制造技术研究

航空航天用热固性二硫化钼干膜润滑剂的研制

田艳丽
（航宇救生装备有限公司，襄阳 441003）

摘要：采用酸酐、601 和 618 混合环氧树脂、胶体二硫化钼及特殊溶剂和添加剂等制备成的热固性二硫化钼干膜润滑剂，涂层经 200℃、固化 2h 后形成了润滑减摩层。结果表明，其膜层不仅附着力、防腐性、耐高低温性及耐液体介质性好，而且在热真空环境下工作性能稳定、摩擦系数低、耐磨寿命长。

关键词：二硫化钼；干膜润滑剂；膜层性能

Preparation of Thermosetting MoS_2 Dry Film Lubricant for Aviation and Aerospace Use

Tian Yanli
（Aerospace Life-Support Industries Co., Ltd., Xiangyang 441003）

Abstract: Thermosetting MoS_2 dry film lubricant was obtained by the use of anhydride, 601 and 618 epoxy resin, colloidal MoS_2 and special solvent and additives. The lubricant was cured to form coating in 2h at 200℃. The lubricant coating shows excellent adhesion, resistance to corrosion, high and low temperature, liquid medium. In thermal vacuum the coating also has the features of stable performance, low friction coefficient and long wear life.

Key words: MoS_2; dry film lubricant; coating performance

1 引言

近些年，我国航空、航天业发展良好，尤其是载人宇宙飞船的成功发射更是让我国的航天业挤入了世界前列，向世人展现了中国科技兴国战略方针的有效实施。航空、航天装置中有些机械活动部件的配合，不仅要求防腐性高、耐温度交变性好及耐磨寿命长，而且还要求在强大过载下和热真空环境下工作时，机械活动部件一致性较好、运动灵活及不易卡住咬死等。干膜润滑剂可在高温、高负荷、超低温、超高真空、强氧化还原、强辐射等特殊环境条件下有效地润滑机械部件[1~3]，特别是树脂粘结型干膜润滑剂由于强度高、寿命长、与底材附着力强等特点而成为航空、航天工业中广泛使用的一种润滑材料，本文研制出一种树脂粘结型热固性二硫化钼干膜润滑剂，满足了航空、航天等领域的机械活动部件的配合要求。

2 实验部分

2.1 设备、仪器及材料

2.1.1 实验材料

胶体二硫化钼（≥98%，上海胶体化工厂）；戊二酸酐（GA），邻苯二甲酸酐（PA），甲基六氢邻苯二甲酸酐（MHHPA），桐油酸酐（TOA）（工业级，上海昊化化工有限公司）；601、618 环氧树脂（工业级，洛阳华荣树脂工业有限公司）；二甲苯，丙酮（试剂级，天津红岩试剂厂）；乙二醇单乙醚（工业级，南京友康化工有限公司）。

作者简介：田艳丽（1978-），工程师，表面处理专业；研究方向：表面涂层技术。
收稿日期：2011-04-21

2.1.2 实验设备、仪器

喷枪（口径为0.5～1.2mm）；黏度计（涂-4）；烘箱（室温～300℃，温度均匀性±5℃）；精度不低于0.002 mm的千分尺（或涂层测厚仪）；美国Falex试验机和V形块摩擦磨损试验机（产品型号：F1500）；MRH高速环块摩擦磨损试验机（国产MRH-3型）。

2.2 干膜润滑剂的制备及性能研究

粘接型固体干膜润滑剂主要由固体润滑剂材料、粘接剂、溶剂和其他添加剂组成。

2.2.1 固化剂的选择

环氧树脂固化剂的种类繁多，有胺类、酸酐类及酚醛类等。固化温度和形成的膜的耐热性有很大差异，一般固化温度高的固化剂可以得到耐热性优良的环氧树脂固化物。在众多的固化剂中，酸酐的固化温度相对较高，因此，选用了酸酐这类固化温度较高而固化物的耐温、耐化学品等性能优良的材料作为干膜润滑剂的固化剂。固态酸酐在溶剂中有一定的溶解度，但不能完全溶解在溶剂中，而在与树脂进行配合时，需以液态形式使用，溶解度小不利于配制及施工使用[4]。我们选用了几种较常用的酸酐，首先进行了酸酐溶解性能的研究，结果见表1。

表1 酸酐的溶解性能

	酸酐量/g	溶剂量/ml	溶解状态
GA（固态）	15	25	未全溶
PA（固态）	10	25	未全溶
MHHPA（液态）	50	25	全溶
TOA（液态）	50	25	全溶

2.2.2 树脂的选择

粘接剂的种类繁多，但环氧树脂优良的特性如固化方便、收缩性低，固化后的环氧树脂体系具有优良的力学性能、化学稳定性、尺寸稳定性、耐霉菌性，特别是粘附力强（环氧树脂分子链中固有的极性羟基和醚键的存在，使其对各种物质具有很高的粘附力。环氧树脂固化时的收缩性低，产生的内应力小，这也有助于提高粘附强度）等优点[5~7]，本文重点考察了低分子量的601、618环氧树脂的固化性能。

2.2.2.1 601树脂的固化

将601树脂预先溶解在1号溶剂中，形成20%的均匀树脂溶液，601树脂分别与MHHPA和TOA进行固化反应时，由于601树脂的环氧值较低，反应活性相对也低，因此无论是150℃下固化14h还是180℃下固化7h，601树脂都不能完全固化。

2.2.2.2 618树脂的固化

将618树脂溶解在1号溶剂中，形成20%的树脂溶液，618树脂与选定的MHHPA在180℃下，经过2 h就可以固化。而618树脂与TOA在150℃下反应9 h和180℃下反应2h都不能完全固化。

2.2.2.3 混合树脂的固化

618树脂是一种液体环氧树脂，其环氧值高，充分固化后交联密度大，在涂层中形成的膜韧性差，故在配方中不宜单独使用[8]。为了使所研制的润滑涂层具有优良的附着力和柔韧性，我们采用了混合树脂的方式进行了研究，其结果见表2。

表2 混合树脂的固化性能

	固化温度/℃	固化时间/h	固化结果
601∶618=1∶1	150	10	未固化
	180	8	固化
	200	4	固化
601∶618=1∶2	150	10	未固化
	180	8	固化
	200	4	固化
601∶618=1∶3	150	10	未固化
	180	10	固化
	200	4	固化
601∶618=2∶1	150	10	未固化
	180	8	固化
	200	4	固化
601∶618=3∶1	150	10	未固化
	180	8	固化
	200	2	固化

表2的结果表明，在601树脂中引入618树脂时，所选定的体系在180℃和200℃下，在不同时间内均能进行固化反应。特别是601与618树脂的比例为3∶1时，200℃的固化时间只需2h。通过上述树脂与酸酐的固化性能的研究结果，确定树脂体系由601、618树脂和MHHPA组成。

2.2.3 固体润滑剂材料的选择

2.2.3.1 二硫化钼的选择

在润滑涂层的研究中，能够用于改善涂层润滑性能的固体润滑剂材料种类很多，较为常用的有二硫化钼、石墨、氟树脂及某些金属粉等[9]， 二硫化钼与其它固体润滑剂相比有许多独特的性能，包括：为特殊的层状结构，其晶体为六方晶系，其晶层能够在彼此间相互滑动，即使在重压下也是如此，因而是一种很

有效的润滑剂；因为它是地热作用形成的，具有承受热压的化学稳定性；不溶于水，对许多化学品具有惰性，在大多数溶剂中具有稳定性，不易受酸、碱的侵蚀，并在真空下会完成其润滑作用，而石墨则不能；与金属的亲和力强。因此在研究中，选用了胶体二硫化钼作为固体润滑剂材料。

2.2.3.2　润滑性能研究

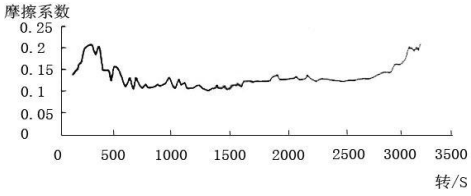

图 1　98N 载荷下涂层的润滑性能曲线

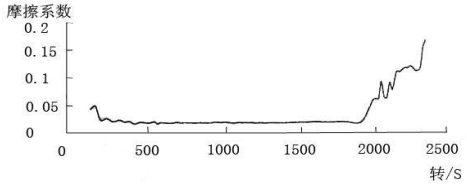

图 2　490N 载荷下涂层的润滑性能曲线

选用了国产MRH-3型高速环块磨损试验机进行。试验是通过测定在某一载荷下，一个静止的喷涂有试验用润滑涂层的试验块与一个以一定速度旋转的试验环进行相对运动时所产生的摩擦力的大小，判断涂层的润滑性能的好坏。摩擦系数是反映润滑材料的润滑性能的一个基本数据，它与摩擦力成正比，与试验载荷成反比[10, 11]。在润滑性能研究中，树脂与二硫化钼的比例为 1∶2，采用了在 98N 和 490N 的试验载荷下，固定试验环的旋转速度来测定涂层的摩擦系数的方法，其结果见图 1 和图 2。

由图 1 的曲线可以看出，当载荷为 98N 时，润滑涂层摩擦系数在 0.15 左右，在试验进行到 3000s 时，摩擦系数才突然增加。图 2 的曲线显示，当试验载荷增加到 490N 后，润滑涂层摩擦系数在 0.05 以下，约在 2000s 时，摩擦系数才开始上升为 0.1 以上。

2.2.4　溶剂的选择

溶剂的作用是溶解环氧树脂，使树脂、固化剂及固体润滑填料形成一体，并达到使用的粘度。环氧树脂可以溶解在一些有机溶剂中，随着树脂分子量的增加，他们的溶解性降低。酮类、酯类、醚醇类及氯化烃类都是环氧树脂的良溶剂，芳烃和醇类不是环氧树脂的良溶剂，但是当两者混合后，亦可作中分子量树脂的溶剂。

601 树脂在芳烃和醇的混合溶剂中溶解性能良好。在研究之初，润滑剂使用的溶剂选用了二甲苯、丙酮与乙二醇单乙醚的混合溶剂，它可以完全溶解选定的树脂及固化剂，形成均匀的树脂及固化剂的溶剂。但此溶剂体系在给定的固化条件下，不能形成树脂的固体膜。分析其不固化的原因，系混合溶剂中的醇类溶剂的分子中含有活泼氢原子，活泼氢原子在酸酐与树脂的交联反应中起催化作用，当含活泼氢原子的醇类化合物含量较多时，在合适的反应温度下，醇类分子首先与酸酐分子发生酯化反应，从而消耗大量的酸酐固化剂，使树脂与固化剂之间的反应没有足够的固化剂，这样就出现了树脂不能完全固化的现象[12, 13]。根据这种情况，另外配制了一种不含乙二醇单乙醚的二甲苯与丙酮的混合溶剂（1 号溶剂）和一种含少量乙二醇单乙醚的二甲苯与丙酮的混合溶剂（2 号溶剂），并进行了试验研究[14]，其结果见表 3。

表 3　不同混合溶剂对润滑涂层的性能影响

性能	1 号溶剂	2 号溶剂
涂层外观	均匀，无光灰色涂层	均匀，无光灰色涂层
附着力（级）	0	0
耐温性-60℃ 2h　+250℃ 2h	附着力 0 级	附着力 0 级
耐液体介质 24℃，24h 3 号喷气燃料　10 号航空液压油 HP-8A 航空润滑油　航空洗涤汽油	附着力 0 级	附着力 0 级

从表 3 可看出，1 号和 2 号溶剂分别形成的涂层性能均能达到性能要求，但在喷涂过程中，1 号溶剂的挥发速度快，不利于施工。从涂层性能及施工性能两方面考虑，我们选定 2 号溶剂。

2.3　试验结果

2.3.1　涂层制备

由 601 和 618 混合树脂、MHHPA、胶体二硫化钼和特殊添加剂制成的热固性二硫化钼干膜润滑剂

经过乙二醇单乙醚、二甲苯与丙酮三者的混合溶剂稀释到喷涂黏度。

除耐磨寿命、摩擦系数和承载能力按 ASTM D2625 的标准和要求制作试块在 FaLex 试验机上进行外，其余各项性能的测定均在尺寸不小于 100mm×50 mm，厚度为 1～3 mm 的试片上进行。试片材料为铝合金 2A12（按 HB/Z 5076 进行阳极化处理并封闭）和不锈钢 1Cr18Ni9Ti（吹沙后按 HB/Z 83 进行钝化），经上述表面处理的未受污染的试片在 72 小时内涂上干膜润滑剂。

喷涂参数如下：环境温度不低于 15℃，相对湿度不大于 80%；喷涂黏度 15～25S；喷涂压力为 0.1～0.2MPa；喷嘴与试样喷枪角度为 70°～90°，与试样距离为 15～25cm；喷涂厚度为 10～15μm。将喷涂后外观合格的试样在室温下放置 1～2h 后移入烘箱内。不锈钢试片在 1h 左右升温至 200℃，并在（200±5）℃下保持 2h。铝合金试片在 1h 左右升温至 150℃，并在（150±5）℃下保持 4h。然后，随炉自然冷却至室温。

2.3.2 综合性能

按上述要求制备的涂层具体试验项目和结果见表 4。

表 4 热固性二硫化钼干膜润滑剂涂层试验项目和结果

序号	试验项目	技术指标	试验方法和标准	试验结果
1	膜层外观	润滑膜均匀、平整、无粗糙颗粒、无流痕、无裂纹、无划痕、无针孔、无气泡等表面缺陷	HB7056.1—2004	合格
2	厚度	10～15μm	HB7056.2—2004	11μm、12μm、11μm、12μm、13μm、12μm
3	附着力	膜层不应露出金属基体，允许胶带上粘有黑粉	HB7056.3—2004	合格
4	腐蚀性 50℃，RH95%，500h	表面无水滴，也无变色、无点蚀、无白色沉积物等腐蚀现象	HB7056.5—2004	合格
5	耐热性 260℃，3h	干膜不起泡、不剥落和产生裂纹，附着力符合要求	HB6688—1992	膜层未起泡、未剥落和产生裂纹，附着力合格
6	耐低温性-55℃，3h	膜层未起泡、未剥落和产生裂纹，附着力合格	HB6688—1992	合格
7	耐液体介质 24℃，24h	干膜不软化、起泡和剥落，附着力符合要求	HB7056.4—2004 3 号喷气燃料 10 号航空液压油 HP-8A 航空润滑油 航空洗涤汽油	合格
8	摩擦系数	≤0.15	ASTM D2625	0.05
9	耐磨寿命（4450N）	≥140min	HB6688—1992	200min
10	承载能力	≥8000N		8500N
11	膜层贮存	膜层在敞开环境下储存半年不失效	膜层在室温、干燥、封闭条件下，贮存 4 年后，按上述方法检测外观、附着力和摩擦系数	外观、附着力均符合要求，摩擦系数为 0.05
12	热真空试验	大气压力≤1.3×10^{-3}Pa；温度-15～+50℃范围内，最高和最低温度处保温≥12h 后不失效	大气压力≤1.3×10^{-3}Pa；温度-40～+50℃范围内，最高和最低温度处保温≥12h 后，按上述方法检测外观、附着力和摩擦系数	外观、附着力均符合要求，摩擦系数为 0.05

3 结束语

采用酸酐、601 和 618 混合环氧树脂、胶体二硫化钼及特殊溶剂和添加剂等制成的热固性二硫化钼干膜润滑剂，附着力良好，具有较好耐高低温性、耐温度交变性、耐液体介质性，摩擦系数低，耐磨寿命长。在真空中-40～+50 ℃温度范围内，膜层性能也未发生变化，完全满足航空、航天装置等配合部位尤其是高应力滑动摩擦零件的技术要求。它既适用于工件大批量生产，也适用于单件小批量生产，操作方便，成本低，易于维护，是一种综合性能优良的润滑减摩涂层。

参考文献

1 Meiler M, Pfestorf M, Geiger M, et al. The use of dry film lubricants in aluminum sheet metal forming. Wear, 2003, 255：1455～1462

2 卢建红，王彦岭，王静，等. 用于钛合金防微动磨损的干膜润滑剂性能研究[J]. 航空制造技术，2009，6：90～92

3 Kenara J A, Felker F C, Biresaw G, et al. Properties of dry film lubricants

（下转第10页）