



国防特色学术专著·材料科学与工程

National Defense Monograph



高温摩擦磨损与润滑

熊党生 李建亮 著

西北工业大学出版社

北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社

哈尔滨工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社



国防特色学术专著·材料科学与工程

高温摩擦磨损与润滑

熊党生 李建亮 著

西北工业大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社
哈尔滨工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容提要

本书汇聚了关于高温摩擦磨损与润滑研究的重要成果和最新进展以及作者的相关研究成果,系统阐述了高温摩擦磨损中的现象、理论和高温润滑材料与技术,反映了该领域的研究现状和发展趋势。

全书共 10 章。前 6 章介绍了高温摩擦表面效应;高温磨损模型与高温磨损机制图;对金属高温摩擦表面釉质层的形成机制进行了深入阐述;详细介绍了典型材料的高温摩擦磨损特性。本书的后半部分主要涉及高温润滑材料,系统介绍了氧化物润滑和自生氧化物膜减摩的高温自润滑合金,特别是论述了近年来发展的氧化物润滑性能研究的晶体化学方法;着重介绍了利用多种润滑剂协同作用设计的宽温域自润滑块体复合材料;重点论述了环境适应性纳米润滑涂层和组织化润滑涂层。最后介绍了高温摩擦磨损研究的测试方法和表征手段。

本书可供机械、冶金、航天、航空、石油化工、核工业及材料加工等相关行业涉及高温、高速、高载、强辐射、真空和大气交替等极端环境下摩擦学设计及润滑技术研究的科技人员参考阅读,也可作为材料、机械等专业的研究生和高年级本科生教学参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

高温摩擦磨损与润滑/熊党生,李建亮著. —西安:西北工业大学出版社,2013. 1
(国防特色学术专著. 材料科学与工程)

ISBN 978-7-5612-3555-3

I. ①高… II. ①熊…②李… III. ①高温—摩擦—磨损—润滑 IV. ①V42

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 098008 号

高温摩擦磨损与润滑

熊党生 李建亮 著
责任编辑 李阿盟 雷军

*

西北工业大学出版社出版发行

西安市友谊西路 127 号(710072) 发行部电话:029-88493844 传真:029-88491147

http://www.nwpup.com E-mail:fxb@nwpup.com

陕西向阳印务有限公司印装 各地书店经销

*

开本:787×1 092 1/16 印张:13.75 字数:331 千字

2013 年 10 月第 1 版 2013 年 10 月第 1 次印刷 印数:2 000 册

ISBN 978-7-5612-3555-3 定价:38.00 元



前 言

面对能源危机、环境污染的挑战及工业和尖端技术的迅猛发展,需要在高温、高速、高载、高真空、强辐射、高氧化和强腐蚀等环境中工作的机械设备愈来愈多。高温等极端工况环境中的机械设备及零部件的摩擦磨损与润滑的问题一直是摩擦学和材料科学领域的研究前沿与重点。

高温摩擦磨损与润滑的研究涉及摩擦学、材料学、物理与化学、腐蚀与防护和表面工程等多学科交叉,该研究既具有重要的理论意义,又在航空、航天、核动力机械、冶金、化工和国防军工等领域具有重要的应用背景。国内外学者在相关领域发表了大量论文,其特点是研究范围广、历史长,涉及学科领域多,而且不断有新的发展以满足尖端技术的需求。由于高温摩擦磨损研究的复杂性,一些观点和理论还没有得到公认,研究往往针对某一合金/材料/涂层、某一工况条件和应用背景,或侧重某一方面开展研究。目前还缺乏高温摩擦磨损的现象、理论、试验方法和润滑设计的系统总结和论述,也未见相关的专著出版。

为满足高温等极端工况环境下工作的机械设备、部件及材料的设计需求,促进高温摩擦磨损与润滑这一学科分支的发展,推动其在工业和尖端技术领域的应用,笔者对近几十年来的相关研究资料进行了广泛的收集和整理,并结合自身的研究成果撰写了本书。本书从摩擦引起的表面温升、组织结构与性能变化等表面效应入手,着重阐述了高温摩擦中存在的特殊现象,介绍了典型磨损机制,系统阐述了 Quinn 和 Lim 等人提出的氧化磨损理论与模型;从磨损机制转变,磨损图及其构建方法出发,重点论述近年来 Inman 等人发展的高温磨损机制图;在高温摩擦磨损方面,介绍了镍基、铁基和钴基高温合金、金属间化合物和陶瓷等典型高温材料的高温摩擦磨损性能,重点阐述了金属高温摩擦表面釉质化现象,对釉质层组织结构、成分、力学性能和釉质层的层次结构模型进行了系统论述,深入阐述了釉质层的形成机制和影响因素。本书的后半部分主要针对高温环境下的润滑问题,重点论述了氧化物的种类、结构、硬度和熔点对其润滑性能的影响,特别是对近年来发展的氧化物润滑性能研究的晶体化学方法进行了深入阐述;从自生氧化物膜的结构、特点及其减摩行为到发展利用自生氧化物膜减摩的高温自润滑合金等均进行了系统论述;系统介绍了以金属、金属间化合物、金属陶瓷和陶瓷为基体的高温润滑块体复合材料,着重阐述了利用多种润滑剂协同作用设计的宽温域自润滑复合材料;在润滑涂层方面,重点论述了环境适应性纳米润滑涂层和织构化润滑涂层。最后一章介绍了高温摩擦磨损研究的测试与表征方法。本书的撰写

力求系统性和理论性,避免大量试验结果和数据的堆积;保持先进性和前沿性,反映了相关研究的最新进展,并附有参考文献以利于读者查阅;在重要章节最后给出了相关研究的展望,提出了笔者认为有意义的研究方向。本书可供从事高温等极端环境服役机械装备及材料研发的科技人员参考阅读,也可作为材料科学与工程和机械工程等相关专业研究生学习和研究的参考用书。

本书的出版得到了国家国防科技工业局国防特色学术专著建设计划的资助。中南大学李溪滨教授和清华大学邵天敏教授审阅了全部书稿并提出了宝贵的修改建议,在此表示衷心的感谢。另外,博士研究生秦永坤参与了第3章和第4章的撰写,博士研究生邓亚玲参与了第2章和第7章的撰写,硕士研究生张永康参与了第10章的撰写。感谢国家自然科学基金(59571062,51101087,51041001)和江苏省自然科学基金(BK 2011708)以及国防基础研究项目长期以来对笔者开展相关研究的资助。

在本书的写作过程中,笔者参考和引用了一些国内外相关作者的论文、著作和成果,在此表示衷心感谢。

高温摩擦磨损与润滑涉及多学科交叉,目前还在不断发展之中。由于水平有限,书中难免有不足之处,敬请广大读者和同行批评指正。

著 者

2012年11月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 高温摩擦磨损的研究范围	1
1.2 高温润滑的应用领域	3
1.3 高温摩擦磨损研究概况	5
1.4 高温润滑材料研究概况	7
1.5 本书的内容梗概	9
第 2 章 高温摩擦及其表面效应	11
2.1 摩擦的产生	11
2.2 摩擦表面温升	13
2.3 高温摩擦表面组织、结构与性能变化	18
2.4 高温摩擦研究展望	29
参考文献	30
第 3 章 高温磨损机制及相关模型	33
3.1 高温条件下的氧化磨损	33
3.2 高温氧化磨损机制	35
3.3 黏着、剥层与熔融磨损模型	41
3.4 氧化磨损模型	44
3.5 氧化磨损模型与实验结果的偏差	52
3.6 磨损理论模型的研究展望	56
参考文献	56
第 4 章 磨损机制转型与磨损图	60
4.1 磨损机制转型	60
4.2 磨损机制图	68
参考文献	79

第 5 章 高温摩擦表面釉质化	82
5.1 釉质层的结构与组成	82
5.2 高温摩擦表面釉质层的形成机制	89
5.3 釉质层形成和保持的影响因素	93
5.4 研究展望	99
参考文献	99
第 6 章 典型材料的高温摩擦磨损特性	102
6.1 典型金属的高温摩擦磨损	102
6.2 金属间化合物的高温摩擦磨损	113
6.3 陶瓷的高温摩擦磨损	116
6.4 研究展望	120
参考文献	121
第 7 章 氧化物润滑作用与高温自润滑合金	124
7.1 氧化物润滑剂	124
7.2 自生氧化物膜减摩行为	135
7.3 自润滑合金	142
7.4 研究展望	147
参考文献	148
第 8 章 高温固体润滑复合材料	150
8.1 金属基固体润滑复合材料	150
8.2 金属化合物基固体润滑复合材料	161
8.3 金属陶瓷基固体润滑复合材料	167
8.4 陶瓷基固体润滑复合材料	170
8.5 固体润滑复合材料研究展望	173
参考文献	173
第 9 章 高温固体润滑涂层	178
9.1 高温润滑复合涂层	178
9.2 自适应润滑涂层	183

9.3 研究展望	191
参考文献	191
第 10 章 高温摩擦测试分析方法	196
10.1 摩擦运动方式	196
10.2 高温摩擦试验机	197
10.3 摩擦试验参数测试	207
10.4 磨损表面表征	208
10.5 研究展望	211
参考文献	212

第1章 绪 论

在航空、航天等高新技术产业以及能源、汽车、冶金、化工、材料加工等传统工业领域中,高温环境下工作的机械设备及其零部件的磨损失效问题愈来愈突出。例如,航空发动机的气体箔片轴承、汽车发动机排气阀门与阀座、活塞环与缸套等在高温腐蚀环境下因磨损失效;轧钢工艺中高温钢坯与轧辊的相对运动造成轧辊的磨损失效;无缝钢管穿孔机导板以高温磨损为主要失效形式。因此,深入认识高温摩擦磨损机制,采用高温润滑技术控制摩擦磨损,对提高机械设备及其部件的使用寿命、稳定性和可靠性具有重要意义。

1.1 高温摩擦磨损的研究范围

高温摩擦磨损讨论高温环境下相对运动的接触表面之间的相互作用以及相关科学与技术的问题,涉及相对运动的表面之间能量(力和热)的传递、转化和物质迁移与转变,主要研究相对运动的接触表面黏着、犁削、变形以及表面材料的损伤、转移和流失,研究高温环境下摩擦表层组织结构的转变、演化及其对摩擦学行为的影响和交互作用,研究适用于高温环境下的润滑剂、表面润滑膜层和块体润滑材料等内容。在深入认识高温等极端环境下相对运动表面间的相互作用和损伤、失效机制的基础上,寻求高温减摩、耐磨防护方法与技术,为工作于高温等极端环境中的机械设备、部件及材料的摩擦学设计提供理论和技术支撑。

1.1.1 高温摩擦磨损的特点

在高温及高速摩擦条件下,材料摩擦表面发生氧化、熔化、相变及元素扩散等组织结构和成分的变化,导致摩擦表面物理、化学及力学等性能的变化,影响其摩擦学性能。同时多种因素使得高温摩擦学研究复杂化,需要忽略一些影响因素,考虑单一影响因素对摩擦行为的影响。如研究在真空高温条件下黏着力以及硬度对摩擦因数的影响。在大气高温条件下,接触表面覆盖氧化物膜,除了要考虑氧化物膜的黏着因素外,还要考虑氧化物的种类、覆盖率、结合力、剥落、磨屑等多种因素对摩擦因数的影响。另外,材料表面力学性能的下降使得其不再对表面氧化物膜提供有利的支撑,便使得研究的问题变得非常复杂。氧化物膜在材料表面的动态生成和剥落,使得摩擦因数不断变化,无论从黏着力或者剪切力的角度,均不易计算摩擦力,也难以产生关于高温摩擦的有效数学模型,无法精确地预测摩擦力。因此,高温摩擦的理论研究难度较大。

相对于高温摩擦研究,高温磨损有较好的理论体系支撑,形成了较为成熟的氧化磨损理论体系。在氧化磨损理论中,考虑了室温条件下的摩擦温升和外在高温环境,经典的氧化磨损模型基本适用于高温氧化磨损,但在氧化速率以及氧化产物等方面,需要对原模型进行修正。高温磨损是由氧化反应和机械损伤两个同时发生的失效过程组成的,因此在建立高温氧化磨损

模型时要充分考虑氧化因素和机械力的因素,涉及热、力、化学三者的耦合,而这正是目前难以完全攻克科学难题之一。

高温磨损是一种极为复杂的失效形式,快速的表面氧化、表面力学性能的降低以及温度和摩擦导致的界面间黏着加剧了高温磨损的严重性。在该研究中有以下几个方面的难题:

- 1) 在高温工作条件下,摩擦表面生成的氧化物将参与摩擦磨损过程;
- 2) 随环境温度升高,氧化速率将显著提高,氧化物磨屑的数量以及氧化物膜的厚度急剧增加;
- 3) 一些金属高温摩擦表面会形成耐磨压实的氧化物釉质层,并且随温度升高,形成釉质层所需要的时间缩短;
- 4) 摩擦表面生成的氧化物之间会发生固相反应,形成更加复杂的复合氧化物,即摩擦表面化学反应;
- 5) 在高温磨损中,环境温度会导致材料表面力学性能变化。

因此,高温磨损的研究具有其自身的特殊性,需要多学科交叉,综合解决其存在的共性问题。

1.1.2 涉及高温摩擦磨损的领域

工业机械如航空发动机、燃气轮机、涡轮增压器等,其运动部件处于高温环境,因此,需要在高温环境下摩擦学性能可靠。在过去的50年里,先进绝热发动机的工作温度不断上升($>650^{\circ}\text{C}$),发动机中的某些关键部件,如缸套和活塞环的工作温度达 $600\sim 1\,100^{\circ}\text{C}$,涡轮冲压式喷气发动机推进系统的可调喷嘴的使用温度高达 $1\,650^{\circ}\text{C}$,其轴承的工作温度达 $600\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$,绝热柴油发动机轴承衬垫的工作温度达 $600\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$ 。汽车燃气涡轮发动机工作温度为 $260\sim 1\,100^{\circ}\text{C}$,其主轴温度可达 650°C 以上。在缺少润滑的条件下,发动机及其运动部件将经受非常严重的高温磨损破坏。航天飞机的方向舵轴承和控制装置表面摩擦密封,以及火箭燃气轮机叶片与壳体的密封,都要承受 $800\sim 1\,000^{\circ}\text{C}$ 的高温。

表1.1列出了先进技术领域中一些零部件工作时的预期温度范围。显然,大多数预期温度超过了油、脂、聚合物和现有的一些常用固体润滑剂使用的温度极限。

表 1.1 先进技术领域中一些零部件工作时的预期工作温度范围

用途	温度/ $^{\circ}\text{C}$
绝热柴油机汽缸衬垫	$600\sim 1\,000$
汽车燃气轮机发动机	650
回热器磨损面	$260\sim 1\,100$
银箔轴承(主轴)	650
转缸发动机	$300\sim 650$
航空燃气涡轮发动机	$260\sim 1\,100$
交距定子叶片(压气机)	350
衬套(透平)	1 000
双向止推轴承	350
超声速飞机控制装置轴承	800
超声速飞机控制装置摩擦密封	650
航天飞机控制装置表面摩擦密封	850

1.2 高温润滑的应用领域

高温、高速和高载等苛刻工况条件下的摩擦磨损及润滑状况是决定航空发动机、空间运载工具、航天器等空间机械系统的推重比和服役寿命的关键因素之一。在高温条件下工作的许多设备与零部件都要求摩擦学系统在极端高温下仍具有良好的润滑状态,如绝热柴油发动机、汽车和飞机涡轮发动机轴承、炼钢炉门转阀中的轴承等。

1.2.1 高温润滑的特点

高温润滑需要在深入研究高温摩擦磨损的基础上,以高温摩擦磨损理论为指导,提出解决高温摩擦磨损的润滑技术途径。高温固体润滑与普通固体润滑研究的区别在于前者需要充分考虑接触界面的高温摩擦化学反应以及成分扩散等现象及其对润滑的影响。高温固体润滑需要考虑高温摩擦过程中表面新生成的固体润滑膜,如复合氧化物膜;在高温环境下材料存在软化、熔化以及氧化等现象,在高温固体润滑设计中可以充分利用这些现象,如低熔点共晶、低熔点金属用作润滑剂以及合金摩擦表面自生低熔点氧化物为润滑相等。由于单一固体润滑剂难以满足宽温度范围或者交变温度的工况需求,需要复合两种或两种以上的润滑剂或润滑组元,利用它们的协同润滑效应来满足实际工况需求。此外,高温润滑材料设计还要兼顾高温力学性能、高温抗氧化性能以及耐磨性能。

高温润滑研究包括润滑材料及涂层的设计、制备,组织结构和成分分析,表面形貌与化学性质表征和高温摩擦学性能,物理、力学等性能的评价及在实际工况环境下检验其运行的可靠性和稳定性。高温润滑研究涉及材料学、表面工程、物理、化学、力学和热学等多种学科,是既具有挑战性又具有重大应用背景的研究领域。

1.2.2 高温润滑的主要应用领域

高温润滑在航天、航空、能源动力工程以及材料加工等领域具有广泛的应用背景。绝热柴油发动机的工作温度高达 760°C ,其缸套/活塞环及阀门杆的润滑极为重要。目前缸套/活塞环滑动接触的润滑方法是将活塞环放置在活塞的底端,活塞底端温度较低,在该结构设计条件下,可使用常用的固体润滑剂如 MoS_2 和PTFE,但在该结构中活塞环和活塞顶部之间的环形空隙降低了发动机整体效率的 $5\%\sim 10\%$,因此需要使用耐热性更高的固体润滑材料。

航空涡轮发动机向着高推重比和高热效率方向发展,其工作温度愈来愈高。在涡轮机械中,轴承和润滑剂的工作温度达到 650°C ,滑动部件轴密封和推力盘中的润滑剂必须满足耐高温的需要。另外,发动机轴衬的工作温度达 650°C ,在高温、高速工作条件下容易出现磨损或者断裂(见图1.1),采用固体润滑复合材料可降低高温条件下的轴衬磨损。

随着对功率的需求不断提高,压缩比和工作温度持续升高,高速和高温使燃气轮机的密封更具有挑战性,为了达到足够的服役寿命,密封需要在高温、高压以及机械振动环境下具有低摩擦、磨损以及抗氧化等综合性能。汽车发动机回热器密封垫是高温润滑的应用场合之一,在

该密封系统中,金属平面滑块在多孔陶瓷表面以 10 cm/s 的速度滑动。陶瓷滚动接触轴承保持架是高温润滑的另一重要的应用场合,其工作温度达 1 650℃,需要为这些应用设计相应的润滑方案。

在人造卫星、宇宙飞船、星际探测器等空间飞行器中,如空间飞行器的天线驱动系统、太阳能电池的帆板机构、滑动电接触点、光学仪器的驱动机构、温控机构等部件,固体润滑材料已成为不可缺少的润滑物质。

气体箔片轴承是航空发动机的关键部件,也是未来无油润滑发动机发展的必不可少的部件(见图 1.2 和 1.3)。气体箔片轴承在高速运转过程中通过气膜润滑,在启动和停止阶段由于转速低,气膜无法形成,轴颈与箔片会发生接触并产生磨损,摩擦力矩和磨损较大。目前,在这些应用场合经常需要更换箔片材料,影响其连续使用,因此需要在箔片表面设计固体润滑涂层,在发动机启动和停止阶段起到润滑和保护作用。

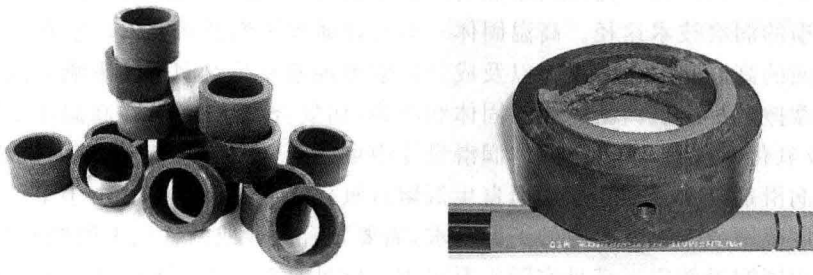


图 1.1 高温发动机轴衬

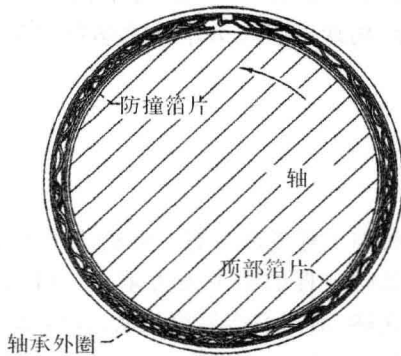


图 1.2 第三代空气箔片轴承示意图

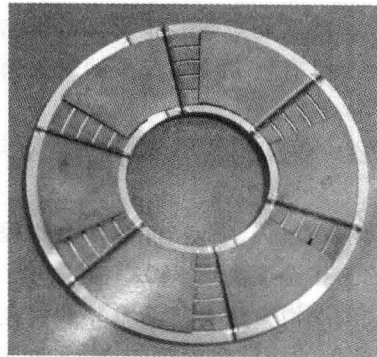


图 1.3 空气箔片推力轴承实物图

材料加工领域出现高温磨损最多的场合是切削刀具和热作模具。由于高温力学性能下降,刀具在高温切削条件下容易磨损,因而效率降低,成本升高。在高温条件下(600℃及以上),模具的磨损非常严重,影响加工精度,并且频繁更换或修复模具会直接影响生产效率。为保证高温条件下机械零件的寿命和可靠性,迫切需要开发高温耐磨并具有润滑性能的材料和先进润滑技术。

1.3 高温摩擦磨损研究概况

高温摩擦学研究较多地关注于高温磨损方面,大量的文献资料集中在高温磨损现象及其机理的研究,并形成了较为系统的理论。在高温摩擦研究中,从接触界面间黏着力出发,A. P. Semenov 在 1995 年归纳了多种材料的黏着系数,将其作为高温摩擦因数的重要因素,另外还讨论了硬度对摩擦因数的影响,为高温摩擦的研究奠定了基础。但 A. P. Semenov 的研究仅限于真空中,在大气环境中,高温摩擦表面不可避免地会发生氧化,由于氧化物的种类多而复杂以及表面力学性能的变化,摩擦表面间黏着力及剪切力难以计算,因此在以后的近 20 年中,高温摩擦的研究始终发展缓慢,仍然缺乏有效的数学模型和理论计算公式的描述。

高温磨损从 20 世纪 50 年代开始得到了持续的发展,研究主要集中在氧化磨损和高温摩擦表面釉质化。对于氧化磨损现已有了较完整的理论模型,但由于涉及的影响因素太多,还没有完全形成统一的认识,尤其是在摩擦表面温度、氧化类型的理解上仍然有很多争论。在高温摩擦表面釉质化方面,研究者相对较少,目前正在不断地发展中并取得了一系列成果。表面釉质形成和演化规律研究对高温磨损的主动控制将具有重要的启示作用。

氧化磨损的研究历史较长,氧化在钢磨损中的作用最先由 Fink 在 1930 年报道。1956 年,Archard 和 Hirst 在耐磨性测定、磨屑颗粒分析和微观测试的基础上将磨损分为轻微磨损和严重磨损两类,其中轻微磨损的主要机制为氧化磨损,主要是因为表面氧化物膜的生成阻止了金属-金属间的直接接触,导致磨损程度较轻。此后,许多研究者验证了氧化在合金磨损中的作用。Quinn 等对铁基合金的氧化磨损进行了详细的研究,他们研究了滑动速度和载荷对轻微磨损的影响,得出室温或中高温轻微磨损条件下磨损率的表达式。

在大量氧化磨损研究的基础上,许多研究者总结归纳数据,研究磨损机制转变,构建磨损图。So, Welsh, Lancaster 等研究表明,不同的温度、滑动速度和载荷的组合可显著影响磨损行为和保护性釉质层能否形成。新加坡国立大学 Lim 和 Ashaby 等构建了钢的磨损图,以直观和易懂的方式呈现磨损数据,促进了特定滑动条件下磨损模型的预测。

磨损图参数包括载荷/压力、滑动速度、磨损中接触应力和热作用以及压入程度和接触界面的剪切强度等,但多数磨损图均用室温数据,很少用高温数据或使用不同的材料。英国诺斯伯兰大学的 I. A. Inman 等研究了同类材料配副以及不同种材料配副的高温摩擦学行为,表明温度和速度可影响磨损模型,材料经受较高的磨损,通过这些实验数据建立了简单的以温度和滑动速度为横、纵坐标轴的磨损图。

氧化物釉质层的研究主要集中在英国的几个研究机构,早期的研究者为 F. H. Stott, J. Jiang, G. C. Wood, 最新的研究主要为英国的 I. A. Inman 以及英国的 P. D. Wood。20 世纪七八十年代,英国 F. H. Stott 详细研究了镍基合金的高温摩擦学行为,首先阐述了镍铬基合金高温摩擦表面釉质层的形成过程以及结构,分析了 Cr 含量对釉质层形成的影响。从 F. H. Stott 等发现镍铬合金高温摩擦表面形成氧化物釉质层开始,在其后的 10 年左右时间内, J. Jiang 以及 F. H. Stott 等详细研究了氧化物釉质层的形成影响因素,包括硬度、载荷、速度以及温度等,总结了釉质层由磨屑压实、剥落、再形成的过程,并通过实验结合计算的方法阐述了摩擦表面磨屑滞留和流失对釉质层形成规律的影响,归纳出了计算磨损率的数学公式,将釉质

层的形成演化机制研究推进到新的高度。但在此之后的较长时间内,釉质层的研究发展缓慢,直到 21 世纪初(2002 年),I. A. Inman 等采用更加先进的测试表征手段来研究釉质层。他研究了同类材料与非同类材料配副的高温摩擦学行为,采用扫描隧道显微镜证实了氧化物釉质层的纳米晶结构,对晶粒尺寸有了统一认识,澄清了在此之前釉质层为非晶态的误区。利用纳米压痕测试了釉质层的硬度,发现它具有非常高的硬度。另外,大量的实验证实,摩擦表面氧化物 NiCr_2O_4 最有利于釉质层的形成。I. A. Inman 等对釉质层十几年的研究,促进了对釉质层从形成机制到结构的理解日趋深入。因此,在不久的将来,通过调整摩擦配副、材料成分及摩擦条件,来控制表面氧化物釉质层的形成并利用其主动减摩将成为可能。

P. D. Wood 等研究了一些钴基合金如 Stellite 6 的耐磨性,论述了剪切导致面心立方方向密排六方转变对耐磨性能的影响,认为细小氧化物磨屑是钴基合金表面高温防护性釉质层的材料来源,并提出了钴基合金表面釉质层的形成机制。澳大利亚 A. Pauschitz 等总结了釉质氧化物形成机制,阐述了低摩擦和低磨损机制的发展过程,并且将釉质层进行了更细的分类,即将釉质层分为转移层、混合层和复合层。虽然该分类方法并没有得到广泛的采用,但对后来 I. A. Inman 等的研究工作起到了一定的启示作用。I. A. Inman 认为,在釉质层形成之前,配副材料向试样的转移占到主导,最后釉质层是在转移层之上形成的。该结论结合了 F. H. Stott 和 A. Pauschitz 的关于釉质层结构演化方面的观点,有助于完善对釉质层形成机制的准确阐述。

国内关于材料的高温摩擦磨损研究主要是针对工具钢和模具钢,并且侧重于高温磨损现象。20 世纪 90 年代,浙江大学涂江平研究了 Cr-Mo-V 钢以及含硼钢的高温摩擦学行为,阐述了高温氧化对磨损的影响。江苏大学王树奇和崔向红对多种模具钢的高温摩擦学性能进行了研究,在对含第二相铸钢的研究中,发现近表面第二相的长大使得表面抗疲劳性能下降,产生氧化剥层磨损,从而导致出现高磨损率。这与 Quinn 等在氧化磨损机制中所阐述的氧化物膜的剥落有所不同,但这些研究仅限于室温到 400°C ,在该温度段的磨损行为是否适用于 600°C 及其以上,有待进一步研究。由于铁基合金在高温时力学性能下降,其摩擦学行为的研究温度范围一般在 600°C 以下,即使是具有良好高温性能的超合金的摩擦学研究的温度范围也在 800°C 以下,金属间化合物由于其优异的高温性能使其可应用于 $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 的场合,所以最近 10 年,金属间化合物的高温磨损研究得到了广泛关注。我国的科研院所较早并且系统地开展了金属间化合物的高温摩擦磨损性能研究。21 世纪初,北京航空航天大学王华明进行了金属间化合物高温磨损性能的研究,包括 Cr-Si-Ni 等材料,获得了较高的高温硬度和耐磨性,其测试温度范围为室温到 600°C 。中国科学院金属研究所王建生和郭建亭等进行了 Ni_3Al 的高温磨损性能研究,分析了金属间化合物高温磨损表面釉质层的纳米晶结构,进一步丰富和完善了 Inman 等关于釉质层的组织结构的描述。近几年,中国科学院兰州化学物理研究所毕秦岭等研究了 Ni-Si-C 中间化合物的高温摩擦磨损性能,该金属中间化合物在 800°C 仍保持较高的耐磨性能,远优于常用高温合金 Stellite 6,并以此为基础开发了以 Ni_3Al 为基体的固体润滑复合材料,在 $800\sim 1\,000^\circ\text{C}$ 具有较好的摩擦磨损性能。中国科学院兰州化学物理研究所孟军虎等开展了环境自适应性 Ti_3SiC_2 高温自润滑金属陶瓷的研究。

在陶瓷的高温摩擦学机理的研究方面,目前主要的观点是氧化磨损和脆性断裂。中国科学院兰州化学物理研究所和湖南大学对陶瓷的高温摩擦学行为进行了详细的研究,湖南大学肖汉宁等阐述了 SiC , Al_2O_3 以及 Si_3N_4 等陶瓷的高温摩擦机理,西安交通大学金志浩则研究

了添加金属元素的陶瓷高温摩擦学行为,利用添加金属元素起到润滑的作用。但陶瓷高温摩擦因数仍然较高,而且当陶瓷与陶瓷对摩时,高温耐磨性能也不尽如人意。陶瓷的高温稳定性使其在高温摩擦方面的应用仍然具有较大的潜力,陶瓷的高温摩擦学仍然是以后研究的热点之一。

国内关于超合金的高温摩擦磨损行为的研究较少,在金属间化合物的高温摩擦磨损行为研究方面起步较早,但研究大多关注于 800℃ 及其以下的摩擦学性能。金属间化合物在 800~1 000℃ 的高温摩擦学性能及其相关力学和抗氧化性能的研究值得关注。800℃ 乃至 1 000℃ 以上耐磨材料的开发及其高温摩擦学性能研究将是重要的发展方向。

1.4 高温润滑材料研究概况

在 20 世纪七八十年代,为了满足航空、航天发展的需要,高温润滑材料与技术得到快速的发展。具有代表性的学者是美国能源部 Argonne 实验室的 M. B. Peterson 以及美国航天航空总署(NASA)Glenn 研究中心的 H. E. Sliney。M. B. Peterson 的主要工作集中在金属氧化物润滑研究方面,他收集、评价和筛选了大量金属氧化物的润滑性能,发现单一金属元素氧化物难以具备宽温度范围润滑能力。因此,他开展了复合金属氧化物及其润滑性能的探索,在铬酸盐、钒酸盐、钼酸盐、铈酸盐和钨的氧化物方面进行了大量工作。按照 M. B. Peterson 和 Strong 的研究结果,Cs-Mo,Ag-Mo,Pb-Mo 和 Cu-Mo 的钼酸盐在 25~700℃ 范围内具有良好润滑行为,钼酸盐可作为宽温度范围潜在润滑剂。钼酸盐的润滑机理主要是软金属如 Cs,Pb,Cu 或 Ag 在中低温起润滑作用,高温下钼酸盐分解产物 MoO₃ 及其残留钼酸盐起到润滑作用,从而在宽温度范围内具有润滑作用。所有这些润滑机制使得钼酸盐在高温润滑方面引人注目。M. B. Peterson 还研究了金属氧化物的熔点、硬度对其摩擦学性能的影响,总结金属表面氧化物润滑膜的形成和保持规律,提出了以自生氧化物膜润滑的合金元素添加准则,从而指导高温自润滑合金的设计。

近年来,美国 Argonne 实验室的 A. Erdemir 等总结了 M. B. Peterson 等关于氧化物润滑方面的研究,提出了氧化物润滑研究的晶体化学方法。他们用氧化物的离子势 $\phi=Z/r$ (其中 Z 是阳离子电荷, r 是阳离子半径)的大小来分析其润滑性能。通常,离子势越高,氧化物中阴离子包围阳离子,屏蔽范围越大。一方面,具有较高离子势的氧化物(如 V₂O₃,WO₃ 和 Re₂O₇)通常较软,因此非常容易剪切,在高温下具有低摩擦因数。另一方面,具有较低离子势的氧化物(如 Al₂O₃,Fe₂O₃,MgO,ZrO₂,ThO₂)强度大,因此很难发生剪切。它们的阳离子相互之间形成了强的共价键或离子键,使得它们即使在高温时也很难被剪切,表现出较高的摩擦因数。这与 M. B. Peterson 总结的低硬度和低熔点氧化物具有低摩擦性能在本质上是一致的,因为离子势高,阴离子屏蔽范围大,其氧化物一般质软和熔点低。A. Erdemir 的研究还表明,双相复合氧化物的离子势差与高温摩擦因数有密切联系,具有高离子势差的双相复合氧化物具有低剪切强度和较好的润滑性能,如 Cs₂O-SiO₂,离子势差高达 9.45,摩擦因数仅为 0.09。与之相对,离子势差小的氧化物可能导致高摩擦,例如,TiO₂-Al₂O₃,ZrO₂-Fe₂O₃ 等双相氧化物由于离子势差小,并不具有低摩擦的特点。将离子势或离子势差作为决定氧化物润滑性能的重要判据极大地丰富了氧化物润滑理论。

H. E. Sliney 等开展了以金属为黏结相的金属陶瓷基润滑复合材料研究。最初采用 CaF_2 做润滑剂,但发现 CaF_2 具有室温脆性,在低温段不能满足要求。后来采用 Ag 以及 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 共晶物作为复合润滑剂,利用 Ag 在低温段润滑, $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 在高温段润滑,可实现从室温到 650°C 宽温段的低摩擦磨损。随后不断地优化 Ag 和 $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ 的添加量,从而获得了具有较好应用价值的 PM200 系列粉末冶金润滑材料,在此基础上以 Cr_2O_3 取代原 PM212 中的耐磨相,获得了综合性能更佳的 PM304 粉末冶金润滑材料,应用于高速、高温轴衬,可满足室温到 750°C 温度区间的使用要求。H. E. Sliney 和 C. Della Corte 等以粉末冶金(PM)系列自润滑材料的组分为基础发展了等离子喷涂(PS)润滑涂层,如 PS212,PS300,PS304 和 PS400 系列润滑复合涂层,并将 PS304 涂层应用于无油润滑发动机的箔片气体轴承的润滑。在室温到 650°C 区间,PS 系列涂层具有较好的润滑能力。但这些涂层含有层状结构,其力学性能和承载能力不足。另外,PS 系列等离子喷涂涂层的室温高磨损率($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$)导致承载失效,当温度达到 800°C 以上时,涂层力学性能和抗氧化性能的降低导致其耐磨性能下降。在替代性的固体润滑材料中,氧化物及其组合具有潜力,它们在高温时具有优异的化学稳定性。

在以后几十年关于固体润滑材料及涂层的研究中,大多基于 M. B. Peterson 的氧化物润滑以及 H. E. Sliney 的氟化物、软金属等多种润滑剂复合润滑的研究指导思想。

为满足空间环境润滑的需求,21 世纪初,环境适应性润滑涂层得到迅猛发展,其中美国空军研究实验室的 J. S. Zabinski, A. A. Voevodin, C. Muratore 以及南伊利诺伊州立大学的 S. M. Aouadi 等做了大量开创性工作。J. S. Zabinski 以氧化物和硫化物(ZnO/WS_2 , PbO/WS_2)为润滑组分研究高温润滑涂层,该涂层已具备了后来得到广泛关注的环境适应性润滑涂层的基本特征。他还提出了润滑机制随环境变化的自适应思想;A. A. Voevodin 研究了纳米复合涂层以及多种固体润滑剂的协同润滑行为;C. Muratore 研究了以陶瓷为基体含纳米银和钼的复合涂层的高温自适应润滑行为。他们在研究中发现含有银和钼的润滑涂层在 500°C 以上高温摩擦过程中摩擦表面有钼酸盐(Ag_2MoO_4)形成,使该涂层具有高温润滑功能。钼酸银(Ag_2MoO_4)的形成是涂层具有环境适应性润滑功能的主要因素。作为高温固体润滑剂, Ag_2MoO_4 具有层状结构,可认为是 Ag_2O 和 MoO_3 的混合层被银层分离。南伊利诺伊州立大学的 S. M. Aouadi 总结了含银和 MoS_2 的氮化物基涂层的高温自适应润滑行为。C. Muratore 等还通过在高温摩擦过程中引入原位测试手段如原位拉曼光谱来研究氮化物基含银涂层的自适应润滑行为,更深入地阐述了涂层的高温润滑机理。

20 世纪八九十年代,中国科学院兰州化学物理研究所开展了多种高温润滑复合材料及涂层的研究。薛群基等研究了多种含固体润滑剂陶瓷基复合材料的高温润滑行为。阚存一等研究了 Ni-Cr-S 系固体润滑合金的高温摩擦学性能,用摩擦过程中氧化来阐述其高温摩擦机理。欧阳锦林等研究了含银镍基自润滑复合材料。吕晋军等开展了镍基含银、石墨以及 CaF_2 复合材料的高温摩擦学性能研究,分析了两种或两种以上固体润滑剂的协同润滑作用。孟军虎等研究了几种镍基合金的高温摩擦学行为。王静波等研究了含 WC-PbO 的金属陶瓷的摩擦学行为。这些高温润滑材料在某些方面已具备了高温自适应润滑特点。

在此期间,中国科学院金属研究所李诗卓等与 M. B. Peterson 合作,开展了以自生氧化物膜润滑的高温自润滑合金研究,发展了 Ni-Cr-Re 和 Co-Cu-Re 等在内的多种自润滑合金,阐述了其润滑机制。中南大学李溪滨开展了添加 MoS_2 或 CaF_2 的粉末冶金镍基自润滑复

合材料的研究。哈尔滨工业大学欧阳家虎开展了陶瓷基自润滑涂层的研究,除了采用 PS 系列涂层中常用的高温固体润滑剂 CaF_2 外,还采用了 CaSO_4 , SrSO_4 等重晶石型硫酸盐做润滑剂,其有效使用温度达到 800°C 。另外,西安交通大学的丁春华开展了与 NASA 的 PS304 成分类似的 PM304 润滑涂层的研究。山东大学邓建新等以 CaF_2 为润滑添加剂研究了 Al_2O_3 等陶瓷的高温摩擦学性能,主要应用于切削刀具。武汉理工大学刘佐民以软金属为润滑剂,设计具有贯通型微孔的金属陶瓷基润滑复合材料,分析了其释放润滑机理,研制材料的摩擦因数 ($0.25\sim 0.40$)接近 PM304 材料体系。

中国科学院兰州化学物理研究所毕秦岭等以 Ni_3Al 为基体,添加 Ag , $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶制备金属化合物基润滑复合材料,期望其能达到从室温到 800°C ,甚至 $1\ 000^\circ\text{C}$ 宽范围的自润滑功能,经过测试,其摩擦因数最低能达到 0.3 左右。但该材料的磨损率较高,比 NASA 报道的 PM300 系列复合材料高 $1\sim 2$ 个数量级。毕秦岭还研究了 Cr , Mo , W 等元素添加对含 Ag , $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 的 Ni_3Al 基复合材料润滑的影响,高温生成的一些复合氧化物对减摩有利。贾均红在固体润滑复合材料研究中采用了另外的润滑剂体系,最典型的就是 Ag 和 Mo 的复合,由于 Ag 与 Mo 的氧化物在高温生成 Ag_2MoO_4 ,在中高温段起到润滑作用,从而拓宽了固体润滑材料的使用温度范围。另外,在添加 Ag_2MoO_4 制备镍基复合材料的热压过程中, Ag_2MoO_4 分解生成了单质银,在高温摩擦过程中,单质银又与钼的氧化物反应重新生成了 Ag_2MoO_4 的复合氧化物。该循环过程可部分解决热压过程中 Ag 流失的问题。

以镍为基体的自润滑复合材料使用温度最高达到 800°C ,在 $800\sim 1\ 000^\circ\text{C}$ 温度区间内,以金属中间化合物和陶瓷为基体的复合材料成为研究的热点。目前在室温到 650°C 范围内,摩擦学性能最好,性能最稳定的复合材料仍然是 H. E. Sliney 开发的 PM300 系列自润滑复合材料,其他复合材料大多是以 PM300 的主要润滑成分 Ag 和 $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ 共晶为基础进行的改进,在室温到 800°C 宽温度范围内的摩擦因数仍然偏高。目前所报道的润滑复合材料的摩擦因数范围为 $0.3\sim 0.4$,磨损率大约在 $10^{-5}\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 量级,与理想的自润滑材料(室温到 $1\ 000^\circ\text{C}$ 内摩擦因数在 0.2 以下,磨损率在 $10^{-7}\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 量级)相比还有很大的差距。因此,新型宽温度范围既减摩又耐磨的材料研究与应用是具有挑战性的工作。

1.5 本书的内容梗概

本书可分为两大部分,分别为高温摩擦磨损和高温润滑。第 2~6 章是高温摩擦磨损部分,主要介绍高温摩擦和磨损原理与现象及典型材料的高温磨损。第 7~9 章是高温润滑部分,主要介绍高温固体润滑剂及高温固体润滑材料。第 10 章介绍了高温摩擦磨损测试方法和表征手段,以辅助高温摩擦磨损和润滑的实验研究。

在介绍高温摩擦之前,先介绍了一些基本的摩擦理论及摩擦引起的组织结构变化现象,与高温摩擦现象进行对比,指出其区别与联系,有利于有一定专业知识背景的研究者理解高温摩擦的特殊现象。由于摩擦是两个接触表面的相互作用过程,高速摩擦引起接触表面温度升高,因而摩擦表面将产生软化、熔化和氧化等一系列的组织、结构和性能的变化,这些与高温环境下的摩擦磨损类似。因此在本书中,对高速摩擦表面温升进行了介绍,并将其与周围环境温度引起的摩擦学性能变化进行对比,以利于将基于摩擦表面温升的氧化磨损模型扩展应用于高