[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
F16C 33/20
C08K 3/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96195359.4

[45]授权公告日 2002 年 2 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1079920C

[22]申请日 1996.6.25 [24]颁证日 2002.2.27
[21]申请号 96195359.4
[30]优先权
[32]1995.7.8 [33]DE [31]19524968.2
[86]国际申请 PCT/DE96/01154 1996.6.25
[87]国际公布 WO97/03299 德 1997.1.30
[85]进入国家阶段日期 1998.1.8
[73]专利权人 联合莫古尔威斯巴登两合公司
地址 联邦德国威斯巴登
[72]发明人 A·艾德姆
[56]参考文献

DE1132710	1963.12. 2	C10M131/04
JP58138747	1983. 8.17	C08L27/12
US3879301	1975. 4.22	C10M7/40
审查员 冯 涛

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 滑动轴承材料

[57]摘要

一种滑动轴承材料，它含有一种基质材料和至少一种含氟热塑性材 料和填充物质，其特征在于，滑动材料含有 5—48%（体积）氮化硼和 2—45%（体积）至少一种有层状结构的金属化合物作为填充物质，含 氟热塑性塑料的比例占 50—85%（体积）。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种滑动轴承材料，它含有一个多孔的青铜层，该青铜层中嵌了一种滑动材料，其特征在于，

—滑动材料由至少一种含氟热塑性材料和填充物质构成，

—含氟热塑性材料的比例占 50－85 体积％，

—含氟热塑性材料为 PTFE 或由 PTFE 加上一种或多种选自 ETFE、PCTFE、ECTFE、PVDF 或 FEP 的含氟热塑性塑料构成，

—填充物质由以下物质组成，基于滑动材料计：

—5－48 体积％氮化硼，它以六方变形型态存在，和

—2－45 体积％至少一种有层状结构的金属化合物，它选自 MoS_2、硫化钨、硫化钛或碘化钛，

—任选地至多 40 体积％氮化硼/金属化合物填充物质组合物被其它填充物替代。

2.根据权利要求 1 的滑动轴承材料，其特征在于，氮化硼的比例占 6.25-32 体积％，而金属化合物的比例占 5－30 体积％。

3. 根据权利要求 2 的滑动轴承材料，其特征在于，填充物质的粒度小于 40 微米。

4. 根据权利要求 3 的滑动轴承材料，其特征在于，填充物质的粒度小于 20 微米。

5. 根据权利要求 1－4 中任一项的滑动轴承材料，其特征在于，所说其它填充物质为选自硬质物质如 Si3N4 或碳化硼、颜料如焦炭、纤维材料如石墨短纤维或聚芳基酰胺纤维、固体润滑剂如石墨、热固性塑料或高温热塑性塑料如 PAI 或 PI 中的一种或多种物质。

说　　明　　书

滑动轴承材料及其应用

本发明涉及一种滑动轴承材料，它含有一种基质材料和一种至少有一种含氟热塑性塑料和填充物质的滑动材料。本发明还涉及这样的滑动轴承材料的应用。

有塑料基贴面的轴承材料称为单层的、双层的或三层的复合材料：全塑料轴承；有金属外衬和直接涂覆或粘附的塑料的轴承；有内部金属丝网的其他轴承；以及有衬里金属、烧结的多孔金属层和在孔上和孔中形成的覆盖层的三层轴承。所有这些轴承通常用于不可能或不希望使用润滑剂的场合。由于这一原因，操作中它们必需自己提供这些润滑材料。

多层材料与全塑料材料不同：例如在负荷下冷流动的倾向可忽略；热 传导性好得多，与此相关的是有显著高的可能的 PV 值。但是，在某些情况下，如从价格角度看，全塑料材料也可能是有利的。

在三层材料中，又可进一步区分基于含氟热塑性塑料如 PTFE 、PFA、FEP等的贴面的三层材料以及基于其他塑料如PEEK的贴面的三层材料。后两类在其操作方式上不同：在 PTFE 基材料的情况下，青铜中间层是贴面的“有效”承载组件，并起如填充物质那样的作用，而其他塑料材料仅作为锚定的手段。如果对金属衬有足够的亲合性，它们可生成真正的两层材料，但也可借助粘合剂涂覆。在有效贴面上，热固性塑料或热塑性塑料材料起青铜的支承作用。此外，由粘附到金属上的填充的含氟热塑性塑料薄膜形成的轴承材料或具有加入到塑料中的金属网的其他轴承材料也是已知的，它们同样可粘附到金属衬上。

就普遍应用性和生产难易来说，最有利的材料是基于含氟热塑性塑料如 PTFE 的三层材料，它也有最高的效能和耐温性。在生产过程中，用塑料分散液来生产均匀的 PTFE/填充物质浆糊，然后通过烧结 PTFE 、随后将它辊压到衬材料上的步骤来制备最后的复合材料。

对于这样的材料，最常用的填充物质为铅和二硫化钼，它些材料实际上有同等的性能水平。这些填充物质也在润滑剂存在下使用。

在许多情况下，希望能使用不需维护、节省空间的有PTFE贴面的滑动轴承来解决结构问题。但是，在PV值为2兆帕·米/秒下，负荷上限在平均负荷和速度范围（0.5-100兆帕和0.02-2米/秒）内，负荷上限可限制这些滑动轴承的应用。

由DE 4106001 A1已知，有良好性能的滑动轴承材料也可用PbO作为填充物质来制备，但有不断增加的斑点如铅粘附到使用的材料上，它有可能损害健康。此外，对于最适合于不应用润滑剂的材料不适用于例如作为减震器活塞杆的导槽衬套，因为在这些条件下，它们没有必要的磨损和耐气蚀性，要不就是它们的摩擦系数太高，不能令人满意。

仅由PTFE和二硫化钼组成的贴面的轴承材料早就知道，且属于目前一些最常用的无润滑剂的轴承材料。已知氮化硼是一种固体润滑剂，它也反复指定为PTFE的潜在填充物质，润滑性的性能仅在800℃以上才变得有效。

例如，二硫化钼和氮化硼已在DE－PS 11 32710中作为固体润滑剂的例子提到。但是，未提到二硫化钼和氮化硼同时在PTFF中使用。

本发明的目的是，提供一种填充物质组合物，它扩大了上述含热塑性塑料的塑料轴承材料的优点，而又不使用铅或含铅化合物。

这一问题这样被解决：提供一种滑动轴承材料，它含有一个多孔的青铜层，该青铜层中嵌入了一种滑动材料，其中滑动材料由至少一种含氟热塑性材料和填充物质构成，使滑动材料含有5－48%（体积）氮化硼和2－45%（体积）至少一种有层状结构的金属化合物作为填充物质，含氟热塑性塑料的比例占50－85%（体积）。体积百分数按滑动材料计，不包括基质材料。

已表明，通过使用氮化硼，其中优选氮化硼呈六方变形形态，以及至少一种有层状结构的金属化合物的填充物质组合物，塑料轴承材料的性质可显著改进，其性质超过仅含有些填充材料中一种的轴承材料。特别是，这些性质包括承载性、耐磨损性和耐气蚀性。

金属化合物的层状结构应理解为晶体晶格的各向异性，以致某些晶格面彼此的替代在施加外力时通过原子组成部分的弱相互作用变得更容易。可能的金属化合物例如是二硫化钼和/或硫化钨和/或硫化钛和/或碘化钛。

含氟热塑性塑料优选为PTFE.或PTFE外加选自ETFE、

PCTFE、ECTFF、PVDE或FEP中的一种或多种含氟热塑性塑料。

当基材为青铜骨架、而滑动材料嵌入骨架中时，或者当基材是热塑性塑料、而滑动材料以细分散形式混合在其中时，有利的性能是特别明显的；按滑动轴承材料的总量计，塑料基材的比例占60－95％（体积）、优选70－90％（体积）。

塑料基材优选含PPS、PA、PVDF、PSU、PES、PEI、PEEK、PAI或PI。

在PTFE/烧结的青铜基滑动轴承材料中，性能得到如此大的改进，以致在无润滑剂的条件下，PV值可在平均负荷和速度范围内达到至多5兆帕·米/秒。同时，这些材料有高的耐气蚀性和可与先有技术油润滑可比的摩擦系数。既使使用有不同塑料基材如PPS、PA、PVDF、PSU、PES、PEI、PEEK、PAI或PI的含氟热塑性塑料的材料，本发明的填充物质组合物与有单一组分填充的变通方案相比，可在耐磨损性方面有显著的改进。

氮化硼的比例优选为6.25-32%（体积），而金属化合物的比例优选为5－30％（体积）。这些填充物质的粒度优选为40微米以下、特别是20微米以下。

本发明以外的比例不能得到超过PTFE和氮化硼或PTFE和MoS_2组合的任何明显的改进。但是，有可能由上述组合物开始，用其他组分替代至多40％（体积）氮化硼/金属硫化物填充物质组合物，但优选不大于20％（体积），其他组分例如为热固性材料或高温热塑性材料，如聚酰亚胺或聚酰胺亚酰胺；其他的固体润滑剂如石墨、颜料如焦炭；和纤维材料如石墨短纤维或聚芳基酰胺纤维，或者硬质物质如碳化硼或氮化硅。

本发明的滑动材料可与热塑性塑料的基质材料一起用作全塑料滑动元件。但是，滑动轴承材料也可用作多层材料的贴面，它有可能直接涂覆到金属衬上作为贴面。含有烧结的青铜基质的贴面的多层材料这样来制作，以致用这样的方法将0.05－0.5毫米的青铜层烧结到衬金属上，如钢或铜或铝合金上，它含有20－45％孔体积，而青铜组合物本身含有5－15％锡和任选至多15％铅。然后用这样一种方法，经辊压将滑

动材料混合物涂覆到多孔基质上，以致孔完全被填满，视应用而定，得到 0 - 50 微米厚的贴面层。然后将该材料在炉中进行热处理，在热处理过程中得到的 PTFE 在 380 ℃下烧结 3 分钟，包括辊压步骤，得到最终的复合材料和所需的最后尺寸。

下面借助附图和表更详细地说明示例性实施方案。在附图中:

图 1 说明磨损率与填充物质中氮化硼含量的关系，和

图 2 - 4 为表中汇集的试验结果的图示。

如下面实施例 1 所述，滑动材料混合物可用 PTFE 分散液来制备:用这样一种方法将填充物质加到 PTFE 分散液中，以致当随后凝结时，得到均匀的分散液。然后得到浆糊状组合物，它有随后涂覆过程所需的各种性质。

实施例 1

将 12 升水、25 克硫酸月桂酯钠、3 公斤氮化硼、15.9 公斤硫化钼和 34 公斤 35 % PTFE 分散液剧烈搅拌 20 分钟。然后加入 100 克 20 % 硝酸铝溶液。完全凝结后，将 1 升甲苯搅拌到混合物中，然后除去排出的流体。

在表 1 - 4 中所引的其他实施例都可用这一方法由 PTFE/青铜基质贴面的三层体系来生产。所以，下面仅提及塑料混合物的组合物。

对于用所述的方法生产的材料，在摩擦系数和耐磨损性方面，本发明的组合物明显优于基于 PTFE/MoS_2 或 PTFE/pb 的标准材料。

为了考察各种性质如耐磨损性和摩擦系数，PTFE、氮化硼和二硫化钼的组成在宽的范围内变化，生产上述三层材料的样品，它有 1.25 毫米钢层、0.23 毫米青铜层和 0.02 毫米塑料贴面层。在圆周速度为 0.52 米/秒和负荷为 17.5 兆帕下，用 0.78 厘米 ^{2} 样和针/辊式摩擦计测量这些样品的磨损率，并与标准材料比较。所用的标准材料为有 80 %（体积）PTFE 和 20 %（体积）MoS_2 塑料层的上述类型的复合材料。

图 1 说明磨损率与填充物质中的氮化硼含量的关系，总的填充物质量保持在 30 %（体积）不变。可清楚地看出，在本发明的试验范围内，有一明显的最低磨损点，它说明本发明的组合物例如比仅含有二硫化钼的组合物大约好 4 倍。

为了弄清本发明可得到的改进，另外测试了列入表 1 的材料组合物以及用针/辊式试验得到的摩擦系数和磨损率。图 2 用图示比较了结果，它表明，在每种情况下填充物质组合物都优于两组分中仅一种的情况。

从表 2 和图 3 所列的和实施例组合物 7 - 11 得到的结果可以看出，本发明的材料也可与其他组分组合，而不损失它的有利性质。还可以看出，通过这样的添加可得到进一步的改进。

此外，测试了硫化钨的效率。由针/辊式试验组得到的相应结果列入表 3。显然，为了达到本发明的效果，在结构上类似二硫化钼的其他材料也可能是适用的。

由实施例组合物 1 和 3 制成直径 22 毫米衬套，并在旋转试验操作中测试其承载限。在 0.075 米/秒速度下达到运转距离 13.5 公里时最高可能的负荷称为极限负荷。失效标准为温度突然上升；在随后的研究中，已证实与平均磨损深度为 90 微米的意义一样。当进行其它评价时，样品 3 的结果对应于 4.5 兆帕·米/秒的 PV 值。在图 4 中，结果与先有技术的结果进行了比较。

表 4 说明当用于减震器时，本发明的材料的性能与先有技术的相等。耐气蚀性和摩擦系数有可比的水平。该表是基于有极端气蚀应力水平的减震器测试计划而得的。在这里使用寿命的失效标准是滑动面完全地和部分地脱落。用有上述尺寸的衬套、在负荷为 1000 牛和滑动速度为 20 米/秒下对减震器活塞杆操作来测定摩擦系数。提供油滴润滑。

优选实施本发明的另一可能的方法包括，将本发明有 PTFE 的滑动材料混合物加到另外的聚合物热塑性基质中，如 PPS、PA、PVDF、PES、PSU、PEEK、PI、PA 或 PEI 中，然后用任何希望的方法加工该组合物，制成滑动元件，例如将它涂覆到有青铜中间层或没有青铜中间层的金属衬上，或制成全塑料另件。热塑性塑料的含量可在 60 - 95 %（体积）之间、优选 70 - 90 %（体积）之间变化。

将干共混物形式的本发明的含氟热塑性塑料/氮化硼/二硫化钼混合物分散在钢/青铜基质上，熔融并滚压在其上。但是，也可用熔体调制的

方法生产混合物。在这里对PES化合物的摩擦性的影响作为例子，但是许多其他的热塑性塑料也可用作基质。

表1

实施例号	组成，%（体积）	磨损率〔微米/小时〕	摩擦系数
0	PTFE 80， $MoS_2$20	120	0.20
1	PTFE55， BN 12.8, MoS_2 32.2	36	0.23
2	PTFE60， BN 20, MoS_2 20	35	0.23
3	PTFE65， BN 12.5, MoS_2 22.5	32	0.21
4	PTFE70， BN 15, MoS_2 15	39	0.23
5	PTFE75， BN 7.2, MoS_2 17.8	40	0.20

表2

实施例号	组成，%（体积）	磨损率〔微米/小时〕	摩擦系数
4(对比)	PTFE 70， BN15, $MoS_2$15	39	0.23
6	PTFE70， BN 13, MoS_2 13，焦炭 4	26	0.18
7	PTFE70， BN 13, MoS_2 13, $Si_3N_4$4	35	0.24
8	PTFE70， BN 13, MoS_2 13，纤维 4	28	0.21
9	PTFE70， BN 13, MoS_2 13 PI4	25	0.18

表 3

实施例号	组成，%（体积）	磨损率〔微米/小时〕	摩擦系数
4 对比	PTFE70， BN 15, MoS_2 15	39	0.23
10	PTFE70， BN 15, WS_2 15	36	0.22

表 4

实施例号	组成，%（体积）	磨损率〔微米/小时〕	摩擦系数
0(先有技术)	PTFE80， MoS_2 20	37	0.018
3	PTFE65， BN 12.5, MoS_2 22.5	40	0.020
5	PTFE75， BN 7.2, MoS_2 17.8	33	0.019

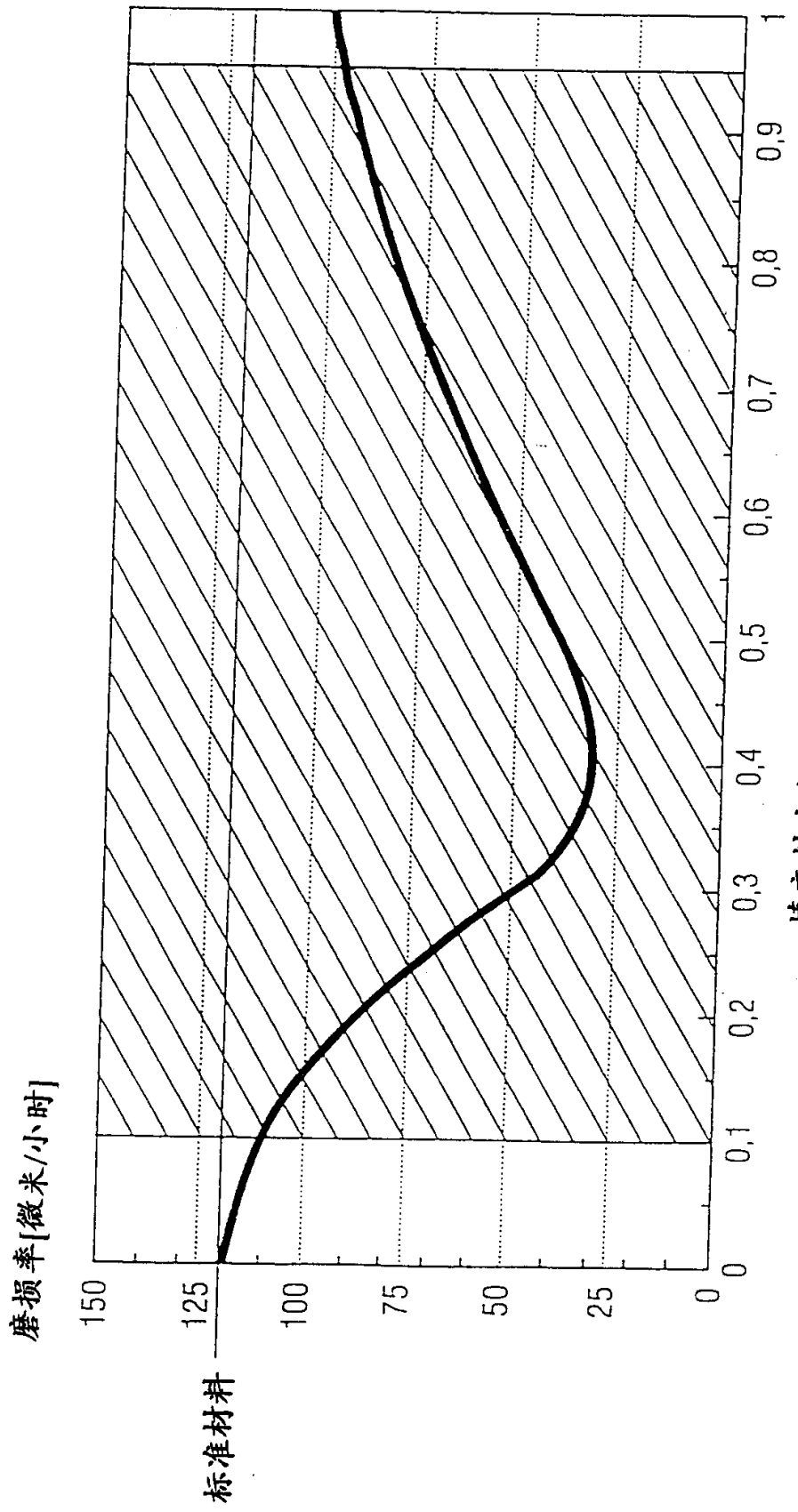
磨损率[微米/小时]
150
125
100
75
50
25
0
标准材料
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7
0,8
0,9
1
填充料中氮化硼的体积百分数

图 1

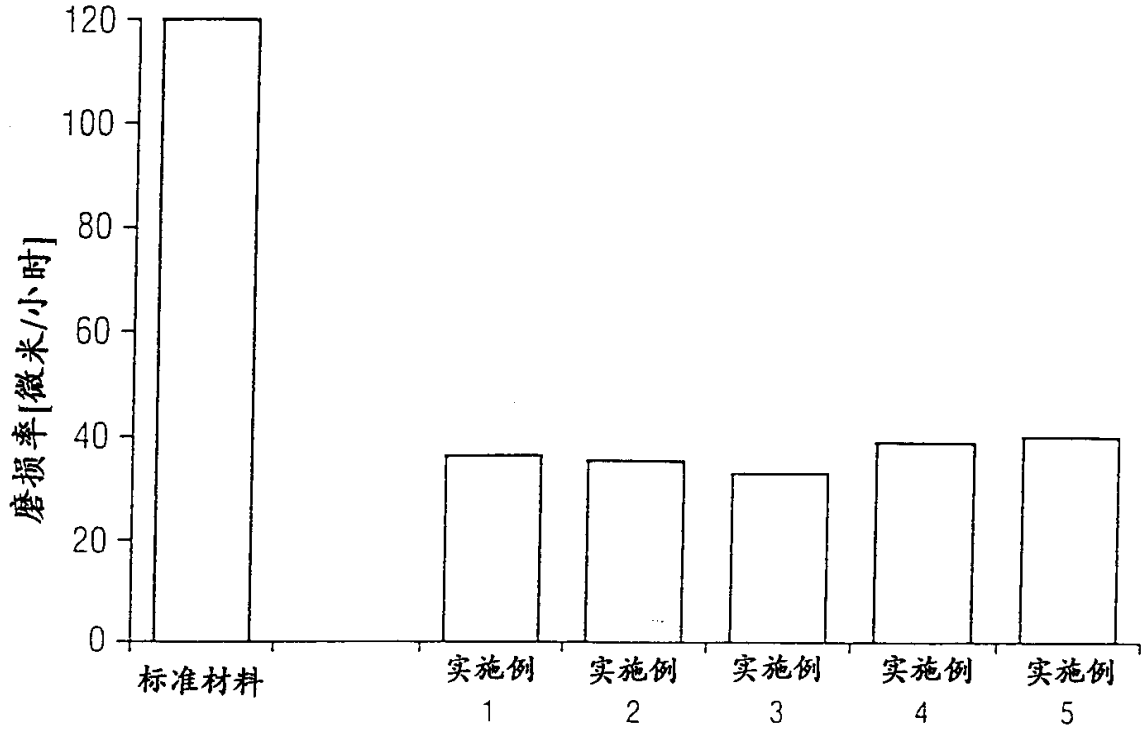
磨损率[微米/小时]
120
100
80
60
40
20
0
标准材料
实施例 1
实施例 2
实施例 3
实施例 4
实施例 5

图 2

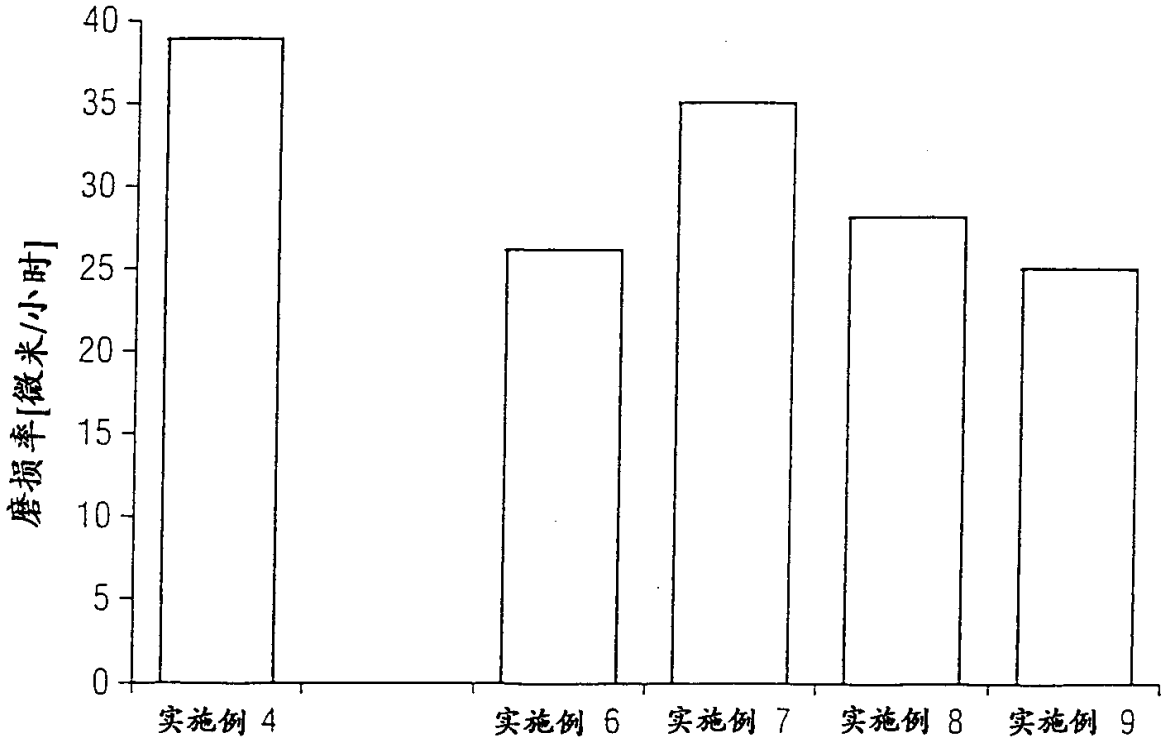
磨损率[微米/小时]
40
35
30
25
20
15
10
5
0
实施例 4
实施例 6
实施例 7
实施例 8
实施例 9

图 3

01.03.07

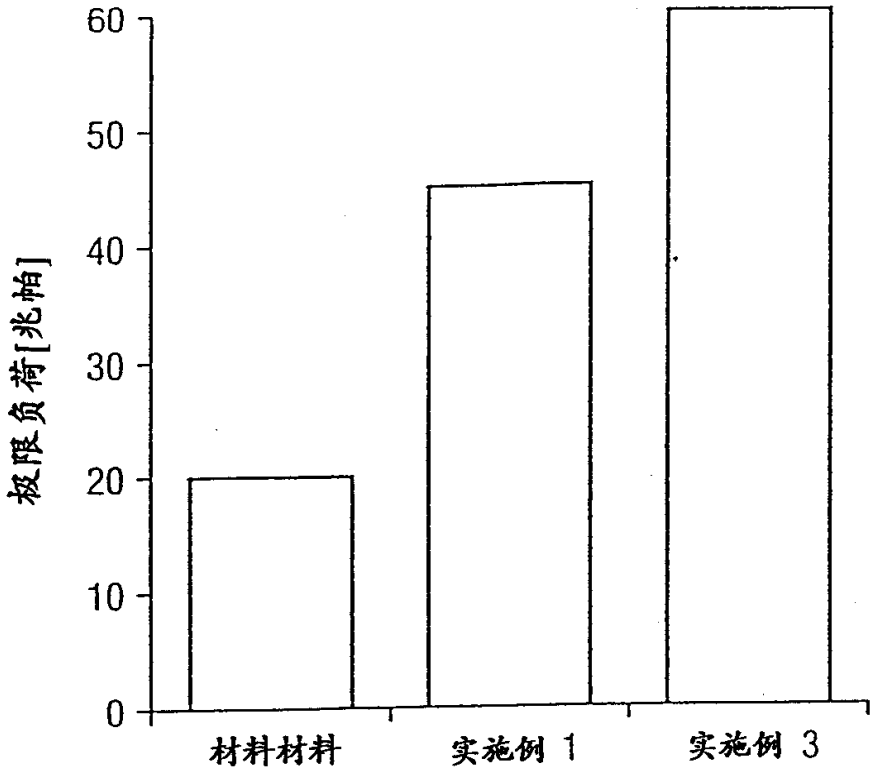

图 4