

高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷与不同配副间的摩擦磨损特性

李继承^{1,2}, 陈淑娜^{1,2}, 孙秋安^{1,2}, 樊恒中¹, 苏云峰¹, 宋俊杰¹, 胡丽天¹, 张永胜^{1,2}

(1. 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;

2. 中国科学院大学材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

摘 要: 为探究高熵碳化物陶瓷作为耐磨部件在摩擦学领域中的应用前景, 以金属碳化物为原料, 通过高能球磨和两步热压烧结法制备了一种元素分布均匀、无偏聚和偏析的高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷。研究了(TiVTaMoW)C 与 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 3 种配副材料在室温及 800 °C 条件下的摩擦磨损特性。结果表明: 室温条件下, (TiVTaMoW)C 与 3 种配副对摩均表现出优异的摩擦学性能, 尤其与 SiC 对摩具有最低的摩擦系数和磨损率, 分别可低至 (0.38 ± 0.01) 和 $(1.52\pm 0.36)\times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。800 °C 条件下, (TiVTaMoW)C 表面氧化严重, 磨损明显加剧, 磨损率上升至 $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 数量级。高温氧化生成的 MoO_3 和 V_2O_5 具有较低剪切强度, 摩擦过程转移至配副球接触面上形成转移膜, 有效保护了配副材料的磨损。综合比较, SiC 作为配副在室温和 800 °C 条件下均表现出更优异的摩擦相容性。

关键词: 高熵; 碳化物; 摩擦磨损; 高温氧化

中图分类号: TQ174.75 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1463-12

网络出版时间: 2022-05-30



Friction and Wear Characteristics of High Entropy (TiVTaMoW)C Ceramics Sliding Against Different Paired Balls

LI Jicheng^{1,2}, CHEN Shuna^{1,2}, SUN Qiuan^{1,2}, FAN Hengzhong¹, SU Yunfeng¹, SONG Junjie¹,
HU Litian¹, ZHANG Yongsheng^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China;

2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: To explore the application prospects of high-entropy carbide ceramics as wear-resistant parts, a high-entropy (TiVTaMoW)C ceramic with a uniform distribution of elements was prepared via ball milling and subsequent two-step sintering with metal carbides as raw materials. The friction and wear properties of (TiVTaMoW)C ceramic at room temperature and 800 °C sliding against Al_2O_3 , SiC, and Si_3N_4 balls were investigated, respectively. The results show that (TiVTaMoW)C ceramic exhibits superior tribological properties with low friction coefficients and wear rates at room temperature. Especially for sliding against SiC ball, the friction coefficient and wear rate are (0.38 ± 0.01) and $(1.52\pm 0.36)\times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$. The surface of (TiVTaMoW)C ceramic is severely oxidized during sliding and accompanied by aggravated wear when the temperature is 800 °C. The wear rates of high-entropy carbide ceramic sliding against all of the friction pair balls can increase to $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. The oxidation products of MoO_3 and V_2O_5 with low shear stress characteristics form self-lubricating and transferring films between the friction pairs, which made the friction coefficients maintain the same level as that at room temperature. In addition, SiC friction pair presents better tribological compatibility with (TiVTaMoW)C ceramic with a low friction coefficient and wear rate at room temperature and 800 °C.

Keywords: high entropy; carbide; friction and wear; high temperature oxidation

收稿日期: 2022-01-17。 修订日期: 2022-02-24。

基金项目: 国家自然科学基金(51902317); 甘肃省重点研发计划(21YF5WA140); 中国科学院“西部之光”人才培养计划(2021)。

第一作者: 李继承(1994—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 张永胜(1977—), 男, 博士, 研究员。

樊恒中(1987—), 男, 博士, 副研究员。

Received date: 2022-01-17. Revised date: 2022-02-24.

First author: LI Jicheng (1994—), male, Master candidate.

E-mail: lijie@licp.cas.cn

Correspondent author: ZHANG Yongsheng (1977—), male, Ph.D., Professor.

FAN Hengzhong (1987—), male, Ph.D., Associate

Professor.

E-mail: zhysh@licp.cas.cn

hzhfan@licp.cas.cn

高熵陶瓷(HEC)作为近年来研究的一种新型陶瓷材料,因材料晶胞中多种元素的随机分布使其具有较高的熵值并产生“高熵效应”,与单组分陶瓷相比,高熵陶瓷表现出更加优异的综合性能^[1]。高熵陶瓷材料以其独特的组成、微观结构和性能,以及多种潜在的应用前景和价值而引起了极大的关注。目前研究较多的有高熵碳化物陶瓷^[2–3]、高熵氧化物陶瓷^[4–6]、高熵氮化物陶瓷^[7–8]和高熵硼化物陶瓷^[9–11],其中,高熵碳化物陶瓷因具有高强度、高硬度、良好的热稳定性和抗氧化性、优异的耐腐蚀和耐磨损等性能,已成为超音速航天器发动机、高热负荷喷嘴和核反应堆等严苛环境用结构部件的潜在候选材料之一,备受研究者的青睐^[12–15]。

近年来,高熵碳化物陶瓷的研究主要集中在高熵体系的理论预测与相稳定性^[16]、制备工艺优化及组织结构调控^[17]、理化性能评价^[18]等3方面。Sarker等^[16]定义了熵稳定参量 EFA,通过第一性原理计算 EFA 值来预测单相高熵碳化物陶瓷的形成能力,当 EFA 值越大时,形成单相高熵陶瓷的能力越强、相稳定性越好。并从 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo 和 W 8 种金属元素中任意选择 5 种,通过计算 EFA 值预测了可能形成的 56 种高熵碳化物陶瓷,并在实验室成功制备出了其中 6 种高熵碳化物陶瓷,其试验结果与理论预测吻合较好。制备工艺优化及组织结构调控方面以粉体材料制备、块体材料制备以及物相组成、显微结构研究为主,Wei 等和 Sun 等^[19–20]分别通过金属粉末碳化法、碳化物高温固溶法、氧化物碳热还原法和前驱体合成法制备了不同高熵碳化物陶瓷,发现制备方法对其粒径和纯度均有显著影响。Wang 等^[17]基于高能球磨结合放电等离子体烧结(SPS)工艺,成功制备了高熵碳化物陶瓷块体材料,并系统考察了烧结工艺参数对物相组成、显微结构和力学性能的影响。结果表明:通过制备工艺参数的优化,可以获得晶粒尺寸小、元素分布均匀、杂质含量低、致密度高及性能优异的高熵碳化物陶瓷块体材料。理化性能研究当前主要集中在力学性能和热物理性能方面,Ye^[21]等制备了高熵($\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}$)C 陶瓷材料,材料展现出优异的力学性能和热物理性能,其纳米硬度可达 40.6 GPa、弹性模量为 522 GPa。随着高熵碳化物陶瓷体系的不断完善,制备工艺的进一步成熟,高熵碳化物陶瓷的性能研究已经从最初的基础理化性能向模拟真实服役工况和环境拓展,如高温抗弯强度、高温氧化行为和高压下的脆性延性转变等^[22–24]。此

外,Sun 等^[25]发现高熵碳化物陶瓷作为耐磨材料在不同工况条件下具有优异的摩擦学性能,其摩擦系数和磨损率分别低至 0.60 和 $3.11 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$,并通过与几种陶瓷做对比,提出了高熵碳化物陶瓷在摩擦学领域中的潜在价值和应用前景。然而,当前高熵碳化物陶瓷在摩擦学领域中的研究还处于初步探索阶段,相关研究报道较少,尤其与不同配副材料间的摩擦相容性及工况适应性研究未见报道。因此,考察和研究高熵碳化物陶瓷与不同配副材料之间的摩擦磨损特性、磨损机制以及摩擦相容性原理对其在摩擦学领域中的应用具有重要的指导意义。

基于以上研究背景,本研究在通过高能球磨和真空热压烧结成功制备高熵碳化物陶瓷块体材料的基础上,进一步考察了高熵碳化物陶瓷与 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 3 种不同配副材料在室温及 800 °C 条件下的摩擦磨损特性,揭示高熵碳化物陶瓷与不同配副材料的磨损机制和摩擦适配性,为高熵碳化物陶瓷作为耐磨部件在实际应用中配副材料的选择提供理论依据和技术指导。

1 实验

1.1 样品制备

选择商品 Mo_2C 、TaC、WC、VC 和 TiC 粉末(粒径 1~3 μm ,纯度(质量分数)99.9%)作为初始原料制备高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷。具体制备步骤如下:1) 将 Mo_2C 、TaC、WC、VC 和 TiC 等 5 种粉末按照金属原子摩尔比为 1:2:2:2:2 称取后在乙醇介质中进行混合;2) 选用碳化物球磨罐和 $\phi 3 \text{ mm}$ 的碳化钨球,在 Pulverisette 7 型行星式高能球磨机上以 300 r/min 的速度湿法球磨 8 h,球粉比为 5:1。然后在真空烘箱内 70 °C 条件下干燥使乙醇挥发,得到均匀混合的复合粉体;3) 将一定量的复合粉末加入模具,干压得到素坯,单轴加压方式,轴向压力为 20 MPa,保压时间为 5 min;4) 素坯转移至石墨模具后进行真空热压烧结,压力为 30 MPa 的单轴压力,以 10 °C/min 的加热速率加热至 1950 °C 并保温 30 min,然后再以 10 °C/min 的温度冷却至 1750 °C 并保温 2 h,随炉冷却。对烧结后的样品进行抛光并在丙酮中超声清洗以备用。

1.2 样品表征

用 EMPYREAN 型 X 射线粉末衍射仪分析热压烧结后(TiVTaMoW)C 和 800 °C 摩擦试验后磨损表面的物相组成,测试条件:Cu 靶,管电压 45 kV,管电流 40 mA。用 Archimedes 排水法测量样品密度。

用配备能量色散光谱(EDS)的 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜表征摩擦试验前后(TiVTaMoW)C 和摩擦试验后的 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 球显微形貌和元素分布, 加速电压 20 kV。用配备有 EDS 的 FEI Talos F200X 型扫描透射电子显微镜进行(TiVTaMoW)C 原子分辨级别的结构表征。用 KEYENCE 型三维轮廓仪观察摩擦试验后 Al_2O_3 、SiC、 Si_3N_4 球和(TiVTaMoW)C 的磨损形貌, 并计算磨损体积。

用 GF-1200 型高温往复摩擦试验机考察(TiVTaMoW)C 的摩擦学性能, 测试条件: (TiVTaMoW)C 为下试样, Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 ($\phi=6.0$ mm)陶瓷球作为摩擦副上试样, 测试温度为室温(25 ± 2) °C 和 800 °C, 测试方式为球-盘接触、往复运动, 试验频率为 6 Hz, 振幅为 5 mm, 施加载荷为 10 N, 摩擦时间为 60 min, (TiVTaMoW)C 表面 Vickers 硬度为 (20.5 ± 1.4) GPa, 粗糙度 $< 1\ \mu\text{m}$ 。用公式 $W=V/FL$ 计算体积磨损率(W), 其中: V 、 F 和 L 分别对应磨损体积(mm^3)、施加载荷(N)和滑动距离(m)。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌表征

图 1 为(TiVTaMoW)C 样品 XRD 谱。由图 1 可知, 采用两步热压烧结法制备的(TiVTaMoW)C 样品为单相岩盐结构, 无明显杂峰存在, 其晶格常数为 0.431 nm。此外, 由晶格常数计算(TiVTaMoW)C 样品的理论密度为 $10.28\ \text{g}/\text{cm}^3$, 密度为 $10.24\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。由此可得, 样品的致密度约为 99.6%。

图 2 为(TiVTaMoW)C 样品选定区域的 SEM 照片和相应的 EDS 元素面分布图。由图 2 分析可知,

Mo、Ta、W、V 和 Ti 等 5 种金属元素分布均匀, 没有发生偏聚和偏析现象。而 O 元素多分布在样品气孔处, 可能是由于初始粉体就有微量氧化现象。在烧结过程中, 烧结温度高于金属氧化物的熔点 (Ta_2O_5 , 1 872 °C; TiO_2 , 1 840 °C; V_2O_5 , 690 °C; MoO_3 , 795 °C; WO_3 , 1 470 °C) 以致于产生液相或者气相导致气孔的生成^[26]。进一步采用高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表征样品纳米级的晶体结构和元素分布情况, 结果如图 3 和图 4 所示。由图 3 可知, (TiVTaMoW)C 样品的原子排列呈现出典型的立方晶格结构, 测得(200)晶面间距约为 0.214 nm, 并计算出对应的晶格常数约为 0.428 nm, 接近 XRD 结果(0.431 nm)。沿[011]晶带轴的选区电子衍射(SAED)图分析可知, (TiVTaMoW)C 样品属于典型的 FCC 晶体结构, 衍射点阵规则排列良好(图 3b)。从图 4 典型的高角度环形暗场(HAADF)透射电子显微镜

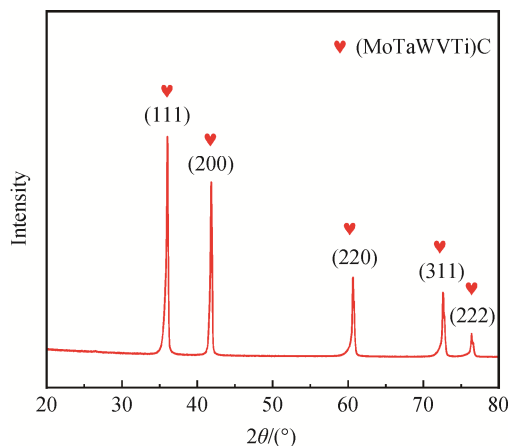
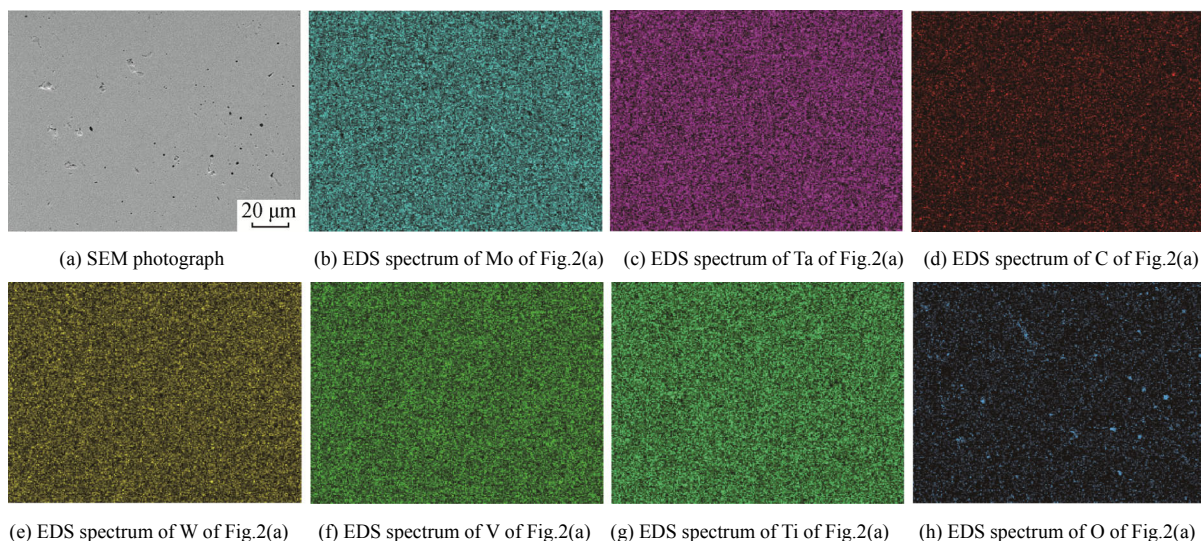


图 1 (TiVTaMoW)C 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of (TiVTaMoW)C



(a) SEM photograph (b) EDS spectrum of Mo of Fig.2(a) (c) EDS spectrum of Ta of Fig.2(a) (d) EDS spectrum of C of Fig.2(a)
(e) EDS spectrum of W of Fig.2(a) (f) EDS spectrum of V of Fig.2(a) (g) EDS spectrum of Ti of Fig.2(a) (h) EDS spectrum of O of Fig.2(a)

图 2 (TiVTaMoW)C 抛光表面的 SEM 照片和相应的元素面分布图

Fig. 2 SEM image of polished surface and the corresponding element surface distribution photographs

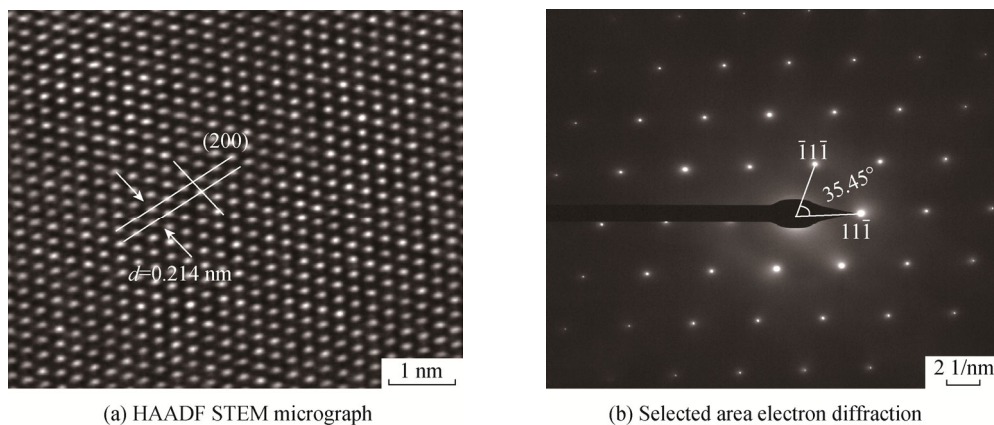


图3 (TiVTaMoW)C 样品 STEM 照片和选区电子衍射图

Fig. 3 HAADF STEM micrograph and selected area electron diffraction pattern of (TiVTaMoW)C

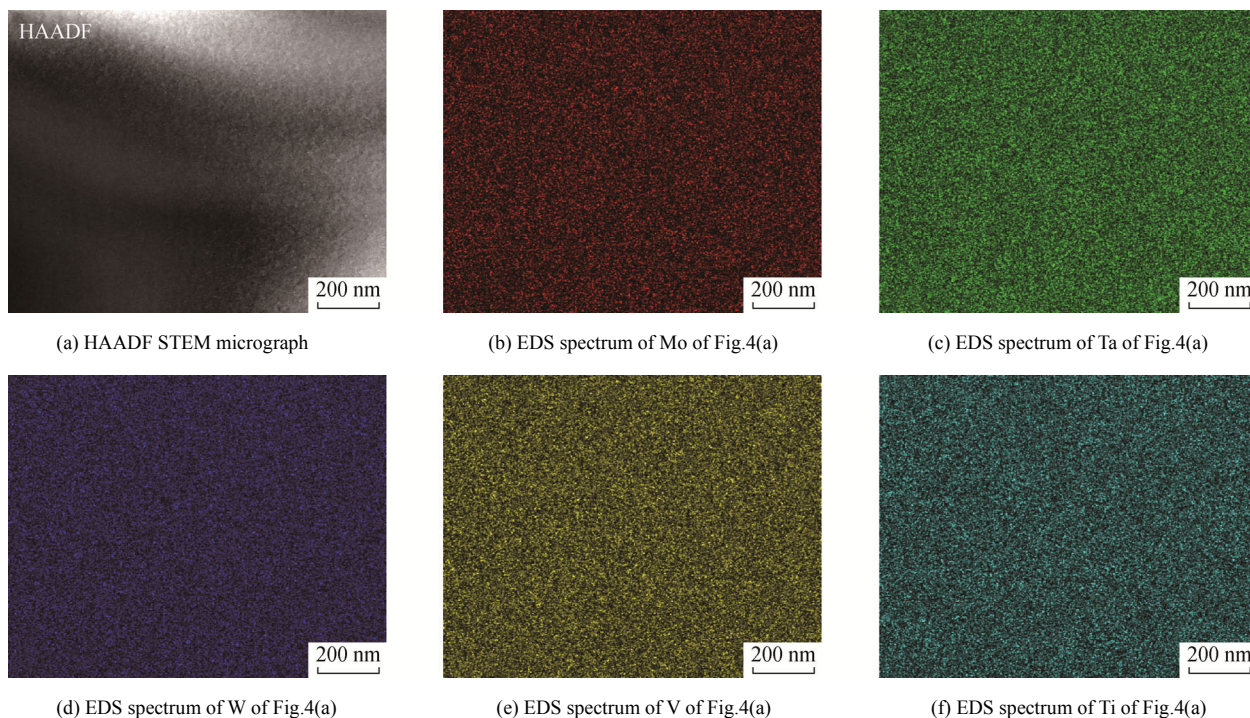


图4 (TiVTaMoW)C 的 HAADF STEM 照片和相应的元素面分布图

Fig. 4 HAADF STEM micrograph of (TiVTaMoW)C and the corresponding element surface distribution photographs

和 EDS 元素面分布图可以观察到, (TiVTaMoW)C 样品中 Mo、Ta、W、V 和 Ti 等 5 种金属元素在纳米尺度上同样分布非常均匀, 在整个扫描区域内无任何元素偏聚或偏析现象。因此, 本研究采用两步热压烧结法可制备出从纳米级到微米级尺度上均具有良好成分均匀性的(TiVTaMoW)C 单相固溶陶瓷。

高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷的成功合成, 表明 Mo、Ta、W、V、Ti 和 C 元素在烧结过程中经历了充分的互扩散和自扩散过程, 孤立的碳空位相对于金属空位更容易形成, 使碳元素更易扩散, 而金属原子的扩散主要取决于金属原子的空位形成能和空位转移能^[27]。其中, VC 具有最小的原子尺寸和最低的熔点, 表明 VC 在固溶温度下具有最快的扩散速

率。Ta 具有最低的空位形成能, 说明 Mo、W、V 和 Ti 优先扩散到 TaC 晶格中, 而不是 Ta 扩散到其他碳化物晶格中^[28–29]。

2.2 (TiVTaMoW)C 与不同配副间的摩擦学性能

图 5 为室温条件下(TiVTaMoW)C 与不同配副下的摩擦系数曲线、平均摩擦系数和磨损率。由图 5 可以看出, 摩擦配副材料对(TiVTaMoW)C 的摩擦学性能具有显著的影响, 特别是摩擦系数。对于 3 种不同陶瓷体系摩擦配副材料, 随着 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、SiC 摩擦配副材料表面硬度的增大, 摩擦系数呈明显的下降趋势。在相同工况参数下, 与较高硬度的 SiC 配副对摩时表现出最低的摩擦系数和较平稳的摩擦曲线, 其摩擦系数可低至 0.38, 相比 Si_3N_4 (约

为 0.51)和 Al_2O_3 (约为 0.63)分别降低了 25.5%和 39.7%(图 5a 和图 5b)。由图 5b 可以看出, 高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷材料在室温条件下与 3 种配副材料对摩后均表现出优异的耐磨损性能, 其磨损率均低至 $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 数量级, 且相差不大($1.52\sim 1.83\times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$)。在室温条件下, Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 与(TiVTaMoW)C 材料摩擦过程中, SiC 作为配副材料, 与(TiVTaMoW)C 材料对摩表现出更优异的摩擦适配性, 具有最低的摩擦系数和磨损率, 分别可低至 0.38 ± 0.01 和 $(1.52\pm 0.36)\times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

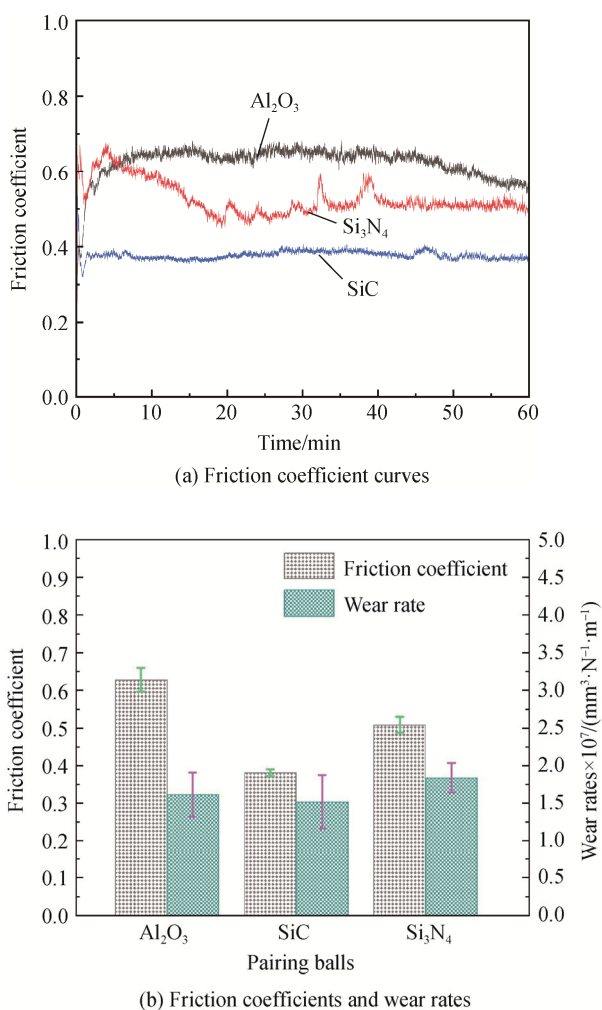


图 5 室温条件下(TiVTaMoW)C 与不同配副下的摩擦系数曲线、平均摩擦系数和磨损率

Fig. 5 Friction coefficient curves, average friction coefficients and wear rates of (MoTaWVTi) C with different pairing balls at room temperature

图 6 为(TiVTaMoW)C 与 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 陶瓷球在 800°C 条件下的摩擦系数和磨损率结果。由图 6a 可知, 800°C 条件下摩擦系数明显波动较大, 且随时间延长呈上升趋势, 与 SiC、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 等 3 种配副对摩时摩擦系数表现出和室温条

件下相同的规律。此外, (TiVTaMoW)C 与 3 种配副材料在 800°C 条件下的磨损程度均非常严重, 磨损率高达 $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 数量级, 相比室温条件下的 $10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 上升了 3 个数量级(图 5b 和图 6b)。进一步对比 800°C 条件下 3 种配副材料, SiC 作为配副与(TiVTaMoW)C 摩擦过程表现出更为优异的摩擦磨损性能和摩擦适配性, 其摩擦系数和磨损率分别低至 0.38 ± 0.03 和 $(0.95\pm 0.05)\times 10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$ 。

综合比较, Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 等 3 种材料作为摩擦配副在室温和 800°C 条件下与(TiVTaMoW)C 摩擦试验中, SiC 与(TiVTaMoW)C 之间表现出更好的摩擦适配性, 其摩擦系数和磨损率均为 3 个配副中最低。

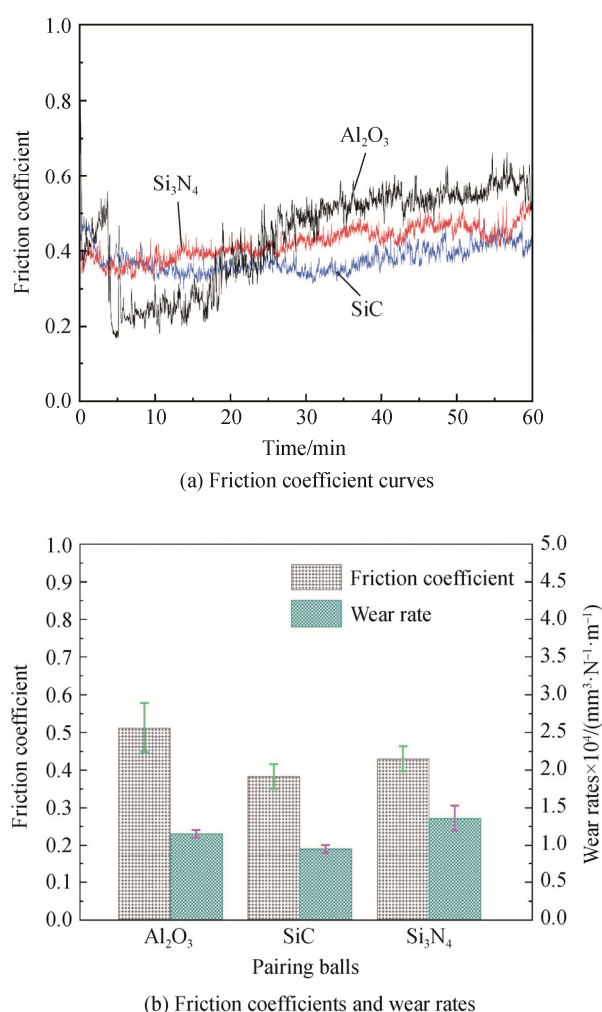


图 6 800°C 条件下(TiVTaMoW)C 与不同配副下的摩擦系数曲线、平均摩擦系数和磨损率

Fig. 6 Friction coefficient curves, average friction coefficients and wear rates of (MoTaWVTi) C with different pairing balls at 800°C

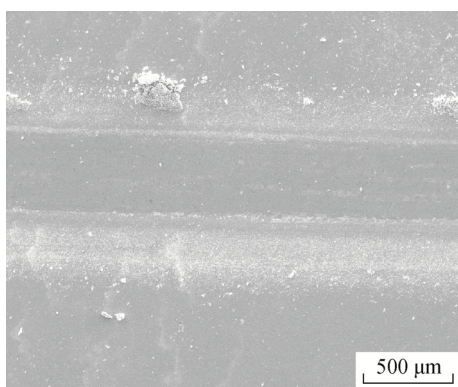
2.3 表面磨损形貌与磨损机理分析

为分析和揭示 3 种配副材料对(TiVTaMoW)C

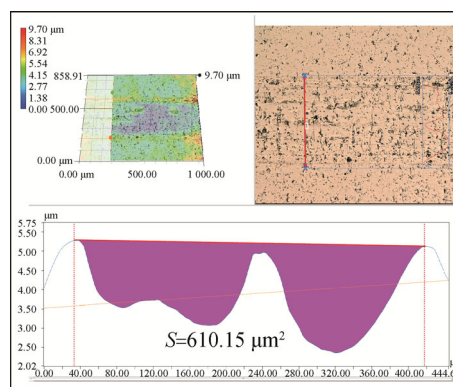
材料的摩擦磨损特性, 分别对试样和配副在室温和 800 °C 条件下的表面磨损形貌及物象组成进行了分析表征。

室温条件下(TiVTaMoW)C 与 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 陶瓷球对摩后的典型磨损表面微观形貌和三维轮廓如图 7 所示。由图 7 可以看出,(TiVTaMoW)C 样品表面可清楚观察到摩擦划痕, 摩擦过程发生磨

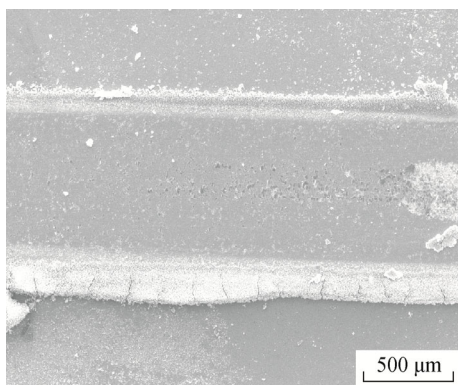
粒磨损且磨痕边缘有磨屑堆积现象, 磨痕表面中心区域有较多的晶粒拔出而产生大量的微坑。与 SiC 陶瓷球对摩后(TiVTaMoW)C 表面磨痕边缘磨屑堆积更明显, 磨痕中心区域晶粒拔出较严重(图 7c)。由图 7 可知, (TiVTaMoW)C 样品磨痕深度约为 2~3 μm , 磨痕宽度 Si_3N_4 、SiC、 Al_2O_3 以此降低, 而磨痕宽度主要与摩擦过程中接触面积相关。



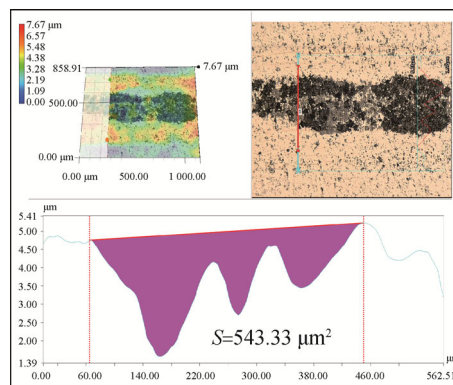
(a) SEM image when pairing with Al_2O_3 ball



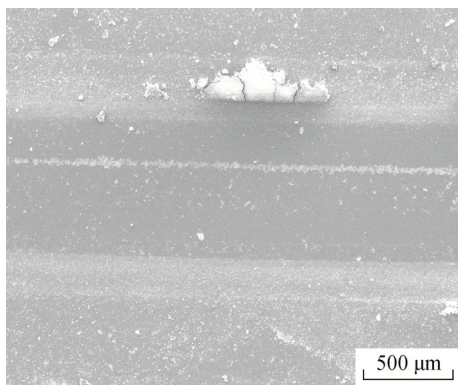
(b) 3D topography when pairing with Al_2O_3 ball



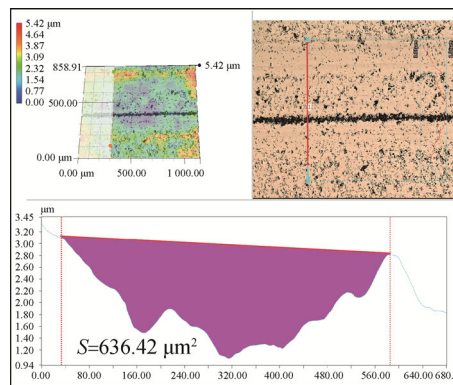
(c) SEM image when pairing with SiC ball



(d) 3D topography when pairing with SiC ball



(e) SEM image when pairing with Si_3N_4 ball



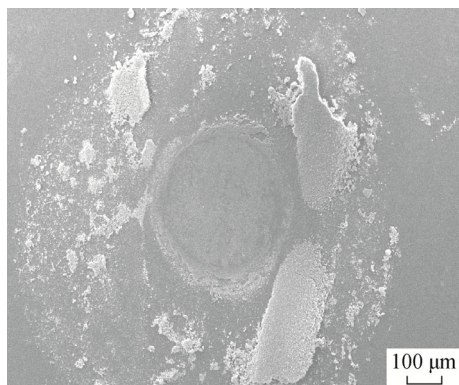
(f) 3D topography when pairing with Si_3N_4 ball

图 7 室温下(TiVTaMoW)C 与不同配副摩擦后的磨损表面的 SEM 形貌图和三维轮廓图

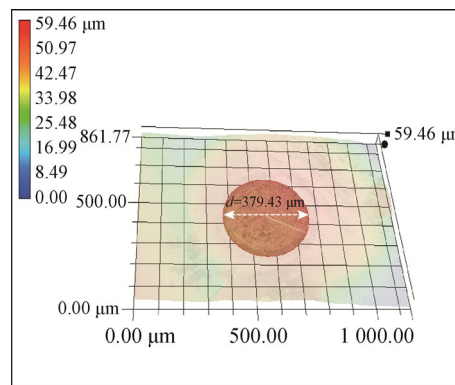
Fig. 7 SEM images and 3D morphologies of the worn surfaces of (TiVTaMoW)C with different pairing balls at room temperature

进一步对比分析了室温条件下 3 种配副表面磨斑形貌, 结果如图 8 所示。显然 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 陶瓷球表面磨斑直径和相应的(TiVTaMoW)C 磨痕宽度保持高度一致, 配副球磨斑直径越大, 与之相应的(TiVTaMoW)C 试样磨痕宽度越宽。3 种配副球的磨损明显要比(TiVTaMoW)C 试样严重, 且磨斑

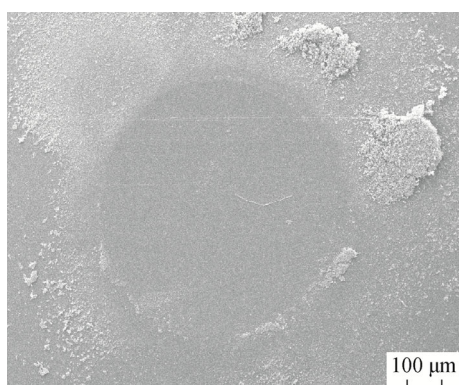
周围有大量的磨屑堆积, 尤其是 Al_2O_3 和 Si_3N_4 球表面磨屑堆积更为明显, 而 SiC 球相对较少。SiC 球表面磨屑较少的原因是摩擦过程磨屑脱落堆积在 (TiVTaMoW)C 试样表面, 这也证实了与 SiC 陶瓷球对磨后的(TiVTaMoW)C 试样磨痕边缘有大量磨屑堆积(图 7c)。



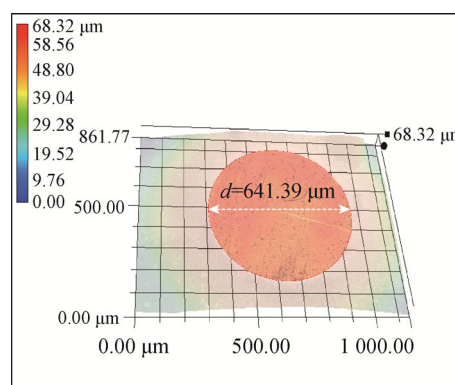
(a) SEM image of the worn surface of Al_2O_3 ball



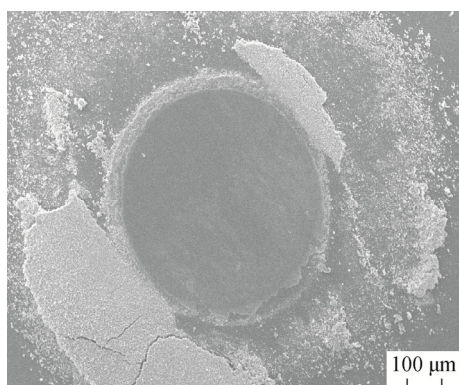
(b) 3D topography of the worn surface of Al_2O_3 ball



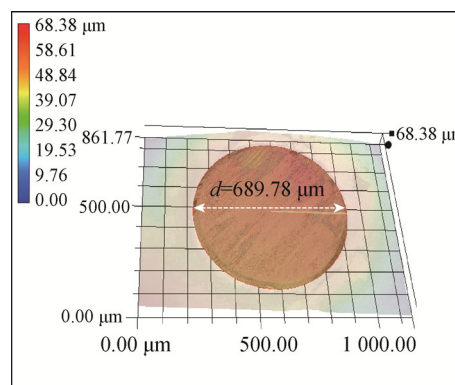
(c) SEM image of the worn surface of SiC ball



(d) 3D topography of the worn surface of SiC ball



(e) SEM image of the worn surface of Si_3N_4 ball



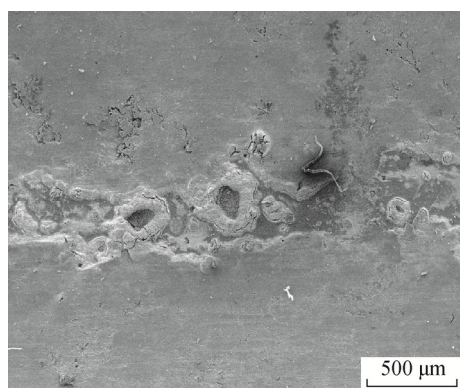
(f) 3D topography of the worn surface of Si_3N_4 ball

图 8 室温条件下不同配副磨损表面的 SEM 照片和三维形貌图

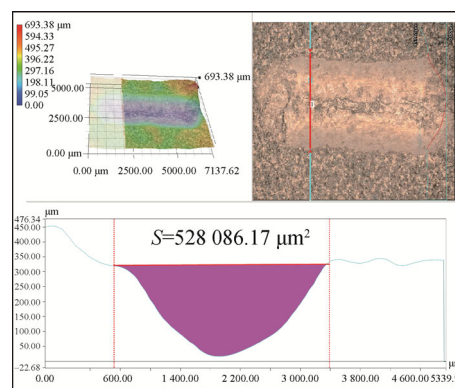
Fig. 8 SEM images and 3D morphologies of the worn surfaces of different pairing balls at room temperature

800 °C 条件下(TiVTaMoW)C 与 Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 陶瓷球对磨后的典型磨损表面微观形貌和三维轮廓如图 9 所示。由图 9 可以看出,在高温下,(TiVTaMoW)C 样品磨损程度明显加剧,磨斑中心区域产生不规则孔洞、微裂纹和凹凸不平结构,与室温下的磨损表面存在较大差异。可推测高温下接触受力区域发生严重的磨粒磨损而产生大量颗粒状磨屑(容易引起摩擦系数发生较大波动),磨屑在摩

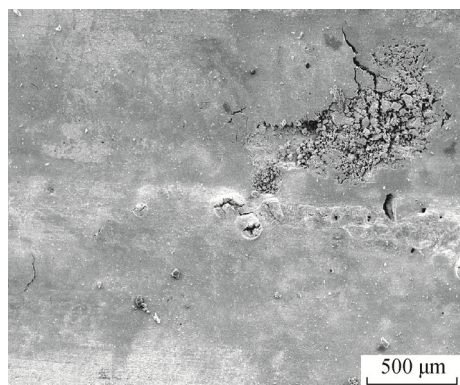
擦过程中被进一步拖敷和挤压致密,因此受力区域磨损表面粗糙突兀不平,两侧磨斑区域相对平整光滑。由图 9 还可知,(TiVTaMoW)C 样品磨痕深度和宽度均达到毫米级,分别约为 0.26~0.30 mm 和 2.4~2.8 mm,磨痕深度与室温相比增大了 3 个数量级。对比发现,与 SiC 陶瓷球对磨后的(TiVTaMoW)C 试样磨痕深度和宽度均最小,这也与磨损率结果一致,表现出较好的摩擦相容性。



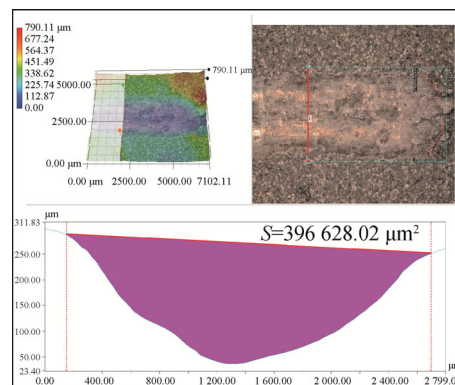
(a) SEM image when pairing with Al_2O_3 ball



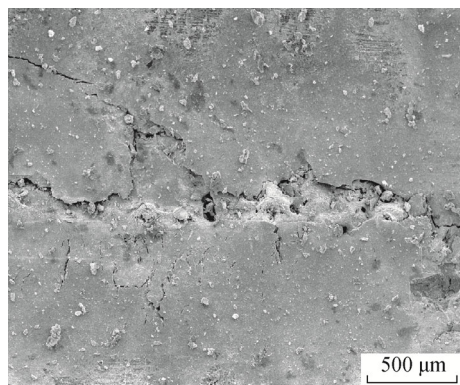
(b) 3D topography when pairing with Al_2O_3 ball



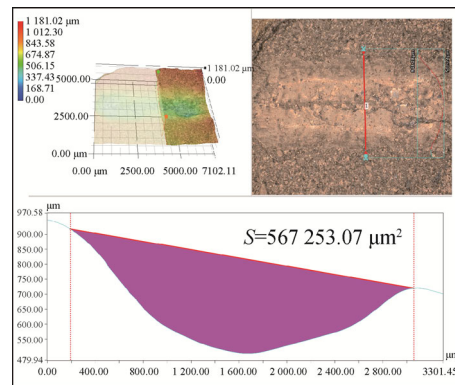
(c) SEM image when pairing with SiC ball



(d) 3D topography when pairing with SiC ball



(e) SEM image when pairing with Si_3N_4 ball



(f) 3D topography when pairing with Si_3N_4 ball

图 9 800 °C 条件下(TiVTaMoW)C 与不同配副摩擦后的磨损表面的 SEM 照片和三维轮廓图

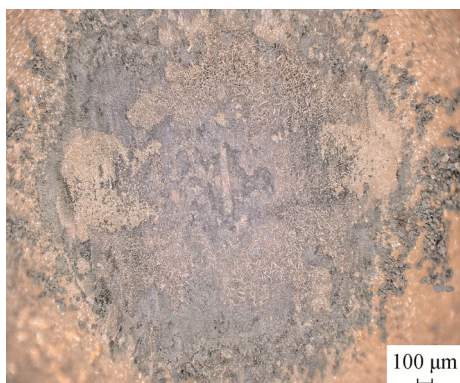
Fig. 9 SEM images and 3D morphologies of the worn surfaces of (TiVTaMoW)C with different pairing balls at 800 °C

Al_2O_3 、SiC 和 Si_3N_4 3 种配副陶瓷球在 800 °C 条件下摩擦后表面磨斑光学照片和三维形貌如图 10

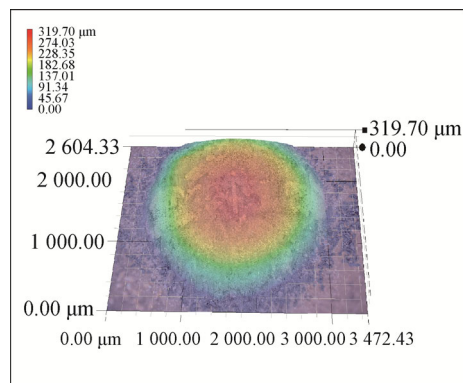
所示。由图 10 可以看出,3 种配副陶瓷球磨斑表面均粘附有大量的磨屑,SiC 和 Si_3N_4 球表面甚至被完

全覆盖, 产生较厚且相对致密的黏附层。三维形貌显示配副陶瓷球宏观球形保持较好, 黏附层主要是 (TiVTaMoW)C 样品在高温摩擦过程发生黏着磨损

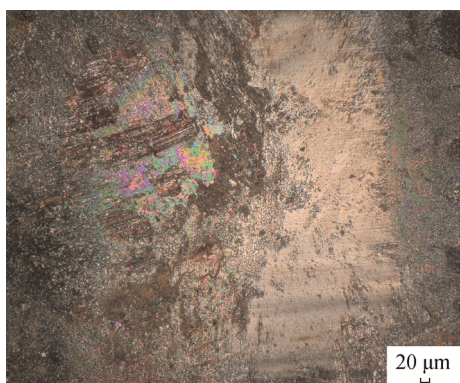
转移至陶瓷球表面。为进一步验证和揭示高温摩擦磨损行为, 对 800 °C 条件下典型(TiVTaMoW)C 与配副磨损区域进行元素和物相组成分析。



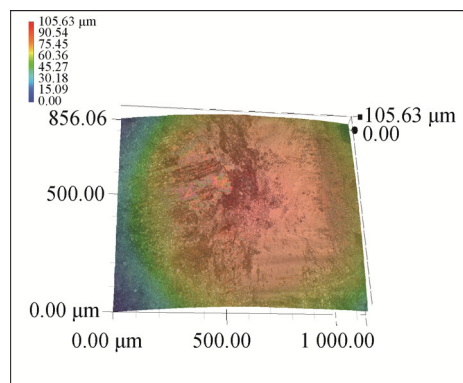
(a) Optical photograph of the worn surface of Al₂O₃ ball



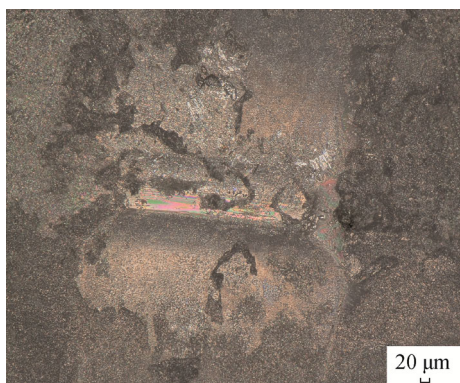
(b) 3D topography of the worn surface of Al₂O₃ ball



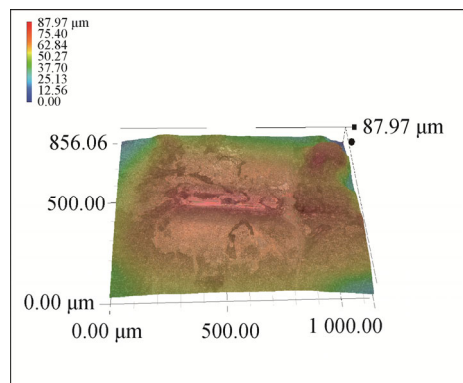
(c) Optical photograph of the worn surface of SiC ball



(d) 3D topography of the worn surface of SiC ball



(e) Optical photograph of the worn surface of Si₃N₄ ball

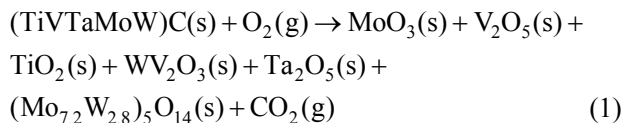


(f) 3D topography of the worn surface of Si₃N₄ ball

图 10 800 °C 下不同配副磨损表面的光学照片和三维形貌图

Fig. 10 Optical photographs and 3D topographies of the worn surfaces of different pairing balls at 800 °C

对 800 °C 条件下 (TiVTaMoW)C 样品磨斑区域的物相组成进行分析, 结果如图 11 所示。由图 11 可知, 在 800 °C 摩擦后样品表面主要由 MoO₃、V₂O₅、Ta₂O₅、TiO₂、WV₂O₃ 和 (Mo_{7.2}W_{2.8})₅O₁₄ 组成。由此可推断出 (TiVTaMoW)C 在高温摩擦过程中与氧气反应, 可能的化学反应式为:



高温下生成的氧化物会在材料表面形成不致密的氧化膜, 而且随着摩擦实验的进行, 材料的新鲜表面会逐渐暴露于高温环境中, 不断形成新的不致

密氧化层, 从而加剧材料的磨损。

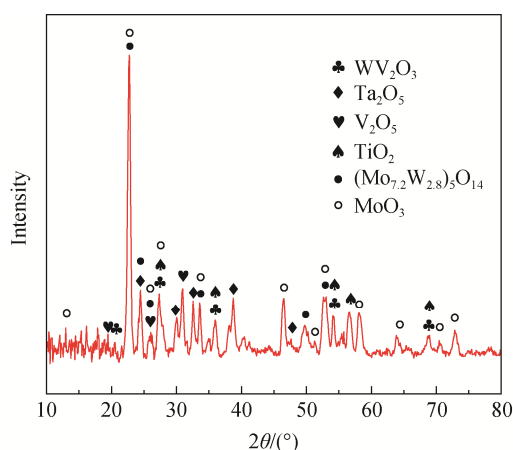


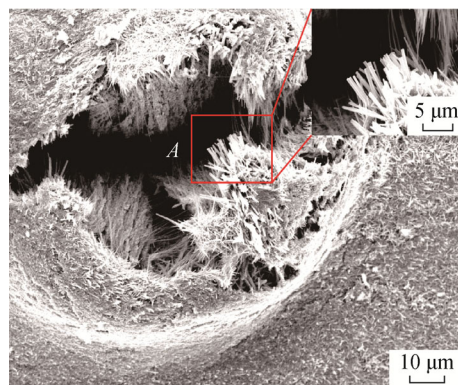
图 11 800 °C 下(TiVTaMoW)C 磨损表面的 XRD 谱

Fig. 11 XRD pattern of worn surface of (TiVTaMoW)C at 800 °C

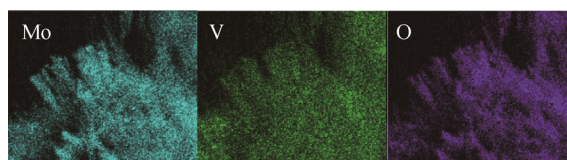
同时, 800 °C 条件下(TiVTaMoW)C 与配副 SiC 表面磨损区域高倍显微形貌和元素分布如图 12 所示, 由图 12 可以看出, 800 °C 条件下磨损后的 (TiVTaMoW)C 与配副表面磨损区域均有大量的针状结晶相, 直径为亚微米级。放大的(TiVTaMoW)C 样品存在由内向外扩展的孔洞, 孔洞中也有大量的针状结晶相存在。猜测在高温摩擦过程中产生微裂纹, 氧气进入微裂纹内部发生反应生成针状结晶相, 针状结晶相生长膨胀产生内聚力而破裂形成孔洞。通过对(TiVTaMoW)C 样品高倍放大的针状结晶相元素分布分析发现主要为 Mo、V 和 O 元素, 配副 SiC 表面粘附的针状结晶相元素分布主要为 Mo 和 O 元素。根据文献[30]报道, 摩擦表面富集的针状结晶相应为较低剪切强度的 MoO_3 和 V_2O_5 , MoO_3 和 V_2O_5 在摩擦滑动过程中易拖敷和扩散至表面形成润滑膜; 而且, 在高温摩擦滑动过程中, MoO_3 较 V_2O_5 更易升华而易转移到摩擦配副球上形成转移膜, 进而保护了配副球的磨损, 润滑膜和转移膜的形成起到了一定的减摩作用。

为了进一步阐明(TiVTaMoW)C 与配副陶瓷球的高温摩擦行为, 图 13 为高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷材料在 800 °C 下氧化层和转移膜形成示意图。由图 13 可见, 在摩擦起始阶段, Mo、Ta、W、V 和 Ti 元素在材料中均匀分布(图 13a)。随着加热的进行和样品表面温度的不断升高, 表层元素开始与空气中的氧率先发生缓慢氧化。当温度升至 800 °C 时, 表面已形成较薄的一层粗糙氧化层(图 13b), 这也与摩擦初期摩擦系数波动较大有密切关系。随着摩擦的进行, 面粗糙的氧化层被磨损和破坏产生磨屑, 而

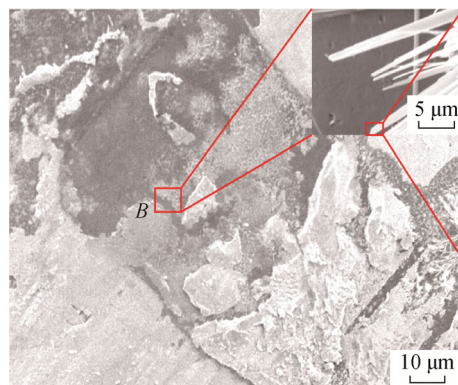
高温下新鲜磨损表面与空气中的氧不断进行反应生成新的氧化物层, 且低剪切强度、低熔点和易升华的氧化物 MoO_3 和 V_2O_5 不断被拖敷和扩散至摩擦表面导致针状结晶相的富集(图 13c 和图 13d)。此外, 在摩擦过程中氧化层被磨损破坏产生的大量磨屑易转移到摩擦配副球上形成转移膜。



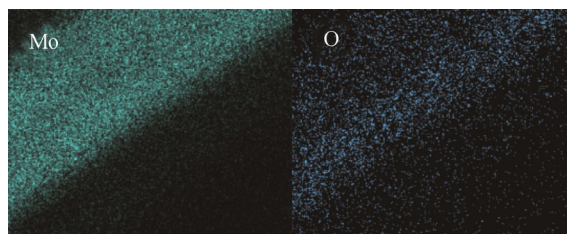
(a) SEM images of (TiVTaMoW)C worn surface



(b) EDS spectrum of point A in Fig. 12(a)



(c) SEM images worn surface of SiC ball



(d) EDS spectrum of point B in Fig. 12(c)

图 12 800 °C 条件下(TiVTaMoW)C 磨斑和 SiC 配副磨损表面 SEM 照片和相应的元素分布图

Fig. 12 SEM images and corresponding element distribution micrographs of wear scar of (TiVTaMoW)C and worn Surface of SiC ball at 800 °C

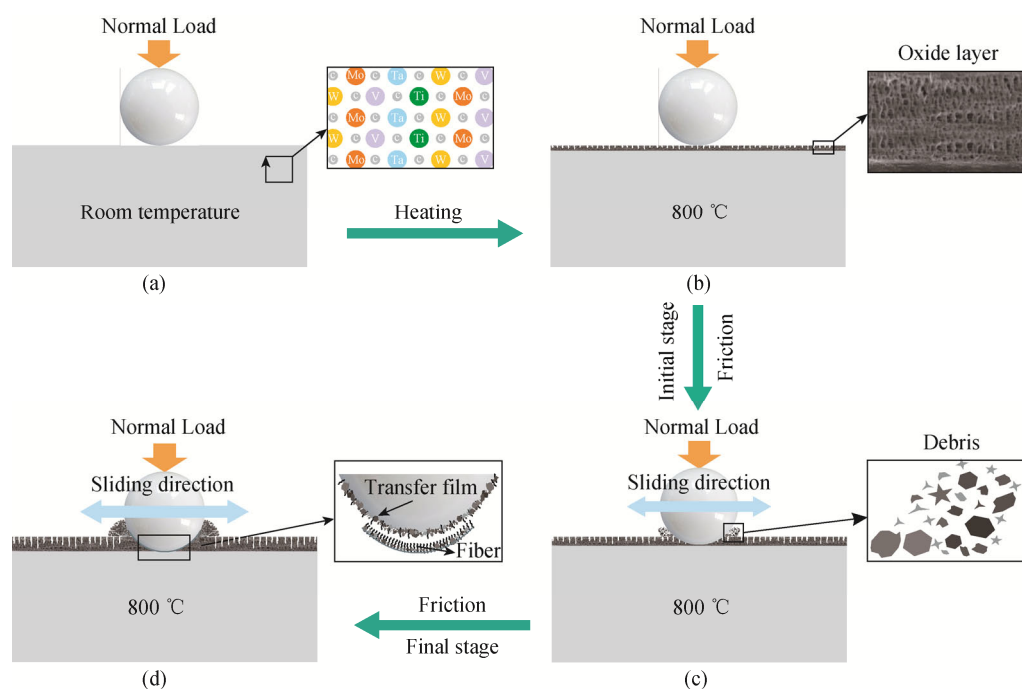


图 13 摩擦示意图

Fig. 13 Schematic diagram of friction

3 结论

1) 以金属碳化物为原料, 通过高能球磨和两步热压烧结法成功制备了一种单岩盐结构的高熵(TiVTaMoW)C 陶瓷。5 种金属元素在微纳米尺度上均匀分布, 无任何偏聚和偏析现象, 其致密度约为 99.6%, Vickers 硬度为 (20.46 ± 1.39) GPa。

2) 室温条件下, (TiVTaMoW)C 表现出优异的耐磨性能, 与此相比, 与 SiC 配副对摩具有更好的摩擦适配性, 其摩擦系数和磨损率分别低至 (0.38 ± 0.01) 和 $(1.52 \pm 0.36) \times 10^{-7} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 。优异的耐磨性能主要归功于两步热压烧结法制备的(TiVTaMoW)C 材料具有较高的硬度和致密度。

3) 800 °C 条件下, 磨损明显加剧, 磨损率上升至 $10^{-4} \text{ mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$ 数量级。高温摩擦过程中产生的微裂纹加速了不致密氧化层的形成, 导致磨粒磨损加剧, 是造成(TiVTaMoW)C 磨损率上升的主要原因。此外, 生成的 MoO_3 和 V_2O_5 等具有较低剪切强度, 摩擦过程转移至配副球接触面上形成转移膜, 从而有效保护了配副的磨损。

参考文献:

- [1] 梅雨, 陈军, 邓文韬, 等. 高熵电化学储能材料的研究进展与新机遇[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(1): 1–11.
MEI Yu, CHEN Jun, DENG Wentao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(1): 1–11.
- [2] WANG H X, CAO Y J, LIU W, et al. Oxidation behavior of

$(\text{Hf}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})\text{C}-x\text{SiC}$ ceramics at high temperature[J]. Ceram Int, 2020, 46(8): 11160–11168.

- [3] LIU D Q, ZHANG A J, JIA J G, et al. Phase evolution and properties of $(\text{VNbTaMoW})\text{C}$ high entropy carbide prepared by reaction synthesis[J]. J Eur Ceram Soc, 2020, 40(8): 2746–2751.
- [4] ZHOU S Y, PU Y P, ZHANG Q W, et al. Microstructure and dielectric properties of high entropy $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Sn}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Me}_{0.2})\text{O}_3$ perovskite oxides[J]. Ceram Int, 2020, 46(6): 7430–7437.
- [5] WRIGHT A J, WANG Q Y, KO S T, et al. Size disorder as a descriptor for predicting reduced thermal conductivity in medium-and high-entropy pyrochlore oxides[J]. Scripta Mater, 2020, 181: 76–81.
- [6] SUN Y N, XIANG H M, DAI F Z, et al. Preparation and properties of CMAS resistant bixbyite structured high-entropy oxides RE_2O_3 (RE = Sm, Eu, Er, Lu, Y, and Yb): Promising environmental barrier coating materials for $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ composites[J]. J Adv Ceram, 2021, 10(3): 596–613.
- [7] MOSKOVSKIKH D, VOROTILO S, BUINEVICH V, et al. Extremely hard and tough high entropy nitride ceramics[J]. Sci Rep-Uk, 2020, 10(1): 19874.
- [8] CHEN T K, SHUN T T, YEH J W, et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering[J]. Surf Coat Tech, 2004, 188: 193–200.
- [9] GILD J, ZHANG Y, HARRINGTON T, et al. High-entropy metal diborides: a new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics[J]. Sci Rep-Uk, 2016, 6(1): 37946.
- [10] TALLARITA G, LICHERI R, GARRONI S, et al. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides[J]. Scripta Mater, 2019, 158: 100–104.
- [11] LIU J X, SHEN X Q, WU Y, et al. Mechanical properties of hot-pressed high-entropy diboride-based ceramics[J]. J Adv Ceram, 2020, 9(4): 503–510.
- [12] YAN X L, CONSTANTIN L, LU Y F, et al. $(\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{C}$ high-entropy ceramics with low thermal conductivity[J]. J Am Ceram

- Soc, 2018, 101(10): 4486–4491.
- [13] ZHOU J Y, ZHANG J Y, ZHANG F, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2018, 44(17): 22014–22018.
- [14] CASTLE E, CSANADI T, GRASSO S, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides[J]. *Sci Rep-Uk*, 2018, 8(1): 8609.
- [15] XIANG H M, XING Y, DAI F Z, et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward[J]. *J Adv Ceram*, 2021, 10(3): 385–441.
- [16] SARKER P, HARRINGTON T, TOHER C, et al. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 4980.
- [17] WANG F, ZHANG X, YAN X L, et al. The effect of submicron grain size on thermal stability and mechanical properties of high-entropy carbide ceramics[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(8): 4463–4472.
- [18] CHEN H, XIANG H M, DAI F Z, et al. High porosity and low thermal conductivity high entropy ($Zr_{0.2}Hf_{0.2}Ti_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2}$)C[J]. *J Mater Sci Technol*, 2019, 35(8): 1700–1705.
- [19] WEI X F, LIU J X, LI F, et al. High entropy carbide ceramics from different starting materials[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(10): 2989–2994.
- [20] SUN Y N, CHEN F H, QIU W F, et al. Synthesis of rare earth containing single-phase multicomponent metal carbides via liquid polymer precursor route[J]. *J Am Ceram Soc*, 2020, 103(11): 6081–6087.
- [21] YE B L, WEN T Q, HUANG K H, et al. First-principles study, fabrication, and characterization of ($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$)C high-entropy ceramic[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(7): 4344–4352.
- [22] DEMIRSKYI D, BORODIANSKA H, SUZUKI T S, et al. High-temperature flexural strength performance of ternary high-entropy carbide consolidated via spark plasma sintering of TaC, ZrC and NbC[J]. *Scripta Mater*, 2019, 164: 12–16.
- [23] YE B L, WEN T Q, LIU D, et al. Oxidation behavior of ($Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2}$)C high-entropy ceramics at 1073–1473 K in air[J]. *Corros Sci*, 2019, 153: 327–332.
- [24] YANG Y, WANG W, GAN G Y, et al. Structural, mechanical and electronic properties of (TaNbHfTiZr)C high entropy carbide under pressure: Ab initio investigation[J]. *Physica B*, 2018, 550: 163–170.
- [25] SUN Q C, TAN H, ZHU S Y, et al. Single-phase (Hf—Mo—Nb—Ta—Ti)C high-entropy ceramic: A potential high temperature anti-wear material[J]. *Tribol Int*, 2021, 157.
- [26] CHEN H, WU Z H, LIU M L, et al. Synthesis, microstructure and mechanical properties of high-entropy (VNbTaMoW) C_5 ceramics[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2021, 41(15): 7498–7506.
- [27] ZHANG H, HEDMAN D, FENG P, et al. A high-entropy B4(HfMo₂TaTi)C and SiC ceramic composite[J]. *Dalton T*, 2019, 48(16): 5161–5167.
- [28] YU X X, THOMPSON G B, WEINBERGER C R. Influence of carbon vacancy formation on the elastic constants and hardening mechanisms in transition metal carbides[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2015, 35(1): 95–103.
- [29] BURR P A, OLIVER S X. Formation and migration of point defects in tungsten carbide: Unveiling the sluggish bulk self-diffusivity of WC[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2019, 39(2-3): 165–172.
- [30] FANG Y, ZHANG Y S, FAN H Z, et al. Surface composition-lubrication design of Al₂O₃/Mo laminated composites-Part I: Influence of laser surface texturing on the tribological behavior at 25 and 800 degrees C[J]. *Wear*, 2015, 334: 23–34.