

④
21-27第16卷 第1期
1996年1月摩擦学学报
TRIBOLOGYVol. 16, No. 1
Jan., 1996

研究论文(21~27)

稀土元素对镍基喷焊合金层摩擦表面形成氧化物膜的影响

程光杰

刘家凌 朱宝亮

TG146.15

(中国科学院物理研究所 北京 100080)

(清华大学摩擦学研究所 北京 100084)

摘要 稀土元素能够有效地改善镍基喷焊合金层的组织,提高其耐磨性和承载能力。为了弄清稀土元素在镍基喷焊合金层中的作用机理,利用X射线光电子能谱仪、俄歇电子能谱仪和二次离子质谱仪等现代分析设备,就稀土元素对镍基喷焊合金层摩擦表面形成氧化物膜的影响进行了试验研究与分析。结果表明,添加稀土元素能够明显增大喷焊合金层摩擦表面氧化物膜的厚度,并在氧化物膜与基体之间产生富集,这对提高喷焊合金层与基体的结合强度,改善喷焊合金层的耐磨性和承载能力都有重要作用。

关键词 稀土元素 合金层 氧化物膜 摩擦磨损 承载能力

镍基喷焊合金, 稀土族

在镍基喷焊合金层中加入稀土元素,能够改善这种合金层的组织,提高它的耐磨性和承载能力。但是,稀土元素改善镍基喷焊合金层组织的作用,特别是其细化组织的效果不如在铁基合金中的明显;稀土元素主要是在低速和高速工况下,能够有效地提高镍基喷焊合金层的承载能力,而其中速条件下的改性效果不明显。

研究表明,在大气环境中,金属摩擦副的摩擦学性能几乎无法避免氧化作用的影响。在干摩擦及仅用基础油润滑的条件下,摩擦表面的氧化物膜对摩擦磨损起着非常重要的作用^[1~5]。为了更深入地了解稀土元素在镍基喷焊合金层中的作用机理,作者研究了稀土元素对这种合金层摩擦表面形成氧化物膜的影响,并对摩擦学试验结果进行了分析与探讨。

1 试验材料与试验方法

1.1 试验材料

将稀土元素分别以 CeO_2 和稀土合金粉末的形式与镍基自熔合金粉末混合。 CeO_2 粉末的加入量(以质量分数计,下同)为2.0%,以稀土合金粉末形式加入时,稀土加入量(La和Ce的混合稀土)为0.2%。镍基自熔合金及其所含稀土合金粉末的化学组成见表1。

采用“二步法”在45#钢底材上喷焊,首先喷涂合金粉,然后进行火焰重熔。喷焊层的厚度大于0.5 mm,机加工后的喷焊层厚度大于0.3 mm。

1.2 摩擦磨损试验规范

用自行设计制造的球-盘摩擦磨损试验机进行摩擦学试验,用非循环滴油方式润滑,滴油量为20 mL/min。擦伤载荷-速度($p-v$)曲线以阶梯加载方式测得。首先在120 N载荷

1995-08-12收到初稿,1995-11-30收到修改稿

本文通讯联系人程光杰

下磨合 2 min, 然后每隔 30 s 加载 60 N, 以摩擦系数突然上升作为擦伤点. 润滑油为液体石蜡, 40 ℃ 时的运动粘度为 $1.47 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$.

表 1 镍基自熔合金及其所含稀土合金粉末的化学组成

Table 1 The chemical composition of
Ni-base self-fluxing alloy and contained rare earth alloy powder

Alloy	Mass fraction/%							
	C	Si	B	Cr	Fe	Ni	Mn	RE
Ni-base alloy	0.6~0.8	4.0~5.5	3.0~4.0	13.0~16.0	≤10.0	Balance	—	—
Rare earth alloy	—	44.0~46.0	—	—	27.0	—	<6.0	23.0~29.0

用 CSM950 型扫描电子显微镜分析喷焊层的磨损表面, 用 PHI-510 型 X 射线光电子能谱仪分析喷焊层磨损表面的氧化物膜, 用 PHI-610 型俄歇电子能谱仪沿深度方向对磨损表面氧化物膜进行分析, 用二次离子质谱仪考察喷焊层中稀土元素在磨损表层的深度分布.

2 试验结果与分析

2.1 喷焊合金层的载荷-速度曲线

图 1 是喷焊合金层的载荷-速度曲线, 可见加入稀土能使喷焊层的承载能力提高, 但在不同滑动速度下的提高幅度因稀土的加入形式不同而有所变化: 低速滑动时, 添加稀土合

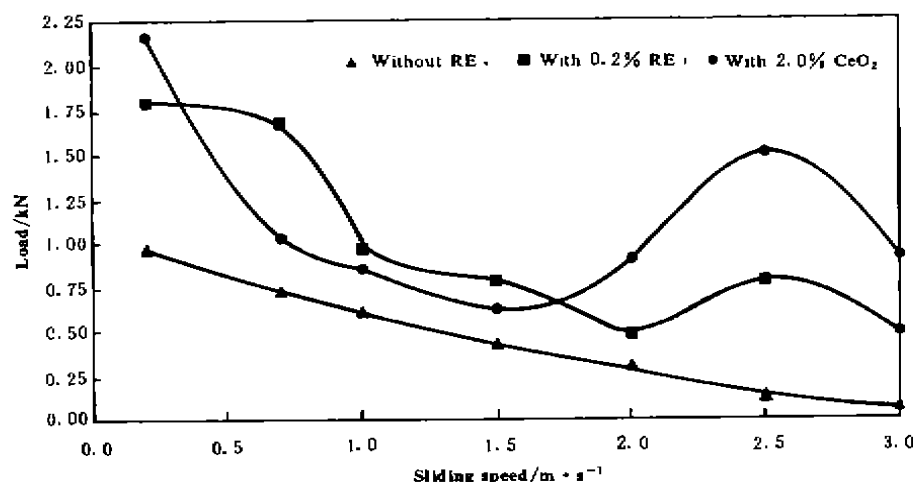


Fig. 1 The p - v curves of spray-welding coating

图 1 喷焊合金层的 p - v 曲线

金的效果比添加 CeO_2 的好; 高滑动速度时, 添加 CeO_2 的效果比添加稀土合金的好; 中滑动速度时, 以两种形式添加稀土的效果差别不大, 而且所起的作用都比较小.

2.2 喷焊合金层的摩擦系数

图 2 给出的是在不同的滑动速度和载荷条件下, 摩擦系数随着滑动时间变化的关系曲线. 由图 2(a)所示可以看出: 在滑动速度为 0.2 m/s 和载荷为 600 N 的情况下, 随着滑动时

间的延长,开始阶段的摩擦系数缓慢下降,约10 min后的摩擦系数基本不变,这是由于摩擦开始阶段属于磨合过程,摩擦系数较高且随时间的延长而不断下降,在磨合期过后的摩擦系数趋于稳定;添加稀土的喷焊合金层的摩擦系数略比未添加稀土的高,这说明添加稀土不能起减摩作用。由图 2(b)所示明显可见,在滑动速度为 1.5 m/s 和载荷为 360 N 的情况下,摩擦系数随时间的变化也不很大,只是加入稀土的喷焊合金层的摩擦系数略高,而且每隔一段时间出现摩擦系数的瞬间突然增大,呈现锯齿状的波动变化,这很可能同摩擦过程中氧化物膜的形成与剥离有关。由图 2(c)所示可以看出,在滑动速度为 2.5 m/s 和载荷为 300 N 的情况下,随着滑动时间的延长,添加稀土的喷焊合金层的摩擦系数在一段时间内出现剧烈波动(因为试验载荷已经超出未添加稀土的喷焊合金层的承载能力,所以图中没有它的摩擦试验结果)。

2.3 摩擦表面氧化物膜分析

在滑动速度为 0.2 m/s 和载荷为 600 N 的条件下摩擦 300 min 后的 X 射线光电子能谱(XPS)分析结果表明:3 种喷焊合金层的磨损表面都形成了氧化物膜,元素 Ni 的价态为 Ni^{2+} ,其谱峰与标准谱中的 NiO 峰位完全吻合;元素 Fe 的谱峰较宽,经过计算机拟合证明,Fe 是以 3 种不同的价态形式并存,即 Fe, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,与标准谱对照,三者的峰位分别与 Fe, FeO 和 Fe_2O_3 的峰位吻合。由此可见,喷焊合金层表面

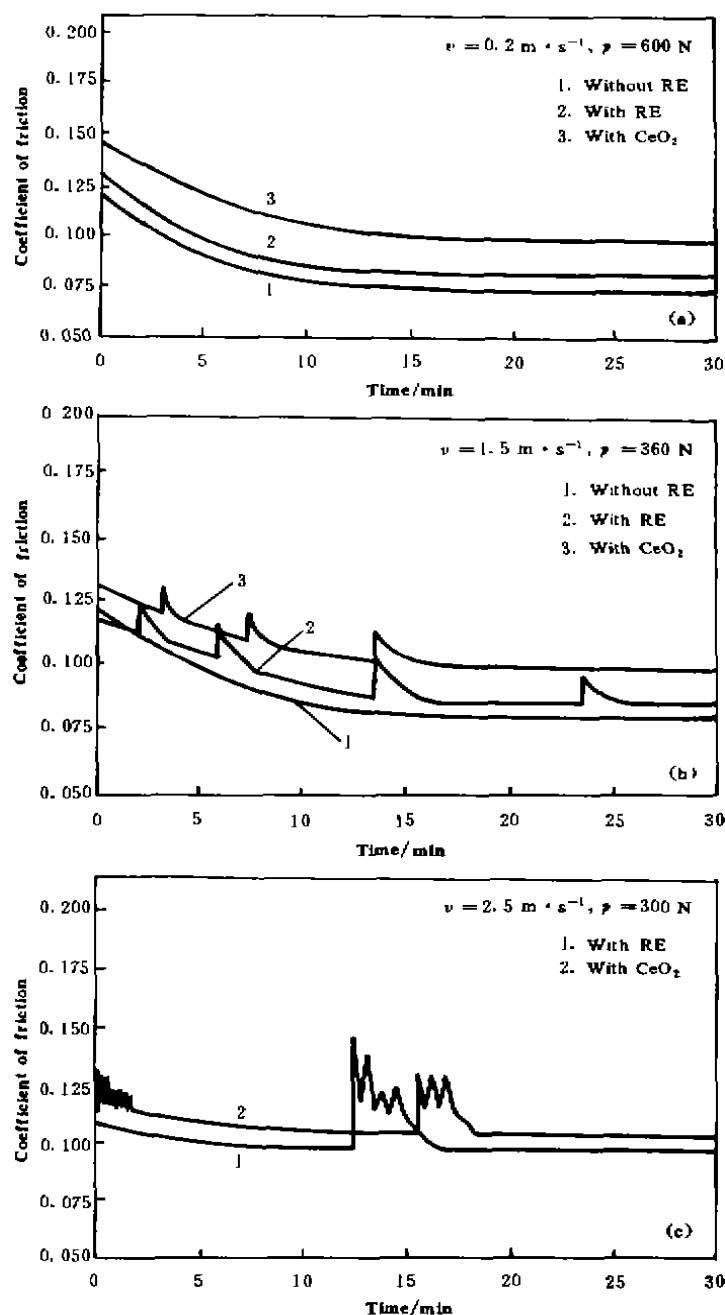


Fig. 2 The variation of friction coefficient with sliding time under different speed and load conditions

图 2 不同速度和载荷条件下的摩擦系数与滑动时间的关系曲线

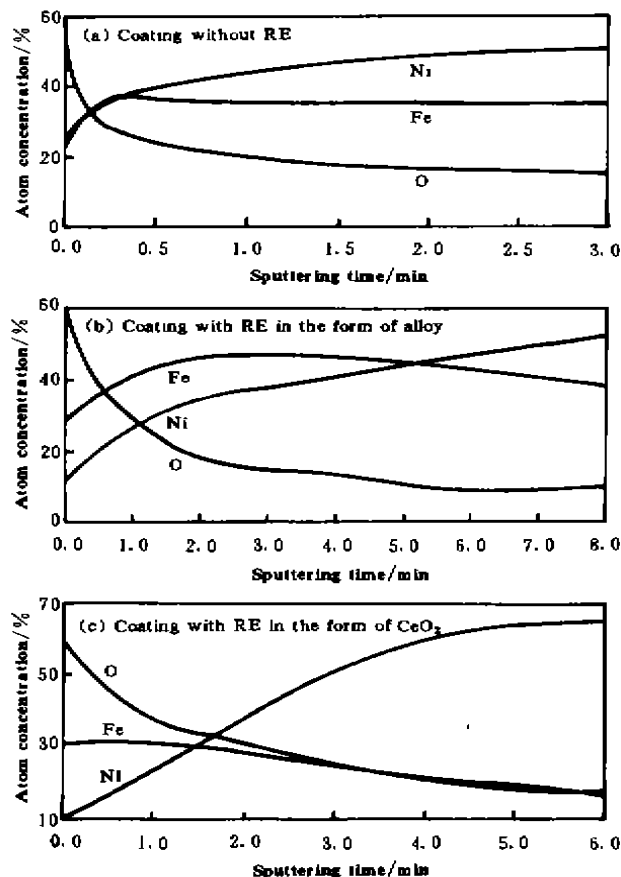


Fig. 3 The AES analysis results of atom concentration vs sputtering time for different coatings

图3 喷焊合金层摩擦表面成分的AES深度分析结果

的元素Ni全部发生了氧化,元素Fe仅部分发生了氧化.上述条件下摩擦表面的俄歇电子能谱(AES)深度分析结果见图3,刻蚀速率约为 $0.04 \mu\text{m}/\text{min}$.可以看出,含稀土的磨损表面层中元素O的分布较深,从表面到氧含量基本稳定处的深度约为 $0.24 \mu\text{m}$,而未加稀土的合金层中氧的分布深度只有 $0.12 \mu\text{m}$.这说明添加稀土的镍基喷焊合金层磨损表面氧化物膜比未添加稀土的厚.

试样在滑动速度为 1.5 m/s 和载荷为 360 N 的条件下摩擦 30 min 以后,磨损表面典型的AES分析结果如图4所示.可以看出,喷焊合金层磨损表面的氧化物膜较薄.研究发现,磨损表面元素Fe, Ni, O的分布与喷焊层中稀土加入方式的关系不明显.磨损表面的XPS分析结果同样表明,元素Ni在磨损表面是以 Ni^{2+} 的形式存在,元素Fe也只发生了两种形式的部分氧化.喷焊合金层在 300 N 载荷下以 2.5 m/s 高速滑动 30 min 后的AES分析结果表明,元素O的深度分布因稀土元素的加入形式不同而略有差别.其中,稀土以 CeO_2 形式加入的喷焊层内元素O的分布较深(约为 $0.036 \mu\text{m}$),而以稀土合金形式加入的喷焊层中元素O的分布较浅(约为 $0.024 \mu\text{m}$).

为了探讨图2(c)所示摩擦系数波动的原因,分别在波动前和波动中取样进行了AES分析,结果如图5所示.可以看出,波动前元素O的分布较深,即形成的氧化物膜较厚,而波动中的情形恰好相反.这说明摩擦系数的波动与表面氧化物膜的厚度有关.

在滑动速度为 2.5 m/s 和载荷为 300 N 的条件下,摩擦表面的温度很高,这能导致稀土元素发生一定程度的扩散迁移.图6所示为添加稀土合金的喷焊层磨损表面的二次离子质谱(SIMS)深度分析结果.可以看出,稀

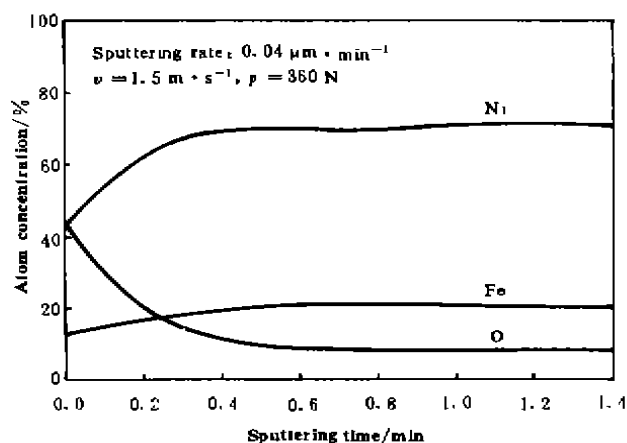


Fig. 4 A typical AES analysis results of coating surface
图4 涂层磨损表面典型的俄歇电子能谱深度分析结果

土元素 La 沿深度的分布基本没有变化,但在深度约为 $0.023\text{ }\mu\text{m}$ 处明显出现了富 Ce 层,这与 AES 分析的氧化物膜厚度接近,表明稀土元素 Ce 在氧化物膜-基体界面有偏聚现象。

图 7 给出的是添加 $2.0\%\text{CeO}_2$ 喷焊合金层磨损表面的 SIMS 深度分析结果,可见稀土元素 Ce 在未磨损区的深度分布几乎没有变化,而磨损区在一定深度下出现了富 Ce 层,说明元素 Ce 在摩擦过程中发生了扩散迁移。

3 讨论

在摩擦表面形成稳定的氧化物膜有益于减小磨损和提高承载能力。由图 3 可见,在低滑动速度条件下,加入稀土可以使喷焊合金层摩擦表面氧化物膜的厚度增大,这与图 1 示出的低滑动速度下稀土元素能够提高喷焊层的承载能力相对应。由于氧化物膜比较厚,而且滑动速度也比较低,因而摩擦系数比较稳定。在中滑动速度条件下,喷焊合金层的氧化物膜较薄,两种形式添加稀土的改性效果都差,因而如图 1 所示承载能力较低;图 2 (b)所示添加稀土元素的合金层的摩擦系数出现了波动,这说明摩擦生成的氧化物膜与基体的结合状态不好而发生了剥离。因此,在中滑动速度条件下,喷焊层的承载能力低,添加稀土元素的作用不明显。在高滑动速度条件下,添加 CeO_2 的喷焊合金层表面氧化物膜比添加稀土合金的厚,这与图 1 所示喷焊合金层承载能力的试验结果吻合。

试验发现,稀土在氧化物膜与基体的界面发生偏聚,提高了摩擦表面氧化物膜的粘着力,这是稀土凝聚了空位而减小膜-基界面孔隙的结果^[6~9]。对氧化物膜生长过程所作的研究证明,稀土氧化物点处于膜的晶界上,可以有效地阻止晶界迁移,而元素 O 能沿氧化物膜晶界扩散,这能增加膜-基界面的不平整性,从而提高了摩擦表面氧化物膜的粘着力^[10]。在高速滑动条件下,由于摩擦表面温度很高,稀土元素产生一定程度的扩散迁移。图 6 和 7 所示表明,稀土元素 Ce 在氧化物膜与基体的界面发生了偏聚。根据以上所述观点,这能够提高氧化物膜的粘着力,细化膜的组织,有助于提高膜的耐磨性和抗剥离能力。这样形成的氧化物膜比较稳定,故其在高速滑动下的承载能力较高。稀土元素 Ce 在高

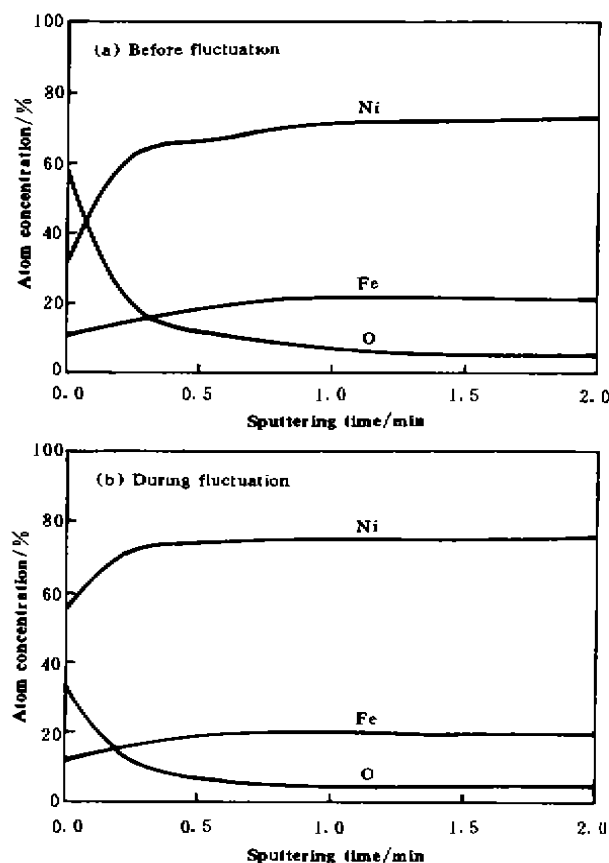


Fig. 5 The AES analysis results of coating tested under the conditions of 2.5 m/s and 300 N before and during the fluctuation of friction coefficient

图 5 摩擦系数在波动前

和波动中(2.5 m/s, 300 N)取样进行的 AES 分析结果

速滑动条件下更易于扩散迁移,因而添加 CeO_2 提高喷焊合金层的承载能力的效果更好.除此以外,由于高速滑动下的摩擦表面温度很高,可以加快氧化物膜的形成,这对提高喷焊合金层的承载能力也能起促进作用.

4 结论

a. 在高滑动速度和低滑动速度条件下,添加一定量的稀土元素都能较大幅度地提高镍基喷焊合金层的承载能力,但在中速滑动条件下添加稀土的改性效果不明显.

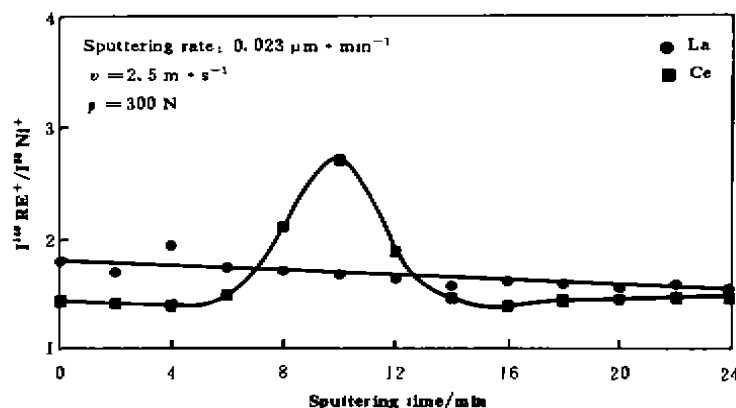


Fig. 6 The SIMS analysis results of friction surface of coating with RE in the form of alloy
图6 含稀土的喷焊合金层摩擦表面的 SIMS 深度分析结果

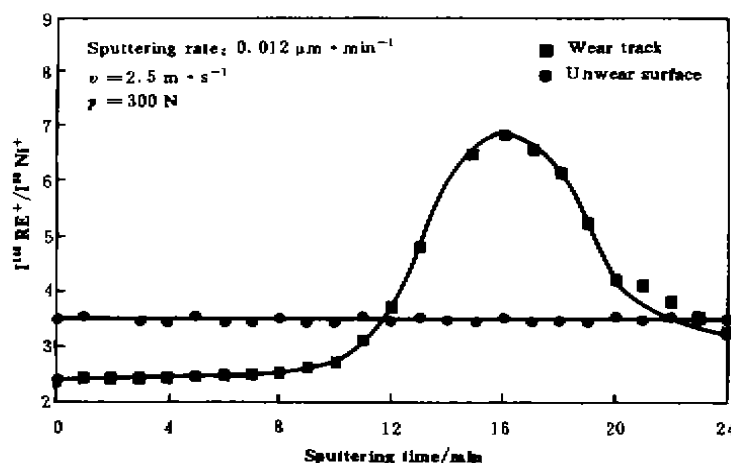


Fig. 7 The SIMS analysis results of friction surface of coating with RE in the form of CeO_2
图7 含 CeO_2 喷焊合金层摩擦表面的 SIMS 深度分析结果

b. 添加稀土元素可以明显增加喷焊合金层摩擦表面氧化物膜的厚度,由于摩擦表面温度高,稀土元素 Ce 可在膜-基界面发生扩散富集.

c. 稀土元素使摩擦表面氧化物膜增厚及其在膜-基界面的富集,都是提高镍基喷焊合金层承载能力的重要原因.

参 考 文 献

- 1 赵永武. 油润滑钢/钢摩擦副 $p-v$ 图状态转化机制的研究.[学位论文]. 北京, 清华大学机械工程系, 1989
- 2 Sakurai T. Role of chemistry in the lubrication of concentrated contacts. *J Lub Technol*, 1981, 103, 473~478
- 3 Quinn T F J. A review of oxidational wear. NASA interdisciplinary collaboration in tribology NASA contractor report. 1983. 3 686
- 4 Salomon G. Failure criteria in thin film lubrication—the IRG program. *Wear*, 1976, 36(1), 1~6
- 5 Ma Y S, Liu J J, Zheng L Q. The synergistic effect of oil addition tricetyl phosphate with chemico-thermal treatment surface of steel. *Proceedings of 1st International Symposium on Tribology*. Beijing: International Academic Publishers, 1993. 1 023~1 030
- 6 Stringer J, Wilcox B A, Jaffee R I. The high temperature oxidation of nickel-20 % (wt) chromium alloys containing dispersed oxide phase. *Oxidation of Metals*, 1972, 5(1), 11~15
- 7 Hon P Y, Stringer J. Effect of surface-applied reactive element oxide of the oxidation of binary alloys containing Cr. *J Electro-Chem Soc*, 1987, 134(10), 1 836~1 849
- 8 Ramanarayanan T A, Ayer R, Petkovic-Luton R *et al*. The influence of yttrium on oxide scale growth and adherence. *Oxidation of Metals*, 1989, 29(5/6), 445~449
- 9 Quadakkers W J, Griefs K G, Beske H. Difference in growth mechanism of oxide scales form on ODS and convention wrought alloys. *Oxidation of Metals*, 1989, 32(1/2), 67~72
- 10 Saito Y, Onay B. Improvements of scale adherence on heat-resisting alloys and coating by rare earth additions. *Surface and Coating Technology*, 1990, 43/44(3), 336~346

Effect of Rare Earth on Oxide Film Formed on the Friction Surface of Spray-Welding Ni-Base Alloy Coating

Zhai Guangjie

(*Institute of Physics the Chinese Academy of Sciences Beijing 100080 China*)

Liu Jiajun Zhu Baoliang

(*Tribology Research Institute Tsinghua University Beijing 100084 China*)

Abstract Rare earth elements can improve the structure of Ni-base alloy spray-welding coating and increase its wear-resistance and load bearing capacity. In order to clarify the mechanism of rare earth elements on the coating, investigated the effect of rare earth elements on oxide films formed on the friction surface of this alloying coating was investigated using XPS, AES and SIMS. The results showed that rare earth elements can obviously increase the thickness of oxide film formed on the friction surface of coating and can be enriched between oxide film and substrate, that play an important role for strengthening the bonding strength of coating with substrate and for increasing the wear-resistance and load bearing capacity of spray-welding coating.

Key words rare earth element alloying coating oxide film friction-wear load bearing capacity