	325
5.6.3	有机物固体润滑膜层在无油润滑和自润滑领域的应用	327
5.6.4	有机物滑动导轨	333
5.6.5	有机物固体润滑剂的其他应用	334
	参考文献	336

第1章 固体润滑概述

固体润滑是将固体润滑剂用于摩擦表面,以降低摩擦、减少磨损的措施。固体润滑技术最早应用于军事工业,接着在一些高科技领域,如人造卫星、宇宙飞船和高科技电子产品中得到应用,解决了一些液体润滑难以解决的困难问题,进而在各种特殊工况中得到成功的推广^[1]。受此影响,在其他工业部门的常规化生产领域中也逐渐采用,并取得良好的效果。因此,固体润滑技术越来越受到重视,加之目前全球性能源日趋紧张,因而将固体润滑逐步替代液体润滑的呼声与行动日渐高涨。从理论上研究润滑机理日益增多,应用固体润滑剂解决润滑问题所取得的成效也日益显著。相对于流体润滑,无论在研究的深度与广度方面,还是在实际应用的范围和经验方面都还相差甚远,有待于进一步研究开发。

由于现代工业和高新技术的发展,特别是在航空工业和空间技术中,它们的许多工况条件已经超过了润滑油脂的使用极限,这就促使人们去寻找新的润滑材料。固体润滑材料便应运而生。固体润滑材料能满足许多特殊工况对润滑的要求,能适应复杂的工作环境,为机械零件设计的革命提供了很大的方便,同时还可减少繁杂的润滑维修问题,因而受到广泛的关注。

我国从20世纪50年代末开始研究固体润滑技术和固体润滑材料,60年代初就在一些国防和军事工程上得到较为满意的结果。接着在许多高科技含量的机械及众多的常规机械的润滑中得到应用,效果都非常令人满意,因此,可以预料,固体润滑技术与固体润滑材料的研究和应用,将会普及到国民经济的各个领域。

固体润滑剂(solid lubricants)的应用已有很长的历史,如石墨(graphite)、二硫化钼(molydisulfide, MoS_2)、铅盐、有色金属粉末等都在工业上得到很好的应用,聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)粉末已成功应用在润滑脂和润滑油中作润滑添加剂。 MoS_2 的商业应用始于20世纪20年代,在40年代的技术研究中指出:二硫化钼在高真空、高温和高压下的润滑比润滑油更为有效。其后 MoS_2 的应用获得巨大的发展,可以预见进入21世纪以后,各类固体润滑剂将成为一种新的世纪材料。

1.1 固体润滑剂的产生和发展^[2]

1.1.1 固体润滑剂的作用

固体润滑剂的出现克服了液体润滑的一些固有缺点,如:润滑油、润滑脂都容易蒸发,其蒸气压较高,不能在 10^{-1}Pa 以上的高真空中长时间工作。而高度为1000km的宇宙空间,真空度较高,绝对压力达 $10^{-3}\text{Pa} \sim 10^{-2}\text{Pa}$,因此,人造卫星需要采用蒸气压很低的固体润滑剂。

运载人造卫星的火箭,如果使用液体燃料,用做推进剂的是煤油和液氢,用做氧化剂的是液氧,而液氢和液氧沸点分别是 -253°C 和 -183°C 的超低温流体,因而在将它们从储罐加压输送到燃烧室的涡流泵支架轴承上时,就不能使用润滑油,特别是液态氧一旦与润滑油接触就会发生爆炸,所以涡轮泵上的轴承就只能采用固体润滑剂润滑。

润滑剂在承受高负荷时,油膜会遭受破坏,在高温下会丧失润滑能力。如果使用固体润滑剂则有较高的承载能力,且能承受高温。

1.1.2 固体润滑剂是高新技术产物

20世纪50年代初,美国制定了二硫化钼的军用标准,并将其作为军事机密。1957年苏联的人造卫星“东方”1号发射成功,揭开了进入宇宙时代的序幕,并把固体润滑剂的研究推进到一个引人注目的新阶段。

20 世纪 60 年代陶瓷黏结二硫化钼膜和金属自润滑复合材料的开发,使得超声速飞机 RS-70 问世,其中约 1000 个部位实现了固体润滑。随后,二硫化钼溅射膜和离子镀膜相继出现,氟化石棉也研制成功。在以后的气象卫星、国际通信卫星、宇宙飞船等航天工程中大量使用着各种各样的固体润滑材料。

在新兴的产业部门及新兴的生产技术领域,都在逐渐应用固体润滑材料。在以机器人和电子计算机为主的电子机械中,其主要润滑部分如齿轮机构、谐波减速器、轴承、链锁与链轮等,对润滑剂都提出很高的要求,能在各种恶劣环境(高温、辐射、尘埃、潮湿等)下工作,并在使用期内不变质,能适应较广的温度范围($-100^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$)。在低温大部分使用聚四氟乙烯,在高温和高真空情况下主要用二硫化钼真空镀膜或含有 10% 二硫化钼的精制膨润土或精制硅胶润滑脂进行润滑。在辐射环境下工作的机器人则要聚烷基苯醚或聚苯醚等合成润滑油或用膨润土润滑脂进行润滑,在水中工作的机器人,则用硅酸钠黏结的二硫化钼润滑膜,或用含有二硫化钼同时添加油性剂和极压剂的黏附性强、密度为 $1.08\text{g}/\text{cm}^3$ 左右的憎水硅油,或用精制膨润土耐水润滑脂进行润滑。电子计算机的回转部分、润滑部分,主要用含 50% 二硫化钼的聚- α 烯烃加氢齐聚油或双酯油润滑,或用含 10% 二硫化钼的酯油或齐聚油的膨润土润滑脂进行润滑。由于航空等空间工程的电子计算机的润滑必须用蒸发量极小,并能耐高、低温,耐辐射的润滑剂,所以主要用聚乙烯等结合的二硫化钼润滑材料及过氟烷基聚醚、聚苯醚加二硫化钼的润滑剂。原子能发电站用电子计算机,则需要耐辐射性能好的聚烷基苯醚或聚苯醚和精制膨润土加 10% 二硫化钼润滑脂进行润滑。办公设备静电复印机内有热源,温度高约 $40^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$,定向热辊的径向负荷为 $3\text{N} \sim 15\text{N}$,广泛使用含有 30% 二硫化钼的双酯精致膨润土润滑脂、聚四氟乙烯或聚四氟乙烯烷油系润滑脂进行润滑。

1.1.3 固体润滑发展了润滑技术

随着科学技术的发展,要求摩擦副在高温、低温、高真空、强辐射和高速运动等特殊工况下工作。在特殊工况下发生的摩擦状况各有其特点,因而对润滑剂提出了很苛刻的要求,而润滑油、脂几乎无法完成这些任务。如果将固体润滑剂与润滑油、脂联合使用,可以取长补短,既能扩展润滑油、脂的使用范围,又解决了特殊工况下的润滑问题。

将固体润滑剂、极压添加剂等配制成水基或油基润滑液,用于金属压力加工和切削加工,可以提高质量和成品率,延长模具和刀具的使用寿命。

将含有固体润滑剂的齿轮成膜膏、齿轮干膜、齿轮油膏等涂覆于齿轮表面,可以解决各种变速齿轮箱的润滑和漏油问题,并延长了设备的操作周期和使用寿命;同时也可解决各种开式齿轮、万向联轴节以及轧钢机械的润滑和漏油问题。

许多工业领域,无论是家用电器、人工关节,还是重型机械或农用机械,越来越多地应用高分子材料取代传统的金属材料。如制成的金属-塑料润滑材料(钢板-多孔性青铜-填充聚四氟乙烯复合材料)是兼顾金属与塑料各自优点、扬长避短的新型材料。它的力学性能和摩擦学性能均很优良,可在许多场合下使用。

金属基自润滑复合材料具有机械强度高、导电性能和传热性能好、摩擦系数低及耐磨寿命长的优点,因而在大气和超真空条件下可作为滑动轴承和电接触材料,应用于军工、航天及民用工业迫切需要解决润滑问题的地方。

陶瓷耐磨润滑材料是世界上近年来比较热门的研究材料之一。攻克这一关键,可以大幅度提高内燃机的热能利用率,经济效益十分显著。

应用物理气相沉积(PVD)和化学气相沉积(CVD)技术,将有润滑性的软金属、金属化合物或其他固体润滑剂镀覆于零件的摩擦表面,已获得较好的工艺效果,对这些固体润滑膜的力学性能、摩擦学性能也进行了大量的研究。这类固体润滑膜是真空润滑方面的主要应用对象。

由此可以看出,固体润滑剂的出现,扩充了润滑油、脂的应用范围,弥补了润滑油、脂的缺陷。更重要的是出现了许多应用固体润滑剂的新型润滑技术。

1.1.4 固体润滑提高了经济效益

当前,世界每年消耗约 15 亿 t 汽油、柴油、喷气燃料和重油。世界能源总耗量的 50% ~ 60% 消耗

在各种各样的数以亿计的动力机械上,而这些机械的能源有效利用率平均只有 30% 左右,估计有 30% ~ 40% 的能源消耗在摩擦、磨损上。当然,一部分摩擦、磨损是不可避免的。但如果随着润滑技术的提高,有效地减少摩擦、磨损,按当前能源消费水平估计,全世界至少有相当于 10 亿 t 石油的能源可节省下来。

国内某油田在 1982 年对全国油田 42000 台各种机械设备的摩擦、磨损和能耗情况进行了普查,发现全油田每年消耗的能源为:电力 $2.8 \times 10^9 \text{ kW} \cdot \text{h}$,汽油、柴油近 $8 \times 10^4 \text{ t}$,润滑油脂 4000t。其中 $1/3 \sim 1/2$ 因无功摩擦而消耗掉。据测算,如果采用节能型润滑剂,进行合理润滑,并改善机械设备的润滑维护,使效率提高,修理次数减少,并延长使用周期,每年可提高经济收益 1.4 亿元。

经调研,固体润滑剂及其应用技术目前仅被少数企业采用,便取得了较好的经济效益。

金属基含油复合材料自润滑轴承用于洗衣机和纺织机械后,降低了设备的成本,延长了轴承的使用寿命。如果全面推广,预计每年可节约上亿元。

以羧甲基纤维素为基础的水溶性高分子润滑材料用于铁和低碳钢冷挤压加工中,代替原来的酸洗—磷化—皂化工艺,使生产线由 10 道工序缩减为两道工序,生产费用可降低 75%。

国内某单位两台吊车上的八台减速机,原来用机械油润滑,每年消耗 $1.6 \times 10^4 \text{ kg}$,且漏油严重,造成环境污染,工人劳动强度大。后改用齿轮成膜膏,用喷涂的方法,每次仅涂 $5 \mu\text{m}$ 厚的固体润滑膜,便根治了漏油,延长了齿轮寿命,改善了设备状况,提高了设备作业率,每年还为企业节约了 2 万余元经费。

国内某汽车制造厂用含油聚甲酯钢背复合自润滑材料,在 JB-130 汽车万向节轴承上代替滚针轴承,通过模拟强化试验、传动效率试验、道路可靠性试验及数百辆汽车的使用试验,从测量行驶了 $6 \times 10^4 \text{ km}$ 以上的 10 套万向节总成数据可知,40 个运动副的平均磨损量,轴承为 0.08mm,轴颈为 0.02mm。平均每 10^4 km 的磨损量,轴承为 0.012mm,十字轴为 0.003mm。由此将传动的滚动结构更新为滑动结构,使用寿命比滚动轴承提高 2 倍以上,可达 $10 \times 10^4 \text{ km}$ 。十字轴的寿命则更长。从传动效率测试结果可知,万向节轴承由传统的滚动结构更新为复合材料的滑动结构后,功率损失不到 0.5%,因而经济效益显著。

1.2 固体润滑剂适用的环境与工况^[2]

1.2.1 可代替润滑油脂

在下列情况下,可以用固体润滑剂代替润滑油脂,对摩擦表面进行润滑。

(1) 特殊工况。在各种特殊工况(如高温、低温、真空和重载等)下,一般润滑油脂的性能无法适应,可以使用固体润滑剂进行润滑。在金属切削加工和压力加工中无法使用液体润滑的场合,可以使用固体润滑剂进行润滑。

(2) 易被污染的情况。在润滑油脂易被其他液体(如水、海水等)污染或冲走的场合、潮湿的环境场合及含有固体杂质(如泥沙、尘土等)的环境场合中,无法使用液体润滑剂,可以使用固体润滑剂进行润滑。

(3) 供油困难的情况。有些构件和摩擦副无法连续供给润滑油脂,安装工作不易进行或装卸困难、无法定期维护保养的场合,如桥梁的支撑轴承,可以使用固体润滑剂进行润滑。

1.2.2 增强或改善润滑油脂的性能

为了下列使用目的,可以在润滑油、脂中添加固体润滑剂。

- (1) 提高润滑油脂的承载能力。
- (2) 增强润滑油脂的时效性能。
- (3) 改善润滑油脂的高温性能。
- (4) 使润滑油脂形成摩擦聚合膜(如添加有机钼化合物等)。

1.2.3 运行条件苛刻的场合

1.2.3.1 宽温条件下的润滑

润滑油、脂的使用温度范围大约为 $-60^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$, 而固体润滑剂能够适应 $-270^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 的工作温度范围。

超低温条件下的固体润滑将成为超低温技术成败的关键。固体润滑剂聚四氟乙烯和铅等在这种温度条件下仍具有润滑性能, 也是最常用的基本润滑材料。

应用于高温条件下的润滑材料有: 高分子材料聚酰亚胺, 使用上限温度为 350°C ; 氧化铅, 最高工作温度可达 650°C ; 氟化钙和氟化钡的混合物, 最高使用温度为 820°C 。在热轧钢材时, 工作温度可达 1200°C 以上, 固体润滑剂石墨、玻璃和各种软金属被膜能充当良好的润滑剂。

1.2.3.2 宽速条件下的润滑

各类固体润滑膜能够适应摩擦副宽广的运动速度范围, 如机床导轨的运动属于低速运动。用添加固体润滑剂的润滑油可以减少爬行, 用高分子材料涂层形成的固体润滑干膜可减少磨损。而软金属铅膜可适用于低速运动的摩擦表面。适用于低速重载的轴承可用镶嵌型固体润滑材料制造, 以减少摩擦和磨损。作高速运动的轴承, 只要在其表面镀上 $2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 厚的碳化钛膜, 即使在 24000r/min 的速度下运转 25000h 也很少磨损。

1.2.3.3 重载条件下的润滑

一般润滑油脂的油膜, 只能承受比较小的载荷。一旦负荷超过其所能承受的极限值, 油膜破裂, 摩擦表面将会发生咬合。而固体润滑膜可以承受平均负荷在 10^8Pa 以上的压力。如厚度为 $2.5\mu\text{m}$ 的二硫化钼膜能承受 2800MPa 的接触压力, 并可以 40m/s 的高速运动; 聚四氟乙烯膜还能承受 10^9Pa 的赫兹压力; 金属基复合材料的承载能力更高。在金属压力加工(如轧制、挤压、冲压等)中, 摩擦表面的负荷很高, 通常使用含有固体润滑剂的油基或水基润滑剂, 或采用固体润滑干膜的形式进行润滑。

1.2.3.4 真空条件下的润滑

在(高)真空条件下, 一般润滑油脂的蒸发性较大, 易破坏真空条件, 并影响其他构件的工作性能。一般采用金属基复合材料和高分子基复合材料进行润滑。

1.2.3.5 辐射条件下的润滑

在辐射条件下, 一般液体润滑剂会发生聚合或分解, 失去润滑性能。固体润滑剂的耐辐射性能较好。如金属基复合材料的耐辐射性能大于 10^8Gy , 石墨在受到 10^{20} 个/ cm^3 的中子辐照后也不会发生可检测的变化。在辐射条件下, 可以使用层状固体润滑材料、高分子复合材料和金属基复合材料进行润滑。

1.2.3.6 导电滑动面的润滑

电机电刷、导电滑块、在真空中工作的人造卫星上的太阳能集流环和滑动的电触点等导电滑动面的摩擦, 可以采用碳石墨、金属基(银基)或金属与固体润滑剂组成的复合材料进行润滑。

1.2.4 环境条件很恶劣的场合

环境恶劣的场合, 如运输机械、工程机械、冶金和钢铁工业设备、采矿机械等传动件处于尘土、泥沙、高温和潮湿等恶劣环境下工作, 可以采用固体润滑剂进行润滑。

腐蚀环境的场合, 如船舶机械、化工机械等传动件可能处于水(蒸汽)、海水和酸、碱、盐等腐蚀介质下工作, 要经受不同程度的化学腐蚀作用。处于这种场合下工作的摩擦副可以采用固体润滑剂润滑。

1.2.5 环境条件很洁净的场合

电子、纺织、食品、医药、造纸、印刷等机械中的传动件, 照相机、录像机、复印机、众多家用电器的传动件, 应避免污染, 要求很洁净的环境场合, 可以采用固体润滑剂进行润滑。

1.2.6 无需维护保养的场合

有些传动件无需维护保养, 有些传动件为了节省费用开支, 需要减少维护保养次数。这些场合, 使用固体

润滑剂既合理方便又可节省开支。

1.2.6.1 无人化和无需保养的场合

大中型桥梁的支撑,高大重型设备的传动件,无法经常保养的场合,为了减少维护保养费用,延长机器设备的寿命(长寿命化),使其在无保养条件下延长有效运转期限,可以使用固体润滑剂进行润滑。长期储存,无需保养的枪炮,一旦取出即可使用的物件,应用固体润滑干膜既可防锈又可起到润滑的作用。

1.2.6.2 经常拆卸和无需保养的场合

紧固件螺钉、螺母等涂以固体润滑干膜后,易于装卸,并能防止紧固件的微动磨损。

1.3 固体润滑剂的特性和优缺点^[2]

1.3.1 固体润滑剂的特性

1.3.1.1 摩擦特性

所有的摩擦副都要承受一定的负荷或传递一定的动力,并且以一定的速度运动。黏着于摩擦表面的固体润滑剂在与对偶材料摩擦时,在对偶材料表面形成转移膜,使摩擦发生在固体润滑剂之间。这样才能表现出良好的摩擦特性——较低的摩擦系数。

固体润滑剂的摩擦特性与其剪切强度有关,剪切强度越小,摩擦系数则越小。层状结构润滑材料在摩擦力的作用下,容易在层与层之间产生滑移,所以摩擦系数小。软金属润滑材料能产生晶间滑移,剪切强度也很小,因而这些物质可以作为固体润滑剂。

1.3.1.2 承载特性

对偶材料在摩擦时,由于摩擦表面的粗糙度,会使微凸体处产生局部高温,而且,负荷越大,温升越高;速度越快,温升也越大,因而磨损也越大。

固体润滑剂应该具有承受一定负荷和运动速度的能力,即承载能力。在它所能承受的负荷和速度范围内,应该使摩擦副保持较低的摩擦系数,不使对偶材料间发生咬合,而且应使磨损减到最小。

为了使固体润滑剂在规定的工作条件下充分发挥其润滑作用,对于轴承等材料来说,有个特定的标量,即 pv 值 ($\text{Pa} \cdot \text{m/s}$)——负荷与速度的乘积。对于每种润滑材料,都有其极限 pv 值(超过该值运行便失效)和工作 pv 值(正常工作条件),通常,工作 pv 值为极限 pv 值的一半左右。

固体润滑膜的承载特性与其本身的材质有关,尤其受其物理力学性能的影响,同时也与固体润滑剂在基材上的结合强度有关。结合强度越高,承载能力越大。

1.3.1.3 耐磨性

对偶材料在一定负荷和速度下发生摩擦,总会产生磨损。固体润滑剂的耐磨性与下列两个因素有关。

(1) 固体润滑剂对摩擦表面的黏着力越强,越容易形成转移膜,其耐磨性也越好,固体润滑膜的寿命越长。

(2) 固体润滑剂应该具有不低于基材的热膨胀系数。当摩擦引起温升时,由于其热膨胀系数较高而将突出于基材表面,并与对偶材料接触,不断提供固体润滑,以维持较好的耐磨性能。

同时,固体润滑剂的耐磨性与气氛环境条件有关。

1.3.1.4 宽温性

固体润滑剂应能在一定的温度范围内工作。目前,固体润滑剂的使用温度上限在 1200°C (金属压力加工中所使用的固体润滑剂),最低温度在 -270°C 左右(液氧和液氮等输液泵轴承的固体润滑)。但是,无论何种固体润滑剂都没有这样宽的工作范围。实际使用的固体润滑剂只要求适用于某一特定的温度范围,而且通过制造特定的复合润滑材料便可以用于某个温度范围工作。在一定工作温度范围内,固体润滑剂应该具有较低的摩擦系数、较好的润滑性能和耐磨性。

1.3.1.5 气氛特性

许多固体润滑剂的润滑效果对气氛有依赖性。而且,有的固体润滑剂(如软金属银、金、铅等)受气氛环境

的影响较大,只能在特定的气氛条件下工作。例如,二硫化钼处于真空或惰性气氛条件时甚至可以用到 1000℃ 以上的高温。因此,选择二硫化钼作为固体润滑剂时,若在空气中使用则应注意工作温度不得超过 350℃。若在短时期内使用温度超过 350℃,可在其中添加抗氧化剂。

1.3.1.6 时效性

时效性是指固体润滑剂的物理力学性能和摩擦学性能(包括摩擦特性、承载特性和耐磨性等)在规定的使用时期内不发生变化,并能起到良好的润滑作用,这就要求固体润滑剂在设计的使用寿命期限内具有良好的时效性。

1.3.1.7 耐腐蚀性

在有腐蚀作用的环境中工作的固体润滑材料应该性能稳定,不发生任何变化,在规定的使用寿命期内保证其良好的润滑性能。

1.3.1.8 耐辐射性

工作在核工业、原子能电站或有放射性物质存在环境中的固体润滑剂,必须具有耐辐射性能。因此,要求固体润滑剂在规定的使用时期内能承受一定强度的放射性辐射,固体润滑剂的物理力学性能和润滑性能应基本保持没有变化。层状固体润滑材料和软金属润滑材料及其复合材料都具有这种特性。

1.3.1.9 挥发性

各种物质在一定的温度和压力条件下都会蒸发,由液体变成蒸气,弥散在空间中。因此,应用于真空中的固体润滑剂应该具有蒸发率低的性能。

1.3.1.10 腐蚀性

固体润滑剂对其附着的基体材料没有腐蚀性,也不能对基体材料发生化学物理作用,而使其物理力学性能和润滑性能发生变化。

1.3.2 使用固体润滑剂的优缺点

1.3.2.1 使用固体润滑剂的优点

- (1) 固体润滑剂可以应用于高低温、高真空、强辐射等特殊工况中,以及粉尘、潮湿、海水等恶劣环境中。
- (2) 可以在不能使用润滑油脂的运转条件和环境条件下使用。
- (3) 重量轻、体积小,不像使用润滑油和脂那样需要密封、储存罐和供液系统(包括控制装置等)。
- (4) 时效变化小,减轻了维护保养的工作量和费用。

1.3.2.2 使用固体润滑剂的缺点

- (1) 固体润滑剂的摩擦系数大,一般比润滑油润滑的摩擦系数大 50 倍~100 倍,比润滑脂润滑时大 100 倍~500 倍。
- (2) 因热传导困难,摩擦部件的温度容易升高。
- (3) 会产生磨屑等污染摩擦表面。
- (4) 有时会产生噪声和振动。
- (5) 自行修补性差,固体润滑剂不像润滑脂那样具有自行修补性。在液体润滑中,即使润滑油膜破裂,只要润滑油液流入破裂部位,润滑性能可立即得到恢复。而固体润滑剂基本没有这种功能。但是,与成层状固体润滑材料相比,软金属毕竟还具有一定流动性,一旦接触固体润滑膜的破裂部位,也能通过自行修补性而适量恢复其润滑性能。

1.4 固体润滑剂的种类

固体润滑剂的种类很多,润滑机理也较复杂。若按基本的原料划分,可以分为软金属、金属化合物、无机物和有机物等几类。可以作为固体润滑剂的物质很多,其中石墨、二硫化钼等层状结构物质,铅、银等软金属以及聚四氟乙烯、尼龙等高分子材料都是经典的固体润滑剂。

1.4.1 软金属类固体润滑剂

许多软金属,如铅、锡、锌、铟、金、银等,在辐射、真空、高低温和重载条件下具有良好的润滑效果,可以充当固体润滑剂。通常,将软金属粉末制成合金材料,或用电镀等方法将其镀覆于摩擦表面,形成固体润滑膜^[3]。

软金属固体润滑材料作为固体润滑剂,是基于它的剪切强度低,能够发生晶间滑移等特性。

1.4.1.1 晶体结构

作为固体润滑材料使用的软金属,例如铅具有面心立方晶格(图1-1),它们的晶体都具有各向异性^[4]。这些软金属不可能具有较高的承载能力,外加的载荷只能由基材去承受。

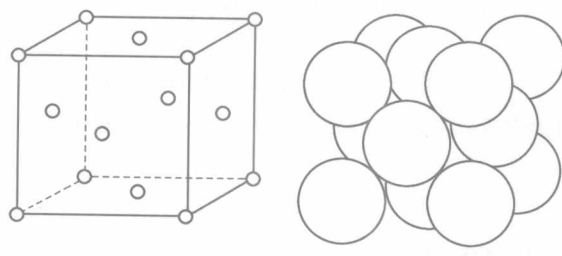


图1-1 铅的晶体结构

软金属具有与高黏度流体相似的润滑性能。例如,在低滑动速度下的铅膜具有自行修补性,因而它作为低速运转机械的润滑剂非常有效^[5]。

面心立方晶体的另一个优点是没有低温脆性,它们在低温环境中也不会丧失润滑性能。在超低温下对铅膜的润滑特性进行考察,发现它完全可以作为超低温条件下使用的润滑剂。因此,软金属固体润滑膜的适用温度范围很广,可以从超低温直到一定程度的高温。

1.4.1.2 理化特性

软金属润滑材料的基本性质见表1-1。

表1-1 软金属润滑材料的基本性质^[6]

材料	元素 符号	密度 /(g/cm ³)	熔点 /℃	晶型	线胀系数 /(10 ⁻⁶ /℃)	抗拉强度 /MPa × 9.8	伸长 率/%	收缩 率/%	硬度 /HB	临界剪切应力 /MPa × 9.8
金	Au	19.32	1063	面心立方	14.2	14	50	90	18	0.092
银	Ag	10.49	960.8	面心立方	19.7	18	50	90	25	0.060
铅	Pb	11.34	327.3	面心立方	29.3	1.8	45	100	4	
锌	Zn	7.13	419.5	稠密六方	39.5	15	20	70	30	0.030
锡	Sn	7.3	231.9	<10℃ 金刚石型 >16℃ 体心立方	23	5.2	40	100	5	0.013~0.019
铟	In	7.31	156.6	面心立方	33				3	
镉	Cd	8.65	321		31	6.4	20	50	20	

当仪器设备需要在洁净环境中运转时,往往就存在润滑剂的蒸发问题。在这样的情况下,若以高纯度的软金属作为润滑剂,其实用效果就很好,因为软金属的蒸发率低。图1-2为几种软金属在真空中的蒸发率与温度的关系曲线。可以看出,Sn、Ag、Pb和In等软金属的蒸发率随温度的变化都很小,因而它们能适用于几百摄氏度的高温和真空环境。

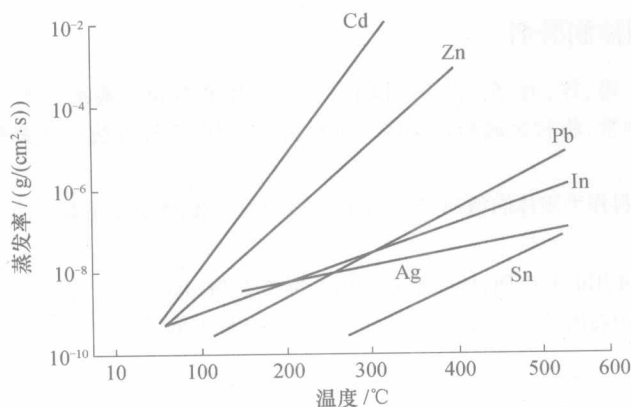


图 1-2 软金属在真空中的蒸发率
(真空度: $1.1 \times 10^{-4} \text{ Pa} \sim 2.7 \times 10^{-4} \text{ Pa}$)^[1] 与温度的关系

1.4.1.3 组织性能

1. Cu 基固体润滑薄膜

1) 离子镀技术制备 Cu 固体润滑薄膜^[7]

(1) Cu 薄膜晶体结构及表面形貌。图 1-3 给出了不同温度条件下沉积的 Cu 膜在(111)和(200)晶面上的衍射峰。为了分析基体温度对 Cu 膜择优取向的影响,通过以下公式:

$$P_{(111)} = I_{(111)} / (I_{(111)} + I_{(200)})$$

对 Cu 膜(111)择优取向度 $P_{(111)}$ 进行计算, Cu 粉末样的 $P_{(111)}$ 为 0.685, 如果 $P_{(111)} > 0.685$, 则 Cu 膜具有(111)的择优取向, 如果 $P_{(111)} < 0.685$, 则 Cu 膜为(200)择优取向。图 1-4 所示为低温及常温沉积 Cu 膜的(111)择优取向度。可以看出, 在偏压 -600V 条件下, 常温(291K)沉积的 Cu 膜为(200)择优取向, 低温沉积 Cu 膜呈现出明显的(111)择优取向, 随着温度降低, (111)择优取向度先增大而后降低。

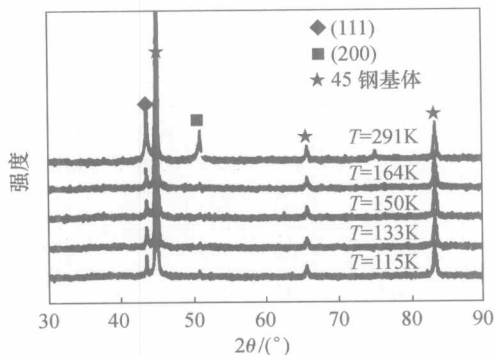


图 1-3 不同温度下沉积 Cu 膜
在晶面上的衍射峰^[7]

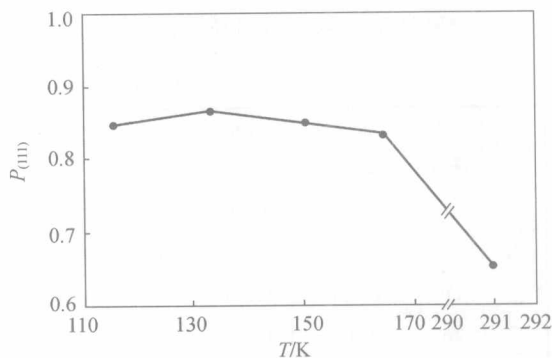


图 1-4 不同温度下沉积 Cu
膜的择优取向度^[7]

以上实验结果表明, 基体温度对 Cu 膜的择优取向有明显影响。随着基体温度从常温降至低温, 择优取向从(200)向(111)转变。这可能是由于在低温条件下, 沉积在基体表面的 Cu 原子的迁移能力下降, Cu 具有面心立方结构, (111)晶面为面心立方结构密排面, 表面能最低, 因此在低温基体表面 Cu 膜易于沿(111)晶面生长, 而其他晶面的生长受到一定的抑制, 从而使得低温沉积的 Cu 膜表现为(111)择优取向。

图 1-5 示出了低温(150K)和常温(291K)沉积 Cu 膜的 SEM 表面形貌照片。可以看出, 常温及低温沉积的 Cu 膜表面均具有多弧离子镀金属薄膜特有的“雾滴”, 但低温沉积 Cu 膜表面较为光滑, 而常温沉积 Cu 膜表

面较为粗糙。Henryk 在研究低温沉积的 Ag 膜中发现,其生长方式随着温度降低而变化。在本研究中,常温沉积 Cu 膜与低温沉积 Cu 膜的表面形貌差异可能是由于在不同温度下 Cu 膜的生长方式不同的缘故。

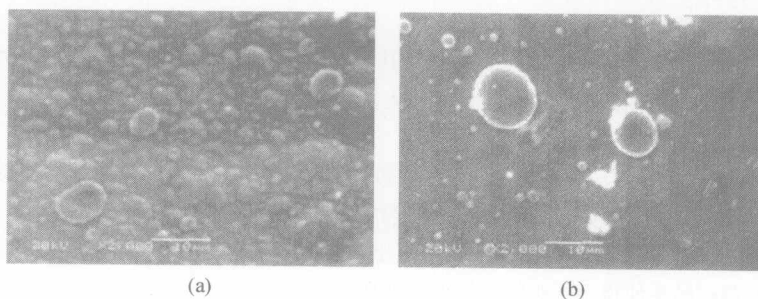


图 1-5 在 291K 和 150K 条件下沉积 Cu 膜的 SEM 表面形貌照片^[7]
(a) 291K; (b) 150K。

(2) Cu 薄膜的力学性能。图 1-6 示出了低温及常温沉积 Cu 膜的 L_c 值。可以看出,低温沉积 Cu 膜与基体的结合力明显高于常温沉积的 Cu 膜。

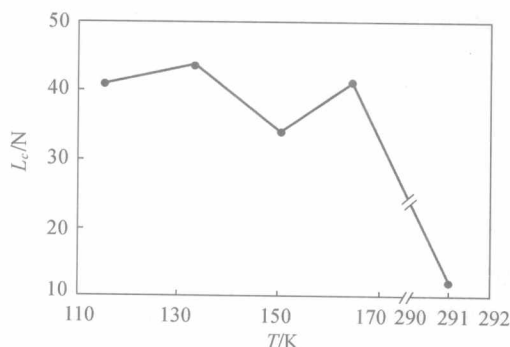


图 1-6 不同温度下沉积 Cu 膜的 L_c 值^[7]

2) Cu/Ni-P 固体润滑多层膜^[8]

(1) 多层膜形貌和结构分析。图 1-7 示出了电沉积法制备的软硬层交替的 Cu/Ni-P 多层膜的 AFM 形貌图像。采用 SPM-9500 型原子力显微镜 (AFM),在恒力模式(操作电压 1V~10V)下观察多层膜表面形貌;所用 Si_3N_4 微悬臂棱形探针尖端半径小于 20nm。可以看出,Cu/Ni-P 多层膜表面平整,晶粒较均匀。

图 1-8 示出了采用 Rigaku D/max-RB 型 X 射线衍射仪 (XRD)测得的 Cu/Ni-P 多层膜的 XRD 图谱。可以看出,多层膜中的 Cu 和 Ni 均呈 (111) 面择优取向,且 Ni 峰的衍射强度较弱。其原因在于 P 原子吸附在 Ni

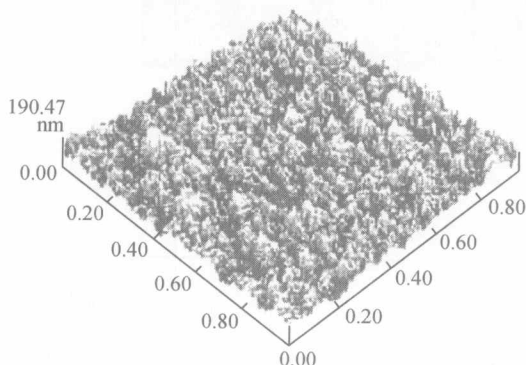


图 1-7 Cu/Ni-P 多层膜的 AFM 形貌图像^[8]

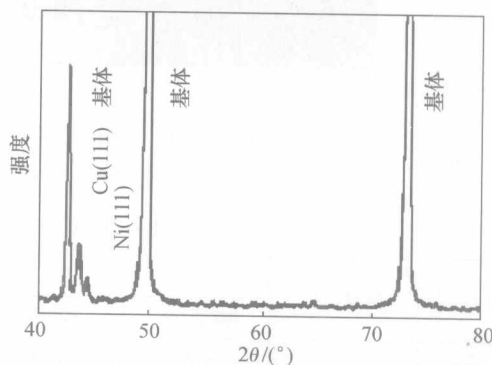


图 1-8 Cu/Ni-P 多层膜的 XRD 图谱^[8]

成长面特别是Ni(111)面的活化位置。也就是说,P阻止了Ni晶核在(111)面的形成和长大。同标准图谱对比可知,多层膜的Cu衍射峰出现了宽化现象。这说明多层膜发生了晶粒细化,而这种晶粒细化使得晶界数量增多,有利于提高多层膜的硬度和摩擦学性能。

(2) 多层膜微观硬度。采用NanoTest 600型纳米压入仪测定多层膜的微观硬度,载荷和压入深度的分辨力分别为1μN和0.1nm;选用的最大载荷以及最大压入深度分别为6mN和220.5nm;试验结果为5次重复测量结果的平均值。

图1-9示出了Cu/Ni-P多层膜的载荷—压入深度曲线。可以看出,随着载荷和压入深度的增加,载荷—压入深度曲线上交替出现多个台阶,这同薄膜的多层结构特征相符。测得的单层厚度为50nm而总厚度为1μm的Cu/Ni-P多层膜的显微硬度为6.94GPa,明显比相应单层膜的硬度高,这表明多层膜中存在层间效应,大量晶界、位错以及晶格畸变使得多层膜的硬度得到提高。

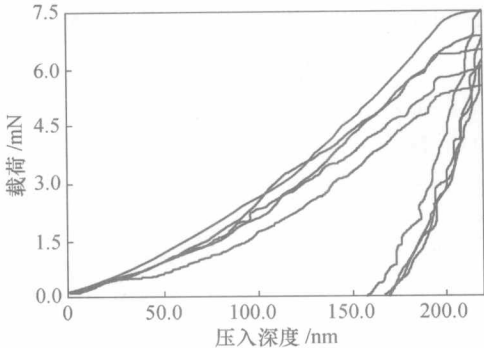


图 1-9 Cu/Ni-P 多层膜的载荷—压入深度曲线^[8]

3) Cu/Ni 固体润滑多层膜^[9]

(1) 电化学沉积法制备 Cu/Ni 固体润滑多层膜。图 1-10 为采用电化学沉积法制备的 Cu/Ni 多层膜的 SEM 断面扫描。图中,白色带状为 Ni-Cu 共沉积层,黑色带状为 Cu 层。其电化学沉积参数见表 1-2(沉积厚度按法拉第定律计算)。根据测量,其调制波长分别为 310nm 和 85nm,这与法拉第定律的计算结果是一致的。这也说明,可以按照法拉第定律设计双脉冲宽度,以获得不同调制波长的多层膜。

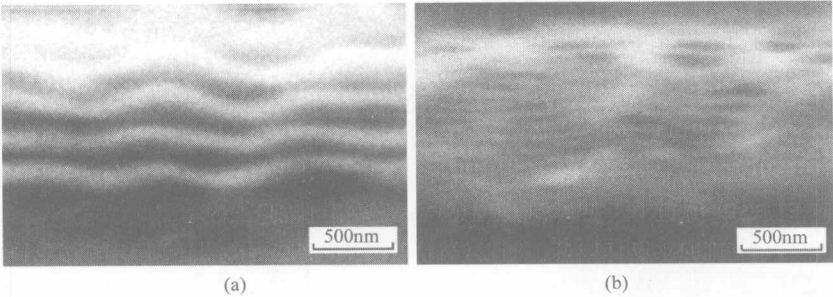


图 1-10 应用电沉积的方法制备的 Cu/Ni 多层膜结构^[9]

(a) 调制波长为 310nm; (b) 调制波长为 85nm。

表 1-2 Cu/Ni 多层膜的电沉积参数^[9]

序号	调制波长	Cu		Ni		周期	总膜厚/μm
		膜厚/nm	时间/s	膜厚/nm	时间/s		
(a)	307	160	800	147	35	5	1.54
(b)	86	40	200	46	11	15	1.29