

Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料的研究

Study on Self-lubricating Al₂O₃/TiC/CaF₂ Ceramic Composites

曹同坤, 邓建新, 孙军龙(山东大学机械工程学院, 济南 250061)

CAO Tong-kun, DENG Jian-xin, SUN Jun-long

(Department of Mechanical Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

摘要: 采用热压工艺制备了 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料, 测量了其力学性能。结果表明, 当 CaF₂ 含量为 10% (质量分数, 下同) 时, Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料的强度和硬度最高, 分别达到了 589MPa 和 HV1537。其微观结构显示, Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料的晶粒大小均匀, 基体组织成网状结构, 有利于提高材料的强度。对 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料室温干摩擦下的摩擦磨损行为进行了研究, 当 CaF₂ 含量为 10% 时, 摩擦系数最低, 约为 0.28 左右, CaF₂ 含量为 15% 的陶瓷反而具有较大的摩擦系数, 达到了 0.32 左右。研究表明, Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑陶瓷材料能形成有效的减磨层, 从而显著降低摩擦系数和磨损因子, 具有一定的自润滑性能。

关键词: 自润滑; 陶瓷材料; 固体润滑; 复合材料

中图分类号: TQ174.758 文献标识码: A 文章编号: 1004-4381(2005)03-0037-03

Abstract: The Al₂O₃/TiC/CaF₂ self-lubricating ceramic composites were produced by means of hot-pressing. Mechanical properties and microstructure were analyzed. It was found that the Al₂O₃/TiC with 10% (mass fraction, the same below) CaF₂ had the highest hardness, HV1537, and bending strength, 589MPa. Friction and wear properties of the ceramic composites were investigated at room temperature. It was found that the Al₂O₃/TiC with 10% CaF₂ had the lowest friction coefficient, about 0.28, while the Al₂O₃/TiC with 15% CaF₂ had higher friction coefficient, about 0.32. The proper addition of CaF₂ decreased friction coefficient of the Al₂O₃/TiC/CaF₂ composite, which showed some self-lubricating property.

Key words: self-lubrication; ceramic material; solid lubrication; composite

工程陶瓷具有高熔点、高硬度、耐磨损、化学稳定性好和比重小等特点^[1], 使得它在石油、化工、汽车等领域充当无润滑介质下的耐磨材料^[2]。然而, 纯陶瓷材料(像 Al₂O₃, Si₃N₄ 等) 尽管具有高的硬度和抗剪强度, 但在无介质条件下摩擦时, 有很高的摩擦系数(0.6~1.0) 和磨损率(高于 10⁻⁵ mm³/N·m), 工程应用受到限制。因而如何减小摩擦系数成为其应用的关键。

改善陶瓷摩擦副摩擦性能的一种方法就是使材料滑动表面本身具有润滑性能^[3]。在陶瓷中加入固体润滑剂是实现自润滑的一条途径^[4,5]。现在对自润滑陶瓷的研究还刚刚起步, 在陶瓷基体中直接加入 CaF₂ 进行热压的实验研究还不多见。CaF₂ 是一种很好的高温润滑材料^[6], 在 250~700℃ 范围内能有效进行润滑, 即使温度超过 1000℃ 仍能保持良好的润滑性能。CaF₂ 在高温下由脆性向塑性转变而具有润滑性^[7], 另外, 在摩擦过程中 CaF₂ 中的元素氟与磨损表面所起的化学作用也是其具有润滑性的重要原因^[8]。

本工作采用热压工艺制成了 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 自润滑复合材料, 并研究其力学性能和微观结构, 考察了

室温下的摩擦磨损性能。结果表明, TiC/Al₂O₃/CaF₂ 陶瓷具有较好的减摩效果。

1 实验方法

1.1 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 材料的制备

将 Al₂O₃/TiC 按体积分数 45:55 进行配比, 并添加不同重量比的 CaF₂ 进行混合。将配好的原料在酒精介质中湿混 24h, 经干燥, 过筛, 将混合粉料装入石墨模具中, 在氮气保护下热压, 热压条件为 1650~1750℃, 压力 25~30MPa, 保温 10~30min。

1.2 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 材料的性能测试

将 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 陶瓷材料制成尺寸为 36mm×4mm×3mm 的试样, 采用三点弯曲法测量复合陶瓷材料的抗弯强度, 跨距为 20mm, 加载速率为 0.5mm/min, 用显微维氏硬度计测量材料的硬度。

1.3 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 材料的摩擦磨损实验

摩擦磨损实验在 MRH-3 型高速环块摩擦磨损试验机上进行。采用环块配副方式, 试块用 Al₂O₃/TiC/CaF₂ 陶瓷制成, 尺寸为 12mm×16mm, 磨轮用硬

质合金(YG8)制成, 外径为 50mm, 内径为 35mm, 每进行一个陶瓷样品实验均更换新磨轮。用体积计算法得出磨损量, 滑动速度为 300r/min, 载荷为 100N, 滑动距离为 1400 m, 结果取 6 个试样数据的平均值。摩擦 3min 后取摩擦系数, 根据实验过程中记录的摩擦力矩计算平均摩擦系数。

2 实验结果与分析

2.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 自润滑材料的力学性能与微观结构

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 陶瓷一般都采用高温热压的方法进行制备, 通常要在 1700℃ 以上的高温, 30MPa 的压力下进行热压, 才能得到致密的材料。在如此的高温高压下, 陶瓷材料中的固体润滑剂很可能与基体之间发生化学反应, 甚至有些固体润滑剂不能承受如此高温而分解或熔融流失, 使固体润滑剂不能起到作用。图 1 为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的 X 衍射图谱。从图 1 可以看出 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料在热压过程中没有生成新的物质, CaF_2 也保留在陶瓷基体内。

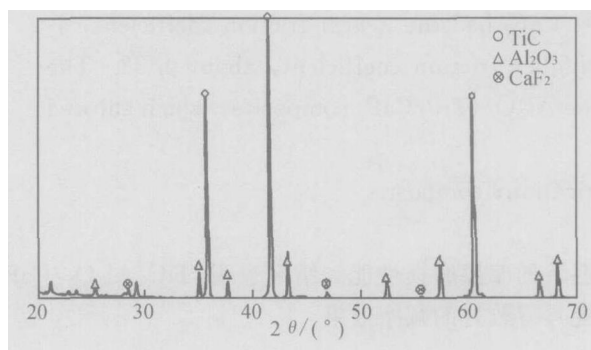


图 1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的 X 衍射图谱
Fig.1 XRD of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composite

随着固体润滑剂含量的增加, 自润滑材料的力学性能一般随润滑剂含量的增加而降低。表 1 为不同 CaF_2 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的力学性能。从表 1 可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的硬度和力学性能均比没添加 CaF_2 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 陶瓷材料有大幅降低, 这是由于 CaF_2 是一种层片状固体润滑剂, 其硬度和强度都很低, 且在热压过程中没有与基体材料发生反应而生成新的硬质颗粒, 所以 CaF_2 的加入导致了力学性能的下降。但 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的力学性能并没有随 CaF_2 含量的增加而成线性降低, 当 CaF_2 含量达到 10% (质量分数, 下同) 时其力学性能最好, 硬度和抗弯强度分别为 HV1537 和 589MPa。

表 1 几种 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料试样的组成和力学性能的测试结果

Table 1 Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composites

Material	Mass fraction of $\text{CaF}_2/\%$	Flexural strength/MPa	Hardness (HV)
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$	0	780	2100
ATF1	5	477	1325
ATF2	10	589	1537
ATF3	15	418	961

图 2 为 ATF2 材料断口的 SEM 照片, 从其照片中可以看出, ATF2 材料的晶粒大小均匀, 断口处有明显的晶粒拔出现象和晶粒断裂后形成的波纹状或条状组织形态, 属于典型的沿晶断裂和穿晶断裂共存现象。图 3 为 ATF2 材料抛光面的 SEM 照片。从图 3 可以

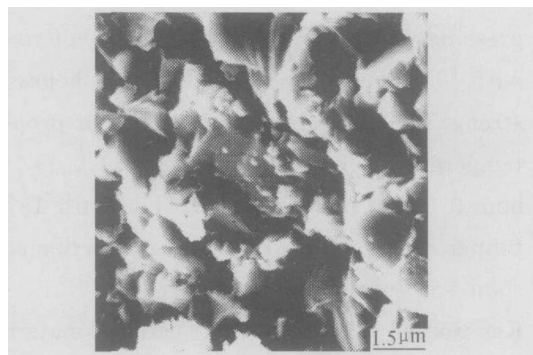


图 2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}+10\%\text{CaF}_2$ 陶瓷材料断口的 SEM 照片
Fig.2 SEM micrographs of the fracture surfaces of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}+10\%\text{CaF}_2$ composite

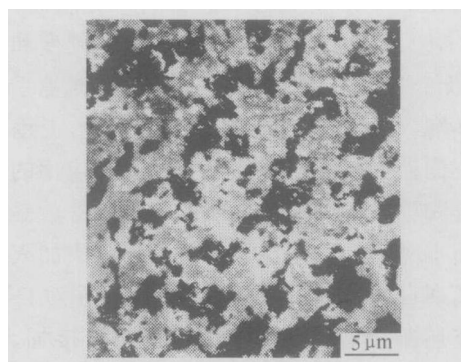


图 3 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}+10\%\text{CaF}_2$ 陶瓷材料抛光面的 SEM 照片
Fig.3 SEM micrographs of the polishing surfaces of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}+10\%\text{CaF}_2$ composite

看出, 基体材料 Al_2O_3 和 TiC 颗粒相互包裹形成空间网状结构或空间骨架结构, 这种结构导致材料在断裂过程中必然存在穿晶断裂, 这已从图 2 得到证明。根据最弱连接理论, 材料从强度最弱的地方断裂。材料中大量穿晶断裂的存在说明晶粒之间的界面结合牢

固,这有利于提高材料的强度。另一方面,固体润滑剂与基体存在着热胀失配,不同含量的固体润滑剂在基体内产生的残余应力不同,对材料的力学性能的影响也不同,当残余拉应力过大时,会造成基体的裂纹贯穿,从而降低材料的强度。

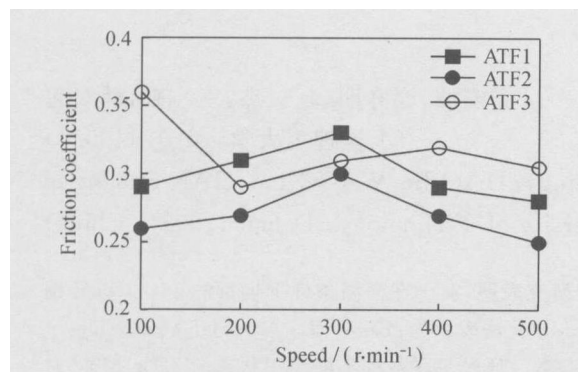


图4 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷的摩擦系数随速度的变化

Fig. 4 Variations of friction coefficient with speed of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composites

2.2 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 自润滑材料的摩擦学性能

图4和图5分别为不同 CaF_2 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 陶瓷材料随摩擦速度和载荷变化的摩擦系数。从图4,5可以看出,陶瓷材料的摩擦系数并没有随 CaF_2 含量的增加而成线性降低,ATF2陶瓷材料具有较低的摩擦系数,而ATF3陶瓷材料的摩擦系数则较高。从图4可以看出,开始时,ATF1与ATF2的摩擦系数随

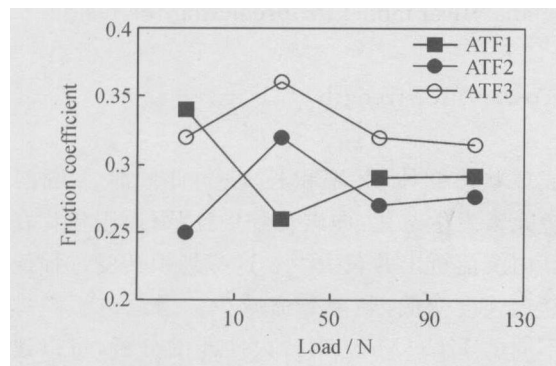


图5 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷的摩擦系数随载荷的变化

Fig. 5 Variations of friction coefficient with load of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composites

速度的增加而增加,当速度超过 $300\text{r}/\text{min}$ 时,摩擦系数随速度的增加而降低;而ATF3在开始时摩擦系数较大,从速度 $200\text{r}/\text{min}$ 至 $400\text{r}/\text{min}$ 时摩擦系数升高,但当速度达到 $500\text{r}/\text{min}$ 时,摩擦系数又降低。从图5中可以看出,载荷为 10N 时,ATF2与ATF3的摩擦系数较低,当载荷为 50N 时的摩擦系数最大,随后随载荷增大而下降;而ATF1在载荷为 10N 时,摩擦系

数最大,当载荷为 50N 时,摩擦系数最小,随后随载荷的增大而升高。

图6是不同 CaF_2 含量的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$ 陶瓷材料的磨损率。从图6可以看出,各试样的磨损率并没有随 CaF_2 含量的增加而成线性增加,ATF2陶瓷材料磨损率最低,而ATF3陶瓷材料的摩擦率最高,说明含 10% CaF_2 的陶瓷材料具有较好的抗磨损能力。

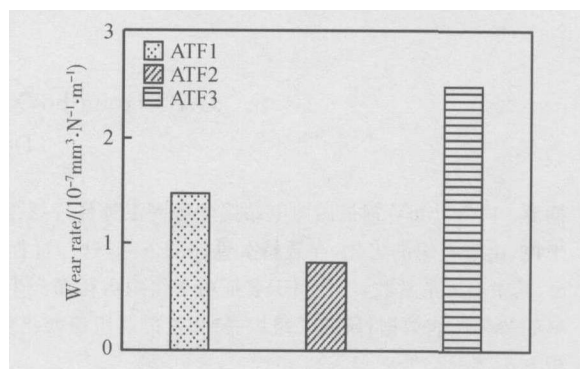


图6 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷的磨损率

Fig. 6 Wear rate of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ composites

以上磨擦磨损特性显然受两个对立方因素影响。一是材料的力学性能,特别是材料的硬度和韧性,材料力学性能下降,磨损性能变差;另一是若摩擦表面形成润滑膜,磨损性能改善。根据 Evans 关于磨损的脆性断裂模型,可知,陶瓷材料的磨损性能与材料力学性能有关,硬度的增高有助于改善耐磨性。表1结果显示,ATF2陶瓷的强度以及硬度较高,故其磨损性能优于ATF1和ATF3。

从上面实验结果可以看出,尽管固体润滑剂自身的硬度和强度较低,但陶瓷材料并不一定随固体润滑剂含量的增加其力学性能和摩擦磨损性就一定降低或增高。自润滑陶瓷材料的性能不仅取决于固体润滑剂的含量,而且也取决于固体润滑剂与基体材料的热胀匹配等物理化学性能的匹配,以及固体润滑剂在陶瓷材料中的存在形式即复合陶瓷材料的微观结构等。只有当固体润滑剂与基体材料的物理化学性能相匹配,并添加合适的数量,能形成良好的微观结构才有可能获得较好的综合性能。

3 结论

(1) 采用热压工艺烧结了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料,当 CaF_2 含量为 10% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 自润滑陶瓷材料的强度和硬度最高,分别达到了 589MPa 和 $\text{HV}1537$ 。

(下转第42页)

体化程度的加重, 组织变化参数 Z 的值也在降低。并且在工作条件一定时, 珠光体球化越严重, 剩余寿命越少。这是因为珠光体球化的过程就是组织劣化的过程。随着组织的劣化, 合金元素不断从固溶体中转移, 尤其是 Mo 元素的脱溶, 减弱了固溶强化的效果, 同时碳化物在晶界析出聚集, 晶内碳化物颗粒长大, 使得弥散强化作用减小, 最终使材料的持久性能降低, 剩余寿命减少^[2]。同时由表 3 可以看到, 在球化程度相同时, 剩余寿命相差得也比较大, 比如第二、三组试样同为中度球化, 在相同的条件下, 其剩余寿命相差约 6 万小时。

由于持久性能数据有限, 无法准确给出不同组织劣化级别下 Z 值的范围。在数据足够多的情况下, 可以针对典型的组织劣化情况, 给出 Z 值的范围, 从而可以根据组织劣化情况粗略估计材料的剩余寿命。

关于本方法预测的准确性问题, 从表 4 可以看出, 采用本工作所述方法与传统方法相比, 第一、三、四组试样相差不多, 而第二、五组则相差较多。分析原因, 主要有以下几点: (1) 对于 12Cr1MoV 钢来说, 主曲线选取的不同, 造成剩余寿命预测不同。如第五组试样, 资料中采用的主曲线与本工作中采用的主曲线略有不同, 由此使剩余寿命预测结果相差较大。(2) 持久性能试验数据的处理问题。高应力短时数据与低应力长时的数据相比, 应着重考虑后者, 因为低应力长时数据更能反映出材料的持久性能。(3) 安全系数的选取对于剩余寿命预测的影响也比较大。

(上接第 39 页)

(2) 研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料的摩擦磨损性能, 结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{CaF}_2$ 陶瓷材料具有一定的自润滑性能, 能有效改善摩擦性能, 当 CaF_2 为 10% 时摩擦系数最低, 约为 0.28 左右, CaF_2 含量为 15% 的陶瓷材料反而具有较大的摩擦系数, 达到了 0.32 左右。

(3) 自润滑陶瓷的力学、摩擦性能并不一定随固体润滑剂含量的增加成线性变化, 只有当固体润滑剂与基体材料的物理化学性能相匹配, 并添加合适的数量时, 才能获得较优的综合性能。

参考文献

- [1] 赵志强, 王永兰, 金志浩. $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Glass}$ 自润滑复合材料摩擦磨损的研究[J]. 硅酸盐通报, 1998, 14(2): 14-17.
- [2] 蒋阳, 夏永红, 程继贵. 石墨 ZTA 自润滑陶瓷基复合材料摩擦特性的研究[J]. 粉末冶金技术, 1999, 17(4): 273-276.
- [3] 桑可正, 金志浩. 高温自润滑陶瓷复合材料研究进展[J]. 硅酸盐

3 结论

(1) 12Cr1MoV 钢由于组织劣化而产生的持久性能下降可表示为:

$10^{-3} \cdot T \cdot (20 + \lg tr) = Z - 2.49 \lg \sigma - 0.01 \sigma$ 其中 Z 是用于表征组织变化的参数。

(2) 随组织劣化严重, Z 值不断降低, 随之剩余寿命不断减少。

参考文献

- [1] 李耀君. 火电厂用 12Cr1MoV 钢球化评级标准[M]. 北京: 中国电力出版社, 2002.
- [2] 刘荣藻. 低合金耐热钢的强化机理[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1981.
- [3] 杨王玥, 李志文. θ 法预测 12Cr1MoV 钢主蒸汽管道材料剩余寿命[J]. 金属学报, 1999, (7): 721-725.
- [4] 周顺深. 低合金耐热钢[M]. 上海: 上海人民出版社, 1976.
- [5] 顾卫东. 超高压锅炉导汽管材料损伤试验与寿命分析[J]. 压力容器, 2002, (4): 4-7.
- [6] 李国庆. 洛阳热电厂超期服役机组锅炉管寿命研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2000.
- [7] 赵杰, 朱世杰, 王富岗. 转化炉管材料 HK40 的组织转变与持久寿命预测[J]. 机械强度, 1994, (4): 76-78.

收稿日期: 2004-03-02; 修订日期: 2004-12-13

作者简介: 高宏波(1973-), 男, 硕士, 研究方向为珠光体耐热钢组织性能及剩余寿命预测, 联系地址: 大连理工大学材料系(116024)。

通报, 1998, 14(5): 27-32.

- [4] CARRAPICHANO J M, GOMES J R, SILVA R F. Tribological behaviour of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ ceramic materials for dry sliding applications[J]. Wear, 2002, 253: 1070-1076.
- [5] SANG Ke-zheng, Lü Zheng-lin, JIN Zh-hao. A study of the SiC-L composite ceramics for self-lubrication[J]. Wear, 2002, 253: 1188-1193.
- [6] 石森森. 固体润滑技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1998.
- [7] BURN R, MURRAY G T. Plasticity and dislocation etch pits in CaF_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1962, 45: 251-252.
- [8] LONGSON B. Lubrication of high temperature ceramic materials[J]. Tribology International, 1983, 16: 221-225.

基金项目: 国家自然科学基金(50275088); 山东省中青年科学家奖励基金(02BS064); 教育部优秀青年教师资助计划资助课题(2055)

收稿日期: 2004-03-16; 修订日期: 2004-09-08

作者简介: 曹同坤(1976-), 男, 博士生, 主要从事切削加工和刀具材料方面的研究, 联系地址: 山东大学南校区机械工程学院 4 号信箱(250061)。