

润滑与润滑材料文献译丛

4

中国科学院兰州化学研究所

(1962)

目 录

1. 含有 PbO 的粘結固体潤滑剂膜的高温摩擦及磨損性質 ----- 4-1
2. 在 $100^{\circ}\text{F} \sim 1700^{\circ}\text{F}$ 之潤滑金属表面上的基本过程 ----- 4-13
3. 在温度达 540°C 时石墨等固体潤滑剂的应用 ----- 4-32
4. 用改良的四球試驗机在 1000°F 评价干粉潤滑剂 ----- 4-47
5. 作为金属高温潤滑的鹵化气体 ----- 4-61
6. 关于适用于 1000°F 以上的潤滑剂 ----- 4-67
7. “固体潤滑剂的展望” ----- 4-91
 - 其一、滑动摩擦的情况下 ----- 4-91
 - 其二、滾动摩擦的情况下 ----- 4-133

含有 PbO 的粘結固体潤滑 剂膜的高温摩擦及磨損性質

High-Temperature Friction and Wear Properties of
Bonded Solid Lubricant Films Containing
Lead Monoxide

R.L. Johnson H.E. Sliney, Lub. Eng.
15. (No. 12) 487 (1959)

飞机与导弹的工作温度的不断增高导致了严重的潤滑問題，看来采用热及氧化安定的粘結固体潤滑剂是解决在高温滑动表面的潤滑問題的很有前途的方向。潤滑剂必須能够降低暴露在 1000°F 或更高的温度下的工作部件的摩擦扭力和能够避免金属表面的擦伤。

在本杂志发表的前一报告(1) NA CA 的数据指出粉状的 PbO 是可用于 1000°F 的良好潤滑剂。然而，在較低的温度 ($700^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{F}$) PbO 的抗氧性就較差以致它被轉化为不良的潤滑剂——紅鉛 (Pb_3O_4)。幸而 Pb_3O_4 在 1000°F 或以上又再轉变为 PbO。在描述氧化鉛的氧化特性上参考热化学及化学的动力学的数据是有幫助的。

图 1 表示了从文献(2)摘录的热化学数据。图上的下面一条曲线是 PbO 在一个大气压的氧气的分压下氧化为一克分子的 Pb_3O_4 的自由能变化 (ΔF) 与温度的关系。在 $\Delta F = 0$ 时的温度为 940°F 。在 940°F 以下的 ΔF 为負值表示了在这个温度以下 Pb_3O_4 是稳定的。

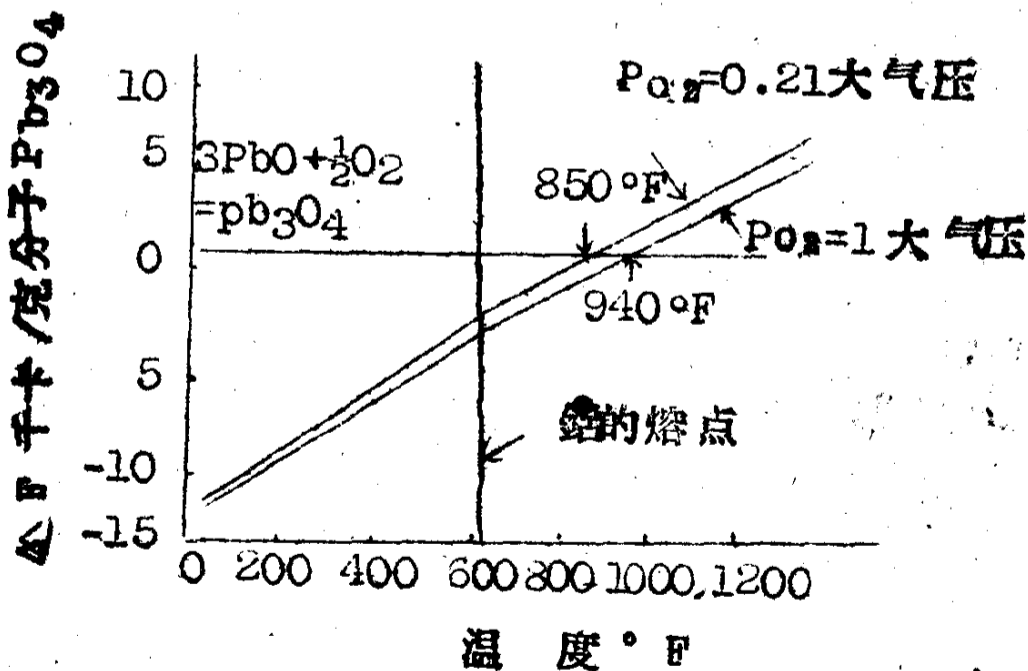


图 1 在各种温度下的 PbO 的热化学性

定的氧化物。相反，大于 940°F 时之 ΔF 为正值表明 Pb_3O_4 在较高的温度会被还原为 PbO 。图上的上端的曲线指示了把氧分压校正为空气中氧的分压（0.21大气压）时之 ΔF ，这里当 $\Delta F = 0$ 时之温度为 850°F 。尽管如此，热力学数据所表明的反应趋势的方向对反应速率无关。

图 2 列出了在文献(3)上的在各种温度下加热二小时后 PbO 氧化的程度。最大的氧化程度发生于 820°F 二小时后大约有 35% 的

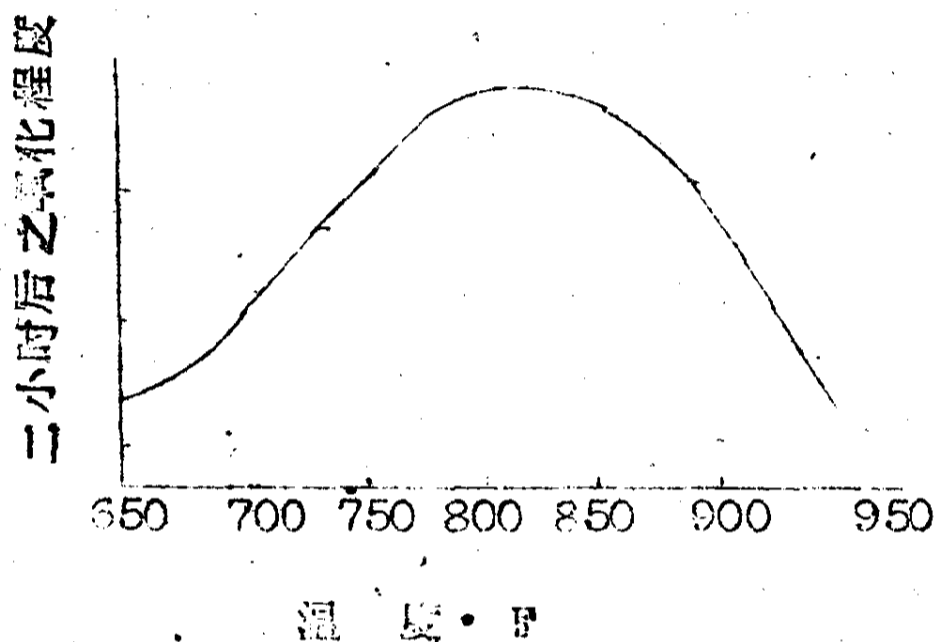


图 2 在各种温度下 PbO 的稳定性

PbO 被氧化。在 650°F 以下，氧化程度降至很低的值。在最大值以上，曲线的引伸线与零点相交于 980°F ，此温度与 PbO 在空气中氧化的热力学数据相差约 1.5%。

Pb_3O_4 在任何时候在 PbO 中的存在是不利的，因为它降低润滑作用。防止 PbO 的氧化的一个方法是用其它能够稳定氧化铅的一氧化物的形态的其它氧化物来与 PbO 相配合，另一个方法是将 PbO 粒子分散在另一个相里，这个相具有将粒子隔绝于与它直接接触的氧化气氛。这两种防止 PbO 氧化的方法都可通过下述方法达到，即将它与某些氧化物熔融在一起以形成具有以 PbO 为分散相的二元结构的陶瓷配料。

研究了 PbO 的二元相图表明含有少量二氧化硅 (SiO_2) 的 PbO 基陶瓷可以得到二元结构。在 SiO_2 含量低于 6.7 时，在平衡

的相呈含有 PbO 和硅酸四鉛 ($4 \cdot PbO \cdot SiO_2$) (4)。再者， SiO_2 的存在可略略降低 PbO 在高温的挥发性(3)。在最近的研究——硅酸盐熔融体的挥发性上得到了証实(5)，本报告研究了可作高温固体潤滑剂用的含有少量 SiO_2 的 PbO 基陶瓷膜。

本研究的目的在于配制 PbO 基陶瓷膜，研究将它粘着在金属上的方法和评价它们的潤滑性。本文詳細地描述了两种这样的复盖膜，一种特殊配制的适用于 440-C 型的馬氏不銹鋼上，和另一种适用于 304 型奧氏体不銹鋼上者。研究了这些膜在 6~10000 呎/分的滑动速度下从 $75^\circ \sim 1250^\circ F$ 的温度內的潤滑性質。

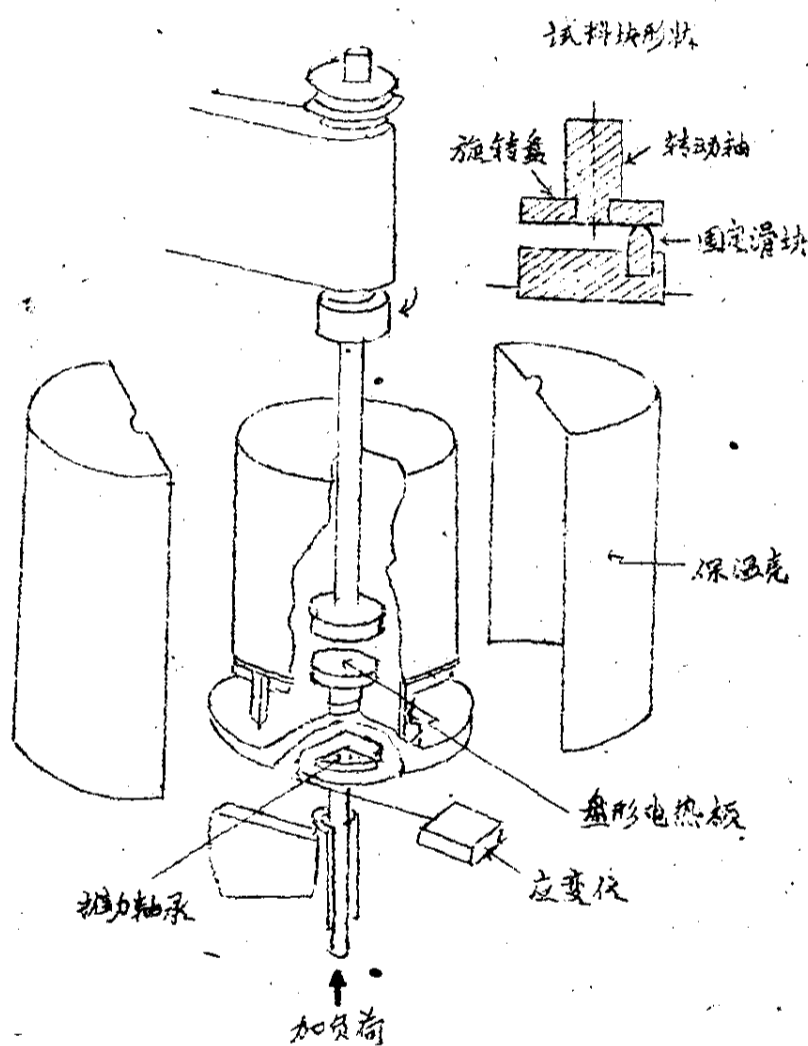


图3 試驗儀器

材料及操作規程：

滑块試料(所有試驗的)为 M-1 工具鋼(硬化到 Rockwell C-60 硬度)，或具有室溫硬度 Rockwell B-75 ~ B-80 的 Ni-Cr-Fe 合金(70Ni, 15Cr, 11Fe, 3Si 及少量 Mn 及 C)。每一滑块为一端磨成半圓形(半徑 $3/16$ ") 的圓柱体 ($3/8$ " 直徑，

长) 摩擦盘試料 (2.5" 直徑, 0.5" 厚) 为 440-C 或 304 不銹鋼。在未复盖膜之前, 每一个盘的表面皆被打磨平滑和达 0.0005" 之平行度。

膜是用試剂級約 200 目的氧化物粉末制备的。
成膜方法:

所有的膜皆用下述方法涂抹: 将一层很薄的粉末 (約 $\frac{1}{16}$ " 厚) (干燥的混合均匀的氧化物粉末) 撒在平的, 干淨的磨擦盘的表面。将試料送进具有足够温度使氧化物形成均匀熔融的膜的炉子里, 然后从炉子取出試料盘放在水冷的鋼錠上并让它定温下冷却。有些混合物含有一种悬浮剂 (膨潤土)。若不用干粉, 也可用含有膨潤土的含水混合物浆以刷子涂在金属面上。在 200° F 的炉子里加热除去水分, 然后才将試料在高温处理。表面膜經過打磨加工到 0.001" 的厚度。

欲获得满意的膜因粉末的配方不同控制在炉内加热的准确时间和温度, 最佳的时间和温度也与粒子的大小和炉子的几何形状有关。对所研究的所有 PbO 基膜在 1650° ~ 1800° F 焙燒得到了滿意的結果。

洗淨:

每个試驗之前, 滑塊和磨擦盘都經過下列清洁手續:

1. 用丙酮冲洗;
2. 用氧化鋁浆刷洗 (具有膜的块例外, 以免对膜有損害)。
3. 以自来水洗。
4. 以蒸餾水洗。
5. 再以丙酮刷洗。
6. 用 95% 酒精洗。
7. 在室内干燥。

試驗:

磨擦及磨損試驗用的儀器見圖 3, 文献(6)对此試驗机作了詳細的描述, 除非另加注釋, 否則所有的膜的厚度为 0.001" 厚, 在每次試驗之前試料块皆在試驗温度保持約 $\frac{1}{2}$ 小时。在試驗中, 温度保持恒定并連續记录磨擦。寿命試驗所用的負荷为 2 Kg, 所有其它試驗則采用 1 Kg 的負荷进行。在寿命試驗上, 試料之予運轉系在 430 呎/分的滑动速度下渐次加大負荷的。予運轉的过程如下:

在 200 克时	2 分钟
在 400 克时	2 分钟
在 600 克时	2 分钟
在 1000 克时	2 分钟
在 1600 克时	2 分钟
在 2000 克时	其余时间

結果与討論:

本研究发展了一个类似在金属面搪瓷的在不锈钢上粘着 PbO 基陶瓷膜的制备方法。

在焙烧过程中底材金属的氧化物对膜的粘着强度和其他性质有重要作用。以含有 95% PbO 及 5% SiO₂ 的粉末的熔融体在 440-C 不锈钢上所制备的膜被发现含有 5% Fe₃O₄，这种膜对金属有很好的粘着力，并且有均匀的外观。同样的粉末与 304 不锈钢的粘着就很差并具有不平的表面。当用含有 Fe₃O₄ 的粉末 (PbO 85% Fe₃O₄ 10%, SiO₂ 5%) 与 304 不锈钢熔融时，产品膜又具有均匀表面的外观了。

膜厚度对磨擦及磨耗的效应:

图 4 表示了 1250°C 时膜厚度对滑块的磨耗的效应。在这些实验里，所用的材料为 PbO 基潤滑剂 (不同厚度)，Fe-Cr-Ni 合金滑块及 440-C 不锈钢磨擦盘，結果清楚的表明用薄的复盖膜有利效果。

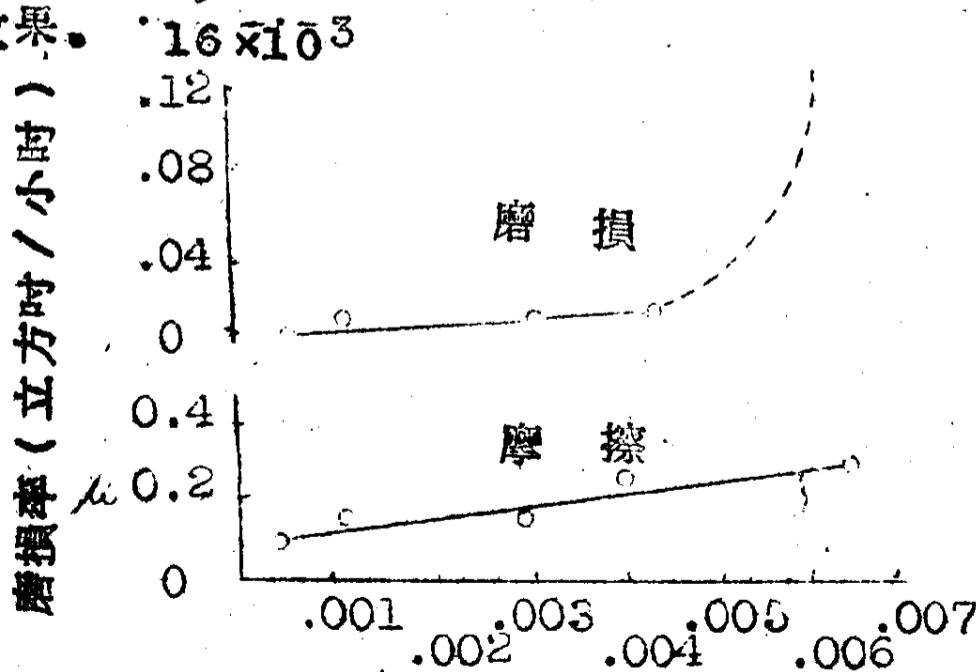


图 4 平均复盖厚度 (吋)

图4 膜厚对粘結 PbO 的摩擦性質的效应，鑄 Ni-Cr-Fe 合金滑塊，1250°F，430 呎/分及 1 Kg 負荷。

图5 表示了温度对在 440C 及 304 不銹鋼上之 PbO 基膜的潤滑性質的效应。为了对比，也划出了相应的 M-1 工具鋼在不潤滑的 440-C 不銹鋼上的数据。图6 给出了 0.0003 吋厚的以商叶树脂产品为粘結剂的 MoS_2 膜的磨擦和磨損的数据。在 500°F 以下， MoS_2 膜对滑塊的磨擦及磨損比 PbO 膜低。高于 600°F 时 MoS_2 膜的磨擦系数有显著的升高，而 PbO 膜則具有更为有效的潤滑作用。这些数据是在滑动速度为 430 呎/分的条件下取得的。所列的 PbO 基膜的磨擦系数只适用于这个速度，因为在工作中发现磨擦系数与滑动速度及环境温度有关系。

- ① M-1 和不潤滑 440C
- ② M-1 和 440C, PbO-SiO₂ 0.001"
- ③ M-1 和 304, PbO-Fe₃O₄-SiO₂, 0.001"

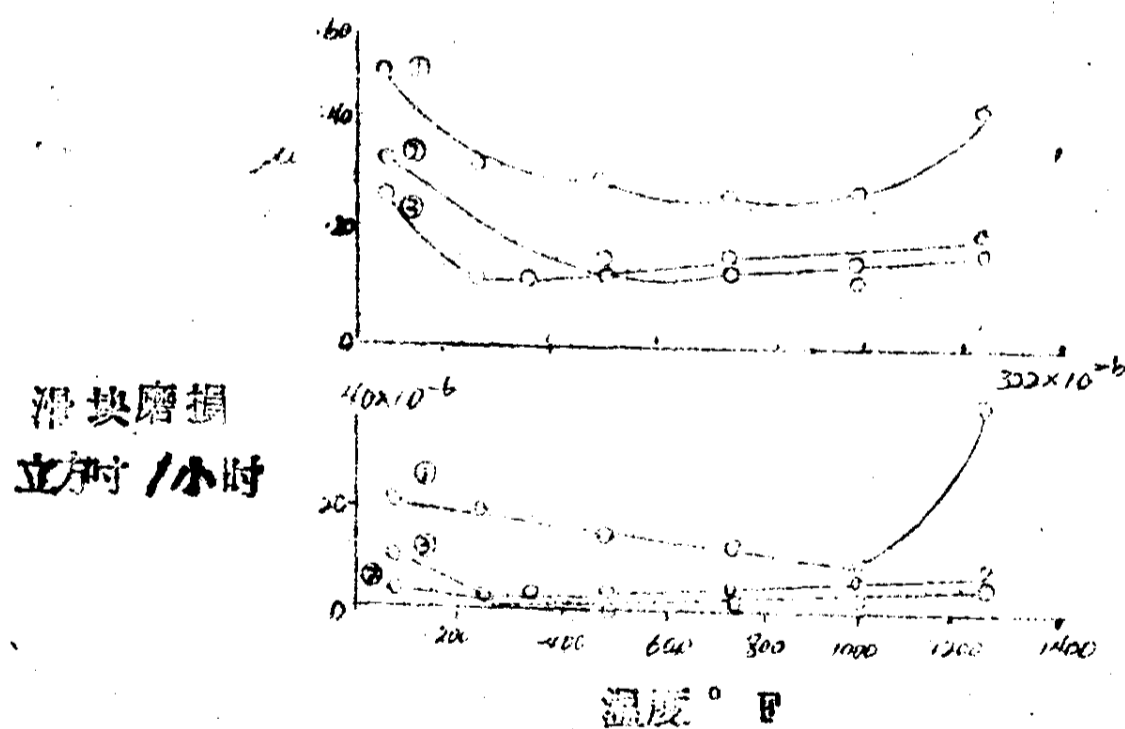


图5 温度对 PbO 基膜 (0.001 吋厚) 的潤滑性的效应，430 呎/分钟，1000 克負荷

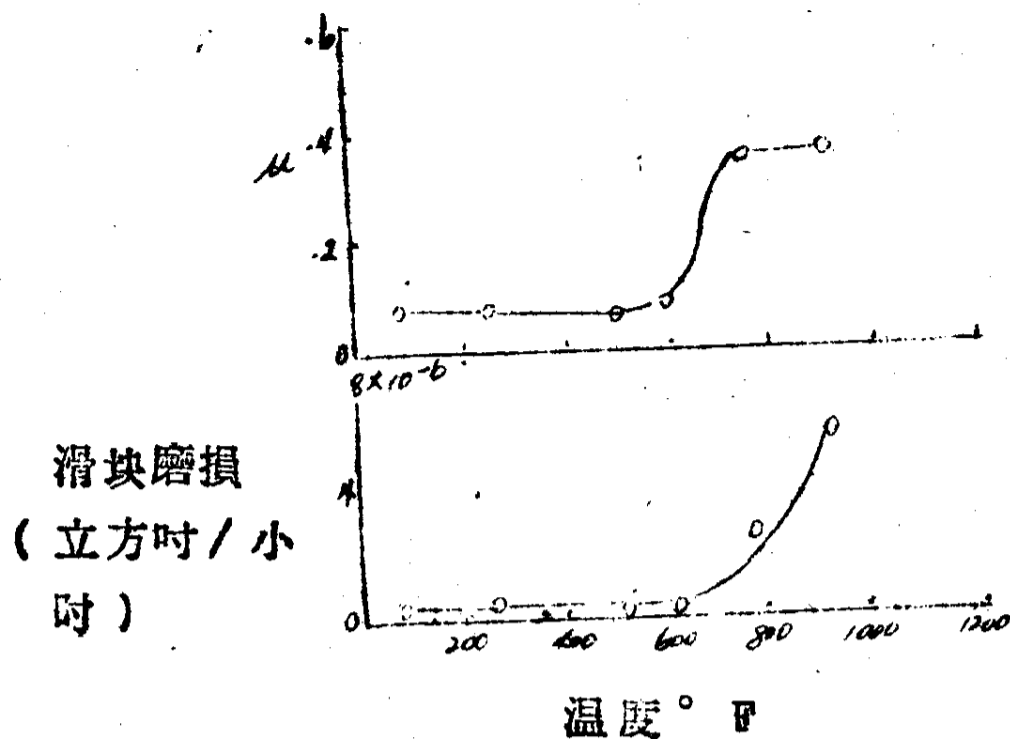


图6 温度对树脂粘結的 MoS_2 膜 (0.0003吋厚) 的潤滑性的效应, 430 呎/分, 1000 克負荷

將試料在 1000°F 或再高的温度維持, 据信可以增加膜的氧化鉄含量; 这一点是从膜的逐漸变黑現象推导的。在 1250°F 維持长至 8 小时, 膜的潤滑性質沒有显著变化。

滑动速度对摩擦及磨損的效应:

图7 綜合了 $0.001 \mu\text{PbO}$ 膜在鑄 Ni-Cr-Fe 合金 -440-C 不銹鋼上在不同滑动速度 (6—10000 呎/分) 和温度 (75° — 1250°F) 时之摩擦系数的变化。图上划的曲綫的数据可在文獻(6)上找到。从图上的趨勢看到摩擦系数因滑动速度或环境温度的上升而下降。在 2400—10000 呎/分的滑动速度范圍內, 在所有研究的温度內摩擦系数基本上是守恒的 (在 $f = 0.05 \sim 0.08$ 之內)。

在高表面温度的条件下获得低摩擦系数和低磨損率的原因可能与在滑动区内一个瓷膜或玻璃态表面的形成有关。这样滑动就在一个軟的无定形的瓷膜上以塑性或粘性剪切的作用进行, 而不是沿晶体面的剪切作用进行。

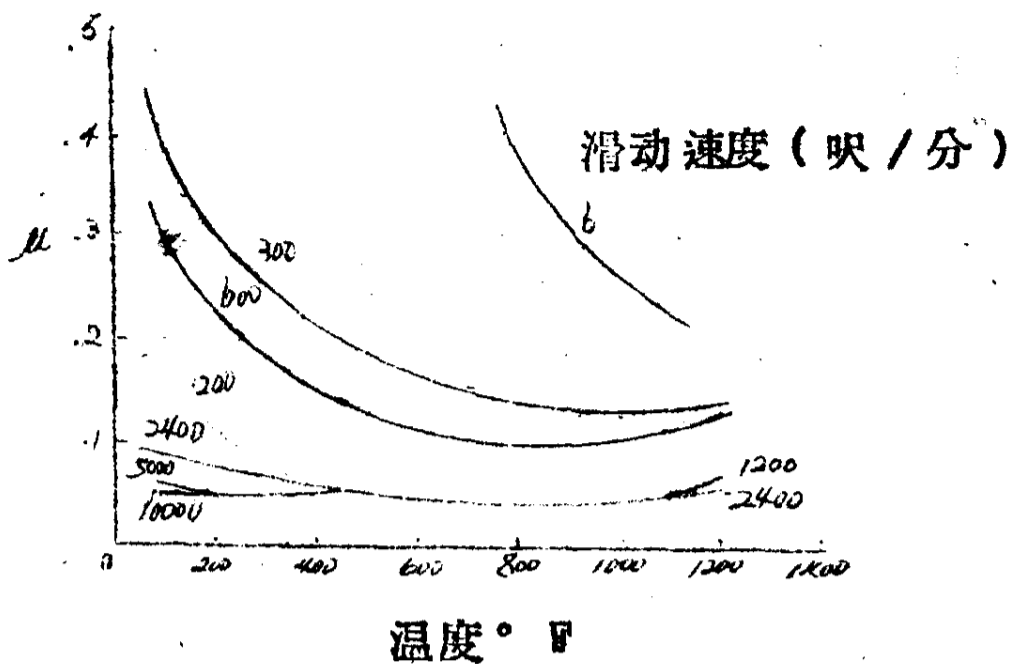


图7 滑动速度和温度对粘着PbO摩擦性之效应 (0.001"厚, 1000克负荷)

滑动速度及温度对寿命的效应:

在许多应用上, 粘结固体润滑剂的寿命比它的摩擦系数有更为实际的重要性。因此, 测定了PbO膜的寿命。

图8表示了75°, 500°, 1000°及1250°F和350及2400呎/分的滑动速度的寿命试验结果。在这些试验里, 对每个实验的头十分钟采用渐次升高负荷的办法进行表面的予运转处理。最坏的寿命是在75°F的试验。当温度上升后, 寿命有所延长并在约1000°F时达到最高值, 然后在1250°F又略略下降。在一个已知的环境温度下到失效的温度循环的次數对两种滑动速度有相同的因次。膜应该适用的最高温度为1250°F, 这个极限是需要确定的, 因为膜材料在1320°F时就开始熔融。

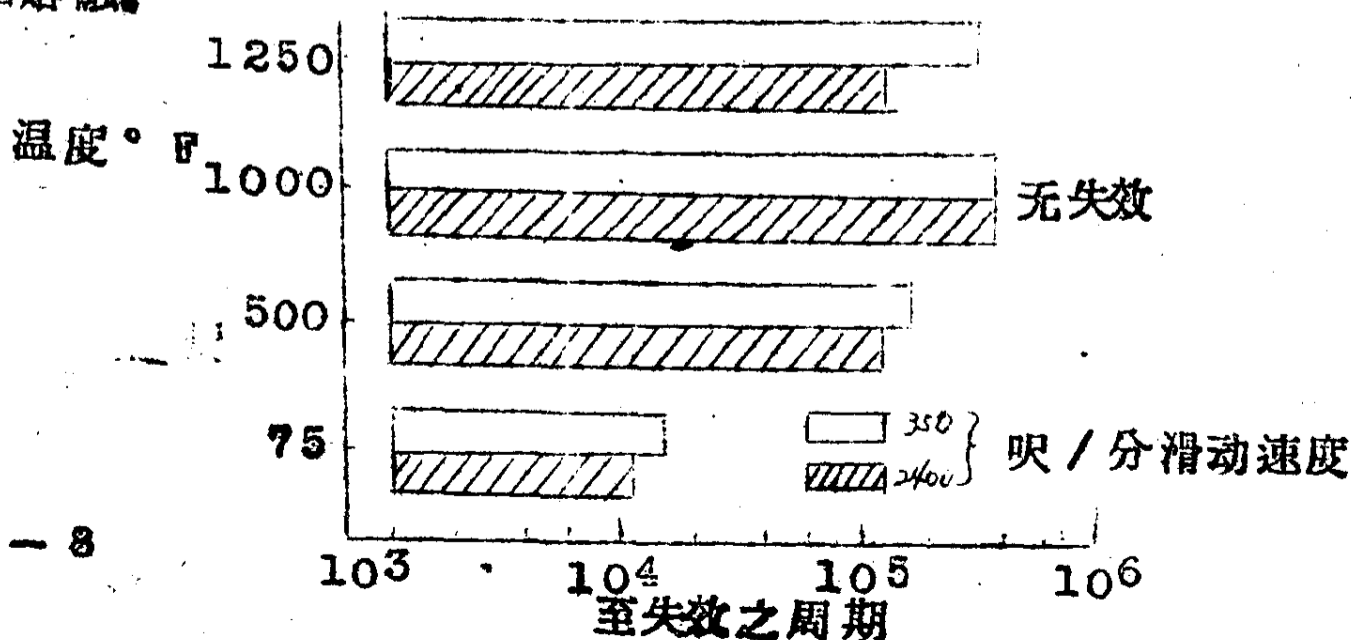


图 8 滑动速度及温度对 0.001" 厚的粘着 PbO 膜的寿命的效应。

予运转对寿命的效应

图 9 表示了予运转对在 75° 及 500° F 和 350 呎 / 分滑动速度的粘着 PbO 膜的寿命的效应。同时表示出粘着 MoS₂ 膜在同样条件下的寿命试验的结果以资对比。渐次升负荷的予运转方式对 PbO 膜的寿命没有显著效应。另一方面粘着 MoS₂ 膜则对负荷的增大率有灵敏的反映。在 75° F, 予运转时 MoS₂ 膜的寿命有很大的改善, 但在 500° F 改善却很微。

在 75° F 时, PbO 膜的寿命和没有予运转的 MoS₂ 膜的寿命大致相同。不管加负荷的速率如何, 在 500° F 时, PbO 膜的寿命就有显著的优越性。没有在 1000° F 作对比试验, 因为 MoS₂ 在空气中在这个温度下已经破坏了化学稳定性。

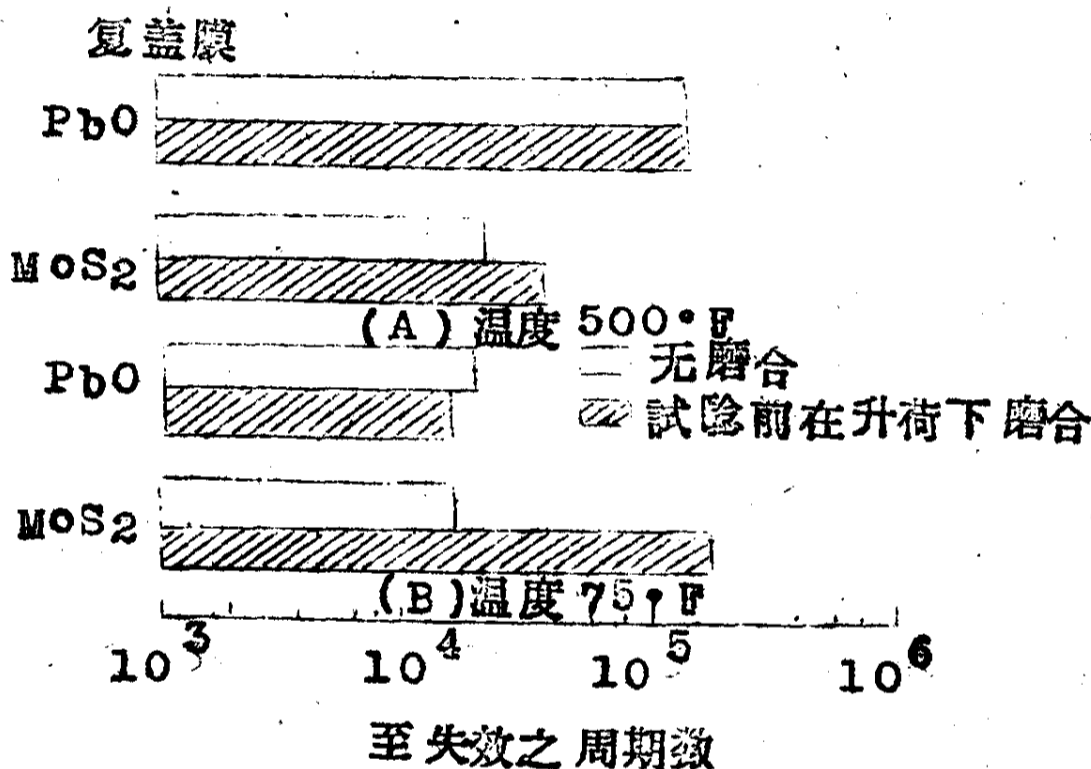


图 9 予运转对熔融粘着 PbO 及树脂粘着 MoS₂ 膜的寿命的效应

添加各种氧化物对 PbO 基润滑剂膜的性质的效应:

上面的数据是含有氧化铁, 二氧化硅或这两种化合物的衍生物的 PbO 基膜的数据。也研究了添加其它氧化物的膜, 并注意到一系列的特殊效应。

纯 PbO 在 440-C 不锈钢上的熔融所形成的膜含有约 10% 的磁性氧化铁 (Fe₃O₄)。在焙烧过程中, 底材金属的氧化生成了这个氧化物, 氧化铁增强了膜的硬度并表现了对氧化铅的 PbO 态有稳定作用。对这膜的 x-光绕射的测定表有 α 及 β - PbO 的存在, 没有

发现其它形态的氧化铅。在一小时内的潤滑試驗中其潤滑性与含硅的膜在 440-C 鋼上的潤滑性相似。但是，在 1250°F 的試驗上在金属与无硅陶瓷膜的界面上表现了底材金属有一些氧化，这一点对长期使用可能是一个严重的问题，而且指出了硅的一种效应是降低底材金属氧化的速率。

SiO_2 或 B_2O_3 的添加使試驗后的在 440-C 鋼上的膜的組成中之氧化鉄含量減少了 6%。含硅的膜的 x-光繞射只出現了 α - PbO ，氧化鉄和有时出現很淡的石英譜綫。含 B_2O_3 的膜在 x-光下則为无定形态，表明了一个高度的晶核分散状态。对后一种膜的研究表明在 1000°F 时它变得很軟，同时在 1000°~1250°F 时，它是一个不良的潤滑剂。

含有 9.5% PbO 和 5% V_2O_5 的粉在 440-C 鋼上的熔融，得到一个含 1.2% 氧化鉄的膜，熔融体中 V_2O_5 的存在有加速底材金属氧化的表现，这一点与文献(7)所表示的结果相符，即与 V_2O_5 接触时，不銹鋼的氧化速率比同样的合金单独在空气中加热的氧化速率要高。这些膜的粘着强度就不相符了。当沒有粘着失效的情况下，从 75°~1250°F 的潤滑性是相当好的。若粘着力可以改善的話，这种膜是可以考虑的。

也制过添加 10% 膨潤土到含 9.5% PbO ，5% SiO_2 的混合物的膜（也在 440-C 鋼上）。对保持 PbO 及 SiO_2 在水中的悬浮，膨潤土是一种有效的材料。含有膨潤土的这种膜材料的浆在不需連續攪拌下用来涂刷或噴涂都是安定的。涂刷后的膜先除去水份，然后和其它膜一样进行焙燒。

这样制成的膜，它的潤滑性与图 5 所示的沒有加膨潤土的 PbO - SiO_2 的膜之摩擦系数差不多，滑块的磨損在 500、1000 及 1250°F 也大約相近，但是在較低温度下，此值就略高于无膨潤土的膜之值。这种膜在 75°-250°F 的試驗的初期就发生脆性破裂而消失，在低温时膜的脆性可能是从膨潤土中之硅酸鋁带来的，这个变脆的问题可以通过有机的悬浮剂如阿拉伯胶来避免，因为有机胶可以在膜的焙燒过程中被燒掉。

文 獻

1. Peterson, M.B. and Johnson, R.L., "Solid lubricants for temperatures to 1000°F", Lub. Eng. 13, (No.4) 203-207 (1957).
2. Smithells, C.J., Metal Reference Book Vol. II. Sec. Edn., Interscience Publ. Co. Inc. p.575-616 (1955).
3. Mellor, J.W., "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol.VII, Longmans, Green and Co. Ltd., p.675 (1940).
4. Levin, E.M., McMurdie, H.F. and Hall, F.P., "Phase Diagrams for Chemists," The Am. Ceramic Soc., Inc. 1956.
5. Hallse, R.L., and Cook, R.C., "Volatility Studies of Lead Silicate Melts," J.Am. Cerm. Soc. 41,(No.9) 331-336 (1958)
6. Sliney, H.E., "Effect of Sliding Velocity on Friction Properties and Endurance Life of Bonded Lead Monoxide Coatings at Temperatures up to 1250°F", NACA RM E58B11, (1958).
7. Kubaschewski, O. and Hopkins, B.E., "Oxidations of Metals and Alloys", Butterworths Sci. Pub. p.213-216 (1953).

8. Sliney, H.E. and Johnson, R.L., "Bonded Lead Monoxide Films as Solid Lubricants for Temperatures up to 1250°F," NACA RM E57B15, (1957).
9. Sliney, H.E., "The Lubricating Properties of Lead Monoxide - Base coatings of Various Compositions at Temperatures to 1250°F," NASA MEMO 3-2-59E.

(陈 绍 澧 译)

在100°F~1700°F之潤滑金屬表面上的基本过程

Fundamental Processes in Lubricating Metal Surfaces at 100°F to 1700°F

E.N.Klemgand Lub.Eng. 16: (NO.10) 468 (1960)

序言

許多研究者曾經注意到在一个体系里形成膜的材料之組成和本性金屬的相互溶解度、和材料的强度和硬度的重要性⁽¹⁾。从已发表的研究工作中很清楚地看出所研究的体系往往是非常复杂的，即在一个实验的轴承上的一次单程試驗可能同时发生各种过程。

定义

在体系里最少有一个在物理或化学材料上的特征的变化性的操作是如下过程从物理化学的观点，可将过程分类为：

1. 自动的或自然的过程；
2. 非自动的过程；
3. 可逆的过程。

在高温潤滑的研究上最为重要的是非自动的过程，这是由于从体系之外施加压力，机械和热所引起的。

下面的分类列出了在这些文献上（1—6）报导的一些可应用的基本过程，此分类并不完全基于作者的实验。被公认在这个领域里十分需要开展基础研究，将結果整起来才能在許多情况下成为有效的工作。

在高温潤滑（100°~1700°F）上的基本过程的分类：

A. 表面层的过程：

1. 物理过程：

- (1) 瞬时高温效应（热点），熔融。
- (2) 表面光洁度，接触面积和凹凸点的剪切面积的变化，打磨作用。刨削。
- (3) 表面损伤过程；划伤，擦伤，条痕，金属轉移。
- (4) 附着膜的磨損和他們的失效。
- (5) 由于原子沿“台地”的移动使表面的晶体发生变化导致

缺陷，

(6) 由于应力及摩擦力引起的表面結晶柵格空間的变化。

(7) 金屬間，氧化膜間或其他層間的材料粘着，它們可被机械地擦掉。

(8) 在表面凹凸处之間的空隙中导入固体潤滑剂，和潤滑剂在这种空間中的出入的流动特性。

(9) 物理吸附解吸，具有較弱范德華力。

(10) 金屬表面或表面膜的潤湿性（能形成玻璃的氧化物）。

2. 化学过程：

(1) 金屬的氧化（腐蝕）。

(2) 卤化物，硫化物，氮，等与金屬的作用（腐蝕）。

(3) 在該压力及温度范围内的化学吸附及膜的安定性。

B. 被作用物的过程：

1. 物理过程：

(1) 由于交替的加热及冷却所导致的疲劳失效，压力循环。

(2) 可延性的变化（%伸长度）和在高温范围内的冲击强度。

(3) 随温度的硬度的变化，热软化（对高负荷性能所需的高压缩强度）。

(4) 由于温度变化引起的相转变。

(5) 由于在被作用物里的化学变化引起的金屬和合金元素的相互溶解度的变化。

(6) 金屬与金屬粘着所需的活化能的变化（与松弛及蠕变作用的因次相同）。

2. 化学过程：

(1) 由于内部氧化（与不純物有关）增大硬度（沉淀硬化）。

(2) 氧，卤化物的扩散，主体扩散，顆粒边界的扩散，由于顆粒边界之化学反应引起的蠕变性的变化。

C. 膜主体的过程：

1. 物理过程：

(1) 温度——粘度变化（流变性）。

(2) P - V - T 过程，主体的模数，由于压力及温度变化引起的主体膜的硬度的变化。

(3) 膜材料的化学作用使摩擦性质产生变化，物理-化学过程。

(4) 从栅格层非均匀性材料中材料之丧失引起剪切值增大（如在高温时之石墨）。

(5) 形成具有极高程度的液体的混溶性及固体不溶性的氧化物膜（ B_2O_3-PbO ； $B_2O_3-C_2O$ ）。

(6) 由于升华或蒸发从膜主体中丧失材料。

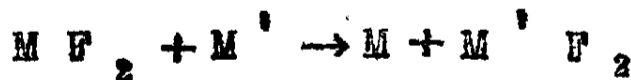
2. 化学过程：

(1) 润滑剂的热分解（ Ag_2O ）或 CuO ，在介面上放出 O_2 ，形成轴承金属氧化物）。

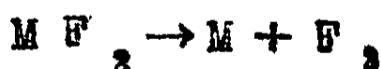
(2) 在膜主体中材料中间的化学反应，氧化还原，化合或复合物。

扩散：

在若干例子里，化学作用和扩散曾被人們认为通过金属表面的渗透使得在高温长时间的干润滑有可能(5)，曾用活性硫化合物处理金属铝来形成 MoS_2 ，当金属在 $1000^\circ F$ 时表示有 0.07% 的值，卤素往往被认为有此作用，作者研究了（自 1956 年以来）Cl, Br, I 和 F 通过铁及镍合金的扩散，这工作表明了有很复杂的化学与物理过程发生，无数的含氧卤化物的金属盐形成了，在卤化物盐里的金属被还原，同时卤素的扩散也进行，主要的过程可能是：



热分解：



典型的产物可能为： $MM' F_3$ ； $M_2 M' F_4$ ； $MM' F_1$ ； $M_3 M' F_6$ ，在可能达到的高温下与氧作用则生成： $MM' OF$ ； MOF 或 $M' OF$ （含氧氟化物）。

从费克（Fick's）扩散定律：

$$X = 4 A D t$$

A 和 D 皆从实验求得，图 1.3 表示了 $NaF-LiF$ 熔剂所产生的扩散特