

宽温域下 LaF₃ 对镍基自润滑材料摩擦学性能的影响

肖荣振, 曹雪, 安国升, 冯力

(兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为增强材料在宽温域下服役的稳定性及减少摩擦与磨损对材料性能的影响, 采用 Ni60 合金粉末作为基体材料, 利用放电等离子烧结技术 (SPS) 制备出了不同 LaF₃ 含量的镍基自润滑复合材料。利用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机、GBS-SmartWLI 白光干涉三维轮廓仪、SEM、XRD 等对复合材料在大气环境下的宽温域摩擦学性能进行了研究。结果表明, 所制备的镍基自润滑材料在宽温域下具有优良的摩擦学性能。复合材料摩擦系数与磨损率从 200 到 800 °C 的范围内保持在一个较低水平。当 LaF₃ 的含量为 6% (质量分数) 时, 平均摩擦系数在 200 到 800 °C 之间为 0.189 到 0.288 且变化范围最小, 在 600 °C 下表现最低为 0.189, 平均磨损率在 10⁻⁵ mm³/N·m 数量级, 综合表现出最优的摩擦学性能。这是因为 LaF₃ 含量为 6% 的材料在高温下形成了 SrSiO₃、SrMoO₄、La₆MoO₁₂ 等盐类, 所形成的盐转移膜一方面防止了对偶材料表面直接接触, 另一方面减小了接触薄层的抗剪切强度, 从而显著地提高了宽温域环境下材料的稳定性。随着测试温度增加到 800 °C, 由于高温氧化作用使得复合材料摩擦系数略微上升, 但仍然保持在 0.2 左右的较低水平。

关键词: 放电等离子烧结; 摩擦磨损; 宽温域; 高温自润滑

中图分类号: TG146.1+5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)01-0267-07

现代工业的迅猛发展, 尤其是以航空航天及军事工业等高新技术领域为代表的激烈竞争, 对摩擦零件的工作要求越来越高, 如需要摩擦零件能够在超高速、超高温和强烈辐射等特殊工况下工作, 常见的润滑剂 (如润滑气体、润滑脂和润滑油等) 不能在如此严格的工作环境下工作^[1,2], 而固体润滑突破了传统液体润滑的限制, 能满足众多领域的需求, 这就使得新型宽温域固体润滑材料的开发迫在眉睫^[3,4]。

近年来 LaF₃ 等稀土氟化物, 在相对较宽的温度范围内表现出良好的润滑性和稳定性, 发展前景广阔^[5]。据报道, 固体润滑剂在宽温域下显示出良好的性能, 已证实含有各类润滑相的 Al₂O₃ 基及金属基复合材料在空气中的摩擦系数在室温至 1073 K 之间为 0.2 至 0.5^[6-12]。MoS₂ 也被广泛的用作摩擦学过程中的添加剂^[13-16]。此外, 碱土金属氧化物如 BaSO₄ 和 SrSO₄ 在相对宽的温度范围内表现出良好的润滑性能和高温稳定性。与此同时, 硫酸盐作为一种性能良好的环保型高温固体润滑剂, 也被应用于很多领域^[17-21]。

放电等离子烧结工艺制备自润滑复合材料是一种比较常用的技术手段, 操作简单, 经济性高, 在制备过程中能够随时调整材料的配比, 所研究的成果在很多行业具有广阔的前景。本实验采用 SPS 技术, 制备

出了一种体系相对简单的镍基自润滑材料, 通过研究 LaF₃ 作为固体润滑添加剂对于材料在宽温域下摩擦学性能的影响, 能极大的节约材料和能源的使用, 具有良好的经济效益, 在实际工程中将有广泛的应用前景。

1 实验

不同含量配比的原始粉末如表 1 所示。经过球磨混合, 被放入石墨模具中, 整体置入 LABOX-3010KF 放电等离子烧结炉, 手动加载至 10 kN, 保压 1 min 以排除气体, 当位移量保持不变时取出石墨模具, 罩上石墨毡进行加压抽真空, 当压强达到 20 MPa, 温度升高到 950 °C 时, 保温 3 min。然后冷却至室温取出待用。后经过线切割、抛光等做成待测试样。

表 1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical composition of the samples

Sample	Composition (wt%)	Hardness, HV/×10 MPa
a	Ni60+10%MoS ₂ +10%SrSO ₄	513
b	Sample 1 +3% LaF ₃	526
c	Sample 1 +6% LaF ₃	534
d	Sample 1 +9% LaF ₃	581

收稿日期: 2019-01-22

基金项目: 国家自然科学基金 (11504149)

作者简介: 肖荣振, 男, 1980 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: xiaorongzhen@lut.cn

采用 OLYMPUS BX53M 型金相显微镜对复合材料表面进行金相分析。图 1 为所制备复合材料的组织形貌，对比可以看出 LaF_3 的添加使得烧结试样更加致密，晶粒得到了细化。图 2 为烧结样品的 XRD 图谱。用 HT-1000 型高温摩擦磨损试验机开始对片状试样在不同温度下进行摩擦磨损实验，试验用对偶球为商用 Si_3N_4 (ϕ 6 mm, HV 约 15 GPa)，并在外加载荷 10 N 的条件下测试 30 min；测试温度分别为 200, 400, 600, 800 $^\circ\text{C}$ ；滑动速率为 0.19 m/s。试验结束后分别利用 XRD 和 SEM 等对磨痕进行成分分析和磨痕表面形貌分析，用 GBS-SmartWLI 型白光干涉三维轮廓仪进行磨损率的计算。

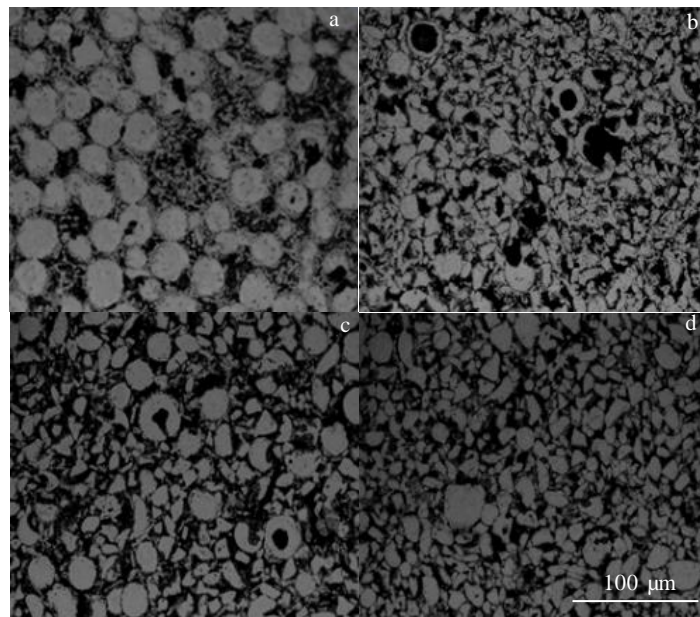


图 1 烧结样品表面形貌

Fig.1 Surface morphologies of the sintered samples: (a) without LaF_3 , (b) with 3% LaF_3 , (c) with 6% LaF_3 , and (d) with 9% LaF_3

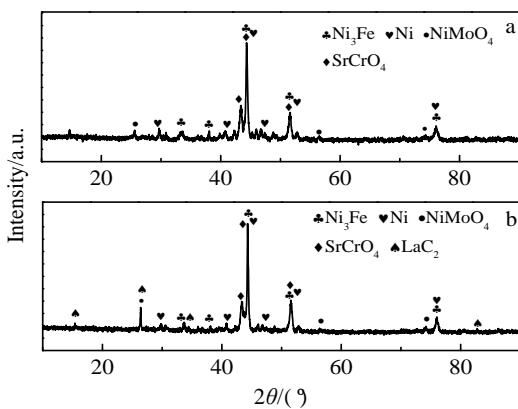


图 2 烧结样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of the sintered samples: (a) without LaF_3 and (b) with LaF_3

2 结果与讨论

2.1 摩擦系数试验分析

图 3 为所制备镍基自润滑复合材料在不同温度条件下的摩擦系数。可以发现，复合材料在不同温度下表现出来的摩擦系数保持在 0.189~0.336 之间的较低水平。未添加 LaF_3 的试样在 200 到 800 $^\circ\text{C}$ 表现出来的平均摩擦系数波动幅度相对较大，而添加 LaF_3 的试样在该温度范围内平均摩擦系数均有一定的改善。 LaF_3 含量为 3%~9% 的试样在 200 $^\circ\text{C}$ 所表现出来的平均摩擦系数为 0.189 到 0.280，波动幅度相对稳定；在 400 $^\circ\text{C}$ 时前半程波动幅度相对较大，但当跑合期过后，

平均摩擦系数稳定在 0.2 到 0.3 范围内。当温度升高到 600 $^\circ\text{C}$ 时，摩擦系数均保持在一个较低的水平，其中 LaF_3 含量为 6% 的试样展现出良好的性能，平均摩擦系数为 0.189。温度提高到 800 $^\circ\text{C}$ 时，由于高温氧化作用，使得摩擦系数略有上升，但自润滑作用仍然明显，摩擦系数波动较为平缓，平均摩擦系数保持在 0.2 左右。

不同 LaF_3 含量的平均摩擦系数对比如图 4，随着试样中 LaF_3 含量的增加，摩擦系数整体呈先下降后升高的趋势。相比其他试样， LaF_3 含量为 6% 的试样平均摩擦系数变化最为稳定，且相对较低，表现出最优的摩擦学性能。由此可见，原材料中添加 6% 的 LaF_3 对于镍基自润滑复合材料在室温下的摩擦性能有明显的改善和提高。

2.2 磨损率分析

图 5 为不同温度条件下复合材料的磨损率。可以

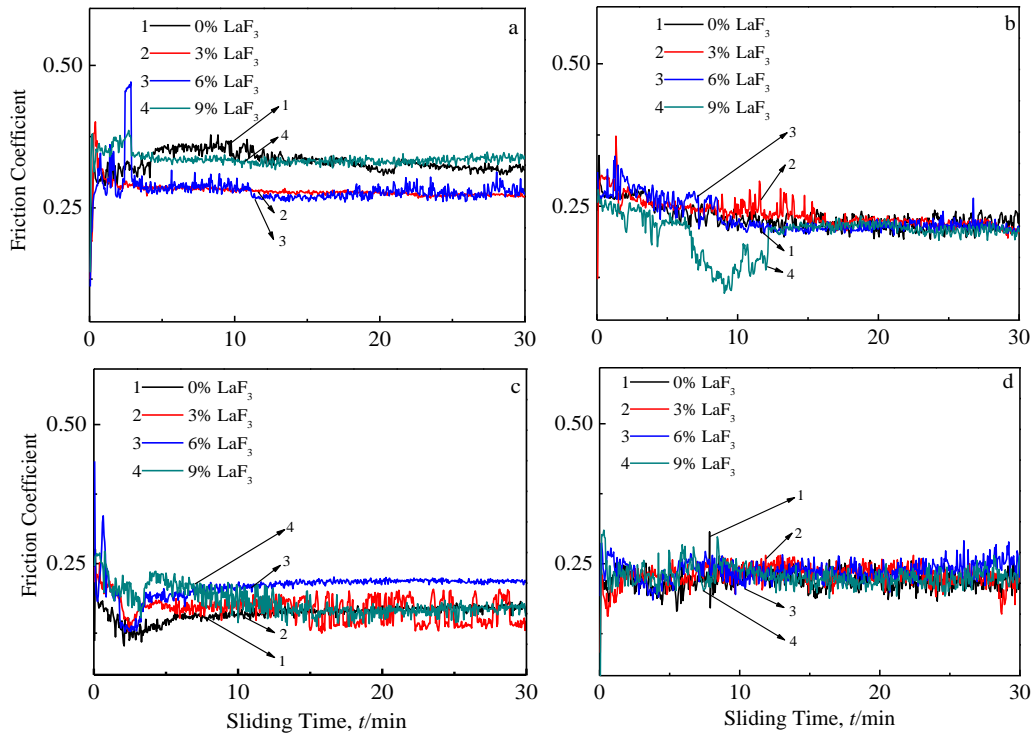


图 3 各测试温度下的摩擦系数

Fig.3 Friction coefficient of samples at different test temperatures: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

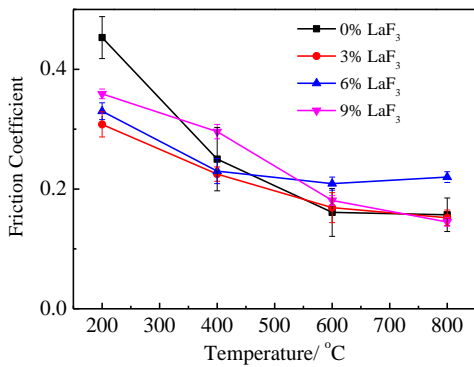


图 4 各温度下的平均摩擦系数

Fig.4 Average friction coefficient of samples at different temperatures

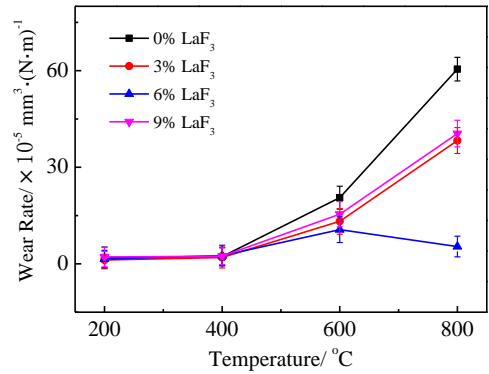


图 5 不同温度下复合材料的磨损率

Fig.5 Wear rates of the composites at different temperatures

发现，未添加 LaF₃ 试样的磨损率在 1.980×10^{-5} 到 $6.476 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ 之间，波动幅度较大。从 400 °C 开始，磨损变得较为严重。LaF₃ 含量为 3% 和 9% 的试样在 200 到 400 °C 的磨损率变化幅度较为平缓，当温度达到 600 °C 时，随着温度的升高，磨损逐渐由轻微磨损变为严重磨损，在 800 °C 时最为严重。当 LaF₃ 含量为 6% 时，复合材料在 200 °C 下实验的平均磨损率为 $1.516 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ；在 400 °C 下实验的平均磨损率为 $2.573 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ；在 600 °C 下实验的平均磨损率为 $1.062 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ，磨损率呈现升高的趋

势；但在 800 °C 下平均磨损率为 $5.387 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$ ，相比 600 °C 呈现明显降低。这是由于高温下摩擦表面与氧气充分接触，生成了具有保护作用的氧化釉层，这种生成的氧化釉层将相互接触的摩擦面分开，使得材料与对偶球之间的摩擦作用发生在釉化层内，避免了对偶球与材料表面的直接接触，起到了良好的减摩性能，使得磨损减小^[22-24]。在宽温域状态下总体保持着一个相对稳定的磨损率。

在添加了 LaF₃ 的试样中，含量为 6% 的试样随着实验温度的升高，磨损率变化范围最小，与上述的摩擦系数相对应，所以 LaF₃ 含量为 6% 时摩擦磨损性能

最优，即原材料中添加 6%的 LaF_3 对镍基自润滑复合材料在高温下的润滑性能具有良好的改善作用。

2.3 磨痕表面形貌分析

图 6 为不含 LaF_3 试样在大气环境下不同温度的磨损表面形貌，其中图 6a 和 6b 分别为材料在 200 和 400 °C 环境下磨损的形貌。可以发现在 200 和 400 °C 环境下磨痕表面出现了微裂纹，并且随着温度的升高微裂纹逐渐密集，磨痕表面有晶粒拔出的趋势。图 6c 和 6d 分别是材料在 600 和 800 °C 环境

下磨损的形貌，从图中可发现，从 600 °C 开始，温度越高晶粒拔出现象越明显，微裂纹越深；在 800 °C 出现高温氧化作用，在摩擦应力作用下新的基体颗粒显现出来，磨损较为剧烈，犁沟明显，表面破坏较为严重。

图 7 为 LaF_3 含量为 3% 的块体材料在大气环境下不同温度的磨损表面形貌。其中图 7a 为 200 °C 时的磨损表面，磨痕表面有晶粒拔出现象，在热应力作用下裂纹发生扩展，由此形成了片状分层。图 7b 为 400 °C 的磨

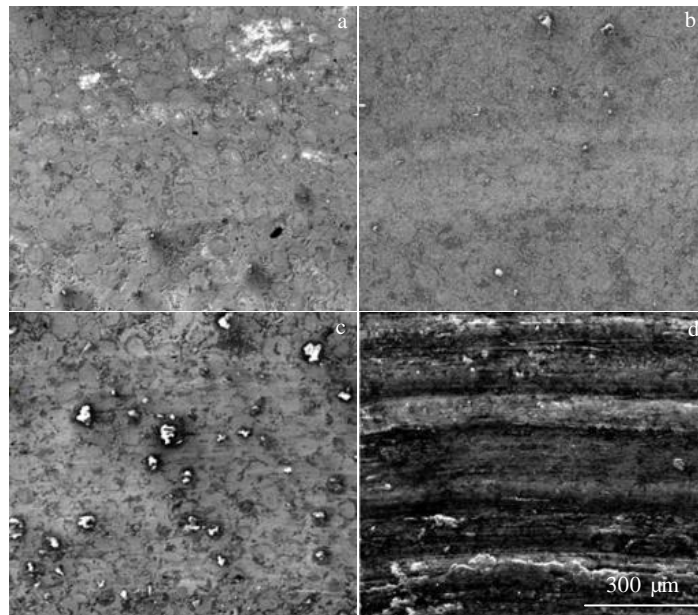


图 6 不含 LaF_3 成分试样不同温度下磨痕 SEM 照片

Fig.6 SEM images of the worn surfaces without LaF_3 at different temperatures: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

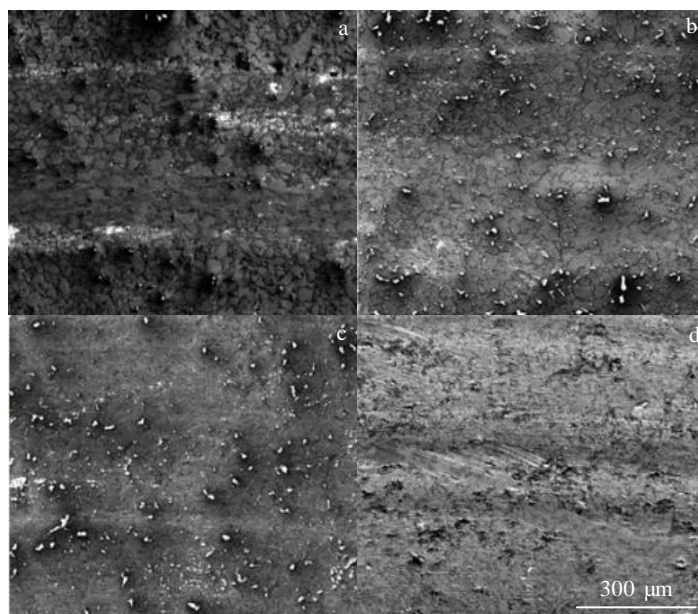


图 7 含量 3% LaF_3 试样在不同温度下磨痕 SEM 照片

Fig.7 SEM images of the worn surfaces with 3% LaF_3 at different temperatures: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

损表面，从图中可发现这种裂纹形成更为密集，拔出的晶粒也更多，分布也更为均匀。图 7c 为 600 °C 下的磨损表面，从图中可看出微裂纹明显减少，磨痕表面开始变得光滑，几乎没有颗粒脱落的现象。图 7d 为 800 °C 下的磨损表面，可以看出在磨痕区域内出现了粗大的犁沟和局部的剥落，这与磨损加剧保持一致(如图 5)。

图 8 给出了 LaF₃ 含量为 6% 的块体材料在不同温度下磨损后的形貌比较。由图 8a 可看出在 200 °C 环境下磨损表面较为平整，有微裂纹出现和少量晶粒拔出，在

磨损核心区表面光滑，自润滑效果明显。从图 8b 可看出在 400 °C 下磨损表面的微裂纹明显减少，产生微犁沟，磨痕表面存在少量磨屑。由图 8c 可以看出在 600 °C 下微裂纹基本消失，晶粒拔出现象也有所减小，磨痕表面存在少量磨屑。从图 8d 中可看出在 800 °C 下磨痕表面的磨屑数量减少，磨痕较为平整，磨损程度较为减轻。但是在磨痕边缘区域还是存在少量的微裂纹。

图 9 为 LaF₃ 含量为 9% 的块体材料在 200, 400, 600, 800 °C 下磨损后的形貌特征。从图中可看出 LaF₃ 含量为

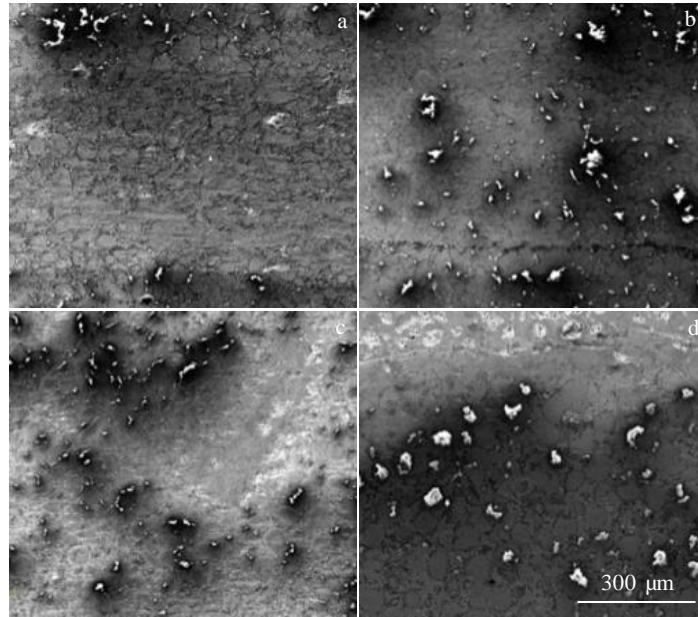


图 8 含量 6% LaF₃ 试样在不同温度下磨痕 SEM 照片

Fig.8 SEM images of the worn surfaces with 6% LaF₃ at different temperatures: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

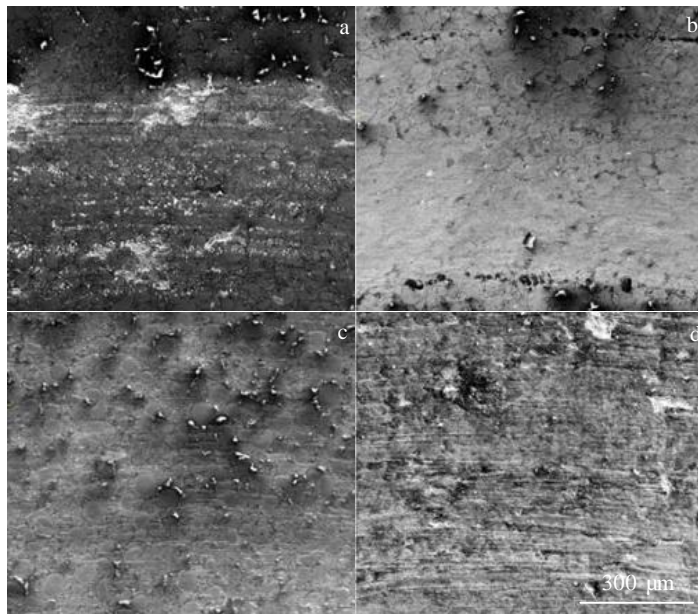


图 9 含量 9% LaF₃ 试样在不同温度下磨痕 SEM 照片

Fig.9 SEM images of the worn surfaces with 9% LaF₃ at different temperatures: (a) 200 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, and (d) 800 °C

9%的块体材料塑性变形能力有显著地提高,在每一种实验环境下都会形成一层润滑膜,而且随着温度的升高所形成的润滑膜变得越来越连续且均匀。故其摩擦系数相对比较稳定,而磨损率却很高。随着实验温度从 200 °C 增加到 600 °C,磨痕表面的微裂纹明显减少,磨损表面变得光滑平整,由于塑性变形能力很高,所以存在少量较浅的犁沟,自润滑效应明显。从图 9d 可看出,由于过多的 LaF₃ 存在,在 800 °C 下块体材料的磨损表面发生了再烧结,生成了一层细晶层,晶粒之间结合较为紧密。细晶层是在高温摩擦磨损的剧烈塑性变形过程中形成的,该晶粒层可以有效地释放摩擦磨损过程的应力集中现象,减少材料的裂纹扩展以及断裂,使材料在高温条件下的摩擦系数和磨损率上升。

2.4 XRD 分析

图 10 为高温 800 °C 时磨痕表面的 XRD 图谱。可以看出,高温 800 °C 时,试样中的 LaF₃ 开始分解,并且和复合材料中的铬,大气中的氧发生化学反应生成了大量氧化物。其中图 10a 为未含 LaF₃ 的复合材料,在 800 °C 下主要形成了 NiMoO₄、SrSiO₃、SrMoO₄ 等盐类化合物,随着温度的升高,复合材料的表面开始生成大量的盐类且致密度越来越差,因此磨损率越来越大。图 10b 为含有 3%LaF₃ 的复合材料在 800 °C 下磨损后表面的 XRD 图谱。材料在高温下主要形成了 SrSiO₃、LaCrO₄ 等盐类化合物。因此在高温时形成的盐转移膜为块体材料提供了良好的高温润滑性能。

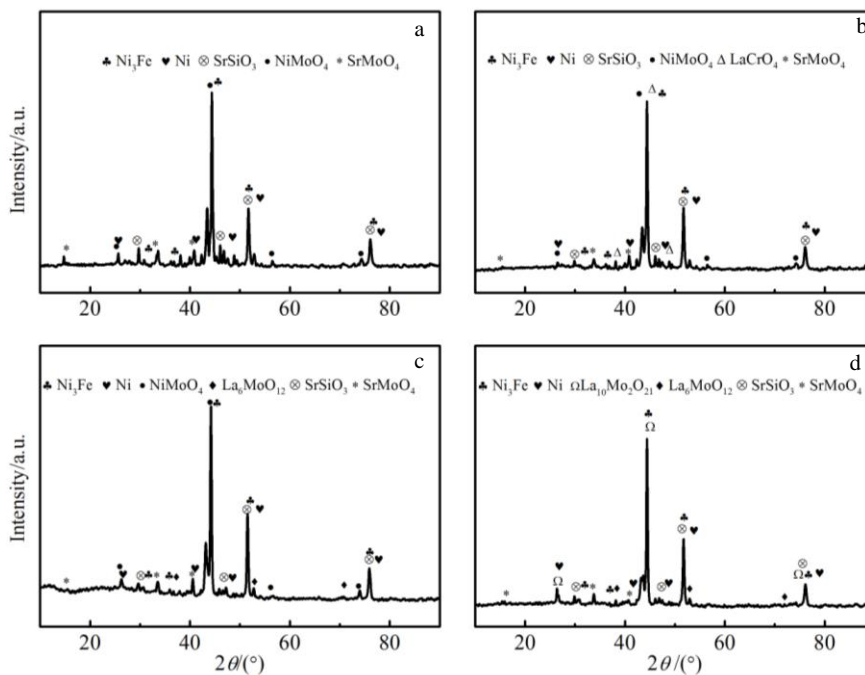


图 10 800 °C 下磨痕表面的 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of the worn surfaces at 800 °C with different contents of LaF₃: (a) 0%, (b) 3%, (c) 6%, and (d) 9%

它们的形成一方面可以防止对偶材料表面直接接触,另一方面可以减小接触薄层的抗剪切强度,从而显著地提高了高温环境下的摩擦学性能,使磨损率变得相对稳定。图 10c 为含有 6%LaF₃ 的复合材料在 800 °C 下磨损后表面的 XRD 图谱,材料在高温下主要形成了 La₆MoO₁₂ 等复杂的化合物,这些化合物改变了复合材料的机械性能,使材料表面受到保护,表面较为平整。图 10d 为 LaF₃ 含量为 9%的材料在 800 °C 下的 XRD 图谱,材料表面温度较高发生了剧烈的氧化,生成大量的氧化物,磨痕处受到严重的破坏,磨损率提高了 1 个数量级。

3 结 论

1) 选择镍基合金粉体材料作为基体,通过加入固体润滑相,采用 SPS 技术在 950 °C 条件下制备了镍基自润滑复合材料。通过调整组元匹配,研究了 LaF₃ 对复合材料在 200~800 °C 范围内的摩擦磨损性能的影响。

2) 随着测试温度的增加,不同成分复合材料的摩擦系数总体上呈现下降趋势。在 200~800 °C 宽温域范围内,LaF₃ 含量为 6%的镍基复合材料摩擦系数变化稳定。在 600 °C 下表现最低为 0.189;当测试温度增加到 800 °C,摩擦系数略微上升,但仍然保持在 0.2 左右的较低水平。

3) 在 200~600 °C 测试温度范围,不同成分复合材料的磨损率均呈现小幅增加趋势。当测试温度增加

到 800 °C, LaF₃ 含量为 6% 的镍基复合材料磨痕表面相对较为平整, 磨损率下降为 $5.387 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$; 这是由于在高温下的摩擦化学反应生成 La₆MoO₁₂ 等盐类化合物, 使得 LaF₃ 对复合材料的摩擦学性能起到明显的改善作用。

参考文献 References

- [1] Han Ying(韩莹). *Modern Manufacturing Technology and Equipment*(现代制造技术与装备)[J], 2016(6): 12, 15
- [2] Wang Liqin, Ying Lixia, Gu Le *et al.* *Mechanical Engineer*[J], 2002(9): 6
- [3] Zhen J, Zhu S, Cheng J *et al.* *Wear*[J], 2016, 368-369: 45
- [4] Wang Changchuan(王长川), Wang Xuyang(王日旭), Peng Chaoqun(彭超群) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2012, 22(7): 1945
- [5] Shao Zhenyi(邵甄腴). *Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2298
- [6] Zhu Shengyu(朱圣宇), Wang Lifeng(王立峰), Chen Jiangtao(陈江涛) *et al.* *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺)[J], 2013, 43(1): 50
- [7] Shi X. *Tribology Transactions*[J], 2014, 57(4): 589
- [8] Gupta S, Hammann T, Johnson R *et al.* *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2015, 24(2): 1011
- [9] Li F, Zhu S. *Tribology International*[J], 2017, 111: 46
- [10] Wang L, Cheng J. *Tribology Letters*[J], 2017, 65(4): 144
- [11] Perry S S, Tysoe W T. *Tribology Letters*[J], 2005, 3(19): 151
- [12] Dudarev E F, Tabachenko A N, Bakach G P *et al.* *Russian Physics Journal*[J], 2016, 58(11): 1663
- [13] Su Y, Zhang Y. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(36): 30 263
- [14] Li Jianliang, Xiong Dangsheng. *Wear*[J], 2009, 266(1-2): 360
- [15] Su Y L, Kao W H. *Tribology International*[J], 2003, 36(1): 11
- [16] Yang Zhen(杨臻), Zhang Ping(张平), Cai Zhihai(蔡志海) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2384
- [17] Kutschej K, Mitterer C. *Advanced Engineering Materials*[J], 2010, 8(11): 1125
- [18] Ding X Z, Zeng X T, He X Y *et al.* *Surface & Coatings Technology*[J], 2010, 205(1): 224
- [19] Feng Yan(冯艳), Wang Richu(王日初), Yu Kun(余琨). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1820
- [20] Zhu Shengyu, Bi Qinling, Niu Muye *et al.* *Wear*[J], 2012, 274-275(3): 423
- [21] Han Jiasheng, Jia Junhong, Lu Jinjun *et al.* *Tribology Letters*[J], 2009, 34(3): 193
- [22] Ageh V, Choudhuri D. *Wear*[J], 2015, 330-331: 390
- [23] Pauschitz A, Roy M, Franek F. *Tribology International*[J], 2008, 41(7): 584
- [24] Schneider A. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*[J], 2013, 3(4): 175

Effect of LaF₃ on the Tribological Properties of Ni-based Self-lubricating Materials in a Wide Temperature Range

Xiao Rongzhen, Cao Xue, An Guosheng, Feng Li

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to enhance the stability of the materials and reduce the influence of friction and wear on the material properties in the wide temperature range, Ni60 alloy powder was used as the matrix materials, and the composite materials of nickel-based self-lubrication with different LaF₃ contents were prepared by spark plasma sintering (SPS) technology. The wide-temperature tribological properties of composite materials in air environment were tested by HT-1000 high temperature friction and wear tester, GBS-Smart WLI white light interference three-dimensional profiler, SEM, XRD, etc. Results indicate that the prepared nickel-based self-lubricating composites have excellent tribological properties in a wide temperature range. When the content of LaF₃ is 6%, the average friction coefficient varies from 0.189 to 0.288 in the temperature range from 200 °C to 800 °C, the lowest friction coefficient of 0.189 is obtained at 600 °C and the average wear rate is on the order of $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$, when the sample exhibits the optimal tribological properties. It is because SrSiO₃, SrMoO₄, La₆MoO₁₂ are formed at a high temperature of the composite materials with the content of 6%, the direct contact of the surface is prevented by the formed salt transfer films and the shear strength of the contact layer is reduced, thereby the stability of the material being improved significantly in a wide temperature range. As the test temperature is increased to 800 °C, the friction coefficient of the composite increases slightly due to high temperature oxidations, but remains at a low level of 0.2.

Key words: spark plasma sintering; friction and wear; wide temperature range; high temperature self-lubrication

Corresponding author: Xiao Rongzhen, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: xiaorongzhen@lut.cn