

文章编号: 1004-0609(2004)04-0528-06

新型 Ni_3Al / 石墨高温固体自润滑材料的制备及其性能^①

朱定一, 关翔锋, 陈丽娟, 汤 伟
(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350002)

摘 要: 采用熔炼法, 制备出新型 Ni_3Al / 石墨抗高温、耐腐蚀固体自润滑材料。结果表明: Al 不仅是强化合金基体的元素, 而且是一种使片状石墨转变为球状石墨的球化剂; 铝与氧结合成渣降低了氧在石墨表面的吸附。建立了界面能和过冷度对石墨生长形态影响的动力学模型; 分析表明, 石墨在洁净的液态金属中结晶, 由于 $(10\bar{1}0)$ 棱面与 (0001) 基面的温度回升速率的差异, 促使石墨球状生长。石墨经球化处理, 材料的冲击韧性得到提高; 将该材料与 GCr15 轴承钢及 45[#] 退火钢进行干摩擦磨损时, 摩擦因数分别为 0.36 和 0.40。

关键词: Ni_3Al / 石墨合金; 自润滑; 熔炼法; 球化

中图分类号: TF 125.9; TG 111.4

文献标识码: A

Preparation and properties of high-temperature self-lubricating Ni_3Al / graphite alloy

ZHU Ding-yi, GUAN Xiang-feng, CHEN Li-juan, TANG Wei

(School of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Abstract: A new high-temperature self-lubricating Ni_3Al / graphite alloy was produced by melting method. The results show that Al element is not only an element that strengthens the alloy matrix, but also a nodularizer that promotes the transition from flaky graphite to spheroidal graphite. The combination of Al and oxygen decreases the absorption of oxygen on graphite surface. A dynamic model about the influence of interfacial energy and undercooling on the growth morphology of graphite has been established. The analysis show that during the crystallization of graphite in clean liquid metal, the difference of temperature recovery rate between $(10\bar{1}0)$ prismatic plane and (0001) basal plane promotes the growth of spheroidal graphite. After the graphite being spheroidized, the impact toughness of the alloy was improved. Through dry friction and wear experiment against GCr15 bearing steel and 45[#] annealed steel, it was found that the friction coefficient of the alloy remains stably as 0.36 and 0.40, respectively.

Key words: Ni_3Al / graphite alloy; self-lubricating; melting method; spheroidization

镍基合金一直是作为燃汽轮机叶片、高温发动机、高温冶金、高温化工、高温锅炉等高温腐蚀环境中应用的重要材料。在镍基合金中加入组元铝后, 抗高温氧化和耐腐蚀性能进一步提高。20 世纪 80 年代以来, 以金属间化合物 Ni_3Al 为代表的新型高温材料倍受世界关注, 其优越的高温强度和抗高温氧化腐蚀性能被认为在未来新一代发动机及高温

化工和高温冶金等领域具有广阔的应用前景^[1]。这种材料的最高使用温度可达 $1\ 100\sim 1\ 200\ ^\circ\text{C}$ ^[1-3]。长期以来, 对金属间化合物 Ni_3Al 的研究主要集中在如何改善其韧性方面^[4-6], 目前在高技术领域 Ni_3Al 的应用已取得较大进展^[1-3]。有关 Ni_3Al 化合物与 WC 颗粒、陶瓷颗粒、高强度纤维通过粉末冶金法制备高温高耐磨复合材料的研究近来也有报

① 基金项目: 福建省自然科学基金(A0210008); 福建省教育厅科技发展项目(K02005)

收稿日期: 2003-10-21; 修订日期: 2003-12-31

作者简介: 朱定一(1958-), 男, 副教授, 博士。

通讯作者: 朱定一, 博士; 电话: 0591-7893540; E-mail: zdy7081@sohu.com

道^[7, 8]。

将石墨这种固体润滑剂通过熔炼法加入到 Ni_3Al 金属间化合物中, 对 Ni_3Al / 石墨合金中的石墨进行凝固过程中的球化处理, 可获得一种新型抗高温耐腐蚀的固体自润滑材料。本文作者对此进行了探索性研究, 对影响石墨生长形态的原因作了新的分析, 初步研究了该材料的性能。

1 实验

1.1 试验用原料

采用纯度为 99.8% 的电解镍、纯度为 98% 的工业纯铝、纯度为 99% 的石墨粉, 按 $\text{Ni} 13.8\% \text{ Al} 3.5\% \text{ C}$ (质量分数) 配制合金。

1.2 熔炼方法

采用真空中频感应熔炼, 中频炉的型号 ZG-25 型, 功率为 50 kW。加热熔炼坩埚用纯石墨坩埚, 先将称配好的石墨粉放置于熔炼坩埚的底部, 将镍块放置其上, 将铝块装在加料斗中, 待加入。炉内用机械泵抽取真空至 $1.25 \times 10^{-1} \text{ Pa}$, 然后充入氩气至 101.325 kPa 进行保护。先熔炼 Ni -石墨合金, 熔化温度高于 1 650 $^{\circ}\text{C}$, 到温后保温时间 5~8 min, 待 Ni -C 液态合金反应均匀后再将铝块由加料斗中倒入液态合金中, 经保温 2~12 min 后, 将熔化好的合金浇注到石墨铸型中, 铸型尺寸为 120 mm $\times$ 60 mm $\times$ 20 mm。

1.3 组织与性能分析

用 MM-6 宽视场显微镜分析凝固组织。在 MM-200 型环-块磨损试验机上做干滑动摩擦磨损试验, 试验块尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm, 对偶环为退火态 45[#] 钢 (HRC 28) 和 GCr15 轴承钢 (HRC 57), 尺寸为 d 50 mm $\times$ d 16 mm $\times$ 10 mm, 主轴转速为 400 r/min, 法向载荷 p 为 49 N。冲击韧性试样为标准试样, 尺寸为 55 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm。三点弯曲试样尺寸为 60 mm $\times$ 10 mm $\times$ 6 mm, 两端支点间距为 40 mm。

2 结果与讨论

2.1 凝固组织

图 1 所示是 Ni_3Al / 石墨合金的凝固组织形貌, 其中图 1(a) 所示是铝加入液态金属经过 3.5 min 熔炼后浇铸所获得的组织, 石墨呈细片状组织形貌,

基体为 Ni_3Al 金属间化合物; 图 1(b) 所示也是 Ni_3Al / 石墨合金的组织形貌, 铝加入液态金属经过 8 min 熔炼后浇铸, 石墨呈球状组织。试验结果表明, 采用熔炼法可以制备组织均匀的 Ni_3Al / 石墨两相合金, 其中组元铝不仅是强化合金基体的元素, 而且是一种球化剂。这种球化作用与熔炼工艺密切相关, 表 1 所列是本试验熔炼工艺对石墨生长形态的影响。从表 1 可以看到, 加入铝后, 熔炼时间长时或者液态金属出现轻微沸腾时均可获得球状石墨。与铸铁的球化处理工艺比较, Ni_3Al / 石墨合金的球化处理工艺减少了在二次浇包中球化处理的步骤, 因而为工业化生产提供了便利。

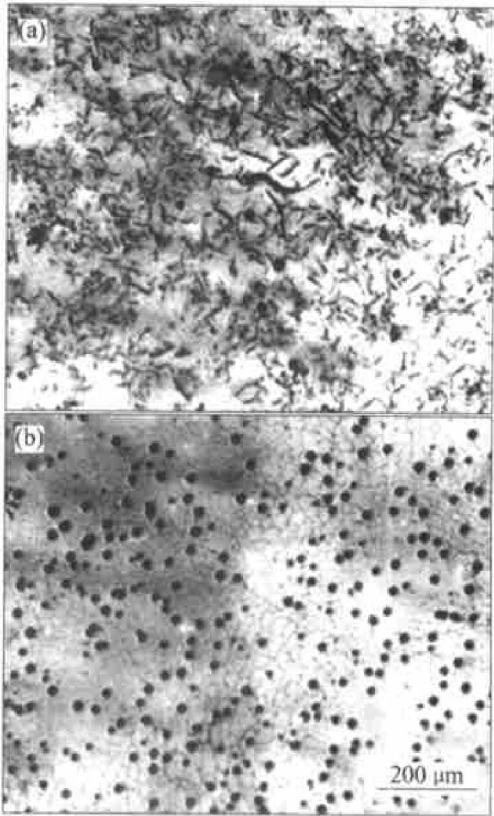


图 1 Ni_3Al / 石墨合金的组织形貌

Fig. 1 Microstructures of Ni_3Al / graphite alloy

- (a) —Cast after addition of Al into liquid metal for 3.5 min;
- (b) —Cast after addition of Al into liquid metal for 8 min

表 1 熔炼工艺对石墨生长形态的影响

Table 1 Effect of melting process on growth morphology of graphite

Alloy	Melting time of Al/ min	State of liquid metal	Graphite morphology
$\text{Ni}_3\text{Al}/\text{C}$	2~4	None-boiled	Flaky
	6~12	Boiled	Spheroidal

2.2 铝对石墨的球化作用

2.2.1 铝与氧的反应

以往的研究结果表明,灰铸铁在空气中熔炼,由于氧含量高,结晶的石墨成片状,此时的过冷度较小;在高真空中熔炼,凝固时的过冷度大,石墨呈球状^[9, 10],表明氧和过冷都影响石墨的生长形态。铝是一种活性强的元素,极易与氧结合生成 Al_2O_3 ,从而使液态金属中溶解的氧含量降低。在本研究中,加入铝以后若熔炼时间短,如 2~4 min,铝不能与氧充分反应结合或反应后形成的渣未能有效排除,结晶的石墨成片状;随着熔炼时间延长,铝与氧原子经过充分反应生成 Al_2O_3 ,经过飘浮聚集成渣,使液态金属得到净化,从而使石墨生长成球状。液态金属的沸腾有利于渣的上浮运动,因此在试验中液态金属经过一定时间的轻微沸腾后,浇铸的合金可以获得形态很好的球状石墨组织,如图 1(b) 所示。图 2(a) 所示是经球化的 Ni_3Al /石墨铸锭靠近渣所在部位的组织,石墨呈粗大的长片状组织形貌;图 2(b) 所示是经高倍放大后观察到的组织,可看到在石墨表面生长了一层白色絮状物质。该白色物质就是以 Al_2O_3 为主要成分的渣,表明石墨结晶后由于与氧的亲合作用,使 Al_2O_3 在石墨表面形成、长大并聚集成渣。

2.2.2 石墨的球状生长机理

本文作者注意到,以往在研究石墨结晶动力学时,认识到了石墨不同界面的能量差异,但均忽视了石墨(1010)棱面与(0001)基面在凝固过程中结晶潜热的差异,石墨的结晶潜热被视为所有结晶面的平均值^[11, 12]。对于各向异性差很大的晶体,这是一个不容忽视的问题。本文作者认为,正是由于结晶潜热的差异引起石墨生长过程中(1010)棱面与(0001)基面的温度回升出现了较大差别,改变了石墨的生长,而这种影响作用与氧元素的吸附以及凝固时的过冷度大小密切相关。

Hollomen 等^[13]研究了许多金属与类金属的液固界面能 γ_{sl} 与结晶潜热 ΔH_f 之间的关系,发现它们近似遵循:

$$\Delta H_f \approx \frac{1}{A} \cdot N_A^{1/3} \cdot V_0^{2/3} \cdot \gamma_{sl} \quad (1)$$

式中 N_A 为阿伏加德罗常数, V_0 为摩尔原子体积, A 为试验常数。对于金属, $A = 4.6$; 对于类金属及部分非金属, $A = 3.2$ 。

式(1)表明结晶潜热与液固界面能大致呈线性增加关系。石墨结晶时沿(1010)棱面单位体积结晶潜热的释放量远高于(0001)基面单位体积结晶潜热

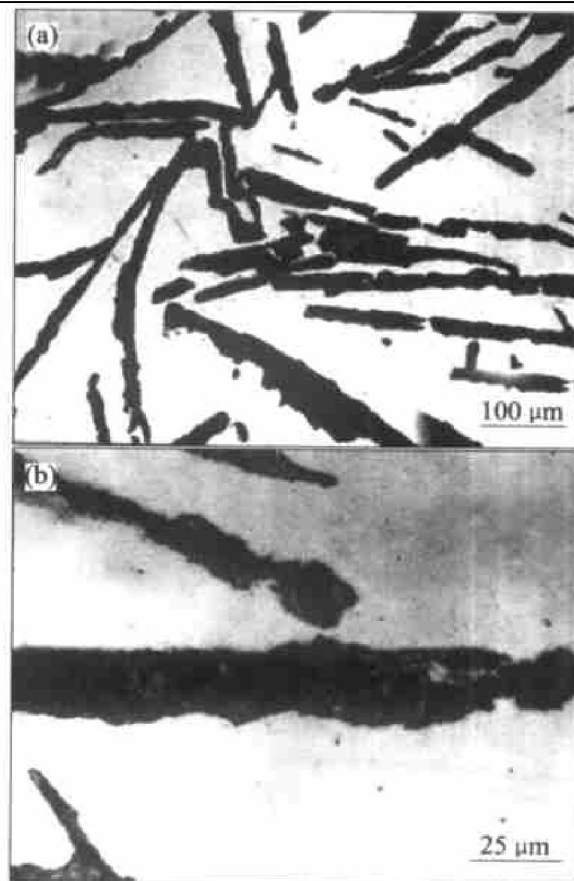


图 2 经球化的 Ni_3Al /石墨铸锭靠近渣所在部位的组织

Fig. 2 Microstructures of Ni_3Al /graphite alloy close to position of slags in spheroidized Ni_3Al /graphite cast ingot

(a) —Flaky graphite;

(b) —Graphite enclosed by Al_2O_3

的释放量,从而导致两晶面的结晶温度不同。其结晶面温度回升速率与凝固时的过冷度 ΔT 有关。

设体积为 ΔV 的合金熔体,当过冷至液固两相区时,初生相石墨开始结晶,将石墨晶核视为等轴晶,则石墨晶体的固相率为^[12]

$$f_s = \frac{4}{3} \pi n R^3 f_e \quad (2)$$

式中 R 为石墨晶核半径, n 为石墨晶核密度, f_e 为石墨的内部固相率。设石墨在生长过程中为密实体,则 $f_e = 1$ 。这里仅考察其中一个石墨的生长过程,该石墨在液相体积 ΔV_i 、时间 Δt 中的固相率的变化为

$$\Delta f_{si} = 4\pi R_i^2 \cdot \Delta R_i \quad (3)$$

放出的结晶潜热为

$$Q_j = \rho_s \Delta V_i \Delta f_{si} \Delta H_f \quad (4)$$

此热量用来提高该石墨自身的温度,则温度的变化为

$$\Delta T_H = \frac{\Delta H_f \cdot \Delta f_{si}}{C_{pl}} \quad (5)$$

石墨晶体表面的温度回升速率为

$$\frac{d(\Delta T_{H_i})}{dt} = \frac{\Delta H_f}{C_{pl}} \frac{d\Delta f_{si}}{dt} \quad (6)$$

$$\frac{d\Delta f_{si}}{dt} = 4\pi R_i^2 \frac{d(\Delta R_i)}{dt} \quad (7)$$

$\frac{d(\Delta R_i)}{dt}$ 就是石墨的生长速度, 随凝固时过冷度 ΔT 的增大而增大。

多数研究认为^[6, 7, 9], 石墨的生长速率与过冷度 ΔT 呈二次方关系

$$\frac{d(\Delta R_i)}{dt} = \mu \Delta T^2 \quad (\text{单位: m/s}) \quad (8)$$

式中 μ 为比例常数。

由式(6)、式(7)和式(8)得:

$$\frac{d(\Delta T_H)}{dt} = \frac{4\pi\mu R_i^2}{C_{pl}} \Delta H_f \Delta T^2 \quad (9)$$

式(9)表明, 石墨在生长过程中, 生长表面的温度回升速率与潜热 ΔH_f 和凝固过冷度 ΔT 的二次方成正比。由于石墨(1010)棱面与(0001)基面的潜热差异大, 在(1010)棱面

$$\frac{d(\Delta T_{H(1010)})}{dt} = \frac{4\pi\mu R_i^2}{C_{pl}} \Delta H_{f(1010)} \Delta T^2 \quad (10)$$

在(0001)基面

$$\frac{d(\Delta T_{H(0001)})}{dt} = \frac{4\pi\mu R_i^2}{C_{pl}} \Delta H_{f(0001)} \Delta T^2 \quad (11)$$

将式(1)代入式(10)和式(11)得:

$$\frac{d(\Delta T_{H(1010)})}{dt} = \frac{4\pi\mu R_i^2 N_A^{1/3} \cdot V_0^{2/3}}{C_{pl} A} \cdot \gamma_{sl(1010)} \Delta T^2 \quad (12)$$

$$\frac{d(\Delta T_{H(0001)})}{dt} = \frac{4\pi\mu R_i^2 N_A^{1/3} \cdot V_0^{2/3}}{C_{pl} A} \cdot \gamma_{sl(0001)} \Delta T^2 \quad (13)$$

式(12)和式(13)就是石墨在结晶过程中不同晶面的温度回升速率与界面能和过冷度之间的关系。目前尚未有石墨不同晶面在 Ni_3Al 系液态合金中的界面能数据, 但在没有杂质元素吸附的影响下, 由于 $\gamma_{sl(1010)} > \gamma_{sl(0001)}$, 因此在洁净的 Ni_3Al / 石墨合金中, 可根据式(12)和式(13)得到定性图 3。图 3 中 $dT_H/dt_{(1010)}$ 和 dT_H/dt_{0001} 分别表示石墨两个不同晶面的温度回升速率; $dT_H/dt_{(1010)} - dT_H/dt_{(0001)}$ 为石墨两个晶面的温度回升速率差。由图 3 可以看到, 随着凝固过冷度的增大, (1010)棱面与(0001)基面的温度回升速率差增大, 因而导致温度高的(1010)棱面的生长受阻, 有利于(0001)基面的生长, 从而生长成球状石墨。只有当凝固过冷度很

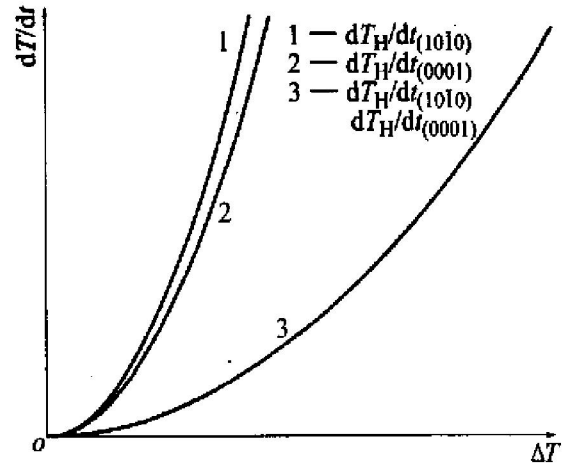


图 3 石墨(1010)棱面和(0001)基面的温度回升速率与界面能和过冷度之间的关系

Fig. 3 Curves of temperature recovery rate of (1010) prismatic plane and (0001) basal plane vs interfacial energy and undercooling

小时, 石墨(1010)棱面与(0001)基面因潜热而产生的温差变得很小。在这种情况下, 键能高的(1010)棱面具有与 C 原子结合的优势, 优先生长成片状石墨。同时石墨的片状生长是低能界面扩大而高能界面缩小直至消亡的过程, 是系统界面能保持最小的自发过程。上述情况出现在洁净的 Ni_3Al / 石墨合金中, 而洁净的液态合金通常凝固时的过冷度都较大, 如经铈、镁球化剂处理的铸铁^[9, 10, 14]。当液态金属中溶解了氧原子后, 氧原子将优先被吸附在石墨的高能界面即(1010)棱面上, 使得(1010)棱面的界面能降低^[9, 10, 14]。根据本文所建立的式(12)和式(13), $dT_H/dt_{(1010)} - dT_H/dt_{(0001)}$ 差值将大大降低, 在这种情况下, 以直接堆积式接受 C 原子的(1010)棱面将优先成长, 而依靠螺旋位错台阶生长的(0001)基面将生长滞后, 同时杂质元素及氧化物质点的存在也降低液态金属凝固时的过冷度, 从而有利于片状石墨的生长。铝去除掉液态金属中的氧后, 使石墨(1010)棱面的界面能重新提高, 有利于球状石墨的生长。

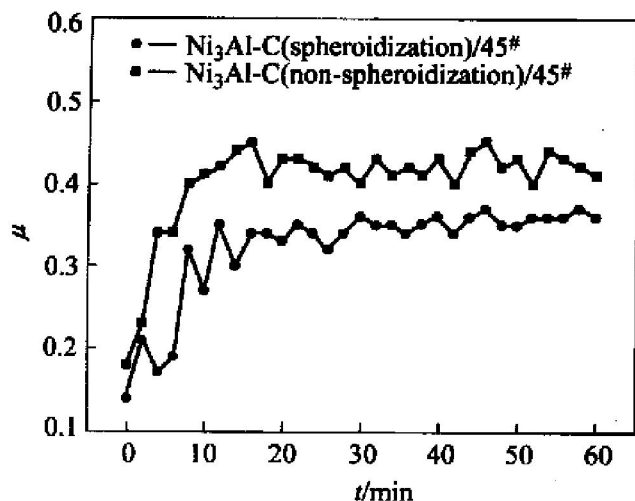
2.3 性能

表 2 所列是试验测得的 Ni_3Al / 石墨固体自润滑材料的部分性能。从表 2 可以看到, 石墨经球化处理后, 材料的冲击韧性得到较大幅度提高, 冲击韧性比未球化处理提高了 282%。这主要是球状石墨对 Ni_3Al 基体的割裂作用减小, 应力集中效应减弱。该材料的三点弯曲强度变化较小, 可能是在缓

表 2 Ni_3Al /石墨固体自润滑材料的性能Table 2 Properties of self-lubricating Ni_3Al /graphite alloy

Structure	Density/ ($10^3 \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	HB/MPa	Impact toughness/ ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)	Bend strength σ_{bb} /MPa	Friction factor at 20 °C		Wear value/ ($\text{kg} \cdot \text{Nm}^{-1}$)
					45# steel	GCr15	
Non-spheroidization	7.03	383	2.30×10^4	215	0.40	0.36	5.9×10^{-12}
Spheroidization	7.11	378	8.82×10^4	221	0.35	0.35	5.4×10^{-12}

慢变形条件下 Ni_3Al 基体的强度起着主导作用。图 4 和图 5 所示是 Ni_3Al /石墨合金分别与 45# 退火钢和 GCr15 轴承钢之间的干摩擦磨损曲线。石墨经球化处理后,摩擦因数略有降低,变化很小。 Ni_3Al 化合物由于硬度较高,在干摩擦磨损条件下磨损量较小,因此该合金由于石墨的加入,在抗高温耐磨的基础上增加了新的自润滑功能。



STHZ]图 4 Ni_3Al /石墨合金与 45# 退火钢之间的摩擦磨损曲线

Fig. 4 Frictional curves of Ni_3Al /graphite alloy against 45# annealed steel

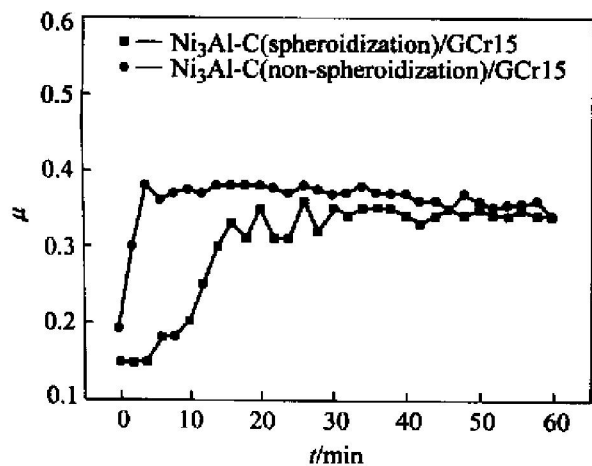


图 5 Ni_3Al /石墨合金与 GCr15 轴承钢之间的摩擦磨损曲线

Fig. 5 Frictional curves of Ni_3Al /graphite alloy against GCr15 bearing steel

3 结论

1) 采用熔炼法可以制备组织致密、石墨分布均匀的 Ni_3Al /石墨高温自润滑材料。

2) Al 不仅是强化合金基体的元素,而且是一种使片状石墨转变为球状石墨的球化剂。铝在液态金属中与氧结合成渣,净化了 Ni_3Al /石墨合金,提供了石墨球状生长的条件。

3) 建立了影响石墨生长形态的界面能和过冷度的动力学模型,研究表明,在洁净环境中由于凝固过冷度增大,石墨棱面的温度回升速率高于基面的温度回升速率,抑制了石墨棱面的生长,形成球状石墨组织;氧在石墨表面的吸附降低了石墨棱面的界面能并减小了凝固时的过冷度,有利于石墨的片状生长。

4) Ni_3Al /石墨合金经球化处理后,冲击韧性有较大幅度提高;通过与 GCr15 轴承钢及 45# 退火钢干摩擦磨损,摩擦系数保持在 0.36 和 0.40。

REFERENCES

- [1] 张永刚, 韩雅芳, 陈国良, 等. 金属间化合物结构材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001: 556-559.
ZHANG Yong-gang, HAN Ya-fang, CHEN Guo-liang, et al. Structural Intermetallics[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001: 556-559.
- [2] Xiao C B, Han Y F. Effect of yttrium on performance of directionally solidified Ni_3Al base alloy IC6[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 335-339.
- [3] Zhang D B, Gong S K, Xu H B, et al. The influence of Mo diffusion on the thermal behavior of TBCs on Ni_3Al based alloy IC-6[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 15(1): 45-48.
- [4] Fedorischeva M V, Perevalova O B, Ovcharenko V E. Influence of Al Composition on the microstructure of B alloyed Ni_3Al synthesized under compression[J]. J Mater Sci Technol, 2001, 17(2): 267-270.
- [5] Sun J, Lee C S, Lai J K L. Dislocation dissociations and fault energies in Ni_3Al alloys doped with palladium[J].

- Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 87 - 94.
- [6] DENG Wen, HUANG Yuyang, WU Dao-hong, et al. Influence of chemical composition and alloying elements on microdefects and electron density in Ni-Al alloys[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2002, 12(3): 370 - 374.
- [7] 张春福, 骆合力, 陈蓓京, 等. Ni_3Al 基合金及其复合材料抗磨粒磨损行为研究[J]. 高技术通讯, 2002(4): 47 - 51.
- ZHANG Chun-fu, LUO He-li, CHEN Bei-jing. Abrasive wear resistance study of Ni_3Al /based alloy and its composite[J]. High Technology Letters, 2002(4): 47 - 51.
- [8] 陈蓓京, 骆合力, 冯 涤, 等. Ni_3Al 基合金及其复合材料在劣质煤燃烧环境下抗硫腐蚀及抗氧化性能研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 22(2): 118 - 120.
- CHEN Bei-jing, LUO He-li, FENG Di, et al. The sulfuration and oxidation corrosion on resistance study of Ni_3Al /based alloy and its composites in burning environment of inferior quality coal[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2002, 22(2): 118 - 120.
- [9] Snezhnoy R L, Zhukov A A. 影响铸铁中石墨形状的因素[A]. 铸铁冶金学[C]. 北京: 机械工业出版社, 1983. 9 - 21.
- Snezhnoy R L, Zhukov A A. The influencing factors on the graphite shape in cast iron[A]. Cast Iron Metallurgy [C]. Beijing: China Machine Press, 1983. 9 - 21.
- [10] 马幼平, 马乃恒, 张社会. 球墨形成的热力学和动力学分析[J]. 热加工工艺, 2001(3): 65 - 67.
- MA You-ping, MA Nai-heng, ZHANG She-hui. Thermodynamics and kinetics on spheroidal graphite growth mechanisms[J]. Hot Working Technology, 2001(3): 65 - 67.
- [11] 赵海东, 柳百成, 房贵如. 球墨铸铁微观组织模拟的研究与开发[J]. 现代铸铁, 2000(2): 26 - 28.
- ZHAO Hai-dong, LIU Bai-cheng, FANG Gui-ru. Research and development of microstructure modeling of S. G. Iron[J]. Modern Cast Iron, 2000(2): 26 - 28.
- [12] 杨 军, 苏仕方, 齐笑冰, 等. 球墨铸铁微观组织形成过程数值模拟研究[J]. 铸造, 2001, 50(11): 687 - 691.
- YANG Jun, SU Shi-fang, QI Xiao-bing, et al. Study of numerical simulation on microstructure formation of spheroidal graphite cast iron[J]. Foundry, 2001, 50(11): 687 - 691.
- [13] Hollomen J H, Turnbull D. Prog in Metal Phys[M]. New York: Pergamon Press, 1953. 333 - 336.
- [14] 肖平安, 曲选辉, 秦明礼. 表面科学理论与石墨球化机理中的界面能(吸附)学说[J]. 现代铸铁, 2000(4): 40 - 42.
- XIAO Ping-an, QU Xuan-hui, QIN Ming-li. Thermodynamics theories of surface and the surface free energy adsorption hypothesis of graphite spheroidization[J]. Modern Cast Iron, 2000(4): 40 - 42.

(编辑 何学锋)