

合金元素Ta、Ag对镍基合金机械性能和摩擦学性能的影响及机理研究

赵高攀,张鹏林,王文珍,易戈文

Influences and Mechanisms of the Alloying Elements Ta and Ag on the Mechanical and Tribological Properties of Nickel-Base Alloys

ZHAO Gaopan, ZHANG Penglin, WANG Wenzhen, YI Gewen

在线阅读 View online: https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020163

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

AI元素对Ni基合金摩擦学性能的研究

Effect of Al on the Tribological Properties of Ni-based Alloys 摩擦学学报. 2017, 37(5): 663 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2017.05.014

NiAl-TiO₂/Bi₂O₃纳米复合涂层制备及宽温域摩擦磨损性能

Preparation and Tribological Properties of NiAl-TiO₂/Bi₂O₃ Nanocomposite Coatings in Wide Temperature Range 摩擦学学报. 2018, 38(5): 570 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.05.010

Ni₃AI基涂层与不同材料配副时宽温域的摩擦学行为

Tribological Behaviors of Ni₃Al-Based Coating Coupled with Different Counterpart Materials in Wide Temperature Range 摩擦学学报. 2020, 40(6): 687 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020036

Ni-Mo基高温自润滑复合材料摩擦学性能的研究

Tribological Properties of Ni-based High Temperature Self-Lubricating Composite 摩擦学学报. 2018, 38(2): 161 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2018.02.006

微量Ag元素对TiAIN涂层摩擦学性能的影响

Effect of Trace Ag on Tribological Properties of TiAlN coating 摩擦学学报. 2020, 40(5): 634 https://doi.org/10.16078/j.tribology.2020004



关注微信公众号,获得更多资讯信息

DOI: 10.16078/j.tribology.2020163

合金元素Ta、Ag对镍基合金机械性能和 摩擦学性能的影响及机理研究

赵高攀1.2,张鹏林2,王文珍1*,易戈文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,甘肃兰州 730000;2. 兰州理工大学材料科学与工程学院,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:利用高能球磨和真空热压烧结方法制备了添加Ta和Ag的镍基复合材料.考察了复合材料在宽温域范围内的摩擦磨损性能和力学性能,利用SEM、XRD等表征分析其物相组成、磨损机理及断裂机制.结果表明:热压烧结过程中,Ta与石墨模具中的C反应生成TaC陶瓷相并在基体中弥散分布;Ta、Ag的加入降低了材料的摩擦磨损,NiCrMoAl-Ta-Ag复合材料实现了在室温~800℃的连续润滑,室温时Ag提供润滑作用,中温时由磨屑和Ag形成局部润滑膜,800℃时磨损表面形成了含氧化物、钼酸银和Ag的润滑膜.加入Ta极大提高了材料的机械性能,NiCrMoAl-Ta合金在室温~1000℃具有优异的机械性能,归因于原位生成的TaC和Al₂O₃陶瓷相的弥散强化;材料的断裂机制随温度升高由微孔聚集型断裂转变为以微孔聚集型和氧化断裂为主的断裂.

 关键词:
 镍基复合材料; 宽温域; 摩擦磨损性能; 机械性能; 断裂机制

 中图分类号:
 TG117.3
 文献标志码: A

文章编号:1004-0595(2021)03-0393-11

Influences and Mechanisms of the Alloying Elements Ta and Ag on the Mechanical and Tribological Properties of Nickel-Base Alloys

ZHAO Gaopan^{1,2}, ZHANG Penglin², WANG Wenzhen^{1*}, YI Gewen^{1*}

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

2. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Gansu Lanzhou 730050, China)

Abstract: Nickel-based composites with addition of Ta and Ag were prepared by high-energy ball milling and vacuum hot-pressing (HP) sintering methods. The tribological and mechanical properties of the composites in a wide temperature range were investigated. The phase composition, wear mechanism and fracture mechanism were analyzed by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. During the HP sintering process, Ta reacted with C in the graphite die and formed a TaC ceramic phase which dispersed in the matrix. The addition of Ta and Ag reduced the friction and wear of the material, and the NiCrMoAl-Ta-Ag composite achieved continuous lubrication from room temperature to 800 $^{\circ}$ C. Ag provided lubrication at room temperature, and discrete lubricant film was formed by abrasive debris and Ag at intermediate temperature, while at 800 $^{\circ}$ C, a continuous lubricant film containing oxide, silver molybdate and Ag was formed on the worn surface. The addition of Ta significantly enhanced the mechanical properties of the material. The NiCrMoAl-Ta alloy had excellent mechanical properties in wide temperature range (room temperature ~ 1 000 $^{\circ}$ C),

Received 29 July 2020, revised 21 August 2020, accepted 9 September 2020, available online 28 May 2021.

^{*}Corresponding author. E-mail: wzhwang@licp.cas.cn, Tel: +86-931-4968135; E-mail: gwyi@licp.cas.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51471181, 51575505, 51675508). 国家自然科学基金项目(51471181, 51575505, 51675508)资助.

which was attributed to the dispersion strengthening effect of the in-situ generated TaC and Al₂O₃ ceramic phase. The fracture mechanism of the materials varied from micro-void coalescence fractures to the fracture combining micro-void coalescence and oxidative fractures with increasing temperature.

Key words: Ni-based composites; wide temperature range; tribological properties; mechanical properties; fracture mechanism

固体润滑材料是解决滑动部件在高温(T>500 ℃) 和重载等苛刻工况下摩擦磨损问题的有效途径,航空 航天等高新技术的迅猛发展对固体润滑材料宽温域 (RT~1000 ℃)内的机械性能和摩擦学性能提出了更 高的要求[1-2]. 而镍基高温合金以其优异的抗氧化、耐 腐蚀和高温力学性能在航空航天摩擦学领域应用广 泛^[3-4]. 研究表明, 一些合金元素不仅可以提高机械性 能,而且还可以改善摩擦性能.如Al、Cr、Mo和Ta等合 金元素, Al可以与Ni形成y'(Ni₃Al)相, 起沉淀强化作 用,此外,Al被原位氧化生成氧化铝,可提高基体的力 学性能;而Cr、Mo和Ta等元素不仅可以通过固溶强化 增强基体, Mo在高温下的氧化物MoO3和摩擦化学反 应生成的钼酸盐具有优异的高温润滑性^[5]: Ta经高温 摩擦化学反应生成的钽酸盐是优良的高温润滑剂,在 温度高达1000 ℃时仍起到良好的润滑作用^[6], Stone^[7] 报道了AgTaO₃涂层在750 ℃下摩擦系数可低至0.06; Cr的氧化物可起增强和抗磨作用.软金属Ag在中低温 范围为镍基合金提供有效的润滑作用^[8].

近年来,宽温域润滑材料的研究取得了一些进展,大多通过复配不同温域润滑剂或添加低温润滑剂 (如Ag),利用低温润滑剂与摩擦化学反应原位生成高 温润滑剂的协同来实现宽温域内的连续润滑^[9-12].然 而宽温域(RT~1 000 ℃)内机械性能和摩擦学性能优 化统一的材料尚不多见.因此,本文作者以镍为基体, 对材料进行强度设计和摩擦磨损设计,添加Cr、Mo、 Al和Ta为强化元素,Ag为润滑剂,并通过粉末冶金方 法制备材料,发展宽温域内具有高强度和连续润滑功 能的复合材料^[13].研究Ta和Ag的加入对镍基合金微观 组织结构和宽温域(RT~1 000 ℃)内机械和摩擦学性 能的影响及规律,揭示复合材料宽温域内的自润滑机 理和变形断裂机制,为宽温域内机械性能和摩擦学性 能优化统一的材料的设计制备提供理论和技术基础.

1 试验部分

1.1 材料及制备

原材料采用市售的Ni粉(60 µm)、Cr粉(48 µm)、 Mo粉(48 µm)、Al粉(48 µm)、Ta粉(48 µm)和Ag粉(25 µm), 质量分数均大于99%(分析纯级).首先按表1所列出的 具体重量比称取后放入ZrO₂陶瓷球磨罐中,球料重量 比为10:1,而后放入行星式高能球磨机(Fritsch P5, Germany)中球磨20 h进行机械合金化,球磨机转速为 250 r/min.球磨后的复合粉末在石墨模具中冷压预成 型,然后置于真空热压烧结炉(ZT-45-20Y,上海晨 华)中进行热压烧结,烧结工艺为烧结温度1 100 ~ 1 200 ℃,压力为25 MPa,动态真空度为10⁻² Pa,保温 保压时间为30 min~1 h,随后随炉冷却.将烧结后的试 样加工成所需尺寸样品,研磨、抛光并用丙酮进行超 声波清洗,以进行后续测试和分析.

1.2 试验方法、性能测试与表征方法

采用AccuPyc1330型全自动真密度分析仪测试 复合材料的密度;采用MH-5-VM显微硬度计(上海恒 益)对复合材料进行硬度测试,在载荷为3 N、停留时 间为5 s的条件下进行,每个试样至少测量10次以减小试 验误差并给出平均值;利用X射线衍射仪(D8-Discover, 40 kV)在20为10°~80°范围内对复合材料进行物相分 析;利用扫描电子显微镜(SEM, ApreoS)和能谱仪 (EDS)分析复合材料的微观组织结构、元素分布、断口 形貌和磨损表面显微组织等.

采用Instron 5582型万能材料试验机测试镍基复合材料在RT、400、800和1000 ℃下的拉伸性能,试验

Composite	Composition						$D_{ancity}/(\alpha/am^3)$	Violeona honduosa, UV
	w(Ni)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%	w(Al)/%	w(Ta)/%	w(Ag)/%	Density/ (g/cm)	vickers nardness, Hv
NC	balance	5	5	5	0	0	7.64	487.42±14.79
NCT	balance	5	5	5	5	0	6.45	424.02±11.27
NCA	balance	5	5	5	0	10	7.97	214±11.3
NCTA	balance	5	5	5	5	10	7.21	309.54±17.97

表 1 复合材料的组成成分、密度及硬度 Table 1 Composition of Ni-base composites and mechanical properties

依据国标(GB/T 228.1-2010, GB/T 228.2-2015) 进行. 试样为薄板状,测试参数采用拉伸速率为屈服前 0.3 mm/min,屈服后2.3 mm/min,为保证试验结果的可 重复性,测试3次后给出平均值.采用MTS E45.105型 万能材料试验机对烧结后材料进行RT~1 000 ℃范围 内的压缩强度测试,试验依据国标(GB/T 7314-2007) 进行,试样尺寸为φ6 mm×9 mm,应变速率为0.5 mm/min, 测量3次后取平均值.

利用UMT-3型球-盘式高温摩擦磨损试验机测试 复合材料的摩擦磨损性能,固定的上试样为Al₂O₃陶 瓷球(Φ 10 mm, HV 16.5 GPa),下圆盘试样为Ni基复 合材料(Φ 24 mm × 3 mm).试验参数如下:载荷20 N, 转速200 r/min,旋转半径5 mm,滑动时间60 min,大气 气氛,选择试验温度为室温、400和800 ℃.摩擦测试的 样品均经过800[#]的砂纸研磨,表面粗糙度在0.6 μm 左右,同一试样至少进行两次测试并取平均值,以保 证试验的重复性和可靠性.摩擦系数由设备自带软件 记录,磨损率的计算方法如下:

$$\omega = 2\pi RS N^{-1} L^{-1} \tag{1}$$

式中: ω为磨损率,单位mm³/(Nm); R为磨痕半径,单位 mm; S为磨痕横截面积,单位mm²,可通过非接触式光 学轮廓仪(MicroXAM-800)测量,为确保试验结果的可 靠性,测量12个截面得到磨痕的平均轮廓面积; N为载 荷,单位N; L为总滑动距离,单位m.摩擦试验后,利用 SEM观察摩擦磨损表面形貌,并利用XRD和Raman光 谱(LabRAM-HR-Evolution)进一步分析磨损表面相组 成的变化.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观组织和成分分析

表1中列出了镍基复合材料的成分组成、密度及 硬度.相比NC合金,可以看出Ta的加入(NCT)降低了 材料的密度和显微硬度;单独加入Ag后(NCA)提高了 密度,但显著降低了其硬度;同时加入Ta和Ag元素后 (NCTA)降低了密度和硬度.与NCA合金对比.NCTA 密度降低,硬度提高.

图1给出了镍基复合材料热压烧结前后的XRD衍 射图谱, 衍射分析结果表明复合粉末在球磨过程中未 发生相变, 由于球磨后粒径细化和合金化导致镍基体 相的衍射峰变宽. 热压烧结后镍基复合材料衍射图谱 表明Ta和Mo元素衍射峰消失, 但出现较为明显的 TaC的衍射峰, Liu等¹¹⁴表明Mo与石墨模具中的C发生 固相反应生成Mo₂C, 类似地, Ta与石墨模具中的C反 应形成了TaC. TaC陶瓷相具有高硬度(2 100 HV)和高 密度,但试验结果显示加入Ta后材料的硬度和密度降 低,其原因还有待深入分析.而Mo则完全固溶进基体 中,Al在高温烧结过程中部分氧化成Al₂O₃,金属Ag在 烧结前后没有参与固相反应.



 Fig. 1 XRD patterns of Ni-based composites before and after sintering
 图 1 镍基复合材料烧结前后的XRD图谱

图2给出了四种镍基复合材料表面的BEI形貌照 片,可以看出各复合材料的微观组织分布均匀.NC合 金包含灰色基体相和弥散分布的深灰色相,XRD和 EDS的结果表明灰色基体相是镍基固溶体,深灰色相 是Al₂O₃.NCT复合材料由灰色的镍基体相、深灰色 Al₂O₃相和白色颗粒相组成,XRD和EDS分析表明白 色相是TaC相.NCA复合材料包含镍基体相、Al₂O₃和 连续分布的Ag.NCTA复合材料的微观组织由四种相 组成,分别为灰色镍基体相、深灰色Al₂O₃相、白色颗 粒状TaC相和连续分布的Ag相,其中Al₂O₃、TaC和 Ag均匀分布于基体中.

2.2 复合材料的摩擦学性能

图3给出了四种镍基复合材料在不同温度下的摩 擦系数和磨损率.可以看出材料的平均摩擦系数随温 度的升高而降低,NC合金在宽温域内摩擦磨损性能 最差,室温摩擦系数达到0.82,400℃时磨损率达到 2.4×10⁻⁴ mm³/(Nm);Ta的加入(NCT)使其在室温和中 温下的摩擦系数降低,而在800℃时略有增加;单独加 入Ag (NCA)后明显降低了复合材料在宽温域内的摩 擦系数,尤其是室温和高温下的摩擦系数;同时引入 Ta和Ag的复合材料(NCTA)除了在室温下摩擦系数 较高外,在中高温下摩擦系数最低,800℃下摩擦系数 为0.24左右.

从图3(b)磨损率对比可以看出,室温下,NC材料 硬度最高,摩擦系数和磨损率也较高,其原因可能是



图 3 Ni基复合材料在不同温度下的摩擦学性能

与对偶材料硬度不匹配、原位生成的弥散Al₂O₃与对 偶球形成同质磨损等,具体原因有待深入研究;NCT 合金硬度较高,但是其中的TaC可能在室温摩擦时从 基体中脱出,形成磨粒磨损,导致其摩擦系数和磨损 率升高,相似的报道出现在Zhai等^[15]的研究中;而加入 Ag润滑剂的NCA、NCTA材料硬度较低,但由于Ag是 良好的润滑剂,使其室温下的摩擦系数和磨损率均较 低.与室温下相比,NC和NCA合金在400℃时磨损率 剧增,而后随温度升高磨损率陡降.而引入Ta元素的 材料(NCT, NCTA),其磨损率随温度升高而逐渐减小. NCT材料的室温磨损率较高,达到2×10⁻⁴ mm³/(Nm), 但其中高温耐磨性能较好,磨损率为3.3×10⁻⁵~6× 10⁻⁵ mm³/(Nm),这是由于TaC硬质相在中高温时提高 了材料的耐磨性能.NCA材料室温和800 ℃具有最低 的磨损率,而中温(400 ℃)时磨损率急剧增加到 2.1×10⁻⁴ mm³/(Nm),这与Ag在低温下润滑,中温时部 分氧化,而高温时形成润滑相有关.相比NCT材料, NCTA材料在室温和800 ℃时具有更低的磨损率,但 400 ℃时的磨损率略有增加,这可能与Ag的氧化和材 料硬度有关.

图4给出了四种复合材料分别在室温、400℃和 800 ℃下摩擦系数随时间的变化曲线,首先直观地看 到室温下四种材料的摩擦系数振荡较大,表明经历了 密集变形,随温度升高摩擦系数振荡显著减小,摩擦 的第一阶段是磨合期,室温下观察到NC、NCTA材料 没有明显的磨合期并且摩擦数值较为稳定, 而NCT和 NCA磨合期分别持续约1 100 s和402 s,同时在2 250 s 和1 125 s之前摩擦系数波动较大.可以看出NCT、 NCTA材料表现出较大的摩擦系数振荡,这与生成硬 质碳化物有关. 在400 ℃时, NC、NCA的磨合期超过了 500 s, NCA磨合期可达到755 s; 而NCT、NCTA材料 的磨合期均小于500 s, 整体表现出较为稳定的摩擦数 值,同时NCT摩擦系数振荡较小,NCTA具有较短的磨 合期及稳定的摩擦系数,这可能与碳化物和银的协同 作用有关. 在800 ℃时, NC和NCT显示出较短的磨合 期(小于250 s),并且表现出较小的摩擦系数振荡和稳 定的摩擦系数; 而NCA、NCTA磨合期较长, 同时整体 摩擦系数波动较大,这与磨损表面润滑膜的连续性及 光滑程度有关.

对比四种材料来看,在宽温域,NCTA材料表现出 较短的磨合期及较为稳定的摩擦系数,而NCT在中高 温下具有较小的摩擦振荡和较为稳定的摩擦系数.

2.3 复合材料的磨损表面形貌及磨损机理分析

图5~6给出了镍基复合材料在不同测试温度下的 磨损表面形貌和磨损表面的XRD及Raman图谱.可以 看出室温时,NC合金磨痕宽度较宽,可达3.25 mm,磨 损表面产生大片的剥落并且存在磨屑,表明其磨损机 理为黏着磨损.NCT材料磨损表面出现剥落和较多的 磨屑,同时存在少量的微裂纹和犁沟,表明磨损机理 以磨粒和黏着磨损为主.NCA合金的磨痕较窄为1.14 mm, 磨损表面观察到明显的犁沟并存在裂纹和局部润滑 层,其磨损机理为微犁沟和黏着磨损.NCTA材料磨损 表面覆盖着1层由于剥落产生的细小磨屑,其磨损机 理为黏着磨损.从XRD结果可以看出,室温摩擦测试 后,材料磨损表面未生成新相,由于NCA材料中Ag可 在室温下起到有效的润滑作用,因此NCA获得了良好 的室温摩擦学性能;其他三种材料由于存在硬质 TaC或Al₂O₃颗粒及缺少低温润滑剂,导致摩擦系数和



Fig. 4 Comparison on friction coefficient curves with time of Ni-based composites at elevated temperatures: (a) RT, (b) 400 °C, (c) 800 and (d) local magnified (c)





图 5 Ni基复合材料磨损表面形貌的SEM照片: (I) NC, (II) NCT, (III) NCA, (IV) NCTA; (a) RT, (b) 400 °C, (c) 800 °C

磨损率较高.

400 ℃时, NC合金磨损表面的宽度与剥落相对室 温下减少, 犁沟较宽, 其磨损机理为磨粒磨损, 相应 地, 其磨损率较高. NCT材料磨痕宽度明显减小为1.27 mm, 磨损表面覆盖着1层不连续的润滑膜, 同时存在局部 剥落和微犁沟, 此时磨损机理以黏着和微犁沟为主, 磨损率较低.NCA材料磨痕宽度增加至1.7 mm, 同时 磨损表面变得更加粗糙, 出现较多的剥落坑和沟槽, 导致磨损率增加, 其磨损机理为黏着磨损. NCTA材料 磨痕宽度减小并且磨损表面磨屑减少,表面存在分 层、犁沟和剥落坑,磨损机理为黏着和犁沟磨损. XRD结果显示400 ℃摩擦后NCA材料表面生成了 NiO,表明氧化严重,并随着氧化膜的剥落,新鲜表面 暴露出来并被氧化,随着氧化→剥落→氧化的不断进 行,导致磨损严重,而其他三种材料均未出现新 相.NC合金由于缺少润滑相,磨损率相比室温迅速增 加;NCT、NCTA材料磨损率较低,这归因于碳化物和 磨屑被反复碾压变形,形成局部润滑膜从而提高了其



Fig. 6 XRD patterns of wear surface of Ni-based composites at (a) RT, (b) 400 °C, (c) 800 °C. (d) Raman analysis of inside and outside of wear track of NCTA after 800 °C test

图 6 镍基复合材料磨损表面的XRD图谱: (a) RT, (b) 400 ℃, (c) 800 ℃, (d) NCTA在800 ℃下磨痕内外的Raman图谱

耐磨性能.

800 ℃时, NC合金磨损表面变得较为光滑并且存 在微犁沟和局部剥落坑,其磨损机理为微犁沟和黏着 磨损.NCT材料磨痕继续减小为0.88 mm, 磨损表面形 成连续的釉质层,并存在大量细小的犁沟,磨损机理 以微犁沟为主.NCA材料磨损表面的润滑膜变得连 续,同时存在少量剥落,其磨损机理为塑性变形和黏 着磨损.NCTA材料磨损表面覆盖着1层更加光滑、连 续的润滑膜,使得复合材料具有低的摩擦系数和磨损 率, 磨损机理为塑性变形. 磨损表面XRD图谱表明: 由 于高温氧化,四种材料均生成了NiO,NCA材料发生 摩擦化学反应生成Cr₂O₃和高温润滑相Ag₂MoO₄,从 而减少了摩擦磨损[图6(c)];而NC合金由于氧化物碎 片未形成连续润滑膜,从而使得摩擦系数及磨损率较 高;NCT、NCTA材料中TaC相在800℃时依然未被氧 化,表明其热稳定性高.结合磨痕Raman分析,尽管未 形成钽酸盐,但由于磨损表面在摩擦过程中形成的氧 化物、钼酸银和Ag的协同润滑作用, NCTA材料仍具 有良好的高温润滑性能

为了进一步直观并且准确表征材料的磨损程度, 研究了不同温度下磨痕的三维轮廓,结果如图7所示, 3D轮廓直观地显示了镍基材料的磨损率随温度变化 的情况. 在室温时, NC、NCT、NCTA三种材料的磨痕 宽且深, 而NCA合金磨痕窄且浅, 所对应的磨损率较 低; NC的磨痕宽度约为3.25 mm, 深度约为41.2 µm; NCT、NCTA 磨痕相比NC有所减小, 磨痕宽度约为 2.08和2.28 mm, NCTA深度略低, 为38.9 µm. 在400 ℃ 时,NC磨痕宽度降低为1.88 mm,而深度进一步增大 为47.7 µm; NCA的磨痕宽深同时增大, 尤其深度可达 45.1 µm; 而NCT、NCTA的磨痕宽度降至1.21 mm左 右, 深度分别降低为15.2和22.8 μm, NCT表现出较低 磨损,这与磨损率变化[图3(b)]和磨损表面形貌[图5(b)] 一致. 当温度升高到800 ℃时, 四种镍基材料的磨痕均 变得浅且窄, NC、NCA、NCTA的磨痕宽度约为1.1 mm 左右, 深度分别为27.6、10.2和9.6 μm; 而NCT的磨痕 宽度低至0.87 mm,但深度为12.8 μm. 经过磨损率计 算,NCTA具有较低磨损率;结合800℃时NCTA的磨 损表面形貌[图5(c)]推测,较低的磨损率归因于磨损表 面形成了连续润滑膜.

2.4 复合材料宽温域内的机械性能

图8给出了四种镍基复合材料宽温域(RT~1000℃) 内机械性能的对比,可以看出四种材料的拉伸和压缩



Fig. 7 Three-dimensional morphologies of wear surface of Ni-based composites at different temperatures: (I) NC, (II) NCT, (III) NCA, (IV) NCTA

图 7 镍基复合材料在不同温度下磨损表面的三维形貌: (I) NC, (II) NCT, (III) NCTA, (IV) NCTA; (a) RT, (b) 400 ℃, (c) 800 ℃

性能总体上随着温度的升高而逐渐降低. 单独加入 Ta的材料(NCT)在宽温域(RT~1000℃)内明显地表现 出最优的机械性能,这归因于烧结后原位生成的 TaC的弥散强化.NCT材料在宽温域内的抗拉强度大 约是NC合金强度的2倍,抗压强度为NC合金的1.6倍, 室温抗压强度可达2072 MPa;400℃时NCT材料的拉 伸强度为954 MPa,压缩强度可达1513 MPa;当温度 升高到1000℃时仍具有优异的机械性能,拉伸强度 为42 MPa,压缩强度可达92 MPa左右. 而单独加入 Ag的材料(NCA)在宽温域内机械性能最差,室温抗压 强度为842 MPa,这是由于Ag为材料的弱化相,并且 温度升高时Ag由于氧化或熔化导致材料出现孔洞,从 而高温机械性能显著降低. 同时加入Ta、Ag后,相比 NC合金,提高了800 ℃及以上温度的机械性能,即拉 伸和压缩强度是NC合金的1.3倍.对比NCA材料,由于 TaC的强化作用,改善了NCTA材料的高温机械性能,在 1000 ℃下压缩强度也可达73.8 MPa.

2.5 复合材料的拉伸断口形貌及断裂机制

对四种复合材料在宽温域(RT~1 000 °C)范围内 拉伸断裂后的断口形貌进行了考察,结果示于图9. 对 于NC合金,室温和400 °C时,拉伸断裂后表面出现许 多微小孔洞,表明断裂机制为微孔聚集型断裂;NC合 金微观结构由面心立方结构的镍基固溶体和原位形 成的Al₂O₃组成,在拉伸应力作用下,位错在(111)面 产生并滑移,之后在晶界或Ni/Al₂O₃界面处位错将堆 积,连续的位错堆积会引起应力集中,当应力集中达



Fig. 8 Mechanical properties of Ni-based composites at elevated temperatures: (a) tensile strengths; (b) compressive strengths 图 8 Ni基复合材料在宽温域内的机械性能: (a) 抗拉强度, (b) 抗压强度



Fig. 9 Tensile fracture morphology of nickel-based composites at different temperature: (I) NC, (II) NCT, (III) NCA, (IV) NCTA 图 9 镍基复合材料的拉伸断口形貌: (I) NC, (II) NCT, (III) NCA, (IV) NCTA

到一定程度时,会出现微孔,在应力作用下,这些微孔 尺寸增大成为裂纹源,裂纹在微孔处产生并沿微孔扩 展,直到最终断裂.当测试温度达到1000℃时,由于 扩散机制的逐步增强导致微孔迅速长大会合而断裂, 此时主要以微孔聚集和氧化断裂为主.在微观上,微 孔聚集型断裂是塑性断裂,但是在宏观上,NiCrMoAl 合金表现为脆性断裂.对于NCA合金(NiCrMoAl-Ag), 其断裂机制与NC合金相似,也表现出微孔聚集型断 裂特征,而其强度的差别应归因于两者的微观结构不 同,对于NC合金,原位氧化形成的难熔氧化物Al₂O₃



 Fig. 10 NCTA material lubrication mechanism and fracture mechanism simulation diagram in a wide temperature range

 图 10 NCTA材料在宽温域内润滑机理和断裂机制模拟图

在晶界偏析并在合金中起弥散强化作用,阻碍了位错运动从而提高了材料的强度;而对于NCA合金,因为Ag在Ni中的溶解度非常有限,所以除了Ni基固溶体和Al₂O₃氧化物之外,微观组成仍然包含Ag,由于Ag具有低熔点和良好的高温流动性而在基体中均匀分布[图2(c)],当位错到达Ag时,它们很容易切割软质相Ag并继续运动,因此,NCA的机械强度明显低于NC合金.

对于NCT(NiCrMoAl-Ta)材料,室温及400℃时断 裂表面出现密集且明显的微孔洞,类似于NC合金,断 裂机制为微孔聚集型断裂,其抗拉抗压强度高于 NC合金,这归因于引入Ta后原位生成了TaC陶瓷相并 在镍基体中弥散分布,位错遇到硬质TaC颗粒时不能 切过,只能采用绕过机制并留下位错环,需要额外的 能量,因而提高了材料的强度,同时应力集中更强烈, 使材料的微孔聚合断裂机制更加明显;高温时,断裂 机制以微孔聚集型和氧化断裂为主.*T*≥400℃时,相 较于NCA材料,NCTA(NiCrMoAl-Ta-Ag)材料力学性 能有所提高,分析原因如下:一方面由于Ag的氧化和 挤出使材料强度显著下降;另一方面TaC颗粒对NCTA 材料起补强作用,改善了复合材料的力学性能,其断 裂机制类似于NCT材料.

综合以上的分析,磨损表面成分随测试温度升高 而改变,以减少镍基材料宽温域内的摩擦磨损.同时, 材料依靠自生成的第二相(碳化物和氧化物)的弥散强 化效果,提高了镍基材料宽温域内的机械强度.

图10给出 NCTA材料在不同温度阶段的润滑机 理和断裂机制模拟图. 润滑方面, 室温时由于软金属 Ag在反复挤压和摩擦热的作用下被挤出到磨损表面, 起到减摩效果; 温度增至400 ℃时, 此时摩擦系数和磨 损率的减小是由于表面生成了由磨屑(如TaC)和Ag组 成的局部摩擦膜;当温度升高至800℃时,摩擦化学反 应生成的钼酸银、氧化物和Ag形成连续润滑膜,显著 减少了材料的摩擦磨损.强化方面,由于在材料制备 过程中原位生成了TaC和Al₂O₃陶瓷相,显著提升了材 料的机械强度;在中低温时断裂机制为微孔聚集型, 而在高温阶段以微孔聚集型和氧化失效断裂为主.

3 结论

a. 在热压烧结过程中Ta原位生成了TaC, 材料中的部分Al氧化成Al₂O₃陶瓷相, Ag未参与固相反应, 原位生成的TaC和Al₂O₃在基体中弥散分布, 降低了密度, 改善了材料的烧结性能.

b. Ta和Ag的加入降低了材料的摩擦磨损, NiCrMoAl-Ta-Ag复合材料实现了室温~800 ℃的连续润滑, 室温 时Ag提供润滑作用; 中温时由磨屑和Ag形成局部润 滑膜; 而在800 ℃下获得最佳摩擦磨损性能, 即摩擦系 数0.24, 磨损率3×10⁻⁵ mm³/(Nm), 这归因于高温下磨 损表面形成了含氧化物、Ag以及钼酸银的协同润滑膜.

c. Ta提高了材料宽温域内的机械性能,而Ag降低 了材料的机械性能. NiCrMoAl-Ta复合材料在宽温域 (RT~1 000 ℃)内具有较高的机械性能,在1 000 ℃时 压缩强度可达到92 MPa,而NiCrMoAl-Ta-Ag材料具 有良好的高温机械强度,1 000 ℃时抗压强度仍可达 到73.8 MPa. 这归因于烧结过程中原位生成的TaC和 Al₂O₃陶瓷相起到弥散强化作用. 材料的断裂机制随 温度升高由微孔聚集型断裂转变为以微孔聚集型和 氧化失效断裂为主的断裂.

参考文献

 Xue Qunji, Lu Jinjun. Research status and developing trend of solid lubrication at high temperatures[J]. Tribology, 1999, 19(1): 91–96 (in Chinese) [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, 1999, 19(1): 91–96]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.1999.01.018.

- [2] Voevodin A A, Zabinski J S. Nanocomposite and nanostructured tribological materials for space applications[J]. Composites Science and Technology, 2005, 65(5): 741–748. doi: 10.1016/j.compscitech. 2004.10.008.
- [3] Liu Rutie, Li Xibin, Xiong Dangsheng, et al. Study on the tribological characteristics of a high-temperature self-lubricating nickel-base material[J]. Journal of Central South University of Technology (Natural Science), 2000, 31(3): 260–263 (in Chinese) [刘如铁,李溪滨, 熊党生, 等. 一种镍基高温自润滑材料摩擦学特 性的研究[J]. 中南工业大学学报(自然科学版), 2000, 31(3): 260–263].
- Xiong Dangsheng. Lubrication behavior of Ni-Cr-based alloys containing MoS₂ at high temperature[J]. Wear, 2001, 251(1-12): 1094–1099. doi: 10.1016/S0043-1648(01)00803-1.
- [5] Liu Eryong, Wang Wenzhen, Gao Yimin, et al. Tribological properties of Ni-based self-lubricating composites with addition of silver and molybdenum disulfide[J]. Tribology International, 2013, 57: 235–241. doi: 10.1016/j.triboint.2012.08.014.
- [6] Stone D S, Harbin S, Mohseni H, et al. Lubricious silver tantalate films for extreme temperature applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 217: 140–146. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012. 12.004.
- [7] Gao H, Stone D S, Mohseni H, et al. Mechanistic studies of high temperature friction reduction in silver tantalate[J]. Applied Physics Letters, 2013, 102(12): 121603. doi: 10.1063/1.4798555.
- [8] Li Jianliang, Xiong Dangsheng, Huang Zhongjia, et al. Effect of Ag and CeO₂ on friction and wear properties of Ni-base composite at high temperature[J]. Wear, 2009, 267(1-4): 576–584. doi: 10.1016/

j.wear.2008.12.050.

- [9] Lu Jinjun, Xue Qunji, Zhang Guowei. Effect of silver on the sliding friction and wear behavior of CeF₃ compact at elevated temperatures[J]. Wear, 1998, 214(1): 107–111. doi: 10.1016/S0043-1648(97)00195-6.
- [10] Liu Feng, Jia Junhong. Tribological properties and wear mechanisms of NiCr-Al₂O₃-SrSO₄-Ag self-lubricating composites at elevated temperatures[J]. Tribology Letters, 2013, 49(1): 281–290. doi: 10.1007/s11249-012-0068-8.
- [11] Wang Jianyi, Shan Yu, Guo Hongjian, et al. Friction and wear characteristics of hot-pressed NiCr-Mo/MoO₃/Ag self-lubrication composites at elevated temperatures up to 900 °C[J]. Tribology Letters, 2015, 59(3): 1–16. doi: 10.1007/s11249-015-0574-6.
- [12] Feng Xiaochun, Lu Cheng, Jia Junhong, et al. High temperature tribological behaviors and wear mechanisms of NiAl-NbC-Ag composites formed by *in situ* decomposition of AgNbO₃[J]. Tribology International, 2020, 141: 105898. doi: 10.1016/j.triboint. 2019.105898.
- [13] Liu Rutie, Li Xibin, Su Chunming, et al. Nickel-base hightemperature self-lubricating material[J]. Hunan Nonferrous Metals, 1998, 14(3): 25–29 (in Chinese) [刘如铁, 李溪滨, 苏春明, 等. 镍基 高温自润滑材料[J]. 湖南有色金属, 1998, 14(3): 25–29].
- [14] Liu Eryong, Gao Yimin, Jia Junhong, et al. Friction and wear behaviors of Ni-based composites containing graphite/Ag₂MoO₄ lubricants[J]. Tribology Letters, 2013, 50(3): 313–322. doi: 10.1007/s11249-013-0131-0.
- [15] Zhai Hongxiang, Huang Zhenying, Ai Mingxing. Tribological behaviors of bulk Ti₃SiC₂ and influences of TiC impurities[J]. Materials Science and Engineering: A, 2006, 435-436: 360–370. doi: 10.1016/j.msea.2006.07.056.