

宽温域连续润滑的 Ni₃Al 基自润滑复合材料

朱圣宇¹ 王立峰² 陈江涛² 田雨² 毕秦岭¹

(1 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室,兰州 730000)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 报道了一种从室温到 1 000℃能够连续润滑的 Ni₃Al 基自润滑复合材料。该材料选用高温强度和抗氧化性优异的 Ni₃Al 金属间化合物为基体材料,利用多种高、低温固体润滑剂的复合和协同效应实现了宽温域连续润滑。本文介绍了利用真空热压烧结方法制备该自润滑复合材料的简要过程,研究了材料的高温力学性能,并在球盘式高温摩擦试验机(HT-1000 型)和销盘式高速摩擦试验机上分别测试了不同温度和转速下 Ni₃Al 基自润滑复合材料的摩擦磨损性能。结果表明,材料在 1 000℃时具有优异的力学性能(压缩强度 40 ~ 45 MPa)和自润滑性能(摩擦因数 0.28 ~ 0.25),在高载和高速条件下具有稳定的更低的摩擦因数。

关键词 Ni₃Al, 金属间化合物, 高温自润滑材料, 摩擦学

Ni₃Al Matrix High Temperature Self-Lubricating Composites at Wide Temperature Range

Zhu Shengyu¹ Wang Lifeng² Chen Jiangtao² Tian Yu² Bi Qinling¹

(1 State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, it was reported that the Ni₃Al matrix composites have self-lubricating properties at a wide temperature range from room temperature to 1 000°C. This composite was selected based on the premise that Ni₃Al intermetallics with favorable strength and oxidation resistance would act as high temperature matrix; silver and fluorides reduced friction coefficient at low and high temperatures, respectively. The composites were fabricated by powder metallurgy route, and their mechanical properties at elevated temperatures were investigated. Moreover, the tribological tests at different temperature and speed conditions were conducted on an HT-1000 ball-on-disk high temperature tribometer and a pin-on-disk high speed tribometer, respectively. It was found that the Ni₃Al matrix composites have excellent mechanical performance (compressive strength 40 to 45 MPa) and self-lubricating properties (friction coefficient 0.28 to 0.25), and provide the steady and low friction coefficient under high load and speed conditions.

Key words Ni₃Al, Intermetallics, High temperature self-lubricating composite, Tribology

0 引言

固体润滑技术在一些高科技领域,如人造卫星、宇宙飞船和高科技的电子产业中解决了一些液体润滑剂难以解决的润滑问题。对材料的耐磨性、耐腐蚀性、抗疲劳和高温性能等提出了愈来愈苛刻的要求。

在较宽温度范围(室温 ~ 1 000℃),特别是在高温(800 ~ 1 000℃)、高速、重载等十分苛刻的条件下

工作时,一般不能采用润滑油和润滑脂进行润滑,而必须发展相适应的高温自润滑材料,采用先进的固体自润滑复合材料来解决润滑和磨损问题^[1-6]。

在高温自润滑复合材料研究方面,比较成功的自润滑材料是由 NASA 开发出的 PM 系列复合材料和 PS 系列涂层。PM212 的主要组成 Cr₃C₂ 基体相(Ni 基金属粘结相与 Cr₃C₂ 硬质陶瓷相)和两种固体润滑

收稿日期:2012-11-05

基金项目:国家自然科学基金资助(51075383)和中国航天科技集团公司基础科研项目资助(360930403)

作者简介:朱圣宇,1982 年出生,助理研究员,主要从事高温自润滑材料的研究。E-mail: zhusy@licp.cas.cn

通讯作者:毕秦岭,1964 年出生,研究员,主要从事高性能摩擦材料的研究。E-mail: qlbi@licp.cas.cn

剂 Ag 及 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶体。PM304 的主要组成是基体相 Ni 基合金 (Ni80Cr20)、 Cr_2O_3 (较软的陶瓷相) 和固体润滑剂 Ag 及 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶体。这两种材料在一定的温度范围都表现出了良好的抗磨减摩行为。在 $25 \sim 850^\circ\text{C}$, PM212 的摩擦因数在 $0.29 \sim 0.38$, 磨损率为 $(10^{-5} \sim 10^{-6}) \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。其使用温度的上限为 900°C , 此后其力学性能迅速下降。PM304 在室温到 800°C , 摩擦因数为 $0.32 \sim 0.41$, 但 PM304 材料在 800°C 以上力学性能严重下降, 也不能满足更高温度的需要^[7-13]。

20 世纪 90 年代, 研究发现 Ni_3Al 材料具有良好的高温力学和抗氧化性^[13-29]。如何将其优异的高温综合性能与减摩抗磨性结合起来, 研发出一种力学和摩擦学性能良好的宽温域自润滑材料是一项非常值得探索的工作。

朱定一等烧结制备了 Ni_3Al /石墨型的自润滑材料^[30], 但只研究了室温摩擦学性能。在与 GCr15 轴承钢及 45# 退火钢配副的干摩擦实验中, 其摩擦因数室温时保持在 0.36 和 0.40 , 但该材料的机械强度太低, 室温弯曲强度只有 221 MPa , 难以满足实际应用的要求。张世堂等通过反应烧结的方法在镍基超合金上制备了 $\text{Ni}_3\text{Al}-\text{hBN}-\text{Ag}$ 复合薄膜, 以期获得良好的宽温域自润滑效果。在室温到 800°C 的区间内, 所制备的薄膜摩擦因数在 $0.32 \sim 0.48$, 磨损率 $(2.3 \sim 5.2) \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$, 减摩性不是很理想^[19]。

本文作者从 2005 年开始, 在 Ni_3Al 基自润滑复合材料的研究方面展开了持续的探索, 近年来取得了一定的进展^[31-40]。本文报道一种从室温 $\sim 1000^\circ\text{C}$ 能够连续润滑的 Ni_3Al 基自润滑复合材料的部分研究结果。

1 实验

1.1 原料和材料制备

Ni_3Al 基自润滑复合材料通过粉末冶金的方法制备。 Ni_3Al 粉由本实验室利用自蔓延高温合成技术制备, 粒径小于 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 。国药产银粉、钼粉、氟化钡粉和氟化钙粉作为起始原料, 其粒径约为 $30 \sim 70 \mu\text{m}$ 。材料的组成: $\text{Ni}_3\text{Al}50\%$ 、 $\text{Ag}20\%$ 、 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 20% 、 $\text{Mo}10\%$ (均为 wt%)。据此配方各自称量, 称量后的粉料在高速球磨机中干混后装炉。球磨参数为: WC/Co 硬质合金球, 250 mL 硬质合金球磨罐, 球料质量比 $2.5:1$, 球磨时间 8 h , 转速 300 r/min , 氩气保护。

将球磨后的物料放入真空热压烧结炉 (ZT-上海晨华电炉有限公司) 中热压烧结制备样品。首先, 将制得的球磨料放入石墨模具 ($\Phi 30 \text{ mm}$) 中, 冷压以排除空气, 当真空度抽至约 10^{-2} Pa 时, 开始加热, 升温速率约为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。升温至 900°C 时, 保温 15 min ,

加压至 35 MPa , 保压 15 min 后卸去压力。继续加热至 1100°C , 保温 20 min 。停止加热, 随炉冷却至室温。取出烧结样品, 通过电火花线切割、加工试样, 经由金相砂纸逐级打磨抛光后, 对其微观组织, 力学性能以及摩擦学性能进行表征测试。

1.2 力学性能测试

采用 MH-5-VM (上海恒以科技有限公司) 硬度计测试材料的显微硬度, 载荷 200 g , 加载速率 0.034 m/s , 保压时间 10 s , 重复测试 10 次给出平均值。采用 Sans 万能试验机 (深圳三思纵横科技股份有限公司) 测试材料的室温压缩性能, 试样尺寸为 $\Phi 3 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 压头下移速率为 $3.3 \times 10^{-4} / \text{s}$, 平行测试 3 次给出平均值。采用阿基米德法测试材料样品的密度。

1.3 摩擦学性能测试

采用 HT-1000 型球盘式高温摩擦仪测试样品的摩擦学性能。盘为烧结样品 ($18.5 \text{ mm} \times 18.5 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$), 对偶球为商用的 Si_3N_4 陶瓷球 ($\Phi 6 \text{ mm}$, HV 约 15 GPa)。实验前, 用丙酮进行超声清洗, 烘干样品表面。实验测试温度分别为 20 、 200 、 400 、 600 、 800 和 1000°C ; 滑动时间 60 min (1000°C 测试时为 20 min)。采用 GS-1 型栓盘式高速摩擦仪测试样品的摩擦学性能。磨损后的磨痕的横截面积用表面轮廓仪测试, 材料的磨损体积通过 $V = AL$ 计算, 式中, V 为材料的磨损体积, A 磨痕的横截面积, L 磨痕直径。磨损率 W 通过 $W = V/SN$ 计算, S 为滑动距离, N 为外加载荷。每种条件下材料的磨损试验重复测量三次取平均值。

1.4 材料的组成、微结构和摩擦学行为的表征

通过扫描电镜 (SEM, JSM-5600LV; EDS, Kevex, USA) 分析材料的微观结构和磨损形貌。由于仪器的灵敏度不够, 氟和氧不能被检测。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Philips X'Pert-MRD X-ray diffractometer, 40 kV , 30 mA , Cu $\text{K}\alpha$ radiation) 分析烧结样品以及摩擦产物的相组成。利用 X 射线光电子能谱仪 (XPS, PHI-5702) 测试磨损表面元素的化学结合状态来研究摩擦过程中可能发生的摩擦化学变化, 在 XPS 分析中通过能为 29.4 eV , $400 \text{ W Al-K}\alpha$ 射线为激发源, 以 $\text{C}1\text{s}$ 的结合能 284.8 eV 为内标, 精确度为 $\pm 0.3 \text{ eV}$ 。

2 结果和讨论

2.1 微观结构和力学性能

图 1 给出了 Ni_3Al 基自润滑复合材料的 XRD 结果。可看出, 经真空热压烧结制备的自润滑复合材料由 Ni_3Al 基体、固体润滑剂 Ag 及 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶体以及合金相 Mo 构成, 组织中无新的反应生成相和氧化相存在。图 2 给出了自润滑复合材料原始形貌和王水腐蚀后的形貌。可见复合材料均匀致密、无裂纹和孔洞等缺陷。EDS 分析表明灰色区为 Ni_3Al 相和

合金 Mo 相,白色区为富银相,而黑色区为富含氟化物的区域。润滑相银与氟化物聚集并分布于晶界,合金相 Mo 与基体相 Ni₃Al 均匀分布形成基体。

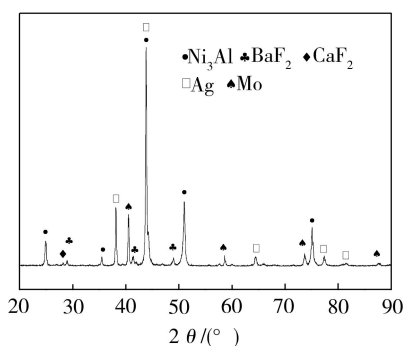
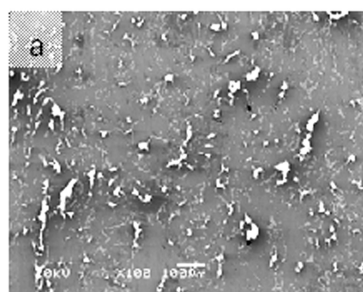
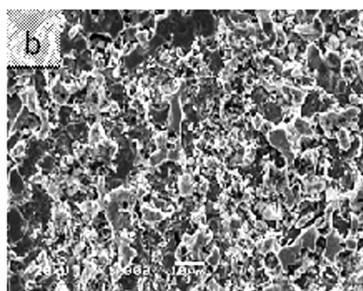


图1 Ni₃Al 基自润滑复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD result of the sintered Ni₃Al matrix self-lubricating composite



(a) 王水腐蚀前



(b) 王水腐蚀后

图2 Ni₃Al 基自润滑复合材料王水腐蚀前后的形貌

Fig.2 Microstructures of the sintered Ni₃Al matrix self-lubricating composite before and after etching with aqua regia solution

表1 给出了 Ni₃Al 基自润滑复合材料与 PM212 在不同温度下压缩强度数据的对比。

表1 Ni₃Al 基自润滑复合材料与 PM212 在不同温度下的压缩强度

Tab.1 Compressive strength of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite and PM212 at different temperatures

温度/°C	压缩强度/MPa	
	PM212	Ni ₃ Al 基自润滑复合材料
20	191	1200
350	356	-
800	119	230
900	42	100
1000		43

可看出, Ni₃Al 基自润滑复合材料的压缩强度显

著高于 PM212,特别是在高温下更具优势。

2.2 摩擦学性能

图3 给出了 Ni₃Al 基自润滑复合材料摩擦因数随温度的变化曲线(对偶为 Si₃N₄ 陶瓷球)。在载荷 20 N、滑动速率 0.2 m/s 下,复合材料在整个温度测试区间(20 ~ 1 000°C)拥有低而稳定的摩擦因数(0.28 ~ 0.31)。

图4 给出了 Ni₃Al 基自润滑复合材料自配副在室温及 28.3 m/s 高速下摩擦因数随载荷的变化曲线。可以看出,随载荷的增大复合材料的摩擦因数不断减小,并逐渐平稳。这是由于随载荷的增加摩擦热也在不断增加,表面温度的升高和弱的表面氧化使得高温润滑相的减摩作用更加有效,所以摩擦因数逐步降低。

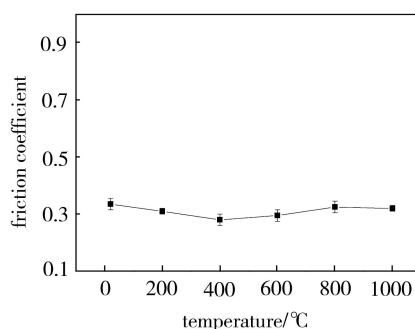


图3 Ni₃Al 基自润滑复合材料摩擦因数随温度的变化曲线

Fig.3 Variation of friction coefficient of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite at different temperatures

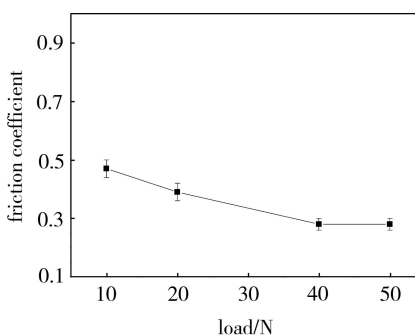


图4 Ni₃Al 基自润滑复合材料在高速下摩擦因数随载荷的变化曲线

Fig.4 Variation of friction coefficients of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite at high speed

图5 给出了滑动速率为 75 mm/s、接触应力为 1 MPa、800°C 时 Ni₃Al 基自润滑复合材料栓与 C-SiC 盘对磨时摩擦因数随时间的变化曲线。从图可见,摩擦因数随滑动时间的延长逐渐趋于平稳,可以确定在 800°C 复合材料与 C-SiC 对磨时表现出非常好的自润滑性,摩擦因数低至 0.1。

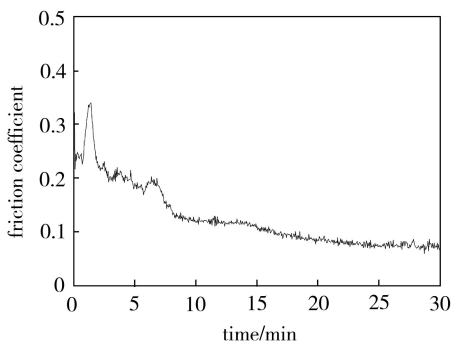


图5 在800℃时Ni₃Al基自润滑复合材料与C-SiC对磨时摩擦因数变化

Fig. 5 Variation of friction coefficients of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite rubbing against C-SiC at 800℃

图6给出了滑动速率为75 mm/s、接触应力为1 MPa、1 000℃时Ni₃Al基自润滑复合材料栓与C-SiC盘对磨时摩擦因数随时间的变化曲线。由图可见,在1 000℃复合材料与C-SiC对磨时表现出良好的自润滑性,摩擦因数可以低至0.2。

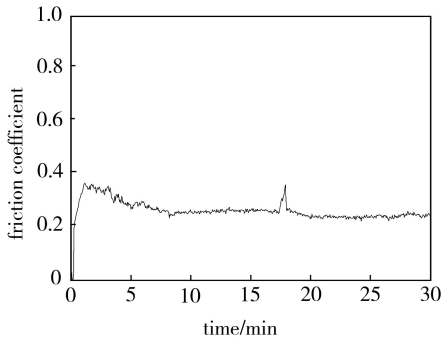


图6 在1 000℃时Ni₃Al基自润滑复合材料与C-SiC对磨时摩擦因数变化

Fig. 6 Variation of friction coefficients of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite rubbing against C-SiC at 1 000℃

图7给出了滑动速率为0.20 m/s、载荷为20 N时Ni₃Al基自润滑复合材料与PM212分别与Si₃N₄陶瓷球对磨时摩擦因数随温度的变化曲线。

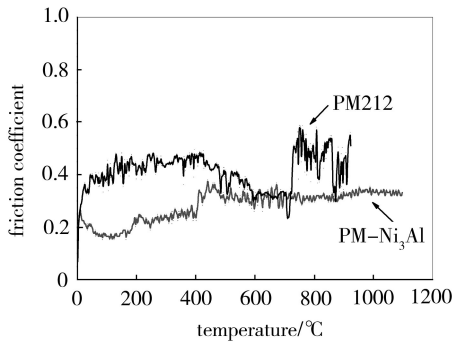


图7 不同温度下Ni₃Al基自润滑复合材料和PM212与Si₃N₄陶瓷球对磨时摩擦因数随温度的变化曲线

Fig. 7 Variation of friction coefficients of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite and PM212 rubbing against Si₃N₄ from room temperature to 1 000℃

由图7可以发现,在整个温度区间,复合材料具有低而稳定的摩擦因数,在接近900℃时稳定在0.28

左右,而PM212在接近900℃时材料强度迅速降低而失稳,试验被迫停止。

图8给出了滑动速率为0.20 m/s、载荷为20 N时Ni₃Al基自润滑复合材料与Si₃N₄陶瓷球对磨时磨损率随温度的变化曲线。可以看出,在整个温度区间,复合材料具有低而稳定的磨损率(800℃以下),在接近1 000℃时磨损率迅速增大到5倍左右,但在较低的量级[10⁻⁵ mm³/(N·m)]。

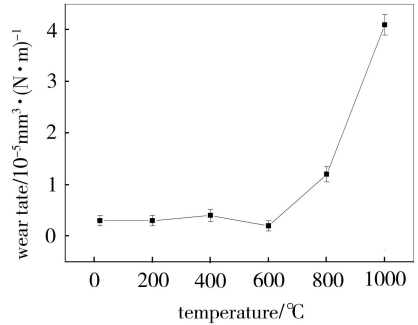
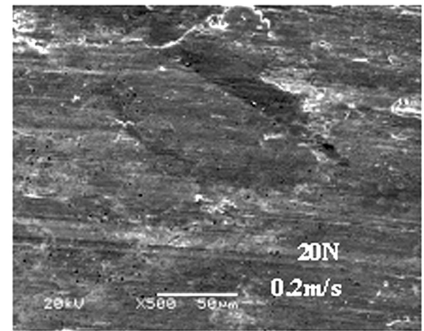


图8 不同温度下Ni₃Al基自润滑复合材料与Si₃N₄对磨时磨损率的变化曲线

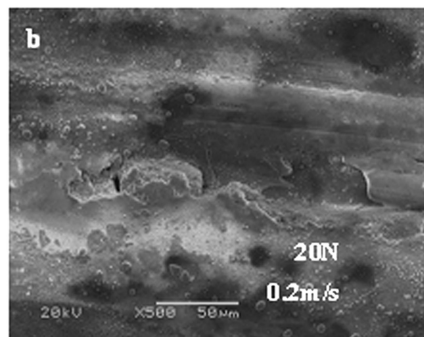
Fig. 8 Variation of wear rates of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite rubbing against Si₃N₄ at different temperatures

2.3 自润滑机理

图9给出了滑动速率为0.20 m/s、载荷为20 N时Ni₃Al基自润滑复合材料与Si₃N₄陶瓷球对磨时室温和1 000℃时的磨斑形貌。



(a) 室温



(b) 1 000℃

图9 Ni₃Al基自润滑复合材料的磨斑形貌

Fig. 9 Worn surfaces of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite rubbing against Si₃N₄ at room temperature and 1 000℃

由图9可见,常温时摩擦表面有微犁沟出现,且

有少量的浅色的(银和氟化物)磨屑富集,材料的自润滑主要通过低熔点软金属 Ag 的低剪切实现;而在 1 000℃ 时磨斑表面有光滑的氧化釉层出现,并有较粗大的塑型变形和部分剥落,此时的磨损机理以犁沟和氧化磨损为主。图 10 给出了滑动速率为 0.20 m/s、载荷为 20 N 时 Ni₃Al 基自润滑复合材料 1 000℃ 下磨斑的 XRD 谱图,可见在磨损表面有新相 BaMo₄、CaMo₄ 和 NiAl₂O₄ 生成,还有 NiO、NiMo₄ 和 Ag₂Mo₄ 存在,这归因于该温度下发生的摩擦化学反应和高温氧化反应。这些高温固体润滑剂、钼酸盐及部分氧化物的协同作用使复合材料表现出优异的高温自润滑性能,而 Ni₃Al 基体良好的高温力学性能同时保证了复合材料较好的抗磨性能。

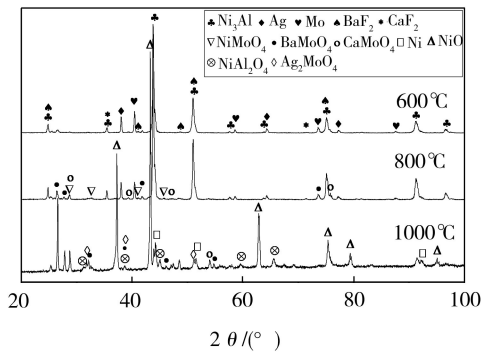


图 10 Ni₃Al 基自润滑复合材料磨斑表面的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD results of worn surfaces of the Ni₃Al matrix self-lubricating composite

3 结论

Ni₃Al 基自润滑复合材料从室温到 1 000℃ 表现出优异的连续自润滑性能。材料在 1 000℃ 时具有优异的力学性能(压缩强度 40 ~ 45 MPa)和自润滑性能(摩擦因数 0.28 ~ 0.25),在高载和高速条件下具有稳定的更低的摩擦因数。

参考文献

[1] 石森森. 固体润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998

[2] 松永正久著. 固体润滑手册[M]. 范煜译. 北京: 机械工业出版社, 1986

[3] 薛群基, 吕晋军. 高温固体润滑研究的现状及发展趋势[J]. 摩擦学学报, 1998, 19: 91-96

[4] 刘如铁, 李溪滨, 程时和. 金属基固体自润滑材料的研究概况[J]. 粉末冶金工业, 2001, 11: 51-56

[5] Sliney H E. Wide temperature spectrum self-lubricating coatings prepared by plasma spraying [J]. Thin Solid Films, 1979, 64: 217-221

[6] 牛淑琴, 朱家佩, 欧阳锦林. 几种高温自润滑复合材料的研制与性能研究[J]. 摩擦学学报, 1995, 15 (4): 324

[7] Dellacorte C, Sliney H E. Tribological properties of PM212 [J]. Lubrication Engineering, 1991, 47(4): 298-303

[8] Sliney H E. Solid lubricant materials for high tempera-

tures—a review [J]. Tribology International, 1982, 5: 303-315

[9] Dellacorte C, Sliney H E. Tribological and Mechanical Comparison of sintered and HIP ped PM212: high temperature self-lubricating composites [J]. Lubrication Engineering, 1992, 48 (11): 877-885

[10] Ding C H, Li P L, Ran G, Zhou J N. PM304 coating on a Ni-based superalloy by PM technique [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 483/484: 755-758

[11] Ding C H, Li P L, Ran G, et al. Tribological property of self-lubricating PM304 composite [J]. Wear, 2007, 262: 575-581

[12] Du L Z, Huang C B, Zhang W G, et al. Preparation and wear performance of NiCr/Cr₃C₂-NiCr/hBN plasma sprayed composite coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2011, 205: 3722-3728

[13] Blau P J, Devore C E. Sliding friction and wear behavior of several nickel aluminide alloys under dry and lubricated conditions [J]. Tribology International, 1990, 23: 226-234

[14] La P Q. Tribological properties of Ni₃Al-Cr₇C₃ composite coatings under liquid paraffin lubrication [J]. Wear, 2000, 240: 1-8

[15] La P Q, Xue Q J, Liu W M. Effects of boron doping on tribological properties of Ni₃Al-Cr₇C₃ coatings under dry sliding [J]. Wear, 2001, 249: 94-100

[16] La P Q, Xue Q J, Liu W M. Tribological properties of Ni₃Al-Cr₇C₃ composite coating under water lubrication [J]. Tribology International, 2000, 33: 469-475

[17] Solmaz Y, Kelestemur M H. Wear behavior of boron-doped Ni₃Al material at elevated temperature [J]. Wear, 2004, 257: 1015-1021

[18] Wang Y, Rainforth W M, Jones H, et al. Dry wear behaviour and its relation to microstructure of novel 6092 aluminium alloy-Ni₃Al powder metallurgy composite [J]. Wear, 2001, 251: 1421-1432

[19] Zhang S T, Zhou J S, Guo B G, et al. Preparation and characterization of reactively sintered Ni₃Al-hBN-Ag composite coating on Ni-based superalloy [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 473: 462-466

[20] Gong K, Luo H L, Feng D, et al. Wear of Ni₃Al-based materials and its chromium-carbide reinforced composites [J]. Wear, 2008, 265: 1751-1755

[21] Liu C T, White C L. Dynamic embrittlement of boron-doped Ni₃Al alloys at 600°C [J]. Acta Metallurgica, 1987, 35: 643-649

[22] Sikka V K, Deevi S C, Viswanathan S, et al. Advances in processing of Ni₃Al-based intermetallics and applications [J]. Intermetallics, 2000, 8: 1329-1337

[23] Sheea S K, Pradhan S K, Dea M. Effect of alloying on the microstructure and mechanical properties of Ni₃Al [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265: 249-256

[24] Czepe T, Wierzbinski S. Structure and mechanical properties of NiAl and Ni₃Al-based alloys [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2000, 42: 1499-1518

(下转第 61 页)