

文章编号: 1004 - 0609(2003)01 - 0132 - 04

# 预氧化处理对碳化硼陶瓷纳米磨损性能的影响<sup>①</sup>

王零森<sup>1</sup>, 吴芳<sup>2</sup>

(1. 中南大学粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 五邑大学化学与环境工程系, 江门 529020)

**摘要:** 用点接触显微镜在纳米尺度上研究了碳化硼材料的磨损特性, 考察了热压碳化硼及经 1 073 K 预氧化处理 1 h 的两种试样的磨损深度随载荷、磨损次数、扫描速度等的变化关系。结果表明: 未经预氧化的碳化硼试样的磨损深度很小, 而经过预氧化处理的碳化硼试样的磨损深度远远大于未经氧化的试样; 两者的磨损深度均随载荷的增加而显著增加; 未经氧化的碳化硼试样由于其在纵向上的结构是均匀的, 磨损深度随磨损次数的增加呈线性增加, 经氧化处理的碳化硼试样的磨损深度随磨损次数的增加呈现两段线性关系, 可推断表层的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 膜厚度为 120~140 nm; 这两种试样的磨损深度均与扫描速度无明显关系。

**关键词:** 碳化硼; 纳米摩擦; 磨损深度; 预氧化

**中图分类号:** TQ 174.67

**文献标识码:** A

碳化硼是一种有着许多优良性能的重要的特种陶瓷。通过粉末冶金的方法制取耐磨、耐腐蚀的碳化硼器件, 在许多领域取得了良好的应用效果<sup>[1~3]</sup>。例如, 碳化硼器件用作气动滑阀、热挤压模、原子能发电厂冷却系统的轴颈轴承; 用作陶瓷气体涡轮机中的耐腐蚀、耐摩擦器件; 喷砂嘴及高压喷水切割的喷嘴等; 碳化硼对铁水稳定, 导热性好, 可以用作机械工业连续铸模; 由于碳化硼材料能抗强酸腐蚀和抗磨损, 可用作火箭发动机燃料的流量变送器轴尖。碳化硼材料耐磨性能极好, 它的宏观磨损量用体积损失或质量损失的方法都不易测出<sup>[4, 5]</sup>。纳米摩擦学是一个很新的学科领域<sup>[6]</sup>, 有关碳化硼纳米摩擦、磨损的研究, 国内外尚未见报导。本文作者用点接触显微镜在纳米尺度上研究了碳化硼材料的磨损特性, 考察了热压碳化硼及经 1 073 K 预氧化处理 1 h 后的两种试样的磨损深度随载荷、磨损次数、扫描速度等的变化关系。

## 1 实验

### 1.1 试样制备

实验所用试样为热压碳化硼材料。热压条件为: 温度 2 273~2 473 K; 压力 30~40 MPa; 保温保压时间约 100 s。所得碳化硼试样的性能参数如表 1 所示。在进行纳米磨损实验前, 试样经粒度 < 1

μm 的金刚石粉精研至宏观表面粗糙度  $R_a < 0.2$  μm, 用蒸馏水反复洗净后, 置于丙酮中用超声波清洗器处理 300 s 后, 再在蒸馏水中煮沸 10 min, 取出置于空气中干燥待用。

表 1 热压碳化硼的基本性能

Table 1 Properties of hot-pressed boron carbide

Density / (kg·m <sup>-3</sup> )	Bending strength/MPa	Knoop hardness/GPa	Grain size/μm	Porosity / %
2 500~2 510	510~520	29.5~30.0	< 1	< 0.1

在研究碳化硼材料的宏观摩擦性能时, 文献 [7~10] 发现用预氧化法处理碳化硼材料, 使其上生成 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 可降低碳化硼的摩擦因数。因此本文采用与文献 [7, 8] 相同的预氧化处理方式, 即将上述热压碳化硼试样置于马弗炉中, 在空气中于 1 073 K 氧化 1 h, 冷却至室温后在相对湿度为 40%~50% 的空气中放置 24 h, 得到经预氧化处理的碳化硼试样, 然后进行纳米磨损实验。

### 1.2 实验方法

本实验用点接触显微镜 (point contact microscope, PCM) 进行纳米磨损实验, 其结构示意图如图 1 所示。PCM 就是摩擦力显微镜演变而成的微观磨损试验机。探针为三棱锥体金刚石, 锥顶角 60°~80°, 针尖圆弧半径为 100 nm。

① 基金项目: 国家“九五”科技攻关项目(98-A28-11)

收稿日期: 2002-03-24; 修订日期: 2002-05-27

作者简介: 王零森(1938-), 男, 教授

通讯联系人: 吴芳, 副教授, 广东省江门市五邑大学化工系(529020); 电话: 0750-

3299391; 传真: 0750-3358395; E-mail: 710301-wf@163.com

磨损实验的步骤是: 首先在极轻载荷(0~ 500 nN) 作用下, 用探针对试样表面 5 000 nm × 5 000 nm 范围内扫描, 得到试样磨损前的表面状况; 然后在较重载荷下刻划表面, 金刚石探针在 20~ 300 μN 作用下对基片表面进行磨损, 通过控制探针运动轨迹, 可以实现反复多次磨损运动; 最后测量磨损实验后的表面形貌, 比较磨损实验前后试样表面形貌数据, 得到磨损深度。

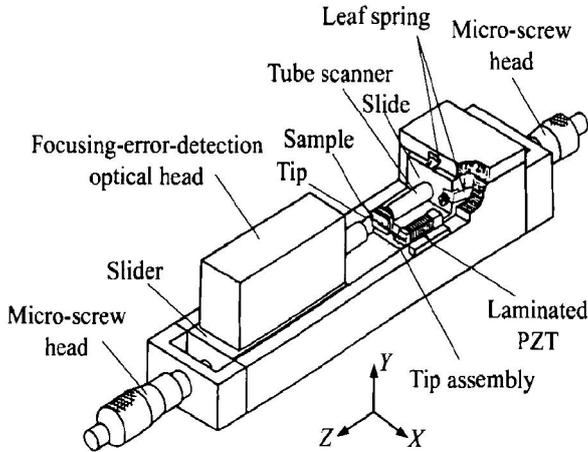


图 1 点接触显微镜示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PCM

## 2 结果和讨论

### 2.1 载荷对磨损深度的影响

载荷的大小是纳米磨损实验中决定磨损深度的重要因素。实验条件为: 扫描速度 30 μm/s, 步距 30 nm, 磨损次数 3 次。图 2 所示为未氧化的碳化硼的磨损深度和载荷之间的关系, 图 3 所示为经过预氧化的碳化硼磨损深度和载荷之间的关系。

由图 2 和图 3 可见, 在其它条件相同的情况下, 磨损深度随载荷的增加而增加。未经氧化的碳化硼材料的磨损很小, 这是由于碳化硼的硬度高, 耐磨性好; 而经过预氧化的碳化硼由于表面氧化生成氧化膜, 氧化膜的硬度较低<sup>[7, 8]</sup>, 其磨损比 B<sub>4</sub>C 要多得多。

### 2.2 磨损次数对磨损深度的影响

实验条件为: 扫描速度 30 μm/s, 步距 30 nm, 分别在载荷为 50 μN 和 100 μN 下得到两种样品分别磨损 1, 3, 5, 8, 10 次的磨损深度。图 4、图 5 分别给出了两种样品在不同载荷下磨损深度与磨损次数(扫描次数)的关系。

由图 4 可知, 当其它条件相同时, 碳化硼材料的磨损深度随磨损次数线性增加。这是因为此处纳米磨损实验的机理是犁削, 即金刚石探针将材料逐

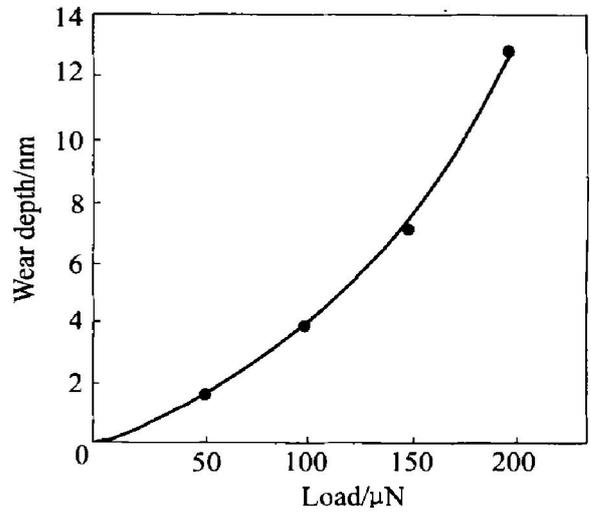


图 2 未经预氧化的碳化硼磨损深度和载荷的关系

Fig. 2 Relation between wear depth and loading force on B<sub>4</sub>C sample without pre-oxidation

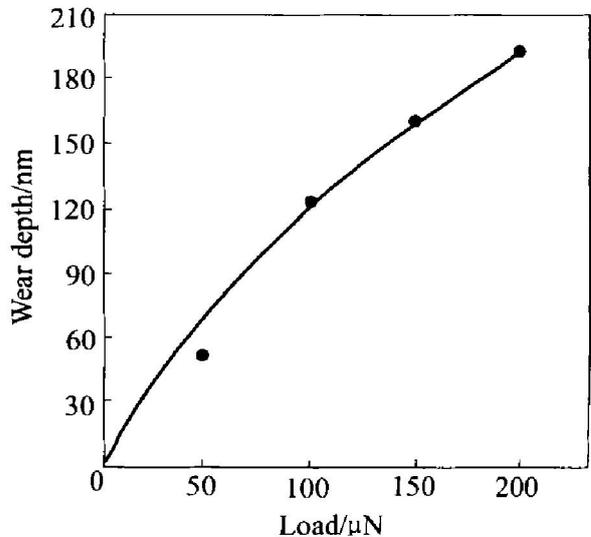


图 3 经预氧化的碳化硼磨损深度和载荷的关系

Fig. 3 Relation between wear depth and loading force on B<sub>4</sub>C sample pre-oxidized

层剥落。碳化硼材料沿厚度方向是均质的, 所以每次行程磨去相同厚度的材料。而从图 5 可以看出, 经预氧化的碳化硼材料, 磨损深度与磨损次数间明显呈两种不同斜率的分段线性关系, 在前 120~ 140 nm 磨损速率大于 140 nm 后的磨损速率, 这说明材料的性质在厚度方向是非均质的。材料的最表层为 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 膜, 其下为 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[11, 12]</sup>。H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 的硬度低于 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的硬度, 显然, 表层最易磨损的是 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 膜。由图 5 推测其厚度为 120~ 140 nm。据文献[13], 于 1 073 K 氧化 5 h 的碳化硼材料的表面氧化层厚度约为 10 μm, 同时, 氧化时间从 0.5 ~ 5 h 对氧化层的厚度无明显影响。本实验中为 1 073 K 氧化

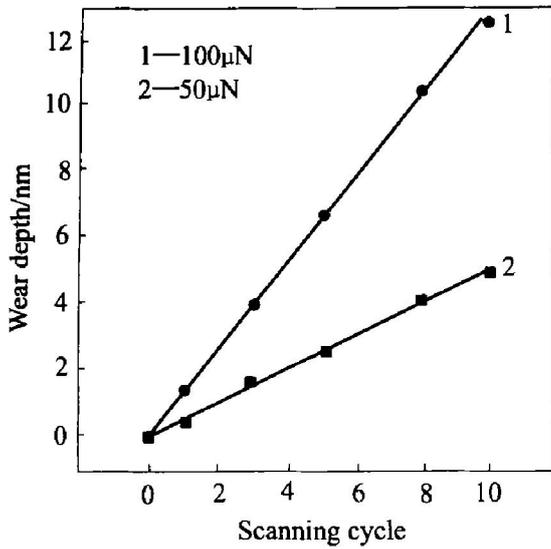


图 4 未经预氧化的碳化硼磨损深度和扫描次数的关系

Fig. 4 Relation between wear depth and scanning cycles on B<sub>4</sub>C sample without pre-oxidized

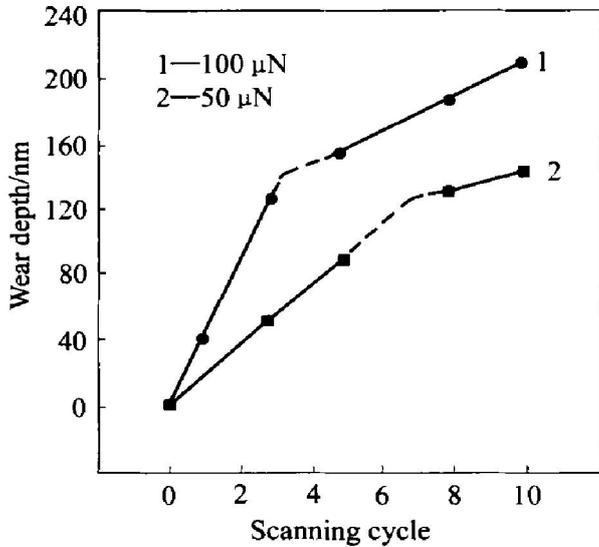


图 5 经预氧化的碳化硼磨损深度和扫描次数的关系

Fig. 5 Relation between wear depth and scanning cycles on B<sub>4</sub>C sample pre-oxidized

1 h, 估计氧化层深度至少达到微米级。磨损实验中最大磨损深度约为 200 nm, 还未能穿透 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜层达到碳化硼基体, 图 5 中磨损深度 140 nm 后的磨损斜率介于 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 磨损斜率和碳化硼磨损斜率之间, 也与这一推断吻合。

### 2.3 扫描速度对磨损深度的影响

实验条件为: 步距 30 nm, 载荷 100 μN, 扫描次数 1 次, 得到两种样品分别在扫描速度为 10, 30, 50, 80 nm/s 的磨损深度。图 6 给出了两种样品磨损深度与扫描速度的关系。

由图 6 可见, 在本实验条件下, 扫描速度对磨

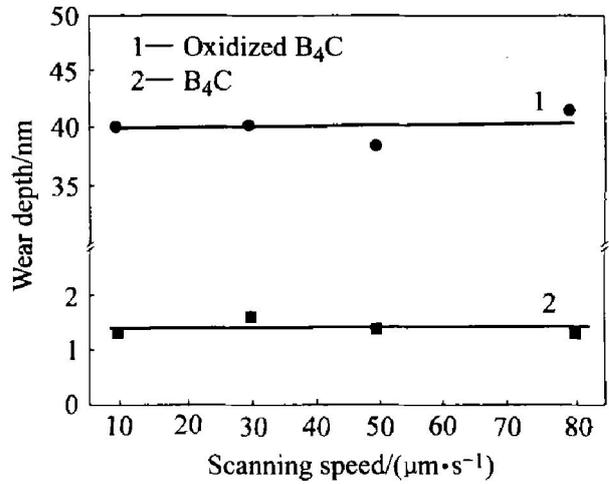


图 6 扫描速度与磨损深度的关系

Fig. 6 Relation between wear depth and scanning speed

损深度没有明显的影响。这可能是因为这两种试样的磨损对探针扫描速度不敏感, 当然扫描速度过大时会造成扰动, 使其它实验条件难于控制<sup>[5]</sup>, 故不宜选用过大的扫描速度。

### 3 结论

1) 未经预氧化的碳化硼试样, 耐磨性能很好, 实验条件下的磨损深度仅为几纳米至十几纳米; 而经过预氧化处理的碳化硼试样, 由于表面生成 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/ B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜, 磨损深度远远大于未经氧化的试样, 达几十纳米至 200 nm。两者的磨损深度均随载荷的增加而显著增加。

2) 由于未经氧化的碳化硼试样的结构在纵向上是均匀的, 其磨损深度随磨损次数的增加呈线性增加; 经氧化处理的碳化硼试样的磨损深度随磨损次数的增加呈现两段线性关系, 可推断表层的 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 膜厚度为 120~ 140 nm。这两种试样的磨损量均与扫描速度无明显关系。

### REFERENCES

- [1] Thevenot F A. A review on boron carbide[J]. Key Engineering Materials, 1991, 56/ 57: 59 - 88.
- [2] Schwetz K A, Sigl L S, Greim J, et al. Wear of boron carbide ceramics by abrasive waterjets[J]. Wear, 1995, 181 - 183: 148 - 155.
- [3] Gogotsi G A, Gogotsi Y G, Ostrovoj D Y. Mechanical behavior of hot-pressed boron carbide in various atmospheres[J]. J Mater Sci Lett. 1988, 7: 814 - 816.
- [4] Umeda K, Enomoto Y, Mitsui A, et al. Friction and

- wear of boride ceramics in air and water [ J ]. *Wear*, 1993, 169: 63 - 68.
- [ 5 ] 吴芳, 王零森, 张金生, 等. 碳化硼-碳化硼摩擦副的摩擦磨损特性研究 [ J ]. *摩擦学学报*, 2001, 21(3): 214 - 217.  
WU Fang, WANG Ling-sen, ZHANG Jin-sheng, et al. Friction and wear properties of self-mated hot-pressed boron carbide pair [ J ]. *Tribology*, 2001, 21(3): 214 - 217.
- [ 6 ] 温诗铸. 纳米摩擦学 [ M ]. 北京: 清华大学出版社, 1998. 159 - 165.  
WEN Shi-zhu. *Nano-Tribology* [ M ]. Beijing: Tsinghua University Press, 1998. 159 - 165.
- [ 7 ] WANG Ling-sen, WU Fang, ZHANG Jin-sheng, et al. Tribological behavior of hot-pressed boron carbide with oxidation [ J ]. *Journal of Central South University of Technology (Natural Science)*, 2001, 8(2): 89 - 93.
- [ 8 ] 吴芳, 王零森, 张金生, 等. 热压碳化硼氧化行为及其对摩擦特性的影响 [ J ]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(1): 44 - 47.  
WU Fang, WANG ling-sen, ZHANG Jin-sheng, et al. Oxidation behavior and tribological properties of hot-pressed boron carbide [ J ]. *J of Chinese Ceramic Society*, 2001, 29(1): 44 - 47.
- [ 9 ] Erdemir A, Bindal C, Fenske G R. Formation of ultralow friction surface films on boron carbide [ J ]. *Appl Phys Lett*, 1996, 68(12): 1637 - 1839.
- [ 10 ] Erdemir A, Bindal C, Zuiker C, et al. Tribology of naturally occurring boric acid on boron carbide [ J ]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 86/87: 507 - 510.
- [ 11 ] 马向东. 氧化硼的纳米磨损特性的研究 [ J ]. *摩擦学学报*, 1999, 19(2): 97 - 101.  
MA Xiang-dong. Nanoscale tribological properties of boron oxide [ J ]. *Tribology*, 1999, 19(2): 97 - 101.
- [ 12 ] 马向东. 硼酸的纳米摩擦学研究 [ J ]. *润滑与密封*, 1999, 10(3): 29 - 30.  
MA Xiang-dong. Nanoscale tribological properties of boric acid [ J ]. *Lubrication Engineering*, 1999, 10(3): 29 - 30.
- [ 13 ] Lavrenko V A, Gogotsi Y G. Influence of oxidation on the composition and structure of the surface layer of hot-pressed boron carbide [ J ]. *Oxidation of Metals*, 1988, 29(3/4): 193 - 202.

## Influence of pre-oxidation treatment on nano wear properties of boron carbide ceramic

WANG Ling-sen<sup>1</sup>, WU Fang<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;  
2. Department of Chemistry & Environment Engineering, Wuyi University, Jiangmen 529020, China)

**Abstract:** The wear characteristics of boron carbide without and with pre-oxidation at 1 073 K for 1 h were investigated with point contact microscope (PCM). The results show that boron carbide without pre-oxidation possesses excellent wear resistant capability. On the contrary, the wear depth of oxidized sample is much more deeper than that of without pre-oxidation one. For both samples, with and without pre-oxidation, the wear depth increases remarkably as the normal load rises, and the scanning speed has no notable effect on wear depth. The wear depth of the sample without oxidation increases linearly with scanning cycles, inferring that the sample is uniform longitudinally. The relation between the wear depth and scanning cycles on oxidized sample infers that the thickness of H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> surface film is about 120-140 nm.

**Key words:** boron carbide; nano tribology; wear depth; pre-oxidation

(编辑 袁赛前)