

研究论文 (309—316)

TiC-Ni系高温自润滑金属陶瓷的研究

赵兴中 张国威 欧阳锦林

(中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑开放研究实验室, 兰州 730000)

摘 要 本文利用中频热压烧结法制备了TiC-Ni、TiC-Ni-Mo和TiC-Ni-Mo-WC 3种高温自润滑性金属陶瓷材料。栓-盘摩擦磨损试验结果表明, TiC-Ni-Mo金属陶瓷的高温自润滑性最好, 其在600℃时的摩擦系数为0.19, 磨损率为 $1.14 \times 10^{-14} \text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, 偶件(材料W18Cr4V, HRC62)的磨损率为 $0.069 \times 10^{-14} \text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ 。作者指出, 这类材料的高温自润滑性与其摩擦表面上生成的氧化膜的组成和结构相关。此外, 本文还就Mo、WC对材料物理机械性能的影响进行了探讨。

关键词 TiC-Ni系金属陶瓷, 高温自润滑, 表面氧化膜, 磨损机理

1. 前 言

陶瓷材料具有耐腐蚀、抗辐照、熔点高和弹性模量高等优点, 在高温下仍有高而稳定的机械强度, 以其制作的摩擦副在相对运动时不易发生粘着, 因而陶瓷材料将会在摩擦学今后的发展中占主导地位[1]。早在本世纪八十年代初, 利用陶瓷材料制成的滚动轴承的内、外圈和滚球, 以及刀具和密封件等就已得到了成功的应用[2,3]。近年来, 国内外不少材料研究者都在积极开展对陶瓷材料摩擦学的研究, 从而加深了对陶瓷材料自身的摩擦学特性及其润滑方法的认识。中国科学院兰州化物所开展了金属-陶瓷-固体润滑剂复合材料的研究, 并已成功研制出具有优良高温自润滑性能的WC-Ni-PtO金属陶瓷材料[4]。本文报道TiC-Ni系高温自润滑金属陶瓷材料的研制及其物理机械性能和摩擦磨损性能的考察结果。

2. 试 验 部 分

2.1 设备、仪器与测试方法

采用中频热压烧结设备制备金属陶瓷材料, 用JEM-1200EX电子显微镜、EPM-180电子探针、D/Max-RBX-光衍射仪及CR-G型高温差热仪进行有关分析。材料的硬度和冲击强度分别用A-200型洛氏硬度计和JB6型冲击试验机测试, 抗压强度用WJ-10A型万能材料试验机测试, 高温抗压强度为测试温度下保温10分钟后的测量值。摩擦磨损性能在高温栓-

1991-05-07收到初稿, 1992-03-28收到修改稿。本文通讯联系人欧阳锦林。

盘试验机上测试, 盘用本文提供的金属陶瓷材料制成。尺寸为 $\phi 45\text{mm} \times 5\text{mm}$, 栓用淬火高速钢(W18Cr4V, HRC62)制成, 尺寸为 $\phi 5\text{mm} \times 15\text{mm}$ 。试验负荷均为 $1.96 \times 10^6 \text{Pa}$, 速度均为 1m/s 。摩擦力由应变测力器测得, 磨损体积是以试样试验前后的重量差并消除氧化增重的影响后换算求得。

2.2 材料制备与性能测试结果

TiC-Ni系高温自润滑金属陶瓷材料是以还原镍粉(200目)、碳化钛粉(200目)、钨粉(400目)和碳化钨粉(200目)为原料制备的。烧结温度为 $1200-1250^\circ\text{C}$, 热压压力为 $4.2 \times 10^8-14.0 \times 10^8 \text{Pa}$, 保温时间为 $1-5$ 分钟。陶瓷相主要是TiC, 它具有比重小、比强度高和价格低廉的优点, 粘结相主要是Ni, 它是最常用的高温合金元素之一, 且其对TiC有良好的润湿性[5]。中频热压烧结法升温快, 烧结时间短, 因而能够防止碳化物晶粒长大, 这对保证材料良好的物理机械性能与摩擦学性能都很重要。

表1和2分别是3种陶瓷材料的物理机械性能和摩擦磨损性能的测试结果。

表1 3种高温自润滑金属陶瓷材料的物理机械性能

材 料	密 度 (g/cm^3)	硬 度 (HRA)	冲 击 强 度 ($\times 10^4 \text{N}\cdot\text{m}/\text{m}^2$)	抗 压 强 度 ($\times 10^8 \text{Pa}$)	
				室 温	600 $^\circ\text{C}$
TiC-Ni	5.87	69.00	0.86	6.80	6.10
TiC-Ni-Mo	5.86	72.00	1.06	7.60	6.80
TiC-Ni-Mo-WC	7.26	78.00	1.33	9.00	8.70

表2 3种陶瓷材料在不同温度下的摩擦磨损性能*

材 料	平 均 摩 擦 系 数			磨 损 率 ($\times 10^{-14} \text{m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$)					
	室 温	300-600 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	盘			栓		
				室 温	300-600 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$	室 温	300-600 $^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$
TiC-Ni	0.470	0.380	0.290	19.600	13.700	10.600	0.700	0.260	0.110
TiC-Ni-Mo	0.450	0.270	0.190	8.390	1.760	1.140	0.410	0.140	0.069
TiC-Ni-Mo-WC	0.470	0.330	0.210	7.470	2.160	1.380	0.530	0.190	0.098

* 试验时间均为60min。

图1是3种陶瓷材料的抗压强度随温度的变化曲线, 图2和3是其摩擦系数分别随温度和时间的变化曲线。

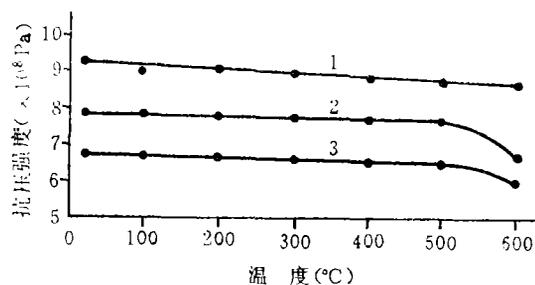


图1 3种陶瓷材料抗压强度与温度的关系

1-TiC-Ni-Mo-WC; 2-TiC-Ni-Mo; 3-TiC-Ni;

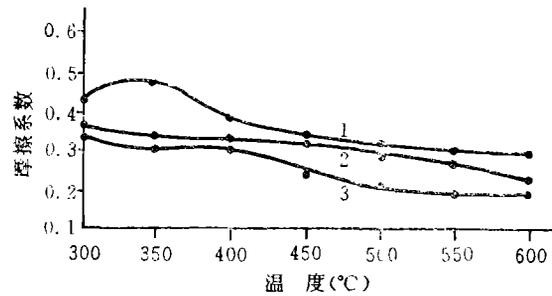


图 2 3种陶瓷材料的摩擦系数与温度的关系曲线

连续升温试验, 升温速度为 8 °C/min

1—TiC-Ni; 2—TiC-Ni-Mo-WC; 3—TiC-Ni-Mo

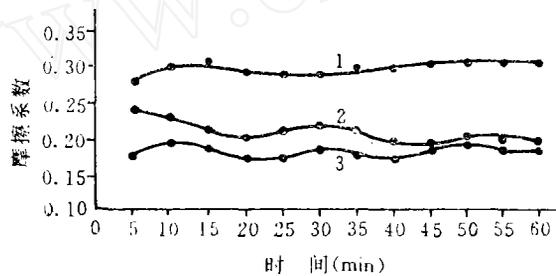


图 3 3种陶瓷材料的摩擦系数与时间的关系曲线

试验温度为 600 °C

1—TiC-Ni; 2—TiC-Ni-Mo-WC; 3—TiC-Ni-Mo

3. 分析与讨论

3.1 添加Mo、WC对材料物理机械性能的影响

从表 1 和图 1 可以看到, 添加Mo与WC可以使材料的物理机械性能获得不同程度的提高。这是因为Mo能够改善粘结相对TiC的润湿性^[6], 而且Mo在热压条件下既能与TiC相中的游离碳反应生成Mo的碳化物, 又能置换TiC中的Ti而在TiC颗粒表面形成(Ti, Mo)C固溶体, 从而减少了纯TiC颗粒间的接触, 抑制了TiC颗粒的聚集长大; 而添加WC又可使材料的TiC颗粒进一步细化而且分布更趋均匀, 致使其显微组织得到更加明显的改善。图 4 是TiC-Ni-Mo材料的X-射线衍射分析谱图, 可见材料中确有Mo的碳化物生成。图 5 是 3 种陶瓷材料的金相显微组织。可以看出, TiC-Ni材料中有较大的TiC颗粒存在, 其分布也不均匀; TiC-Ni-Mo材料中的TiC颗粒较细, 其分布也比较均匀; TiC-Ni-Mo-WC材料中的陶瓷相粒度更小, 分布也更加均匀。

3.2 添加Mo、WC对材料摩擦磨损性能的影响

从表 2 及图 2 可以看出, TiC-Ni金属陶瓷材料的摩擦系数在常温时为0.470, 随着温度的升高而呈下降趋势, 在600 °C时降到0.290, 表明这种材料已经具有一定的高温自润滑性。这与许多镍基合金在一定的高温下呈现较低摩擦系数的特性相似^[7,8]。一般认为, 在高温摩擦条件下, 接触表面生成了具有润滑作用的氧化膜是这类材料呈现高温自润滑性的主要原

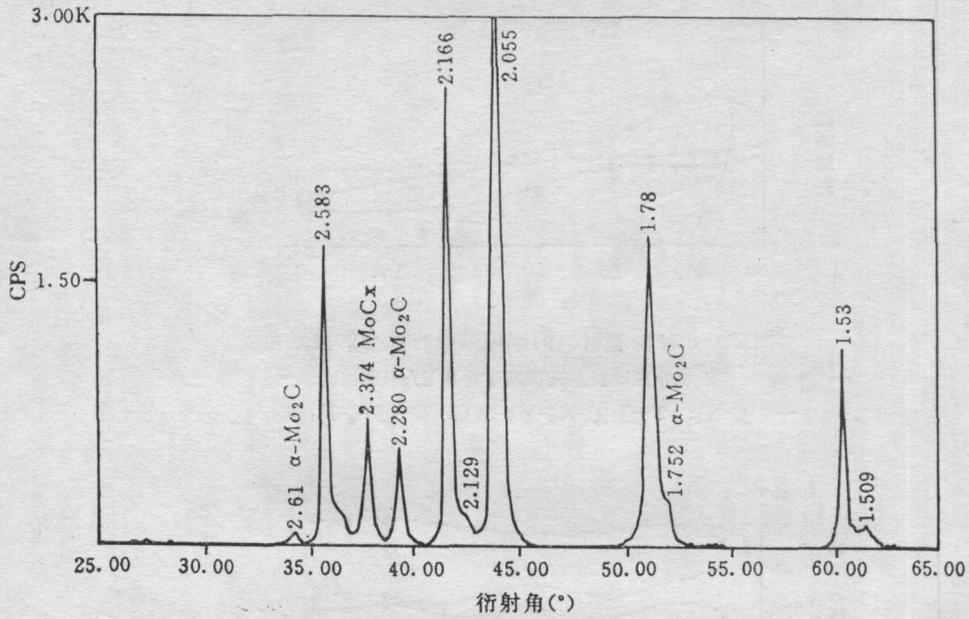
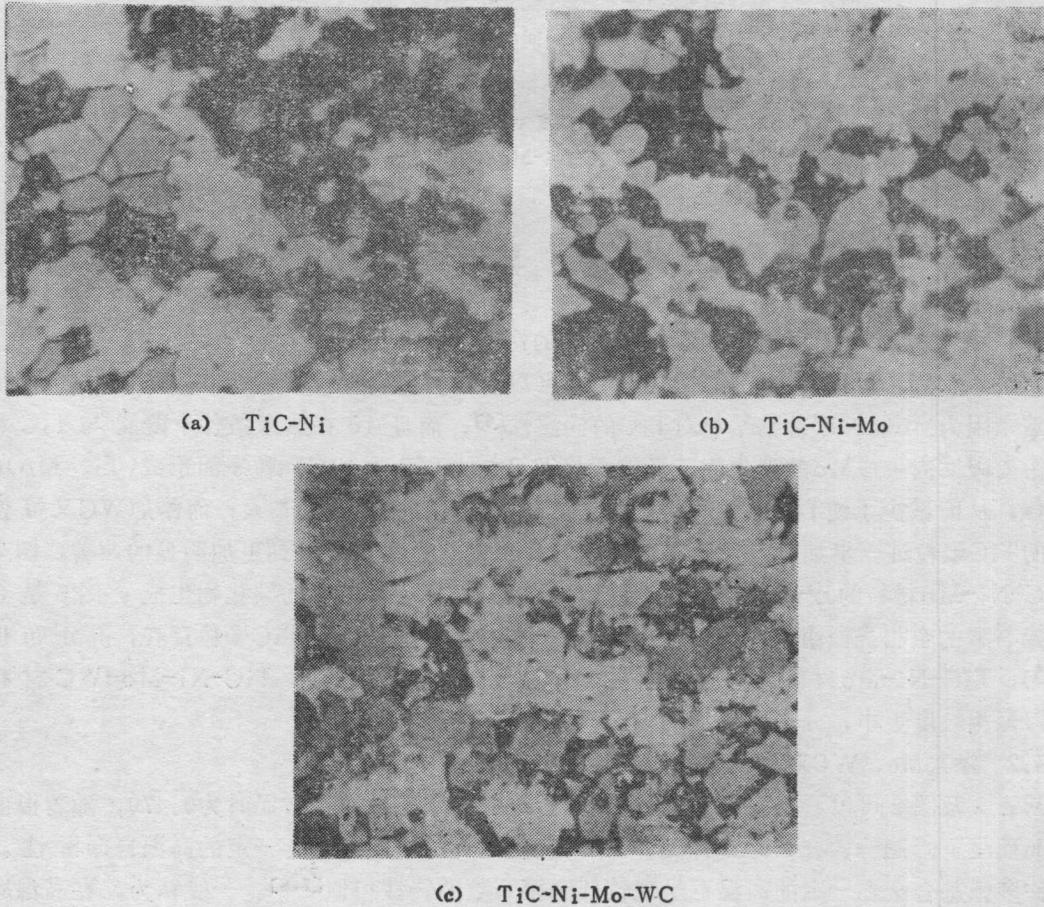


图 4 TiC-Ni-Mo材料的X-射线衍射分析谱图



(a) TiC-Ni

(b) TiC-Ni-Mo

(c) TiC-Ni-Mo-WC

图 5 3种陶瓷材料的金相显微组织 (×1250)

因^[7]。与TiC-Ni-Mo材料相比, TiC-Ni材料在600℃时的摩擦系数较高, 磨损率也较大, 这是由于它的摩擦轨迹上氧化物的生成量较少而不能形成完整的润滑膜的缘故。

从表 2 和图 2 还可以看出, TiC-Ni-Mo 材料的摩擦系数在室温时与TiC-Ni材料的相差不大, 但在300℃以上的高温下却明显地比TiC-Ni材料的低, 其在600℃时的摩擦系数已降到0.190。Mo的加入还明显改善了材料的磨损性能, 尤其在600℃下可使材料的耐磨性提高约8倍, 并能使偶件材料的磨损率降低近40%。Mo对材料摩擦磨损性能的影响与摩擦轨迹上氧化膜的形成密切相关。由图 6 所示差热分析曲线可见, Mo的剧烈氧化温度为617℃, 这比Ni的约低100℃。NiO的标准生成自由能为-50.8Cal/mol, 而MoO₃的是-159.7Cal/mol^[9]。这都说明在相同条件下MoO₃比NiO更容易生成。图 7 是TiC-Ni-Mo材料高温摩擦轨迹的 X-射线衍射分析谱图, 表明除有少量的NiO生成外, 确有比较多的MoO₃生成。图谱中还有很强的TiC与Ni的衍射峰, 这是 X-射线衍射的检测范围超出了摩擦轨迹所造成。图 8 所示为两种陶瓷材料的高温摩擦轨迹的显微照片, 可见TiC-Ni材料的摩擦轨迹上没有形成完整的氧化膜, 而TiC-Ni-Mo材料的摩擦轨迹上却覆盖着一层比较完整的氧化膜。由图8还可以看出, TiC-Ni材料的摩擦轨迹上出现了粘着磨损及硬质陶瓷粒子脱落后造成的磨粒磨损的粗糙痕迹, 这与一般金属陶瓷的磨损机制相似^[10]; TiC-Ni-Mo材料则是以氧化磨损为主, 摩擦轨迹较为平滑, 没有明显的粘着或犁削的痕迹。

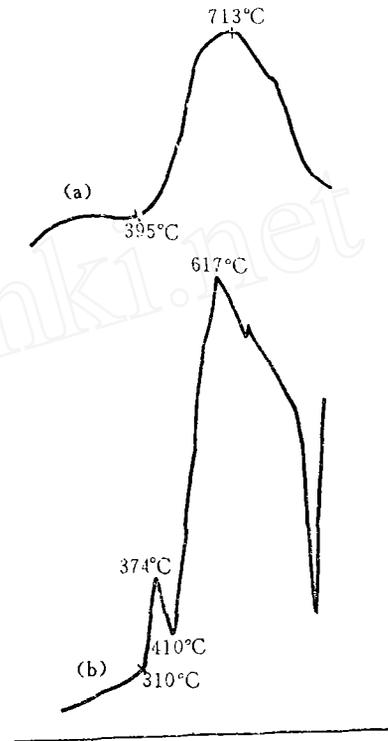


图 6 Ni和Mo的差热分析曲线
(a) Ni粉; (b) Mo粉

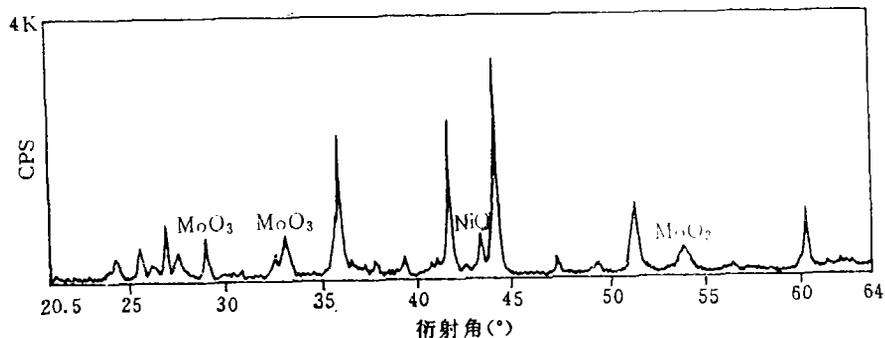


图 7 TiC-Ni-Mo材料高温(600℃)摩擦轨迹的X-射线衍射分析谱图

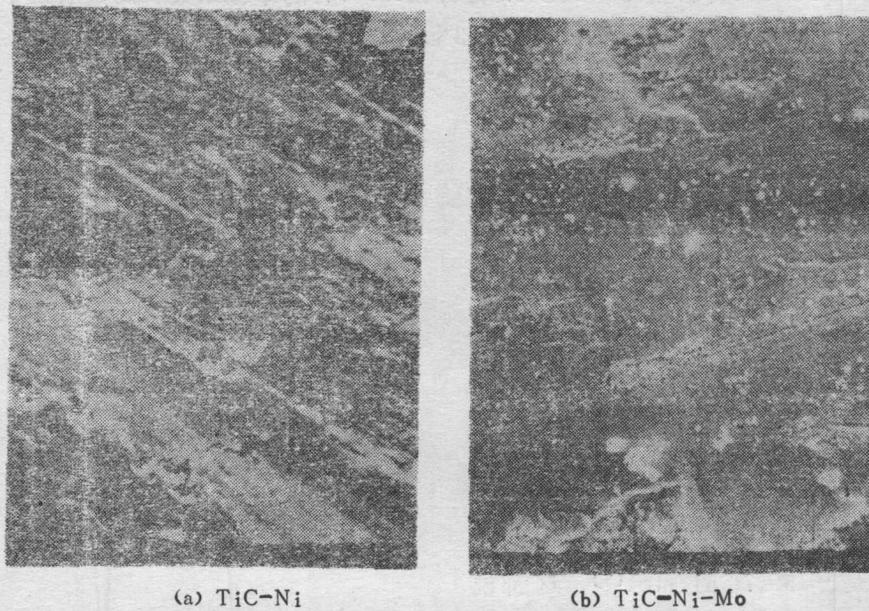


图 8 两种陶瓷材料的高温 (600°C) 摩擦轨迹的显微照片 ($\times 15$)

图 9 是 TiC-Ni-Mo-WC 材料高温摩擦轨迹的 X-射线衍射分析结果, 可见有大量的 WO_3 生成。研究表明, WO_3 在 538°C 时摩擦系数为 0.55, 而 MoO_3 在此温度下的摩擦系数仅为 0.20^[11]; WO_3 的生成增大了摩擦轨迹上氧化膜的厚度而使其比较容易破裂和剥离, 因而添加 WC 后材料的摩擦磨损性能变差 (见表 2)。

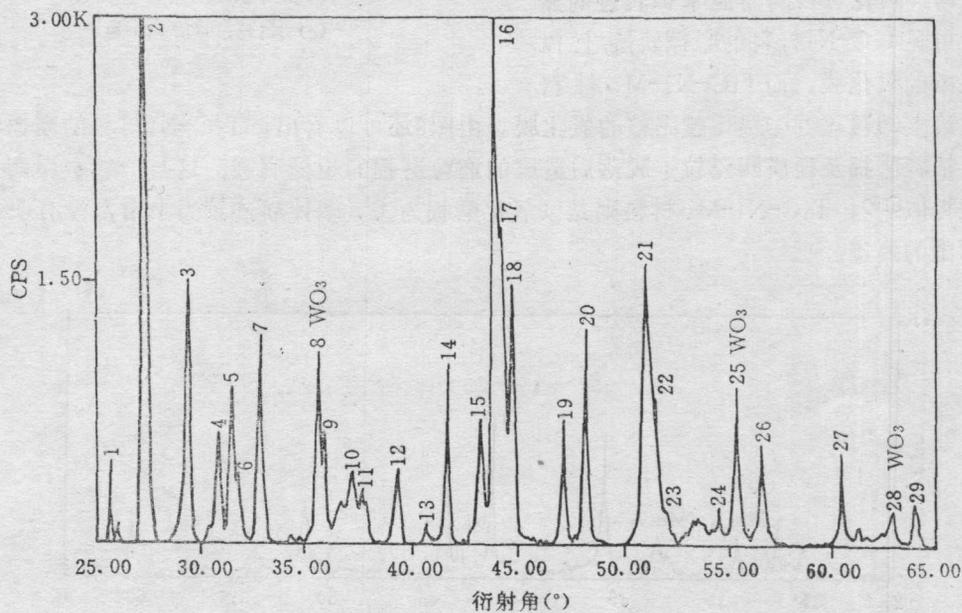


图 9 TiC-Ni-Mo-WC 材料高温 (600°C) 摩擦轨迹的 X-射线衍射分析谱图

4. 结 论

a. 利用中频热压烧结法制得了 3 种含 TiC-Ni 的高温自润滑金属陶瓷材料, 其中 TiC-Ni-Mo 材料具有较高的机械强度和优良的高温自润滑性能。

b. 加入 Mo 和 WC 都能使 TiC-Ni 材料中的陶瓷相颗粒细化且分布趋于均匀, 从而提高了材料的机械强度。

c. 在 TiC-Ni-Mo 材料的高温摩擦轨迹上形成了以 MoO_3 及 NiO 为主要成分的完整的氧化物膜, 这种膜具有优良的高温润滑性, 因而 Mo 的加入能够明显改善 TiC-Ni 材料的摩擦磨损性能。

d. TiC-Ni 材料与 TiC-Ni-Mo 材料的磨损机制不同, 前者以粘着磨损和磨粒磨损为主, 后者以氧化磨损为主。

e. 在 TiC-Ni-Mo-WC 材料的高温摩擦轨迹上也形成了氧化物膜, 但因这种膜含有大量的高温润滑性较差的 WO_3 , 所以 WC 的加入对材料的高温摩擦磨损性能有一定程度的不利影响。

参 考 文 献

- [1] Halling, J., *Thin Solid Films*, 108(1983)103.
- [2] Gane, N. et al., *Wear*, 88(1983)67.
- [3] Hintermann, H. E., *Tribology, Int.*, 13(1980)267.
- [4] 查家宁等, 固体润滑, 11(1991)28.
- [5] 马莒生, 精密合金及粉末冶金材料, 机械工业出版社, 北京, 1982, p.208.
- [6] 株洲硬质合金厂, 硬质合金的生产, 冶金工业出版社, 北京, 1974, p.421.
- [7] 李诗卓等, 材料科学进展, 3(1989)481.
- [8] 刘近朱等, 固体润滑, 10(1990)160.
- [9] 浙江大学材料系, 金属材料热力学 (浙江大学讲义), 1980, p.2.
- [10] Gloden, J., Rowe, M. A., *Brit. J. Appl. Phys.*, 11(1960)517.
- [11] 松永正久, 津谷裕子著, 范煜等译, 固体润滑手册, 机械工业出版社, 北京, 1986, p.143.

A Study on the TiC-Ni Series High Temperature Self-Lubricating Ceramets

Zao Xingzhong Zhang Guowei Ouyang Jinlin

(Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics,
Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract TiC-Ni, TiC-Ni-Mo and TiC-Ni-Mo-WC ceramets which have high temperature self-lubricating performances were prepared using intermediate frequency induction hot-press sintering. The results of pin on disk sliding tests indicated that the friction coefficient and wear rate of TiC-Ni-Mo ceramet are the lowest among three ceramets, when a high speed steel pin sliding against TiC-Ni-Mo disk at 600°C, the friction coefficient is 0.19, the wear rates of pin and disk are $1.14 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, $0.069 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, respectively. The examination of ceramets by means of scanning electron microscope, X-ray diffraction, electron probe and differential thermal analysis indicated that the composition and structure of oxide films form on the sliding tracks of the ceramets have an important effect on the high temperature self-lubricating behavior. The results shown that Mo improves the mechanical strength and tribological properties of ceramets and that WC has a positive effect on the mechanical properties and a negative effect on the tribological properties of ceramets. The different wear mechanisms of TiC-Ni and TiC-Ni-Mo were also investigated in this study.

Key words TiC-Ni series ceramet, high temperature self-lubricating, surface oxide film, wear mechanism