

固体润滑概论(3)

西村 允

(日本航空宇宙技术研究所)

3 二硫化钼

3.1 前言

二硫化钼作为固体润滑剂久负盛名, 其历史可以上溯到17世纪。在19世纪中期的加利福尼亚淘金热时代, 二硫化钼就被作为马车轴承用润滑剂〔8〕。二硫化钼在1950年开始用于军事。1952年, 制定了关于二硫化钼最初的美军标准MIL-L-7866。1965年, 现行的MIL标准就已经基本定型。

从60年代起, 二硫化钼在工业中的应用逐渐盛行起来。同石墨一样, 二硫化钼现在也作为粉末添加在润滑油或润滑脂中, 或是以复合材料和涂层等形式, 广泛应用于产业机械。

有关二硫化钼的综述评论文章很多, 文献〔1~4〕对其作了最详细的说明。

3.2 二硫化钼的润滑机理

状况良好率(使用达5万公里后损坏的为良好)在90%以上; 从测量行驶达6万公里以上的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; 平均每万公里磨损量, 轴承为0.012mm, 十字轴为0.003mm。由此不难看出, 复合材料轴承的使用寿命比原滚针轴承至少提高2倍以上, 达10万公里, 十字轴寿命则更长。目前轴承厂已具备大批生产复合材料轴承的条件, 汽车厂在总成分装线和汽车总

二硫化钼的晶体结构如图3.1所示。可以看出, 每一层二硫化钼都由两层硫夹一层钼所构成。邻近的二硫化钼层均以硫层隔开且间距较远。硫层之间的结合力主要是很弱的范德华力, 因而容易剪切。Clauss将其比喻为抹上了黄油的“三明治”〔5〕。这种比喻很容易理解, 故此本文予以借用。

就是说, 钼层是面包, 硫层即为所谓的黄油(见图3.1)。每一层二硫化钼就相当于在一块在两面抹上了黄油的面包, 它们重叠起来就构成了二硫化钼晶体。不过, 为了使之接近于图3.1所示的状态, 必须把面包与面包相互隔开。

如果推最上层面包的棱边, 它就容易在抹上了黄油的那一面滑动, 这就是二硫化钼摩擦系数低的原因。这是一种简单的说明, 但在实际上, MoS₂棱边受到的影响却很复杂。

装线上对此均很适应, 所以复合材料万向节总成可以全面投产使用。

2. 从传动效率试验结果可知, 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, 功率损失不到千分之五。由于复合材料轴承对配合间隙量敏感性小, 从而增大了极限磨损量, 提高了使用寿命, 并且不降低传动效率。

3. 经济效益显著。在中试生产条件下, 每根滚针0.016元, 每个轴承28根滚针0.448

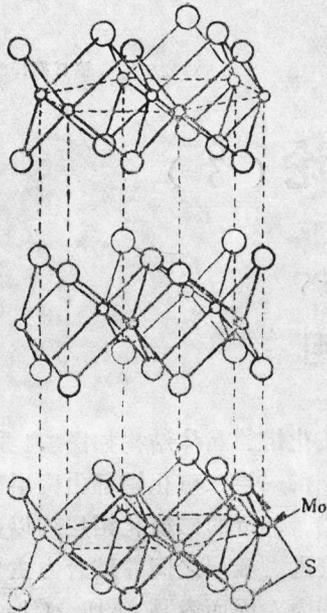


图3.1 二硫化钼的晶体结构

黄油面（硫层）间的结合力本来就 很弱，因而即使由于剪切也会重新形成一种能量很低的稳定面。相反，对于棱面来说，由于原子间的结合力强而不适当地使二维扩宽的钼层变为截断状态，所以是具有高能量的不稳定面。若用表面能表示，黄油面（晶面〔001〕，以下简称基础面）只不过为 $24 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ ，相反，棱面（晶面〔100〕，以下简称棱面）却达 0.7 J/m^2 ，可见二者相差很大。因此，如果在真空中把未污染的粉末与金属压合，那么大部分粉末就应当以棱面粘附在金属面上。但是，由于粉末中的水和氧等吸附在棱面上而使表面能降低，所以不

元。复合材料 250 元/m^2 ，可制550个套；每个套的加工费约0.08元，则每个轴套价格0.455元，两者相差不大。但由于复合材料轴套使用寿命比滚针轴承提高2倍以上，再加上使用滚针轴承时，130车每行驶3万公里就必须更换万向节总成（每套总成价格17元），而使用复合材料轴承则不需更换，加上车辆停驶、工时、油脂费用等，故实际价格相差颇大。估计使用复合材料每辆车每年

论在何种气氛中，都是以基础面附着在金属表面上，而使摩擦系数降低，且定向排列状态良好（见图3.2）。这种情况在排列于金属铝表面上的二硫化钼晶体的电子显微镜照片中清晰可见（图3.3）。

MoS₂基础面〔001〕面



金属表面

图3.2 二硫化钼在金属表面上的排列模型

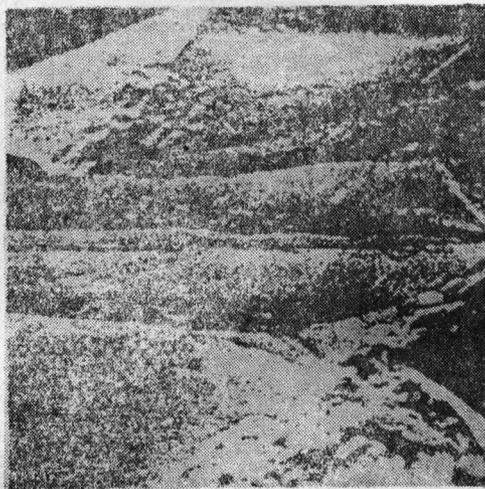


图3.3 铝表面上二硫化钼膜的状态（ $\times 17,500$ ）〔2〕

另一种见解则认为，不管在何种气氛中，都是以棱面附着在金属表面上，而且只有表层是与金属表面平行排列的〔6〕。图3.4所

可节省费用25元。全国BJ—130车保有量约40万辆，每年可节省费用1,000万元左右，合金钢600吨以上。此外，复合材料全面推广应用后，十字轴用20Cr钢及轴承碗用GGr15钢均可用碳结构钢代替，每套万向节总成可节省材料费1.25元。加上简化制造工艺，缩短生产周期，万向节总成的成本可降低3元以上。因此，全面推广应用复合材料万向节，企业和社会均可获得巨大的经济效益。

示就是这种排列模型。因此，倘若强力按压，棱面的吸附膜就遭到破坏，结果便发生棱面与金属面的直接接触。

MoS₂基础面(001)面)



金属表面

图3.4 二硫化钼在金属表面上的排列模型〔6〕

哪种观点正确呢？抑或是两者在金属表面附近形成的掺混无规则排列。真实情况尚不清楚，但至少摩擦面基础面是与金属表面平行的，即按照摩擦系数最小那样的方式排列。这一点从摩擦系数的测定结果也能够推断出来。据报道〔7〕，当用二硫化钼晶体基础面摩擦金属圆盘时，摩擦系数是0.1；而当以棱面摩擦时，摩擦系数就上升到0.62。就二硫化钼粉末的摩擦而言，起初的摩擦系数高，然后很快就降低到0.1以下。

棱面的摩擦系数高，这与前面已经指出的棱面具有活性和高表面能的事实相吻合。

如果二硫化钼粉末的排列因摩擦被打乱的话，其润滑性能就必然变差。事实确实如此，在每往复一次排列就被打乱的往复滑动摩擦的条件下，二硫化钼膜的寿命远比在单向摩擦时的短。

二硫化钼晶体每一层的厚度约为 $6 \times 10^{-10} \text{ m}$ 。如果至此厚度其润滑性能仍不消失，那么厚度 $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的涂层膜就应能经受1700次的往复摩擦。实际上，即使厚度仅有 $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ 的涂层膜，也可以有耐几十万次摩擦的长寿命。依照作者的经验，其在氮气中还具有耐500万次的抗磨性。

在这种情况下，涂层的破损部分通过移动附着于被润滑材料上的二硫化钼和堆积在摩擦部位两旁的二硫化钼磨屑而得以修补，并且摩擦大都发生在涂层表面与被润滑材料

表面二硫化钼转移膜的界面上，因而虽有摩擦，但不一定发生磨损。

晶体的各向异性有助于明显提高二硫化钼的耐载荷能力。作者在对二硫化钼、钼、聚四氟乙烯等涂层磨损过程的考察中发现，二硫化钼无论在何种气氛中的磨损都非常之少，摩擦系数也最低〔8〕。

3.3 二硫化钼粉末所含的杂质

二硫化钼可以利用化学方法制取，而商品二硫化钼大部分是天然产物。矿石中含有0.2~0.5%的二硫化钼，其粉末按照下列程序制取：

矿石→粗碎、粉碎→悬浮选矿→加热（除去选矿过程中使用的处理剂）→颗粒分级。

粉末制品的纯度为98%，所含杂质约占2%，其实例分析结果列于表3.1。可以看出，选矿油的残渣碳约占杂质总量的50%。因此，与其说杂质碳是含在粉末中，不如说是附着在表面上更为合适。

问题在于包括碳在内的这些杂质对二硫化钼的润滑性能是否有影响。Risdon曾利用商品粉末精制高纯度粉末，在六种不同的摩擦试验机上对此进行了摩擦磨损试验，结果没有发现粉末之间润滑性能上的差异〔9〕。相反，川邑则指出，由于粉末产地和处理

表3.1 二硫化钼粉末的分析结果
(取自Amax公司产品样本)

	工业纯	工业细粒度级
平均粒度	$7 \times 10^{-6} \text{ m}$	$7 \times 10^{-7} \text{ m}$
纯度	98.2	99.0
酸不溶物	0.35	0.35
铁	0.15	0.15
三氧化钼	0.01	0.03
水	0	0
油	0.03	0.25
碳	1.00	1.20
酸值	0.01	0.05

过程不同,生成的粉末形状、粒度分布和表面附着物也不相同,这些对润滑性能都有影响;即使是那些几乎检测不到的杂质,它们对二硫化钼粒子的界面化学行为同样会产生很大的影响;而且在保管中若不慎将粉末暴露在空气或湿气中,其表面就可能生成氧化物,这也会使润滑性能变差^[10]。

像Risdon所说的那样,如果商品二硫化钼粉末的杂质对其润滑性能没有影响,那么剩下的就只有质量管理问题。但是,粉末体毕竟是具有活性的,所以对川邑的见解也不可忽视。因此,用户必须注意对二硫化钼粉末妥善地进行质量管理。在使用那些来源不清的粉末时,应当进行充分的事前调查和预备试验。这种要求不只限于二硫化钼,对于所有的固体润滑剂都应如此。

直接与粉末相关的问题是粒度、粒度分布和粒子形状。一般说来,最佳粒度应随用途而异。在将其添加到润滑油和润滑脂中的情况下,二硫化钼的粒度越细,其使用寿命就越长,也越能保护被润滑材料不受磨损。当然,这是对滑动面的表面加工良好的情形来说的。如果表面光洁度变差,则要选用与之相应粒度的粉末。

3.4 粒度、粒度分布和粒子形状

制造复合材料不能利用细颗粒的二硫化钼。金属基自润滑复合材料系以二硫化钼为填充材料,它是在升温至二硫化钼与增强材料金属起反应的温度下加压制备的。如果粒度太细,就会由于反应过于充分而将所有的二硫化钼消耗掉;相反,如果粒度太大,这又不能提高生成物的机械强度。因此,作为复合材料用的二硫化钼粉末来说,显然就有一个最佳粒径的问题。

川邑认为,在固体润滑涂层中,适宜的粒度和粒度分布应能形成良好的填充。这就

要求按照用途改变二硫化钼粉末的最佳粒度。

就二硫化钼的粒度分布而言,在将其添加到润滑油和润滑脂中的情况下,应当利用粒径接近最佳粒度分布的粉末,並要尽量减少大于最佳粒度的部分。如果是复合材料,所用二硫化钼粉末的粒度分布则应随条件而变化;既有像涂层那样以能够形成最致密填充状的,也可以是分布范围窄的。

二硫化钼粉末同石墨一样也有扁平形状。商品粉末的截面尺寸比(厚度与棱边之比)是1~20。二硫化钼粉末的棱面活性高,而且坚硬,能够磨削金属,故宜采用棱面少的扁平形状。Groszek曾把截面尺寸比不同的二硫化钼粉末添加在润滑油中进行了试验,实际结果就是如此。有关的研究还可参见本刊前期的石墨部分。

3.5 物理性质

二硫化钼的物理性质列于表3.2。因为二硫化钼不是各向同性结晶物质,故其物理性质多随晶体取向而异。基础面和棱面不仅表面能不同,而且显微硬度也不一样;后者的硬度几乎是前者的30倍。因此,使用棱面

表3.2 二硫化钼的物理性质

颜色	铅灰色
分子量	160.08
比重	4.85×~5.0
熔点	>1800℃ ^{*1}
电导性	不良导体
晶体构型	六方晶系
显微硬度 ^{*2}	
基础面	3136×10 ⁸ Pa
棱面	882×10 ⁷ Pa
表面能 ^{*3}	
基础面	24×10 ⁻⁸ J/m ²
棱面	0.7J/m ²
热膨胀系数 ^{*3}	10.7×10 ⁻⁶ /k

*1 文献记载互不相同。

*2 参见文献[6]。

*3 和其它物理性质一样,热膨胀系数及电导率也都显示出各向异性。

面积大的二硫化钼粉末，势必会对金属产生磨损。商品粉末大都为棱面少的扁平形状，因而在通常的使用条件下，被润滑金属的磨损简直达到了可以忽略的程度。

3.6 温度特性

一般说来，二硫化钼在空气中于 $-184\sim+400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下都具有低摩擦的润滑特性。但是，因为二硫化钼在 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上要发生氧化，尤其当温度高于 $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，其氧化作用急剧进行，所以润滑性能明显变差。图3.5所示为二硫化钼和二硫化钨在空气和氩气中的摩擦系数与温度的关系曲线^[11]。可以看出，二硫化钼的摩擦系数在空气中于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时就已经升高。这是二硫化钼氧化生成了三氧化钼的结果。在不发生氧化作用的氩气中，二硫化钼的摩擦系数即使在 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下也只略高于0.2。二硫化钨的耐热性比二硫化钼的好，其在空气中直至 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的摩擦系数也很低。

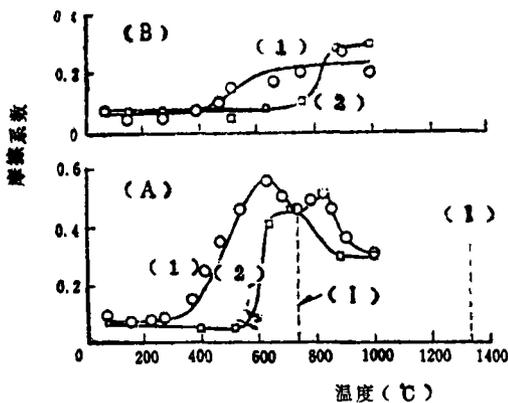


图3.5 二硫化钼和二硫化钨的摩擦

系数与温度的关系^[11]

- (A) 在空气中，(B) 在氩气中；
 (1) 二硫化钼，(2) 二硫化钨；
 (I) MoO_3 的熔点，(II) WO_3 的熔点。

二硫化钨与二硫化钼相比，其在氩气中于更高的温度下仍具有低摩擦性；看来前者在高温下的摩擦特性要比后者的好，但却有价格昂贵的缺点。

关于二硫化钼和二硫化钨氧化速度的问题。图3.6所示为粒径 $1 \times 10^{-6}\text{ m}$ 的粉末达到50%氧化所需要的时间与温度的关系曲线^[11]。可以看出，空气流量越大，氧化速度就越快。即使流量小于 $5 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ ，二硫化钼在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 于3,600秒时间内也可以完成50%的氧化。如果把空气流量增大5倍，则其50%的氧化在 $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下只需60秒钟就可以完成。这就说明，如果空气流量很大，氧化速度就非常之快。就二硫化钼和二硫化钨的抗氧化性而言，后者要比前者好。

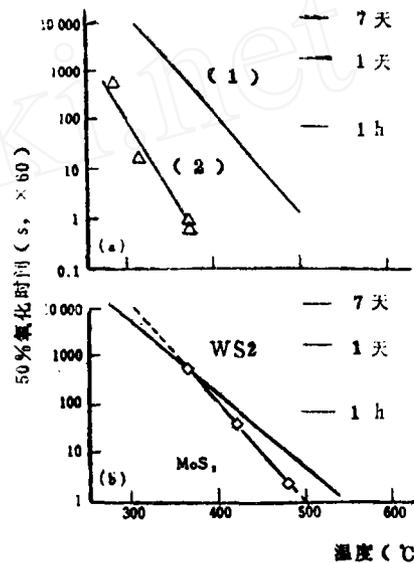


图3.6 二硫化钼和二硫化钨的氧化时间与温度的关系

(使用平均粒径 $1 \times 10^{-6}\text{ m}$ 、50%密度的成形粉末)

- (a) 空气流量对二硫化钼氧化的影响，空气流量：
 (1) $555 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ ，
 (2) $333 \times 10^{-7}\text{ m}^3/\text{s}$ ；
 (b) 二硫化钼和二硫化钨氧化速度的比较，空气流量：
 $5 \times 10^{-6}\text{ m}^3/\text{s}$

不管是二硫化钼还是二硫化钨，它们在氩气中的高温摩擦特性都很好。不言而喻，即使在空气中，只要能够有效地防止氧化，两者的使用上限温度也许都还可以进一步提高。作为抗氧化剂已经试用过的有 PbO 、 B_2O_3 、 Ag_2O 等，然而它们的抗氧化能力均不及 Sb_2O_3 。图3.7示出了二硫化钼添加

Sb_2O_3 的实用效果^[12]。可以看出,添加这种抗氧化剂能使摩擦系数降低,其添加效果在149℃和轻载荷条件下更加明显。耐磨寿命也是如此,在载荷187N和260℃下,添加 Sb_2O_3 的膜的使用寿命是未添加的商品膜的3倍^[12]。

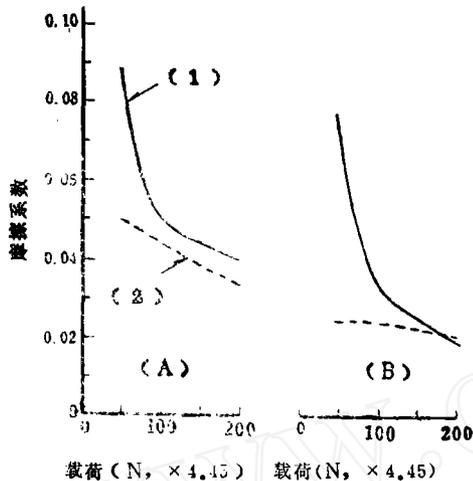


图3.7 抗氧化剂 Sb_2O_3 的添加效果
(空气中, 500r/min)^[12]
(A) MoS_2 ; (B) $MoS_2 + Sb_2O_3$
(1) 室温; (2) 149℃

Sb_2O_3 在高温下氧化生成 Sb_2O_4 ,因而能够防止二硫化钼氧化。根据这种作用机理,我们称之为自消耗型抗氧化剂。

二硫化钼只要不被氧化,其在高温下也能保持润滑性能。这不仅在氩气中,而且在真空中也是如此。问题是在高真空和高温条件下,二硫化钼能否保持良好的稳定性。Brainard^[13]曾经对真空中加热的二硫化钼重量是否减轻进行过测定,并且利用质量分析仪对其有无分解进行了考察,结果示于图3.8。可以看出,直至700℃既未发现二硫化钼的重量减少,也没有检测到因分解所生成的硫。这就说明,二硫化钼至少在静态下于真空中直到700℃还非常稳定。Brainard也曾同样条件下,对二硫化钼进行过摩擦试验,发现其摩擦系数从650℃开始上升。另据苏联文献报道,二硫化钼在真空中的摩

擦系数于500℃就开始升高,可见其在真空中的使用上限温度应当以500~650℃为好。

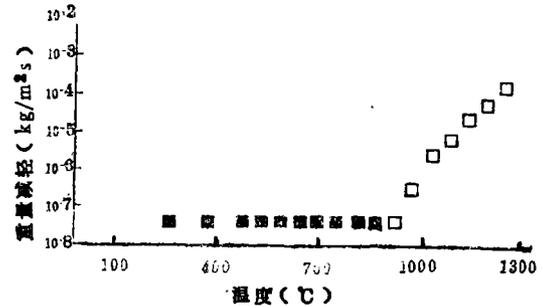


图3.8 二硫化钼在加热过程中重量减轻的测定结果(真空度: $10^{-6} \sim 10^{-7}$ Pa)^[13]
■ 表示二硫化钼重量减轻少于 8×10^{-8} kg/m²s
□ 表示二硫化钼分解生成的硫

值得注意的是这些数据都与摩擦有关,然而二硫化钼在摩擦条件下的磨损性能至今却尚无报道。因此,今后不仅需要开展这方面的研究,而且还应重视进行实用场合的验证试验。

3.7 气氛特性

如本刊前期所述,石墨的润滑特性具有对吸附气体的依赖性。在无吸附气体的真空条件下,其润滑性能消失。

二硫化钼在真空或氩气等惰性气体中都具有良好的润滑性。这就说明,二硫化钼与石墨不同,其在本质上是一种低摩擦性的润滑材料。Matsunaga曾利用超高真空装置对此进行了详细的研究,发现当在其中进行充分的烘烤脱气时,二硫化钼的摩擦系数也同样上升^[14]。但是,因其上升的幅度很小,所以二硫化钼也可以在真空中于高温下用作固体润滑剂。

二硫化钼作为固体润滑剂虽然显示了非常优越的实用性能,但是它也有耐湿性差的弱点。图3.9是二硫化钼的化学反应膜和射频溅射膜的摩擦系数、寿命与湿度的关系曲线^[15]。可以看出,随着相对湿度由0%上升到50%,两种涂层膜的摩擦系数都增大2~9

倍,寿命则降低到原有的5%左右。分析认为,这是二硫化钼与水反应生成了有害的二氧化硫*的结果。同样,二硫化钼与水反应生成的硫化氢也是有害的。这是因为二硫化钼一旦与水反应,其化学稳定性就必然遭到破坏,摩擦磨损性能也随之变差。因此,必须对含有二硫化钼的固体润滑部件如何才能使其不受湿度的影响进行大力研究。添加耐湿性强的其他固体润滑剂,就是解决问题的方法之一。

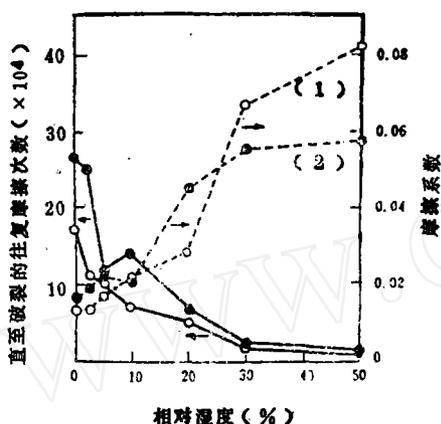


图3.9 两种二硫化钼膜的摩擦系数、寿命与湿度的关系

试验条件:
440C钢球/440C圆盘 + MoS₂, 9.8N,
0.5m/s,
(1) 射频溅射膜 56×10^{-8} m,
(2) 化学反应膜 9×10^{-7} m

3.8 与二硫化钼类似的层状结构物质

虽然已经制取的与二硫化钼同样的层状结构化合物为数不少,但是作为固体润滑剂来说,比较好的仅有钼及其同族钨、V族钽和铌的硫化物及硒化物,其中以钼和钨的硒化物最为实用。表3.3所列是它们与二硫化钼、二硫化钨的各种特性的比较^[13]。硒化物的特征是在真空中比硫化物的脱气少,并且

具有良好的耐热性,可以作为真空润滑剂使用。

表3.3 钼和钨的硫化物、硒化物的各种特性比较^[8]

	分子量	比重	电阻率(Ωcm)	摩擦系数与使用上限温度t			
				空气中		真空中	
				M ^[17]	t/°C	μ	t/°C
MoS ₂	160	4.8	851	0.045	350	0.06	650
MoSe ₂	254	6.9	0.018	0.057	400	0.05	760
WS ₂	248	7.5	14	0.053	440	0.05	730
WSe ₂	342	9.0	110	0.037	350	0.04	730

除了表3.3所列四种化合物以外,作为实用的固体润滑剂还有二硒化铌(NbSe₂)。它的电阻率是 $3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$,只不过是二硫化钼的 $1/10^6$ 。这种化合物的润滑特性未就不好,况且其导电性能优良,可以在真空中作导电润滑环使用。

3.9 层间化合物

同石墨一样,二硫化钼也可以制成层间化合物,并且已作为新的固体润滑剂在进行试验。之所以制成层间化合物,目的是在图

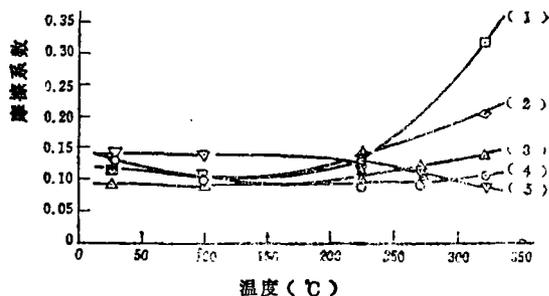


图3.10 银-硒化铌层间化合物与二硫化钼及二硒化钨的润滑特性比较
(1) Ag_{0.33}NbSe₂; (2) WSe₂; (3) Ag_{0.33}NbSSe; (4) MoS₂; (5) Ag_{0.33}NbS_{1.5}Se_{0.5}

*原文为二氧化钼一译者注。

硬镀层轴承钢的滚动接触疲劳之评价

J.F.Dill (AFWAL/POSL Wright-Patterson AFB, OH)
M.N.Garbos (Hughes Aircraft Company El Segundo, CA)
H.E.Hintermann (LSRH Neuchatel, Switzerland)
H.J.Boving (LSRH Neuchatel, Switzerland)

【摘要】用常规的和新发展的抗滚动接触疲劳试验装置来确定不同类型的轴承钢上沉积几种硬质表面镀层的抗动态粘着和鳞剥(或称散裂);将化学气相沉积(CVD)、反应溅射(RS)、活性反应蒸镀和电镀的硬质镀层镀在常规的和粉末冶金工艺制成的作轴承滚动元件的材料之滚动接触疲劳杆上。这个镀膜和测量计划的目的是为了阐明沉积类型和温度对不同钢底材的变形的影响,以及使用标准化的试验技术将滚动接触粘着定量化。数据表明,在镀层粘结力和变形趋向之间有很大的差别,两者都是随着镀层类型和沉积温度以及钢的显微结构而变化的。发现CVD CrC-TiC复合硬质镀层在赫芝负荷达 4.83×10^9 Pa(原文错为2.79 Gpa——译者注)时显示出特别非凡的抗粘着和鳞剥。

序 言

在金属上制备硬质镀层如TiC和TiN的工艺已经存在有几年了,但是直到最近,大多数的工艺还不能满足高负荷交变应力,如轴承滚动元件的摩擦学应用的要求。由于发现某些镀层可以在这种负荷下粘着在轴承的滚动元件上[1、2],因此需要发展一种技术,以便在一个简单的模拟轴承滚动元件的试验中,在广泛的范围内对镀层和底材联合进行

研究。这样一种试验技术能够为给定的应用提供最佳的底材/镀层体系或为给定的底材提供最佳的镀层。本研究的最终目标是研究液体和固体润滑两种系统中硬质镀层在轴承滚动元件上的应用。在液体润滑的应用中,镀层的作用看来可改善抗腐蚀和抗磨损以及增加负荷承受能力。对于固体润滑应用而言,可预期硬镀层将进一步提供一个稳定的抗化学的表面,以防止底材与具有潜在化学侵蚀作用的固体润滑剂在高温氧化环境中的

3.1所示的硫层与硫层之间加入其他物质,借以改善其润滑性能。

Jamison制备的硒化铌与银层间化合物的摩擦系数-温度特性曲线示于图3.10[16]。虽然这些层间化合物的摩擦系数不一定就比二硒化钨和二硫化钼的低,然而就如同 $Ag_{0.33}Nb_{1.66}Se_{0.66}$ 那样,温度上升其摩擦系数反而降低。这对于润滑材料来说意义是

重大的。银-硒化铌层间化合物的润滑特性明显地优于硒化铌单体。如果能将其电阻率降低到硒化铌的同等程度或者更低,那么作为可导电的固体润滑剂势必会有新的应用前景。

(参考文献略)

王安钧译自日刊《机械の研究》

37(1985), 3: 447~452。