

抗磨添加剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/45^\#$ 钢摩擦副摩擦学性能的影响*

赵兴中 刘家浚 朱宝亮

(清华大学摩擦学研究所 北京 100084)

薛群基 欧阳锦林

(中科院兰州化物所固体润滑开放实验室 兰州 730000)

摘 要

近年来 Si_3N_4 基陶瓷刀具在铸铁的切削加工中已得到较为成功的应用. 但在加工碳钢等材料时, 却产生较严重的化学磨损. 不仅如此, 干切削条件下陶瓷刀具和金属工件接触区产生的高温加剧了刀具与工件接触面间元素相互扩散, Si_3N_4 颗粒的氧化及其氧化产物 Si_3O_2 的熔融, 会大大加剧陶瓷材料的粘着磨损和微断裂磨损. 本试验采用润滑剂的润滑、冷却作用, 尤其极压抗磨添加剂的摩擦化学作用来减小陶瓷的磨损率. 在销-盘试验机上考察了 ZDDP 和 TCP 两种常用抗磨添加剂的性能. 结果表明, 两种添加剂均具有很好的减摩抗磨效果. 分析认为, 摩擦过程中添加剂发生了摩擦化学反应, 其摩擦化学反应产物起到了很好的边界润滑作用, 减小了摩擦系数和磨损率.

关键词 陶瓷, 抗磨添加剂, 摩擦化学, 粘着磨损

1 前言

陶瓷材料具有许多优良性能, 如硬度高、耐磨性好, 化学性能稳定等, 已得到较广泛的应用^[1]. 用于制作刀具是陶瓷材料的重要应用领域之一. Si_3N_4 基陶瓷自七十年代后期就已作为刀具材料使用, 目前已在铸铁及镍基合金等材料的切削加工中得到应用^[2,3]. 尽管 Si_3N_4 基陶瓷刀具具有很好的化学稳定性, 但在切削钢时, 化学磨损却是其主要磨损形式^[4]. 铁和 Si_3N_4 陶瓷之间存在着较大的化学亲和力^[5,6], 高温时 Si_3N_4 颗粒在与工件的接触区发生化学溶解作用及 Si、Fe 元素在接触面间发生相互扩散作用, 加剧了陶瓷和钢之间的粘着, 从而大量的 Si_3N_4 颗粒被从基体玻璃相中拔出, 导致 Si_3N_4 刀具的高磨损率^[7].

在使用高速钢刀具及硬质合金刀具进行切削加工时, 切削油(液)得到了广泛的应用, 并取得了显著的效果^[8,9]. 对于陶瓷刀具切削加工时是否应使用润滑冷却剂目前看法尚不统一. 但已有研究表明, 选用适当的切削润滑剂能降低陶瓷刀具的磨损率, 改善加工质量, 提高生产效率^[10,11]. 对 Si_3N_4 刀具切削 45 号钢时, 润滑剂的作用效果还未见报道. 为解决 Si_3N_4 陶瓷刀具切削 45 号钢时的磨损问题, 本研究中对润滑剂的作用进行了考察, 对两种常用抗磨剂的减磨机理进行了较为详细的研究, 为实际切削加工中 Si_3N_4 陶瓷刀具的磨损控制、润滑剂的选用提供参考依据.

2 试验装置、试件及试验方法

2.1 试验装置及试件

* 1996 年 1 月 11 日收到初稿, 3 月 11 日收到修改稿

本项目得到国家自然科学基金资助及中国科学院兰州化学物理所固体润滑开放实验室资助

试验在销-盘试验机上进行,销试件固定,盘试件由变速电机驱动,可以不同速度转动.试验装置如图1所示,销试件由热压 Si_3N_4 加工而成,尺寸为 $5\times 5\times 25\text{mm}$. Si_3N_4 陶瓷材料由清华大学方大精细陶瓷公司提供,其组成及有关性能见表1.盘试件由45号钢加工而成,硬度为 $605H_v$,直径为 56mm ,厚度 6mm .销和盘的摩擦面粗糙度分别为 $R_a=0.32\mu\text{m}$ 和 $R_a=0.21\mu\text{m}$.

2.2 试验方法

试验分别在干摩擦和润滑条件下进行,试验室环境温度约 20°C .使用的润滑剂分别为纯液体石蜡(25°C 运动粘度为 $30\text{mm}^2/\text{s}$),液体石蜡+2wt%二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)和液体石蜡+2wt%磷酸三甲酚酯(TCP).ZDDP和TCP两种添加剂的组成及有关性能见表2.

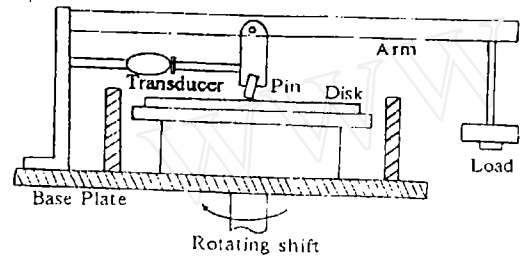


图1 试验机结构简图
Fig.1 Schematic diagram of the tester

试验过程中润滑剂靠重力作用流注到试件接触区,平均流速约 $0.01\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.试验载荷选用 117.6N ,滑动速度分别选用了 1.6m/s 和 3.2m/s ,可与实际切削速度相比拟.在每一选定的试验条件下运转 30min ,并对每一数据至少重复试验两次,控制结果偏差不大于6%.试验前及试验后所有试件均先用丙酮浴超声波清洗 15min ,再在正己烷中超声波清洗 2min .陶瓷磨痕的宽度在光学显微镜下测量,然后计算出磨损量及磨损率.摩擦系数由摩擦力计算而得.

表1 Si_3N_4 陶瓷组成及性能

Table 1 The physical and mechanical properties of the Si_3N_4 ceramic		
Properties		Value
Amount	wt%	>80
Density	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	3.5
Hardness	H_v	1900
Bending strength	MPa	750
Elastic modulus	GPa	290
Fracture toughness	$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	6.3
Grain size	μm	<1.3
Impurities		AlN, TiC, Y_2O_3

表2 两种添加剂组成及性能

Table 2 Compositions and properties of the antiwear additives					
Additives	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viscosity(100°C)/ $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	S/wt%	P/wt%	Zn/wt%
ZDDP	1.11	9.0	15.1	8.2	8.2
TCP	1.19	13.5		8.0	

3 试验结果及讨论

3.1 添加剂对摩擦系数的影响

图2分别表示了滑动速度为 1.6m/s 和 3.2m/s 时,添加剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副摩擦系数的影响,载荷均为 117.6N .从此图可以看出,润滑剂能明显地降低 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 摩擦副的摩

摩擦系数. 与单纯基础油润滑时的结果相比, 添加剂表现出了很好的减摩效果, 摩擦系数比干摩擦时减小了 70% 到 80%. 对比 (a)、(b) 图还可发现, 干摩擦条件下, 当滑动速度由 1.6m/s 增大到 3.2m/s 时, 摩擦系数也由图 2(a) 中的 0.33 上升到图 2(b) 中的 0.61. 高速下出现的高摩擦系数是由于高速下产生的高温导致摩擦面之间产生严重的粘着引起的. 润滑条件下, 润滑剂的润滑冷却作用及添加剂的摩擦化学作用大大减小了摩擦面间的粘着, 及摩擦面间元素的相互扩散, 所以摩擦性能得到了改善. 摩擦系数在高速条件下进一步降低, 一方面可能是由于高速下产生的局部高温加速了摩擦化学反应膜在摩擦面上的生成速度, 另一方面高速有可能产生较好的部分流体动力润滑膜.

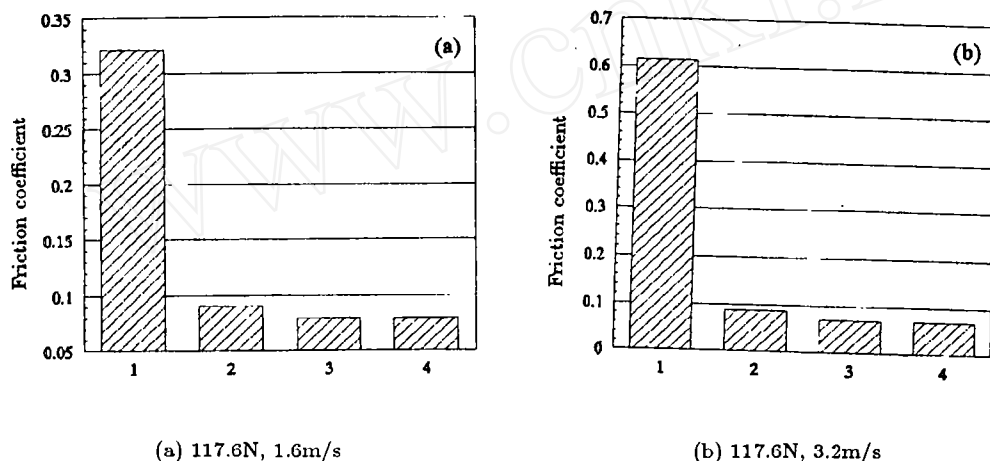


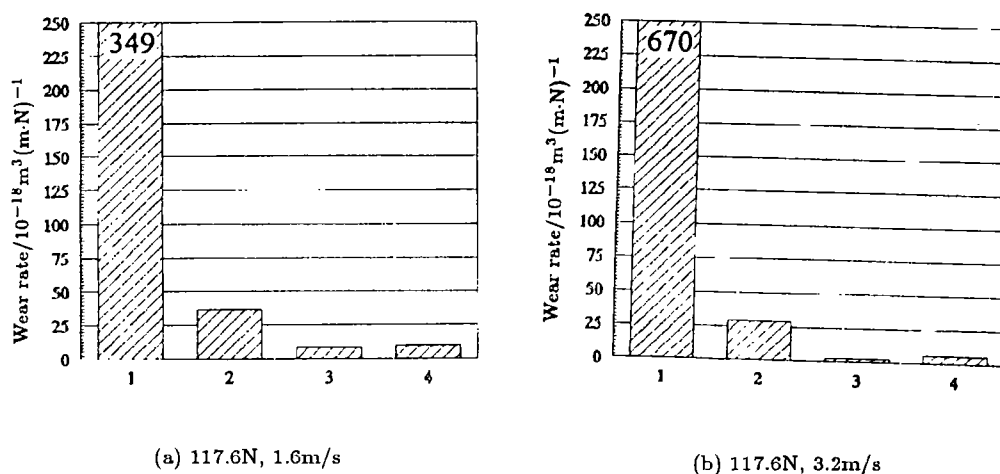
图 2 添加剂对摩擦系数的影响

Fig.2 Effects of additives on friction coefficients

1. dry friction; 2. base oil; 3. base oil+2wt% ZDDP; 4. base oil+2wt% TCP

3.2 添加剂对 Si_3N_4 陶瓷磨损率的影响

添加剂对 Si_3N_4 陶瓷磨损率的影响情况如图 3 所示. 由图可以看出, 与干摩擦的试验结果相比, 不同的润滑剂使 Si_3N_4 的磨损率降低了 2~3 个数量级. 与对摩擦系数的影响结果相似. 高速下磨损率的减小也更为明显.

图 3 添加剂对 Si_3N_4 磨损率的影响Fig.3 Effects of additives on wear rate of Si_3N_4

1. dry friction; 2. base oil; 3. base oil+2wt% ZDDP; 4. base oil+2wt% TCP

3.3 添加剂浓度对摩擦系数和磨损率的影响

为了更详细地了解这两种常用抗磨添加剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副摩擦学性能的影响, 本试验中还考察了添加剂浓度对摩擦系数和磨损率的影响. 试验结果分别示于图 4、5 中. 总的看来, 随着添加剂浓度的增大, 摩擦系数和磨损率均呈减小趋势. 但在高浓度区间, 摩擦系数和磨损率随添加剂浓度的变化均变得平缓. 这可能是由于当添加剂达到一定浓度时, 添加剂分子在摩擦面上的吸附已达到相当饱和的程度, 同样其与摩擦面的反应速度也会受到饱和吸附的影响, 所以太高的添加剂浓度对摩擦学性能的改善并无太大的益处, 有时可能还会导致腐蚀磨损. 本试验中 2wt% 到 3wt% 是该两种添加剂较为适宜的浓度范围.

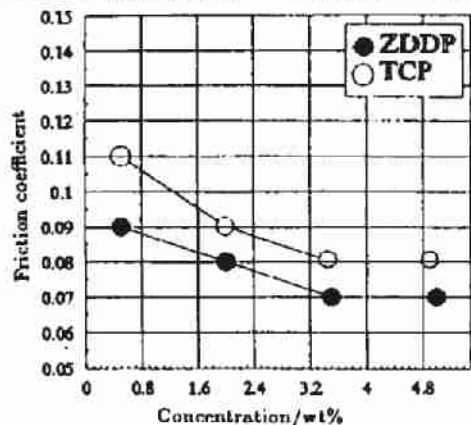


图 4 摩擦系数随添加剂浓度的变化

Fig.4 Variation of friction coefficient with the concentration of additives (1.6m/s, 117.6N)

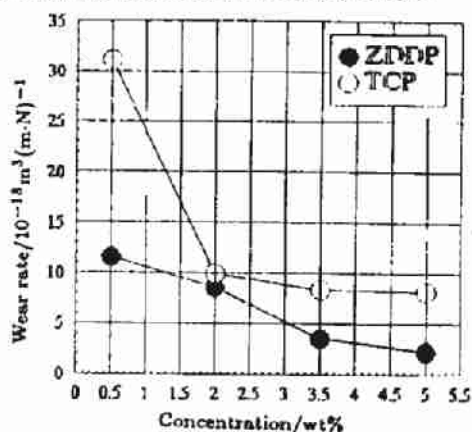


图 5 磨损率随添加剂浓度的变化

Fig.5 Variation of wear rate with the concentration of additives (1.6m/s, 117.6N)

3.4 磨损表面分析

为了揭示 Si_3N_4 陶瓷的磨损机理及添加剂的减摩抗磨作用机理, 采用扫描电镜、X 射线能谱仪及 X 射线衍射仪等对磨损表面进行了较为详细的分析. 干摩擦条件下的磨损表面示于图 6 中. 图 6(a) 是陶瓷磨损表面, 可以看到有钢转移层 (A) 形成及陶瓷发生的微断裂

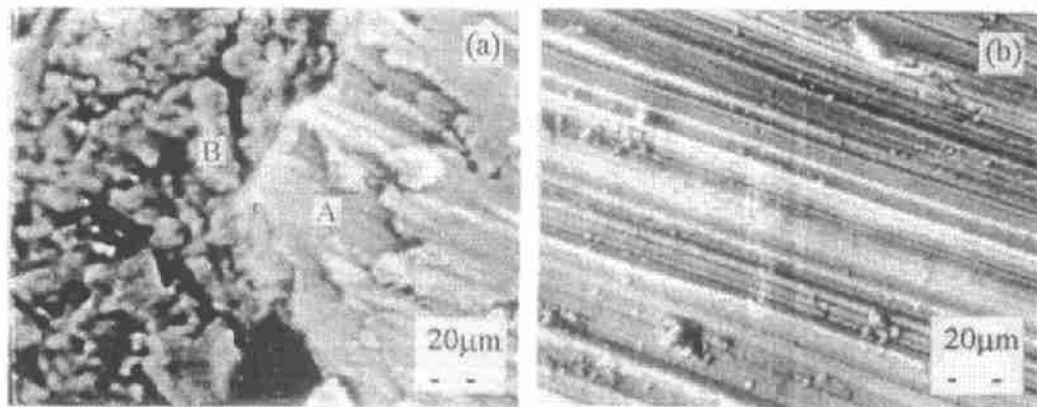


图 6 干摩擦下磨损表面形貌

Fig.6 SEM morphologies of the worn surfaces (dry friction, 1.6m/s, 117.6N)
(a) for Si_3N_4 ; (b) for steel

(B). 图 6(b) 是对应的钢磨损面, 相当粗糙. 有较多沟槽形成. 对该表面进行 X 射线能谱分析发现含有大量的 Si, 如图 7(a) 所示. 图 7(b) 是未摩擦的 $45^\#$ 钢表面 X 射线能谱图, 以作比较. 干摩擦条件下钢磨损面上的 Si 可能是由于 Si_3N_4 中的 Si 元素在钢表面扩散产生; 或者是由于干摩擦下接触区的高温加速了 Si_3N_4 的氧化, 生成熔点较低的 SiO_2 , 熔融的 SiO_2 , 易在粗糙的钢磨痕粘附、渗入扩散作用也会加剧, 尽管没有测试 Si_3N_4 和 $45^\#$ 钢接触区的温度, 但试验过程中发现, 接触处一直有大量火花产生, 温度同实际干切削时应比较接近, 估计可达到 1100°C 左右^[12], 局部瞬间温度会更高. 文献 [13] 认为, 当温度达到了元素扩散所需的最低温度后, 温度每提高 20°C , 元素扩散速率就会增大一倍. 从以上分析不难理解本试验中摩擦系数和 Si_3N_4 的磨损率随速度增大而迅速增大的结果. 高的滑动速度导致摩擦面产生高温, 加剧了摩擦面间的元素扩散, Si_3N_4 颗粒的氧化及其氧化产物 SiO_2 的熔融, 从而也进一步加剧了 Si_3N_4 陶瓷的粘着磨损及微断裂磨损. 干摩擦条件下, $\text{Si}_3\text{N}_4/$ 钢摩擦副中 Si_3N_4 陶瓷的磨损可以认为主要由粘着剥落和 Si_3N_4 陶瓷微断裂引起. 摩擦过程中, Si_3N_4 摩擦面上不断有钢转移层形成, 并在压应力及剪应力作用下不断剥落, 将 Si_3N_4 颗粒或断裂微屑拔出、带走. 尽管高速下由氧化引起的 Si_3N_4 磨损也比较严重, 但氧化磨损自身在 Si_3N_4 陶瓷的总磨损量中所占的比例不会很大, 更重要是它大大加剧了 Si_3N_4 陶瓷的粘着磨损和微断裂磨损.

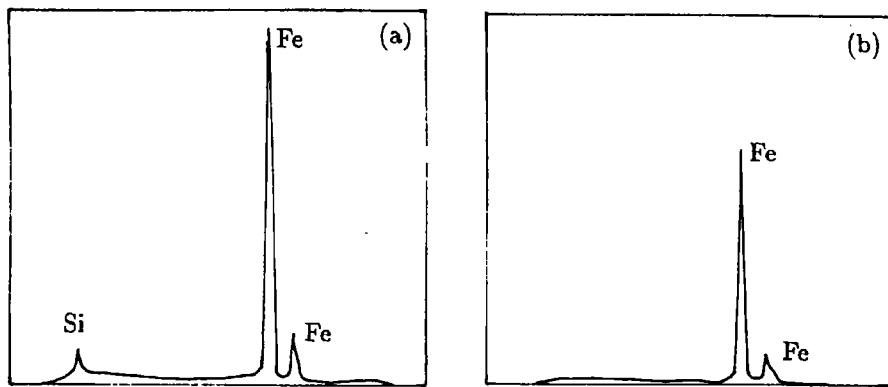


图 7 钢表面 X 射线能谱

Fig.7 EDXS spectra of the steel surfaces

(a) after rubbing 30min, dry, 1.6m/s, 117.6N; (b) before rubbing

润滑剂能提高陶瓷的临界断裂载荷^[14]. 不仅如此, 润滑剂的润滑作用及冷却作用减小了摩擦面产生的粘着磨损及氧化磨损. 图 8 分别是含两种添加剂的润滑油润滑时, 陶瓷磨痕的表面形貌, 可以看出, 钢的转移量比干摩擦时 (见图 6a) 少得多. 对润滑条件下钢磨痕进行 X 射线能谱分析, 未发现有 Si 存在, 其磨痕也比干摩擦时的钢磨痕平滑得多.

对两种添加剂润滑条件下的磨损表面进行电子探针微观分析, 发现在陶瓷磨痕及钢磨痕上均有 Zn、S(ZDDP 润滑时) 和 P(TCP 润滑时) 存在. 见图 9、10. 为进一步确定两种添加剂在摩擦面上的作用机理, 对两种润滑条件下的陶瓷和钢的磨损表面进行了 X 射线衍射分析. 结果分别示于图 11 中. 当使用含 ZDDP 的油润滑时, Si_3N_4 磨损表面上生成了 ZnO , FeS 等摩擦化学反应产物, 而在其对偶件钢表面上则只发现有 FeS 生成. 对于这种结果, 一方面由于受仪器最小检出量的限制, 可能会有一些摩擦化学反应产物未被检出, 如钢表面

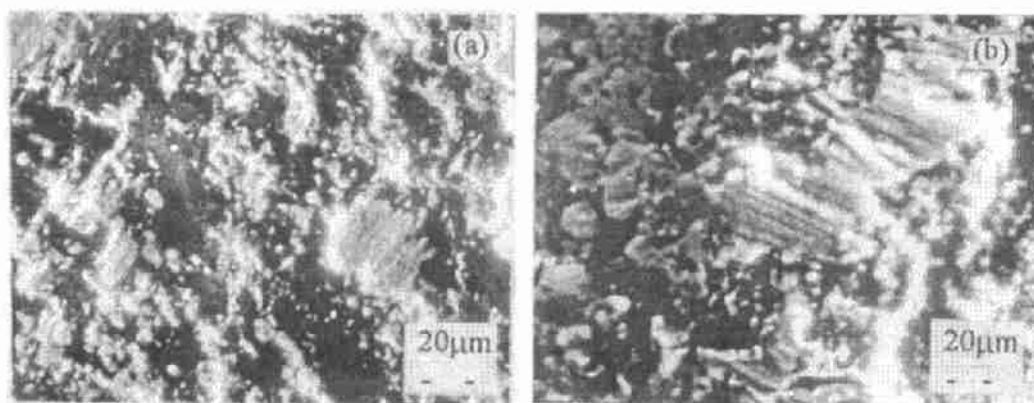


图 8 润滑条件下陶瓷磨痕形貌

Fig.8 SEM morphologies of the worn surfaces (lubricated conditions, 1.6m/s, 117.6N)

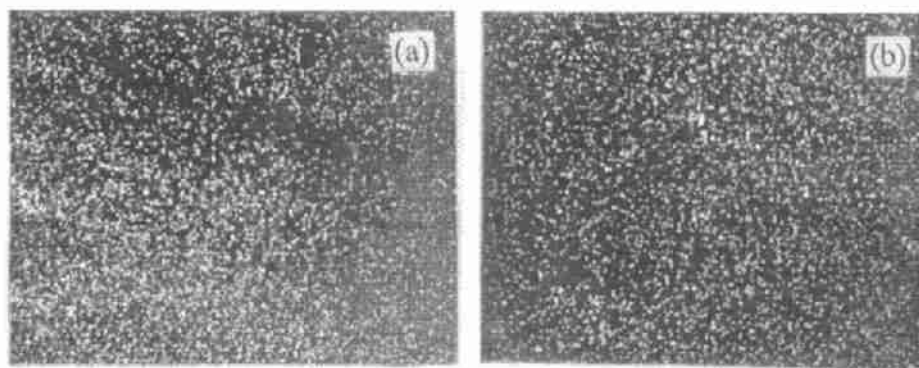
(a) worn Si_3N_4 surface, ZDDP (b) worn Si_3N_4 surface, TCP图 9 Si_3N_4 磨痕上 Zn, S 元素分布

Fig.9 Element distribution on the worn ceramic surface (lubricated by ZDDP-containing oil)

(a) for Zn (b) for S

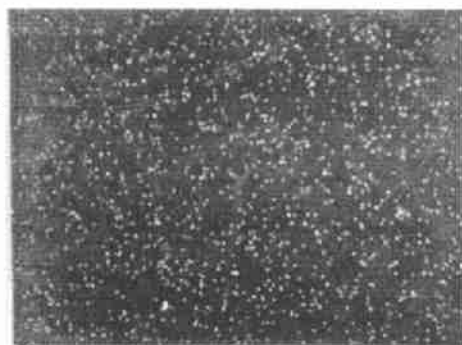
图 10 Si_3N_4 磨痕上 P 元素分布 (用含 TCP 油润滑时)

Fig.10 Distribution of P element on the worn ceramic surface (lubricated by TCP-containing oil)

也许会有少量的 ZnO 及 FeO 等生成. 另一方面, 在 Si_3N_4 磨痕上明显测出 ZnO 可能是由于摩擦面上生成的 ZnO 比较容易在相对粗糙的, 颗粒间多孔隙的 Si_3N_4 磨痕上沉积, 钢表面因相对平滑些, ZnO 便不易存留. Si_3N_4 磨痕上的 FeS 则是由于转移的钢与 ZDDP 作用的结果. 当用含 TCP 添加剂的油润滑时, 在陶瓷或钢的磨痕上发现有 FePO_4 生成.

从上面分析看, 两种添加剂对 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副所表现出的减摩抗磨性能, 一方面是基于添加剂分子在摩擦面上形成的强吸附膜, 另一方面得益于摩擦化学反应产物的生成. 这对减小摩擦面间的粘着, 元素的相互扩散, Si_3N_4 的氧化及其微断裂能起到十分有效的作用.

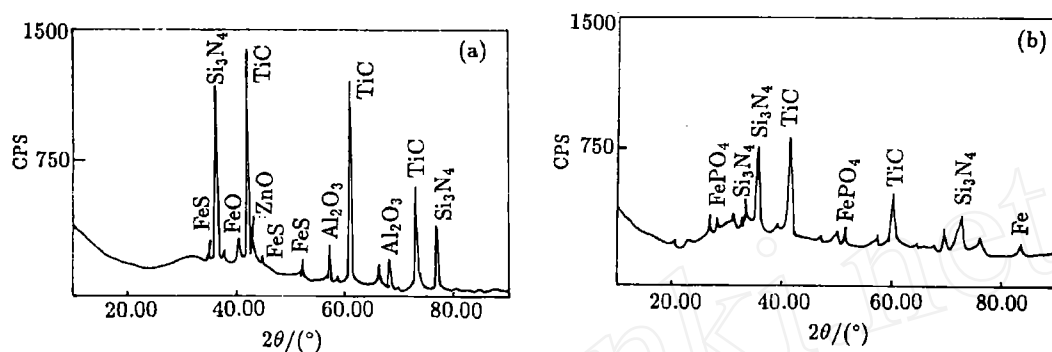
图 11 Si_3N_4 磨痕 X 射线衍射谱

Fig.11 XRD spectra of the worn ceramic surfaces

(a) lubricated by ZDDP-containing oil (b) lubricated by TCP-containing oil

4 结论

1. 干摩擦条件下, $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副中陶瓷的磨损主要由粘着剥落和微断裂作用引起. 高滑动速度会导致摩擦面产生高温, 使摩擦面间的元素扩散加剧, 加速 Si_3N_4 的氧化及其氧化产物 SiO_2 的熔融, 从而也进一步加剧了 Si_3N_4 陶瓷的粘着磨损和微断裂磨损. 所以高速条件下的摩擦系数和 Si_3N_4 的磨损率均很高.

2. 含抗磨添加剂的润滑油能明显地降低 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副的摩擦系数和 Si_3N_4 的磨损率, 高速条件下的效果更为显著. 添加剂分子在摩擦面上形成的吸附膜及摩擦化学反应膜能改善摩擦副间的边界润滑状态, 减少摩擦面间发生粘着及陶瓷发生微断裂的机会, 从而起到良好的减摩抗磨效果.

3. 随添加剂浓度的增加, 摩擦系数和磨损率逐渐减小. 在高浓度区摩擦系数和磨损率降低的幅度逐渐减小, 可能与添加剂分子在摩擦面的吸附逐渐达到饱和有关. 两种添加剂比较而言, ZDDP 对 $\text{Si}_3\text{N}_4/45\#$ 钢摩擦副表现出了更好的减摩抗磨效果.

参 考 文 献

- 1 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性. 北京: 清华大学出版社, 1993. 270.
- 2 Blackman T N, *The Foundryman*, 1990, 3 (1): 17.
- 3 Aucote J, Foster S R. *Mater. Sci. Technol.*, 1986, 2 (2): 700.
- 4 Buljan S T, Wayne S F. *Wear*, 1989, 133: 309.
- 5 Casto S Lo, Valvo E Lo, Ruisi V F, et al. *Wear*, 1993, 160: 227.
- 6 Kramer B M, Suh N P. *J. Eng. Ind.*, 1982, 102: 303.
- 7 Vlengels J, Laoui T, Vercammen K, et al. *Mater. Sci. Eng.*, 1994, A187: 177.
- 8 张月兰. 金属切削液. 上海: 上海科学技术出版社, 1989.
- 9 仇启源, 庞思勤. 现代金属切削技术. 北京: 机械工业出版社, 1992.
- 10 Touthoff K H, Wöbker H G, Brandt D. *Lub. Eng.*, 1995, 51 (2): 163.
- 11 Chatterjee S, Srivatsan T S, Giusti P. *Lub. Eng.*, 1994, 50 (4): 395.
- 12 Trent E M. *Metal Cutting*, Butterworth, London, 1984.
- 13 谭美田. 金属切削微观研究. 上海: 上海科学技术出版社, 1988. 101.
- 14 Shimimachi, Murakami T. SAE Paper, 840429.

Effects of Anti-wear Additives on the Friction and Wear of Si_3N_4 /1045 Steel Sliding Contacts

ZHAO Xingzhong LIU Jiajun ZHU Baoliang

(Tribology Research Institute Tsinghua University Beijing 100084 China)

XUE Qunji OUYANG Jinlin

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

Abstract

Si_3N_4 -based ceramics were recently used for machining cast iron at very high speeds. However, they were found to be unsuitable for machining steels because of the severe wear of the ceramic. In this test lubricants, especially, anti-wear additives were used for lubricating and cooling the Si_3N_4 /steel sliding contacts. The tests were carried out on a pin-on-disk tribometer. The test results showed that the lubricants containing additives could effectively reduce the friction and wear of Si_3N_4 ceramics. The tribochemical reaction films formed on the rubbing surfaces improved the boundary lubrication condition between the rubbing surfaces. The element interdiffusion and adhesion between the rubbing surfaces were prevented or greatly reduced.

Key words ceramics, additives, tribochemistry, adhesive wear, microfracture