

文章编号: 1004-0609(2003)02-0469-06

Ni-Cr-Mo-S 合金的自润滑机理^①

刘如铁, 李溪滨, 程时和

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘 要: 研究了 Ni-Cr-Mo-S 合金的自润滑机理。结果表明: 合金的显微组织主要是由金属基体和硫化物相与 Ni(Cr) 合金形成的共晶体两部分构成。随着温度的升高, Ni-Cr-Mo-S 合金的摩擦因数逐渐降低; 合金材料中生成的共晶体在摩擦面的温度作用下可以变软或熔化形成具有转移性的自润滑膜。在实验的高温下, MoO₃ 和 NiO 也参与了润滑作用: 随着温度的上升, MoO₃ 所起的固体润滑作用逐渐减小, NiO 所起的固体润滑作用逐渐增大。在室温摩擦时, 轻微粘着磨损为主要磨损形式; 在高温摩擦时, 磨粒磨损为主要磨损形式, 同时也会出现氧化磨损。

关键词: 镍基合金; 高温自润滑; 固体润滑

中图分类号: TG 146.15

文献标识码: A

进入 20 世纪 90 年代, 国内外许多学者和研究机构都将高温材料和高温润滑列入重点研究计划^[1-3]。Ni-Cr 合金具有优异的高温力学性能和耐磨性, 将其作为基体的高温自润滑耐磨合金的研究十分引人注目。文献[4-6]表明在镍基高温合金中加入硫, 是实现较宽温度范围内自润滑的一条新途径。以前的研究表明, 在镍基高温合金中添加适量的元素硫, 利用它们与合金中的某些元素反应生成或在摩擦中加速反应生成的固体润滑剂, 可以有效地改善合金摩擦学特性, 从而解决宇航、热动力机械和金属热加工等许多领域中高温(> 300 °C)条件下的润滑问题^[7-9]。

目前, 在这个领域中的研究方向主要是深入而系统地考察活性元素硫等的作用机理^[10]。本文作者采用先进的现代分析手段深入地研究了 Ni-Cr-Mo-S 合金的自润滑机理。

1 实验

实验中选用 80% (Ni-20Cr) 合金粉+ 20% MoS₂ 粉为原料成分, 经过混料、钢模冷压、再装入石墨模具中进行热压。热压过程采用氮气保护, 热压压力为 6~15 MPa, 热压温度 1 100~1 200 °C, 保温时间为 10~15 min。同时制备了不添加 MoS₂ 的试样以比较摩擦性能。通过机械加工等手段, 将各种材料制成了 $d\ 6\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 的试样供摩擦试验机用。在

MG-200 型高速高温摩擦试验机上测定试样的摩擦性能, 测试条件为: 负荷 98 N、速度 1.5 m/s、对偶盘材料为淬火 W18Cr4V, 硬度 HRC 60~62。

利用 KYKY AMRAY 1000B 扫描电镜对摩擦面进行观察和 EDAX 定量分析, 利用 Microlab MK-II 光电谱仪对摩擦表面的元素状态进行分析研究, 利用日本产 3014 型 X 光衍射仪对摩擦后的磨屑进行检测。

2 显微组织分析

图 1 所示是含硫材料的未腐蚀显微组织背散射

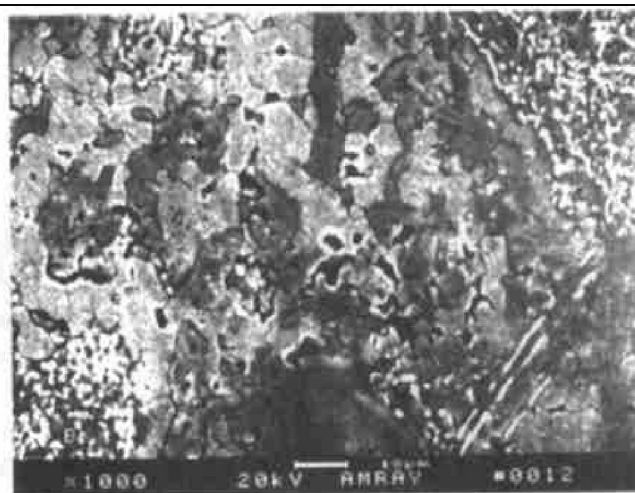


图 1 Ni-Cr-Mo-S 材料显微组织背散射电子像

Fig. 1 BEI photograph of
Ni-Cr-Mo-S microstructure

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59571062) 收稿日期: 2002-06-12 修订日期: 2002-09-05
作者简介: 刘如铁(1973-), 博士, 讲师。
通讯联系人: 刘如铁, 讲师; 电话: +86-731-8876566; E-mail: llrtt@mail.csu.edu.cn

电子照片。可以看到,材料中主要存在至少 3 种相,即灰白色相,呈粗大网状或细小颗粒分布的浅灰色相,以及少量的深黑色相。EDAX 定量分析结果(表 1)表明,呈灰白色的相是由 Ni、Cr、Mo 及微量 Fe、Si 构成的基体组织。深黑色相是含有杂质硅元素的物质,很可能是 MoS_2 原料中常见的杂质 SiO_2 所构成,浅灰色相中含有 Ni、Cr、S 等元素。

以前的研究结果表明,所添加的 MoS_2 已经与镍铬合金发生了反应,形成了 Ni-Cr-Mo-S 合金材料,材料主要由 Cr_2S_3 、 Cr_3S_4 、 Cr_5S_6 、及 Cr_7S_8 构成的 Cr_xS_y [$(x/y) = (2/3) - 1$] 型共晶体化合物和镍固溶体组成^[11, 12]。由此可以判断浅灰色相是 Cr_xS_y 与 Ni (Cr) 合金等的多元共晶体。

表 1 Ni-Cr-Mo-S 材料显微组织的 EDAX 定量分析

Table 1 EDAX quantitative analysis of

Ni-Cr-Mo-S microstructure (mole fraction, %)

Area	Ni	Cr	S	Mo	Fe	Si
Greyish white	65.80	19.49	0.00	7.30	0.91	6.49
Dark grey	3.29	49.71	41.14	0.00	1.07	4.79
Dark	9.76	4.49	7.93	0.00	0.00	77.81

3 结果与讨论

图 2 所示是 Ni-Cr-Mo-S 材料及 Ni-20Cr 合金的摩擦因数—温度曲线,可以看到摩擦因数变化基本上是随温度上升而呈下降趋势的,并且 Ni-Cr-Mo-S 材料的摩擦因数明显低于 Ni-20Cr 合金的摩擦因数,可见其具有较好的自润滑性能。

3.1 硫在摩擦过程中的作用

在室温时进行摩擦,淬火 W18Cr4V 的对偶材

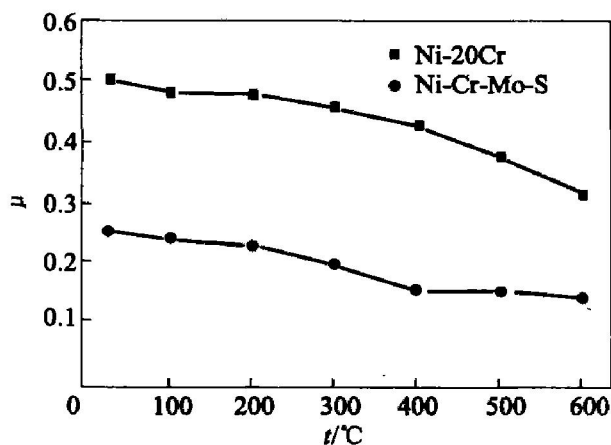


图 2 Ni-Cr-Mo-S 材料及 Ni-20Cr 合金的摩擦因数—温度曲线

Fig. 2 Friction coefficient vs temperature for Ni-20Cr and Ni-Cr-Mo-S

料表面上出现了金属粘着痕迹,而且材料摩擦后的表面很光亮。SEM 观察发现, Ni-Cr-Mo-S 材料摩擦面主要呈现轻微的粘着磨损特征:即金属塑性变形痕迹(图 3(a)),而且硫化物组织在基体中基本保持原来的形貌(图 3(b))。这表明,尽管此时材料中的硫化物等具有一定的自润滑作用(与合金 Ni-20Cr 相比),但是其在表面附着成膜而降低摩擦因数的能力是不足的。随着实验温度的提高,肉眼观察发现 Ni-Cr-Mo-S 材料摩擦面逐渐为从室温时的光亮表面变成淡黄色薄膜覆盖,进而变成黄色与黑色薄膜混合覆盖,最后在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时变成几乎全部为黑色物覆盖。同时,对偶盘的磨痕颜色随黑色粘着物的逐渐增多而变得连续。

这种摩擦面上颜色的变化,实际上反映出摩擦面上随温度变化时润滑状况的改变。为了研究这种

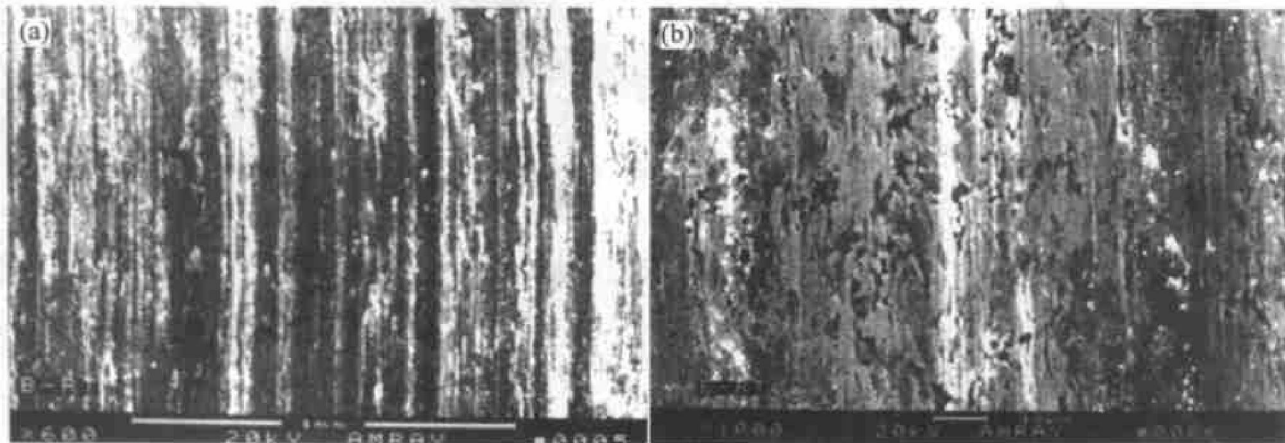


图 3 Ni-Cr-Mo-S 材料在室温摩擦时的表面形貌

Fig. 3 SEM photographs of wear surfaces of Ni-Cr-Mo-S at room temperature

润滑状况的变化情况, 采用 EDAX 定量分析了材料经过 600 °C 摩擦后的摩擦面上黑区与亮区的元素 (表 2)。结果证实, 黑区为富含硫的物质, 其硫的含量超过了材料中硫的平均含量 8%。文献[9]的研究证明: 在镍铬合金中的硫化物之间形成共晶体以后, 其熔点可以由 1 300 °C 左右降低为 600~900 °C, 并且具有高温塑性易于变形。所以, 可以认为, 这种黑色物主要是在摩擦面温度作用下, 硫化物共晶体变软或熔化, 在摩擦过程中形成的膜。比较可以看到, 在高温摩擦过程中, 材料的摩擦因数不仅会降低, 而且摩擦面的状况比室温时摩擦要好 (图 3(a), 图 4(a), 图 5(a))。

表 3 是在 400 °C 及 600 °C 摩擦时的对偶盘上磨痕的 EDAX 定量分析结果, 从表 3 可以看出, 硫元素已经从材料表面转移到对偶盘上, 而且 600 °C 时硫的含量明显高于 400 °C 时的含量。因此说, 这种硫化物共晶体的润滑膜具有转移性, 它在摩擦面之

间阻止基体材料与对偶底材的直接接触。而且随着温度升高, 硫化物共晶体变软或熔化的数量增多, 其作用效果愈大, 从而促使摩擦因数随温度上升而不断下降。

3.2 氧化物在摩擦过程中的影响

尽管前面分析表明, 在摩擦过程中起润滑作用的主要是硫化物, 但进一步的分析结果表明还有其

表 2 Ni-Cr-MoS 材料在 600 °C 时

摩擦面上黑区与亮区 EDAX 定量分析

Table 2 EDAX quantitative analysis of polishing and dark zones on wear surfaces of Ni-Cr-MoS at 600 °C (mass fraction, %)

Area	Ni	Cr	S	Fe	Si
Dark	49.70	35.93	10.04	3.52	0.82
Polishing	48.58	39.70	7.56	3.54	0.61

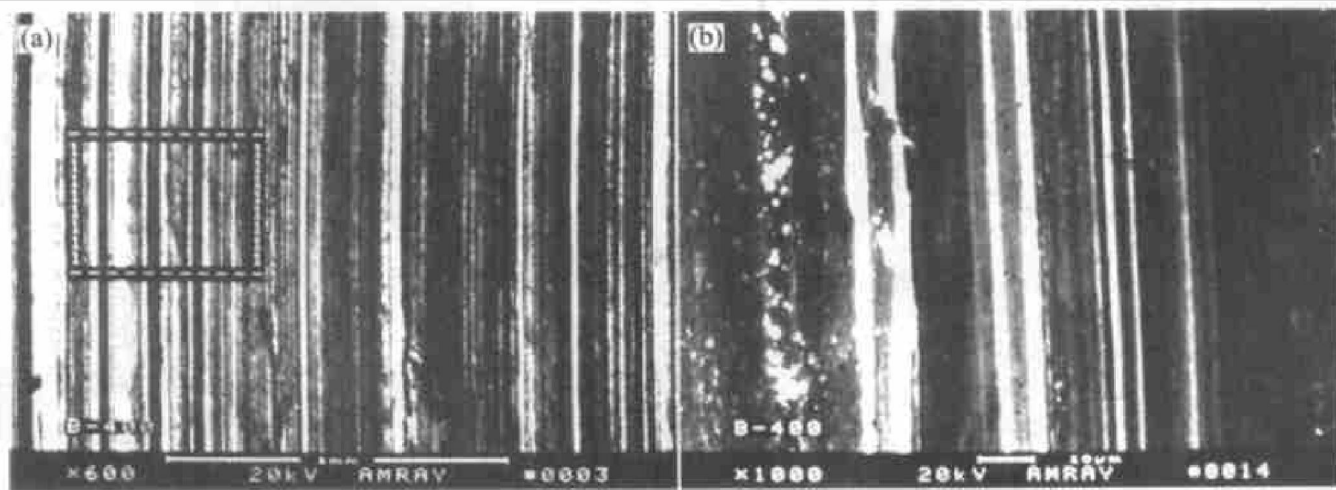


图 4 Ni-Cr-MoS 材料在 400 °C 时摩擦面形貌

Fig. 4 SEM photographs of wear surfaces of Ni-Cr-MoS at 400 °C

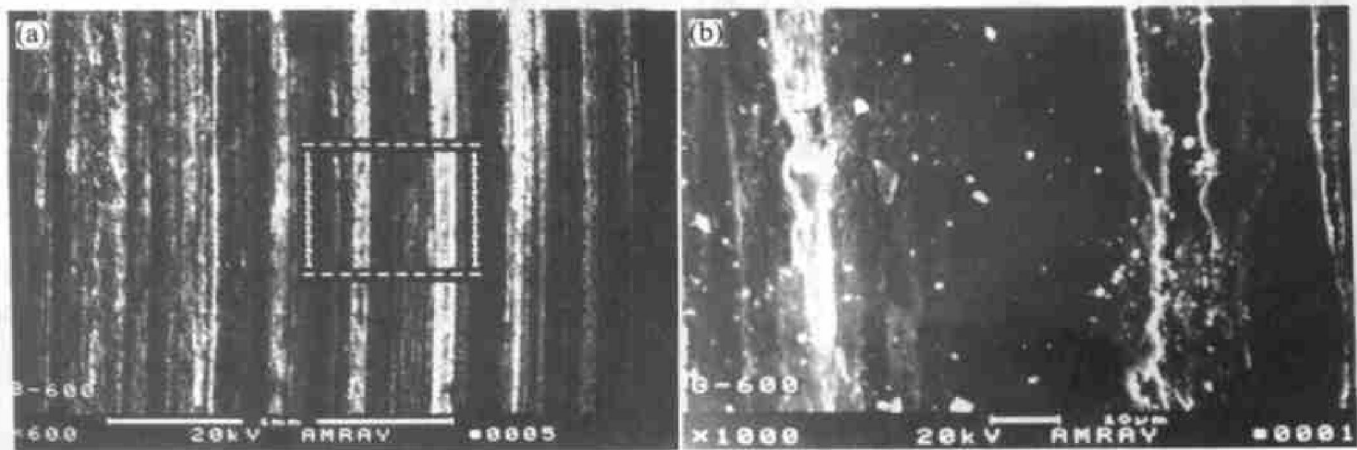


图 5 Ni-Cr-MoS 材料在 600 °C 时摩擦面形貌

Fig. 5 SEM photographs of wear surfaces of Ni-Cr-MoS at 600 °C

它物质参与了润滑作用。对 400 °C 时摩擦面的 XPS 光电电子能谱分析结果(图 6)显示,在摩擦面上存在 Ni、Cr、Mo、S、O、C 等元素,表 4 是其定量分析结果,其中 C 主要是表面污染所致, O 是表面污染和摩擦面高温氧化的共同原因。Mo 元素的价态分

表 3 400 °C 及 600 °C 摩擦时对偶盘

W18Cr4V 上磨痕的 EDAX 定量分析

Table 3 EDAX quantitative analysis of wear scars formed on W18Cr4V match at 400 °C and 600 °C (mass fraction, %)

t/°C	Ni	Cr	S	Fe	W	V	Mn
400	10.49	5.21	1.63	62.92	18.00	0.76	0.00
600	37.38	10.89	5.06	42.47	4.09	0.00	0.12

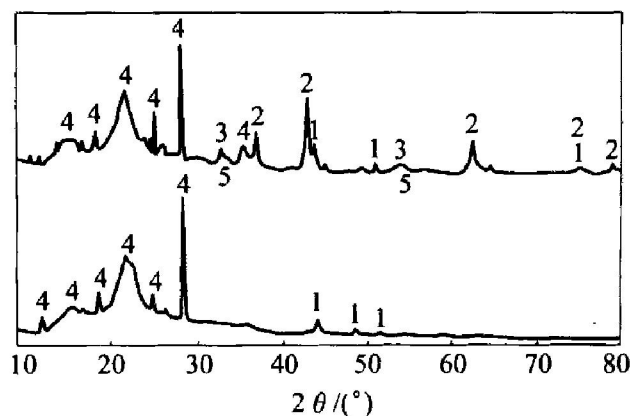


图 7 Ni-Cr-Mo-S 材料在 400 °C 及 600 °C 摩擦时的磨屑 XRD 分析

Fig. 7 XRD analysis of debris from frictional process of Ni-Cr-Mo-S sliding on quenched W18Cr4V match at 400 °C and 600 °C

(test was carried on glass paper)

1—Ni solid solution; 2—NiO; 3—Fe₂O₃;
4—Glass paper; 5—Cr₂O₃

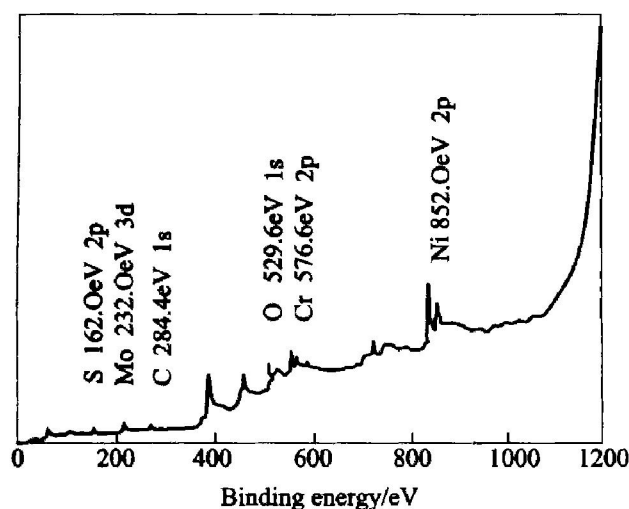


图 6 Ni-Cr-Mo-S 材料在 400 °C 时摩擦面的 XPS 分析曲线

Fig. 6 XPS analysis curves of wear surface of Ni-Cr-Mo-S at 400 °C (20 μm; 2 U (min·μA); tested after 30 min sputtering)

析显示为正六价 (Binding energy 232 eV), 结合本试验条件, 判定它是以 MoO₃ 形式存在的。Ni 元素的价态分析显示为正二价 (Binding energy 852 eV), 同时从材料的磨屑 XRD 分析结果中 (图 7) 生成了 NiO 来看, 可以认为摩擦面上有 NiO 的存在形式。

表 4 XPS 定量分析结果

Table 4 XPS quantitative analysis results (mole fraction, %)

Area	Ni	Cr	Mo	S	O	C
	18.8	14.8	1.5	1.7	42.1	20.0

Test conditions: 20 μm, 2 U (min·μA), tested after 30 min sputtering

MoO₃ 与 NiO 这两种氧化物可以在高温下软化而具有自润滑能力。不过, 由于 Mo 的氧化温度为 310 °C, 剧烈氧化温度为 617 °C。Ni 的开始氧化温度为 395 °C, 剧烈氧化温度为 713 °C。同时, MoO₃ 的标准生成自由能为 -670.7 J, NiO 的标准生成自由能为 -213.4 J。所以, 在相同条件下, NiO 比 MoO₃ 要难生成^[13]。因此, 可以认为 NiO 参与润滑时温度要高于 MoO₃ 开始起作用的温度。由于摩擦面的温度要高于环境温度许多, 在足够的温度下, MoO₃ 会产生挥发。结合表 2 中的数据缺元素 Mo, 可以推测, 在实验的高温下, 随着温度的上升, MoO₃ 产生挥发, 因此 MoO₃ 所起的固体润滑作用是逐渐减小的。结合表 3 中的 EDAX 分析和图 7 中的磨屑 XRD 分析结果可知, 随着温度的上升, NiO 逐渐增多, 它所起的固体润滑作用会逐渐变大。

在 Ni-Cr-Mo-S 材料在 400 °C 及 600 °C 摩擦时的磨屑 XRD 分析结果中发现有 Cr₂O₃、Fe₂O₃ 存在, 其中 Fe₂O₃ 主要来自 W18Cr4V 对偶材料。依据磨损理论^[14], Cr₂O₃ 这种物质在高温中具有很高的硬度, 并会随摩擦作用而进入摩擦面之间, 使得摩擦面产生犁沟, 因此高温摩擦时材料的摩擦面主要呈现出磨粒磨损特征 (图 4(a)、(b) 和图 5(a))。值得注意的是, 当摩擦温度达到 600 °C 时, 进一步的微观实验发现, 摩擦面上氧化磨损也会同时出现 (图 5(b))。

4 结论

1) Ni-Cr-MoS 合金材料的显微组织主要是由金属基体和硫化物相与 Ni(Cr) 合金形成的共晶体两部分构成。

2) 随着温度的升高, Ni-Cr-MoS 合金材料的摩擦因数逐渐降低; 合金材料中生成的共晶体在摩擦面的温度作用下可以变软或熔化形成具有转移性的自润滑膜。在实验的高温下, MoO₃ 和 NiO 也参与了润滑作用; 随着温度的上升, MoO₃ 所起的固体润滑作用逐渐减小, NiO 所起的固体润滑作用逐渐增大。

在室温摩擦过程中, 轻微粘着磨损为主要磨损形式; 在高温摩擦过程中, 磨粒磨损为主要磨损形式, 同时也会出现氧化磨损。

REFERENCES

- [1] Stott F H, LIN D S, WOOD G C, et al. The tribological behavior of nickel & nickel-chromium alloys at temperature from 20 °C to 800 °C [J]. *Wear*, 1976, 36: 147 - 174.
- [2] Editor. Solid lubricants-A review [J]. *Industry Lubrication Technology (ILT)*, 1995, 11: 7 - 16.
- [3] 熊党生. 铼酸铁高温润滑行为和配副关系[J]. *中国有色金属学报*, 1995, 5(3): 115 - 118.
XIONG Dang-sheng. High-temperature lubrication behavior and match relations of Fe(ReO₄)₃ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1995, 5(3): 115 - 118.
- [4] Roberts W. New frontiers for space tribology[J]. *Tribol Int*, 1990, 23(2): 149 - 155.
- [5] ZHANG Xian-hua. The tribological performance of Ni/MoS₂ composite brush plating layer in vacuum [J]. *Wear*, 1992, 157: 381 - 387.
- [6] 王莹. 含硫镍合金的研制及其高温摩擦学特性[J]. *摩擦学学报*, 1996, 16(4): 289 - 297.
WANG Ying. Study on the nickel alloy containing sulfide and its tribological properties at high temperature[J]. *Tribology*, 1996, 16(4): 289 - 297.
- [7] 刘近朱. Ni-Nb-Fe-Se 合金摩擦学性能的研究[J]. *固体润滑*, 1990, 10(3): 160 - 165.
LIU Jin-zhu. Study on the tribological performance of Ni-Nb-Fe-Se alloys [J]. *Journal of Solid Lubrication*, 1990, 10(3): 160 - 165.
- [8] OUYANG Jin-lin. Study on the tribological characteristics of an alloy containing active sulphur [A]. *International Symposium on Tribochemistry* [C]. Beijing: Science Press, 1989, 488 - 503.
- [9] 阙存一. 稀土氧化物或合金化元素对 Ni-Cr-5S 合金物理力学性能和摩擦学性能的影响[J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(4): 289 - 297.
KAN Cun-yi. Effects of rare earth oxide or alloying elements on the physical-mechanical and tribological properties of Ni-Cr-5S alloy [J]. *Tribology*, 1994, 14(4): 289 - 297.
- [10] 阙存一. 镍基高温自润滑合金 [A]. *第五届全国摩擦学学术会议论文集* [C]. 北京: 机械工业出版社, 1992, 435 - 440.
KAN Cun-yi. Nickel-base high-temp self-lubr alloys [A]. *5th National Symposium on Tribology* [C]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1992, 435 - 440.
- [11] 刘如铁. 一种镍基高温自润滑材料摩擦学特性的研究 [J]. *中南工业大学学报*, 2000, 31(3): 260 - 264.
LIU Ru-tie. Study on the tribological characteristics of a high-temp self-lubr nickel-base material [J]. *J Cent South Univ Technol*, 2000, 31(3): 260 - 264.
- [12] 阙存一. 一种镍-铬-硫合金的压制及其摩擦学特性 [J]. *摩擦学学报*, 1994, 14(3): 193 - 204.
KAN Cun-yi. Preparation and Tribological performance of a Ni-Cr-S alloy [J]. *Tribology*, 1994, 14(3): 193 - 204.
- [13] 赵兴中. TiC-Ni 系高温自润滑金属陶瓷的研究 [J]. *摩擦学学报*, 1992, 12(4): 309 - 316.
ZHAO Xing-zhong. A study on the TiC-Ni series high temperature self-lubricating ceramics [J]. *Tribology*, 1992, 12(4): 309 - 316.
- [14] Sakay A D. 邵荷生译. 金属磨损原理 [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1980.
Sakay A D. SHAO He-sheng transl. *Metal Wear Principles* [M]. Beijing: Coal Industry Press, 1980.

Self-lubrication mechanism of Ni-Cr-Mo-S alloy

LIU Rutie, LI Xibin, CHENG Shihong

(State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The self-lubricating mechanism of a Ni-Cr-Mo-S alloy was studied. The results show that the microstructure of materials is made up of metallic matrix and sulfide eutectics or their combinations. The eutectics can be softened or melted to form self-lubrication transferring film under the effects of temperature on the wear surfaces. MoO_3 and NiO will join in the lubrication process at experimental high temperature. With increasing temperature, the lubrication effect of MoO_3 decreases while that of NiO increases. The dominant wear type is slight slip-sticking abrasion at room temperature and particle abrasion mixed with oxidation wear during high-temperature friction process.

Key words: nickel base alloy, high-temperature self-lubrication, solid lubrication

(编辑 龙怀中)