

[文章编号] 1004- 0609(2002)01- 0106- 04

氟化镧对镍基自润滑合金力学性能及 高温摩擦学特性的影响^①

熊党生^{1, 2}

(1. 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094; 2. 中国矿业大学 机电与材料工程学院, 徐州 221008)

[摘 要] 用粉末冶金热压方法制备了含不同 LaF₃ 添加量的 Ni-Cr-Mo-Al-Ti-B-MoS₂-LaF₃ 系宽温度范围自润滑合金, 测试了合金力学性能及与 Al₂O₃ 陶瓷配副下的高温摩擦磨损性能。研究表明, 合金的力学性能随 LaF₃ 添加量的增加而降低, 但其减摩耐磨能力随 LaF₃ 添加量的增加而提高。合金中的硫化物(Cr_xS_y, Mo₂S₃ 和 AlLaS₃) 是合金低温范围内(室温至 300 ℃) 自润滑的主要因素; 高温摩擦时(400~ 700 ℃) 合金表面氧化物和残余硫、镧的化合物及对偶表面转移膜中氧化物与复合氧化物的协同作用是摩擦因数进一步降低的原因。

[关键词] 镍基自润滑合金; 氟化镧; 摩擦学性能

[中图分类号] TH 117

[文献标识码] A

面对环境与能源危机的挑战, 发展低能耗、少排放、高推比先进绝热(低散热) 发动机具有重要意义。在采用耐热材料(陶瓷) 并简化冷却系统条件下, 发动机运动部件的工作温度将大幅度提高(> 650 ℃), 故研制室温到 800 ℃乃至 1 000 ℃都具有良好力学性能和减摩耐磨能力的材料是固体润滑和材料领域的研究热点之一。

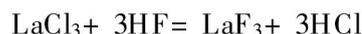
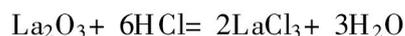
镍基合金具有优良的力学性能和高温抗氧化性能, 已广泛应用于各种燃汽轮机。研究表明, 一些氧化物在高温下具有良好润滑作用^[1~ 3]。近年来利用氧化物^[4~ 6]、硫化物^[7, 8]减摩及氧化物与硫化物协同减摩^[9~ 11]的镍基合金及镍基自润滑材料得到了一定的研究。一些稀土氟化物(LaF₃, CeF₃) 具有六方晶体结构(近似于层状), 具有润滑作用。Sloney 的研究表明 LaF₃ 和 CeF₃ 能有效的润滑镍合金, 在室温时摩擦因数为 0.5, 500 ℃以上摩擦因数在 0.2 左右^[12]。Murray 在 Si₃N₄/Si₃N₄ 和 Co-Mo-Cr-Si 合金/Si₃N₄ 两种摩擦副下升温过程中评价过 CeF₃ 的润滑性能。结果表明, CeF₃ 在钴合金/陶瓷摩擦副下的润滑作用更好^[13]。在镍合金中添加 CeF₃ 虽能改善合金高温摩擦磨损性能, 但很有限^[14], 作者在已研制的 Ni-Cr-Mo-Al-Ti-B-MoS₂ 自润滑合金^[10, 11] 的基础上添加 LaF₃, 以期进一步改善合金高温减摩耐磨能力。用粉末冶金热压技术制

备了不同 LaF₃ 添加量的 Ni-Cr 基自润滑合金, 测试了合金力学性能, 与 Al₂O₃ 陶瓷配摩在室温(RT) 至 700 ℃范围内评价了合金的摩擦磨损性能。

1 实验

1.1 LaF₃ 粉末制备

将湖南稀土金属材料研究所提供的纯度为 99.9% (质量分数, 下同) La₂O₃ 粉末放入塑料容器内, 加入适量的盐酸, 搅拌使 La₂O₃ 充分溶解, 然后加入一定量的氢氟酸, 充分反应后倾去过量液体。先用蒸馏水离心洗涤 3 遍, 再用酒精和蒸馏水各离心洗涤 1 遍, 将残渣蒸发干, 制备出白色 LaF₃ 粉末。反应方程如下:



将制备出的 LaF₃ 粉末进行 XRD 分析, 发现谱线中所有峰位均和 LaF₃ 的 XRD 卡片峰位相符, 表明制备出的 LaF₃ 纯度较高。

1.2 合金制备

以粒度小于 45 μm 的镍-铬合金粉末(Ni-Cr > 95%, Si < 2%, Mn < 2%, Al < 1%) 为基体, 其中添加 Mo, Al, Ti, B, MoS₂ 粉末及不同含量的 LaF₃

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59571062)

[收稿日期] 2000- 09- 30; [修订日期] 2001- 04- 02

[作者简介] 熊党生(1960-), 男, 副研究员, 硕士。

粉末。充分混和后先冷压成 $d45\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的盘状材料, 然后将这几种盘状样品一次装入石墨模具内, 每两个样品之间用石墨片隔开。用日本产 FVPHP-R-10 型富士真空热压机一次完成此组样品制备。热压条件为: 热压压力 16 MPa, 热压温度 1280 °C, 升温速度 20 °C/min, 保温保压时间 20 min, 真空抽至 10^{-5} Pa 后用氩气保护并开始升温。

1.3 性能测试分析

摩擦磨损试验在 MG-200 型高温摩擦试验机上完成。研制合金加工成尺寸为 $d5\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 销样, 并与 Al_2O_3 盘样(尺寸 $d52\text{ mm} \times 8\text{ mm}$, 硬度 HV1700, 表面粗糙度 $2.5\text{ }\mu\text{m}$) 配副。上销样固定, 下盘样旋转, 销在盘上相对滑动, 磨出直径为 33 mm 的磨痕轨迹。每次试验前摩擦对偶表面均用 400# 砂纸打磨, 并用丙酮清洗。试验条件除特别说明外均为载荷 98 N, 滑动速度 0.8 m/s, 每一测试温度和载荷下滑行 2.5 km, 由 X-Y 记录仪连续记录摩擦力, 取其平均值作为该温度及载荷下的摩擦因数(μ)。用 0.1 mg 感量天平测定样品磨损质量损失。测试了合金密度、硬度和抗弯强度, 用 XRD 分析了合金、磨痕和磨屑结构。

2 结果与讨论

2.1 LaF_3 添加量对合金力学性能的影响

表 1 所列是 LaF_3 添加量对镍基合金力学性能的影响, 可以看出合金密度、硬度及抗弯强度都随 LaF_3 添加量增加而减少。

表 1 LaF_3 添加量对镍基合金力学性能的影响

Table 1 Effect of LaF_3 content on mechanical properties of Ni-Cr based alloys

Code of alloy	$w(\text{LaF}_3)$ / %	Density / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Hardness (HRC)	Anti-bending strength/ MPa
1	0	7.44	47.3	610
2	1	7.41	46.0	549
3	2	7.30	42.7	536
4	4	7.16	42.1	477
5	8	7.14	41.6	450

2.2 LaF_3 添加量对摩擦磨损性能的影响

图 1 示出了研制合金样品的摩擦因数和磨损率随温度的变化曲线。可以看出, 这几种合金摩擦因数(图 1(a))基本随温度的升高而降低, 随 LaF_3 添加量的增加而减少, 但减小幅度随温度的升高而降

低。在高温(700 °C)条件下, LaF_3 添加量从 0 增加到 8% 时, 摩擦因数由 0.26 降到 0.16。从图 1(b) 可以看到, 未添加 LaF_3 样品的磨损率在各温度下(除 600 °C 外)都比添加 LaF_3 样品的高。各样品的磨损率在室温至 400 °C 范围内都较低, 400 °C 以上开始迅速上升, 700 °C 下合金的磨损率随 LaF_3 添加量增加而降低, 表明 LaF_3 能显著改善合金的高温耐磨性能。

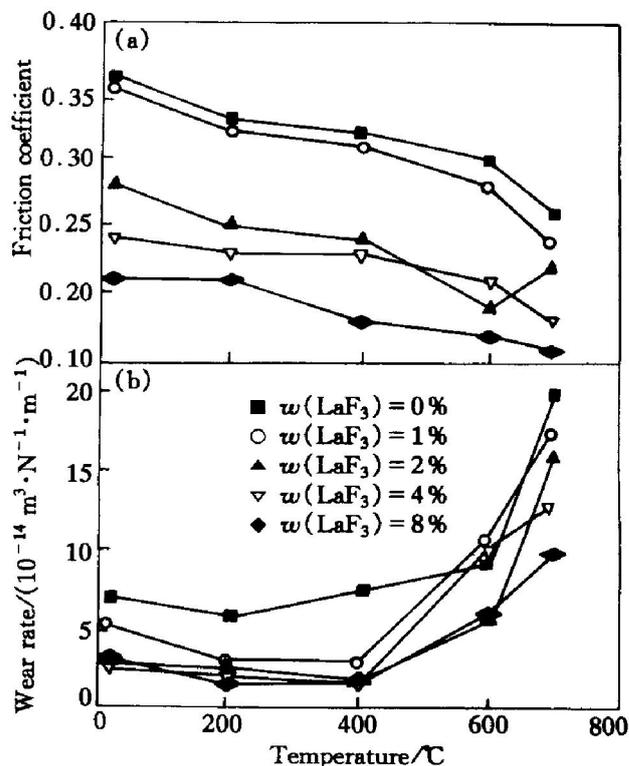


图 1 摩擦因数(a)和磨损率(b)随温度的变化曲线

Fig. 1 Variations of friction coefficient (a) and wear rate (b) with temperature

2.3 分析与讨论

用 XRD 分别对力学性能最好、未添加 LaF_3 的 1# 合金及高温减摩耐磨能力最强的 LaF_3 添加量为 8% 的 5# 合金进行结构分析。表 2 列出这两种合金的分析结果。可以看出, 添加 LaF_3 的合金产生了新的相结构 AlLaS_3 。比较两种合金的 XRD 图谱发现, 添加 LaF_3 合金中金属间化合物 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 的峰高比未添加 LaF_3 合金的相对低, 说明添加 LaF_3 抑制了合金中金属间化合物 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 的生成。这些可能是 LaF_3 的添加导致合金力学性能下降的原因, 同时也是改善合金自润滑性能的因素。图 2 是添加 8% LaF_3 合金的 XRD 图谱, 可见合金主要由 Ni 基固溶体, Ni_3Al , $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$, Cr_xS_y , AlLaS_3 , $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{42}\text{Ni}_{40}$, AlCr_2 , Ni_4Ti_3 和 Mo_2S_3 等组成, 没有检测到单质的 Mo, Al, Ti 元素和 LaF_3

表2 两种合金的XRD分析结果

Table 2 XRD analysis results of tow alloys

w (LaF ₃) / %	Phase composition
0	Ni-based solution, Ni ₃ Al, Ni ₃ (Al, Ti), Cr _x S _y , Cr ₁₈ Mo ₄₂ Ni ₄₀ , AlCr ₂ , Ni ₄ Ti ₃ , Mo ₂ S ₃
8	Ni-based solution, Ni ₃ Al, Ni ₃ (Al, Ti), Cr _x S _y , AlLaS ₃ , Cr ₁₈ Mo ₄₂ Ni ₄₀ , AlCr ₂ , Ni ₄ Ti ₃ , Mo ₂ S ₃

相, 说明合金在制备过程中已充分合金化。

为探讨合金高温自润滑机理, 收集合金高温摩擦后磨屑及 Al₂O₃ 盘上转移氧化膜进行 XRD 分析, 图 3 是 5[#] 合金在 700 °C 下摩擦后磨屑的 XRD 分析图谱, 可以看出, 磨屑及转移氧化膜主要由 NiO(六方)、没氧化的镍基固溶体、x NiO·MoO₃·y H₂O(检测时磨屑吸水的结果) 及 NiCrO₃, CrMoO₄ 和 LaNiO 相组成。

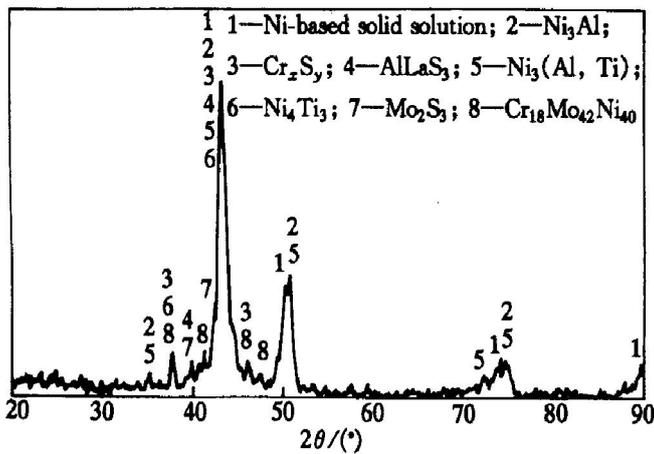


图2 5[#]合金的XRD谱图

Fig. 2 XRD spectrum of alloy 5[#]

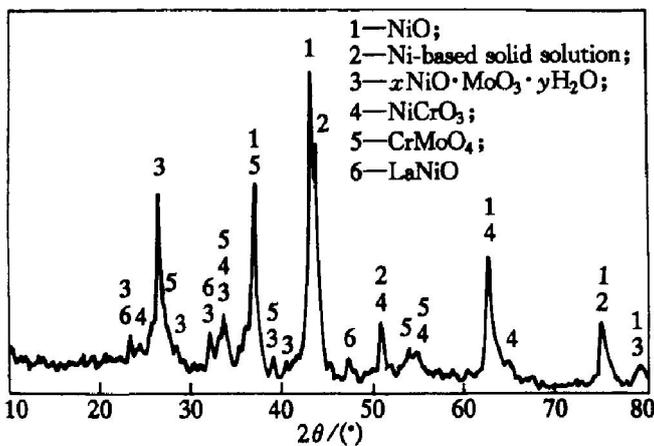


图3 5[#]合金在700 °C下摩擦后磨屑及氧化膜的XRD图谱

Fig. 3 XRD spectrum of wear debris of alloy 5[#] at 700 °C

合金元素 Mo, Al, Ti 的加入起固溶强化作用, 金属间化合物 Ni₃(Al, Ti) 的存在进一步提高了合

金硬度等力学性能。与 Ni-Cr-Mo-Al-Ti-B-MoS₂^[10] 自润滑合金相比, LaF₃ 的加入虽降低了合金的机械性能, 但可在宽温度范围内改善合金的摩擦磨损性能, 特别是可显著提高合金高温耐磨能力, 因此可根据工况的要求, 选择适当的 LaF₃ 添加量。

合金中的 Cr_xS_y, Mo₂S₃ 及 AlLaS₃ 在低温范围内(RT~ 300 °C) 起润滑作用。高温(400~ 700 °C) 摩擦时合金表面氧化物及残余 Cr_xS_y, Mo₂S₃, AlLaS₃(摩擦过程中, 合金承载新鲜摩擦表面还来不及充分氧化的结果) 与对偶 Al₂O₃ 盘上转移氧化物(NiO) 及复合氧化物(NiCrO₃, CrMoO₄ 和 LaNiO 等) 的协同作用使摩擦系数进一步降低。

3 结论

1) 采用粉末冶金热压技术制备出同时添加 MoS₂ 和 LaF₃ 镍铬基自润滑合金系列。合金的力学性能随 LaF₃ 的增加而降低, 但其高温下减摩耐磨性能随 LaF₃ 的增加而提高。

2) 在温度低于 300 °C, 合金中的硫化物(Cr_xS_y, Mo₂S₃ 及 AlLaS₃) 在摩擦过程起主要润滑作用; 高温范围内(400~ 700 °C) 摩擦对偶 Al₂O₃ 盘上转移氧化物(NiCrO₃, CrMoO₄ 和 LaNiO 等) 与合金摩擦表面氧化物及残余硫化物(Cr_xS_y, Mo₂S₃ 和 AlLaS₃) 的协同作用使摩擦因数进一步降低。

[REFERENCES]

[1] Peterson M B, Calabrese S J, Stupp B. Lubrication with naturally occurring double oxide films [Z]. NTIS ADA 124248, U. S. Department of Commerce, 1982.

[2] XIONG Dang-sheng. Lubricating behavior of copper rhenate at elevated temperature [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1997, 7(4): 43- 46.

[3] XIONG Dang-sheng, LI Shi-zhuo. Lubrication behavior of iron rhenate in relation to matching pairs at elevated temperatures [J]. Lubrication Science, 1999, 11(2): 197- 206.

[4] 李诗卓, 姜晓霞, 尹付成, 等. Ni-Cu-Re 高温自润滑合金的研究 [J]. 材料科学进展, 1989, 3(6): 481- 486.

LI Shi-zhuo, JIANG Xiao-xia, YIN Fu-cheng, et al. On self-lubricating behavior of Ni-Cu-Re alloy at elevated temperature [J]. Progress of Mater Sci, 1989, 3(6): 481- 486.

[5] Peterson M B, LI Shi-zhuo, Murray S F. Wear-resisting

- oxide films for 900 °C [J]. *J Mater Sci Technol*, 1997 (13): 99–106.
- [6] 熊党生, 李诗卓, 姜晓霞. Fe-Re 合金高温摩擦特性研究 [J]. *自然科学进展*, 1997, 7(1): 81–87.
XIONG Dang-sheng, LI Shi-zhuo, JIANG Xiao-xia. Tribological properties of Fe-Re binary alloy at elevated temperature [J]. *Progress in Natural Science*, 1997, 7 (1): 81–87.
- [7] 刘近朱, 欧阳明安, 马 励, 等. 几种含硫镍基高温自润滑合金的研究 [J]. *摩擦学学报*, 1993, 13(3): 193–200.
LIU Jin-zhu, OUYANG Ming-an, MA Li, et al. The effects of alloying elements on tribological behaviour of high temperature, self-lubricating nickel base alloys containing sulphur [J]. *Tribology*, 1993, 13(3): 193–200.
- [8] 王 莹, 王静波, 王均安, 等. 含硫镍合金的研制及高温摩擦学特性 [J]. *摩擦学学报*, 1996, 16(4): 289–297.
WANG Ying, WANG Jing-bo, WANG Jun-an, et al. Study on the nickel alloy containing sulfide and its tribological properties at high temperature [J]. *Tribology*, 1996, 16(4): 289–297.
- [9] XIONG Dang-sheng, PENG Cha-qun, HUANG Qi-zhong. Development of MoS₂-containing Ni-Cr based alloys and their high-temperature tribological properties [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 1998, 8(2): 226–229.
- [10] 熊党生, 葛世荣, 李丽娅, 等. Ni-Cr-Mo-Al-Ti-B-MoS₂ 系合金高温摩擦特性的研究 [J]. *摩擦学学报*, 1999, 19(4): 316–321.
XIONG Dang-sheng, GE Shi-rong, LI Li-ya, et al. Study on the high temperature tribological properties of Ni-Cr based alloys containing MoS₂ [J]. *Tribology*, 1999, 19(4): 316–321.
- [11] XIONG Dang-sheng, PENG Cha-qun, LIU Jing-long. Effects of MoS₂ on mechanical and tribological properties of Ni-Cr-based alloys [J]. *Trans Nonferrous Met Soc China*, 2000, 10(3): 328–331.
- [12] Sliney H E. Solid lubricant materials for high temperature-A Review [J]. *Tribology International*, 1982, 15: 303–314.
- [13] Murray S F, Calabrese S J. Effect of solid lubricants on low speed sliding behavior of silicon nitride at temperatures to 800 °C [J]. *lubrication Engineering*, 1993, 49 (12): 955–964.
- [14] LU Jin-jun, XUE Qun-ji, WANG Jin-bo, et al. The effect of CeF₃ on the mechanical and tribological properties of Ni-based alloy [J]. *Tribology International*, 1997, 30(9): 659–662.

Effect of LaF₃ on mechanical and high-temperature tribological properties of Ni-based self-lubricating alloy

XIONG Dang-sheng^{1, 2}

(1. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Mechatronic and Material Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

[Abstract] The Ni-based self-lubricating alloys with various proportions of LaF₃ as lubricant were prepared by hot-pressing the mixture powder of alloyed Ni-Cr powder, elemental Mo, Al, Ti, B, and MoS₂ powder and LaF₃ powder. The mechanical properties and tribological properties of these alloys rubbing with Al₂O₃ ceramics were measured at elevated temperature. The results show that the mechanical properties of alloys decrease with increasing LaF₃ addition, and the ability of anti-friction and wear resistance of alloys increases with increasing LaF₃ addition, especially at high temperature. At temperature below 300 °C, the sulfides (Cr_xS_y, Mo₂S₃, and AlLaS₃) in alloys play the main role of lubrication in the friction process. At high temperature, the synergistic effect of oxides and sulfides lead to further reduction of the friction coefficient.

[Key words] Ni-based self-lubricating alloy; LaF₃; tribological properties

(编辑 吴家泉)