

文章编号:1005-0523(1999)04-0010-04

## 稀土在润滑材料中的应用

何忠义, 刘红, 夏坚, 任天辉

(华东交通大学应用化学研究所, 江西 南昌 330013)

**摘要:**介绍了稀土化合物的应用现状;综述了稀土作为润滑材料添加剂在摩擦、磨损中的可能机理;着重指出了稀土润滑材料的应用前景和发展方向<sup>19</sup>。

**关键词:** 稀土化合物;润滑添加剂;高温润滑;摩擦;磨损

**中图分类号:** O621.3      **文献标识码:** A

### 1 稀土性能与应用

1965年国际理论与应用化学联合会把钪、钇和镧系共17种元素统称为稀土元素<sup>19</sup>。稀土元素是一类具有独特的价电子构型 $[(n-1)d^1 4f^{0\sim 14} ns^2]$ 还未被完全认识的元素<sup>19</sup>。由于这种独特的价电子构型,造成了稀土与别的金属有很大的性质差异:

- 1) 稀土金属具有较高的硬度和熔点,常温下为六方晶体结构,有低粘着系数;
- 2) 稀土金属是强还原剂,化学性质活泼,与氧的亲合力很强,氧化物的结构稳定;
- 3) 稀土元素原子、离子半径较大,从电离势大小和水合能大小来看,+3价稀土离子较稳定,并且 $RE^{3+}$ 离子半径较大,具有较大的配位数,易与多配体形成稳定络合物,稀土离子与配体的键合强度取决于配位原子的电负性;
- 4) 稀土元素内层4f电子数从0~14逐个填充,形成特殊组态,造成稀土元素间在光学、磁学、电学等性能上出现明显差异,繁衍出许多不同用途的新材料;
- 5) 稀土元素还能与其它金属元素和非金属元素形成各种各样的合金或化合物,并派生出各种新的化学和物理性质<sup>19</sup>。

稀土应用是稀土产业发展的动力,是稀土产业向各基础产业、支柱产业渗透的主要途径,稀土元素以往主要应用于光学、电学、磁学、冶金、化学化工、原子能、轻工业、农业等领域<sup>19</sup>。随着高新技术的发展,对新材料的需求更加急迫,因此稀土新材料的开发与应用将更加引人注目<sup>19</sup>。现已在微波元件材料、永磁材料、磁致冷剂、储氢合金、超导、计算机、航天技术以及原子能等高新技术领域得到广泛应用<sup>19</sup>。但稀土元素仍然有许多未被人们所认识的特殊性质,仍有许多新型稀土材料有待开发,特别是其化合物在一些材料中的作用机理有待探讨<sup>19</sup>。

稀土功能材料的应用促进了技术革新和科技进步,拓宽了稀土应用的领域,而且能开发出高附加值的产品和利用稀土本身的优势研制出各种新型功能材料来开发高新技术产品,使稀

收稿日期:1999-04-30;修订日期:1999-06-07

基金项目:江西省自然科学基金资助项目(962133)

作者简介:何忠义(1971-),男,江西余干人,华东交通大学助教,硕士。

土形成具有经济优势的产业<sup>19</sup>。

## 2 稀土用作润滑添加剂的研究现状

从 60 年代开始,稀土和稀土化合物被用作极压、抗磨添加剂和固体润滑剂<sup>19</sup>其中稀土化合物分为稀土无机化合物和稀土配合物 2 大类<sup>19</sup>。

美国贝尔电话研究所通过稀土金属的摩擦、磨损及粘着特性的研究,发现与其他相同晶体结构的金属相比,稀土金属的粘着系数较低,在真空和空气中,稀土金属的摩擦系数和磨损率都有明显差异,而这主要是由稀土元素的 4f 轨道电子影响其化学吸附活性所致<sup>19</sup>。

在硬质合金中添加稀土金属,可明显提高其高温抗弯曲强度、抗氧化性和断裂韧性及耐磨等性能<sup>19</sup>。镁合金中加入稀土具有适宜的航天航空综合性能,最近推出的 WE54 是一种新型镁合金,由于加入高含量稀土,其抗蚀性和拉伸强度均有改善<sup>19</sup>。

### 2.1 稀土无机化合物

Slincy<sup>[1]</sup>研究发现,如  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  在高温下的润滑特性,在低于  $650^\circ\text{C}$  时,氧化物摩擦系数很大,但在高于  $1\ 000^\circ\text{C}$  的高温下,其摩擦系数可降到 0.17<sup>19</sup>。在常温下稀土氧化物的润滑特性比稀土氟化物差<sup>19</sup>。

聂明德<sup>[2]</sup>等研究了 6 种稀土三氟化物的减磨性能,发现其在  $600^\circ\text{C}$  以下的摩擦系数随着负荷的增加而降低, $\text{CeF}_3$  与氟化石墨混合(1:1)具有协同效应,可以明显地降低摩擦系数<sup>19</sup>。

稀土三氟化物,特别是  $\text{CeF}_3$  和  $\text{LaF}_3$  已经应用于润滑脂中,Kumdm<sup>[3]</sup>研究了  $\text{CeF}_3$  与  $\text{MoS}_2$  的抗磨效果比较,结果表明  $\text{CeF}_3$  比  $\text{MoS}_2$  有更好的高温润滑性和润滑长效性<sup>19</sup>。稀土三氟化物作为润滑脂添加剂的作用机理目前还不十分清楚,这或许与它为六方晶体的同素异构体,具有层状结构,并且具有其他晶体结构的氟化物在不同温度下也会发生晶体相变而转变为六方晶体有关<sup>19</sup>。

吕晋军等人<sup>[4]</sup>系统地研究  $\text{CeF}_3$  的高温摩擦学特性,认为  $\text{CeF}_3$  在摩擦过程中发生的物理和化学效应,如(002)面的择优取向,结晶度的变化以及氧化是影响其润滑性的主要因素,这或许和其化学反应  $\text{CeF}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CeOF} + \text{HF}$  有关, $\text{CeF}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $\text{CeOF}$  通过  $\text{F}1s$  的结合能转移,从  $\text{CeF}_3$  的 684.6 eV 变到  $\text{CeOF}$  的 685.1 eV,  $\text{Ce}3d_{5/2}$  的结合能从  $\text{CeF}_3$  的 883.2 eV 变到  $\text{CeOF}$  的 882.5 eV 得到证实,从上面的化学方程式可以看出腐蚀产物通过  $\text{CeF}_3$  的热分解产生,添加剂的摩擦特性依赖于它们和金属的活性,所以估计这些添加剂在摩擦磨损方面跟它们的摩擦化学特性和反应在边界生成  $\text{CeOF}$  有关,主要因为稀土氟氧化物具有六方晶体结构,在摩擦表面上能隔离摩擦副和支承负荷,因而可降低磨损<sup>19</sup>。

连亚峰<sup>[5]</sup>研究表明,稀土三氟化物的抗磨有效性从 La 到 Eu 随着原子序数和  $\text{RE}^{3+}$  中 4f 电子数的增加而增加,至于  $\text{Gd}^{3+}$  抗磨有效性反而降低,是由于  $\text{Gd}^{3+}$  的 4f 电子轨道处于半充满的稳定状态对摩擦状态对摩擦性能的影响,另外,稀土三氟化物的抗磨有效性和稀土三氟化物的标准生成自由能和标准生成焓等物性参数有较好的关联性<sup>19</sup>。

### 2.2 稀土配合物

许多研究表明,dialkldithiocarbamate-La-phenanthroline 化合物作为润滑脂添加剂有良好的耐腐蚀和抗磨性<sup>[6]</sup>,对摩擦表面进行表面分析,显示出保护层的构型中包含 La、O、S、C 和

N, 磨损表面保护层 XPS 分析结果表明有  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、硫化物和硫酸盐<sup>19</sup>可以得出, 摩擦表面上形成的稀土氧化物、硫酸盐和硫化物以及产生的富稀土和富硫的保护润滑膜是它在润滑脂中具有良好摩擦学性能的主要原因<sup>19</sup>.

刘维民<sup>[7]</sup>等合成了一种 Lanthanum N-salicylidend derivative of malonic dihydrazide 化合物, 摩擦磨损实验表明这种化合物有极好的负载能力和良好的抗磨能力<sup>19</sup>. 其主要原因是, 一方面在摩擦表面形成含有响应稀土配合物有效润滑组分的表面膜, 另一方面是在亚表面形成了稀土摩擦扩散层, 使摩擦表面硬度提高, 耐磨性增强<sup>19</sup>.

连亚峰<sup>[8]</sup>合成了正二丁基磷酸亚铈的配合物二烷基磷酸铈(BuC), 将其加入到酚醛环氧树脂-MoS<sub>2</sub>-石墨基涂层中, 结果表明 BuC 改善了涂层的耐蚀性和耐磨性, 利用 XPS 结果, 得出 BuC 在金属表面的吸附形成了隔离层, 一方面抑制了金属表面对 MoS<sub>2</sub> 氧化的催化作用, 另一方面阻止了石墨和金属底材接触, 从而提高了涂层的耐蚀耐磨<sup>19</sup>.

任天辉等<sup>[9]</sup>研究了二乙基二硫代氨基甲酸镧配合物, 结果表明它具有比 ZDDP 更优异的极压性能, 并认为在摩擦过程中, 添加的 ELA-DTC 与金属表面发生了摩擦化学反应, 形成了含有有机氮、有机硫、硫酸盐和氧化镧等组分的复杂边界润滑膜, 因而呈现出优良的极压抗磨性能<sup>19</sup>.

随着现代科技发展, 使得高温摩擦学的研究已成为目前摩擦学领域的重要研究内容之一, 最近的研究表明<sup>[10]</sup>, 在镍基合金中添加适量稀土氟化物或混合稀土氟化物, 可以获得高强度和优异摩擦学性能相统一的高温自润滑复合材料<sup>19</sup>. Murray 等考查了 CeF<sub>3</sub> 润滑钴合金/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 陶瓷摩擦副的高温摩擦学特性, 发现 CeF<sub>3</sub> 在 500°C 以上能起有效润滑作用<sup>19</sup>. 吕晋军考察了银与 CeF<sub>3</sub> 的复合效应, 发现在 700°C 二者有协同减摩效应<sup>[11]</sup><sup>19</sup>.

稀土化合物的抗磨作用一是归功于其在摩擦表面的富集和分解产物形成保护层, 二是稀土化合物与润滑剂具有良好的协同作用<sup>19</sup>.

### 3 稀土润滑材料的应用前景和发展方向

综上所述, 稀土在润滑材料中的应用有广阔的前景, 但作为润滑材料的稀土化合物研究仅有二十几年的历史, 所以今后在这一领域还有很多工作要做, 如研究作为润滑剂的稀土化合物的摩擦化学特性; 相互配体的稀土配合物作为润滑油脂添加剂摩擦学性能的变化规律; 解决无机稀土化合物在润滑油中的分散性及其摩擦学性能; 稀土化合物与其他添加剂的相互作用及作用机理; 合成新型稀土配合物作为润滑油脂添加剂以应用于不同工作环境中, 其中, 应用于高温环境下的稀土润滑剂研究是一项特别有意义的工作<sup>19</sup>.

稀土作为高温润滑材料有以下几点需要进行大量的研究工作: 1) 如何在宽的温度范围内实现低摩擦和低磨损, 并能反复使用; 2) 高温固体润滑剂的润滑机理; 3) 新型高温固体润滑剂的开发和研究<sup>19</sup>.

### 4 结论

- 1) 由于稀土元素具有独特的价电子结构, 使它具有特殊的物理、化学性质;
- 2) 稀土化合物的抗磨作用是由于在摩擦表面的富集和分解产物形成复杂保护层以及稀

土化合物与润滑剂之间具有协同作用;

3) 稀土化合物用用润滑材料还有许多研究内容有待于探讨<sup>19</sup>。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] Sliney H E. NASA Technical Note[R] D-531. 1969 19.
- [2] 聂明德, 杨伯淳, 连亚峰. 全国第五届摩擦学年会论文集[R], 1992 19.
- [3] J M Dumdum, H E Aldorf, E C Barnum. NLGISpokesman[R], 1984, ( 4 ) : 11 19.
- [4] LU J J, XUE Q J, OUYANG J L. Thermal Property and Tribological Characteristic of CeF<sub>3</sub> Compact [J]Wear, 1997, ( 211 ) : 15~21 19.
- [5] 连亚峰. 含稀土润滑材料的摩擦学特性研究[D]. 博士论文, 1990 19.
- [6] Y LIAN. The tribological properties and extreme pressure mechanism of rare earth dialkyldithiophosphate as grease additives[J]. Wear1996, ( 196 ) : 185~192 19.
- [7] Weimin LIU, Canzhu GAO, Zefu ZHANG, Qunji XUE. Tribological properties of aluminum-on-steel system under the lubrication of grease containing a complex of lanthanum N-salicylidene derivative of malonic dihydrazide[J]. Wear. 1996, ( 186 ) : 234~237 19.
- [8] LIAN Yafeng, NIE Mingde, DANG Hongxin. Proceedings of the Second Chinese-Soviet Seminar on Chemistry and Application of Rare Earth[R]. Chang Chun, China 19.1991:321 19.
- [9] 任天辉等. 二乙基二硫代氨基甲酸镧配合物用作润滑脂添加剂的摩擦学研究[J] 19.摩擦学学报, 1998, ( 3 ) : 286 19.
- [10] LU J J, XUE Q J, WANG J B. The effect of CeF<sub>3</sub> on the mechanical and tribological properties of Ni-based alloy[J]. Tribology Transaction, 1997, ( 40 ) : 643~64 19.
- [11] LU J J, XUE Q J, ZHANG G W. Effect of silver on the sliding friction and wear behavior of CeF<sub>3</sub> compact at elevated temperatures[J]. Wear, 1998, ( 214 ) : 107~111 19.

## Rare Earth Used in Lubricating Material

HE Zhong-yi, LIU Hong, XIA Jian, REN Tian-hui

(Institute of Applied Chemistry, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

**Abstract:** The use of rare earth compound is introduced. The mechanism of rare earth compound as lubricating additive of tribological and wear is expounded. The future of the development and appication of rare earth lubricating material additive is predicted.

**Key words:** rare earth compound; lubricating additive; high-temperature lubricating; friction; wear