

氧化锆陶瓷基高温自润滑材料

孔令乾¹ 陈江涛² 田雨² 毕秦岭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,兰州 730000)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 为了解决较宽温域范围内特别是高温下材料的润滑问题,本文采用热压烧结方法制备了一系列含各种不同固体润滑剂(Mo、MoS₂、BaF₂、CaF₂、BaF₂/CaF₂、CuO)的氧化锆基高温自润滑陶瓷复合材料。其中ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂系列复合物在800~1 000℃表现出较低的摩擦因数,在1 000℃摩擦因数低至0.28左右,已接近工程应用的许用值;另一种ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂系列复合物同SiC陶瓷球对磨时在800~1 000℃内摩擦因数为0.30~0.22,具有较好的摩擦磨损性能。

关键词 氧化锆,高温自润滑,MoS₂,CaF₂,BaF₂,抗磨损

Zirconia Ceramic Matrix High-Temperature Self-Lubricating Composites

Kong Lingqian¹ Chen Jiangtao² Tian Yu² Bi Qinling¹

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

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to develop materials with good tribological behavior at a wide temperature range (especially at high temperatures), a series of ZrO₂(Y₂O₃) matrix composites which contain various of solid lubricants (Mo、MoS₂、BaF₂、CaF₂、BaF₂/CaF₂、CuO) were prepared by hot-pressing. Among them, ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ composites show low friction coefficient in the range of 800 to 1 000℃. At 1 000℃, the friction coefficient is 0.28 which is close to the engineering application value. The friction coefficients of the ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂ composites are 0.30 to 0.20 when sliding against SiC in the range of 800 to 1 000℃. The ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂ composites have good friction and wear performance over a wide temperature range. The excellent high-temperature tribological behavior was mainly attributes to the high-temperature stability of the ZrO₂ and the high lubricity of molybdate which formed on the worn surface at high temperature.

Key words Zirconia, Self-lubricating, MoS₂, CaF₂, BaF₂, Wear resistance

0 引言

陶瓷在高温下具有非常优异的力学性能,非常适合同在高温下应用。在众多结构陶瓷中,氧化锆陶瓷因具有相变增韧效应而引起了越来越多的关注,具有广泛的应用前景。ZrO₂陶瓷属于新型陶瓷,具有十分优异的物理、化学性能,不仅在科研领域已经成为热点,而且在工业生产中也得到了广泛应用,是耐火材料、高温结构材料和电子材料的重要原料^[1]。而且,

ZrO₂的高温热稳定性、隔热性能最好,最适宜做陶瓷涂层和高温耐磨材料^[2]。但是摩擦因数过高的缺点,严重限制了氧化锆陶瓷的应用,随着氧化锆陶瓷材料研究的不断深入,其摩擦学研究显得很有必要。以氧化锆为抗磨基体,复配固体润滑剂来制备自润滑复合物被视为为一种解决高温下材料润滑重要的途径^[3-5]。虽然目前国内外对氧化锆陶瓷材料的摩擦学行为研究已有初步报道,但对其摩擦学的系统研究还

收稿日期:2012-12-10

基金项目:国家自然科学基金资助(51075383);中国航天科技集团公司基础科研项目资助(360930403)

作者简介:孔令乾,1984年出生,博士研究生,主要从事高温自润滑材料的研究

通讯作者:毕秦岭,研究员,主要从事高性能摩擦材料的研究。E-mail: qlbi@licp.cas.cn

很少,特别是有关氧化锆陶瓷高温自润滑复合材料还没有系统研究,并且,目前对于氧化锆陶瓷摩擦学性能的研究主要集中在室温~800℃。但在更广的温度范围内(室温~1 000℃),氧化锆陶瓷的力学和摩擦学性能还没有系统报道。现代科学和技术的发展,使得宇航、能源和机械等领域迫切要求发展温度适用性更广的高温自润滑材料。因此研究氧化锆陶瓷在更宽温度下的摩擦学性能十分必要。本文采用热压烧结的方法以 Mo、MoS₂、BaF₂、CaF₂、BaF₂/CaF₂、CuO 等为固体润滑相制备了一系列氧化锆陶瓷基高温自润滑材料,取得了令人满意的效果,使得氧化锆陶瓷复合物在高温下作为摩擦部件使用成为可能。

1 实验

ZrO₂(Y₂O₃) 粉用高能球磨法在实验室中制备,粒径为 0.5 ~ 2 μm, Mo、MoS₂、BaF₂、CaF₂、BaF₂/CaF₂、CuO 等固体润滑相粒径 10 ~ 30 μm(分析纯,国药)。样品由热压烧结制备,抛光后在 HT-1000 高温摩擦试验机(中科凯华)做摩擦实验。实验条件为:温度:20 ~ 1 000℃,载荷:10 N,滑动速率:0.2 m/s。然后,用 XRD, SEM, XPS 等对磨损机理进行表征。

2 结果与讨论

2.1 ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ 系列复合物

ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ 复合物与 SiC 球对磨在 800 ~ 1 000℃ 均取得较低的摩擦因数,1 000℃ 摩擦因数达 0.28 左右。如图 1 所示,ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-10BaF₂/CaF₂(wt) 复合物在室温~1 000℃ 内均具有较低的摩擦因数,从室温时 0.45 降低到 1 000℃ 时的 0.28,且在高温阶段(800 ~ 1 000℃)其磨损率也最低,1 000℃ 时达 9.46×10⁻⁵ mm³/N·m [6]。

磨损表面 XRD 显示在 600℃ 时 ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ 有 BaMoO₄ 生成。钼酸盐作为一种被广泛报道的固体润滑剂,具有良好的润滑性能,可以使该复合物的摩擦因数显著降低[6-9]。

2.2 ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂ 系列复合物

为在较宽温域内获得较好的摩擦磨损性能,制备了 ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-CaF₂ 系列复合物。研究表明在与 SiC 对磨时,该系列复合物在室温~400℃ 和 800 ~ 1 000℃ 均具有较低的摩擦因数,如图 2 所示。其中,ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-30CaF₂ 复合物与 SiC 陶瓷球对磨时在 800 ~ 1 000℃ 摩擦因数最低,800℃ 时为 0.30,1 000℃ 时为 0.22(图 3)。而且,ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物与 SiC 陶瓷球对磨在 1 000℃ 时磨损率为 1.54×10⁻⁵ mm³/N·m(图 4)。

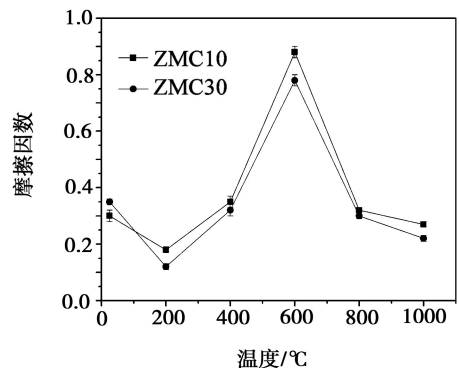


图 2 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂(ZMC10)、ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-30CaF₂(ZMC30)的摩擦因数
Fig. 2 Coefficient of friction of the ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ and ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-30CaF₂ composite

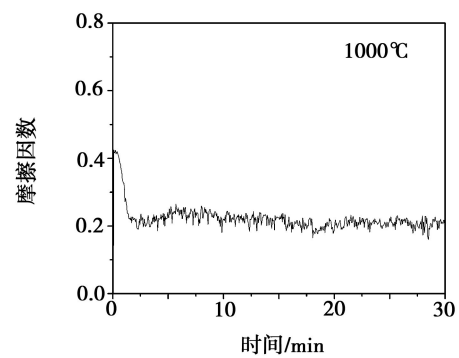


图 3 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-30CaF₂1 000℃ 时的摩擦因数
Fig. 3 Coefficient of friction of the ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-30CaF₂ composite at 1 000℃

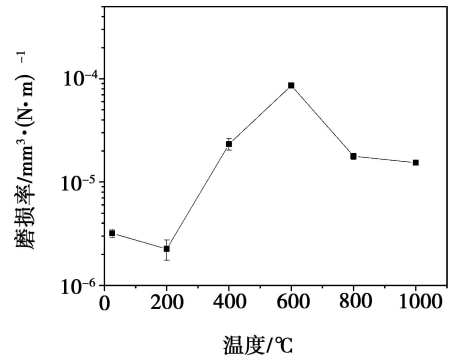


图 4 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物的磨损率
Fig. 4 Wear rate of the ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ composite

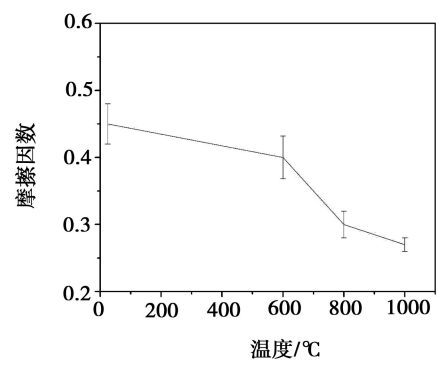


图 1 ZrO₂(Y₂O₃)-10Mo-5BaF₂/CaF₂ 的摩擦因数
Fig. 1 Coefficient of friction of the ZrO₂(Y₂O₃)-10Mo-5BaF₂/CaF₂ composite

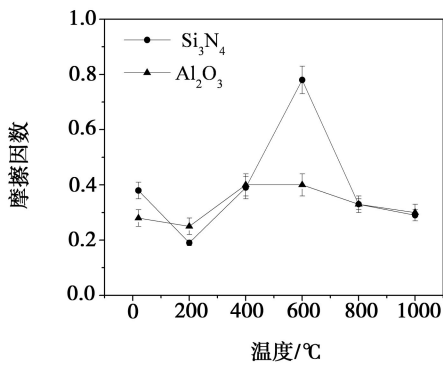


图5 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物与 Si₃N₄、Al₂O₃ 球对磨时的摩擦因数

Fig. 5 Coefficient of friction of the ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ coupled with Si₃N₄、Al₂O₃

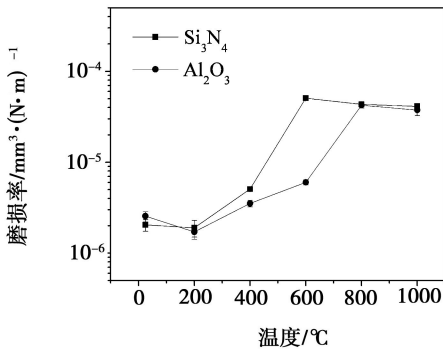


图6 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物与 Si₃N₄、Al₂O₃ 球对磨时的磨损率

Fig. 6 Wear rate of the ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ coupled with Si₃N₄、Al₂O₃

由于同一种复合物与不同材料对磨时其摩擦磨损性能易表现出较大差异,因此,研究了 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物与 SiC、Si₃N₄、Al₂O₃ 球对磨时的摩擦磨损性能。如图 5 所示,复合物在与 Al₂O₃ 陶瓷球对磨时,在 20 ~ 1 000°C 摩擦因数均较低,在 0.40 ~ 0.30 之间。同时,从图 2、图 4 可以看出在 1 000°C 时该复合物与 SiC 球对磨的摩擦因数和磨损率最低分别为 0.27 和 1.54 × 10⁻⁵ mm³/(N·m)。

同样,该类复合物在 800 ~ 1 000°C 取得较低的摩擦因数和磨损率也是由于在高温时 MoS₂ 和 CaF₂ 发生反应生成 CaMoO₄,如图 7 CaMoO₄ 和 CaF₂ 在高温下协同润滑改善基体摩擦学性能,在与三种陶瓷球对磨时均能形成光滑的润滑膜(图 8)。该复合物在与 SiC、Si₃N₄ 陶瓷球对磨时,600°C 时摩擦因数和磨损率均很高。通过 XPS 图谱可知,在 600°C 时有 SiO 生成。SiO 作为硬质磨屑可以阻止刚开始软化的 CaF₂ 形成润滑膜,而且这时 CaMoO₄ 还没有形成,所以产生严重磨损,摩擦因数较高。这也就解释了为什么 600°C 时与 Al₂O₃ 对磨摩擦因数较低。

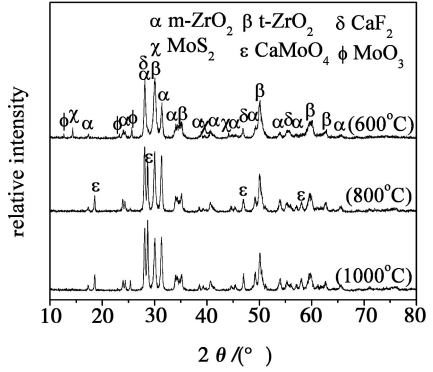
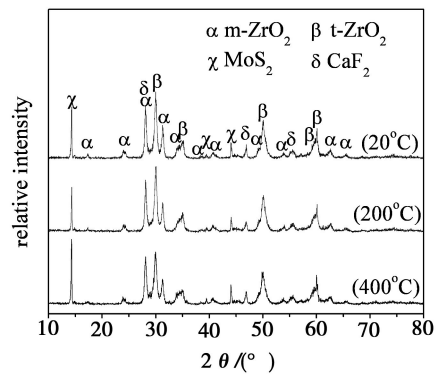
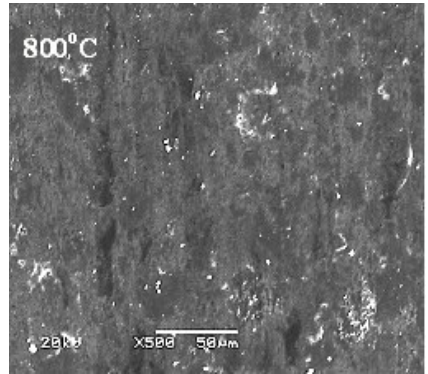
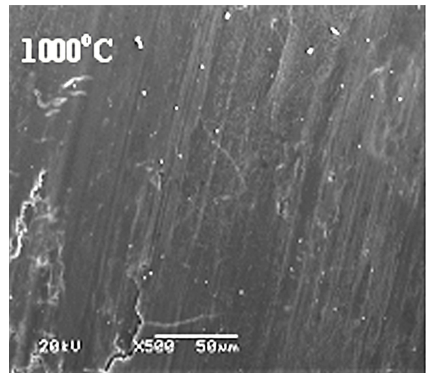


图7 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物磨损表面 XRD

Fig. 7 XRD of the worn surfaces of ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂



(a) 800°C



(b) 1 000°C

图8 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物在同氧化铝对磨时的磨损表面

Fig. 8 Worn surfaces of ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ coupled with Al₂O₃ ball

2.3 ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-CuO 系列复合物

对于氧化铜可以改善氧化锆陶瓷的摩擦磨损性能,近期已有大量报道^[4,10-11],但是仍可以看出 ZrO₂(Y₂O₃)-CuO 复合物的摩擦因数偏高(尤其是高温时)。因此制备了 ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-5CuO 复合物,希望获得在高温时摩擦磨损性能均较好的复合物。如图 9 显示,ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-5CuO 复合物与 Al₂O₃ 陶瓷球对磨在高温时摩擦因数较低,在 700℃ 时摩擦因数为 0.24,在 800℃ 时达到 0.19,同时保持较低的磨损率。

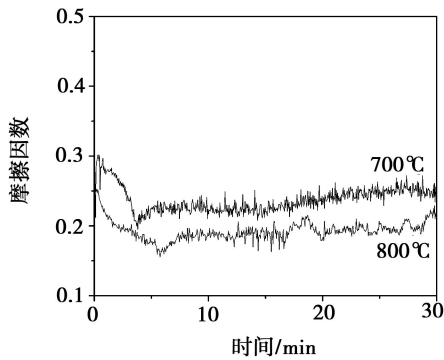


图 9 ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-5CuO 复合物在不同温度下摩擦因数

Fig. 9 The coefficient of friction of the ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-5CuO

ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10BaF₂ 和 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10BaF₂/CaF₂ 复合物同样在较宽温域内具有较好的摩擦磨损性能,ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10BaF₂ 复合物在 1 000℃ 时其摩擦因数为 0.34,并且,ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10BaF₂/CaF₂ 复合物在 1 000℃ 时摩擦因数为 0.24,且磨损率较低。

通过表征可知以上各种复合物在高温时表现出优异的摩擦学性能,主要是由于 ZrO₂ 基体的抗磨损性能较好,同时高温下形成钼酸盐(钼酸钡、钼酸钙)。钼酸盐是一种很好的高温固体润滑剂,可以在 1 000℃ 时把 ZrO₂ 基体复合物的摩擦因数降低到 0.2~0.3。如此优异的摩擦学性能对于其他材料来说是很难达到的。而且,钼酸钡的熔点为 1 480℃,ZrO₂ 的熔点为 2715℃,所以我们完全有理由相信 ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ 复合物和 ZrO₂(Y₂O₃)-MoS₂-BaF₂ 复合物能将这种优异的摩擦学性能延续到 1 500℃ 左右。所以,以上几种复合物非常适合在高温情况下应用,具有广泛的应用前景。

3 结论

(1) ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-10BaF₂/CaF₂ 复合物在室温~1 000℃ 均具有较低的摩擦因数,从室温时的 0.45 降低到 1 000℃ 时的 0.28,而且磨损率 1 000℃ 时达到 $9.46 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / (\text{N} \cdot \text{m})$ 。

(2) 与 SiC 陶瓷球对磨时 ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-

30CaF₂ 复合物 1 000℃ 时摩擦因数最低为 0.22,ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物 1 000℃ 时磨损率最低为 $1.54 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 / \cdot$ 。ZrO₂(Y₂O₃)-10MoS₂-10CaF₂ 复合物在与 Al₂O₃ 球对磨时在室温到 1 000℃ 摩擦因数均较低。

(3) ZrO₂(Y₂O₃)-5Mo-5CuO 复合物与 Al₂O₃ 陶瓷球对磨在高温时摩擦因数较低,在 700℃ 时摩擦因数为 0.24,在 800℃ 时达到 0.19,同时保持较低的磨损率。

综上所述,氧化锆陶瓷作为抗磨基体掺杂 Mo、MoS₂、BaF₂、CaF₂、BaF₂/CaF₂、CuO 等固体润滑相,利用其协同润滑作用可以获得一系列摩擦磨损性能均优异的氧化锆基高温自润滑材料。从而使氧化锆摩擦部件在高温下应用成为可能。

参考文献

- [1] Basu B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics [J]. International Materials Reviews, 2005, 50: 239-256
- [2] Mazheri M, Simchi A, Golestanifard F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2008, 28: 2933-2939
- [3] Ouyong J, Sasaki S, Umeda K. Low-pressure plasma-sprayed ZrO₂-CaF₂ composite coating for high temperature tribological applications [J]. Surface Coating and Tecnology, 2001, 137: 21-30
- [4] Ran S, Winnubst L, Blank DHA, et al. Dry-sliding self-lubricating ceramics: CuO doped 3Y-TZP [J]. Wear, 2009, 267: 1696-1701
- [5] Ouyang J, Sasaki S, Murakami T, et al. The synergistic effects of CaF₂ and Au lubricants on tribological properties of spark-plasma-sintered ZrO₂(Y₂O₃) matrix composites [J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 386: 234-243
- [6] Kong L, Bi Q, Zhu S, et al. Tribological properties of ZrO₂(Y₂O₃)-Mo-BaF₂/CaF₂ composites at high temperatures [J]. Tribology International, 2012, 45: 43-49
- [7] Gulbinski W, Suszko T. Thin films of MoO₃-Ag₂O binary oxides the high temperature lubricants [J]. Wear, 2006, 261: 867-873
- [8] Zabinski J S, Donley M S. Chemical and tribological characterization of PbO-MoS₂ films grown by pulsed laser deposition [J]. Thin Solid Films, 1992, 214: 156-163
- [9] Wahl K J, Seitzman L E, Bolster R N, et al. Ion-beam deposited Cu-Mo coatings as high temperature solid lubricants [J]. Surface Coating and Tecnology, 1997, 89: 245-251
- [10] Valefim, Rooij M, Schipper D J, et al. High-temperature tribological and self-lubricating behavior of copper oxide-doped Y-TZP composite sliding against alumina. Journal of the American Ceramic Society, 2011, 94: 4426-4434
- [11] Pasaribu H. Friction reduction by adding copper oxide into alumina and zirconia ceramics [J]. Wear, 2003, 255: 699-707

(编辑 任涛)