

高浓度过氧化氢中 AlCoCrFeNiCu 的摩擦学性能研究

胡成平¹, 赵亚林¹, 王杰鹏¹, 段海涛¹, 寇宏超², 张铁邦², 李 健^{1*}

(1. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030; 2. 西北工业大学, 陕西 西安 710071)

摘 要: 为研究 AlCoCrFeNiCu 高熵合金在强氧化的过氧化氢介质中的摩擦学性能, 采用销盘磨损试验机测试了 AlCoCrFeNiCu 合金与 3 种工程陶瓷 [氧化锆 (ZrO₂)、碳化硅 (SiC) 和氮化硅 (Si₃N₄)] 组成摩擦副在 90% 过氧化氢介质中的摩擦学性能, 采用 SEM、EDS、白光共焦显微镜等分析了磨损表面, 并且探讨了高熵合金与 3 种陶瓷配副在高浓度过氧化氢中的磨损机理. 结果表明: 在高浓度过氧化氢中, AlCoCrFeNiCu 合金与碳化硅和氮化硅陶瓷配副具有较低的摩擦系数和较小的磨损; AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副的主要磨损机制为黏着磨损和磨粒磨损, 同时伴随有氧化磨损; AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副和 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的主要磨损机制为抛光型氧化磨损并伴随有轻微的三体磨粒磨损; AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副还伴随有边界润滑效应.

关键词: AlCoCrFeNiCu; 过氧化氢; 高熵合金; 陶瓷; 摩擦磨损

中图分类号: TH117.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)05-0439-08

Tribological Properties of AlCoCrFeNiCu High – entropy Alloy in High Concentration Hydrogen Peroxide

HU Cheng – ping¹, ZHAO Ya – lin¹, WANG Jie – peng¹, DUAN Hai – tao^{1*},
KOU Hong – chao², ZHANG Tie – bang², LI Jian^{1*}

(1. Wuhan Research Institute of Materials Protection, Wuhan 430030, China

2. State Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: To investigate the tribological properties of AlCoCrFeNiCu high – entropy alloy in hydrogen peroxide with strong oxidizability, a series of pin – on – disk tribo – tests were carried out using AlCoCrFeNiCu as pin and three types of engineering ceramics (ZrO₂, SiC and Si₃N₄) as disk in a 90% hydrogen peroxide. The characterization techniques, including white light confocal microscope (CM), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectrometer (EDS), were employed to analyze the worn surfaces, and the wear mechanism of AlCoCrFeNiCu/ceramic tribo – pairs was discussed. The results showed that when sliding against SiC and Si₃N₄ ceramics, the AlCoCrFeNiCu pins had mild wear and low friction coefficient. The wear mechanism of AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ tribo – pair was a combination of adhesive wear, abrasive wear and oxidative wear. Both AlCoCrFeNiCu/SiC and AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ tribo – pair exhibited polishing oxide wear and three – body abrasive wear. The effect of boundary lubrication was found for AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ tribo – pair.

Key words: AlCoCrFeNiCu, hydrogen peroxide, high – entropy alloy, ceramic, friction and wear

Received 23 September 2010, revised 4 March 2011, accepted 1 April 2011, available online 28 September 2011.

* Corresponding author. E – mail: lijianwuhan@163.net, Tel: +86 – 29 – 88491764.

This work is financially supported by the National Key Basic Research Program of China (973) (2007CB607603).

国家重点基础研究发展规划(973)项目(2007CB607603).

过氧化氢(H_2O_2)具有无毒、无污染、易储存和高比热容等一系列优点,是目前最具竞争力的新型绿色推进剂之一,在航天航空领域和发动机领域具有很大的潜在用途^[1-4]。然而,高浓度过氧化氢具有强氧化性,给运动部件的摩擦副材料带来苛刻的要求。目前仅纯铝对过氧化氢一级相容,1Cr18Ni9Ti不锈钢对过氧化氢二级相容,其存在的缺陷是:纯铝的强度较差,而1Cr18Ni9Ti不锈钢的耐磨损性能不太理想。因此,寻找具有耐腐蚀、高强度、耐磨损等优良性能的摩擦副材料是过氧化氢动力系统应用领域的1个重要问题。

高熵合金是近年发展起来的1种新型结构材料^[5-6],正越来越受到人们的关注。高熵合金具有简单晶体结构,其高熵效应促进了元素间混合形成体心立方或面心立方结构。通过对高熵合金的成份设计,可以得到高强度、耐高温、耐腐蚀、耐磨损等优异性能的合金。 $Al_xCoCrFeNiCu$ 是比较成熟的1种高熵合金,能够与过氧化氢二级相容。随着铝含量的提高,其相结构由 fcc 向 bcc 转变,合金硬度也由HV120增加到HV650,因此在结构和工具领域具有良好的应用前景^[7-9]。目前,对 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金的研究主要集中在组织结构及力学性能方面,其摩擦学性能研究不多,尤其对 $AlCoCrFeNiCu$ 在具有强氧化性的高浓度过氧化氢介质中的摩擦学性能

的研究,目前尚属空白。氧化锆(ZrO_2)、碳化硅(SiC)和氮化硅(Si_3N_4)陶瓷具有强度高、耐腐蚀、耐磨损等特点,是应用广泛的工程陶瓷材料^[10]。因此,研究 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金是否可以与工程陶瓷组成滑动摩擦副替代普遍采用的1Cr18Ni9Ti不锈钢,对于发展新型过氧化氢发动机^[11-12]具有重要理论意义和实用价值。

本文以过氧化氢介质中使用的滑动摩擦副为对象,测试 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金与氧化锆、碳化硅和氮化硅3种工程陶瓷组成摩擦副在高浓度过氧化氢介质中的摩擦学性能,探讨高浓度过氧化氢中 $AlCoCrFeNiCu$ 合金的摩擦磨损行为和磨损机理。

1 实验部分

1.1 试样性能

试验用高熵合金为铸态 $AlCoCrFeNiCu$,其显微组织如图1所示。合金由典型的树枝晶(Dendrite,简称DR)与枝晶间(Interdendrite,简称ID)组织组成[图1(a)和(b)];其高倍组织显示枝晶内存在有序排列且分布均匀的纳米晶[图1(c)]。能谱分析显示, $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金存在Cu元素的枝晶间偏析。 $AlCoCrFeNiCu$ 合金的化学成份及其通过能谱分析得到的合金树枝晶与枝晶间的化学组成如表1所示。表2为铸态 $AlCoCrFeNiCu$ 合金的室温压缩性能。

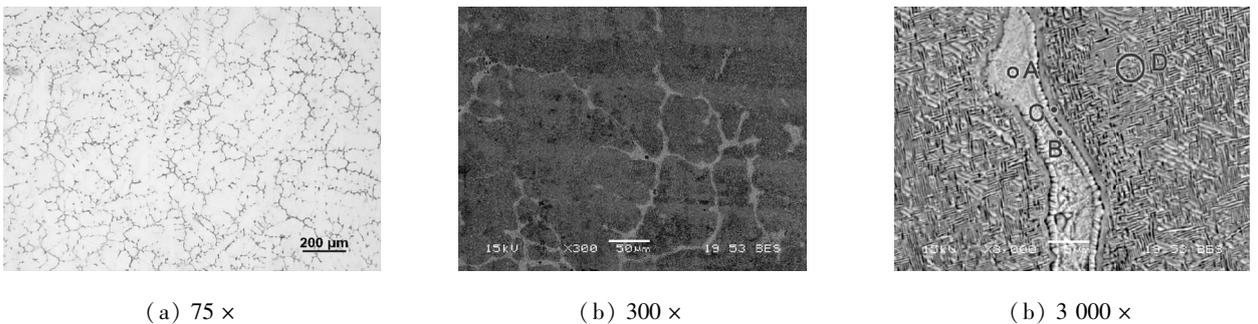


Fig. 1 SEM micrographs of as-cast $AlCoCrFeNiCu$ high-entropy alloy

图1 铸态 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金的显微组织

表1 铸态 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金的化学组成(原子百分数)

Table 1 Chemical composition of as-cast

$AlCoCrFeNiCu$ high-entropy alloy (atomic fraction)

Element	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Cu
Nominal	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67	16.67
ID	15.66	18.45	20.17	18.70	15.02	12.00
DR	12.04	5.42	2.93	4.59	10.02	65.01

ID: interdendrite; DR: dendrite

表2 铸态 $AlCoCrFeNiCu$ 合金的室温压缩性能

Table 2 Room temperature compressive properties of $AlCoCrFeNiCu$ alloy

Alloy	E/GPa	σ_y/MPa	σ_{max}/MPa	$\varepsilon_p/\%$	HV
$AlCoCrFeNiCu$	46.67	1500.0	1890.0	5.8	475.345

将 $AlCoCrFeNiCu$ 高熵合金加工成销试样,尺寸为 $\phi 8\text{ mm} \times 15\text{ mm}$;对偶盘试样是3种工程陶瓷,分别为 ZrO_2 (Y_2O_3 增强)、 SiC 和 Si_3N_4 ,尺寸均为外径

$\phi 50$ mm,内径 $\phi 8$ mm,厚度 8 mm. 陶瓷试样摩擦面抛光处理,表面粗糙度 R_a 控制在 $0.15 \sim 0.16 \mu\text{m}$. 试验介质为 90% 过氧化氢,由上海哈勃化学技术有限公司生产.

3 种陶瓷材料的主要物理机械性能如表 3 所

示. 试验用过氧化氢的物理性状如表 4 所示.

1.2 摩擦磨损试验

摩擦磨损试验在 SST - ST 销盘磨损试验机上进行. 销为固定下试样,盘为旋转上试样,销盘摩擦磨损试验装置和接触状况如图 2 所示. 试验前预先

表 3 3 种陶瓷材料的主要物理机械性能

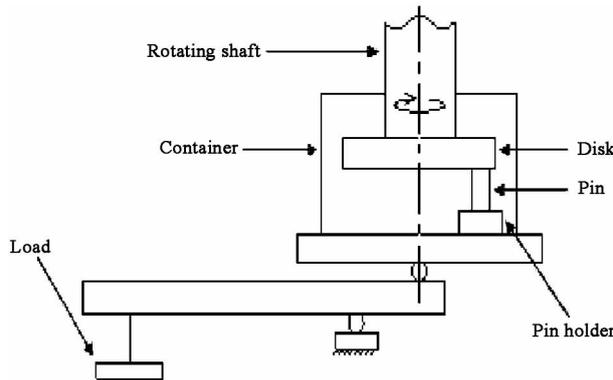
Table 3 Physical and mechanical properties of the ceramics

Material	Density/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Hardness, HR45N	Young's modulus/GPa	Fracture toughness /($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	Coefficient of thermal expansion $\times 10^{-6}/\text{K}^{-1}$	Thermal conductivity/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
ZrO ₂	5.8	84	225	7.13	10.2	2.5
SiC	3.1	93	441	4.65	4.8	58.6
Si ₃ N ₄	3.2	87	294	4.71	3.2	12.6

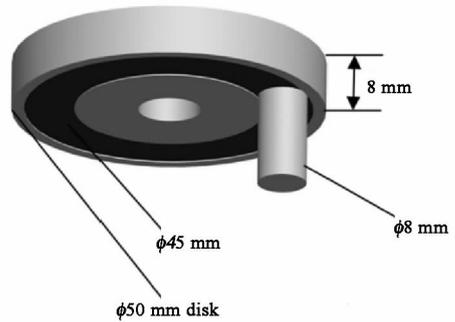
表 4 试验用过氧化氢的物理性状

Table 4 Physical properties of H₂O₂

Concentration, ω	Density /($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$), 25°C	Melting point/°C	Boiling point/°C	Viscosity /($\text{MPa} \cdot \text{s}$), 20°C	Thermal conductivity /($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$), 20 °C	Active oxygen content /($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)
90%	1.39	-10.9	141.0	1.256	5.69	>329



(a) Pin - on - disk tester



(b) Plane - on - plane configuration

Fig. 2 Illustration of the pin - on - disk tester and the plane - on - plane configuration

图 2 磨损试验装置和销盘面 - 面接触示意图

用 2 000# 砂纸打磨销试样待试验端面(表面粗糙度 R_a 为 $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$),使之与盘试样保持良好的面接触状态. 试验中将销和盘安装固定后,倒入 90% H₂O₂ 溶液,浸没试样(样品夹具和容池材料均为钝化处理的不锈钢,不会对 H₂O₂ 溶液造成污染);摩擦滑动线速度 500 mm/s;载荷 30 N(0.597 MPa)通过销施加到摩擦副接触面;试验环境温度为 $(20 \pm 2) \text{°C}$,试验时间 30 min. 每组摩擦副均试验 3 次以上.

利用表面粗糙度仪检测试验前销盘的表面粗糙度;用杠杆千分尺测量试验前后销的高度变化计量销试样的磨损;用 Option SV8 显微镜对销试样和陶瓷盘试样的摩擦面进行定性观察,用 Micromeasure2

白光共焦三维轮廓仪测量销和盘试样磨损表面的三维轮廓形貌,用 JSM - 5610LV 扫描电子显微镜和能谱仪分析磨损表面.

2 结果与讨论

用销盘摩擦试验机测试了 AlCoCrFeNiCu 合金与 ZrO₂、SiC 和 Si₃N₄ 3 种瓷组成摩擦副在 90% H₂O₂ 中的摩擦学性能.

图 3 为 AlCoCrFeNiCu 合金销与 ZrO₂、SiC 和 Si₃N₄ 3 种陶瓷盘配副摩擦试验的摩擦系数变化曲线. AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副起始阶段的摩擦系数相对较大 (0.32), AlCoCrFeNiCu/SiC 和

AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副起始阶段的摩擦系数在 0.16 左右; AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副摩擦系数变化呈现阶段性, 150 s 前迅速下降, 150 ~ 1 200 s 下降趋势减缓, 之后趋于稳定, 同时摩擦系数波动增大; 而 AlCoCrFeNiCu/SiC 和 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的摩擦系数迅速下降后就进入平稳状态, AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副的摩擦系数在 0.06 ~ 0.045 上下小幅波动, AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副保持在 0.03 左右, 几乎无波动. 相对而言, AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副的摩擦系数最大, 摩擦系数波动也最大; 而 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的摩擦系数及其波动均最小.

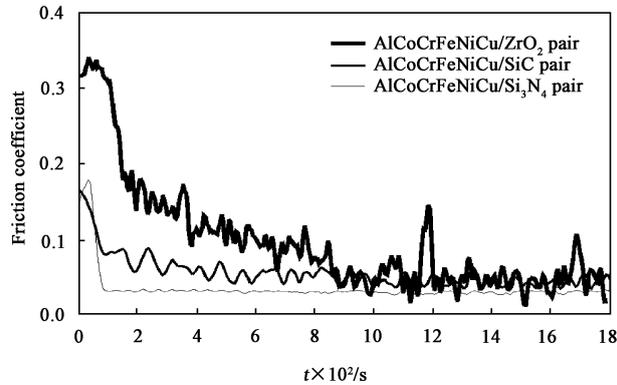


Fig. 3 Frictional traces of AlCoCrFeNiCu/ceramic pairs
图3 AlCoCrFeNiCu/陶瓷摩擦副摩擦系数

将 AlCoCrFeNiCu 与 3 种陶瓷配副时的磨损高度与平均摩擦系数绘成图 4. 图 4 结果表明: AlCoCrFeNiCu 与 3 种陶瓷材料配副时, 磨损性能存在明显差别. AlCoCrFeNiCu 与 ZrO₂ 组成摩擦副时的平均摩擦系数为 0.098, 磨损相对较大, 磨损高度为 38 μm; 与 SiC 和 Si₃N₄ 组成摩擦副时的平均摩擦系数则较小, 分别为 0.057 和 0.037, 磨损也小, 分别为 5 和 3 μm.

图 5 所示为 AlCoCrFeNiCu 合金销与 3 种陶瓷配副的磨损表面三维形貌图. 从图 5 (a) 可以看出:

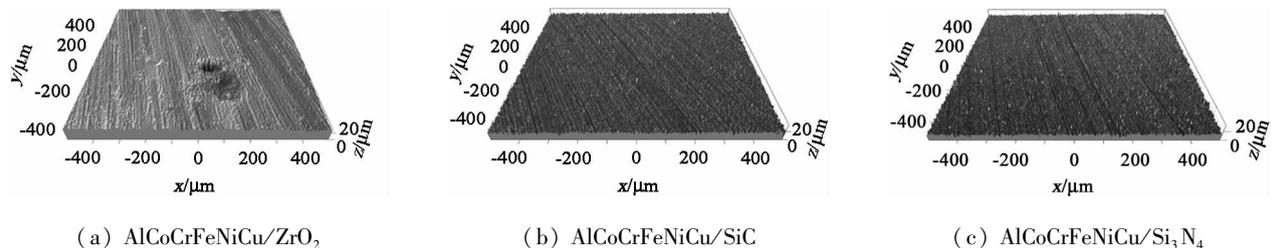


Fig. 5 Three - dimensional morphologies of the worn surfaces of AlCoCrFeNiCu/ceramic tribo - pairs

图5 AlCoCrFeNiCu 与 3 种陶瓷组成的摩擦副的磨损表面三维形貌

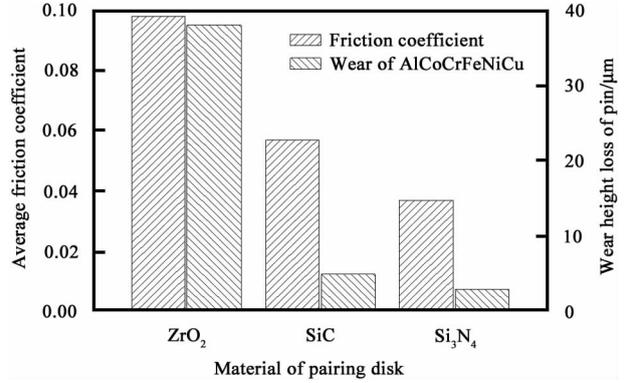


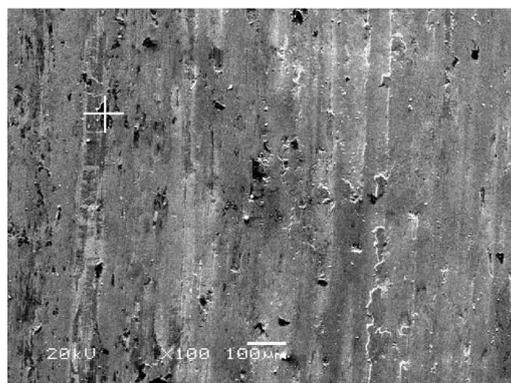
Fig. 4 Average friction coefficients of AlCoCrFeNiCu/ceramic pairs and wear height of AlCoCrFeNiCu pins
图4 AlCoCrFeNiCu 与 3 种陶瓷配副的平均摩擦系数和磨损高度

高浓度过氧化氢中 AlCoCrFeNiCu 与 ZrO₂ 配副摩擦试验后, AlCoCrFeNiCu 合金表面沿摩擦方向出现凹坑(剥落), 同时存在明显的犁削沟迹, 沟槽深度达到 5 μm; ZrO₂ 陶瓷盘表面磨痕区域沿摩擦方向出现大量黏着现象, 同时还出现剥落坑. 由图 5 (b) 可见: AlCoCrFeNiCu 分别与 SiC 和 Si₃N₄ 配副摩擦试验后, AlCoCrFeNiCu 合金的磨损表面均比较光滑, 只是沿滑动方向出现均匀细浅的沟痕, 其深度分别在 0.8 和 0.6 μm 以下; 与 SiC 和 Si₃N₄ 配副的 AlCoCrFeNiCu 磨损表面的粗糙度 R_a 分别为 0.26 和 0.23 μm, 相比试验前的表面粗糙度 (R_a 大小 0.4 μm) 均有明显降低, 可见高浓度过氧化氢中的摩擦过程起到了很好的抛光作用. SiC 陶瓷和 Si₃N₄ 陶瓷磨痕处非常光滑平整(表面的少量浅沟为机械加工时留下), 均没有出现犁沟、剥落和黏着等磨损特征[图 5 (b) 和 (c)].

3 磨损机理探讨

3.1 AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副

图 6 为 AlCoCrFeNiCu 与 ZrO₂ 磨损表面的 SEM 照片, 表 5 为图 6 中选定区域的 EDS 分析结果.



(a) Worn surface of AlCoCrFeNiCu

(b) Worn surface of ZrO₂Fig. 6 SEM micrographs and EDS analysis of the worn surfaces of AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ tribo-pair图 6 AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副的磨损表面 SEM 照片和 EDS 分析

表 5 图 6 中选定区域的 EDS 分析结果

Table 5 EDS analysis of the selective region in Fig. 6

Tribo-pairs	Atomic percentage							
	O	Al	Zr	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
AlCoCrFeNiCu	23.92	15.36	5.22	10.29	10.85	9.35	9.23	15.77
ZrO ₂	4.03	4.83	41.14	10.92	10.84	10.20	9.47	8.57

AlCoCrFeNiCu 合金磨损表面有 Zr 元素存在 [图 6 (a)], 而对偶 ZrO₂ 陶瓷表面则出现许多块状黏着, 其化学成份与 AlCoCrFeNiCu 相同 [图 6 (b)]. 结合对 AlCoCrFeNiCu 合金和 ZrO₂ 陶瓷的磨损表面形貌分析结果, 可以断定在高浓度过氧化氢中 AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副的主要磨损机理为黏着磨损和由黏着转移产物导致的磨粒磨损.

另外, AlCoCrFeNiCu 合金表面存在氧元素 [图 6 (a)], 且 AlCoCrFeNiCu 粘块也含有氧元素 [图 6 (b)]. 由于 H₂O₂ 的氧化性极强, 在摩擦过程中可与 AlCoCrFeNiCu 相互作用形成各种金属氧化物. 氧化物覆盖在 AlCoCrFeNiCu 表面或黏着转移到 ZrO₂ 陶瓷表面, 导致摩擦表面氧元素含量增大. 因此, AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副在高浓度过氧化氢中的摩擦过程还伴随有氧化磨损.

导致 AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副在 90% H₂O₂ 介质中黏着磨损和由黏着转移形成磨粒磨损同时伴随有氧化磨损现象的原因可归结为:

(1) 过氧化氢化学性质特殊, 是 1 种强氧化剂, 在高温、过渡金属等因素存在条件下, 易发生催化分解生成氧气和水. 当含有 5 种过渡金属元素的 AlCoCrFeNiCu 与 ZrO₂ 陶瓷滑动摩擦时, 摩擦热导致接触表面温度不断升高, 在 AlCoCrFeNiCu 销表面裸露的新鲜金属基体的催化下, 部分过氧化氢迅速发

生分解产生氧气. 在过氧化氢、氧气、水的综合作用下, 金属基体易发生氧化反应生成金属氧化物. 这些金属氧化物或覆盖在金属基体表面, 或随着金属基体向陶瓷表面转移形成粘块.

(2) ZrO₂ 陶瓷导热性能差 (见表 3), 滑动摩擦产生的摩擦热和 AlCoCrFeNiCu 中金属氧化反应放出的化学热, 只能通过 AlCoCrFeNiCu 合金来传递, 容易产生摩擦面的热量积聚导致局部温度急剧上升, 使 AlCoCrFeNiCu 合金接触表面局部发生软化, 强度降低 (通过扫描电镜照片可以看到 AlCoCrFeNiCu 合金表面发生了塑性变形, 说明摩擦过程中合金强度明显降低), 表面金属及其氧化物易于向陶瓷表面转移形成黏着或者脱落. 新鲜金属基体的裸露-氧化过程-黏着-脱落过程不断地重复循环发生, 最终加剧 AlCoCrFeNiCu 的磨损. 黏着产生与黏着脱落的不连续性, 会导致摩擦副的摩擦系数出现较大的波动, 因此, AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副在摩擦中期摩擦系数出现波动并在后期呈现增大趋势 (见图 3).

(3) AlCoCrFeNiCu 合金含有 5 种过渡金属元素, 而对偶 ZrO₂ 陶瓷也含有过渡金属元素 Zr, 在过渡金属和过渡金属氧化物之间较强的相互作用之下^[13], 软化的金属基体及其表面的氧化物就很容易向 ZrO₂ 陶瓷表面发生黏着转移, 使金属与陶瓷之间

的摩擦转变为金属与金属之间的摩擦,增大了摩擦面之间的摩擦应力. ZrO_2 陶瓷在应力和摩擦热的协同作用下,会诱发 $t - ZrO_2 \rightarrow m - ZrO_2$ 相变,伴随 3% ~ 5% 的体积膨胀及微裂纹萌生^[10]. 由于金属基体与陶瓷表面黏着的金属之间存在较大的接触应力,因此陶瓷表面的应力集中主要发生在黏着区域,这些区域更容易产生微裂纹,并不断扩展,进而导致陶瓷材料表面发生微观剥落. 这些剥落很可能与金属黏着一起粘结在 AlCoCrFeNiCu 表面,进一步加剧磨损. 这也是 AlCoCrFeNiCu 表面出现 Zr 元素的原因. 图 7 中 AlCoCrFeNiCu 磨损表面的 SEM 和 EDS 分析结果进一步证实了这一现象.

(4)保留在高熵合金或陶瓷表面的黏着产物,会对对偶产生二体磨粒磨损作用,磨粒脱落后如果

仍然保留在摩擦面之间,会产生三体磨粒磨损作用. 由于氧化锆的硬度和强度大于 AlCoCrFeNiCu,黏着和剥落颗粒主要导致 AlCoCrFeNiCu 合金摩擦表面犁沟的形成,加剧了 AlCoCrFeNiCu 合金的磨损.

3.2 AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副

图 8 所示为 AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副的磨损表面 SEM 照片,表 6 为图 8 中选定区域的 EDS 分析结果. SiC 陶瓷磨损表面未出现外来成份,AlCoCrFeNiCu 合金磨损表面也没有发现对偶材料 SiC 的成份,但氧元素含量较高,说明在高浓度过氧化氢中 AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副没有明显的黏着磨损,以氧化磨损为主.

结合对 AlCoCrFeNiCu 合金和 SiC 陶瓷的磨损表面形貌分析,进一步分析其磨损原理:

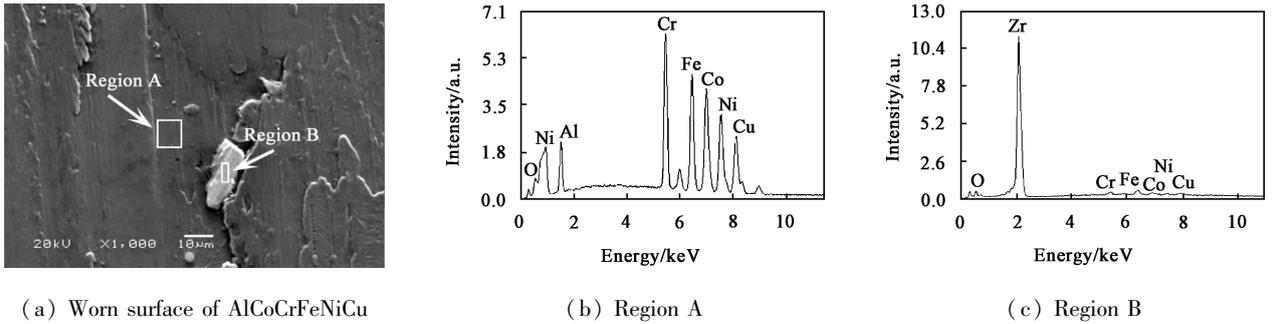


Fig. 7 SEM micrographs and EDS analysis of the worn surfaces of AlCoCrFeNiCu alloy

图 7 AlCoCrFeNiCu 磨损表面的 SEM 照片和 EDS 分析

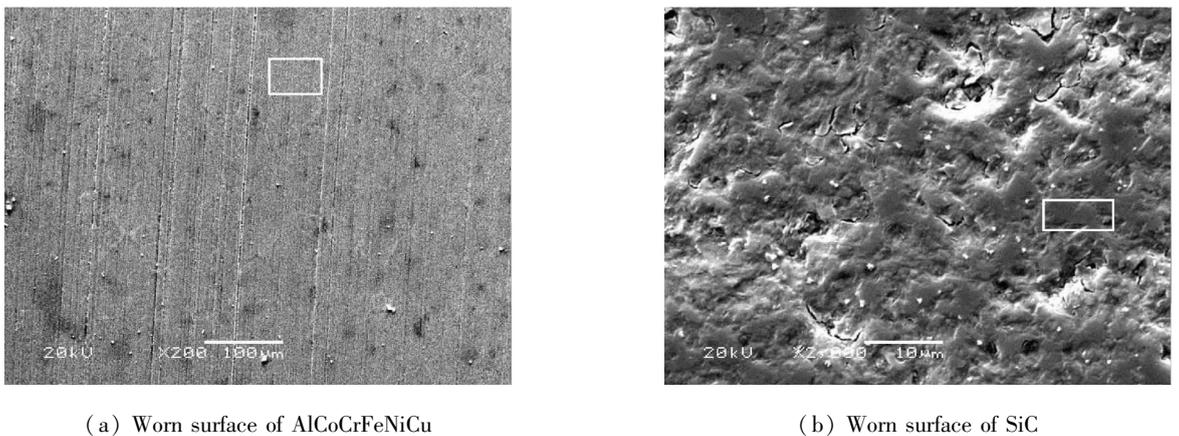


Fig. 8 SEM micrographs and EDS analysis of the worn surfaces of AlCoCrFeNiCu/SiC tribo-pair

图 8 AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副的磨损表面 SEM 照片和 EDS 分析

表 6 图 8 中选定区域的 EDS 分析结果

Table 6 EDS analysis of the selective region in Fig. 8

Tribo-pairs	Atomic percentage								
	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	C	Si
AlCoCrFeNiCu	16.55	13.75	16.65	15.30	14.78	12.93	10.06	0.00	0.00
SiC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	42.21	57.79

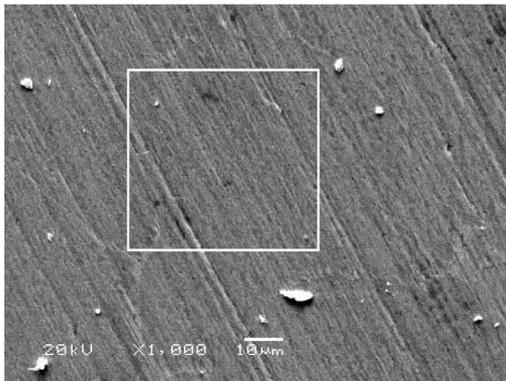
(1) SiC 陶瓷具有极好的导热性能(表3),保证了 AlCoCrFeNiCu 和 SiC 滑动摩擦时接触面产生的摩擦热能够及时传递出去,减少了接触面摩擦热聚集和局部温升,AlCoCrFeNiCu 摩擦表面难以软化和出现强度下降.同时,碳化硅化学性质稳定、硬度很高,很难与 AlCoCrFeNiCu 形成黏着,因此 AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副没有出现黏着磨损的现象.

(2) AlCoCrFeNiCu 合金与 SiC 陶瓷滑动摩擦时,高浓度过氧化氢的强氧化作用在 AlCoCrFeNiCu 基体摩擦表面生成的不连续薄层氧化物,其颗粒尺寸很小,从金属基体表面脱落后,部分夹在摩擦接触

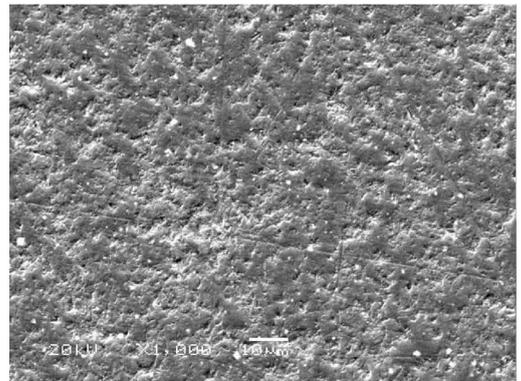
面之间,形成细小磨料,在法向载荷和切向力的作用下产生抛光型磨粒磨损.磨粒磨损又促进新鲜金属基体的裸露形成氧化产物.氧化与抛光型磨粒磨损的相互交替作用,导致磨损量较小,表面粗糙度逐渐降低.

3.3 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副

图9所示为 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的磨损表面 SEM 照片,表7为图9中选定区域的 EDS 分析结果.对磨损表面的 EDS 分析表明:AlCoCrFeNiCu 和 Si₃N₄ 磨损表面均未出现对偶材料的黏着,但 AlCoCrFeNiCu 磨损表面出现了大量氧元素,说明同样



(a) Worn surface of AlCoCrFeNiCu



(b) Worn surface of Si₃N₄

Fig.9 SEM micrographs and EDS analysis of the worn surfaces of AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ tribo-pair

图9 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的磨损表面 SEM 照片和 EDS 分析

表7 图9中选定区域的 EDS 分析结果

Table 7 EDS analysis of the selective region in Fig.9

Tribo-pairs	Atomic percentage								
	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	N	Si
AlCoCrFeNiCu	15.32	14.63	15.72	14.84	14.69	13.68	11.12	0.00	0.00
Si ₃ N ₄	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	33.11	66.89

存在氧化现象.

结合对 AlCoCrFeNiCu 合金和氮化硅陶瓷的磨损表面形貌分析结果,进一步分析其磨损原理:

(1) 由于氮化硅陶瓷具有较好的导热性能(优于氧化锆陶瓷而劣于碳化硅陶瓷,如表3所示),AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副产生的摩擦热易于传导到介质中,接触面的温度难以升高,合金摩擦表面不易软化,加上氮化硅陶瓷化学性质稳定,表面硬度高,两者之间很难形成黏着点,因此,AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副磨损表面也没有发生黏着和剥落现象.

(2) 过氧化氢的强氧化作用在 AlCoCrFeNiCu 基体摩擦表面生成的不连续薄层氧化物对合金表面

起到抛光磨损作用.

(3) 另外,过氧化氢含水 10%. 在水存在条件下, Si₃N₄ 陶瓷材料的接触表面易发生摩擦化学反应,形成 1 层保护性的润滑膜^[14-15], 其可能发生的化学反应式如下: (i) $\text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NH}_3$; (ii) $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4$. 其中(ii)式生成的 Si(OH)₄ 剪切强度低,能够起到边界润滑作用,有效改善摩擦工况,降低摩擦系数减小磨损.因此, Si₃N₄ 陶瓷也可与 90% 过氧化氢溶液中的水反应,生成 Si(OH)₄, 导致 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的摩擦系数更小,非常平滑几乎无波动,且对应的 AlCoCrFeNiCu 的磨损也更小(见图3和图4).

4 结论

a. 在高浓度过氧化氢中高熵合金 AlCoCrFeNiCu 与氮化硅、碳化硅陶瓷组成滑动摩擦副具有良好的摩擦磨损性能, 尤其与 Si₃N₄ 陶瓷配对时摩擦学性能最优.

b. 在 90% H₂O₂ 中, 高熵合金 AlCoCrFeNiCu 与 3 种陶瓷组成摩擦副时, 都存在氧化磨损机制. AlCoCrFeNiCu/ZrO₂ 摩擦副的主要磨损机制为黏着磨损和由黏着转移产物导致的磨粒磨损, 摩擦副的摩擦系数及波动最大, 对应 AlCoCrFeNiCu 的磨损最大. AlCoCrFeNiCu/SiC 摩擦副和 AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副的主要磨损机制为抛光型氧化磨损并伴随有三体磨粒磨损; AlCoCrFeNiCu/Si₃N₄ 摩擦副还伴随边界润滑效应, 摩擦系数及其波动均表现为最小, 对应 AlCoCrFeNiCu 的磨损也最小.

参考文献:

- [1] Musker A J. Highly stabilised hydrogen peroxide as a rocket propellant [J]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003; 4 619.
- [2] Sisco J C, Austin B L. Ignition studies of hydrogen peroxide and kerosene fuel [J]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2003; 831.
- [3] Ventura M C, Mullens P E. Rocket grade hydrogen peroxide (RGHP) for use in propulsion and power devices - Historical Discussion of Hazards [J]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2007; 5 468.
- [4] Ventura M C, Mullens P E. The use of hydrogen peroxide for propulsion and power [J]. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1999; 2 880.
- [5] Yeh J W, Chen Y L, Lin S J, *et al.* High - entropy alloys - a new era of exploitation [J]. Materials Science Forum, 2007, 560: 1 - 9.
- [6] Gao J C, Li R. New development in the study on high - entropy alloy [J]. Journal of Functional Materials, 2008, 7 (39): 1 059 - 1 061 (in Chinese) [高家诚, 李锐. 高熵合金研究的新进展 [J]. 功能材料, 2008, 7 (39): 1 059 - 1 061].
- [7] Tong C J, Chen M R, Chen S K, *et al.* Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high - entropy alloy system with multiprincipal elements [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36A: 1 263 - 1 271.
- [8] Zhang K B, Fu Z Y, Zhang J Y, *et al.* Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high - entropy solid solution synthesized by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 485: 31 - 34.
- [9] Tung C C, Yeh J W. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high - entropy alloy system [J]. Materials Letters, 2007, 61: 1 - 5.
- [10] Xiao H L, Gao P Z. High - performance structural ceramics and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese) [肖汉宇, 高朋召. 高性能结构陶瓷及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006].
- [11] Lin G, Ling Q C, Li F Y. Study on hydrogen peroxide thruster technology [J]. Rocket propulsion, 2005, 31 (3): 1 - 4.
- [12] Dong L L. Test technology status of hydrogen peroxide engine [J]. Rocket propulsion, 2004, 30 (6): 32 - 35.
- [13] Zhong S H. Interactions between 4d transition metals and 3d transition metal monoxides [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1987, 1 (8): 136 - 145 (in Chinese) [钟顺和. 过渡金属与过渡金属氧化物之间的相互作用 [J]. 分子催化, 1987, 1 (8): 136 - 145].
- [14] Xu J G, Kato J, Hirayama T. The transition of wear mode during the running - in process of silicon nitride sliding in water [J]. Wear, 1997; 55 - 63.
- [15] Xu J G, Kato J. Formation of tribochemical layer of ceramics sliding in water and its role for low friction [J]. Wear, 2000, 245: 61 - 75.