

ASPS 技术制备微纳结构 FeS 固体润滑渗硫层的研究*

乔玉林¹, 胡春华^{1,2}, 赵玉强¹, 孙磊¹

(1. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072; 2. 装甲兵技术学院 机械工程系, 长春 130117)

摘 要: 利用可移动活性屏低温离子渗流技术 (简称 ASPS 技术), 考察了工艺参数对渗硫层形貌、结构等的影响, 制备了具有微纳结构的 FeS 固体润滑渗硫层。研究发现, 渗硫温度比保温时间对 FeS 固体润滑渗硫层的形貌和组成结构影响更大。当渗硫温度 230 °C、保温 2 h 时, 渗硫层以 FeS 为主, 但含少量的 FeS₂, 渗硫层中 S/Fe 原子摩尔百分比接近 1。渗硫层由微纳量级的硫化物颗粒堆积而成, 表层为富 S 层、次表层为 FeS 层, 在渗硫层和基体之间存在厚度约 400 nm 的扩散层。

关键词: FeS; 固体润滑层; 离子渗硫; 网状活性屏

中图分类号: TG 156.841

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)06-0070-05

Study on FeS Solid Lubrication Layer with Micro/Nano Structure Prepared by ASPS Technology

QIAO Yu-lin¹, HU Chun-hua^{1,2}, ZHAO Yu-qiang¹, SUN Lei¹

(1. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072;

2. Department of Machinery Engineering, Academy of Armored Force Technology, Changchun 130117)

Abstract: By utilization of active screen plasma sulphurizing technology (ASPS technology), the FeS solid lubrication layer with micro/nano structure was prepared. The influence of processing parameters on the morphologies and structures of the sulphide layer was examined, and the results showed that the sulphurizing temperature affects the morphologies and structures of FeS solid lubrication layer greater than the treat time. The atom mol percent ratio of S to Fe was close to 1.0 when the optimizing technics parameters was 230 °C/2 h, and it was mainly composed of FeS. The active screen ion sulphurizing layer was piled by micro/nano sulfide particles, which can be divided into three layers: top surface S-rich layer, Sub-surface FeS layer and a sulphide diffusing layer of about 400 nm adjacent to substrate.

Key words: FeS; solid lubrication layer; ion sulfurization; netty active screen

0 引 言

硫化亚铁呈鳞片状, 其晶体结构与石墨、二硫化钼等固体润滑剂的结构相同, 均为六方密排层状结构, 易于沿晶格密排面进行滑移, 变形抗力小, 剪切强度低, 是典型的固体润滑材料^[1-3]。

硫化亚铁是一种非金属材料, 具有较好的抗冷焊特性。它的熔点高达 1 100 °C, 硬度低, 塑性流变能力好, 因此能显著提高钢和铸铁零件的抗擦伤性、抗咬合性和减摩性能。同时, 由于其具有疏松多孔的特点, 便于储油, 有利于保持良好的润滑作

用, 已广泛应用于冶金、内燃机、纺织、轴承、齿轮、刀具、磨具等工业领域^[4,5]。

对铁路车辆滚动轴承使用的渗碳轴承钢 G20CrNi2Mo 进行低温离子渗硫处理的试验发现, 渗硫试样比未渗硫试样的摩擦因数降低了 27 % ~ 37 %, 磨损量减少了 85 %, 抗烧蚀负荷提高 20 % ~ 90 %, 在等负荷条件下摩擦升温降低 12 °C 左右^[6]。

在模具表面进行低温离子渗硫处理, 可形成厚 15 μm 左右的硫化亚铁薄膜, 降低了冲压时滚子与凹模内腔壁的摩擦因数, 使模具使用寿命提高 1 倍多^[7]。对 492QB-16 发动机所做的渗硫前后对比试验表明, 渗硫处理后的发动机额定功率提高了 3.24 %, 发动机最大扭矩提高了 2.44 %, 最低比油耗下降了

收稿日期: 2010-08-12; 修回日期: 2010-09-30

基金项目: *国家自然科学基金 (50775221)

作者简介: 乔玉林 (1965—), 男(汉), 陕西佳县人, 研究员, 博士。

2.68%, 发动机额定功率下机械效率提高了 1.56%^[8]。低温离子渗流处理能有效提升铁基机械零部件的抗磨、减摩, 以及抗烧蚀等性能, 但低温离子渗流处理复杂零部件时, 存在零部件升温不均匀, 边缘渗流层不均匀, 以及因清洗不干净出现打弧烧伤等缺陷和不足。为了克服这些缺陷和不足, 文中利用可移动活性屏低温离子渗流技术 (ASPS), 通过优化制备工艺参数, 在 CrMoCu 合金铸铁表面制备微纳孔 FeS 固体润滑层, 考察工艺参数对渗硫层形貌、结构等的影响, 并探讨其形成机理。

1 试验部分

1.1 试验材料

试样材料为 CrMoCu 合金铸铁, 其化学成分与含量为 2.76% C, 0.77% Mn, 1.98% Si, 0.166% P, 0.025% S, 0.98% Cu, 0.31% Cr, 0.36% Mo。CrMoCu 合金铸铁经 580 °C 去应力退火处理后, 加工成 $\phi 25.4 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ 的圆块试样。试验用气体为 S 蒸气, 是由分析纯 S 粉末升华所得。

1.2 制备方法

渗硫层的制备是在高频脉冲等离子扩渗设备上进行的。ASPS 技术制备低温离子渗硫层采用的可移动网状活性屏为不锈钢网屏, 其网格宽度为 8 mm, 网屏直径为 70 mm, 网屏高度为 45 mm。

通过工装设计, 将多个零电位试样置于接阴极的活性屏内, 利用可移动网状活性屏的整体加热作用, 使零电位试样获得均匀加热。

1.3 分析方法

(1) 形貌与成分分析 形貌和成分分析分别在荷兰 PHILIPS 公司生产的 Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 (SEM) 和美国 EDAX 公司生产的 GENESIS 型 X-射线能谱仪 (EDS) 上进行的。

(2) 相组成分析 渗层相组成分析是在德国布鲁克公司生产的 D8ADVANCE 型 X-射线衍射仪 (XRD) 上进行的。所用靶材为 Cu 靶, 电压为 40 kV, 电流为 100 mA, 衍射角从 20° 到 90°。

(3) AES 分析 利用清华大学分析中心的 PHI-700 型纳米扫描俄歇系统 (日本 ULVAC-PHI 公司生产) 进行 AES 分析。实验条件: 采用同轴电子枪和 CMA 能量分析器, 电子枪高压为 10 kV, 能量分辨率为 1%。入射角 30°, 分析室真空度不

低于 $3.9 \times 10^{-9} \text{ Pa}$ 。溅射条件: 扫描型 Ar^+ 枪, 标样为热氧化 SiO_2/Si , 溅射速率 115 nm/min。

2 ASPS 技术制备微纳孔 FeS 固体润滑层研究

2.1 温度对 ASPS 技术制备微纳孔 FeS 固体润滑层的影响

图 1 给出了渗硫温度对 ASPS 技术制备微纳孔

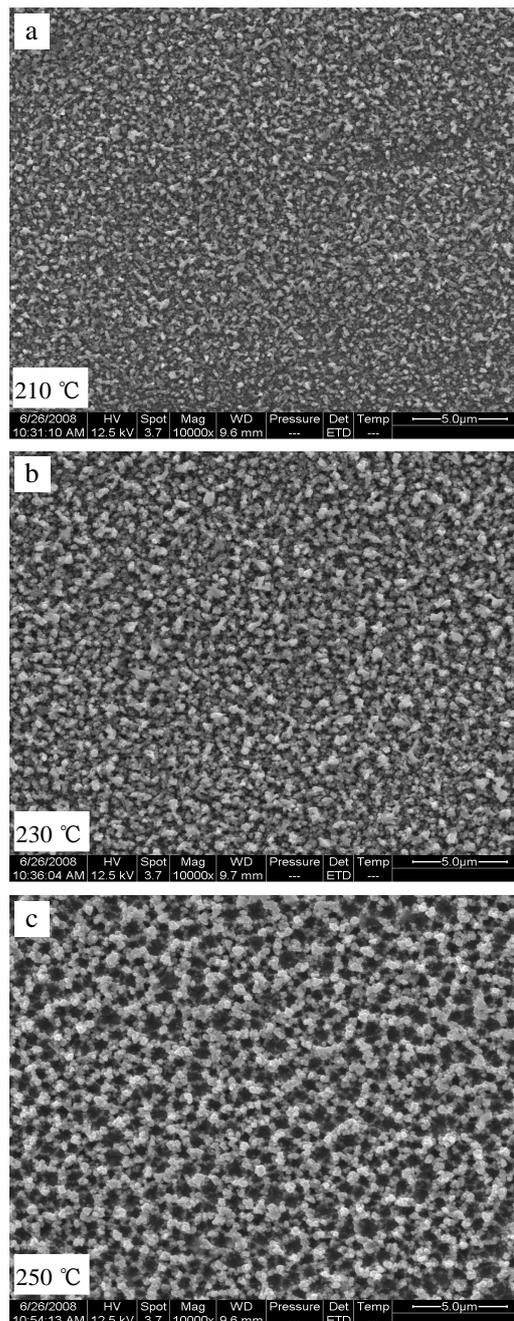


图 1 不同渗硫温度下活性屏离子渗硫层的表面形貌(保温时间 2 h)

Fig.1 SEM morphology of FeS solid lubrication layer at the different sulphurizing temperature (holding time 2 h)

FeS 固体润滑涂层表面形貌的影响。由图可见,随着渗硫温度的升高,硫化物颗粒与孔隙尺寸皆逐渐增大。涂镀层测厚仪检测发现,随着渗硫温度的升高,渗硫层的厚度逐渐增加。渗流温度为 210 °C,渗硫层中的硫化物颗粒与孔隙都很细小,尺寸在纳米量级,渗硫层很薄,大约 2 μm 左右;渗流温度为 230 °C,渗硫层中的硫化物颗粒与孔隙尺寸皆在微纳米量级,厚度约为 5 μm;渗流温度为 250 °C,渗硫层中的硫化物颗粒与孔隙都较大,渗硫层较厚,平均为 10 μm 左右。

图 2 给出了渗硫层中 S/Fe 原子摩尔比与渗硫温度的关系。由图可见,保温时间相同时,渗硫层的 S/Fe 原子摩尔比随着渗硫温度的升高而增加。这是由于温度较高时,试样表面原子的活性增大,硫蒸气量增多,活性硫粒子数也增多,有利于活性屏及试样表面硫化物的形成。同时,在辉光放电条件下,活性屏上形成的硫化物也易于溅射下来,并沉积到试样表面。

图 3 给出了不同渗硫温度下活性屏离子渗硫层的 XRD 分析。可以看出,渗流温度为 210 °C 时,渗硫层以 FeS 相为主,且峰值都较低,而基体相的衍射峰比较强,这是因为渗硫层薄而疏松多孔的缘故;渗流温度为 230 °C 时,渗硫层以 FeS 相为主,且峰值较高;渗流温度为 250 °C 时,渗硫层以 FeS₂ 相为主,而且衍射峰很强,基体相的衍射峰很弱,显示渗硫层较厚。

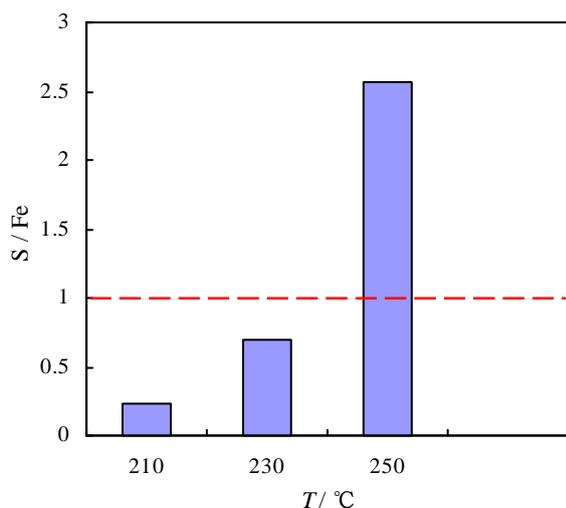


图2 活性屏离子渗硫表层 S/Fe 原子摩尔比与渗硫温度的关系 (保温时间 2 h)

Fig.2 The relation of atom mol percent ratio of S to Fe and the sulphurizing temperature added amount of RE(holding time 2 h)

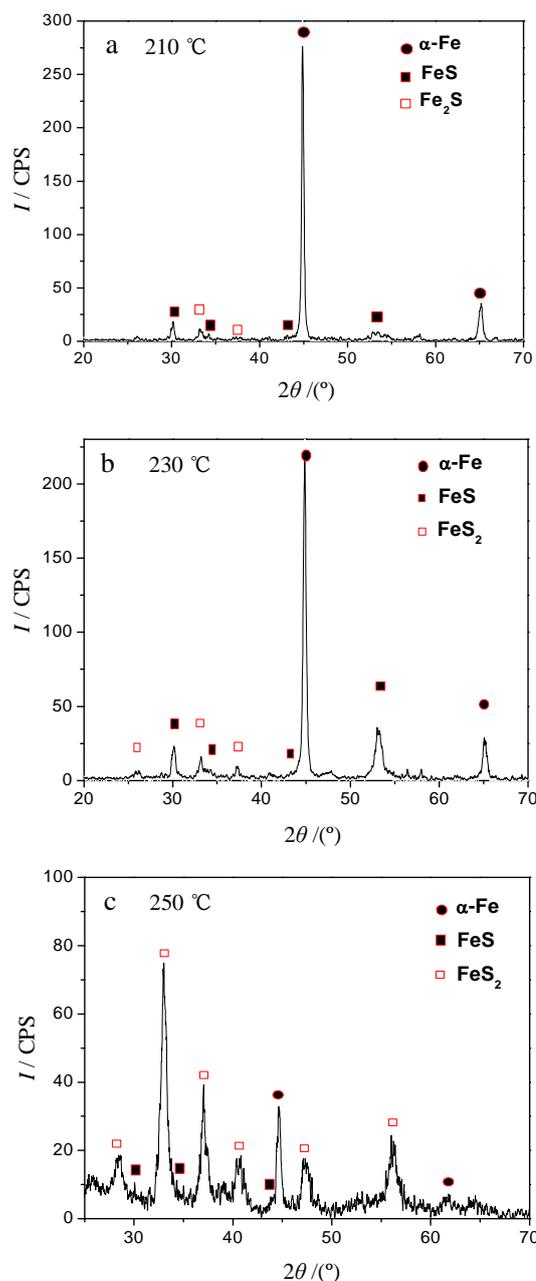


图3 不同渗硫温度下活性屏离子渗硫层的 XRD 分析
Fig.3 XRD patterns of FeS solid lubrication layer at the different sulphurizing temperature

2.2 保温时间对 ASPS 技术制备微纳孔 FeS 固体润滑层的影响

图 4 给出了不同保温时间下活性屏离子渗硫层的表面形貌 (渗硫温度 230 °C)。由图可见,硫化物颗粒与孔隙尺寸随保温时间的延长变化不大,保持在微纳米量级,渗硫层厚度在 5~10 μm 之间。

图 5 给出了活性屏离子渗硫表层 S/Fe 原子摩尔比与保温时间的关系。由图可见,在相同的温度

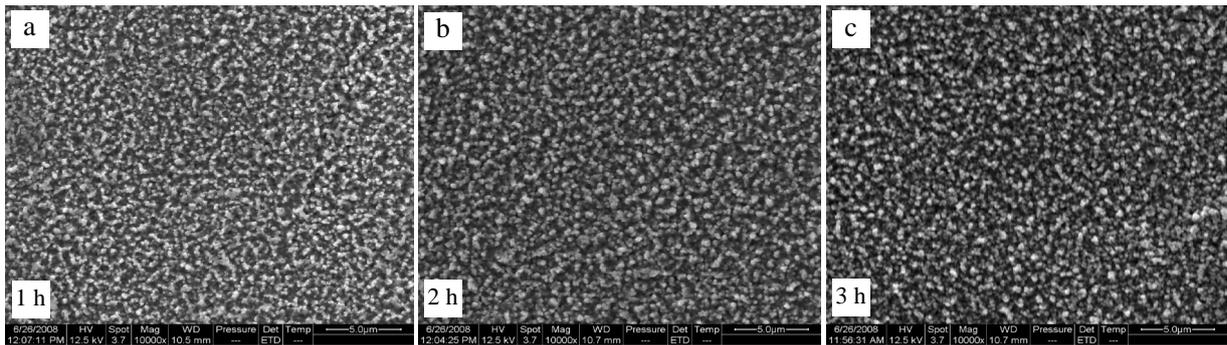


图 4 不同保温时间下活性屏离子渗硫层的表面形貌(渗硫温度 230 °C)
Fig.4 SEM morphology of FeS solid lubrication layer at the different treat time (230 °C)

下,随着保温时间的延长,活性屏离子渗硫表层的 S/Fe 原子摩尔比也随之增大,但对 S/Fe 比的影响不如渗硫温度的影响明显。对不同渗硫时间下活性屏离子渗硫层的 XRD 分析发现。渗流时间为 1 h 时,渗硫层以 FeS 相为主,且峰值都较低,而基体相的衍射峰比较强,渗硫层很薄,而且疏松多孔。渗流时间为 3h 时,渗硫层主要以 FeS₂ 相为主。

由上述分析可知,渗硫温度比保温时间对渗硫层的形貌和组成结构的影响更大。当渗硫温度 230 °C、保温 2 h 时,制备的渗硫层由微纳米级的硫化物颗粒组成,其 S/Fe 原子摩尔百分比值接近 1,以 FeS 相为主。

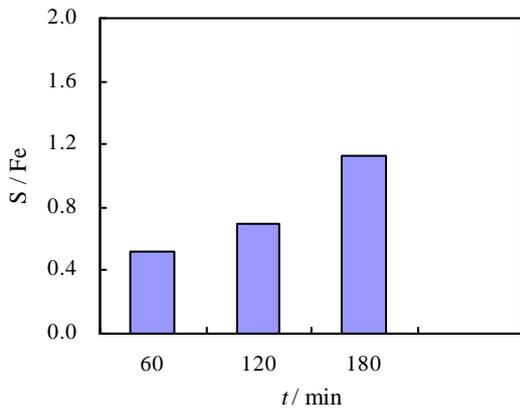


图 5 活性屏离子渗硫表层 S/Fe 原子摩尔比与保温时间的关系(渗硫温度 230 °C)

Fig.5 The relation of atom mol percent ratio of S to Fe and the treat time (230 °C)

2.3 ASPS 技术制备微纳孔 FeS 固体润滑层的形成机理分析

图 6 示出了微纳孔 FeS 固体润滑层的 SEM 形貌。由图可见,渗硫层由纳米量级的硫化物颗粒堆积而成,其厚度约为 8~10 μm,其结构呈疏松多孔

状,其表层的“孔径”较大,内层的“孔径”较小。

图 7 给出了微纳孔 FeS 固体润滑层在不同入射角下的 XRD 分析结果。可见渗硫层中存在 α-Fe 相、FeS 相和 FeS₂ 相。当入射角 5° 时,FeS₂ 衍射峰较强,FeS 和 α-Fe 衍射峰较弱,可见最表层存在一个富硫层,随入射角增大,即入射深度增加,FeS 和 α-Fe 衍射峰强度明显增大,这表明渗硫层的次表面层的结构以 FeS 相为主。

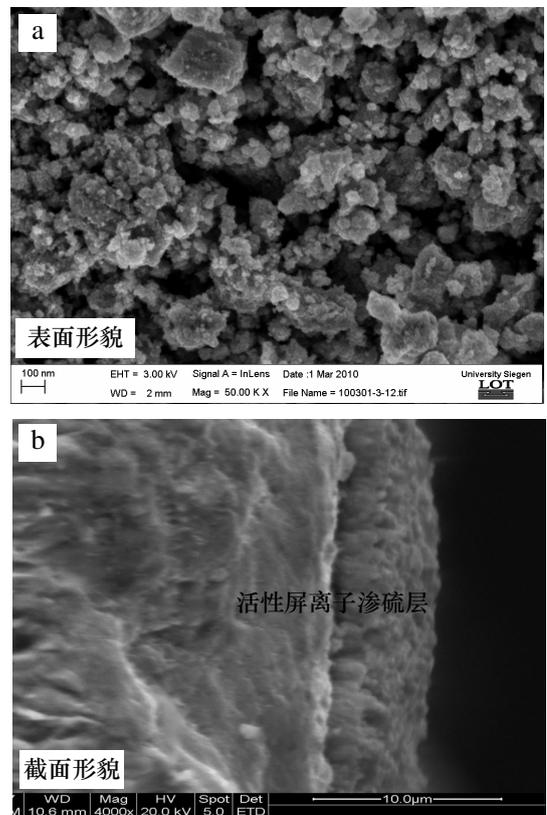


图 6 微纳孔 FeS 固体润滑层的 SEM 形貌
Fig.6 SEM morphology of FeS solid lubrication layer with micro/nano structure

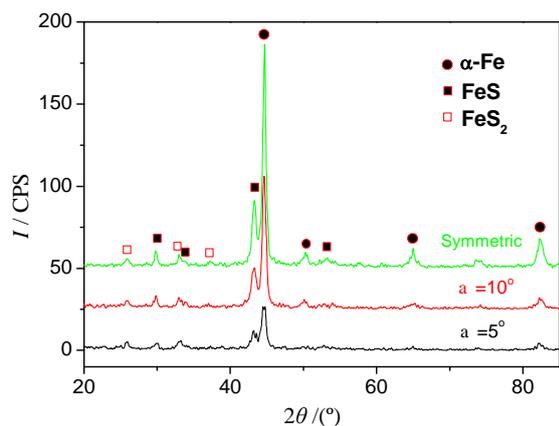


图7 微纳孔FeS固体润滑层在不同入射角下的XRD分析
Fig.7 XRD patterns of FeS solid lubrication layer with micro/nano structure at the different incident angle

图8所示为微纳孔FeS固体润滑层Fe、S元素沿深度剖面分布的AES分析曲线。由图可见,在溅射时间范围内,由表及里,S元素含量逐渐减少,Fe元素含量逐渐增加并达到稳定值。当在溅射小于0.5 min(溅射厚度相当于57 nm)时,S/Fe原子摩尔比大于1,表明渗硫层存在一个极薄的富硫层,之后S/Fe原子摩尔比开始小于1;当溅射至约4.2 min(溅射厚度相当于57 nm)时,S、Fe元素含量分别出现一个明显的降低与升高的台阶,S/Fe原子摩尔比远小于1,并且S元素含量的下降趋势增大。说明此时已溅射到基体内,当溅射至约8 min时,S元素含量逐渐降低至零,这表明S元素沿着缺陷及晶界向基体内有一定的扩散,其扩散层的厚度大约为400 nm。

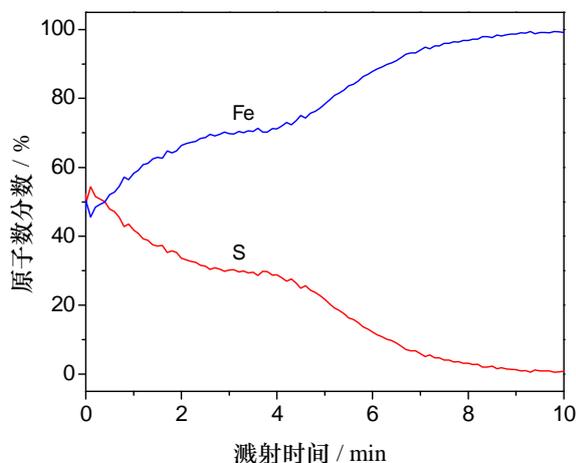


图8 微纳结构FeS固体润滑层的AES分析
Fig.8 AES analysis of FeS solid lubrication composite layer with micro/nano structure

由上述分析可知,渗硫层由表层的富S层、次表层的FeS层,以及扩散层组成。

3 结论

(1) 利用ASPS技术制备FeS固体润滑渗硫层时,渗硫温度比保温时间对渗硫层的形貌和组成结构的影响更大。当渗硫温度230℃、保温2 h时,制备的渗硫层以FeS为主,但含少量的FeS₂。

(2) 利用ASPS技术制备的FeS固体润滑渗硫层由纳米量级的硫化物颗粒堆积而成,表层为富S层、次表层为FeS层,在渗硫层和基体之间存在厚度约400 nm的扩散层。

参考文献:

- [1] 李新, 马世宁, 刘吉延. CrMoCu合金铸铁离子渗硫层的摩擦学性能研究 [J]. 材料热处理学报, 2008, 3(29): 156-158.
- [2] 胡春华, 乔玉林, 穆影, 等. FeS固体润滑复合层在铈基脂润滑条件下的摩擦磨损性能 [J]. 中国表面工程, 2008, 21(4): 45-48.
- [3] MA Shi-ning, HU Chun-hua, Li Xin, et al. Tribology properties of composite layer of CrMoCu alloy cast iron by combined treatment of iron nitrocarburizing and sulphurizing [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2004, 14(special 2): 315-318.
- [4] 严京伟, 王轩仁, 方晓东, 等. 汽车发动机缸套的离子渗硫 [J]. 润滑与密封, 1996, (4): 51-58.
- [5] 蒙继龙, 肖继闯, 周建培. 辉光离子硫氮共渗 [J]. 金属热处理, 1980, (5): 9-12.
- [6] 王旭, 戴雅康, 刘世程. 低温离子渗硫对滚动轴承用钢耐磨性能的影响 [J]. 铁道车辆, 2004, 42(8): 19-24.
- [7] 孔达, 刘春莲, 藤人全. 渗硫技术在滚子冲压模具中的应用 [J]. 轴承, 2005, (9): 16-17.
- [8] 王英. 低温真空等离子体渗硫技术产业化简介 [J]. 设备管理与维修, 2003, (8): 52-53.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎21号

100072

装甲兵工程学院装备再制造工程系

Tel: (010) 6671 7481

E-mail: qiaoyulin1010@sina.com