

文章编号:1005-0523(2001)01-0062-04

稀土在高温摩擦中的应用研究概况

何忠义¹, 刘棉玲², 章家立¹, 刘红¹

(华东交通大学 1.应用化学研究所; 2.学报编辑部, 江西 南昌 330013)

摘要: 本文对稀土元素的高温摩擦学特性研究发展进行了综述与探讨, 主要讨论了稀土金属及稀土化合物作为高温润滑剂和润滑添加剂的摩擦学特性, 并对稀土在稀土合金、稀土高温陶瓷和稀土高温涂层中的应用进行了讨论, 最后提出了稀土在高温润滑研究中的几个值得进一步深入研究的方¹⁹向。

关键词: 稀土; 高温; 摩擦学; 润滑

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A

0 引言

随着科学技术的发展, 润滑材料和润滑技术不断迅速更新¹⁹。国内外大量实践证明, 采用先进润滑材料和润滑、密封技术, 可使机械设备在更苛刻的使用条件(如高温、重负荷、特殊介质环境)下持久稳定工作, 减少维修及停工损耗, 节约能源和减少材料消耗, 提高综合经济效益¹⁹。据资料报道^[1], 世界能源大约 1/3 最终表现为某种形式的摩擦而损耗¹⁹。更为重要的是, 据一些欧美国家统计, 在现代机械中大约有 50% 以上的失效机械零件是由于磨损引起的¹⁹。由于摩擦磨损的发热使摩擦副表面温度升高是产生机械零件失效的重要因素, 另外在高温环境下一些常用的润滑添加剂会发生氧化或晶体结构的转变等造成润滑添加剂的失效, 在高温环境中如何有效地降低摩擦磨损, 是当今科学研究的一个重¹⁹方¹⁹向。

加入高温润滑剂是减少在高温环境中摩擦磨损的有效方法之一, 润滑剂是指加入到两个相对运动表面之间, 能够控制其摩擦磨损的任何物质, 包括润滑油、润滑脂、润滑性粉末、薄膜材料(粘结干膜、电镀、溅射、离子镀固体润滑膜、陶瓷等)和整体材料(金属基、无机非金属或塑料基自润滑材料等)¹⁹。

稀土元素具有独特的物理化学性质, 决定了它具有广泛的用途^[2], 稀土功能材料发挥着日益重要的作用¹⁹。稀土新型功能材料主要有稀土发光材料、稀土永磁材料、稀土功能陶瓷和稀土润滑材料等¹⁹。特别

是稀土在润滑中的应用取得了较大的成绩¹⁹。尽管如此, 稀土润滑材料还有许多未被人们认识的性质, 特别是其在润滑中的作用机理更有待于探讨, 本文对稀土在高温摩擦学研究发展概况进行了综述与讨论, 目的在于推进其在该领域的应用与研究¹⁹。

1 稀土金属

稀土元素^[3]的化学活性强, 原子半径大, 电负性低, 其在摩擦表面的固溶度很低, 在晶界处的吸附能力很强, 在摩擦表面形成富集, 美国贝尔电话研究所和 NASA 的 Lewis 中心最早研究了稀土金属的摩擦磨损及粘着性, 研究结果表明, 与其它相同晶体的金属相比, 稀土金属的粘着系数低(小于 0.4), 硬度低, 在高温下氧化生成稀土氧化物, 而稀土氧化物在高温下具有一定的润滑性, 所以稀土具有高温润滑的可能性, 在真空和空气中, 稀土金属的摩擦系数和磨损率有明显的差别, 这主要是稀土元素的 4f 轨道电子影响其化学吸附活性所致¹⁹。

2 稀土合金

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, 镁合金中加入稀土具有适宜的航空航天综合性能¹⁹。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¹⁹。

复合添加铈和硼到高锰铝青铜中, 因铈和硼的

收稿日期:2000-11-15;

作者简介:何忠义(1971-), 男, 江西余干人, 工学硕士。

净化、变质及细化晶粒等作用,改善了合金的结晶组织和机械性能,提高了合金的高温耐磨性¹⁹。添加稀土元素可以明显增加合金表面氧化物膜的厚度,由于摩擦表面温度高,稀土元素可以在膜-基界面发生扩散富集¹⁹。

以重稀土作为球化剂制得的 RWC₁ 球墨铸铁,由于其具有脱硫去氧以及球化石墨等作用,提高了 RWC₁ 球墨铸铁的耐磨性能和在较高温度的减摩作用¹⁹。

以 1% 稀土金属加入含 22% Si 的铝硅合金中,可以使硅细化程度与含 17% Si 的合金相同,且具有热膨胀小、硬度高、耐磨性能好等特点¹⁹。在贵金属 (Pt、Au、Ag) 中加入 0.1% Ce 或 La, 因为贵金属^[4] (Pt、Au、Ag) 属于软金属,高温下氧化性稳定,和稀土形成合金后,可以提高合金的机械强度,故合金具有高的机械性能和极好的耐腐蚀、耐高温磨损性能,同时成本降低¹⁹。

3 含稀土高温涂层

与金属基自润滑材料之类的整体材料相比,涂层材料可以保证部件本体具有更高的机械强度,且制备工艺简便,适用于各种尺寸的部件,便于对磨损失效的部件机械修复,因而采用高温自润滑涂层是实现高温固体润滑的有效途径,文献^[4]已把新型抗磨涂层的研制列为摩擦学研究的重点之一¹⁹。而稀土高温自润滑涂层是其中的一个重要分支¹⁹。

稀土用作高温润滑很重要的一部分是在高温涂层中的应用¹⁹。提高稀土在合金中的残余量能够大大地增强材料的抗高温腐蚀(指氧化、硫化、渗碳、渗氮腐蚀和热腐蚀等)的能力,但是对可煅性和高温力学性质都有不利影响,为了消除这些不利因素,可把稀土金属或稀土氧化物应用于材料表面改性以形成高温涂层¹⁹。

文献曾经报道,稀土元素能够提高 Fe-Cr-Ni 合金硫化层的塑性和致密性,并且能够提高硫化层与金属基体之间的界面结合强度,同时还可以阻碍镍和铁等在铬中的扩散¹⁹。

据文献报道,在镍基合金表面通过离子注入法使其表面覆盖钇,在高温环境中能起有效润滑作用和抗氧化作用,在 20Cr₂₅Ni_{0.7}Nb 合金中,通过离子注入法添加铈,可以起到很好的抗热腐蚀和增加氧化层的粘着性¹⁹。铬镍铁 713 合金^[8]中,用粉末渗透法渗透 ALRE 粉末,可以提高抗硫化能力和具有热冲击阻抗性¹⁹。

吕晋军研究了 CeF₃ 烧结涂层对镍基合金、高速钢和不锈钢从室温到 700°C 的润滑特性,并研究了 CeF₃ 烧结涂层在摩擦过程中的物理和化学效应¹⁹。通过 AES、XRD 等的分析结果表明,结晶度、(002) 面择优取向是影响 CeF₃ 烧结涂层摩擦系数的主要因素,另一个因素是 CeF₃ 在高温下氧化成 CeO₂,而 CeO₂ 在高温下具有一定的润滑性,并得出 CeF₃ 涂层的磨损机制为剥层磨损机制¹⁹。

阚存一等^[5]研究结果表明,添加适量的稀土氧化物或合金元素能够改变 Ni-Cr-5S 合金的组织结构与组成,而使其综合性能得以改善,在此基础上,又研制出一种实用性较强的九组元 PB 合金,其在大气中,从室温到 600°C 的温度范围内,都有比较高的强度和良好的摩擦磨损性能,是一种可以在高温、高速、高负荷条件下使用的自润滑材料¹⁹。

另外吕晋军还研究了 Ag 对 CeF₃ 涂层硬度和摩擦磨损性能的影响,通过高温试验机和 XRD 以及金相照片表明,在 CeF₃ 烧结涂层中添加 Ag 可显著地降低涂层从室温到 300°C 及 700°C 以上的摩擦系数¹⁹。CeF₃/Ag 涂层的磨损机制为犁耕和塑性变形,Ag 和 CeF₃ 在摩擦过程中形成的 Ag 包覆 CeF₃ 结构具有与单一 Ag 与 CeF₃ 不同的性质,是 Ag 与 CeF₃ 在 700°C 具有减摩协同效应的原因¹⁹。

当 CeF₃ 加入到 Ni-Cr 基合金中,所得合金从室温到 600°C 时的摩擦系数下降,并得出从摩擦磨损性能来看,CeF₃ 加入量为 7% 时最佳,通过一系列分析结果得出,合金在高温时起润滑作用主要是由于 CeF₃ 的加入减少空隙并使空隙细小,使合金元素分布均匀化,从而降低合金在室温和 600°C 下的摩擦系数和对偶的磨损率¹⁹。另外 CeF₃ 的氧化产物 CeO₂ 的弥散强化作用也是其高温润滑的主要作用¹⁹。

与单一稀土氟化物相比,混合稀土氟化物对合金在高温时力学强度的改善的效果更为明显¹⁹。

4 稀土高温陶瓷

Sloney 曾经指出在 1 000°C 或更高温度的场合,应当使用自润滑金属陶瓷和无机复合材料¹⁹。随着现代航空、航天和军事工业的发展^[6],迫切需要运用高温固体润滑技术发展新一代耐高温抗磨材料和先进的陶瓷材料,以及与之相适应的润滑材料和其它新型耐高温润滑剂¹⁹。

陶瓷材料与金属材料及高分子材料共同构成当今材料的三大门类,新型结构陶瓷材料具有硬度高、高强度、低密度和高刚度以及优异的化学稳定性和

高温下的力学性能等优点,所以它在摩擦学领域得到了相当广泛的应用^[7~8]。但陶瓷材料也有其缺点,突出问题就是摩擦系数和磨损率都比较高^[9]。因此,有关陶瓷材料摩擦磨损和润滑研究日益受到重视,成为当前材料学和摩擦学领域的前沿课题之一^[10]。

稀土高温结构陶瓷^[11],主要是指掺杂稀土的 Si_3N_4 、 ZrO_2 等耐高温、高强度、高韧性的工程陶瓷。掺杂 La、Y 的 Si_3N_4 陶瓷的工作温度可以达到 $1\ 650^\circ\text{C}$,主要用在高温轴承和高温燃气轮机上。掺杂稀土 La、Y 主要起到助熔剂和改善晶界的作用。掺杂稀土的 ZrO_2 增韧陶瓷可用作耐磨材料,在这种材料中, Y_2O_3 或 CeO_2 作为稳定剂防止 ZrO_2 在冷却过程中由于晶型转变,体积膨胀而造成陶瓷龟裂。由于氧化钇增韧氧化锆十分耐磨,还可用作细磨研磨介质¹⁹。

5 稀土无机化合物的高温润滑剂

轻稀土金属氟化物和稀土氧化物^[12]均为六方晶体的同素异构体(近似于层状结构)、和具有硬度低、不溶于水、熔点高于 1200°C 、线膨胀系数可以与超级镍基合金及不锈钢相匹配等优点,使其具有成为高温固体润滑剂的可能。稀土氟化物中的 LaF_3 、 CeF_3 都具有优良的润滑性能,而且它们的成膜性能也很好,在大气中,从室温到 500°C 下的摩擦系数在 $0.3\sim 0.4$ 的范围,在 500°C 以上约为 0.2 。 CeF_3 粉末^[3]在室温到 800°C 范围内能有效地润滑 Si_3N_4 陶瓷-钴合金摩擦副¹⁹。

吕晋军等^[13]研究了三氟化铈的高温热稳定性和产物对摩擦磨损性能的影响及其作用机理,研究结果表明, CeF_3 可以在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 有效润滑 Hastelloy C,与 Hastelloy C 自配副相比, CeF_3 可使 Hastelloy C 的磨损率下降 3 个数量级,通过差热-热重分析和 X 射线衍射分析得出 CeF_3 的减摩性能是因为其具有近似的层状结构,而 CeF_3 的分解产物 CeO_2 只在 700°C 时才具有一定的润滑性,因而 CeF_3 的热分解有损其减摩性能¹⁹。

稀土氟化物在 800°C 下发生分解反应,生成化合物 REOF,作为油脂添加剂的 CeF_3 ,可以通过摩擦化学反应在金属表面生成有利于降低摩擦磨损的 CeOF 表面膜¹⁹。

吕晋军,薛群基^[14]研究了 CeF_3 从室温到 700°C 润滑高速钢(W18Cr4V)和不锈钢(1Cr18Ni9Ti)结果表明, CeF_3 在空气中随温度升高有较低的摩擦系数,同 Hastelloy C 相比, CeF_3 在对钢的润滑中的氧

化激烈,主要是因为高温下金属和 F_2 的反应加剧氧化¹⁹。

Sloney 首先在栓-盘试验机上评价了稀土氟化物和稀土氧化物的高温润滑特性,结果表明,从室温到 $1\ 000^\circ\text{C}$, LaF_3 、 CeF_3 等的摩擦系数都很低,栓的磨损率与 MoS_2 相近,并且在不同的气氛下摩擦系数和栓磨损率不同¹⁹。

聂明德等人在高温栓-盘试验机上考察了 6 种稀土氟化物的摩擦学特性,发现它们在 600°C 下的摩擦系数是随着负荷的增大而降低, CeF_3 与氟化石墨混合(1:1)具有协同效应,可以明显降低摩擦系数¹⁹。

Dumdum 等研究了 CeF_3 作为润滑脂的极压添加剂,发现添加 CeF_3 能够降低摩擦系数,并且可以提高锂基和铝基脂的承载能力¹⁹。在常温和 100°C 下的四球机对比试验结果表明, CeF_3 的抗磨效果比 MoS_2 的更好¹⁹。在加利福尼亚州山地化工厂的抽气扇滚柱轴承和轴台间分别利用含 CeF_3 、 MoS_2 的锂基脂润滑(转速分别为 $2\ 600\text{rpm}$ 和 $3\ 100\text{rpm}$)进行了对比试验,结果是用含 $3\%\text{MoS}_2$ 的锂基脂润滑的仅 1-2 个月的时间轴承就失效,而用含 $3\%\text{CeF}_3$ 的锂基脂润滑的在长达 9 个月的试验中才失效¹⁹。这说明, CeF_3 具有比 MoS_2 更好的高温润滑性和润滑长效性¹⁹。

稀土氧化物的润滑性能比稀土氟化物的差,在 $90\%\text{N}_2 + 10\%\text{H}_2$ 气氛中,温度越高摩擦系数越大,而且栓的磨损率非常高¹⁹。在空气中 650°C 以前的摩擦系数很大,温度升至 $1\ 000^\circ\text{C}$,摩擦系数降至 0.17 ,在 La_2O_3 、 CeO_2 润滑下,栓的磨损率比无润滑时的低,表明这两种稀土氧化物在更高温度下可能具有良好的润滑性¹⁹。

一些稀土氧化物和稀土氟化物的复合效应已引起人们的重视¹⁹。预计氧化物和氟化物复合将很有可能应用于高温自润滑涂层中,例如 PbO 在较宽的温度范围内具有润滑能力,而稀土金属氟化物(特别是 LaF_3 和 CeF_3)则在较高的温度下具有润滑性,两者在更宽的温度范围内能否产生润滑协同作用应值得进行深入研究¹⁹。

稀土有机化合物和配合物应用于高温润滑的相关报道非常少,可能是因为它们的熔沸点低,在高温下容易分解¹⁹。

稀土化合物特别是稀土氟化物作为润滑油脂添加剂的突出特点是润滑的长效性和高温润滑性,其晶体结构对摩擦学性能的影响是重要的,而更为重

要的是其摩擦化学作用的实质目前还不清楚¹⁹。

6 结束语

综上所述, 虽然人们对稀土在高温摩擦学中的应用作了大量的工作, 但仍然有以下几个方面的问题值得更加深入地研究¹⁹。

- 1) 稀土元素在高温涂层和表面改性涂层中的化学状态;
- 2) 新型高温固体润滑剂的开发与研究;
- 3) 稀土化合物与其它高温润滑添加剂的配伍协同作用;
- 4) 稀土化合物作为高温润滑剂的润滑机理;
- 5) 稀土和稀土化合物在高温陶瓷中的应用及其作用机理;
- 6) 如何在较宽的温度范围内实现重复使用工况下的低摩擦和磨损¹⁹。

尽管尚有许多问题值得更加深入的研究, 但从稀土在高温摩擦学中的应用的作用来看, 稀土的应用前景十分广阔¹⁹。大力开展稀土摩擦学研究有利于发挥我国稀土资源丰富的优势, 增加稀土的高技术附加值¹⁹。

参考文献:

- [1] 颜志光. 润滑材料与润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 2000.
- [2] 何忠义, 刘红, 任天辉等. 稀土在润滑材料中的应用[J]. 华东交通大学学报, 1999, 16(4): 10~13.
- [3] 李芬芳, 黄伟九, 陈波水等. 环己氧基硼酸镧和异辛氧基硼酸钙复合添加剂加 HV1500 矿物油摩擦学特性的影响[J]. 摩擦学学报, 2000, 20(5): 392~394.

- [4] 连亚峰, 党鸿辛. 稀土元素的摩擦学研究发展概况[J]. 摩擦学学报, 1993, 13: 183~190.
- [5] 阚存一, 刘近朱, 张国威. 稀土氧化物或合金化元素对 Ni-Cr-5S 合金的物理机械性能和摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 1994, 14(4): 289~297.
- [6] 薛群基, 党鸿辛. 摩擦学研究的发展概况与趋势[J]. 摩擦学学报, 1993, 13(1): 73~81.
- [7] Jahanmir S. Friction and wear of ceramics [J]. New York Marcel Dekker Inc., 1994, 3~14.
- [8] Buckley D H, Miyoshi K. Friction and wear of ceramics [J]. Wear, 1989, 100: 333-353.
- [9] Miyoshi K. Fundamental consideration in adhesion, friction and wear for ceramic-metal contact [J]. Wear, 1990, 141: 35~44.
- [10] Gautier P, Kato K. Wear mechanisms of silicon nitride, partially stabilized zirconia and alumina in unlubricated sliding against steel [J]. Wear, 1994, 162-164: 305~313.
- [11] 陈占恒. 稀地新材料及其在高技术领域的应用[J]. 稀土, 2000, 21(1): 53~57.
- [12] Sliney H E. Rare earth fluorides and oxides-an exploratory study of their uses as solid lubricants at temperatures to 1 800F (1 000°C) [J]. NASA, TND-5301, 1969.
- [13] Murray S F, Calabrese S J. Effect of solid lubricants on low speed sliding behavior of silicon nitride at temperatures to 800°C [J]. Lubrication Engineering, 1993, 49(12): 955~964.
- [14] 吕晋军, 王静波, 薛群基等. 三氟化铈的高温热稳定性及其分解产物对摩擦磨损性能的影响和作用机理[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(4): 330~336.
- [15] Jinjun Lu, Qunji Xue. Sliding friction, wear and oxidation behavior of CeF₃ compact in sliding against steels at temperature to 700°C in air [J]. Wear, 1998, 219: 73~77.

A Survey on High Temperature Tribology Research of the Rare Earth

HE Zhong-yi¹, LIU Mian-ling², ZHANG Jia-li¹, LIU Hong¹

(¹. Inst. of Applied Chem.; ². Dept. of Journal editorial, East China Jiaotong Univ., Nanchang, 330013 China)

Abstract: The tribology characters of rare earth used in high temperature were reviewed in this paper. The tribological characteristics of rare earth metals, inorganic rare earth compounds used as additives in high temperature lubricating were summarised. The application of rare earth alloy, rare earth high temperature ceramic and rare earth high temperature lubricating coating were briefly discussed. Several research subjects of this filed were also suggested.

Key words: rare earth; high temperature; tribology; lubrication.