



## Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料 在空气和真空中的干摩擦学行为

颜建辉<sup>1,2</sup>, 唐 幸<sup>1</sup>, 康 蓉<sup>1</sup>, 胡华荣<sup>2</sup>

(1. 湖南科技大学 材料科学与工程学院, 湘潭 411201;

2. 湖南科技大学 高温耐磨材料及制备技术湖南省国防科技重点实验室, 湘潭 411201)

**摘要:** 纳米ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)强韧化的双尺度Mo-12Si-8.5B复合材料具有优异的力学性能,但在25~1000℃范围处于空气和真空下的干滑动摩擦学性能尚不清楚。采用销-盘式摩擦磨损试验,比较研究Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副的干摩擦学性能。结果表明:在空气中,随着测试温度的增加,摩擦因数先增加后减小,800℃时达到最小值(为0.28);复合材料的磨损率在25~600℃时为6.02~69.4×10<sup>-6</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m),800~1000℃的磨损率增加到8.7×10<sup>-3</sup>~95×10<sup>-3</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。在真空中,从25℃升高到400℃时,摩擦因数从0.62逐渐降低至0.49,600℃时急剧增加到1.04,而在800℃和1000℃时摩擦因数又分别降低到0.82和0.51,此时磨损率从常温的8.62×10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)减小到1000℃的1.61×10<sup>-4</sup> mm<sup>3</sup>/(N·m)。在空气环境下,复合材料的磨损机制主要为黏着磨损,高温时还伴随着氧化磨损。在真空中,复合材料在低温时的磨损机制主要为黏着磨损,高温时磨损机制表现为黏着磨损、犁削磨损和轻微的氧化磨损。

**关键词:** Mo-12Si-8.5B; 真空; 空气; 摩擦学性能; 磨损机制

文章编号: 1004-0609(2022)-07-1955-11

中图分类号: TG172.2

文献标志码: A

**引文格式:** 颜建辉,唐 幸,康 蓉,等. Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料在空气和真空中的干摩擦学行为[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(7): 1955-1965. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36725

YAN Jian-hui, TANG Xing, KANG Rong, et al. Dry tribological behaviours of Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites in air and vacuum[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(7): 1955-1965. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36725

Mo-12Si-8.5B 难熔合金的相组成为  $\alpha$ -Mo、Mo<sub>3</sub>Si 和 Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>, 其中金属间化合物 Mo<sub>3</sub>Si 和 Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> 为合金提供良好的抗高温氧化性能、优异的抗蠕变能力和高温强度(Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> 的高度强度和抗蠕变能力优于 MoSi<sub>2</sub>), 而  $\alpha$ -Mo 则为 Mo-12Si-8.5B 提供较好的韧性和一定的塑性<sup>[1-4]</sup>。近年来的研究成果表明, Mo-12Si-8.5B 是一种很有发展前景的高温结构材料, 有望成为燃气轮机发动机转子叶片、涡轮增压器转子和定子叶片等高温运动部件<sup>[5-6]</sup>。

由于陶瓷(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiC等)常被用作高性能喷气发动机的混合轴承组件, 作为运动部件的Mo-12Si-8.5B合金与陶瓷在一定温度范围内会产生干摩擦相对滑动<sup>[7-8]</sup>。因此, Mo-12Si-8.5B/陶瓷配对副的宽温域摩擦学性能是先进装备可靠性和使用寿命必须考虑的重要指标之一。

近年来, 关于Mo-Si-B三元体系合金摩擦学行为的研究受到了学术界的广泛关注。HU等<sup>[9]</sup>考察了MoSi<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副在室温约

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52175167); 湖南省自然科学基金资助项目(2020JJ4025)

收稿日期: 2021-06-15; 修订日期: 2021-07-22

通信作者: 颜建辉, 教授, 博士; 电话: 13107120255; E-mail: yanjianhui88@163.com

1000 °C的摩擦学特性, 摩擦因数在25~400 °C区间为0.58~0.62, 在600~1000 °C为0.48~0.32, 在25~1000 °C的磨损率为 $(6.4\sim 7.5)\times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/(N·m), 合金具有的优异中高温自润滑耐磨性能归因于合金表面氧化生成了MoO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等润滑相。LI等<sup>[10]</sup>研究了不同Si和B含量的Mo-Si-B合金(Mo-10Si-7B、Mo-12Si-8.5B、Mo-14Si-9.8B和Mo-25Si-8.5B)在25~900 °C的摩擦学性能, 在700~900 °C区间, 合金表面形成的MoO<sub>3</sub>薄膜赋予材料较低的摩擦因数和磨损率。CHEN等<sup>[11]</sup>认为Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>-Mo<sub>3</sub>Si-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/GCr15在常温时具有优异的摩擦学性能, 归因于摩擦过程中材料表面形成了MoO<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和FeMoO<sub>4</sub>等摩擦氧化层。MURAKAMI等<sup>[7]</sup>等考察了Mo-Si-B合金在25~1000 °C与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>对摩时的摩擦磨损性能, 在磨损过程中Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>表面氧化形成了低摩擦因数SiO<sub>2</sub>薄膜<sup>[12]</sup>, 研究认为Mo-Si-B材料有望用于模具和高温轴承等零部件。

综上所述, Mo-Si-B合金的摩擦学性能主要是针对空气环境中研究的。实际上, 越来越多的机械装备零部件还应用在特定的气氛环境中, 例如航空航天在高空所处的大气环境与太空的真空环境, 这些不同的环境气氛对机械零件摩擦磨损性能产生重要的影响。最近, 本课题组制备的双尺度分布的Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料具有优异的力学性能<sup>[13]</sup>, 然而, 作为高温运动结构部件, 该复合材料在25~1000 °C范围内的空气和真空中的摩擦学特性尚不清楚, 还有待深入的探讨。本文作者以具有双尺度分布的Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)的复合材料为研究对象, 比较研究该材料在空气和真空环境下25~1000 °C区间干摩擦磨损性能及其摩擦磨损机理, 为高温结构耐磨材料的开发提供理论依据和基础数据。

## 1 实验

以自制的纳米尺寸Mo-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末(粒径80~100 nm)、商业化微米级Mo粉(纯度99.9%, 粒径1~3 μm)、Si粉(纯度99.9%, 粒径2~4 μm)和B粉(纯度为99.9%, 粒径2~4 μm)四种粉末为原材料, 按照纳米Mo和微米Mo的质量比3:7设计并制备具有双粒度分布的Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合

材料。材料中的ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)是以Mo-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合粉末的形式添加, 复合材料中质量分数为2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)所需要的原始粉末组成为Mo-8.2%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 该复合粉末采用溶胶凝胶-煅烧-高温氢还原方法制备。利用行星式球磨机在氩气保护性气氛下将上述各种粉末混合均匀, 然后将混合均匀的粉末装入 $d$  40石墨模具中, 采用放电等离子烧结炉(SPS-20T-10, 上海晨华)进行SPS烧结, 烧结工艺为: 升温速度约120 °C/min, 烧结温度1600 °C, 压力45 MPa, 保温时间6 min。

采用阿基米德排水法测量烧结体的真实密度 $\rho$ , 采用组分混合法近似估算其理论密度 $\rho_0$ , 计算出其相对致密度 $(\rho/\rho_0)$ ; 利用维氏硬度计(HV-30, 苏州南光)测量复合材料的维氏硬度, 载荷196 N, 保压时间15 s; 通过测量维氏硬度压痕裂纹的长度计算复合材料的断裂韧性, 计算公式为:  $K_{IC} = 0.0028 \cdot H_V^{1/2} \cdot (F/L)^{1/2}$ 。其中,  $F$ 为外加载荷(N),  $H_V$ 为维氏硬度(GPa),  $L$ 为压痕裂纹的总长度(m)。

利用高温真空摩擦磨损试验机(GHT-1000E, 兰州中科凯华)来测试复合材料的摩擦磨损性能。复合材料试样尺寸为 $d$  30 mm×5 mm, 配对副为Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>陶瓷球( $d$  5 mm,  $H_V=15.22$  GPa,  $R_a=0.2$  μm)。测试条件: 转速300 r/min, 磨损时间25 min, 载荷5 N, 测试温度为25、200、400、600、800和1000 °C, 测试环境为空气和真空(约15~30 Pa)。利用NanoMap 500LS轮廓仪测量试样磨损表面磨痕的轮廓尺寸, 通过软件计算样品的磨损体积, 体积磨损率 $K=V/(L \cdot F)$ (式中:  $V$ 为磨损体积(mm<sup>3</sup>),  $L$ 为滑行总距离(m);  $F$ 为外加载荷(N))。

利用型X-ray射线衍射仪(D8 Advanced, Cu K<sub>α</sub>)分析材料的物相组成; 采用扫描电镜SEM/EDS(JSM-6380LV)和电子探针X射线显微分析仪(EPMA-1720)分别表征材料的微观组织、磨损形貌以及微区成分。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料的微观组织及力学性能

SPS烧结后Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料的XRD谱如图1所示。由图1可知, 复合材料由 $\alpha$ -Mo、Mo<sub>3</sub>Si和Mo<sub>5</sub>SiB和ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)四种相组成。图2所示为SPS烧结后复合材料的微观组织。

图2(a)中的浅灰色、灰色和深灰色分别对应 $\alpha$ -Mo、Mo<sub>3</sub>Si和Mo<sub>3</sub>SiB<sub>2</sub>三种相, 而微观组织中很难观察到含量较低的纳米ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)相。另外, 从图2中复合材料的背散射显微组织和断口形貌来看, 复合

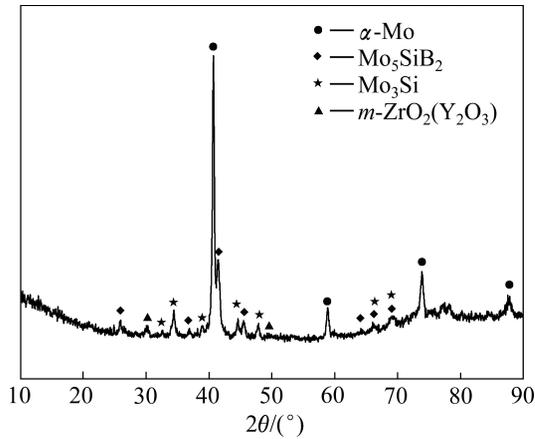


图1 Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料烧结后的XRD谱

Fig. 1 XRD pattern of Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite after SPS sintering

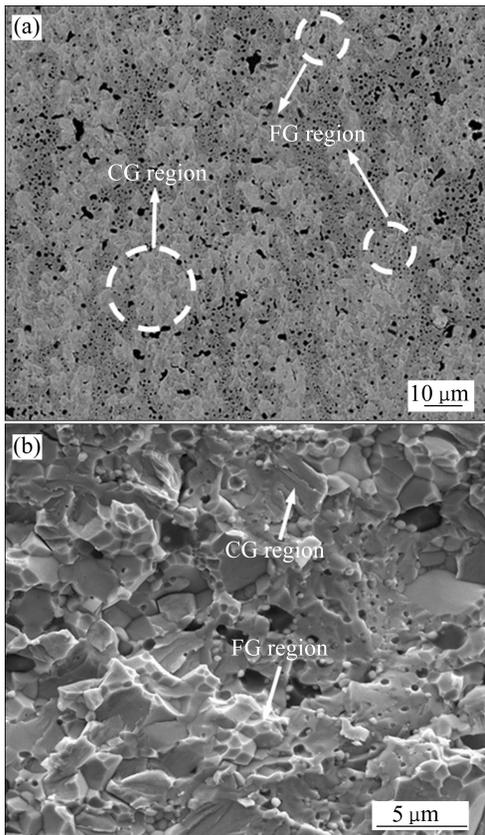


图2 Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料烧结后的微观组织

Fig. 2 Microstructures of Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite after SPS sintering: (a) Backscattering electron image; (b) Fracture morphology

材料是由粗、细两种不同尺度的颗粒构成, 表现为比较典型的双尺度微结构特征。复合材料组织中的细晶粒 $\alpha$ -Mo为材料提供较高的强度和硬度, 而粗晶粒 $\alpha$ -Mo为材料提供较好的塑性变形和应变硬化能力, 用来增加复合材料的塑性和韧性。另外, 尽管Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料内部还存在极少量的微小孔洞, 但其相对致密度高达98.26%。复合材料的维氏硬度为9.92 GPa、室温抗弯强度为680 MPa, 室温断裂韧性为12.82 MPa·m<sup>1/2</sup>, 比SPS制备的微米级尺寸的Mo-12Si-8.5B合金的抗弯强度(441 MPa)高出约52%, 比其断裂韧性(7.66 MPa·m<sup>1/2</sup>)高出约67.3%, 而比其维氏硬度(10.42 GPa)却只降低约4.5%<sup>[14]</sup>。

## 2.2 复合材料在空气和真空下的摩擦磨损性能

在空气和真空气氛环境下, Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副在25~1000 °C范围内的摩擦因数与磨损时间的关系如图3所示。由图3可见, 环境气氛对复合材料的摩擦因数影响较大。从图3(a)和(b)可知, 在不同的测试温度, 复合材料/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副都经过了一定时间的跑和磨损阶段后, 摩擦因数基本达到相对稳定的磨损阶段, 稳态阶段的平均摩擦因数如图3(c)所示。可以发现, 在空气气氛状态下, 试验温度从25 °C增加到1000 °C时, 摩擦因数呈先减少后增加的趋势, 即从25 °C的0.66逐渐降到800 °C的最低值0.28, 随后在1000 °C时又稍微增加到0.43。在真空环境状态下, 环境温度从25 °C升高到400 °C时, 配对副摩擦因数由0.62逐渐降低至0.49; 当温度达到600 °C时, 摩擦因数急剧增加至1.04, 在800 °C和1000 °C时又分别降低到0.82和0.51。Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副摩擦因数与TAN等<sup>[15]</sup>研制的Mo-12Si-8.5B-1.0%CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>配对副的摩擦因数大小及其变化规律类似。由此可见, 从25 °C升高到1000 °C时, Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料在空气和真空中的稳态摩擦因数分别处于0.28~0.66和0.49~1.04范围内。当环境温度低于400 °C时, 复合材料在空气中的摩擦因数稍微高于在真空中的; 当环境温度高于400 °C时, 复合材料在空气中的摩擦因数明显低于在真空中的。因此, 材料表

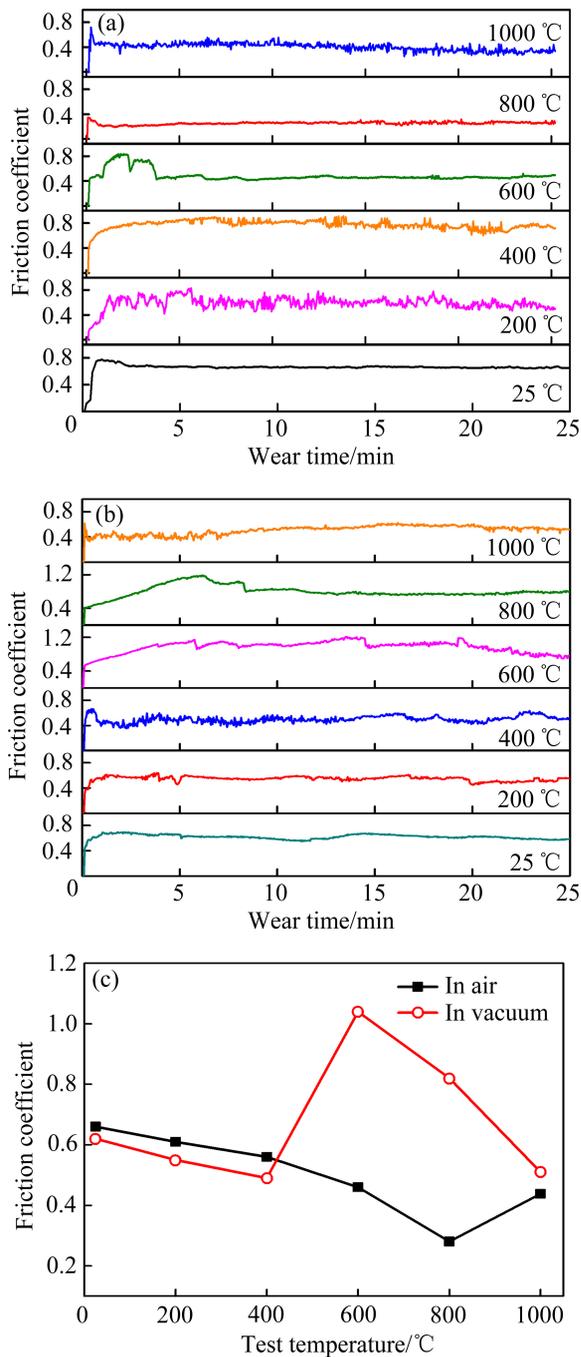


图3 复合材料在25~1000 °C的摩擦因数

Fig. 3 Friction coefficients of composite at 25–1000 °C : (a) Change of friction coefficients with time in air; (b) Change of friction coefficients with time in vacuum; (c) Average friction coefficients

面在空气中发生的高温氧化有利于复合材料的摩擦因数的降低。可见，环境的温度和气氛不同，Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副的摩擦因数发生了明显的变化，这与复合材料表层物质的组成及其磨损形貌有很大的关系。

图4(a)~(d)所示为复合材料磨损表面的二维轮廓图及其配对副Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的体积磨损率。从图4(a)中可知，在空气条件下，温度从25 °C升至400 °C时，复合材料的磨痕深度从5 μm增加到25 μm；在600 °C时磨痕深度减小至6 μm；当温度高于600 °C时，复合材料的磨痕深度又随着温度的升高而增加，在1000 °C时磨痕深度达到最大值120 μm。在真空条件下(见图4(b))，环境温度从25 °C增加到400 °C时，复合材料的磨痕深度随着温度的升高而减小，从27 μm逐渐减小至12 μm；当温度升到600 °C时，复合材料的磨痕深度又急剧增加至26 μm，随后在800 °C和1000 °C时分别减小为9 μm和8 μm。复合材料在空气中和真空中的磨损率如图4(c)所示。可以发现，在空气环境条件下，温度从25 °C升至400 °C时，复合材料的体积磨损率从 $6.02 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增加到 $6.94 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ；600 °C时磨损率降低为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ；当温度在800~1000 °C范围时，复合材料的磨损率随着环境温度的升高急剧增加。在1000 °C时，复合材料发生了比较严重的氧化质量损失，在高温磨损和氧化质量损失的共同作用下，材料发生了严重的高温氧化磨损，其磨损率达到最大值 $8.73 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。在同样的测试温度下，与Mo-12Si-8.5B-1.0%CeO<sub>2</sub><sup>[15]</sup>相比，Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)复合材料的磨损率与其在同一个数量级。在真空环境下，温度从25 °C增加到1000 °C时，复合材料的体积磨损率逐渐降低，从常温的 $8.62 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 一直减小到1000 °C的 $1.61 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。由上述可知，当环境温度在25~600 °C时，复合材料在空气中磨损率比真空环境中略低；而当环境温度高于600 °C时，复合材料在中真空中的磨损率比空气中略低，特别是在1000 °C时更加明显。另外，从图4(d)中还可看出，配对副Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在两种环境下的磨损体积都较低，均处在 $10^{-9} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 数量级。在25~600 °C时，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>在空气和真空环境中的体积磨损率差别不大，表现为轻微的质量损失，这主要是归因于复合材料对其表面产生的磨削；当温度高于600 °C时，Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>磨损率表现轻微的质量增加，这主要是因为Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的氧化质量增加稍微大于其磨损质量损失。

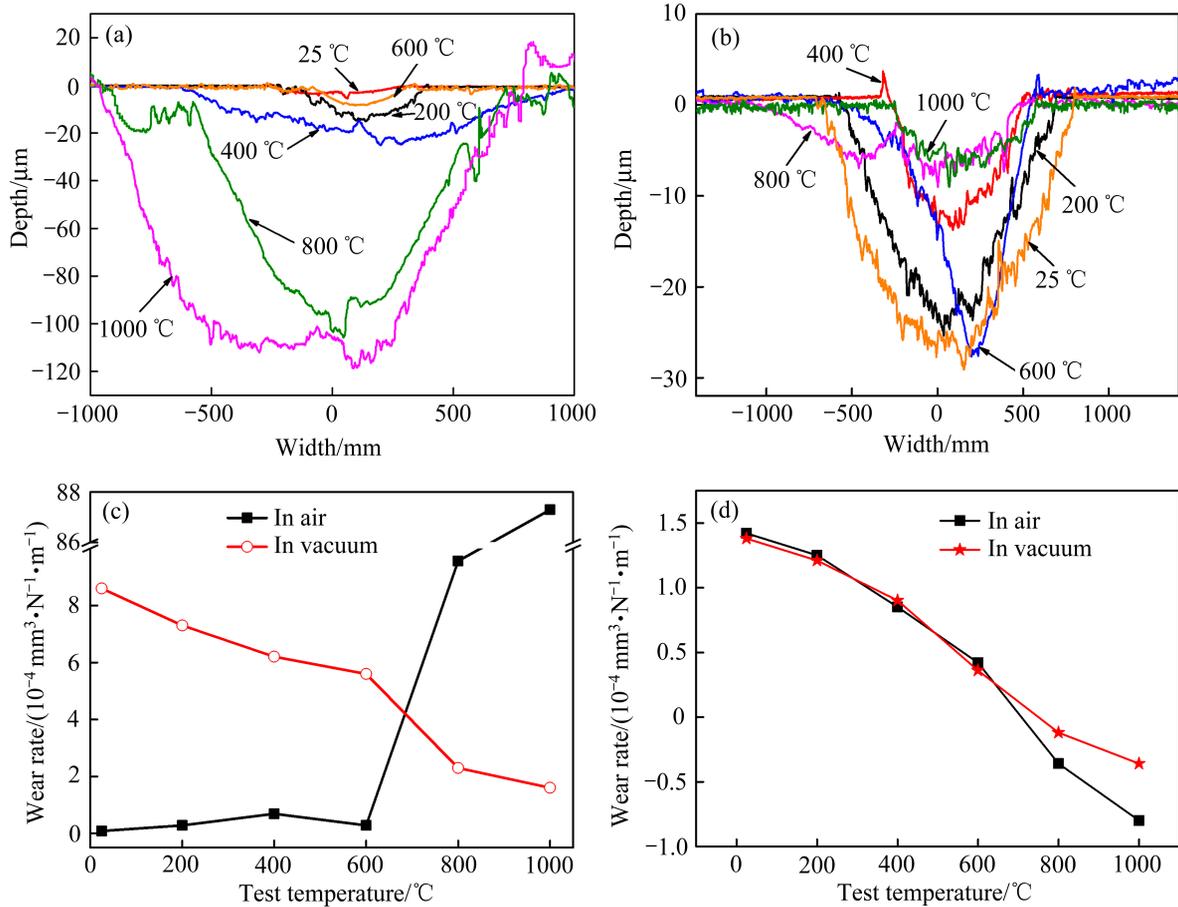


图 4 复合材料在不同条件下的磨痕二维轮廓和磨损率

Fig. 4 Two-dimensional wear scars morphologies and wear rate of composites under different conditions: (a) Two-dimensional images after wear in air; (b) Two-dimensional images after wear in vacuum; (c) Wear rates of composites; (d) Wear rates of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

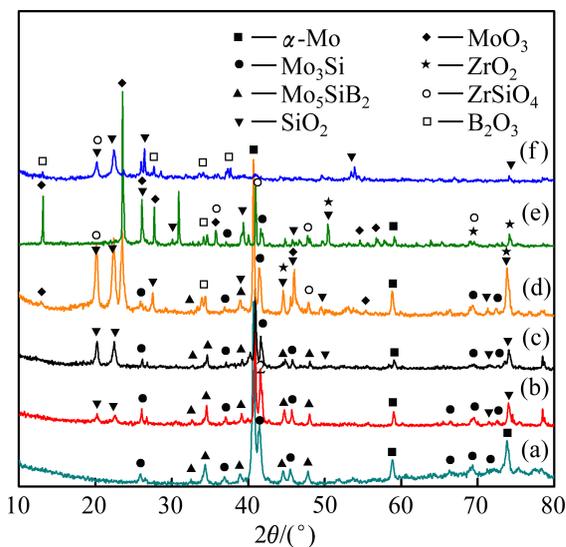


图 5 复合材料在空气中不同温度磨损后表面的 XRD 谱  
Fig. 5 XRD patterns of composites after wear in air at different temperatures: (a) 25 °C; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 800 °C; (f) 1000 °C

### 2.3 复合材料在空气中的磨损机理

Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在空气中磨损后的表面 XRD 谱如图 5 所示。在 25~400 °C 区间时, 由于环境温度较低, α-Mo 在低温下(<500 °C)化学性质比较稳定<sup>[16]</sup>, 而 Mo<sub>3</sub>Si 和 Mo<sub>3</sub>SiB<sub>2</sub> 优先发生选择性氧化, 导致复合材料表面氧化产生了极少量的 SiO<sub>2</sub> 氧化膜。当环境温度为 600 °C 时, α-Mo 开始发生缓慢氧化, 复合材料表面生成了 SiO<sub>2</sub> 和少量 MoO<sub>3</sub>。随着温度继续升高至 800 °C 时, 材料中的 Mo、Si 和 B 同时发生氧化, 材料表面产生了 SiO<sub>2</sub> 及大量的 MoO<sub>3</sub>, 还生成了少量的 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 600~800 °C 温度区间, MoO<sub>3</sub> 具有较低的挥发速率, 大部分 MoO<sub>3</sub> 仍然依附在材料表面。当氧化温度达到 1000 °C 时, 复合材料表面中 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 衍射峰强度稍有增加, 然而在材料表面却未检测到 MoO<sub>3</sub> 衍射峰, 这归因于氧化生成的 MoO<sub>3</sub> 发生了挥发。此外, 由

于复合材料中的 $ZrO_2(Y_2O_3)$ 含量较少, 在各种温度下仅能检测到极少量的 $ZrO_2$ 和 $ZrSiO_4$ 衍射峰。可见, 复合材料氧化的主要发生反应(1)~(4); 如果复合材料表面形成的复合氧化膜 $SiO_2-B_2O_3$ 的厚度增加, 氧分压降低, 则还会发生反应(5)~(7)<sup>[17-18]</sup>。因此, 温度不同, 复合材料表面的氧化产物不同, 这直接影响着复合材料在25~1000 °C区间的摩擦力学性能。

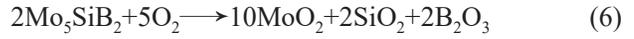
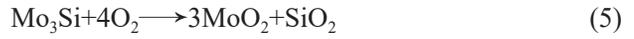
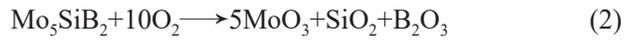
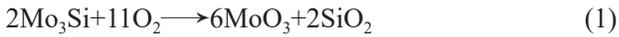


图6所示为 $Mo-12Si-8.5B-2.5\%ZrO_2(Y_2O_3)$ 复合材料在空气中不同温度下磨损后表面的SEM像。在25 °C对摩时, 复合材料表面在周期性压应力作

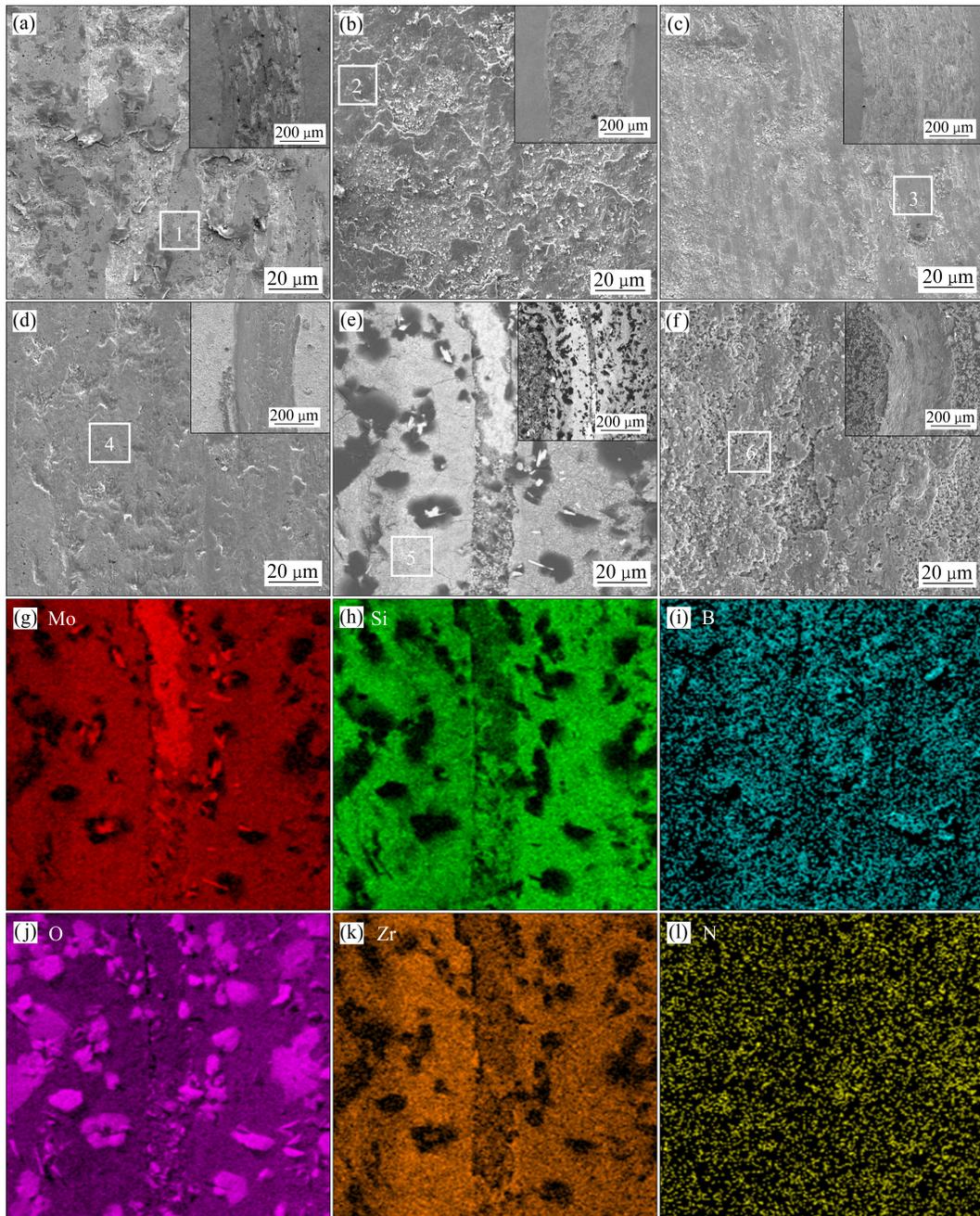


图6 空气中复合材料在25~1000 °C的磨损表面形貌及图(e)中的元素分布图

Fig. 6 Worn surface morphologies((a)–(f)) and EDS mappings in Fig.(e) of composites tested at 25–1000 °C in air((g)–(l)): (a) 25 °C; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 800 °C; (f) 1000 °C; (g) Mo; (h) Si; (i) B; (j) O; (k) Zr; (l) N

用下产生微裂纹,致使材料表层发生脆性剥落,产生的凹凸表面导致摩擦因数较大;在200℃时,材料表面脆性剥落的区域有所增大,但凹凸表面相对平缓,摩擦因数稍微降低;随着温度增加到400℃时,材料表面脆性剥落的趋势降低,磨损表面比较平整,导致摩擦因数有所降低。由图6(a)~(c)还可知,25~400℃时,在摩擦过程中复合材料表面局部接触点温升较高,这为黏着磨损提供了条件。在载荷和摩擦力作用下,黏着点发生破坏,产生剪切行为,黏着点物质在载荷作用下黏附在复合材料表面。可见,在25~400℃阶段,复合材料在摩擦磨损过程中主要发生了黏着磨损,导致材料在25~400℃范围内磨损率较小。当试验温度为600℃时,根据材料表面XRD谱(见图5)可知,复合材料在600℃发生了氧化反应,生成了少量的SiO<sub>2</sub>和MoO<sub>3</sub>等具有自润滑功能的氧化物<sup>[7]</sup>,在载荷-温度的耦合作用下,这些具有自润滑功能氧化物经过碾压作用,在材料表面形成了一层黏附性致密的氧化物润滑层(见图6(d)),这种润滑层有利于减少试样与Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>配对副之间的实际接触,有效地抑制黏着磨损的产生<sup>[9]</sup>,表现出较小的摩擦因数和较低的磨损率。当环境温度升至800℃时,材料氧化生成的MoO<sub>3</sub>和B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合氧化膜物以及磨屑经过不断碾压和热黏着作用,在材料表面形成了一层光滑致密的自润滑效应的氧化复合膜(见图6(e)),该复合膜的元素面分布如图6(g)~(l)所示,可以发现MoO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及SiO<sub>2</sub>等复合氧化物紧紧黏附在复合材料表面,具有优异自润滑作用的MoO<sub>3</sub>、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及SiO<sub>2</sub>等氧化物<sup>[9]</sup>赋予了材料在800℃时具有极低的摩擦因数(0.28)。然而,在800℃时,氧化产物MoO<sub>3</sub>开始发生挥发,复合材料发生高温氧化质量损失,致使磨损率进一步增加。当试验温度升高到1000℃时,复合材料的氧化反应加剧,生成的氧化产物MoO<sub>3</sub>大量挥发,导致材料磨损表面出现大量孔洞(见图6(f)),形成了疏松多孔的氧化膜,磨损表面凹凸不平,致使1000℃温度下的摩擦因数在稳定磨损时期出现上下波动,摩擦因数比800℃时稍有增加,氧化产物的挥发以及磨屑的脱落致使材料在1000℃的磨损率大幅度增加。为了进一步探讨复合材料在25~1000℃的磨损机制,对不同温度下材

料磨损表面部分区域元素含量进行了分析(见表1)。由表1可知,图6中的1~6区域出现了N元素,这是由于黏着磨损产生的,即N元素是由复合材料的配对副Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>材料带来的,这进一步证明了摩擦过程中出现了明显的黏着磨损。另外,复合材料磨损后表面都由出现了大量的O元素,表明了在不同试验温度下的摩擦磨损过程中,复合材料都发生了不同程度的氧化磨损。

表1 图6中磨损表面EDS结果

Table 1 EDS results of worn surfaces of Fig. 6

Zone	Mole fraction/%					
	Mo	Si	B	O	Zr	N
1	65.12	10.76	8.26	14.85	0.76	0.25
2	61.28	9.82	8.02	19.82	0.78	0.28
3	38.31	4.65	21.97	34.21	0.53	0.36
4	28.99	5.16	22.62	42.13	0.62	0.43
5	28.65	2.73	24.68	63.62	0.68	0.22
6	40.79	8.86	12.72	26.68	0.69	0.26

#### 2.4 复合材料在真空中的磨损机理

图7所示为Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)在真空中不同温度下测试后磨损表面的SEM像。由图7可知,在25~400℃摩擦磨损后,磨损表面出现了脆性剥落的特征,磨损机制主要表现为黏着磨损(见图7(a)~(c));当环境温度为600~1000℃时,由于在摩擦过程中产生的磨屑堆积在磨损表面,出现黏着现象;另外,磨损表面还出现犁沟现象,特别是温度增加到800℃和1000℃时,犁沟现象更加明显。一般来说,犁沟效应对摩擦因数的影响要比对黏着磨损大<sup>[20]</sup>,黏着磨损和犁沟效应导致复合材料在600~1000℃的摩擦因数较25~400℃增加明显。另外,真空下材料在各温度下磨损表面的XRD谱如图8所示。由于实验环境真空度约为15~30 Pa,复合材料在600~1000℃之间发生了轻微的氧化,氧化主要产物为MoO<sub>2</sub>,温度越高,氧化程度稍微增加,导致摩擦因数在600~1000℃之间逐渐降低。真空下材料在各温度下磨损表面区域的EDS结果如表2所示,与空气中的磨损表面的能谱(见表1)相比,同等条件下真空环境中材料表面的含氧量要低。在800和1000℃磨损后,材料表面磨损形貌的放大图如图7(f)~(h)所示,磨损表面由一

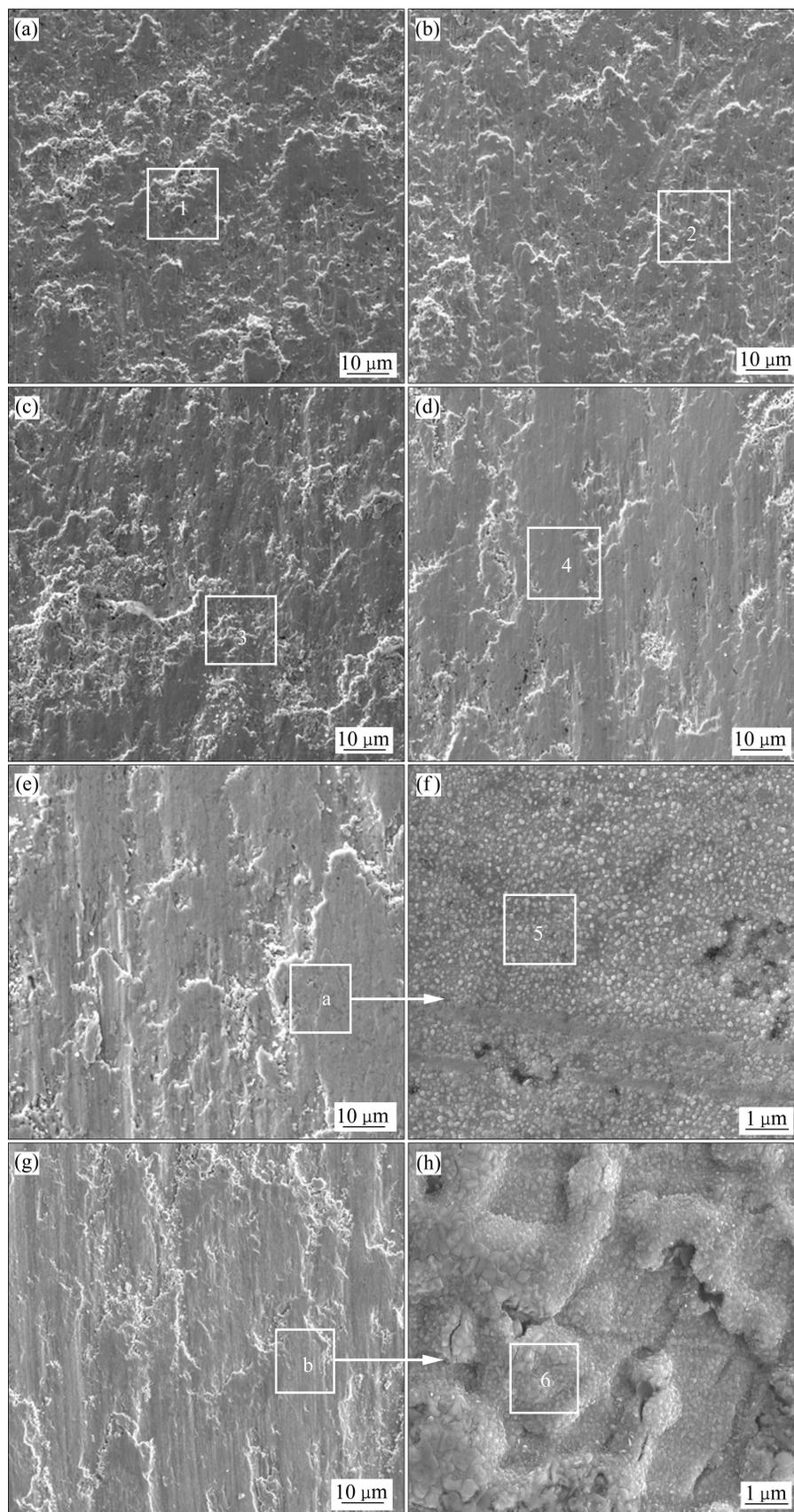


图7 真空中复合材料在25~1000 °C下的磨损表面形貌

**Fig. 7** Worn surface morphologies of composites tested at 25–1000 °C in vacuum: (a) 25 °C; (b) 200 °C; (c) 400 °C; (d) 600 °C; (e) 800 °C; (f) 800 °C; (g) 1000 °C; (h) 1000 °C

表2 图7中复合材料磨损表面EDS结果

Table 2 EDS results of worn surfaces of composites in Fig. 7

Zone	Mole fraction/%					
	Mo	Si	B	O	Zr	N
1	78.12	6.76	8.32	5.44	1.24	0.12
2	72.76	10.60	8.13	7.39	0.96	0.16
3	70.65	9.50	7.82	11.10	0.80	0.13
4	65.28	9.32	10.6	13.59	1.01	0.20
5	58.65	11.73	10.12	18.62	0.66	0.22
6	59.48	9.24	10.28	20.10	0.62	0.28

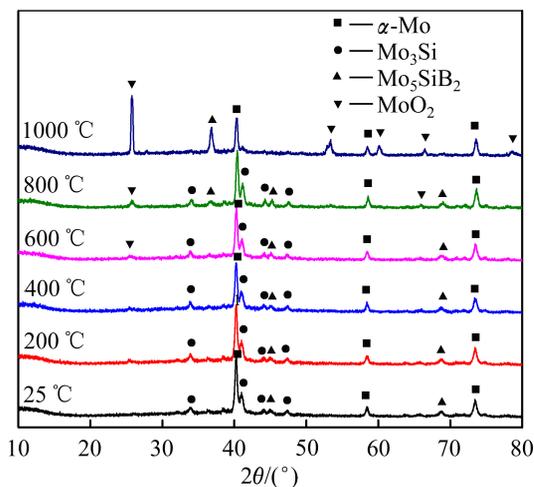


图8 复合材料在真空中磨损后表面的XRD谱

Fig. 8 XRD patterns of composites surface after wear in vacuum

层细小的氧化物组成。因此,当环境温度从600 °C升高到1000 °C时,复合材料的摩擦因数有所降低,然而在真空下的摩擦因数比在空气中要高;另外,由于材料在真空环境中只发生轻微的高温氧化,相同测试温度下生成的氧化产物比空气中的要少,导致其磨损率比空气中大幅度降低。

### 3 结论

1) 在空气环境条件下, Mo-12Si-8.5B-2.5%-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 配对副摩擦因数从常温时的0.66逐渐降到800 °C时的最低值0.28,在1000 °C时又增加为0.43。在25~400 °C,复合材料的磨损率从 $6.02 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 增加到 $6.94 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ;在600 °C时,磨损率降低为 $2.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ;

从800 °C增加到1000 °C时,磨损率急剧增加到 $8.73 \times 10^{-3} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ ,归因于复合材料发生了严重的高温氧化磨损。

2) 在真空环境条件下,从常温升高到400 °C时,配对副的摩擦因数稍逐渐低(0.62~0.49);600 °C时,摩擦因数急剧增加至1.04,在800 °C和1000 °C时,分别降低到0.82和0.51。随着温度的增加,复合材料的磨损率稍微降低,从25 °C的 $8.62 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 减小到1000 °C的 $1.61 \times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。

3) 环境低于400 °C时,配对副在空气中的摩擦因数略高于真空中的;高于400 °C时,在空气中的摩擦因数明显低于真空中的。在25~600 °C,复合材料在空气中的磨损率比在真空中的低;在600~1000 °C,复合材料在真空中的磨损率比在空气中的低。

4) 在空气环境下中,复合材料在低温阶段的磨损机制主要为黏着磨损,高温时伴随着严重的氧化磨损。在真空条件下,复合材料在低温时的磨损机制主要为黏着磨损,高温时主要表现为黏着磨损、犁削磨损和轻微的高温氧化磨损。

### REFERENCES

- [1] ALUR A P, CHOLLACOOP N, KUMAR K S, et al. High-temperature compression behavior of Mo-Si-B alloys[J]. Acta Materialia, 2004, 52(19): 5571-5587.
- [2] SCHNEIBEL J H, KRAMER M J, EASTON D S, et al. A Mo-Si-B intermetallic alloy with a continuous  $\alpha$ -Mo matrix[J]. Scr Mater, 2002, 46: 217-221.
- [3] LIU L, SHI C, ZHANG C, et al. Microstructure, microhardness and oxidation behavior of Mo-Si-B alloys in the Moss+Mo<sub>2</sub>B+Mo<sub>3</sub>SiB<sub>2</sub> three phase region[J]. Intermetallics, 2020, 116: 106618.
- [4] ITO K, IHARA K, TANAKA K, et al. Physical and mechanical properties of single crystals of the T<sub>2</sub> phase in the Mo-Si-B system[J]. Intermetallics, 2001, 9: 591-602.
- [5] LEMBERG J A, RITCHIE R O. Mo-Si-B alloys for ultrahigh-temperature structural applications[J]. Advance materials, 2012, 24: 3445-3480.
- [6] DIMIDUK D M, PEREPEZKO J H. Mo-Si-B alloys: Developing a revolutionary turbine-engine material[J]. MRS

- Bull, 2003, 28(9): 639–645.
- [7] MURAKAMI T, KORENAGA A, OHANA T, et al. High-temperature tribological properties of Mo-Si-B intermetallic alloy  $\text{Si}_3\text{N}_4$  tribopairs[J]. *Intermetallics*, 2018, 100: 151–162.
- [8] 颜建辉, 康蓉, 黄金鑫, 等.  $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2/\text{SiC}$  配对副的摩擦磨损性能[J]. *摩擦学学报*, 2019, 39(3): 367–373. YAN Jian-hui, KANG Rong, HUANG Jin-xin, et al. Friction and wear properties of  $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2$  composite against SiC[J]. *Tribology*, 2019, 39(3): 367–373.
- [9] HU H, GUO Y, YAN J H, et al. Dry sliding wear behavior of  $\text{MoSi}_2\text{-Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_5\text{SiB}_2$  composite at different temperatures and loads[J]. *Wear*, 2019, 428: 237–45.
- [10] LI W, AI T, DONG H, et al. Tribological properties of Mo-Si-B alloys doped with  $\text{La}_2\text{O}_3$  and tested at 293–1173 K[J]. *Materials*, 2019, 12: 2011–2023.
- [11] CHEN H, SHAO X, WANG C Z, et al. Mechanical and wear properties of  $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{-Mo}_3\text{Si-Al}_2\text{O}_3$  composites[J]. *Intermetallics*, 2017, 85: 15–25.
- [12] ERDEMIR A, A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxides[J]. *Tribol Lett*, 2000, 8: 97–102.
- [13] 颜建辉, 康蓉, 唐幸, 等.  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ 含量对双峰晶粒度分布  $\text{Mo-12Si-8.5B-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  复合材料力学性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3747–3756. YAN Jian-hui, KANG Rong, TANG Xing, et al. Effect of  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  content on mechanical properties of  $\text{Mo-12Si-8.5B-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  composites with bimodal grain-size distribution[J]. *Acta Materialia Composita Sinica*, 2021, 38(11): 3747–3756.
- [14] 徐健建, 颜建辉, 汪异, 等. W对Mo-Si-B合金微观组织和力学性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(8): 22–27. XU Jian-jian, YAN Jian-hui, WANG Yi, et al. Effect of W addition on microstructure and mechanical properties of Mo-Si-B alloy[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2015, 36(8): 22–27.
- [15] TAN H, SUN Q C, ZHU S Y, et al. High temperature tribological behavior of Mo-12Si-8.5B alloy reinforced with MoAlB ceramic[J]. *Tribology International*, 2020, 150: 106344
- [16] SMUDDE G H, STAIR P C. The oxidation of Mo(100) studied by XPS and surface Raman spectroscopy: The onset of  $\text{MoO}_2$  formation and the formation of surface polymolybdate[J]. *Surface Science*, 2016, 317(1/2): 65–72.
- [17] BURK S, GORR B, CHRIST H J. High temperature oxidation of Mo-Si-B alloys: Effect of low and very low oxygen partial pressures[J]. *Acta Materialia*, 2010, 58(18): 6154–6165.
- [18] PAN K M, YANG Y P, WEI S H, et al. Oxidation behavior of Mo-Si-B alloys at medium-to-high temperatures[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 60(10): 113–127.
- [19] KORASHY A, ATTIA H, THOMSON V, et al. Fretting wear behavior of cobalt-Based superalloys at high temperature a comparative study[J]. *Tribol Int*, 2020: 106–155.
- [20] 周海滨, 姚萍屏, 肖叶龙, 等. SiC颗粒强化铜基粉末冶金摩擦材料的表面形貌特征及磨损机理[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(9): 2272–2279. ZHOU Hai-bin, YAO Ping-ping, XIAO Ye-long, et al. Topographical characteristics and wear mechanism of copper-based powder metallurgy fractions materials reinforced by SiC particles[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(9): 2272–2279.

## Dry tribological behaviours of Mo-12Si-8.5B-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composites in air and vacuum

YAN Jian-hui<sup>1,2</sup>, TANG Xing<sup>1</sup>, KANG Rong<sup>1</sup>, HU Hua-rong<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China;

2. Hunan Provincial Key Defense Laboratory of High Temperature Wear Resisting Materials and Preparation Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

**Abstract:** A bimodal grain size Mo-12Si-8.5B composite strengthened and toughed with nano-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) exhibits excellent mechanical properties. However, the dry friction and wear of the composite at 25–1000 °C in air and vacuum are not clear. The dry tribological behaviours of the Mo-12Si-8.5B-2.5%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) composite against Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> were comparatively investigated. The results show that the friction coefficient increases first and then decreases with the increase of the test temperature in air, and reaches the lowest value of 0.28 at 800 °C. The wear rates of the composite are  $6.02 \times 10^{-6}$ – $69.4 \times 10^{-6}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) at 25–600 °C, and increases to  $8.7 \times 10^{-3}$ – $95 \times 10^{-3}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) at 800–1000 °C. In vacuum, the friction coefficient decreases from 0.62 to 0.49 when the temperature increases from 25 °C to 400 °C, and then increases sharply to 1.04 at 600 °C, then decreases again to 0.82 and 0.51 at 800 °C and 1000 °C, respectively, and the wear rate decreases from  $8.62 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) at 25 °C to  $1.61 \times 10^{-4}$  mm<sup>3</sup>/(N·m) at 1000 °C. In air, the wear mechanism of the composites is adhesive wear, and accompanies with oxidation wear at high temperature. In vacuum, the wear mechanism of the composites at low temperature is adhesive wear, while exhibits the characterizations of adhesive wear, micro-ploughing wear and slight oxidation wear at high temperature.

**Key words:** Mo-12Si-8.5B; vacuum; air; tribological properties; wear mechanisms

**Foundation item:** Project(52175167) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2020JJ4025) supported by the Natural Science Foundation of Hunan Province, China

**Received date:** 2021-06-15; **Accepted date:** 2021-07-22

**Corresponding author:** YAN Jian-hui; Tel: +86-13107120255; E-mail: yanjianhui88@163.com

(编辑 李艳红)