

文章编号:1673-9981(2009)02-0107-05

添加 MoS₂ 的 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷的摩擦磨损行为

梅方胜¹, 梅炳初²

(1. 株洲冶炼集团有限责任公司新材料事业部, 湖南 株洲 412007;
2. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要:采用热压烧结法制备了添加 MoS₂ 质量分数为 4% 的 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷, 对在干摩擦和油润滑条件下该复合陶瓷与 GCr15 钢的摩擦磨损行为进行了研究. 结果表明: 在载荷为 38 N 和转速为 400 r/min 下, 干摩擦条件下的摩擦系数为 0.176~0.283, 油润滑条件下的摩擦系数为 0.062~0.134, 磨损率分别为 2.657 μmm³·N⁻¹·m⁻¹ 和 0.1968 μmm³·N⁻¹·m⁻¹. 添加 MoS₂ 的 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷良好的摩擦磨损特性归因于摩擦面形成了氧化薄膜, 该薄膜由非晶态的 Ti, Al, Si, Fe 和 Cr 的混合氧化物组成, 具有良好的润滑-减摩作用.

关键词: Ti₃SiC₂ 复合陶瓷; 摩擦系数; 磨损率; 摩擦氧化薄膜

中图分类号: TB33

文献标识码: A

三元层状化合物 Ti₃SiC₂ 由于同时具有金属和陶瓷的许多优良性能而受到广泛关注^[1-3]. 国内外众多学者如 Myhra^[4], T. El-Rabhy^[5], Sun^[6] 和管明林^[7] 等人对 Ti₃SiC₂ 的摩擦磨损性能进行了研究. 但 Ti₃SiC₂ 易于劈裂的片层特性和较低的硬度使其抗磨损性较差^[8], 难以得到工程应用. 固体润滑剂 MoS₂ 具有层状结构^[9-10] (类似石墨)、较高硬度 (4 GPa)、高屈服强度 (3450 MPa)、低摩擦系数 (0.03~0.06) 等诸多优良特性, 并且 MoS₂ 的热膨胀系数 (10.7×10⁻⁶ mm·mm⁻¹·°C⁻¹) 与 Ti₃SiC₂ 热膨胀系数 (9.7×10⁻⁶ mm·mm⁻¹·°C⁻¹) 相近, 因而 MoS₂ 可作为改善 Ti₃SiC₂ 材料磨损性能的良好材料. 目前, 将 MoS₂ 添加到 Ti₃SiC₂ 中来改善 Ti₃SiC₂ 摩擦磨损性能的研究还鲜有报道.

有研究表明, 当添加 MoS₂ 的质量分数为 4% 时, 复合材料的磨损率最低^[11-12]. 本文采用热压烧结法 (HP) 制备添加 MoS₂ 质量分数为 4% 的 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷, 并进行了摩擦磨损性能研究.

1 实验部分

收稿日期: 2008-11-06

作者简介: 梅方胜 (1983-), 男, 湖北黄梅人, 硕士.

1.1 试样制备

将 Ti₃SiC₂ 和 MoS₂ 按质量比 96:4 混合, 在真空和 1400°C 条件下热压烧结制备 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷, 然后用线切割机制得块状摩擦试样.

1.2 测试方法

采用 RB-2 型环-块磨损试验机测试样品的摩擦磨损性能. 偶件采用 GCr15 钢, 其热处理硬度为 61HRC. 摩擦磨损条件为载荷 38 N 和转速 400 r/min. 常温下分别在干摩擦和油润滑 (采用 N32 号机械油) 条件下进行摩擦实验, 为使摩擦系数达到稳定值, 试验时间为 30 min. 摩擦系数由试验机自动记录, 每秒钟记录一次. 用 FA2004 天平 (精度为 10⁻⁴g) 称量试验前后试样的质量, 并计算出磨损率. 用 Quanta 200 型环境 (真空) 扫描电镜 (ESEM) 观察摩擦后试样的表面形貌.

2 实验结果及分析

2.1 摩擦前 Ti_3SiC_2 复合陶瓷的相成分及微观结构

图1和图2分别是 Ti_3SiC_2 复合陶瓷的 XRD 图谱和微观结构 SEM 照片。从图1得知,样品主相为 Ti_3SiC_2 ,其次是 TiC , Ti_5Si_3 等杂相。由图2可知,层状结构的是 Ti_3SiC_2 颗粒,层状特征明显,晶粒发育完善;球形的为 TiC , Ti_5Si_3 和 $Ti_4C_2S_2$ 颗粒,球形颗粒的分布比较均匀,层状颗粒和球状颗粒间没有明显的气孔及局部团聚现象。

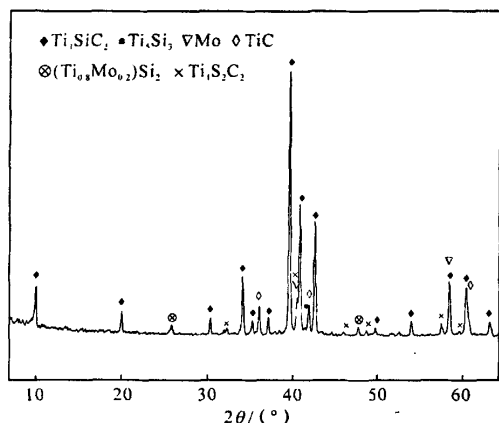


图1 1400°C下热压法烧结 Ti_3SiC_2 复合陶瓷的 XRD 图谱
Fig.1 XRD pattern of Ti_3SiC_2 multiphase ceramic sintered by hot press process at 1400°C

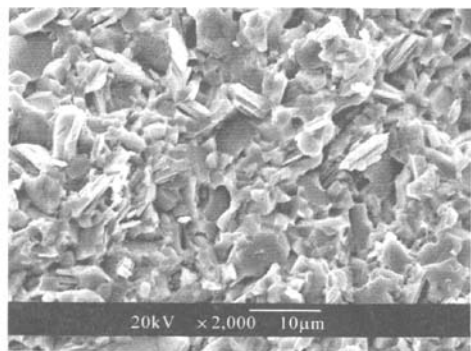


图2 Ti_3SiC_2 复合陶瓷的 SEM 照片
Fig.2 SEM micrographs of Ti_3SiC_2 multiphase ceramic

2.2 摩擦系数

图3和图4分别是在干摩擦和油润滑的条件下摩擦系数随时间变化的情况。从图3可知,干摩擦下在摩擦面平行于晶粒方向,磨损平稳后的摩擦系数

为 0.176;而在摩擦面垂直于晶粒方向,磨损平稳后的摩擦系数为 0.283。从图4可看到:在对磨的前 9 min 内,两实验条件下的摩擦系数曲线几乎重叠在一起,但之后两条曲线的走向相反,垂直于晶粒方向的摩擦系数从约 0.110 继续增加一直到平稳阶段的 0.134,而平行于晶粒方向的摩擦系数从 0.110 减小直到平稳阶段的 0.062。由此可知, Ti_3SiC_2 复合陶瓷的摩擦系数与试样的晶粒大小、取向以及润滑条件有很大关系。图3和图4比较好地吻合了滑动摩擦特性曲线^[13-14]。层状结构的 Ti_3SiC_2 和具有硫化物特性的 $Ti_4C_2S_2$ 可降低摩擦系数,摩擦表面吸附的油介质可降低试样的表面能,再加上材料的硬度很大 (7.83 GPa)^[15] 使得摩擦系数很小。

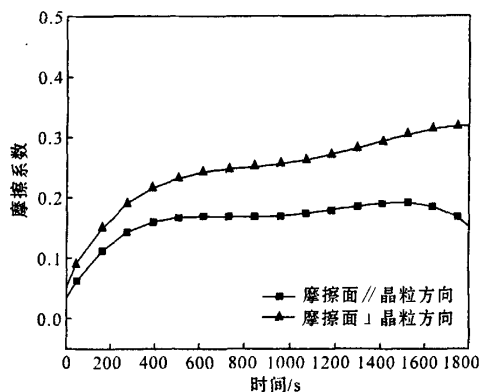


图3 干摩擦条件下摩擦系数随时间的变化
Fig.3 Changes in the friction coefficient with time under unlubricated conditions

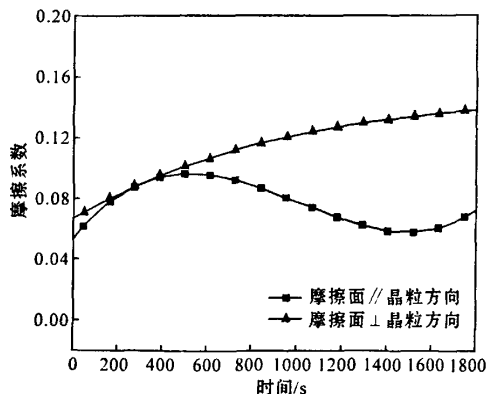


图4 油润滑条件下摩擦系数随时间的变化
Fig.4 Changes in the friction coefficient with time under lubricated conditions

2.3 磨损率

试样与 GCr15 钢对磨 30 min 后的磨损率列于表 1。由表 1 可知,干摩擦条件下磨损率为 $2.657 \mu\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,油润滑条件下的磨损率为 $0.1968 \mu\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。这比单相 Ti₃SiC₂ 陶瓷的磨损率($9.9 \times 10^{-5} \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)^[16]小很多。在同一摩擦方向,干摩擦的磨损率比油润滑条件下的磨损率高一个数量级;摩擦面垂直于晶粒方向的磨损率是平行于晶粒方向的 2~3.3 倍,说明磨损率与晶粒大小、取向以及润滑条件有很大关系。TiC 和 Ti₅Si₃ 颗粒在干摩擦条件下的对磨实验中容易脱落而形成磨粒,磨粒磨损导致的磨损率比较大。

2.4 磨损表面形貌及成分分析

图 5 给出了 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷与 GCr15 钢干摩擦 30 min 后磨损表面形貌的扫描电镜(ESEM)显微照片。图 5(a)显示,陶瓷材料磨痕上出现了明显的脱落层,可能是犁削和粘着磨损过程中由陶瓷的层状剥离和微断裂而引起的。图 5(b)显示未脱落的磨面层出现了微断裂。图 5(c)显示,磨损表面不仅有犁削产生的沟槽,还有粘着磨损引起的晶粒拔

表 1 两种摩擦条件下磨损率的比较

Table 1 Comparison of the wear rates under two friction conditions

摩擦方向	磨损率/ $(\mu\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$	
	干摩擦	油润滑
摩擦面 \perp 晶粒方向	2.657	0.1968
摩擦面 \parallel 晶粒方向	0.804	0.0984

出和孔洞。图 5(d)中的孔洞是粘着磨损过程中 Ti₃SiC₂ 相晶粒拔出而形成的,这是由于 Ti₃SiC₂ 相为层状结构,具有易劈裂的片层特性,同时对基体的结合强度也有一定的削弱作用。

图 6 为与 GCr15 钢干摩擦 30 min 后 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷磨损表面薄膜的 ESEM 能谱图。由图 6 可知,磨损表面的薄膜有 Ti, Al, Si, Fe, O 及少量的 Cr,但没有构成 Ti₃SiC₂ 的 C。这表明这层薄膜是由 Ti, Al, Si, Fe 和 Cr 的氧化物相组成的。很显然 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷样品表面的 Ti₃SiC₂ 发生了分解和氧化,而 Fe 和 Cr 是由 GCr15 钢的摩擦表面转移到 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷样品摩擦表面的。图 7 为摩擦前后 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷样品表面薄膜的 XRD 图谱。

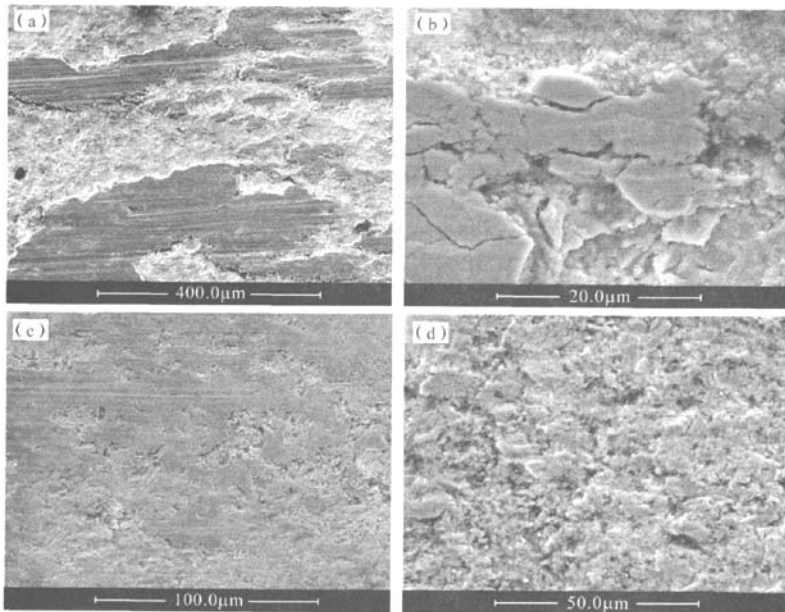


图 5 干摩擦后磨损面的微观形貌(ESEM)照片

(a) 200 \times ; (b) 2000 \times ; (c) 500 \times ; (d) 1000 \times

Fig. 5 ESEM pictures of microstructure of dry worn surface

因为 X 射线很容易穿透氧化物薄膜而照射到基体, 所以很难获得只包含表面薄膜信息的 XRD 图谱. 图 7 表明, 摩擦前后的 XRD 图谱的主峰基本相同, 只是摩擦后 TiC 和 Mo 的衍射峰消失了. 由此推断, 摩擦后的表面薄膜中的物质不是以结晶态而是以非结晶态存在, 否则应出现 Ti, Al, Si, Fe 和 Cr 的氧化物或钛酸盐、铝酸盐、铁酸盐或其它复杂化合物的衍射峰.

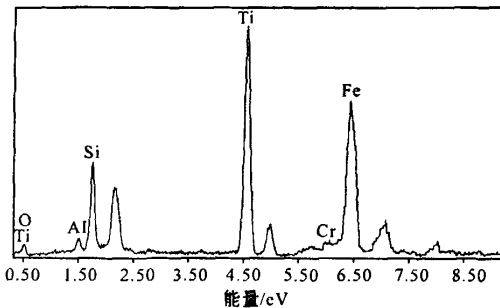


图 6 干摩擦后 Ti_3SiC_2 复合陶瓷磨损表面的 ESEM 能谱图
Fig. 6 Component analysis of dry worn surface by ESEM

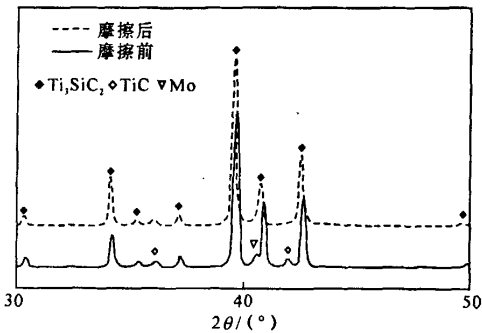


图 7 摩擦后样品的 XRD 图谱
Fig. 7 XRD picture of sample after friction

非晶态的 Ti, Al, Si, Fe 和 Cr 的混合氧化物具有较低的熔熔点, 在摩擦过程中由于摩擦热的作用, 极可能处于具有粘性和流动性的熔融状态, 因而具有良好的润滑-减磨作用. 从图 5 样品的表面形貌可以看出: 摩擦后表面上深颜色的物质是具有粘性和流动性的, 颜色发白的则是磨损过程中由于摩擦应力过大而脱落后形成的. 没有脱落的则因摩擦应力导致晶粒的破碎或拔出, 造成晶间断裂和穿晶断裂, 这就是图 5(b) 中微断裂形成的原因.

3 结论

(1) Ti_3SiC_2 复合陶瓷在与 GCr15 钢摩擦时, 表现出良好的摩擦磨损性能. 其摩擦系数与基体的晶粒大小、取向和润滑条件有关. 在载荷 38 N 和转速 400 r/min 的条件下, 干摩擦和油润滑下的摩擦系数分别为 0.176~0.283 和 0.062~0.134, 试样的磨损率分别为 $2.657 \mu m^3 / (N \cdot m)$ 和 $0.1968 \mu m^3 / (N \cdot m)$, 比单相 Ti_3SiC_2 陶瓷的磨损率小.

(2) Ti_3SiC_2 复合陶瓷试样的摩擦表面形成了非晶态的复杂的混合氧化物薄膜, 并且有 Fe 和 Cr 从 GCr15 钢的摩擦表面转移到 Ti_3SiC_2 复合陶瓷摩擦表面. 这些氧化物薄膜可降低 Ti_3SiC_2 复合陶瓷材料的摩擦系数和磨损率.

参考文献:

- [1] BARSOUM M W. The $M_{N+1}AX_N$ phases: a new class of solids; thermodynamically stable nanolaminates [J]. Prog Solid St Chem, 2000, 28(1-4): 201-281.
- [2] CHAPUT L, HUG G, PÉCHEUR P, et al. Thermo power of the 312 MAX phases Ti_3SiC_2 , Ti_3GeC_2 , and Ti_3AlC_2 [J]. Physical Review B, 2007, 75(3): 1-5.
- [3] 张志力, 周洋, 艾明星. Ti-X-C (X=Si, Al) 三元体系的元素机械合金化 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 321-324.
- [4] MYHRA S, SUMMERS J W B, KISI E H. Ti_3SiC_2 -A layered ceramic exhibiting ultra-low friction [J]. Materials Letters, 1999, 39(1): 6-11.
- [5] EL-RAGHY T, BLAU P, BARSOUM M W. Effect of grain size on friction and wear behavior of Ti_3SiC_2 [J]. Wear, 2000, 238(2): 125-130.
- [6] SUN Z M, ZHOU Y C. Tribological behavior of Ti_3SiC_2 -based material [J]. J Mat Sci Technol, 2002, 18(2): 142-145.
- [7] 管明林, 翟洪祥, 黄振莺, 等. Ti_3SiC_2 的高速摩擦特性及摩擦氧化行为 [J]. 北京交通大学学报, 2007, 31(1): 14-17.
- [8] TONG X, OKANO T, IASEKI T, et al. Synthesis and high temperature mechanical properties of Ti_3SiC_2/SiC composite [J]. J Mat Sci, 1995, 30: 3087-3090.
- [9] 尹桂林, 黄平华, 余震, 等. MoS_2/WS_2 共溅射复合薄膜的微结构及其摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2007, 27(1): 41-44.
- [10] 田野, 何侯, 尚静, 等. 水热法合成 MoS_2 层状材料及其

- 结构表征[J]. 化学学报, 2004, 62(18):1807-1810.
- [11] 陈洁. MoS₂ 在铁基粉末冶金摩擦材料中的作用机理[D]. 长沙:中南大学, 2004:35-36.
- [12] 张永振. 材料的干摩擦学[M]. 北京:科学出版社, 2007:239.
- [13] 丁华东,傅苏黎,朱有利,等. 自润滑材料滑动摩擦失效分析[J]. 粉末冶金技术, 2001, 19(5):270-272.
- [14] 徐楠朴. 固体材料的摩擦与磨损[M]. 北京:国防工业出版社, 1989:73.
- [15] 梅方胜,梅炳初. 热压烧结添加 MoS₂ 的 Ti₃SiC₂ 复合陶瓷及性能[J]. 稀有金属快报, 2008, 27(10):24-31.
- [16] SUN Z M, ZHOU Y C. Tribological behavior of Ti₃SiC₂ based material [J]. J Mater Sci Technol, 2002, 18(2):68-71.

Friction and wear behavior of Ti₃SiC₂ composite ceramics with addition of MoS₂

MEI Fang-sheng¹, MEI Bing-chu²

(1. *Advanced Materials Division, Zhuzhou Smelter Group Co. Ltd., Zhuzhou 412007, China*; 2. *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China*)

Abstract: The Ti₃SiC₂ composite ceramics with addition of 4wt% MoS₂ were fabricated by hot press sintering (HP). The friction, wear characteristics and behaviors of Ti₃SiC₂ composite ceramics/GCr15 steel pairs under unlubricated and lubricated conditions were studied. The tribological tests were carried out under a load of 38N at a sliding speed of 400 r/min. It was found that the friction coefficients of Ti₃SiC₂ composite ceramics are about 0.176-0.283 under unlubricated condition and 0.062-0.134 under lubricated. While their wear rates are about 2.657 μmm³ · N⁻¹ · m⁻¹ and 0.1968 μmm³ · N⁻¹ · m⁻¹, respectively. The lowest friction coefficient and wear rate can be attributed to the presence of a frictional oxide film consisting of amorphous Ti, Al, Si, Fe and Cr oxides, which have a significant antifriction effect on the friction surfaces.

Key words: Ti₃SiC₂ composite ceramics; friction coefficient; wear rate; frictional oxide film