

铼酸铁高温润滑行为和配副关系^①

熊克生 李溪滨

(中南工业大学粉末冶金研究所, 长沙 410083)

李诗卓 姜晓霞

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110015)

摘 要 用化学法合成了 Fe-Re 合金高温摩擦过程中产生的铼酸铁($\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$), 测定了它的高温摩擦行为。结果表明: 在室温至 600 ℃ 范围内, 铼酸铁有较好的减摩作用, 其润滑行为和配副有关, 对摩擦材料的硬度值是否相配、铼酸铁与配副材料的相容性以及盘材表面粗糙度的大小均对它的润滑行为有较大影响。提出了配副原则。

关键词 铼酸铁 高温润滑 配副 氧化膜

早在六十年代初, 人们就注意到氧化对金属滑动摩擦及磨损的影响。大量实验结果表明, 一些金属材料在一定的摩擦条件下, 由于氧化膜的参与而使磨损型式由严重(摩擦状态为金属/金属)转变为轻微(氧化物/氧化物)^[1]。Peterson M B 多年来广泛收集并评价了许多氧化物的高温润滑行为, 目的是为了利用合金表面自生氧化膜作高温润滑剂来设计发展高温自润滑合金, 并和中科院金属研究所合作先后设计了 Ni-Cu-Re 和 Co-Cu-Re 系高温自润滑合金^[2, 3]。本文是这种合作研究内容的一部分, 主要针对铼酸铁, 已证明它在铁铼合金高温摩擦表面间产生并起润滑作用^[4], 系统测定了它的摩擦系数与温度及配副材料的关系, 对比讨论了铼酸铁、铼酸铜($\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$)与铁铼合金及铜铼合金的高温摩擦行为。

1 实验方法

1.1 样品制备

将 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 加入 HReO_4 溶液中搅拌, 待溶解完全之后, 蒸发近于干涸, 制备出铼酸铁的含水混合物。X 光鉴定结果表明, 混合物由 $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 组成。

1.2 实验仪器及条件

摩擦系数的测定在销盘式旋转高温摩擦试验机上完成^[2], 选择五种不同材料(表 1)的球样和七种盘材(表 2)配副进行实验。实验前, 为使铼酸铁粉末能在盘上存留, 对七种盘样材料的摩擦表面进行粗化处理。根据需要, 分别用 30[#] 金刚砂, 120[#] 白钢玉砂及 500[#] 砂纸手工打磨。用 2201 型表面粗糙度仪测定表面粗糙度, 用日产品津显微硬度仪测定表面硬度。

表 1 球样材料、硬度和直径

材料	Si_3N_4	Al_2O_3	玻璃	440C	HastC
显微硬度/Hv	2 959	2 281	1 415	824	380
直径/mm	12.70	12.70	12.70	12.70	12.70

表 2 盘样材料、硬度和表面粗糙度

材料	Al_2O_3	761	玻璃	不锈钢	黄铜	紫铜	Al-Li
显微硬度/Hv	1 055	629	584	308	238	131	63
表面粗糙度 $R_a/\mu\text{m}$	1.5	2.7	3.5	3.0	3.0	6.6	6.0

在盘样摩擦轨道上涂抹一层铼酸铁粉末, 加热并控制所需温度, 预调转速器到要求的速度, 待达到要求温度后加载开始摩擦实验。为减少摩擦热对实验的影响, 实验在低载(9.8 N)、低速(1 m/min)下进行。每一温度下运行

① 国家自然科学基金资助项目, 中科院与美国自然科学基金会合作项目 收稿日期: 1994-12-17; 修回日期: 1995-03-13

15 min 以上, 每改变一次温度, 更换一个盘样, 上球样也改变接触位置, 并用酒精清洗。

2 结果与讨论

2.1 盘表面粗糙度对摩擦行为的影响

对合成的铈酸铁, 为避免潮湿对其润滑行为的影响, 试验在 100 ℃ 保温 20 min 使铈酸铁失水后进行。图 1 是 Si_3N_4 (销)/玻璃(盘)配副下的摩擦系数 μ 和行程的关系。曲线 1、2、3 的起始摩擦系数分别为 0.95、0.75 和 0.44, 与盘的表面粗糙度的大小排列顺序相同, 反映了微凸峰变形对摩擦系数的影响。开始滑动时, 涂在玻璃表面干燥的 $\text{Fe}(\text{RO}_4)_3$ 粉末未被碾平压实, 尚未形成具有承载能力的膜, 故未表现出润滑能力, 外载由微凸峰承担, 表面粗糙度高, 微凸峰大, 因而摩擦系数高。经过一段时间跑合后, 微凸峰尖端处被压碎碾平, 铈酸铁粉末被碾压形成有效的润滑膜, μ 逐渐降低, 滑行分别至 20 m 和 40 m 左右, 曲线 3 和 1 迅速上升, 接近于无润滑情况的曲线 4, 说明润滑膜已破, 曲线 2 的情况最好。因此, 盘的表面粗糙度对铈酸铁的摩擦行为有较大影响。太光滑的表面存不住铈酸铁粉末, 粉末被很快挤到摩擦轨道两边, 故未起到润滑作用; 太粗糙表面, 微凸峰高度远大于所能形成润滑膜的厚度, 实际处于部分膜润滑状态, 部分载荷由微凸峰承担, 在球挤压撞击下, 凸峰尖端处被压碎, 产生较大的玻璃磨屑, 它将很快刮破膜, 使 μ 迅速上升。对运行了 120 m (曲线 2) 的玻璃盘进行超声清洗, 去除摩擦轨道上的润滑膜及磨屑后, 测定摩擦轨道的表面粗糙度 (R_a) 为 $1.0 \mu\text{m}$ 。铈酸铁形成的有效润滑膜的厚度应接近于此值, 这和文献[5]提出的有效润滑氧化膜的厚度标准相一致。

2.2 室温下的配副关系

实验条件和 2.1 节相同。图 2 是不同材料盘样和 Si_3N_4 球配副下摩擦系数和行程的关系, 显示出和玻璃配副效果最佳, 和 Al-Li 合金配副效果也较好。Al-Li 合金质地软, 凸峰

和磨头一接触就会被碾平, 故很难靠其表面凸凹不平来存膜, 可能是它和铈酸铁相容性好, 在磨头的压力下, 铈酸铁容易扩散和嵌入其表面而不易被磨掉, 从而起到了润滑作用。图 3 是滑动 40 m 后 Al-Li 合金表面磨痕照片, 白色 (Al-Li 合金基底) 摩擦轨道上存有少量黑色的铈酸铁膜块。比较图 2 中的曲线 5 和曲线 7 可知: 由于铈酸铁的作用使 μ 从 0.8 降到 0.4, 说明摩擦轨道上只存有少量的铈酸铁即起到了较好的润滑作用, 这和我们在 Fe-Re 合金的高

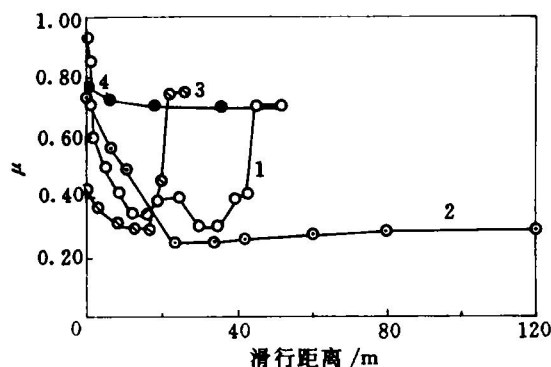


图 1 Si_3N_4 /玻璃配副不同粗糙度下的摩擦系数与行程关系

1— $R_a = 8 \mu\text{m}$; 2— $R_a = 3.5 \mu\text{m}$;
3— $R_a = 0.001 \mu\text{m}$; 4—无润滑

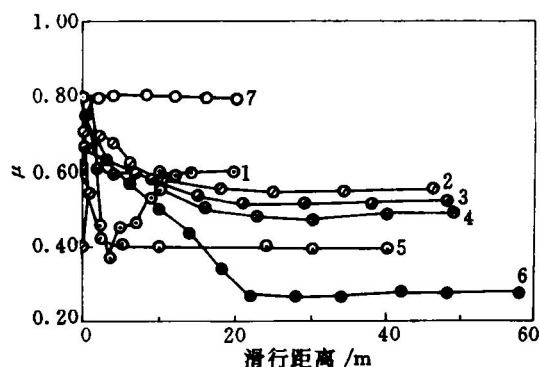


图 2 Si_3N_4 球与不同盘材配副下的摩擦系数与行程关系

1— $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$; 2— Si_3N_4 /紫铜; 3— $\text{Si}_3\text{N}_4/761$;
4— Si_3N_4 /不锈钢; 5— $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al-Li}$; 6— Si_3N_4 /玻璃;
7— $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al-Li}$ 无润滑

温摩擦中只发现微量铼酸铁，但已起到明显减摩作用的现象相一致^[4]。图2中的曲线1是以Al₂O₃为盘样的情况，10 m内铼酸铁起到了一定的润滑作用，其后μ达到最大值(约0.6)，并稳定在此值，Si₃N₄和Al₂O₃硬度值高，接触面积小，其接触应力大于铼酸铁膜的承载能力，膜很快被挤压到滑动轨道两边，其润滑作用消失。其它材料如紫铜、不锈钢和761铁基超合金，或是相对较软，或是和铼酸铁相容性不好，而使铼酸铁未表现出较好的减摩效果。

图4是以玻璃为盘样与不同材料球配副时摩擦系数和行程的关系。可以看出，摩擦系数的高低和球材硬度从小到大的排列顺序基本对应。观察试验后的盘样和球样，发现最软的Hast C球和盘接触的顶端已被磨平，和其配副的盘样上的磨痕也最宽。按粘着理论，磨痕宽，接触面积大，μ就高；再者，由于Hast C球的硬度比玻璃软得多，在压力的作用下，玻璃表面微凸峰将嵌入球体内，滑动时将在球体接触面上产生严重犁沟，而增大摩擦系数。

2.3 温度和配副对润滑膜寿命及润滑行为的影响

图5是铼酸铁在两种配副下，滑动速度为4 m/min时的摩擦系数和行程的关系。同一配副(Al₂O₃/玻璃)下，400℃比500℃润滑膜的寿命长；同一温度(400℃)下，Al₂O₃/玻璃比玻璃/玻璃配副时膜的寿命长。后者寿命短是

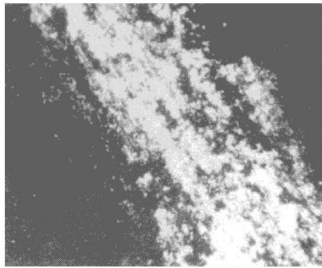


图3 Al-1Li合金盘表面磨痕照片(×30)

因玻璃球表面比Al₂O₃球粗糙，它要求较厚的润滑膜。润滑膜失效后的摩擦轨道上磨屑的X射线衍射分析结果表明，磨屑中含有大量的Fe₂O₃。铼酸铁的热重分析(TGA)表明，它在80~110℃失水，420~570℃重量损失严重，系Fe(ReO₄)₃的分解反应：2Fe(ReO₄)₃→3Re₂O₇↑+Fe₂O₃，其分解产物Re₂O₇极易升华，而Fe₂O₃留在摩擦轨道上，因此μ升高。在500℃(由于摩擦热的结果，实际温度高于此值)时，Fe(ReO₄)₃分解快，故膜的寿命短。

图6是不同配副下，摩擦系数和温度的关系曲线。可以看出，不同的配副对μ的数值影

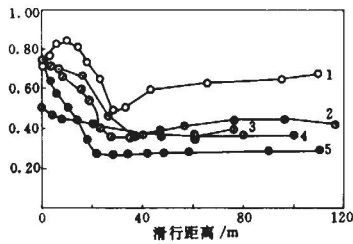


图4 玻璃盘样与不同球材配副下的摩擦系数与行程关系
1—Hast C/玻璃；2—440 C/玻璃；
3—Al₂O₃/玻璃；4—玻璃/玻璃；5—Si₃N₄/玻璃

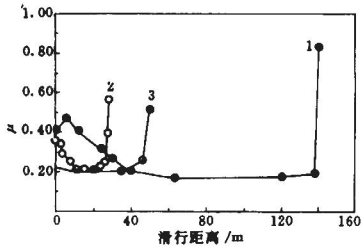


图5 配副和温度对铼酸铁膜寿命的影响
1—400℃ Al₂O₃/玻璃；2—500℃ Al₂O₃/玻璃；
3—400℃ 玻璃/玻璃

响较大,各温度下铈酸铁均起较好润滑作用的配副是 Si_3N_4 /玻璃和玻璃/玻璃。由表 1 和表 2 看到,陶瓷球的硬度比盘材玻璃高得多,玻璃球的硬度也远高于盘材玻璃,较差的配副是玻璃/不锈钢和 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。可见盘材太软或太硬,效果均不好。虽然不同配副下 μ 值有较大的差别,但随温度的变化都有相似的趋势,反映了铈酸铁在各温度下的润滑行为。即室温时铈酸铁的润滑行为好,100℃时 μ 开始上升,200℃(完全失水)上升到最高值,再随温度的升高开始下降,500℃左右下降到最低值,500℃以上又开始上升。

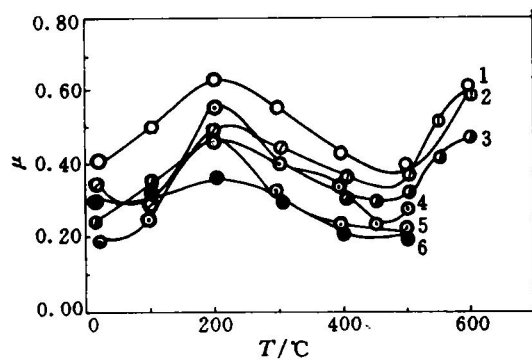


图 6 铈酸铁的摩擦系数与温度关系

1—玻璃/不锈钢；2— $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ；3— Si_3N_4 /不锈钢；
4— Si_3N_4 /黄铜；5— Si_3N_4 /玻璃；6—玻璃/玻璃

2.4 与合金摩擦行为的对比

图 7 是 Fe-Re 合金、Cu-Re 合金与 Al_2O_3 盘配副和铈酸铁、铈酸铜 ($\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$) 在 Al_2O_3 /玻璃配副下,相似实验条件下的典型 μ - T 曲线的对比。可以看出,Fe-Re 合金与铈酸铁、Cu-Re 合金与铈酸铜的摩擦系数随温度的变化有相似的趋势,因铈酸铁和铈酸铜分别在 Fe-Re 合金^[4]和 Cu-Re 合金^[5]高温摩擦表面间产生,说明了它们对与之对应的合金的高温摩擦行为的控制和影响。由图 7 中还可看到, $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$ 比 $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ 的润滑行为好,对应的 Cu-Re 合金也比 Fe-Re 合金的润滑行为好;而且, $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ 分别比 Cu-Re 合金和 Fe-Re 合金的摩擦系数低,这是

因为合金高温摩擦表面生成的其它硬质氧化物对铈酸盐润滑作用干扰的结果。铈酸铜和铈酸铁分别是 Cu-Re 系和 Fe-Re 系合金可能达到的最好高温自润滑行为的极限。

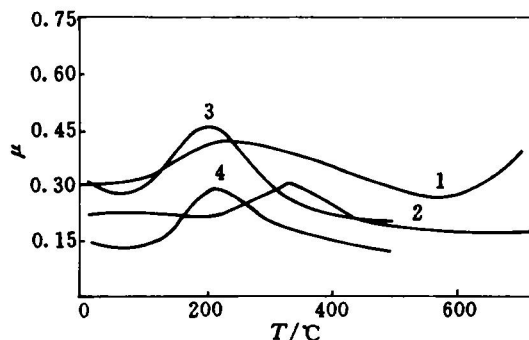


图 7 铈酸铁、铈酸铜、Fe-Re 合金及 Cu-Re 合金典型摩擦系数与温度关系曲线

1—Fe-Re 合金；2—Cu-Re 合金；
3—铈酸铁；4—铈酸铜

3 结论

(1) 铈酸铁的润滑行为和配副有关。在良好的配副系统中,室温至 100℃ 的 μ 值低(<0.3),200℃ 失水后 μ 值高(<0.45),300℃ 开始下降,400~500℃ 达到最低值($=0.2$)。

(2) 盘的表面粗糙度对铈酸铁的润滑行为有较大影响,盘的原始表面粗糙度等于 $3.5\mu\text{m}$ 时效果较佳。

(3) $\text{Fe}(\text{ReO}_4)_3$ 和 $\text{Cu}(\text{ReO}_4)_2$ 分别控制和影响 Fe-Re 合金和 Cu-Re 合金的高温润滑行为,它们也分别是对应合金所能达到的最佳高温自润滑行为的极限。

参考文献

- 1 Lancaster J K. Proc Roy Soc, 1963, A273: 466.
- 2 李诗卓等. 材料科学进展, 1989, 3(6): 481.
- 3 姜晓霞等. 材料科学进展, 1989, 3(6): 487.
- 4 熊党生等. 中南工业大学学报, 1995, 26(1): 61.
- 5 Peterson M B et al. J Mater Sci Technol, 1994, 10(5): 313.