

含硫代锑酸锑、二硫化钼和石墨的粘结固体润滑膜的摩擦学性能之研究

徐 锦 芬*

(中国科学院兰州化学物理研究所)

摘 要

作者评定了含有硫代锑酸锑、二硫化钼和石墨的粘结固体润滑膜之摩擦学性能,表明双组分粘结膜的性能优于单组分膜,三组分粘结膜的性能最佳。

评定了操作条件对粘结膜寿命的影响,并作出了一系列寿命为定值的速度与负荷之间的关系曲线。

测定和观察了几种粘结膜在摩擦过程中粘结膜厚及转移膜的变化及磨痕表面气泡的形成,分析了粘结膜的失效机理,探讨了润滑剂之间的协同效应。

试探了用数学式来描述粘结固体润滑膜的耐磨寿命与负荷和速度的关系。

序 言

粘结固体润滑膜是实现固体润滑的有效手段。它把固体润滑剂牢固地粘结在底材表面,从而有效地防止了对摩金属之间的粘着。它能够在常规油脂不宜使用的特殊环境下提供润滑,因此已经在真空、高低温、易燃易爆、强氧化等环境中使用的机械零件上得到了广泛的应用。

但是粘结固体润滑膜不是万应灵药^[1]。它只有有限的使用寿命,且在使用过程中不能补充。再加上影响其寿命的因素很多,因此膜的寿命往往很不稳定。为了提高粘结膜对所使用的环境和操作条件的适应能力、尽可能延长和稳定其使用寿命,人们研究了影响粘结固体润滑膜的各种因素。

选择和应用新的润滑剂及研究润滑剂的作用是固体润滑工作者主要努力方向之一。除了经典的固体润滑剂 MoS_2 等提供润滑性之外,添加石墨可改善极压性能^[2],添加 Sb_2O_3 可以防腐蚀、耐磨损^[3],一些硫化物可以提高 MoS_2 在金属底材上的成膜能力^[4]和抑制 MoS_2 的氧化进程^[5],另外如氟化石墨^[6、7]、软金属粉末^[8、9]等也在粘结膜中得到应用,一些氟化物和氧化物已作为高温下的润滑剂^[10、11]被加入粘结膜。

J.R.Soulen^[12]和J.P.King^[13]先后发现和制成了硫代锑酸锑(SbSbS_4)并作为润滑性添加剂加在油和脂中,得到了改善润滑剂极压性能的效果。 SbSbS_4 是否也能作为粘结固

*本工作在巴尔茨教授(Bartz, W.J.)指导下和霍林斯基博士(Hofinski, R.)合作在西德埃斯林根技术学院进行。

体润滑膜的润滑性添加剂呢? 在本工作中用 SbSbS_4 作为粘结膜的润滑性添加剂, 並研究了它对膜的摩擦学性能的影响及其与 MoS_2 、石墨之间的协同效应。

一、试 验

试验设备及材料

使用环-块试验机作摩擦试验。它由涂有粘结膜的旋转圆环和固定的无涂层的块组成线接触滑动摩擦偶件。试验用油压加负荷, 试验速度和负荷可根据要求来选择。

利用拉-压力检测计测量摩擦力, 並通过带电脑系统的多点数据记录仪记录试验过程中的摩擦力曲线, 还借助临界值转换开关, 使摩擦力在超过规定值时即可自动停止试验。用接触式磁性测厚仪测量膜厚, 把测量探头固定在支架上, 安装在环-块试验机的主轴旁, 可在不拆卸试验环的情况下测量膜厚在摩擦过程中的变化, 测量值由附带的计算机和打印机给出。

图1 所示为环-块试验机及其测试仪器的布置图

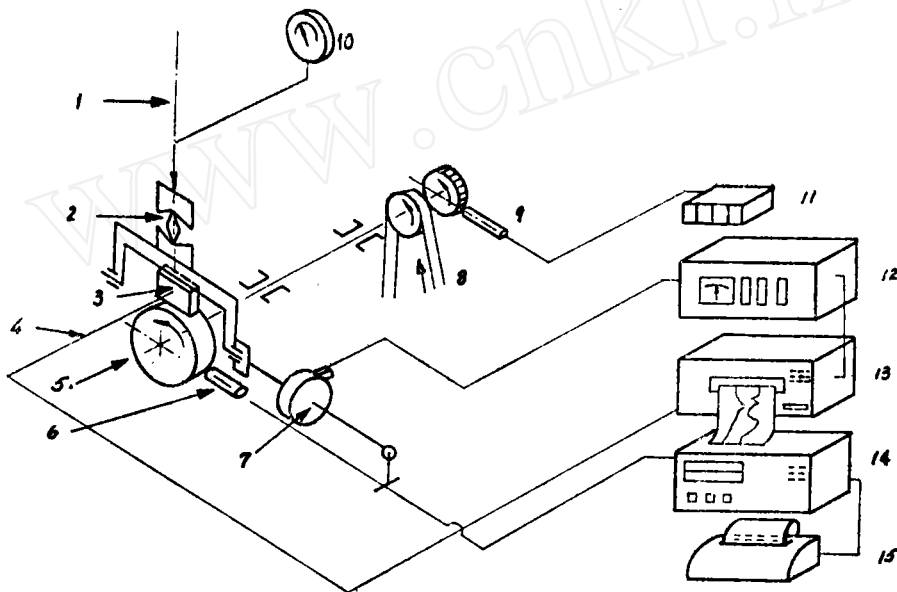


图1 环-块摩擦试验机及测试仪器示意图

1—液压加载系统; 2—双面刀刃; 3—试验块; 4—热电偶; 5—试验环; 6—测厚仪探头; 7—拉-压力检测计; 8—传动皮带; 9—测速仪探头; 10—油压表(负荷); 11—数字显示测速仪; 12—临界值转换开关; 13—多点数据记录仪; 14—接触式磁性测厚仪; 15—打印机。

用立体显微镜观察试件的磨痕; 用带有X-射线能量色散谱仪的扫描电子显微镜观察磨痕表面及进行成分分析。

用Falex试验机来测定粘结膜的承受负荷能力(按照ASTM D 2625-69(1974)标准)。

栓-盘试验机是以20牛顿的负荷和1转/分的固定转速来测定和记录粘结膜的温度-摩擦及升温下的摩擦-时间的关系。在温度-摩擦曲线中, 平均摩擦系数低于0.05的最高温度叫临界温度。

试验样品及材料见表1。

表1 试验样品及材料的有关参数

试验环:	
外径	$\phi 17$ 毫米
材料	100CrMn 6 钢
硬度	HRC60
喷砂后的表面粗糙度	12微米(算术平均偏差)

试验块:	
尺寸	24×5×6毫米
材料	90MnCrV 8 钢
硬度	HRC54
表面粗糙度	1.6微米(算术平均偏差)

Falex试验机用标准试件	
栓-盘试验机用不锈钢试样	

粘结膜用材料	
粘结剂: 聚酞酸丁酯	
溶 剂: 氯乙烯, 亚甲基氯化物, 醋酸酯	

润滑剂:	
------	--

	粒 度	纯 度	备 注
MoS ₂	4.3微米	无磨料成分	5 %游离硫
石 墨	2 微米	99.9%	
SbSbS ₄	10~15微米	95%	

二、试 验 程 序

试样的准备: 试样经喷砂及脱脂后喷涂粘结膜, 于室温下固化半小时后测量膜厚, 选择厚度在一定范围内的试样包装后待用。

环-块试验机的试验过程: 安装好试样后, 对试块进行最后的脱脂。开动马达, 使其达到要求的试验转速, 在15秒钟内一次加上全部负荷。可根据要求, 随时停机以测量摩擦过程中的膜厚变化, 也可以测定粘结膜的寿命。

摩擦试验结束后的试样在立体显微镜下测量磨痕宽度及进行显微照相, 选择具有典型意义的样品作扫描电镜观察及分析。

所有试验都是在室温大气条件下进行的。

三、试验结果与讨论

1. 润滑性添加剂的影响

(1) 单组分粘结膜的摩擦学性能(表2)。

表2 单组分粘结膜的摩擦学性能

润 滑 性 添 加 剂	在环-块试验机上试验的耐磨寿命(分)		在 Falex试验机上试验的承受负荷能力 (磅)	在栓-盘试验机上试验的临界温度(℃)
	负 荷, 980 牛 顿			
	速度, 500(转/分)	速度, 1000(转/分)		
SbSbS ₄	0	0	<250	全部过程 $\mu>0.3$
MoS ₂	113	5	2250	250
石 墨	11	0	500	260

从表2可知, MoS₂粘结膜仅在低速下有一定寿命和比较良好的承受负荷能力。石墨粘结膜只表现出较好的高温性能。而SbSbS₄粘结膜没有润滑性。

(2) 三个系列双组分粘结膜的配比选择。

在环-块试验机上评定了不同体积百分比的双组分粘结膜的耐磨寿命(分)。试验结果示于图2、3和4。表明三个系列的粘结膜中各自都存在着一个极大值——最佳配比。这些

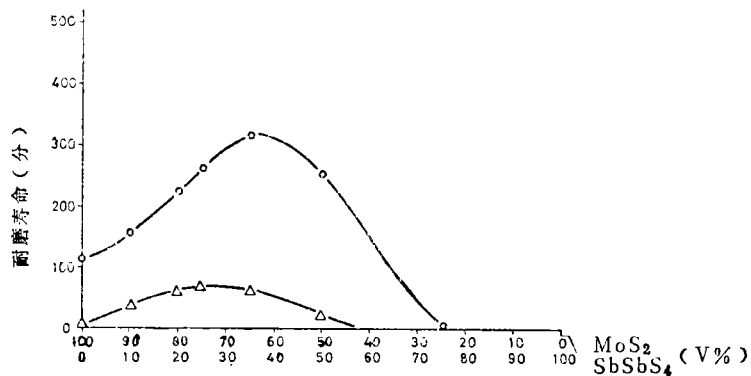


图2 MoS₂-SbSbS₄系列的粘结膜在负荷为980牛顿时的耐磨寿命
○—速度为500(转/分); △—速度为1000(转/分)

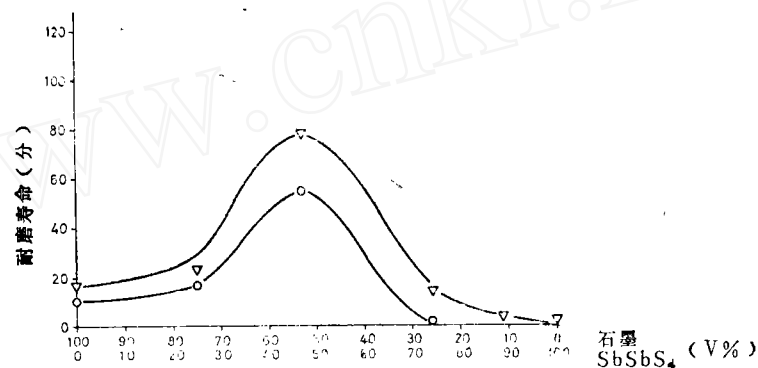


图3 石墨-SbSbS₄系列的粘结膜在负荷为980牛顿时的耐磨寿命
▽—速度为250(转/分); ○—速度为500(转/分)

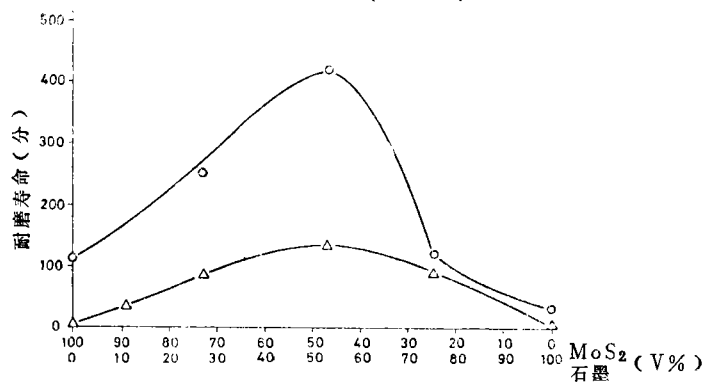


图4 石墨-MoS₂系列的粘结膜在负荷为980牛顿时的耐磨寿命
○—速度为500(转/分); △—速度为1000(转/分)

粘结膜被分别定名为MSb—B ($\text{MoS}_2 : \text{SbSbS}_4 = 75 : 25$)，CSb—B (石墨 : $\text{SbSbS}_4 = 53 : 47$) 和 MC—D ($\text{MoS}_2 : \text{石墨} = 47 : 53$) (体积百分比)。

(3) 三种最佳配比的双组分粘结膜的性能评定。

在与单组分膜相同的试验条件下，对三个最佳配比的双组分粘结膜之摩擦学性能进行了评定。其结果(与单组分膜一起)示于图5中。

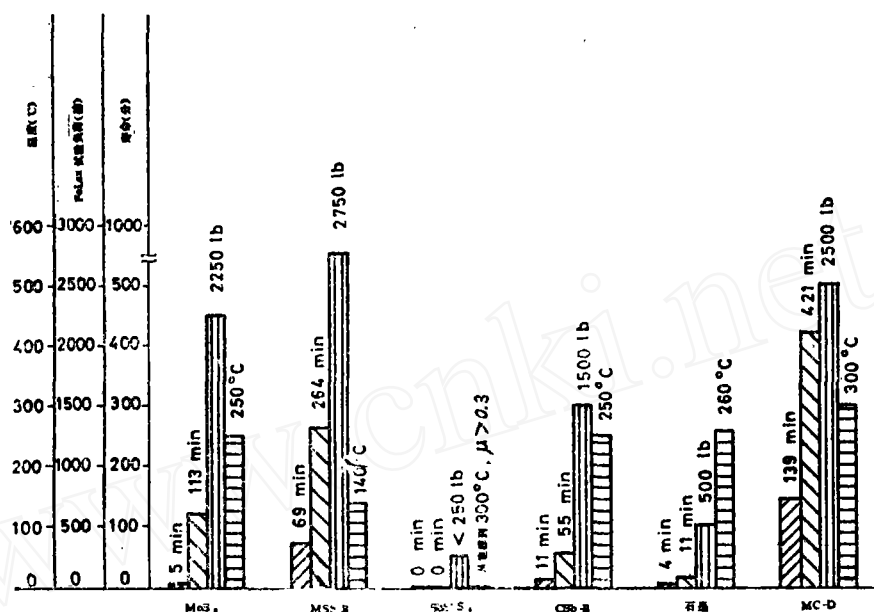


图5 各种粘结膜的摩擦学性能

▨ 磨损寿命 (980 牛顿, 1000 转/分) ▤ 磨损寿命 (980 牛顿, 500 转/分)
 ▤▤ Falex 试验 (承受负荷能力, 磅) ▤▤▤ 栓-盘试验 (温度, °C 临界)

图5表明, MSb—B膜的耐磨寿命优于单组分的 MoS_2 和 SbSbS_4 膜, 尤其在高速下。在石墨- SbSbS_4 系列中, CSb—B膜的使用寿命几乎为石墨膜的3—5倍, 承受负荷能力也有明显的提高, 耐温性能接近于石墨。MC—D膜的各项性能都显示出最佳效果。这说明三个系列的双组分膜都改善了或部分改善了单组分膜的性能。即 MoS_2 与 SbSbS_4 , 石墨与 SbSbS_4 和石墨与 MoS_2 之间都存在着协同效应。

2. 操作条件对粘结膜性能的影响

(1) 操作条件对耐磨寿命的影响。

在环-块试验机上测定了不同速度和不同负荷下三种双组分粘结膜的耐磨寿命。其结果列于图6、7和8。

试验结果表明: 这些膜的寿命都随速度和负荷的提高而下降。

这些膜的寿命-速度曲线的坡度大于寿命-负荷曲线的坡度。说明速度对寿命的影响比负荷要敏感。因此对于粘结固体润滑膜宁可用于较高的负荷而不适用于较高的速度。

如将图6或8所示的一系列寿命、负荷、速度三者关系的数据, 在三维坐标上画出一个

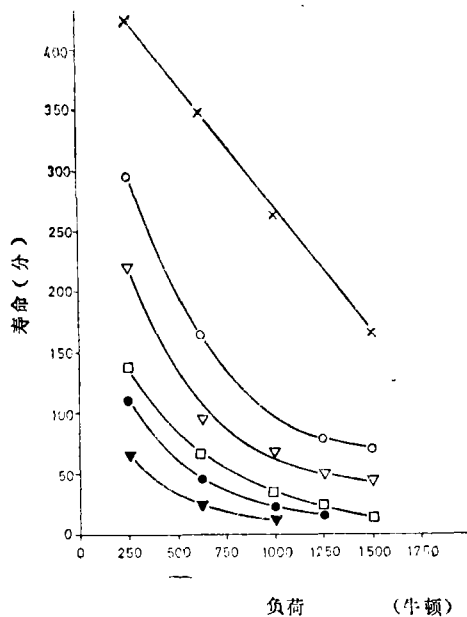


图 6(a) 速度为定值时MSb—B膜的耐磨寿命与负荷的关系

速度 (转/分)

×—500 ○—750
▽—1000 □—1250
●—1500 ▼—1750

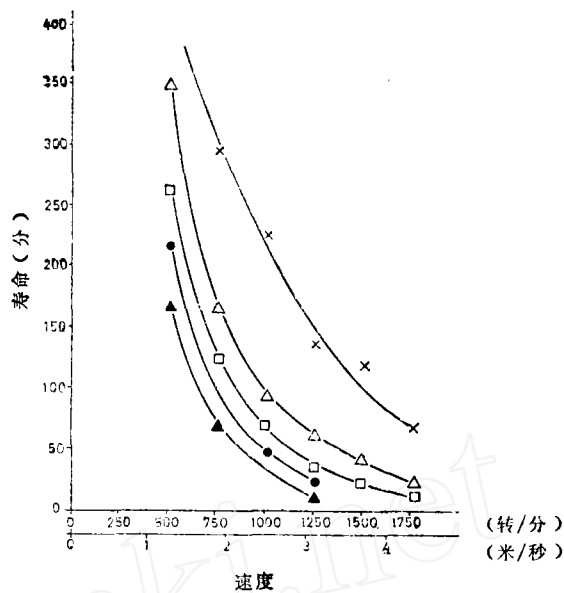


图 6(b) 负荷为定值时MSb—B膜的耐磨寿命与速度的关系

负荷 (牛顿)

×—245 △—612
□—980 ●—1225
▲—1470

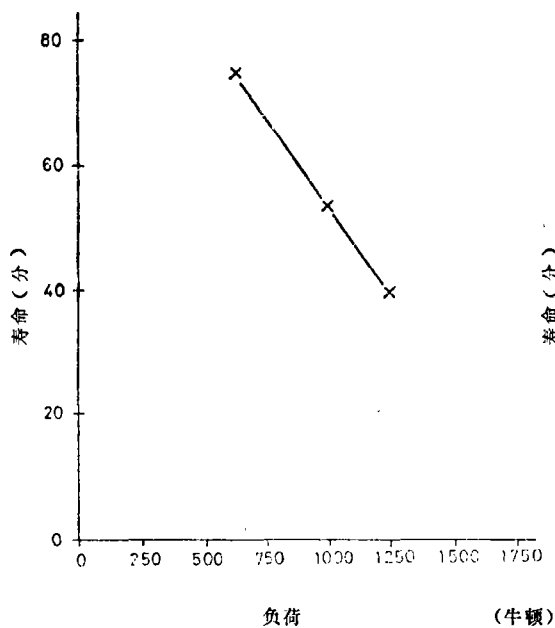


图 7(a) 速度为500转/分条件下CSb—B膜的耐磨寿命与负荷的关系

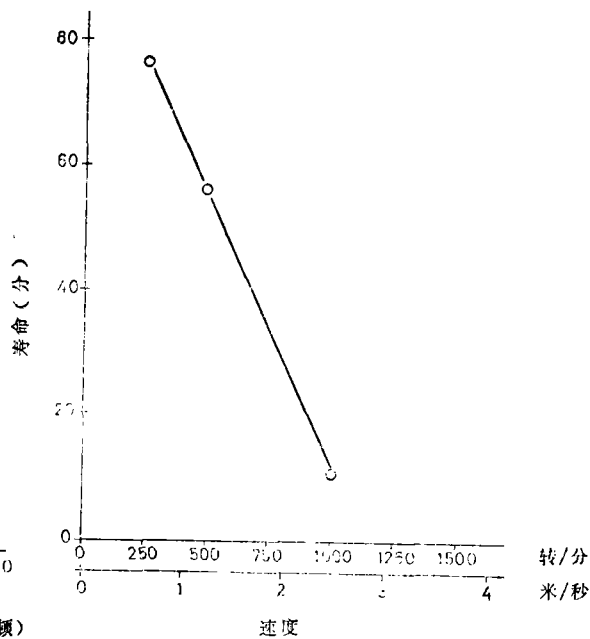


图 7(b) 负荷为980牛顿条件下CSb—B膜的耐磨寿命与速度的关系

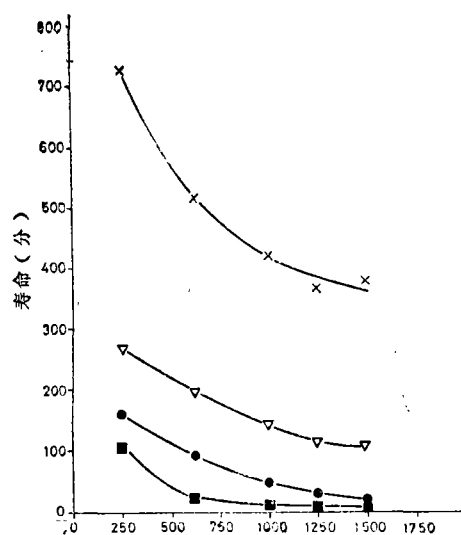


图 8 (a) 速度为定值时MC—D膜的耐磨寿命与负荷的关系
速度 (转/分)

×—500 ▽—1000
●—1500 ■—2000

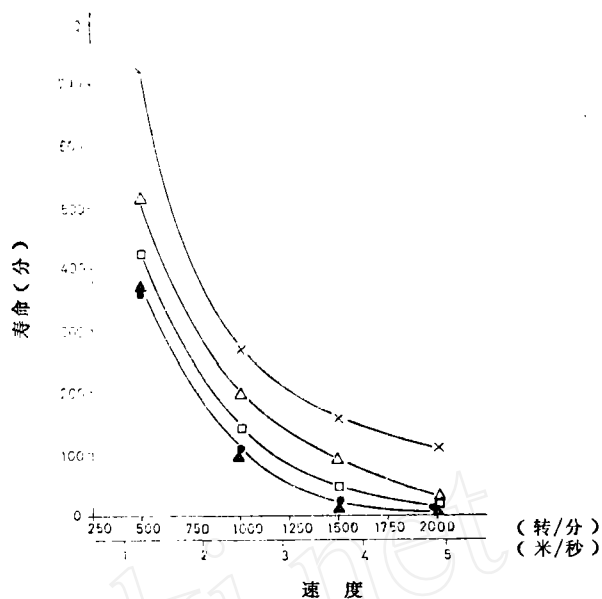


图 8 (b) 负荷为定值时MC—D膜的耐磨寿命与速度的关系
负荷 (牛顿)

×—245 △—612
□—980 ●—1225 ▲—1470

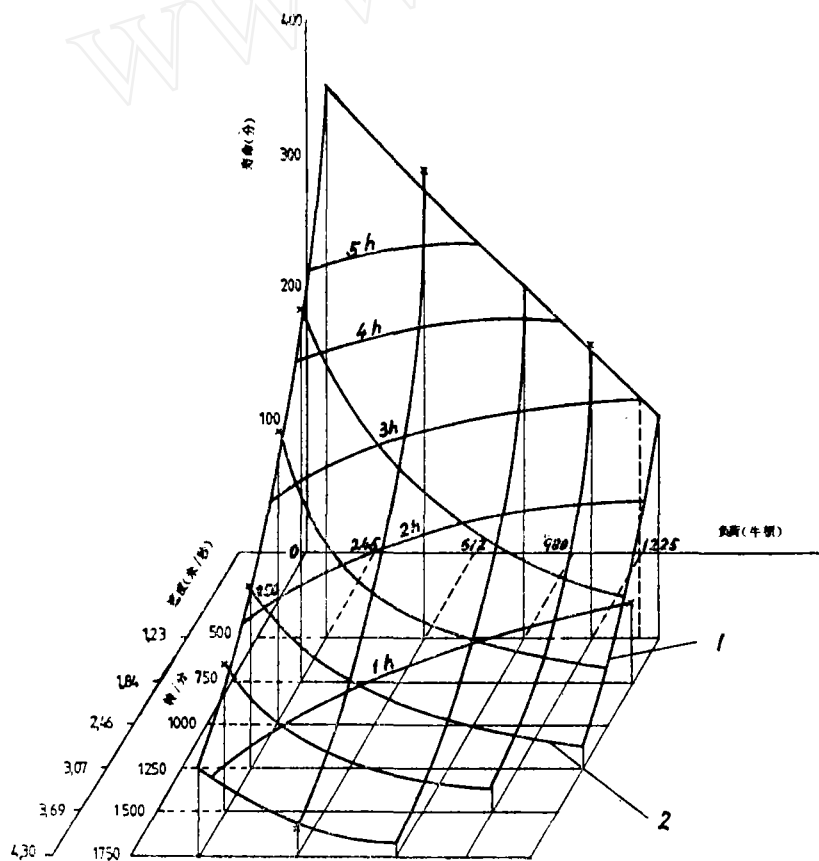


图 9 MSb—B膜的耐磨寿命与速度和负荷的关系
(三维坐标)

1—寿命-速度曲线;
2—寿命-负荷曲线

曲面(如图9所示)。曲面上的各点为膜的耐磨寿命。在曲面上的等高线为一个定值的寿命,把这些等高线画在二维坐标上,则得到一系列寿命为定值时负荷与速度的关系,如图10所示。

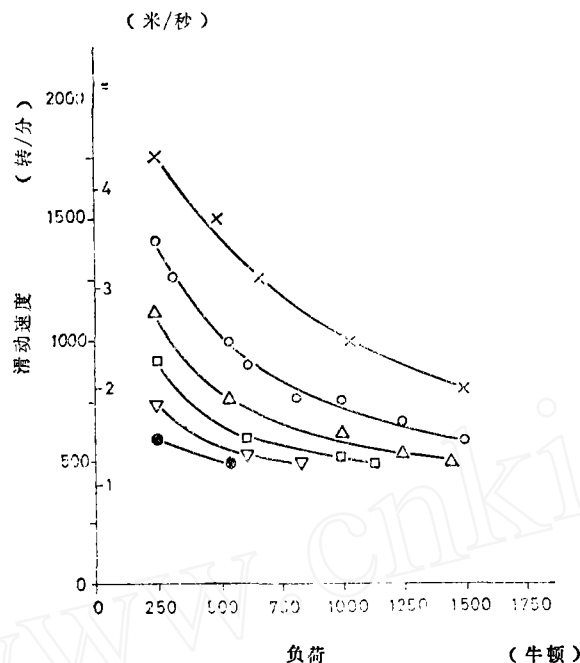


图10 MSb—B膜的耐磨寿命与速度和负荷的关系 (寿命为定值)

寿命(小时) ×—1 ○—2 △—3 □—4 ▽—5 ●—6

根据这些曲线人们可以从所使用的条件大体上知道膜的使用寿命,也可以根据要求的寿命,提出允许的操作条件。为应用粘结膜提供设计依据。

(2) 操作条件对摩擦行为的影响。

不同的操作条件下粘结固体润滑膜的摩擦行为大体上可分为三种类型:

I型:摩擦开始时,摩擦系数甚高,经过短时间的跑合后,摩擦系数迅速下降,然后出现一个相当稳定的低摩擦阶段,直到寿命终了之前,摩擦系数出现波动,并随即迅速上升而超过0.1。典型的I型摩擦曲线如图11a所示。对于MSb—B、CSb—B和MC—D膜,得到I型摩擦曲线的负荷和速度乘积的临界值大约分别不超过1200、300和1800牛顿·米/秒。

II型:摩擦系数在跑合后不能保持在稳定状态,时而出现高峰,时而下降,膜的寿命不长。典型的II型摩擦曲线如图11b所示。

III型:当操作条件过于苛刻,粘结膜的摩擦曲线在跑合短时间后,几乎一直在不稳定的高摩擦值上波动。膜的寿命很快结束。典型的III型摩擦曲线如图11c所示。对于MSb—B, CSb—B和MC—D膜,当负荷和速度乘积分别超过4200、1200和5000牛顿·米/秒时,得III型摩擦曲线。

3. 磨损过程的研究

为了探讨粘结膜的失效机理和润滑剂的作用,我们对磨损过程作了观察和研究。

(1) 摩擦过程中粘结膜及转移膜厚度的变化。

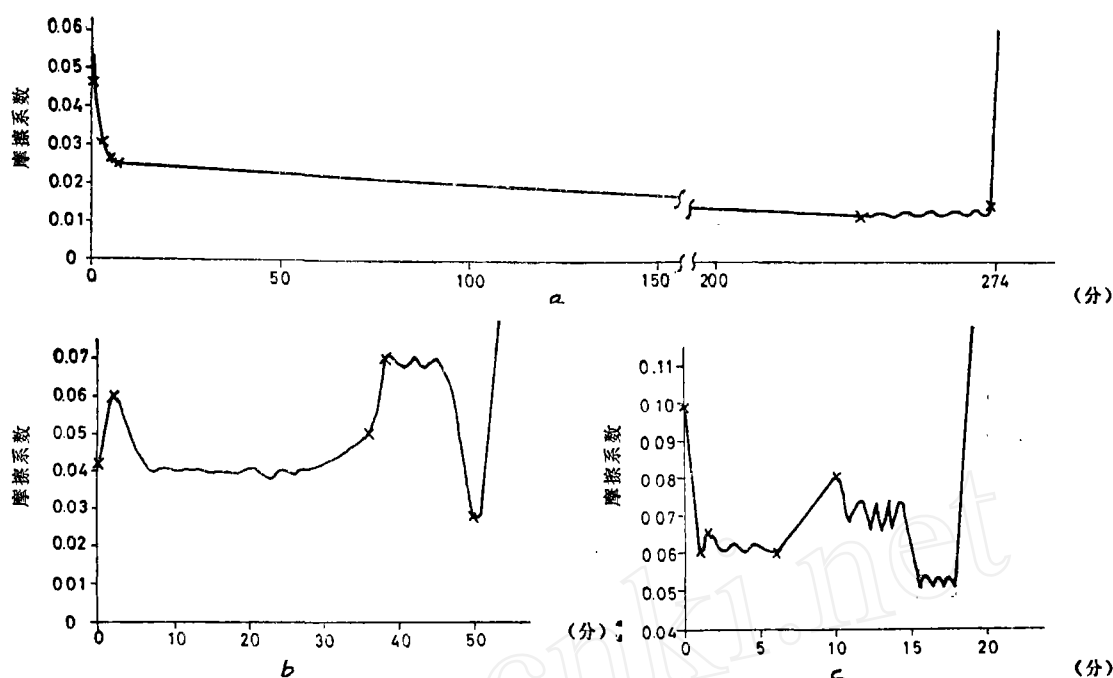


图11 MSb—B膜在各种操作条件下的摩擦系数

a—I型摩擦曲线 980牛顿, 500转/分; b—II型摩擦曲线 980牛顿, 1000转/分;
c—III型摩擦曲线 1470牛顿, 1000转/分。

在试验运行中, 经一段时间后中断试验, 测量环上的残留膜厚; 然后接着运行 (试块和试环不变), 再经过一段时间后中断试验, 再测环上的膜厚……。联结一对试验环、块整个运行过程中各个不同时间测得的环上残余膜的厚度曲线, 在图12中以○—○表示, 这就是粘结膜厚随摩擦次数变化的曲线。

为了测量块上转移膜厚随摩擦次数的变化, 只能采取在同样的试验条件下用几对试验环、块。每一对环、块在运行不同时间后停止试验, 分别测量环上残余膜厚和块上转移膜厚。然后将几对试件的测量值联结起来。以△—△曲线表示粘结膜厚的变化, 以×—×曲线表示转移膜厚的变化。

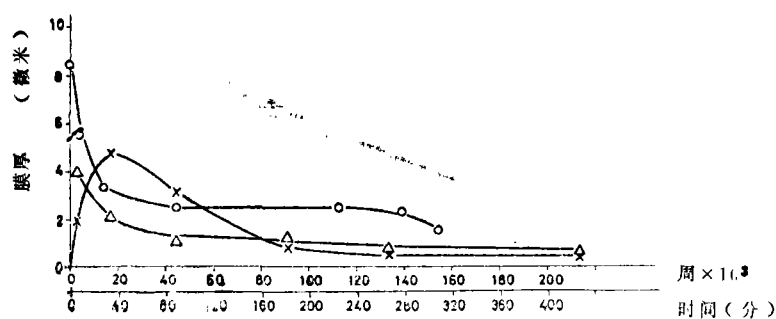
测定了单组分及双组分的各种膜在不同条件下的摩擦过程中膜厚变化的曲线。以MSb—B膜为例, 在图12a、b和c中分别列出三种不同的操作条件下的曲线 (这些操作条件分别得到 I、II 和 III 型摩擦曲线)。从这些曲线可以看出, 这几种粘结膜的摩擦过程有以下共同点:

①摩擦开始阶段的磨损率高, 跑合后的磨损率明显降低。在同一试环上测得的磨损率与虽然具有不同初始膜厚的不同试环上得到的“磨损率”差别不大。

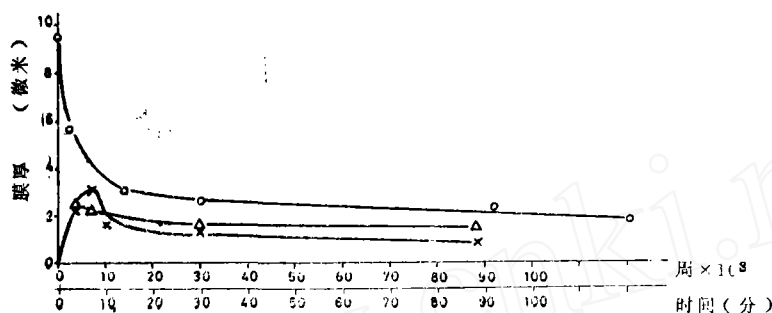
②在对摩偶件上大都形成了转移膜。转移膜刚形成时得到一个较厚而不均匀的膜, 然后在稳定摩擦区内被剪切变薄, 且转移膜的“磨损率”与粘结膜的磨损率在稳定摩擦阶段也几乎相同。

这几种粘结膜的摩擦过程还显示出以下的不同:

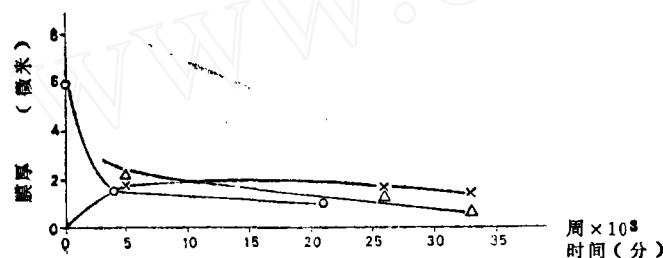
①稳定摩擦阶段的平均磨损率:



(a)



(b)



(c)

图12 MSb—B膜的膜厚随摩擦次数的变化

(a)—负荷980牛顿，速度500转/分(I型) (b)—负荷980牛顿，速度1000转/分(II型)

(c)—负荷980牛顿，速度1750转/分(III型)

○—在一个环上的膜厚 △—在不同环上的膜厚 ×—在不同块上的转移膜厚

从表3所列的几种粘结膜在稳定摩擦期内的平均磨损率(根据摩擦过程中膜厚变化计算而得)可见,MSb—B膜在与 MoS_2 膜相同的试验条件下,磨损率仅为 MoS_2 膜的一半。MC—D膜则在负荷比 MoS_2 膜高50%的情况下,磨损率仅为 MoS_2 膜的60%。这说明添加 SbSbS_4 或石墨都改善了含 MoS_2 的粘结膜的耐磨性。CSb—B膜的磨损率在同样条件下虽略高于石墨膜,但是从试块上的磨痕宽度来看,CSb—B膜比石墨膜小得多。如CSb—B膜摩擦78分钟后,试块上磨痕宽度为0.7毫米,而石墨膜摩擦74分钟后,磨痕宽度为1.25毫米。

②稳定摩擦区内的摩擦系数值:

表3 几种粘结膜的平均磨损率
(微米/分)

操作条件		石墨膜	CSb—B	MoS_2 膜	MSb—B	MC—D
负荷 (牛顿)	速度 (转/分)					
245	500	0.019	0.028	0.001		
980	500			0.008	0.004	
1470	500					0.005

表 4

几种粘结膜在稳定摩擦区内的摩擦系数

操 作 条 件		石 墨 膜	CSb—B	MoS ₂ 膜	MSb—B膜	Mc—D膜
负荷(牛顿)	速度(转/分)					
245	500	无稳定值	0.14~0.15	0.03~0.05	0.02~0.04	0.04~0.06
980	500	无稳定值	无稳定值	0.05	0.01~0.03	0.01~0.02
1470	500	无稳定值	无稳定值	无稳定值	无稳定值	0.03~0.05

表 4 中列出的摩擦系数值说明石墨膜无稳定摩擦区, 摩擦系数一直在 0.12~0.18 之间上下波动得十分厉害。但由于 SbSbS₄ 的添加, 使摩擦系数在 0.14~0.15 的范围内趋于稳定(在 245 牛顿, 500 转/分)。SbSbS₄ 膜无寿命, 也无稳定摩擦值, 而含 25% (体积比) SbSbS₄ 的 MSb—B 膜, 摩擦系数低于 MoS₂ 膜。含 53% 体积比石墨的 MC—D, 摩擦系数虽在低负荷下略高于 MoS₂ 膜, 而在较高负荷下则低于 MoS₂ 膜。

摩擦过程的研究又一次说明了三种润滑性添加剂在提高耐磨性方面也有协同效应。

(2) 摩擦过程中磨痕的观察

用立体显微镜观察和记录了几种粘结膜在摩擦过程中试样上的磨痕, 结合膜厚变化曲线, 可以这样来描述粘结膜的摩擦过程:

(A) 对于 I 型摩擦曲线, 可分成三个阶段(图 13 为 MSb—B 在负荷为 980 牛顿和转速为 500 转/分下拍摄的一组磨痕照片)

(a) 跑合阶段: 粘结膜表面的粗糙不平的凸峰被迅速地剪切掉, 或发生塑性变形, 高峰被填补到低处。粘结膜成了黝黑光亮而有金属光泽的连续膜。见图 13a 和 b 环。

在块上, 摩擦接触区的进口一侧, 堆积着很多由块上剪切下来的磨屑, 这些磨屑在不断运转中被带进摩擦接触区。此时摩擦区内的转移膜厚而不均匀。见图 13a 和 b 块, 以及图 12a。

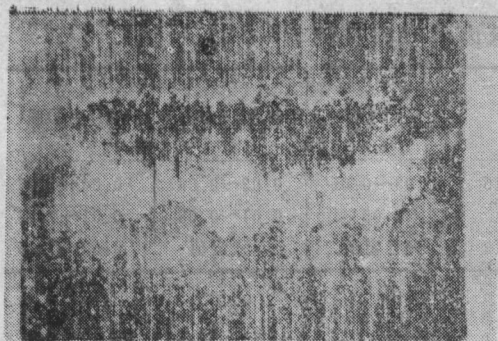
(b) 稳定摩擦阶段: 光亮黝黑的粘结膜表面与块上的转移膜之间的摩擦力低而稳定, 转移膜被剪切变薄而铺均匀, 此时转移膜以与粘结膜差不多相同的磨损率在变薄。见图 13c、d (环和块) 和图 12a。

在此阶段内, 粘结膜中出现气泡, 气泡在摩擦过程中逐渐变大, 以致有时破裂, 暴露出小点金属。如果这些暴露点的面积不大, 仍可被转移膜润滑而不致发生金属的直接接触, 粘结膜仍能起到润滑作用。见图 13b、c 和 d 环。

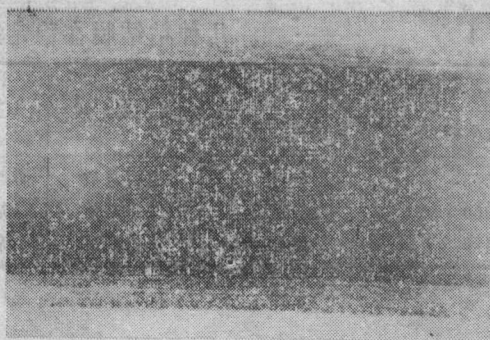
(c) 寿命终止阶段: 环上气泡越来越多地被磨破, 附近区域的膜及块上的转移膜不足以补充, 且被金属磨损而破裂。这时可能有较小面积的金属接触, 使摩擦系数发生波动。一旦气泡破裂从表面剥落的面积较大, 使转移膜被迅速磨损, 从而发生金属间的接触, 摩擦系数将迅速上升而超过 0.1, 则润滑失效(见图 13e 环、块)。

(B) II 型摩擦曲线与 I 型摩擦曲线类似, 但当个别气泡破裂时, 可能发生局部金属接触或咬粘, 而在克服这些咬粘时, 摩擦力出现高峰。当这些金属接触被剪断时摩擦力下降, 但为时不长将出现更多的金属接触, 以致摩擦系数超过 0.1 而润滑失效。

(C) III 型摩擦曲线的摩擦过程不同于上述两种类型, 当跑合后粘结膜表面仍光亮黝黑时, 由于局部点上的金属接触而发生严重的丝状咬伤, 以致失效(见图 14)。



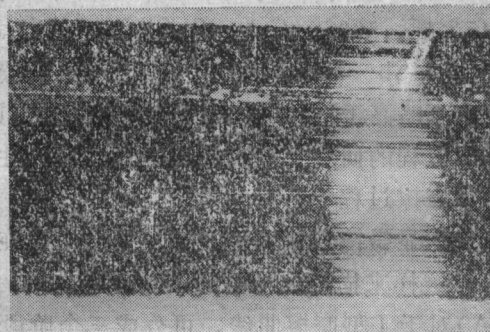
a 块



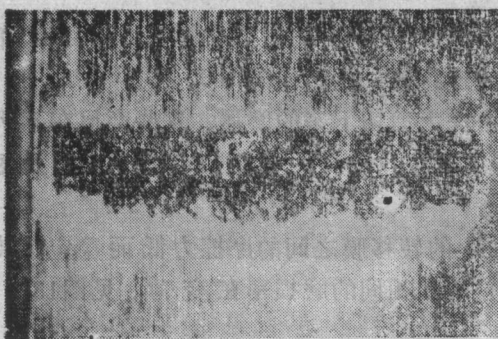
a 环



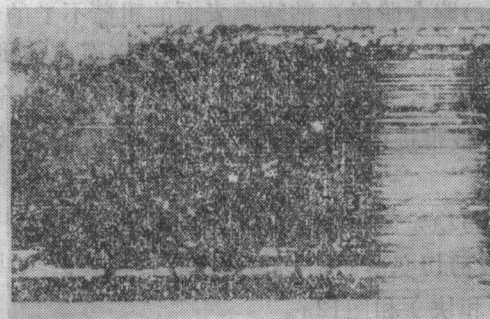
b 块



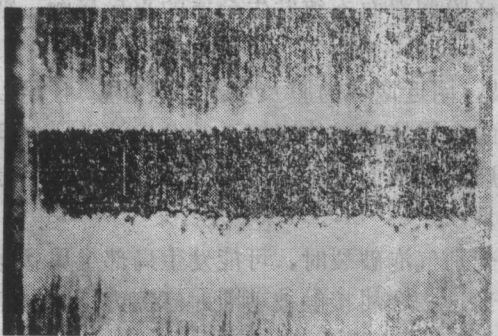
b 环



c 块



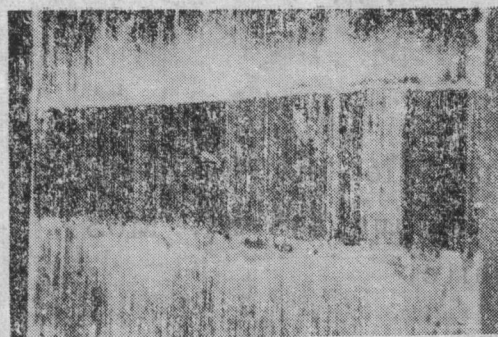
c 环



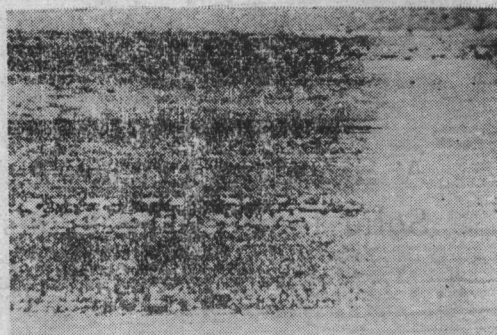
d 块



d 环

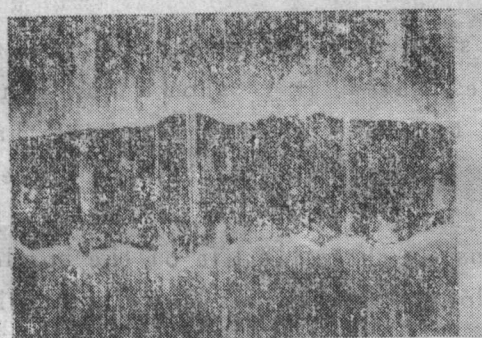


e 块

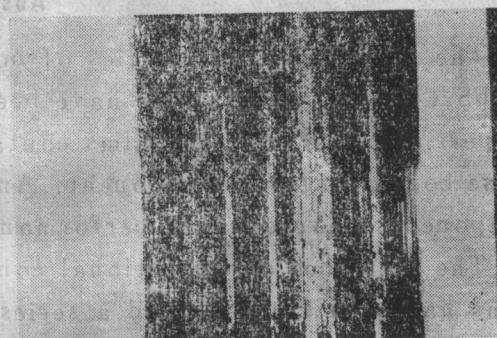


e 环

图13 MSb—B膜在980牛顿负荷和500转/分速度下运行下列时间后的磨痕照片
a. 3 分钟, b. 35 分钟, c. 91 分钟, d. 184 分钟, e. 432 分钟 (寿命终了)。



块



环

图14 MSb—B膜在980牛顿负荷1750转/分转速下运行12分钟的磨痕照片

——未完、下期续——

A Study on Tribological Properties of The Bonded Solid Lubricating Films Containing SbSbS_4 , MoS_2 and Graphite

Xu Jinfen*

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences)

Abstract

The tribological properties of bonded solid lubricating films containing SbSbS_4 , MoS_2 and graphite have been investigated. It is shown that the properties of the bonded films containing two components are better than those containing one component. And the bonded film containing three components have optimal performance.

The influence of operational conditions on the wear life of the bonded films has been studied, and a series of load-speed curves for fixed film life values have been obtained.

The variation of the thickness of bonded film and transfer films and the formation of blister in friction process have been measured and observed. The failure mechanism of bonded films and the synergistic effects between lubricants are also discussed.

A trial mathematical function of the dependence of the wear life on load and speed has been made.

*Direction under Prof. W. J. Bartz and cooperation with Dr. R. Holmski worked in Esslingen, F. R. Germany.