

中图分类号: TQ174
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2020) 04-0195-22
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2020.04.001



氧化铝层状自润滑复合陶瓷的 宏/微观结构设计及性能调控

宋俊杰, 张永胜, 樊恒中, 苏云峰, 胡丽天

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

摘要: 自润滑复合陶瓷是极端环境服役运动部件的最佳候选材料之一, 其中仿生层状结构自润滑复合陶瓷由于具有优异的综合性能而倍受人们的青睐。基于宏/微观结构设计是实现其结构/润滑功能一体化和可靠性提升的关键。本文结合作者所在课题组的相关工作, 综述了层状结构几何参数和界面微结构、参数与组分对氧化铝层状自润滑复合陶瓷力学性能、摩擦学性能和服役可靠性的影响规律及作用机制, 并提出了层状自润滑复合陶瓷的结构与界面优化设计准则, 以期指导自润滑复合陶瓷性能提升和推动其在高技术装备中的应用。

关键词: 自润滑复合陶瓷; 仿生层状结构; 结构参数; 界面微结构; 可靠性

Optimization Design of Macro/micro Structures and Properties of Alumina Laminated Self-lubricated Composite Ceramic

SONG Jun-Jie, ZHANG Yong-Sheng, FAN Heng-Zhong, SU Yun-Feng, HU Li-Tian
State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China

Abstracts: Self-lubricated composite ceramics are potential candidates for the application of wear-resistance components in extreme environments. Bionic laminated self-lubricated composites are highly attractive materials because of their excellent overall performance. Optimization designs of macro/micro structures of them are key paths to achieve the integration of structure-lubricating function and improvement of reliability. In this overview, the influence rule and mechanisms of structural parameters of layered structures and morphology, geometric parameters and compositions of interfaces on the mechanical and tribological properties of alumina laminated composites were reviewed based our previous researches. These have guiding significance for the performance

收稿日期: 2020-03-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51775534); 中国科学院人才计划专项 (“青年创新促进会”优秀会员)。

第一作者: 宋俊杰 (1988 -), 男, 山西介休人, 助理研究员。E-mail: songjunjie@licp.cas.cn。

通讯作者: 张永胜 (1977 -), 男, 甘肃通渭人, 研究员。E-mail: zhysh@licp.cas.cn。

improvement of the self-lubricating ceramic composites and promoting its application in high-tech equipment.

Key words: Self-lubricated composite ceramics; Bionic layered structure; Structural parameters; Interfacial micro-structures; Reliability

自润滑复合陶瓷材料具有硬度大、强度高、耐磨损、耐高温性好、抗氧化和抗腐蚀等优异性能, 作为耐磨运动部件在极端苛刻服役环境 (如高载、高速、高温、高/低温交变、强腐蚀等) 中有着广泛的应用前景^[1-4]。然而, 由于陶瓷材料的本征脆性以及由摩擦学设计所带来的材料力学性能下降, 显著降低了其应用可靠性和抗裂纹破坏能力, 限制了其在摩擦学领域更为广泛的应用^[5]。因此, 设计并制备具有高韧性、高可靠的自润滑复合陶瓷材料已成为当前结构陶瓷研究的一个重要发展方向。

通过仿照自然界贝壳珍珠层宏/微观结构而设计、制备的仿生结构陶瓷, 利用其独特的层状结构可使陶瓷材料克服均相结构时的脆性, 并在保持高强度、抗氧化、耐腐蚀的同时, 大幅度提高材料的韧性和可靠性^[6]。这种以强/弱层交替堆叠而成的层状复合材料在外力作用下, 当裂纹穿过基体层到达弱界面层时, 裂纹尖端失去约束, 沿着平行于界面的方向偏转而被钝化, 消耗大量的断裂能。随着外加载荷的继续增大, 裂纹由弱界面再次转向基体层扩展, 如此反复, 直至材料完全破坏, 呈现出“非灾难性”断裂特征。1990年 Clegg 等人^[7]首次以 SiC 为强层、石墨为弱层制备了 SiC 基仿生层状复合材料, 其断裂韧性和断裂功分别可达 $15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $4625 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 比块体 SiC 陶瓷提高了数十倍。随后, 对层状结构陶瓷材料的研究受到了科研人员的广泛关注^[8-19]。

近年来, 受仿贝壳结构陶瓷材料研究的启发, 张永胜等人^[20-22]将层状结构设计理念应用到自润滑复合陶瓷材料设计当中, 成功制备了兼具优异力学性能和摩擦学性能的层状自润滑结构陶瓷。设计制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料展现出了优异的力学性能和高温自润滑性能^[21], 其断裂韧性高达 $9.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 抗弯强度与块体 Al_2O_3 陶瓷相当; 并且, 在 800°C 下与 Al_2O_3 陶瓷栓对摩时摩擦系数可降低至 0.34, 与块体 Al_2O_3 陶瓷/ Al_2O_3 陶瓷栓摩擦副相比降低了近 60%。由此可见, 将这种仿生层状结构设计理念应用到陶瓷材料的结构和摩擦学设计当中, 可以解决常规陶瓷润滑材料中力学和摩擦学性能之间的矛盾, 从而实现自润滑复合陶瓷材料的力学性能和润滑功能的一体化。

对于仿生层状结构陶瓷材料, 其结构参数和界面特性对材料性能具有显著影响^[6,10,14,17]。材料的层状结构几何参数主要包括层数、层厚以及层厚比等^[6,17]。这种独特的层状结构使其具有较大的设计灵活性, 通过对层状材料的结构参数进行调控可以实现材料性能的优化。黄奇良等人^[17]研究了结构参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 层状复合材料力学性能的影响。研究表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 层状复合材料的力学性能不仅取决于陶瓷层和金属层的厚度, 还取决于陶瓷/金属层厚比。随着层厚比的增大, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{W}$ 层状复合材料的抗弯强度增大, 而断裂韧性呈减小趋势。为了获得最大的增韧效果, 强层和弱层的厚度以及二者的厚度比必须保持适中。此外, 在苛刻环境下, 弱界面结合型层状复合材料在层间界面易出现微观裂纹, 裂纹逐渐扩展并导致界面失稳甚至界面分裂, 影响材料实际应用的可靠性^[16]。通过构筑界面微结构、引入界面过渡层和调控弱层成分可有效改善层状材料的界面特性, 进而实现材料的可靠性提升。

鉴于此, 本文结合作者所在课题组的相关工作^[20-39], 详细介绍了层状自润滑复合陶瓷的研究进展, 阐述了层状结构几何参数和界面微结构、参数与组分对氧化铝层状自润滑复合陶瓷力学性能、摩擦学性能和服役可靠性的影响规律及作用机制, 确定了影响材料性能的关键因素, 提出了层状自润滑复合陶瓷的结构与界面优化设计准则, 并指出了目前研究存在的问题及发展趋势, 以期推动层状自润滑复合陶瓷在高技术装备中的应用。

1 层状自润滑复合陶瓷的设计与制备

1.1 层状自润滑复合陶瓷结构设计及制备^[25,36]

层状自润滑陶瓷材料结构设计指的是对层状材料几何结构参数的优化设计。层状材料的结构参数主要有基体层厚度、界面层厚度、层数、基体层/界面层的厚度比等。图1所示为材料结构设计示意图。

层状陶瓷材料的陶瓷基体层 (A 层) 对材料性能具有较大影响。基体片层的层厚决定了裂纹扩展遇到界面前的长度。通常, 基体层的层厚较大时, 材料韧性较低。较小的基体层厚度不仅可使材料实现较大幅度的弯曲, 同时还可以将裂纹在材料厚度方向分成较多的小段, 对材料断裂功的提高非常有利。但是, 基体层厚度过薄时, 受到制备工艺的限制, 层片的层厚和均匀性无法得到精确控制, 在界面处容易引入更多的缺陷^[40,41]。

层状陶瓷材料的界面层通常为润滑相层 (B 层), 主要起到分割陶瓷基体片层和提供润滑效果的作用。一般来说, 界面层厚度在一定小范围内波动时, 对层状陶瓷断裂韧性和断裂功影响不大。但是, 过大或过小的界面层厚度均对材料的韧性不利。界面层厚度过大时, 层片间会产生较大的残余应力而导致层间界面产生裂纹, 产生不利作用。界面层厚度过小时, 界面层可能起不到分割基层作用, 同样对材料性能不利。

此外, 层状陶瓷的层数和基体层/界面层的厚度比也是结构设计时应该考虑的重要因素。一般情况下, 界面层的层数越多, 层状材料的断裂功越大, 但过多的弱界面层会显著降低材料的承载能力; 在层状材料总厚度和层数一定时, 基体层/界面层的厚度比太大不利于层状材料的韧性, 太小又不利于材料的强度^[42]。

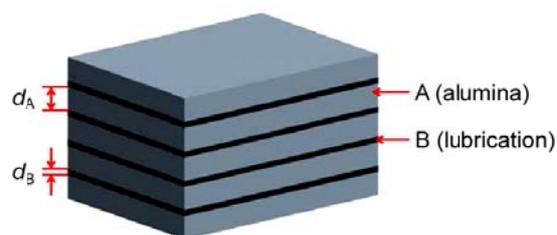


图1 氧化铝层状自润滑复合材料的结构示意图
Figure 1 Schematic diagram of alumina laminated self-lubricated composites

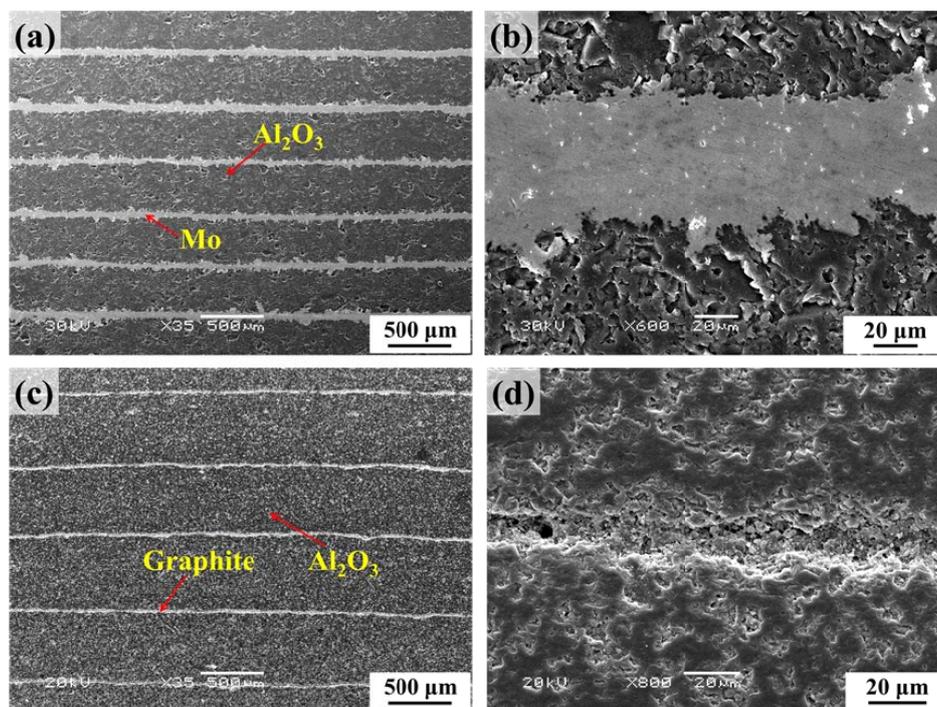


图2 氧化铝层状自润滑复合材料的显微照片^[32]
Figure 2 SEM photographs of laminated self-lubricated composites

层状结构陶瓷复合材料可以通过将陶瓷基片和界面层相互交替叠层成型后经一定工艺烧结进行制备。烧结致密的氧化铝层状自润滑复合陶瓷 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$) 显微形貌如图 2 所示, 其制备工艺中关键的两个环节就是素坯成型和烧结。其中, 素坯成型工艺是形成层状结构的关键, 素坯的密度和素坯中显微组织的均匀与否对陶瓷复合材料在烧结过程中的致密化有极大的影响。素坯成型分为陶瓷基体片层的成型和界面层的形成两个过程。

目前, 层状陶瓷中基体层常采用的成型工艺有轧膜成型、干压成型^[22]、流延成型^[9,15]、注浆成型、电泳沉积^[43]、离心沉积^[44]以及冷冻铸造法^[39]等。本文中层状材料的基体层均采用干压法成型。干压成型工艺是将具有一定质量的陶瓷粉料在特定模具中铺平、干压得到预定结构参数的基体层。该工艺可获得层厚可控、厚度均匀的片层, 并且在制备过程中不像流延成型法等需要引入有机物, 可避免其他物质的影响和缺陷的生成, 制备的陶瓷基体片层显微结构致密 (图 2)。

界面层厚度一般要远小于基体层的厚度, 一般不采用基体片层成型方法, 通常使用的方法有^[6]:

(i) 流延法: 将界面层材料与有机塑化剂按适当配比混合制成具有一定粘度的料浆, 通过流延成型法将其连续均匀地涂敷于基体层上, 通过调节刮刀与基带之间的间隙可以控制界面层厚度;

(ii) 喷涂法和浸涂法: 先将界面层材料分散于水或有机溶剂中, 制成均匀稳定的悬浊液, 然后将其喷涂或浸渍到基体素坯薄片上, 通过喷涂次数或浸渍次数来控制界面层的厚度;

(iii) 干压法: 将界面层粉料置于基体层表面, 在模具中铺平干压得到具有一定厚度的界面层, 但该方法适于制备厚度大于 $40\ \mu\text{m}$ 的界面层。本文中的层状材料的弱界面层根据不同厚度要求而采用喷涂法或干压法制得, 制得的界面层平直、均匀且无层间开裂 (图 2)。

1.2 层状自润滑复合陶瓷的界面设计与制备^[37]

对于弱界面结合型层状复合材料而言, 界面稳定性是影响层状复合材料构件使用安全可靠的关键因素。当材料在高温、高速、腐蚀、震动、振动等环境下服役时, 复杂的载荷、苛刻的环境容易导致层状材料界面疲劳, 随着材料界面的疲劳, 层间界面会出现微观裂纹, 裂纹逐渐扩展并导致界面结构失稳甚至界面分裂, 丧失分割基层的能力, 这对其使用的安全性有重要影响。目前, 改善层状复合材料界面性质的方法主要有构筑界面微结构、引入界面过渡层和界面层组分调控这 3 种, 图 3 为结构示意图。

在层状材料界面上引入自锁、桥连、微尺度波纹型等界面微结构可以显著提高层间结合强度和滑移阻力, 提高层状复合材料的使用可靠性^[16,45-49]。本课题组在前期研究中设计了互锁锯齿型、微波纹型和矿物桥三种界面微结构, 材料的素坯界面微结构及烧结样显微结构如图 4 所示。材料的界

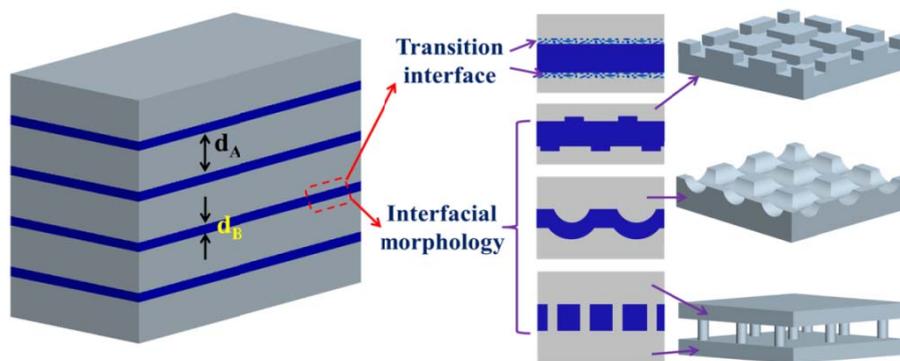


图 3 层状自润滑复合陶瓷的界面设计示意图

Figure 3 Schematic diagram of interface design of alumina laminated self-lubricated composites

面微结构采用激光刻蚀法或复制精细模板法制得，制得的界面微结构精细且规整。此外，在层状复合材料中引入界面过渡层或对其弱界面层组分进行调控可有效改善材料的界面性能。在层状复合材料中引入界面过渡层可以显著提高材料层间的界面结合力，并缓解层间的残余应力，防止层裂的发生；将陶瓷基体相引入到弱界面层中不仅可以提高层间界面的结合力，而且可以显著提高弱层的力学性能和抗裂纹扩展阻力，进而提高材料的综合性能^[4]。本文中材料的界面过渡层和改性界面层均采用干压法制得，烧结后材料的界面显微形貌如图 5 所示。材料中的界面过渡层清晰可见，改性界面层的致密性明显提高。在此基础上，将界面微结构的互锁、桥连增韧机制与界面过渡层缓减层间应力的作用相结合 (图 5)，可以进一步改善材料的力学性能，使材料具有更高的服役可靠性。

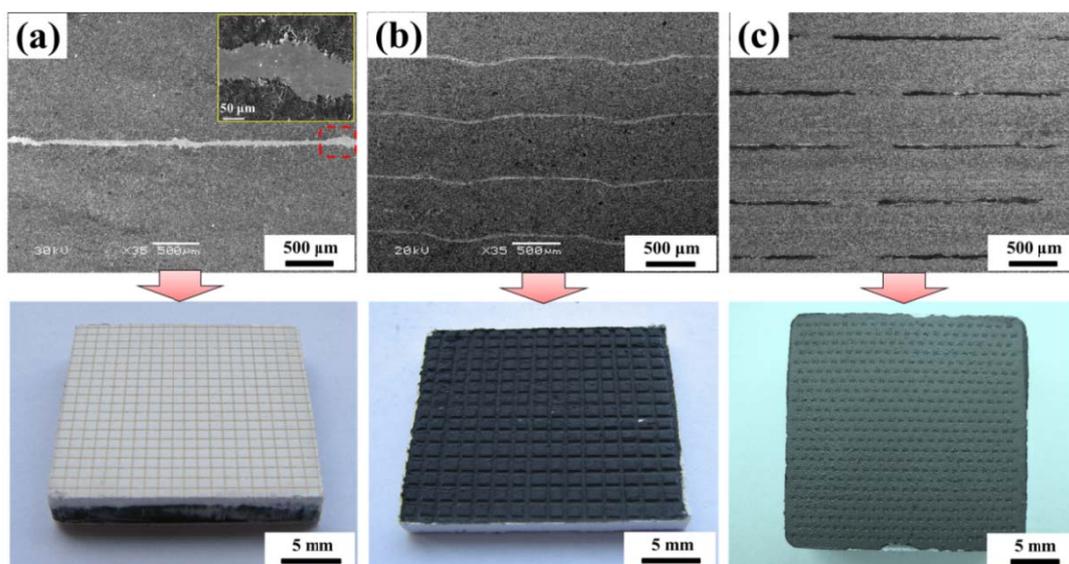


图 4 具有 (a) 锁锯齿型、(a) 微波纹型和 (c) 矿物桥型界面微结构的层状复合材料
Figure 4 The interfacial and profile microstructures of the laminated composites with (a) sawtooth-like interface, (b) orthogonally microcorrugated interface and (c) mineral bridge

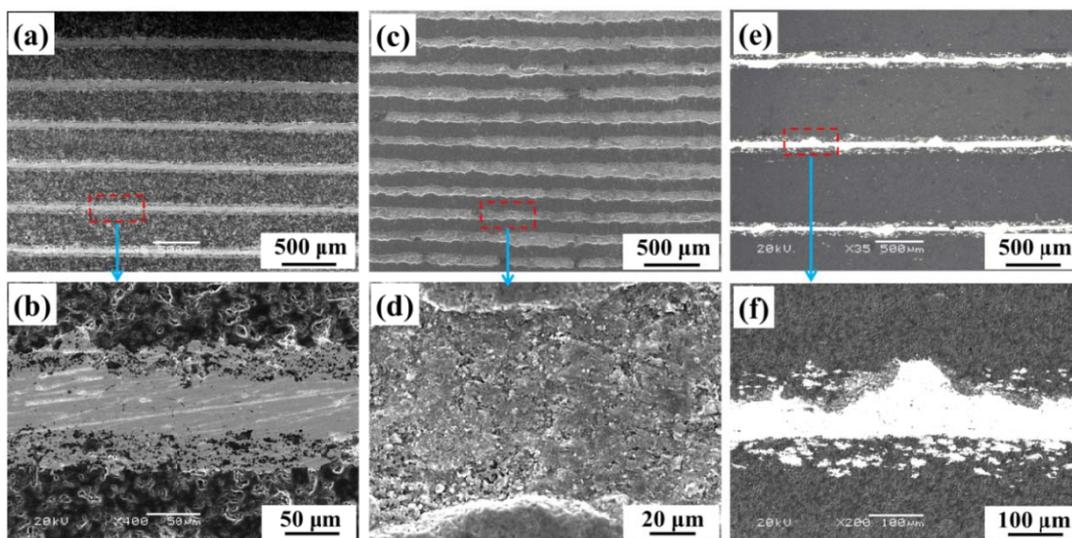


图 5 具有 (a,b) 界面过渡层、(c,d) 改性界面层和 (e,f) 复合结构界面层的层状自润滑复合材料界面显微结构照片

Figure 5 SEM photographs of laminated self-lubricated composites with (a and b) transition interface, (c and d) modified interface and (e and f) compounded interface

2 结构参数对氧化铝层状复合材料力学性能的影响^[26,27,37]

对于弱界面结合型层状复合材料, 其结构参数对力学性能有较大的影响。而层状材料独特的结构使其有着较大的设计灵活性, 可以通过对层状结构的参数进行优化以实现材料性能的优化。结构参数主要包括层数、层厚和层厚比。为了进一步深入挖掘影响材料力学性能的影响因素, 本课题组采用铺层-热压法制备了一系列具有不同结构参数的 Al₂O₃/Mo 和 Al₂O₃/Graphite 层状复合陶瓷, 并考察了材料的力学性能及断裂行为。

图 6 给出了块体 Al₂O₃ 陶瓷和具有不同结构参数的 Al₂O₃/Mo 和 Al₂O₃/Graphite 层状复合材料的断裂韧性及断裂功。Al₂O₃/Mo 和 Al₂O₃/Graphite 层状复合材料均展现出了比块体 Al₂O₃ 陶瓷更加优异的力学性能。当 Mo 层的层数为 14 层时, Al₂O₃/Mo 层状复合材料的断裂韧性和断裂功可分别达到 6.6 MPa·m^{1/2} 和 8757 J·m⁻², 分别为块体 Al₂O₃ 陶瓷的 1.7 倍和 58.3 倍; 当石墨层层数为 5 层、层厚为 30 μm 时, Al₂O₃/Graphite 层状复合材料展现出了出色的综合力学性能, 材料的断裂韧性和断裂功分别可达到 7.6 MPa·m^{1/2} 和 572 J·m⁻², 分别为块体 Al₂O₃ 陶瓷的 1.6 倍和 5.5 倍。这主要是因为弱界面层可以在预裂纹与完整 Al₂O₃ 层之间起到一个几何屏障的作用^[51], 即弱界面层可以在一定程度上保护 Al₂O₃ 不受裂纹的破坏。在裂纹扩展中, 裂纹尖端先在弱界面处由三向应力转为二向应力, 并沿着界面扩展一段距离, 随着外载力的持续增加, 裂纹再从弱界面层转向 Al₂O₃ 层。因此, 要使裂纹再次沿垂直于层方向传播就需提供更大的载荷, 并且裂纹尖端前 Al₂O₃ 层越完整、厚度越大则越需更高的外加载荷才能使材料发生破坏。因此, 裂纹尖端前完整 Al₂O₃ 层的厚度越大, 弱界面层数越多, 越有利于材料韧性的提高。

但是, 在材料总厚度和弱界面层厚度一定时, 设计的层状材料不可能同时具有大的裂纹尖端前完整 Al₂O₃ 层厚度和多的弱界面层层数。通常, 弱界面层的有效层数越多, 预裂纹尖端前有效完整 Al₂O₃ 层的总厚度 (d_A) 就越小。反之, 弱界面层层数较少时, 裂纹尖端前则具有较厚的完整 Al₂O₃ 层 (图 7)。以韧性极低的石墨相为弱界面层, 其层数较少时, Al₂O₃/Graphite 层状复合材料具有较大的断裂韧性。虽然石墨层数的增多不利于材料韧性的提高, 但是石墨层数较多时却有利于裂纹偏折、层片拔出、层间桥接等断裂能耗散机制的增加。因此, 裂纹尖端前有效完整 Al₂O₃ 层的总厚度一定时, 石墨层数越多, 越有利于材料断裂功的提高。然而, 以具有优异塑性、较高承载能力的金属钼为弱界面层时, 有效 Mo 层层数越多, 材料的断裂韧性和断裂功越大。总之, 弱界面层材料的本征性能及其有效层数和预裂纹尖端前有效完整 Al₂O₃ 层的总厚度共同决定着层状材料的力学性能。

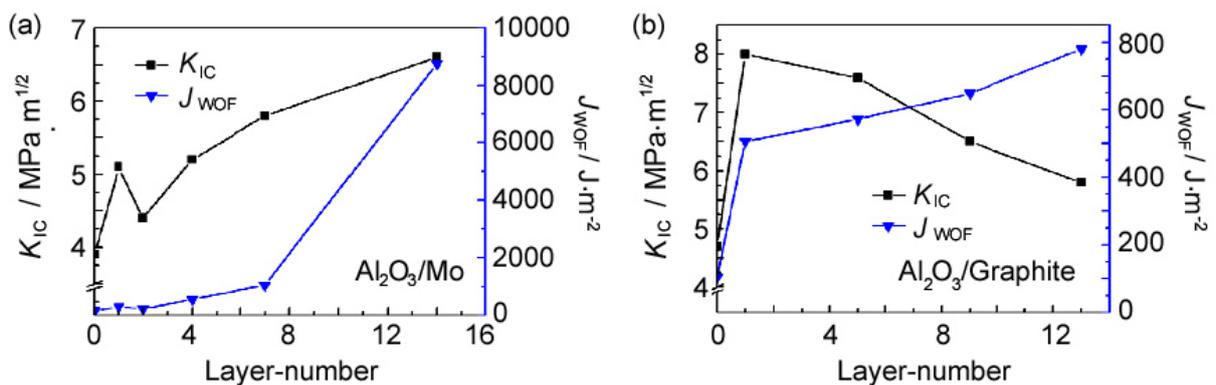


图 6 具有不同结构参数的 Al₂O₃/Mo 和 Al₂O₃/Graphite 层状复合材料断裂韧性及断裂功^[33]
 Figure 6 Mechanical properties of the laminated composites with different structural parameters^[33]

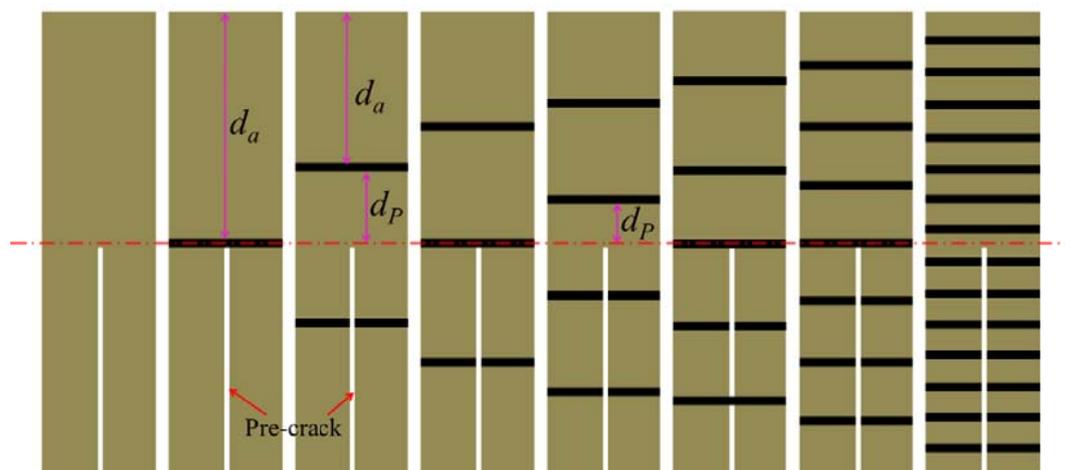
图 7 具有预裂纹的单层 Al_2O_3 和氧化铝层状复合材料的示意图^[33]

Figure 7 The schematic diagram of precracked monolithic Al_2O_3 ceramic and laminated composites with different layer-numbers different thickness of graphite layer^[33]

表 1 具有不同石墨层厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料力学性能Table 1 Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ composites with different thickness of graphite layer

Sample	Layer-number		Layer-thickness / μm		Mechanical properties		
	Al_2O_3	Graphite	Al_2O_3	Graphite	$K_{\text{IC}} / \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	$\gamma_{\text{WOF}} / \text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	σ / MPa
A	6	5	516.9	15	6.0 ± 0.1	684 ± 82	132 ± 9
B	6	5	516.9	30	7.6 ± 0.3	572 ± 36	148 ± 11
C	6	5	516.9	45	6.4 ± 0.3	423 ± 58	131 ± 10
D	6	5	516.9	60	4.5 ± 0.2	374 ± 44	158 ± 11

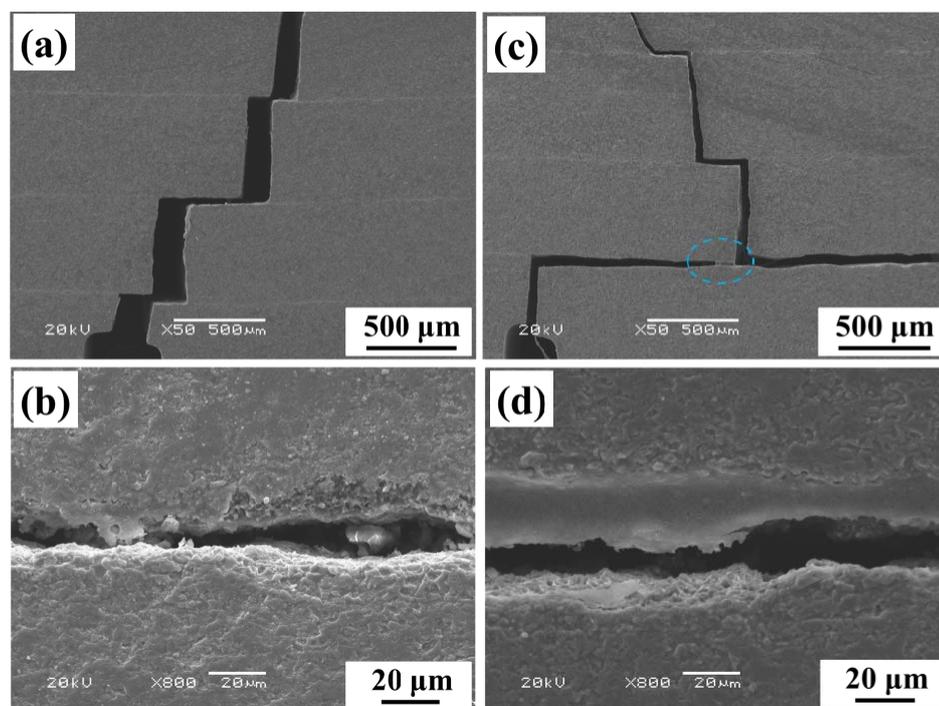
图 8 裂纹在具有不同石墨层厚度 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料中的扩展形貌

Figure 8 The crack-path of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ composites with different thickness of graphite layer

此外, 弱界面层层厚对材料力学性能也有较大影响。表 1 列出了具有不同石墨层厚度的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料力学性能。从表中可以看出, 当材料的总厚度与层数一定时, 随着石墨层层厚的增加, 材料的断裂韧性先增大后逐渐减小, 而断裂功呈不断减小的趋势。石墨层的厚度过大或过小均对材料的力学性能不利。当石墨层过薄时, 在制备过程中很难形成连续而均匀的石墨层, 起不到连续分割基层的作用 [图 8 (a)], 容易致使裂纹从石墨层缺失部分偏转进入 Al_2O_3 层, 造成较短的裂纹偏转路径 [图 8 (b)], 消耗较少的裂纹扩展能, 不利于材料断裂韧性的提高。但是, 石墨层的厚度过大时, 由于 Al_2O_3 层和石墨层之间的热不匹配, 在层间容易产生较大的残余应力而导致层间开裂 [图 8 (c)]。并且, 石墨具有优异的自润滑性能, 当石墨层厚度较大时, 在材料断裂过程中基片间的摩擦滑动会转变为石墨间的滑动 [图 8 (d)], 显著降低层间摩擦阻力, 不利于断裂能的消耗。

因此, 在设计制备 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料时应综合考虑结构参数对材料性能的作用机制。层状复合材料的新设计准则可以归纳为: 裂纹尖端前 d_p 部分越小, 有效弱界面层层数 (m) 越多, 裂纹尖端前完整 Al_2O_3 层总厚度 (d_a) 越大, 则越有利于层状材料断裂韧性和断裂功的提高。

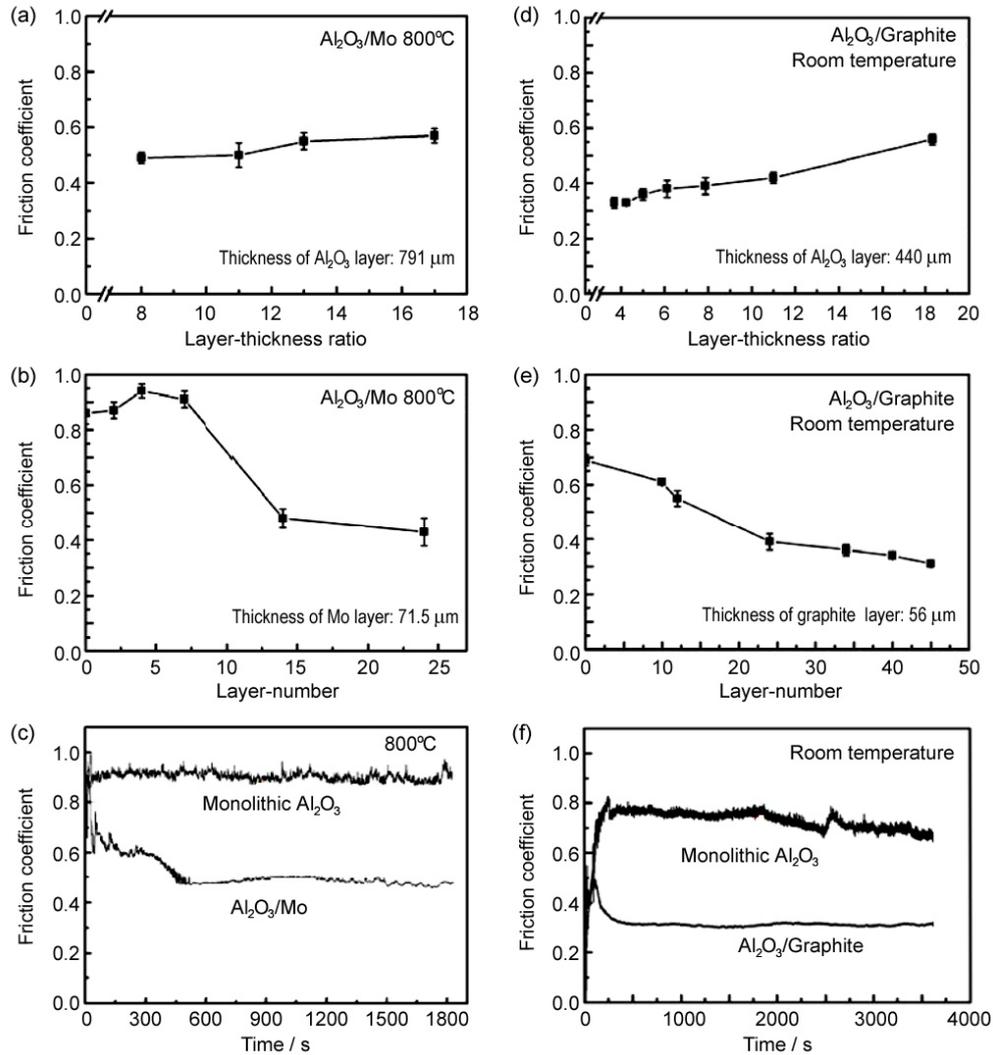


图 9 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料在室温和 800°C 下的摩擦系数^[33]
 Figure 9 Friction coefficient of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{graphite}$ laminated composites at 800°C and room temperature^[33]

3 结构参数对氧化铝层状复合材料摩擦学性能的影响^[24,28,37]

上述结果表明, 基于仿生层状结构设计理念, 对自润滑复合陶瓷材料进行仿生层状结构设计, 可解决常规陶瓷润滑材料中力学性能和摩擦学性能间的矛盾, 实现陶瓷润滑复合材料的结构/润滑功能一体化。并且, 通过结构参数 (层厚、层数、层厚比) 的优化, 可进一步改善层状材料的断裂能耗散机制, 从而使材料力学性能最佳化。此外, 结构参数对层状自润滑结构陶瓷材料的摩擦学性能也有较大影响。本节讨论结构参数对 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 两种层状复合材料摩擦学性能的影响规律, 建立层状自润滑复合材料减摩抗磨模型, 确定影响层状材料摩擦磨损性能的因素, 并提出材料的优化设计准则。

图9给出了具有不同弱界面层层数和层厚比 (d_A/d_B) 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料在室温和 800°C 下的摩擦系数。可以看出, 层状复合材料均表现出比单层 Al_2O_3 陶瓷更加优异的摩擦学性能。优化后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料在温度为 800°C 、载荷为 70 N、滑动频率为 10 Hz 的条件下与 Al_2O_3 栓对摩时的摩擦系数可以低至 0.43。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料在载荷为 35 N、频率为 5 Hz 的室温干摩擦条件下与 Al_2O_3 球对摩时的摩擦系数可低至 0.31。此外, 从材料的摩擦系数曲线也可以看出, 单层 Al_2O_3 陶瓷的摩擦系数曲线波动很大, 而层状自润滑复合陶瓷的摩擦系数曲线相对平稳。这主要归功于在摩擦过程中层状材料中的润滑相或反应生成物容易被拖敷到摩擦表面形成润滑膜和转移膜, 进而减小摩擦副间的摩擦阻力。

对于 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料而言, 暴露于大气环境中的金属钼在 800°C 下会与空气中的氧气发生反应而生成钼的氧化物 (图10)。反应生成物 MoO_3 具有相对较低的硬度和剪切强度, 在摩擦滑动过程中容易被拖敷至材料表面形成具有塑性流变特性的摩擦膜, 并转移至对偶表面形成转移润滑膜。这使得摩擦运动转变为润滑膜和转移膜之间的摩擦滑动, 使得材料具有低且平稳的摩擦系数。同样地, 在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料与摩擦对偶 Al_2O_3 球对摩时, 石墨润滑相也容易在材料表面形成具有良好润滑效果的润滑膜, 并转移到对偶表面形成转移膜, 进而减小摩擦副间的摩擦阻力, 降低材料的磨损。

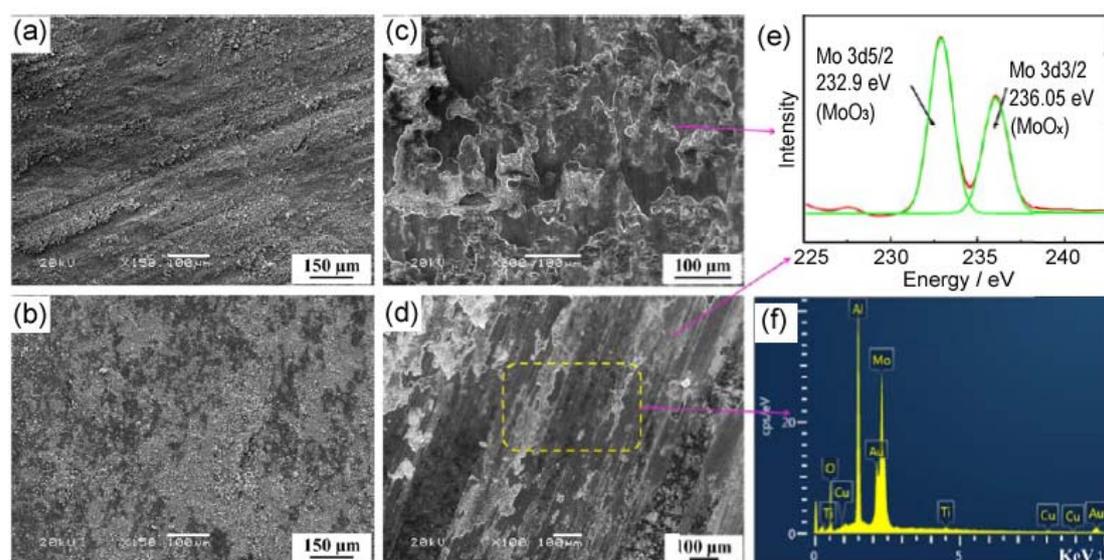


图10 800°C 下摩擦实验后 (a,b) 块体 Al_2O_3 陶瓷、(c~f) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料及其对偶表面的磨损形貌和成分分析^[33]

Figure 10 The worn surfaces of samples and the corresponding friction pairs at 800°C : (a,b) monolithic Al_2O_3 ceramic; (c ~ f) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composite^[33]

同时, 层状自润滑复合材料具有比传统块体自润滑复合陶瓷更加优越的润滑膜生成方式 (图 11)。对于传统块体自润滑复合陶瓷而言, 润滑相均匀分布于陶瓷基体中, 在摩擦过程中, 其摩擦表面的润滑膜主要通过磨损自耗而形成, 具有与复合材料相近的润滑相含量。而以层叠方式呈现的复合材料, 润滑相以更加集中的形式呈现于弱界面层中, 这样润滑相就可以比较容易的从弱界面层拖敷到摩擦表面形成具有更好润滑效果的润滑膜, 进而降低材料的摩擦阻力, 并借助陶瓷片层较高承载能力起到减磨作用 (图 12)。因此, 当材料中的润滑相含量相同时, 具有层状结构的自润滑复合材料具有更低的摩擦系数和磨损率, 换言之, 若要获得相当的润滑效果, 层状材料中则需要相对较少的润滑相。

此外, 材料的结构参数对层状复合材料的摩擦学性能也具有较大的影响。润滑相层的层数越多, 陶瓷层与弱界面层间的层厚比 (d_A/d_B) 越小, 则材料的自润滑效果越好。这主要是由于材料中润滑相的含量直接影响摩擦表面润滑膜和转移膜的形成效果。随着弱界面层层数的增多和层厚比的降低, 材料中润滑相的含量也随之增大, 那么摩擦表面润滑膜和转移膜的形成效果也将变得更好。同时, 在材料的总厚度一定时, 较多的弱界面层层数和较小层厚比会显著缩小相邻润滑层间的间距, 这使得润滑相在摩擦副相对运动过程中更容易被拖敷至材料表面形成连续的润滑膜。对于 Al_2O_3/Mo 层状复合材料, 相对较多的 Mo 层层数和大的 Mo 层厚度有利于主要成分是由金属钼在高温下氧化生成的 MoO_3 润滑膜的形成。高温下产生的 MoO_3 越多, 则越有利于材料摩擦系数的降低。

然而, 弱界面层致密度和承载能力较差的 $Al_2O_3/Graphite$ 层状复合材料却有不同减磨抗磨机制

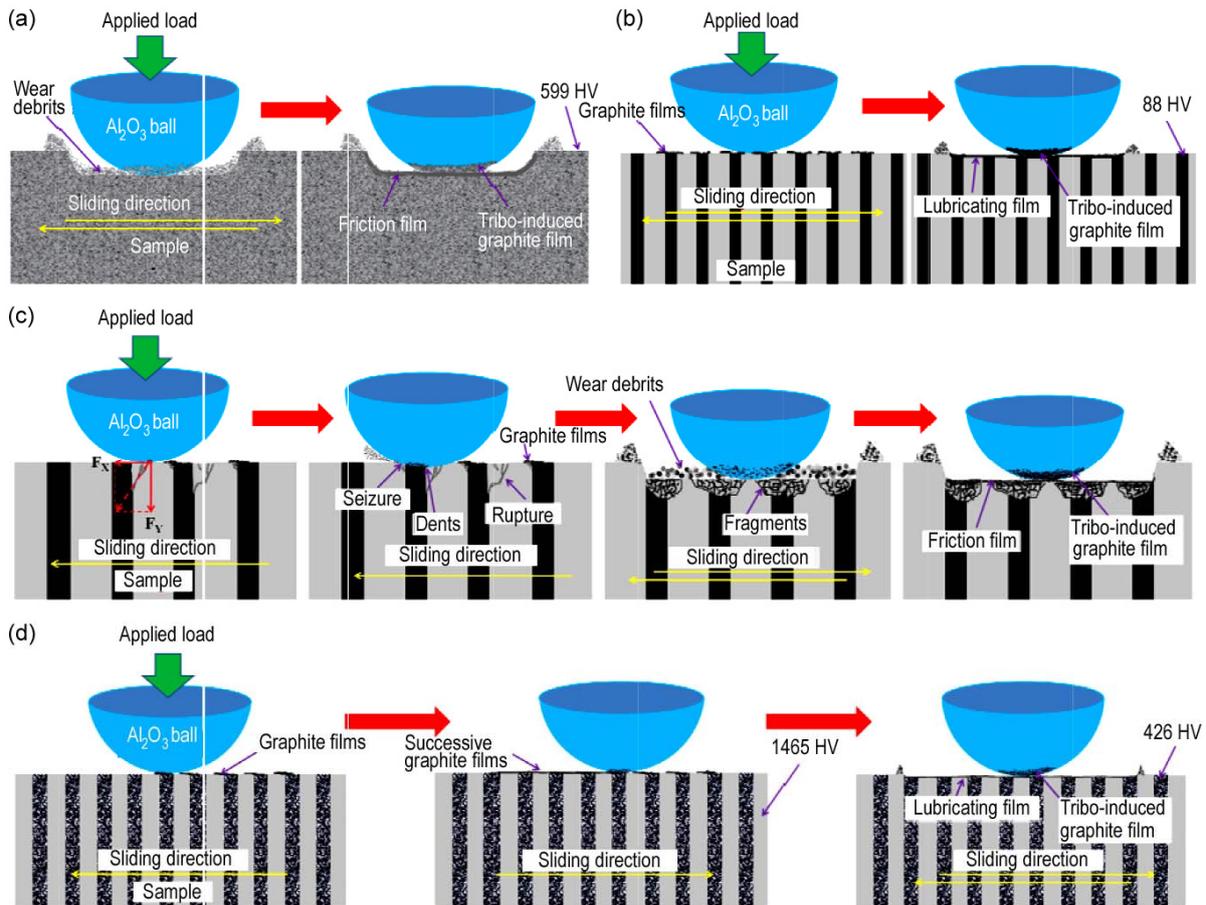


图 11 块体 Al_2O_3 -Graphite 陶瓷和 $Al_2O_3/Graphite$ 层状复合材料摩擦磨损示意图^[27]
 Figure 11 The schematic diagram of the formation process of tribo-films and wear mode^[27]

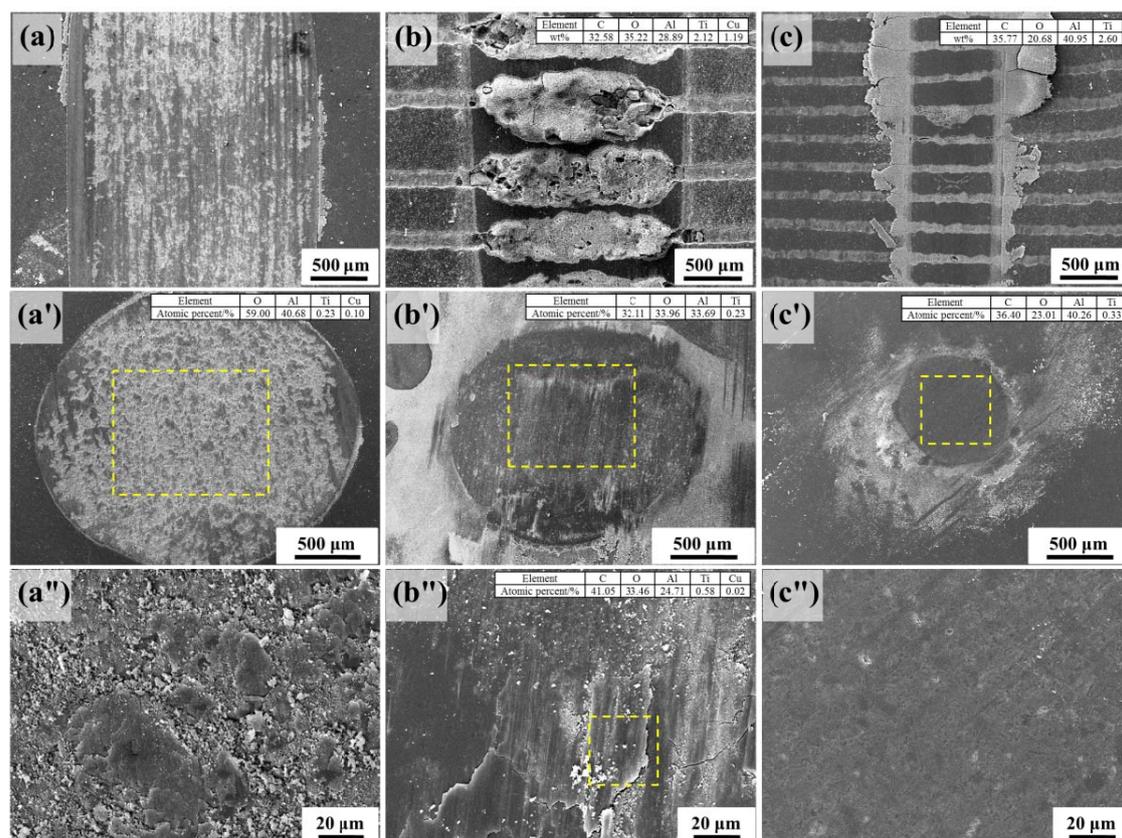


图 12 块体 Al_2O_3 陶瓷、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料及其对偶表面的磨损形貌

Figure 12 SEM images and EDS of the worn surfaces of the monolithic Al_2O_3 ceramic, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ laminated composites and friction pair Al_2O_3 balls

(图 12)。相对较厚的 Al_2O_3 层和石墨层厚度均对材料的抗磨损性能不利。较大的 Al_2O_3 层厚度会显著增大石墨层间的层间距，这使得石墨润滑相在摩擦过程中尤其是在摩擦磨合期很难在材料摩擦表面被快速拖敷形成较为连续的润滑膜，造成较大的摩擦阻力。在外载力和摩擦力的共同作用下，具有较差致密度和较低承载能力的石墨层不能有效防止 Al_2O_3 层边缘的破坏，进而加剧材料的磨损。并且，石墨层厚度越大， Al_2O_3 层边缘的破坏越严重。在摩擦滑动过程中，对偶 Al_2O_3 球容易陷入具有低承载能力的石墨层中而导致 Al_2O_3 球和 Al_2O_3 层之间发生卡咬，使 Al_2O_3 球表面的润滑转移膜容易被剥落，进而加重材料的磨损。因此，当材料中石墨润滑相的体积分数一定时， Al_2O_3 层和石墨层厚度越小，石墨层间的间距则越小，这便越有利于连续润滑膜和转移膜的形成，进而降低摩擦副间摩擦阻力和磨损率。优化后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料与 Al_2O_3 球对摩时，其摩擦系数和磨损率可低至 0.31 和 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ ，分别比块体 Al_2O_3 陶瓷/ Al_2O_3 球摩擦副降低了 60% 和 1 个数量级。并且，摩擦配副 Al_2O_3 球的磨损率可比块体 Al_2O_3 陶瓷/ Al_2O_3 配副时 Al_2O_3 球的磨损率降低 2 个数量级。

基于以上结果与分析可以归纳出，层状自润滑复合陶瓷具有比传统块体润滑陶瓷更加优越的减摩抗磨机制，可在较低润滑相含量下获得较好的自润滑性能。并且，材料摩擦系数的高低与润滑相体积分数的多少成对应关系。若要获得较好的润滑效果，则润滑相在陶瓷基体中的体积含量需大于一定的值。润滑相的性质不同，所需的含量也不同。金属钼在 Al_2O_3 陶瓷基体中的体积含量需大于 5%，石墨润滑相在 Al_2O_3 陶瓷基体中的体积含量需大于 11%。当材料中润滑相的体积分数一定时，相对较小的陶瓷层和弱界面层厚度有助于材料减摩抗磨性能的提升。

4 润滑相组成对氧化铝层状复合材料宽温域摩擦学行为的影响^[29,37]

基于仿生层状设计理念, 对自润滑复合陶瓷材料进行层状结构设计, 可实现陶瓷材料力学性能和摩擦学性能的统一。所制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料均展现出了优异的力学性能和自润滑性能。相对于传统的块体自润滑陶瓷, 层状复合材料具有更高的断裂韧性和更加优越的润滑膜与转移膜形成机制。但是, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料是通过金属 Mo 氧化反应生成具有低剪切强度的 MoO_3 来实现润滑的^[24], 所以该材料适用于高温环境。而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状自润滑复合材料受到石墨润滑相使用温度范围的限制, 使其不能够满足高温下的应用要求。随着我国现代工业和高技术的飞速发展, 机械运动部件的使用温度范围变得更为宽广, 在较窄温度范围内具有自润滑效果的润滑陶瓷已不能满足发展的需求。

采用固体润滑剂复配的方式, 将 2 种或 2 种以上润滑剂进行复合, 利用其协同作用可实现陶瓷材料的宽温域自润滑^[51,54]。通常, 像一些层状固体润滑剂如石墨、 MoS_2 和 hBN 等常用来实现低于 400°C 的润滑; 而像硫化物、氟化物、氧化物和钼酸盐类等则常用来实现较高温度的润滑。本课题组将 BaSO_4 引入到 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料弱界面层中制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-BaSO}_4$ 层状自润滑材料, 并在此研究基础上发展制备了含原位生成 BaMoO_4 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2\text{-BaSO}_4$ 层状自润滑材料。探讨了陶瓷材料中不同润滑剂在室温至 800°C 下的协同润滑作用及机理。

图 13 和图 14 分别给出了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-BaSO}_4$ 层状复合材料和含原位生成 BaMoO_4 的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2\text{-BaSO}_4$ 层状复合材料的显微形貌、XRD 图谱和元素分布图。可以看出, 所制备的材料层状结构清晰, 没有明显的裂纹和孔洞, 并且所有的材料具有相同的 Al_2O_3 层厚度, 均为 $215\ \mu\text{m}$ 左右。另外, 从材料的化学组成和元素分布图可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-BaSO}_4$ 层状自润滑材料中的弱界面层没有出现化学组分的变化, 而 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2\text{-BaSO}_4$ 层状自润滑材料中的部分 BaSO_4 在 SPS 烧结过程中与 MoS_2 发生反应生成了 BaMoO_4 。具有较低熔点的反应生成物 BaMoO_4 在烧结过程中发生了扩

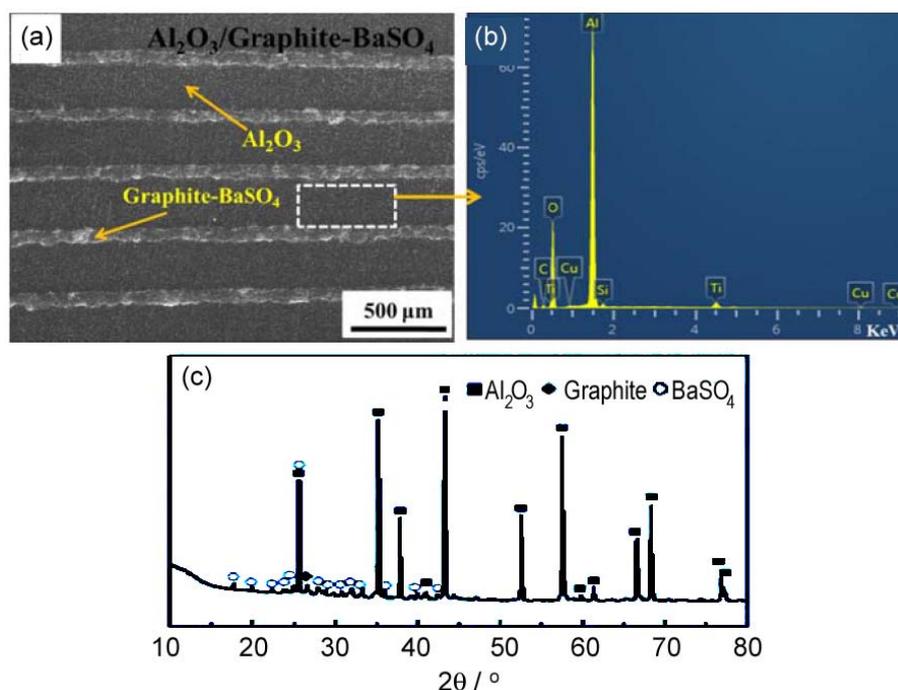


图 13 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-BaSO}_4$ 层状复合材料的 (a) 显微形貌、(b) 元素分布图和 (c) XRD 图谱^[29]
Figure 13 (a) Microstructures, (b) distribution of elements and (c) XRD pattern of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-BaSO}_4$ ^[29]

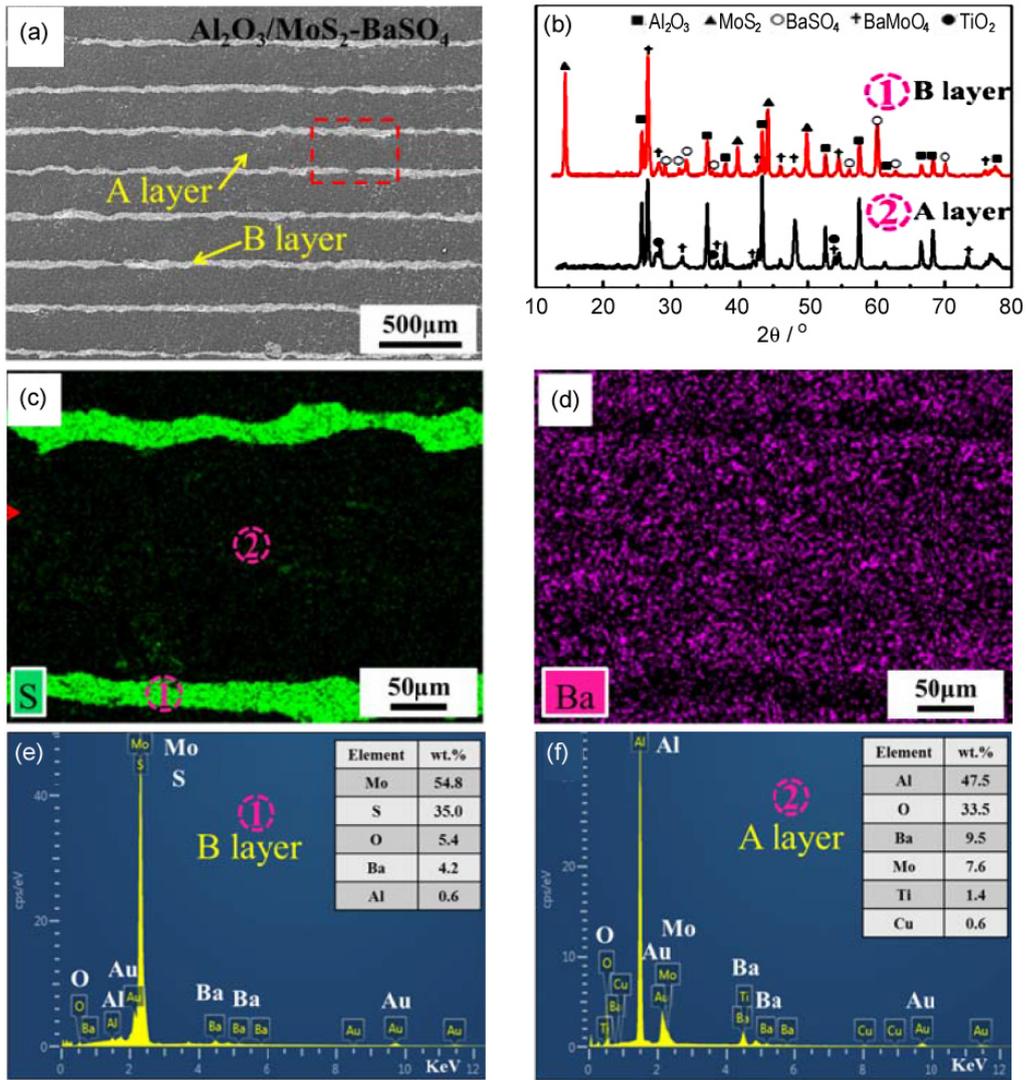


图 14 含原位生成 BaMoO₄ 的 Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ 层状复合材料的

(a) 显微形貌、(b) XRD 图谱及 (c~f) 元素分布图^[29]

Figure 14 (a) Microstructures, (b) XRD pattern and (c~f) distribution of elements of Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ laminated composites doped with BaMoO₄^[29]

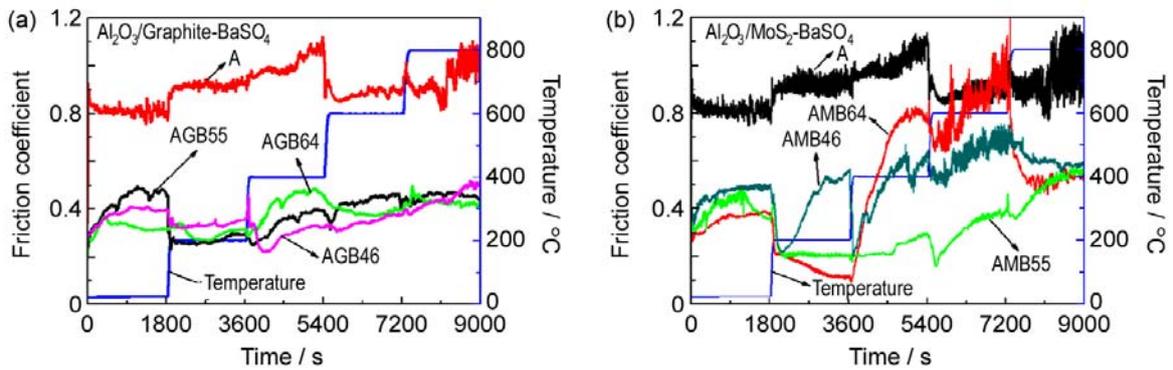


图 15 块体 Al₂O₃ 陶瓷、Al₂O₃/Graphite-BaSO₄ 和 Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ 层状自润滑材料在室温至 800°C 连续升温过程中的摩擦系数曲线^[29,37]

Figure 15 Friction coefficient curves of monolithic Al₂O₃ ceramic, Al₂O₃/Graphite-BaSO₄ and Al₂O₃/MoS₂-BaSO₄ laminated composites at elevated temperatures^[29,37]

散, 经扩散后均匀分布在样品中。在摩擦起始阶段, 层状复合材料中均匀分布的 $BaMoO_4$ 润滑相可显著降低 Al_2O_3 层和对偶 Al_2O_3 栓间的摩擦阻力, 进而避免材料摩擦表面的严重磨损, 减少磨屑的生成。

图 15 为块体 Al_2O_3 陶瓷、 $Al_2O_3/Graphite-BaSO_4$ 和 Al_2O_3/MoS_2-BaSO_4 层状自润滑材料在室温至 $800^\circ C$ 连续升温过程中的摩擦系数曲线。 $Al_2O_3/Graphite-BaSO_4$ 和 Al_2O_3/MoS_2-BaSO_4 层状自润滑陶瓷均展现出比块体 Al_2O_3 陶瓷更加优异的宽温域自润滑性能。在整个升温过程中, $Al_2O_3/Graphite-BaSO_4$ 层状复合材料与 Al_2O_3 陶瓷栓对摩时的摩擦系数可保持在 $0.28 \sim 0.48$ 之间, Al_2O_3/MoS_2-BaSO_4 层状自润滑材料与 Al_2O_3 陶瓷栓对摩时的摩擦系数可低至 $0.20 \sim 0.48$, 比块体 Al_2O_3 陶瓷/ Al_2O_3 陶瓷栓摩擦副的摩擦系数降低了 65% 以上, Al_2O_3 陶瓷的摩擦系数高达 $0.80 \sim 1.10$ 。

综合材料的摩擦实验结果与机理模型分析 (图 16) 可知, 不同的润滑相种类和含量将显著改变润滑膜和转移膜在摩擦副表面的形成方式, 进而对材料的摩擦磨损性能起到不同的作用。将 $BaSO_4$ 引入到 $Al_2O_3/Graphite$ 层状复合材料的石墨层中, 利用石墨润滑相和 $BaSO_4$ 的协同润滑作用, 可实现氧化铝陶瓷的宽温域自润滑。石墨润滑相可在室温至 $400^\circ C$ 以下为材料提供有效润滑。温度高于 $400^\circ C$ 时, $BaSO_4$ 逐渐软化, 剪切强度变低, 易于被拖敷到摩擦表面而降低摩擦副间的摩擦阻力。以 MoS_2 替代 $Al_2O_3/Graphite-BaSO_4$ 层状自润滑材料中的石墨润滑相制得含原位生成 $BaMoO_4$ 的 Al_2O_3/MoS_2-BaSO_4 层状复合材料, 在层状材料中均匀分布的 $BaMoO_4$ 可有效降低摩擦起始阶段 Al_2O_3 层与对偶栓间的摩擦阻力, 进而降低了材料的磨损。并且, MoS_2 、 $BaSO_4$ 和 $BaMoO_4$ 在不同温度段

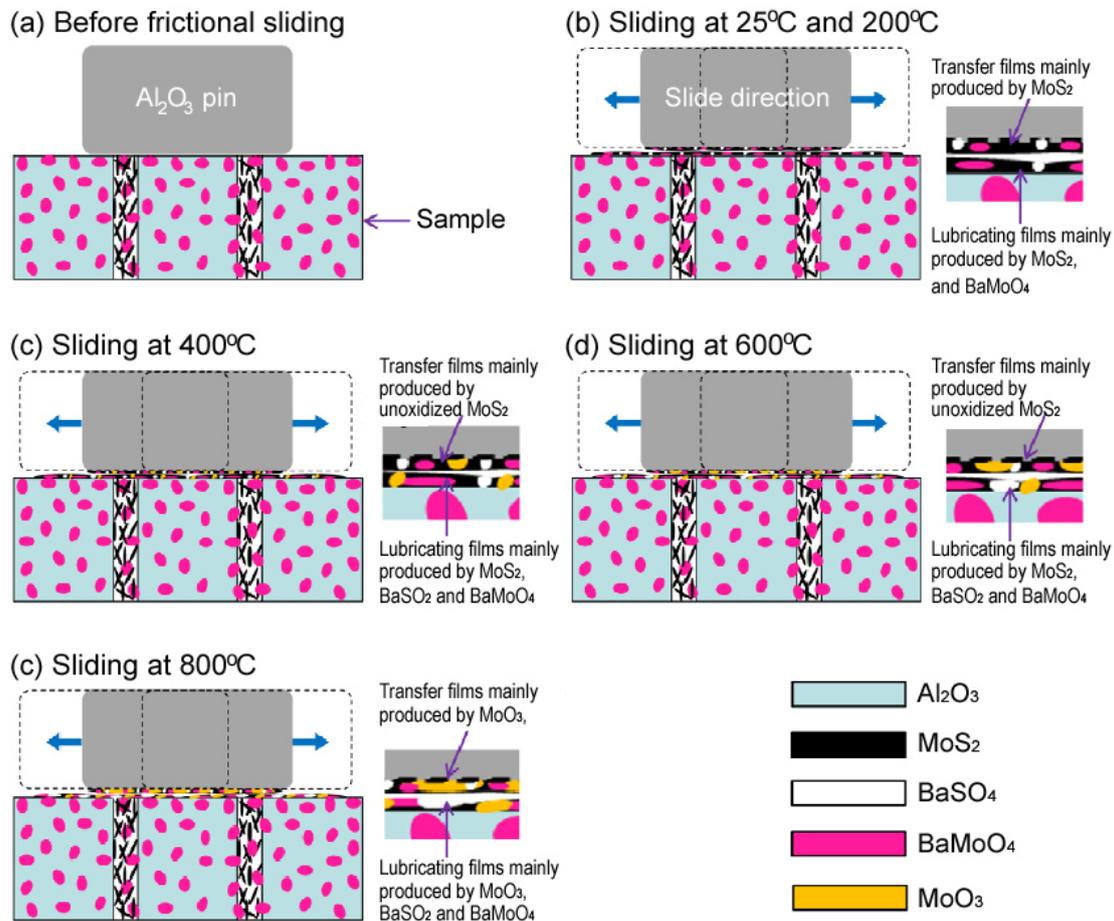


图 16 不同摩擦温度下摩擦膜的形成示意图

Figure 16 The schematic diagram of the formation of tribo-films at different operating temperatures

表 2 具有互锁锯齿型界面微结构 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的力学性能
Table 2 Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites with sawtooth-like interface

Sample	Area density of the grooves / %	Layer-number		Interfacial bonding strength / MPa	Fracture toughness / $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	Work of fracture / $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$	Bending strength / MPa
		Al_2O_3	Mo				
A	21.0	2	1	18.1 ± 0.8	6.1 ± 0.8	264	258
B	26.5	2	1	21.8 ± 0.5	7.9 ± 0.2	339	310
C	36.0	2	1	26.9 ± 0.6	6.7 ± 0.5	274	297
D	55.6	2	1	34.9 ± 1.4	5.3 ± 0.3	196	269
E	0	2	1	Interfacial failure occurred in the machining process			
F	—	1	0	—	3.9 ± 0.1	179	251
G	26.5	4	3	21.8 ± 0.5	8.0 ± 0.3	1179	293

的协同润滑作用可确保氧化铝层状复合材料在室温至 800°C 温度范围内的连续润滑。另外, MoS_2 的氧化产物 MoO_3 在 800°C 下也可为材料提供有效润滑。通过调节复配润滑相各组分的含量, 可显著改善润滑剂的协同润滑效果, 进而实现氧化铝层状自润滑材料摩擦学性能的优化。

5 氧化铝层状复合材料的界面可靠性设计及应用性能研究^[26–28,30–34,37]

在苛刻服役环境下, 界面特性是影响层状自润滑复合材料稳定可靠运行的另一关键因素。弱界面结合型层状复合材料的界面特性主要包括界面组分及界面微结构形貌。对材料界面进行优化设计可进一步改善复合材料层间界面结合强度, 提升材料的力学性能和摩擦学性能, 并确保其服役可靠性。本课题组通过构筑界面微结构、引入界面过渡层和调控弱层组分, 分别制备了具有不同界面特性的氧化铝层状复合材料, 并探讨了界面形貌和组分对材料性能的影响因素及机理。然后, 采用弱层强化原则和润滑相表层化相结合的设计思路, 制备了具有高抗热震稳定性、高强度和高韧性的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 2 种等层厚层状复合材料, 并结合西部苛刻工业环境密封部件的要求及应用特点, 考察了新型层状自润滑复合陶瓷在不同环境下的应用性能。

采用激光刻蚀法和复制精细模板的方法在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料的界面构筑了互锁锯齿型、微波纹型和矿物桥型等界面微结构。通过在层状材料中构筑界面微结构, 可显著改善材料的综合性能。表 2 列出了块体 Al_2O_3 陶瓷和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的力学性能。具有互锁锯齿型界面的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料展现出了比块体 Al_2O_3 陶瓷更加优异的力学性能。并且, 通过调控界面微结构的几何参数可有效控制层间残余应力并引导裂纹的偏转路径, 进而实现材料性能的优化。当界面织构密度为 26.5% 时, 材料的断裂韧性、抗弯强度和断裂功可高达 $7.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 、310 MPa 和 $339 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 分别比单层 Al_2O_3 陶瓷的性能提高了 102.6%、23.4% 和 88.9%。不仅如此, 采用该方法制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的力学性能比常规铺层制备的层状复合材料均有显著提高。并且, 随 Mo 层层数的增加, 界面微结构的作用变得更加明显。当 Mo 层数为 3 时, 材料的断裂韧性可达 $8.0 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 断裂功可达 $1179 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 并呈现出典型的非脆性断裂特征 (图 17)。

图 18 给出了具有不同界面形貌的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料力学性能。可以归纳出, 通过构筑微波纹界面可显著改善材料的界面性能, 实现材料断裂韧性和抗弯强度的同步提高。在层状材料中引入微波纹曲折界面不仅可以通过增大层间的接触面积而提高界面结合强度, 同时还可以通过提高层间的滑移阻力防止层裂的发生。在材料遭受冲击破坏后, 具有普通层状结构的材料完全散架, 而具有微波纹型界面形貌的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料还可保持相对完整的结构。这种界面设计为

材料的实际应用可靠性提供了重要保证。此外, 这种弯曲界面结构还可以分散界面局部应力, 防止应力集中, 增大材料的承载能力, 进而提高层状复合材料的抗弯强度和断裂韧性。因此, 具有微波纹型界面形貌的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料展现出比常规平直界面层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料更加优越的综合性能。在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料界面构筑的界面桥结构也可以提高层间的摩擦滑动阻力及陶瓷层片拔出过程中的阻力, 并控制层间滑移, 使材料在苛刻工况下具有更高的应用可靠性, 材料的表观韧性和抗弯强度分别可达 $5.1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 435 MPa , 比常规平直界面层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料提高了 0.15 倍和 5.04 倍。

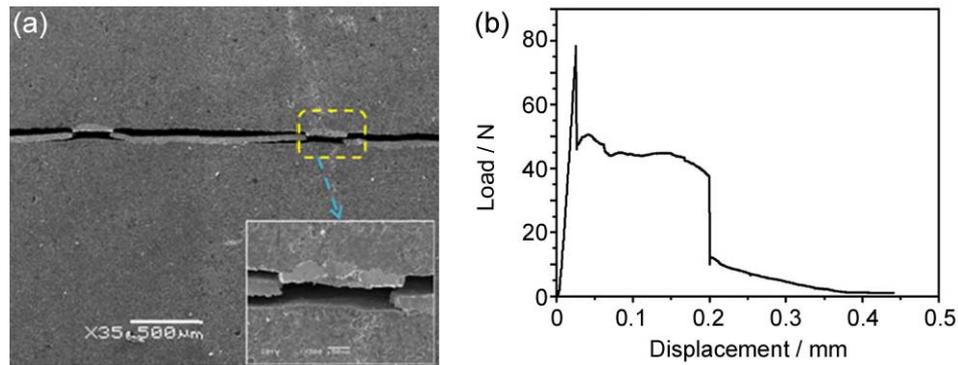


图 17 裂纹在 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料层间界面的扩展路径及其载荷-位移曲线^[37]
Figure 17 Crack-path and load-displacement curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites^[37]

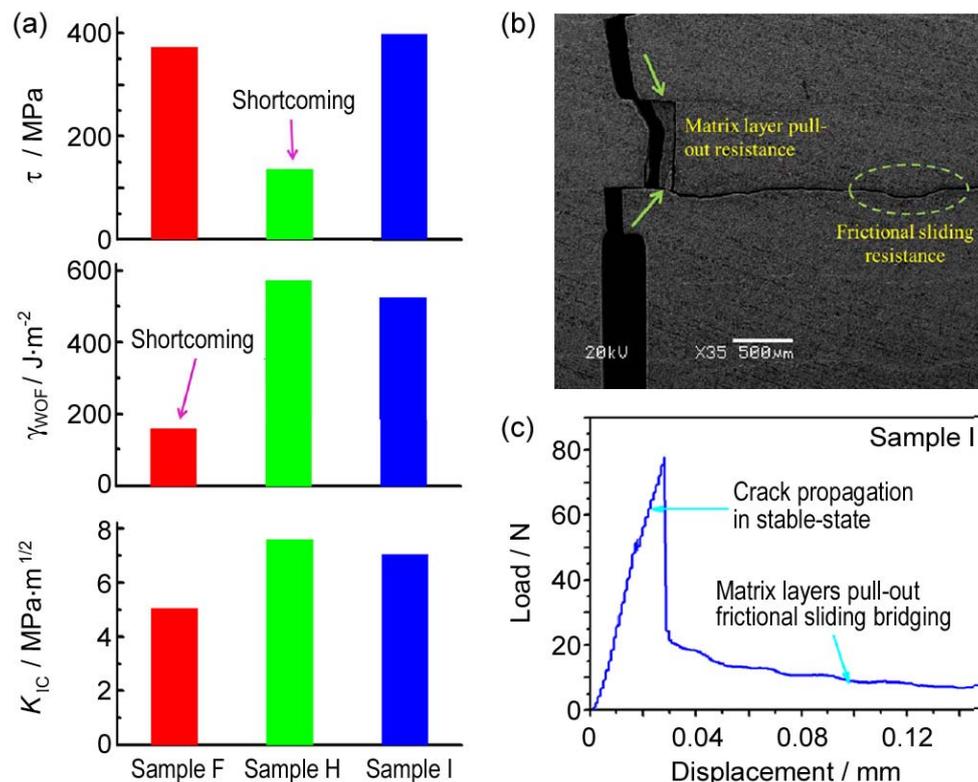


图 18 具有微波纹型界面结构和界面桥型结构的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料的力学性能^[33]

Figure 18 Mechanical properties and fracture behaviors of the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{graphite}$ laminated composites with orthogonally corrugated interface and mineral bridge interface (Sample F: monolithic Al_2O_3 ceramic; Sample H: laminated composite with smooth interface; Sample I: laminated composite with corrugated interface; Both samples H and I have the same structural parameters)^[33]

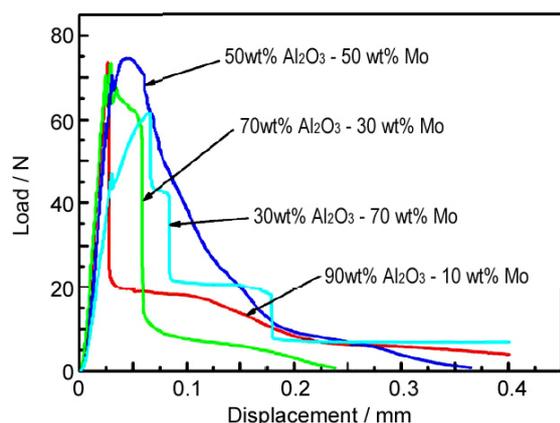


图 19 具有不同界面过渡层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的载荷-位移曲线^[26]

Figure 19 Load-displacement curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites with different transition interface

界面过渡层中 Mo 含量的升高, Al_2O_3 和 Mo 两相间的界面数量和均匀度也显著提高, 这将显著提高层间的结合强度, 使材料的整体性提高。因此, 随着 Mo 含量的升高, 层状材料展现出了更好的整体塑性性能。但是, 当界面过渡层中的 Mo 含量提高到 70% 时, 在烧结过程中 Mo 颗粒显著长大, 致使 Al_2O_3 层和 Mo 层间界面重新变得清晰, 失去了界面过渡的作用。因此, 材料的断裂特征又重新出现了类似于弱界面结合层状复合材料阶段性断裂的特征。适中的金属 Mo 含量不仅可以使界面过渡层作用得以充分体现, 而且还可以有效利用不同颗粒间的残余应力显著提高材料韧性。在样品的烧结冷却过程中, Al_2O_3 ($8.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 和 Mo ($5.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 颗粒间的热膨胀系数不匹配, 使得 Al_2O_3 颗粒中产生残余拉应力, 在 Mo 颗粒中产生残余压应力。这样, 金属 Mo 颗粒受到一个径向的拉应力和切向的压应力。裂纹在传播过程中会沿着平行于压应力和垂直于拉应力的方向传播, 显著提高裂纹的扩展路径和扩展阻力。

此外, 对层状材料弱层组分进行调控是改善材料界面性能的另一条简单而有效的途径。通过在弱界面层中加入陶瓷基体相进行弱层强化设计可显著改善材料的界面结合强度, 提高材料力学性能及服役可靠性。尤其是 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 此类层状复合材料, 将陶瓷基体相引入到弱层中, 对弱界面层

弱界面结合型层状自润滑复合材料的界面结合强度之所以弱, 主要是突兀的界面在层间的热失配以及化学物理相容性较差作用下造成的。在材料中引入过渡界面可有效改善层间界面结合, 进而显著提高材料的力学性能。图 19 给出了几种具有不同界面过渡层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的载荷-位移曲线。可以看出, 通过调节界面过渡层的组分可进一步优化材料的性能。界面过渡层中的金属 Mo 含量直接影响着材料的断裂行为及增韧机制。当界面过渡层中的金属 Mo 含量过少时, 过渡层以 Al_2O_3 为主体, 换言之, Mo 层与该过渡层的结合状态接近于 Mo 层和 Al_2O_3 层的结合状态, 依然呈弱界面结合型。因此, 材料的断裂行为与无界面过渡层的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料的断裂行为类似。随着

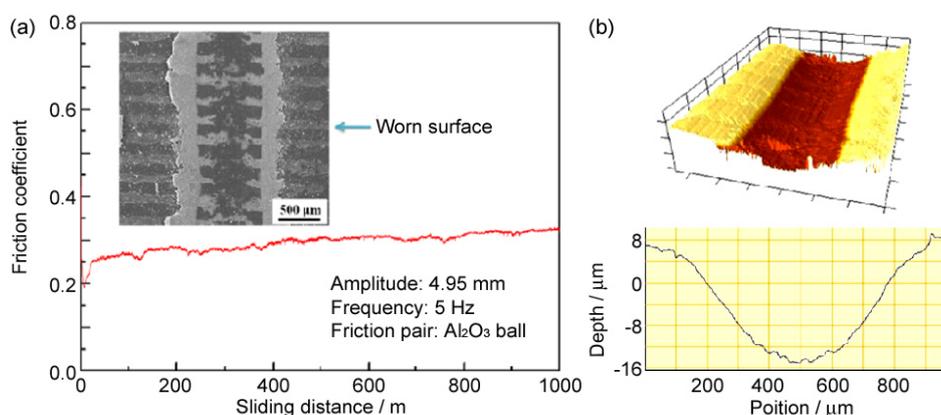


图 20 弱界面强化后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状材料在长行程摩擦磨损试验后的摩擦系数曲线及磨斑形貌^[28]

Figure 20 The curve of friction coefficients and worn surface morphology of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ laminated composites with modified interface after sliding 1000 m^[28]

进行组分调控, 可以显著提高弱界面层的承载能力及致密度, 进而提高材料的抗磨损性能, 当石墨层中 Al_2O_3 质量分数为 50% 时, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 层状复合材料的摩擦系数可低至 0.31, 磨损率可低至 $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, 比未进行弱层改性的层状复合材料的磨损率降低了近 85%。并且, 在摩擦过程中没有因弱界面层厚度的增大而引发 Al_2O_3 层边缘的疲劳破损, 展现出了优异的工况适应性和长寿命高可靠性 (图 20)。

将这种弱层强化原则和润滑相表层化的设计思路相结合, 可克服 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料摩擦学性能各向异性和疲劳分层的不足, 进而获得具有高抗热震稳定性、高强度、高韧性的氧化铝基自润滑复合材料。这种新型设计可显著改善层间界面结合强度, 同时还可以有效利用不同颗粒间或层间的残余应力来改善材料的性能。并且, 通过材料结构参数优化, 能够有效控制残余应力在层间或颗粒间的分布、主承载层片及其有效作用部分的分布 (图 21), 进而实现材料断裂韧性和抗弯强度的提升。优化后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料表观韧性、断裂功及抗弯强度分别可达 $8.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $330 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \pm 14 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $634 \text{ MPa} \pm 33 \text{ MPa}$; 优化后的 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料表观韧性、断裂功及抗弯强度分别可达 $7.4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2} \pm 0.2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 、 $935 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \pm 111 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 和 $299 \text{ MPa} \pm 15 \text{ MPa}$ 。同时, 随着 Mo 层中 Al_2O_3 陶瓷相的加入, 两相之间的机械连锁结构可显著增强层间的结合, 使 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料在平行于层方向上的抗弯强度由 $275 \text{ MPa} \pm 7 \text{ MPa}$ 增加到 $358 \text{ MPa} \pm 11 \text{ MPa}$, 显著缩小了层状复合材料性能的各向异性。

此外, 将耐热陶瓷颗粒引入到弱层中, 在热震过程中可以有效阻止氧气向材料内部的扩散、防止润滑相的氧化, 并且在润滑相氧化后还可提供骨架作用, 保持材料优异的力学性能 (图 22)。经 $25^\circ\text{C}/1000^\circ\text{C}$ 的 50 次循环热震实验后, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料的抗弯强度和断裂韧性的保持率分别可达 98.8% 和 85.3%。比传统层状复合材料分别提高了 16.9% 和 27.4%。经 $800^\circ\text{C}/25^\circ\text{C}$ 温度下的 50 次循环热震后, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料的韧性、断裂功和抗弯强度保持率分别可达 90.8%、76.2% 和 73.9%。

同时, 在该类材料的设计中将含固体润滑相的复合层置于层状材料表层, 可使层状复合材料垂直于层方向和平行于层方向的表面同时具有优异自润滑性能。结合西部苛刻工业环境密封部件的要求及应用特点, 研究了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料各表面在干摩擦、水、强酸、强碱及含固

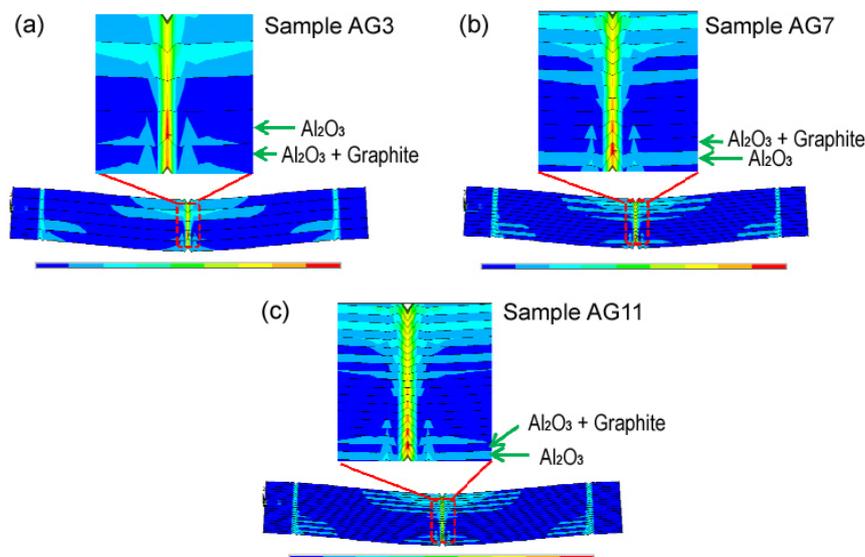


图 21 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料在三点弯曲实验中的等效应力分布

Figure 21 Equivalent stress distributions of in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{graphite}-\text{Al}_2\text{O}_3$ laminated composites under 3-point bending

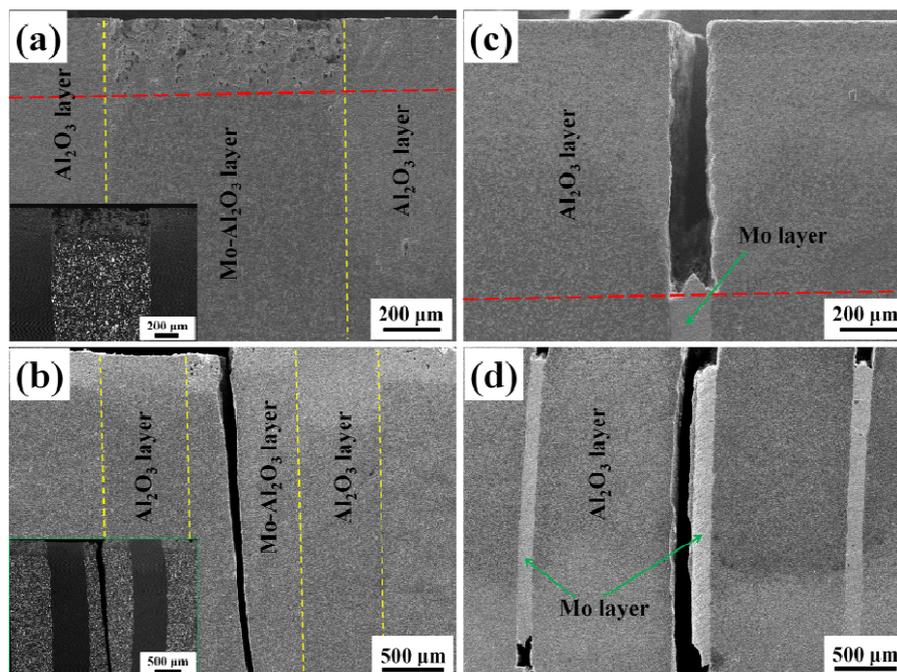


图 22 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 层状复合材料在热震实验后的显微形貌及三点弯曲的后裂纹扩展路径^[31]

Figure 22 SEM images of cross section of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ (a, b) and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ (c, d) laminated composites after thermal shock test^[31]

体颗粒腐蚀环境下的摩擦学性能及抗腐蚀性能，并考察了材料摩擦表面结构及服役环境对材料摩擦磨损性能的影响。如图 23 所示的实验结果表明层状复合材料各表面在不同腐蚀环境下均展现出了优异的减摩抗磨性能，尤其是垂直于层方向的材料表面具有更加优异的抗磨损、抗腐蚀性能。在不同腐蚀环境下形成的流体润滑膜协同石墨润滑相和层状结构的减摩抗磨性能，可确保材料在腐蚀环境下的稳定可靠运行。并且，随着腐蚀溶液浓度的升高，可显著提高摩擦副接触表面润滑膜承载能力，进而降低摩擦副的摩擦磨损。在 50 wt% NaOH 和 70 wt% H_2SO_4 腐蚀环境中，垂直于层方向材料表面的摩擦系数可以低至 0.1 以下，磨损率可以低至 $4.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm} \sim 7.0 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ 。

6 结束语

本文以高端装备对能够在高温、强腐蚀环境下长期稳定服役的润滑材料为需求，针对常规陶瓷润滑材料由于本征脆性和摩擦学设计所带来的力学性能下降的不足，基于仿生层状结构设计理念设计制备了系列兼具优异力学性能和摩擦学性能的氧化铝层状自润滑复合材料。本课题组相关研究已取得以下成果：制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite}$ 两种分别可在高温和腐蚀环境服役的层状自润滑复合材料，通过调节层状材料的结构参数对材料的力学性能和摩擦学性能进行

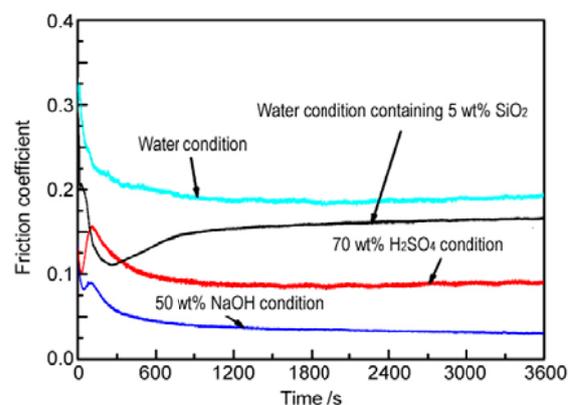


图 23 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-Al}_2\text{O}_3$ 层状复合材料在不同腐蚀环境下的摩擦系数

Figure 23 Friction coefficient curves of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Graphite-Al}_2\text{O}_3$ laminated composites in different corrosive environments

了优化, 并提出了材料新的设计准则及增韧、减摩抗磨机制; 在结构参数优化后的层状复合材料弱界面层中引入复配润滑相, 实现了层状材料从室温至 800°C 的连续润滑, 阐明了不同润滑剂间的协同润滑机理; 针对弱界面结合型层状复合材料的界面可靠性问题, 通过构筑界面微结构、引入界面过渡层和界面组分调控的方法对材料的界面性能进行了调控, 实现了层状材料的高可靠性控制; 采用弱层组分调控和润滑相表层化的方法, 设计制备了具有高强度、高韧性、高热震稳定性且每个面具有优异自润滑性能的氧化铝层状自润滑复合材料, 并对优化设计后的层状复合材料的环境适应性进行了研究, 为陶瓷润滑材料在极端工况条件下的应用提供了重要的技术和理论支持。对层状自润滑结构陶瓷的研究尚需进一步探索构筑界面微结构的简易方法, 从微观角度对层状材料的基体片层和弱界面层进行设计, 并针对机械零部件形状和性能复杂性要求, 发展新的制备工艺以拓展自润滑复合陶瓷的实际应用。

参考文献

- [1] LIU HW, XUE QJ. The tribological properties of TZP-graphite self-lubricating ceramics [J]. *Wear*, 1996, 198: 143–149.
- [2] BLAU PJ, DUMONT B, BRASKI DN, et al. Reciprocating friction and wear behavior of a ceramic-matrix graphite composite for possible use in diesel engine valve guides [J]. *Wear*, 1999, 225–229: 1338–1349.
- [3] ZHANG YS, HU LT, CHEN JM, et al. Lubrication behavior of Y-TZP/Al₂O₃/Mo nanocomposites at high temperature [J]. *Wear*, 2010, 268 (9–10): 1091–1094.
- [4] ZHANG YS, FANG Y, FAN HZ, et al. High-performance ceramic lubricating materials [C] // WYTHERS MC. *Advances in Materials Science Research*, Vol. 17. USA, New York: Nova Science Publishers, 2014: 83–92.
- [5] CARRAPICHANO JM, GOMES JR, SILVA RF. Tribological behaviour of Si₃N₄-BN ceramic materials for dry sliding applications [J]. *Wear*, 2002, 253: 1070–1076.
- [6] 黄勇, 汪长安. 高性能多相复合陶瓷 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2008.
- [7] CLEGG WJ, KENDALL K, ALFORD NM, et al. A simple way to make tough ceramics [J]. *Nature*, 1990, 347: 455–457.
- [8] CHARTIER T, ROUXEL T. Tape casting of Al₂O₃/ZrO₂ laminates: processing and mechanical properties [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1997, 17: 299–308.
- [9] ZUO KH, JIANG DL, LIN QL. Al₂O₃/Ni laminar ceramics shaped by tape casting and electroless plating [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (9): 2659–2661.
- [10] ZUO KH, JIANG DL, LIN QL, et al. Improving the mechanical properties of Al₂O₃/Ni laminated composites by adding Ni particles in Al₂O₃ layers [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 443: 296–300.
- [11] 曾宇平, 江东亮. 层状 Al₂O₃/TiC 复相陶瓷的制备与性能 [J]. *无机材料学报*, 1997, 12(6): 802–808.
- [12] 曾宇平, 江东亮. 层状 Al₂O₃/TiB₂ 复相陶瓷的制备 [J]. *材料导报*, 1998, 12 (2): 27–30.
- [13] WANG CA, HUANG Y, ZAN Q, et al. Biomimetic structure design—a possible approach to change the brittleness of ceramics in nature [J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2000, 11 (1): 9–12.
- [14] WANG CA, HUANG Y, ZAN Q, et al. Control of composition and structure in laminated silicon nitride/boron nitride composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2002, 85 (10): 2457–2461.
- [15] CHEN Z, MECHOLSKY JJ. Toughening by metallic lamina in nickel/alumina composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76 (5): 1258–1264.
- [16] CHEN Z, MECHOLSKY JJ. Control of strength and toughness of ceramic/metal laminates using interface design [J]. *Journal of Materials Research*, 1993, 8 (9): 2362–2369.
- [17] 黄奇良, 潘伟. Al₂O₃/W 层状复合材料性能及微观结构研究 [J]. *广西民族学院报*, 1998, 4 (4): 24–28.
- [18] SHE JH, INOUE T, UENO K. Multilayer Al₂O₃/SiC ceramics with improved mechanical behavior [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, 20 (11): 1771–1775.
- [19] 成茵, 肖汉宁, 李玉平. 层状复合陶瓷增韧机理和制备工艺的研究 [J]. *陶瓷学报*, 2003, 24 (2): 111–115.

- [20] QI YE, ZHANG YS, FANG Y, et al. Design and preparation of high-performance alumina functional graded self-lubricated ceramic composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 48: 1–5.
- [21] QI YE, ZHANG YS, HU LT. High-temperature self-lubricated properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites [J]. *Wear*, 2012, 280: 1–4.
- [22] 齐亚娥. 高性能氧化铝层状复合材料的制备与摩擦学设计[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所硕士学位论文, 2011.
- [23] FANG Y, ZHANG YS, SONG JJ, et al. Design and fabrication of laminated-graded zirconia self-lubricating composites [J]. *Materials & Design*, 2013, 49: 421–425.
- [24] FANG Y, ZHANG YS, SONG JJ, et al. Influence of structure parameters on the tribological properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated nanocomposite [J]. *Wear*, 2014, 320: 152–160.
- [25] 方媛. 结构/润滑功能一体化陶瓷复合材料的设计、制备及性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 2015.
- [26] SONG JJ, ZHANG YS, FANG Y, et al. Influence of structural parameters and transition interface on the fracture property of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 1581–1591.
- [27] SONG JJ, ZHANG YS, FAN HZ, et al. Design of structure parameters and corrugated interfaces for optimal mechanical properties in alumina/graphite laminated nanocomposites [J]. *Materials and Design*, 2015, 65: 1205–1213.
- [28] SONG JJ, ZHANG YS, SU YF, et al. Influence of structural parameters and compositions on the tribological properties of alumina/graphite laminated composites [J]. *Wear*, 2015, 338–339: 351–361.
- [29] SONG JJ, HU LT, QIN BF, et al. Fabrication and tribological behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MoS}_2\text{-BaSO}_4$ laminated composites doped with in situ formed BaMoO_4 [J]. *Tribology International*, 2018, 118: 329–336.
- [30] SONG JJ, ZHANG YS, FAN HZ, et al. Design of interfaces for optimal mechanical properties in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ laminated composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, 35: 1123–1127.
- [31] SONG JJ, SU YF, FAN HZ, et al. A novel design to produce high-strength and high-toughness alumina self-lubricated composites with enhanced thermal-shock resistance: I, Mechanical properties and thermal shock behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ laminated composites [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017, 37: 213–221.
- [32] SONG JJ, YANG H, BERMEJO R, et al. Enhanced thermal shock response of Al_2O_3 -graphite composites through a layered architectural design [J]. *Journal of The American Ceramic Society*, 2019, 102: 3673–3684.
- [33] ZHANG YS, SONG JJ, FANG Y, et al. Regulation and control of macro-micro structure for optimal performance in alumina self-lubricated composites [C] // DAVIM JP. *Ceramic Matrix Composites: Materials, Manufacturing and Engineering*. Germany, Berlin: De Gruyter Inc, 2016: 59–76.
- [34] FAN HZ, SONG JJ, HU LT, et al. Optimum control of the mechanical properties of alumina/nickel laminated composites [J]. *Ceramics International*, 2017, 43 (13): 10632–10636.
- [35] 张永胜, 宋俊杰, 胡丽天, 等. 一种多层结构氧化铝自润滑复合陶瓷及其制备方法; 中国, CN106244835B [P]. 2018–02–27.
- [36] 张永胜, 宋俊杰, 胡丽天, 等. 一种多层结构氧化铝复合陶瓷及其制备方法; 中国, CN106365661A [P]. 2019–02–26.
- [37] 宋俊杰. 层状自润滑复合陶瓷的结构与界面优化设计及性能研究[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 2017.
- [38] 樊恒中. 氧化铝陶瓷复合材料的性能调控与表面摩擦学设计[D]. 兰州: 中国科学院兰州化学物理研究所博士学位论文, 2017.
- [39] 戴杰, 宋俊杰, 樊恒中, 等. 楔形角度和分散剂对双向冷冻法制备仿生层状陶瓷显微结构的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47 (12): 1691–1697.
- [40] WANG ZR, SUO Z, EVANS AG, et al. Deformation mechanisms in nacre [J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16: 2485–2493.
- [41] PHILIPPS AJ, CLEGG WJ, CLYNE TW. Fracture behavior of ceramic laminates in bending: II, Comparison of model predictions with experimental data [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, 41 (3): 819–827.
- [42] 黄勇, 汪长安. 高韧性复相陶瓷材料的仿生结构设计、制备与力学性能[J]. *成都大学学报: 自然科学*

- 版, 2002, 21 (3): 1–7.
- [43] PUT S, VLEUGELS J, VAN DER BO. Gradient profile prediction in functionally graded materials processed by electrophoretic deposition [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51(20): 6303–6317.
- [44] CHANG JC, VELAMAKANNI BV, LANGE FF, et al. Centrifugal consolidation of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composite slurries vs interparticle potentials–particle packing and mass segregation [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1991, 74(9): 2201–2204.
- [45] YAO HB, GE J, MAO LB, et al. Artificial carbonate nanocrystals and layered structural nanocomposites inspired by nacre: synthesis, fabrication and applications [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 163–188.
- [46] BAI H, WALSH F, GLUDOVATZ B, et al. Bioinspired hydroxyapatite/poly (methyl methacrylate) composite with a nacre–mimetic architecture by a bidirectional freezing method [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 50–56.
- [47] ZHAO HW, YUE YH, GUO L, et al. Cloning nacre’s 3D interlocking skeleton in engineering composites to achieve exceptional mechanical properties [J]. *Advanced Materials*, 2016, 28: 5099–5105.
- [48] LAUNEY ME, MUNCH E, ALSEM DH, et al. A novel biomimetic approach to the design of high–performance ceramic–metal composites [J]. *Journal of the Royal Society Interface*, 2010, 7: 741–753.
- [49] KATTI KS, KATTI DR, PRADHAN SM, et al. Platelet interlocks are the key to toughness and strength in nacre [J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20 (5): 1097–1100.
- [50] HWU KL, DERBY B. Fracture of metal/ceramic laminates–II crack growth resistance and toughness [J]. *Acta Materialia*, 1999, 47: 545–563.
- [51] KONG LQ, BI QL, NIU MY, et al. $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – MoS_2 – CaF_2 self–lubricating composite coupled with different ceramics from 20 °C to 1000 °C [J]. *Tribology International*, 2013, 64: 53–64.
- [52] KONG LQ, BI QL, ZHU SY, et al. Tribological properties of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – Mo – $\text{BaF}_2/\text{CaF}_2$ composites at high temperatures [J]. *Tribology International*, 2012, 45: 43–49.
- [53] OUYANG JH, SASAKI S, MURAKAMI T, et al. Tribological properties of spark plasma sintered (SPS) ZrO_2 – CaF_2 – Ag composites at elevated temperatures [J]. *Wear*, 2005, 258: 1444–1454.
- [54] OUYANG JH, LI YF, WANG YM, et al. Microstructure and tribological properties of $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ matrix composites doped with different solid lubricants from room temperature to 800 °C [J]. *Wear*, 2009, 267: 1353–1360.

※ ※



宋俊杰, 中科院兰州化学物理研究所助理研究员。中国硅酸盐学会特种陶瓷分会青年工作委员会委员、甘肃省材料学会理事, 中国硅酸盐学会特种陶瓷分会“优秀博士论文奖”获得者, 甘肃省“青年人才托举工程”获得者。目前主

要从事高性能陶瓷、非晶合金的润滑/可靠性设计与应用研究。作为项目负责人承担了高技术预研基金、“西部之光”人才培养计划青年学者项目等课题, 同时参与了国家重点研发计划、国家自然科学基金等项目。已在 *Journal of the American Ceramic Society*、*Journal of the European Ceramic Society* 和 *Wear* 等本领域主流核心期刊发表 SCI 论文 30 余篇 (含合作), 撰写英文专著章节 1 章, 申请国家发明专利 8 件 (授权 2 件), 在国内外相关学术会议做邀请 (口头) 报告多次。



张永胜, 中科院兰州化学物理研究所研究员, 博士生导师。美国西北大学访问学者, 中组部、中科院“西部之光”人才培养计划优秀入选者, 中科院“青年创新促进会”优秀会员。美国陶瓷学会会员、中国硅酸盐学会特种陶瓷分会

理事及青工委副主任、中国硅酸盐学会分析测试技术分会理事、甘肃省材料学会秘书长, 《装备环境工程》、《现代技术陶瓷》、《Journal of Advanced Ceramics》等期刊编委。主要从事润滑与密封材料及摩擦学表面工程等研究工作, 先后承担并参与了近 20 项国家级科研项目, 发展了多种新型润滑和密封材料。已在国内外重要刊物发表论文 60 余篇 (含合作), 申请国家发明专利近 20 件 (授权 12 件), 应邀参与编写英文专著 5 章, 在国际 (国内) 会议做大会 (邀请) 报告 10 余次。