doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.02.005

不同族金属离子注入对 Cr4Mo4V 摩擦磨损性能的影响

金 杰^{1,2},陈蕴博²,高克玮¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院,北京 100083; 2. 机械科学研究总院 北京机械工业自动化研究所, 北京 100120)

摘 要:利用直线式离子注入机对抛光后的 Cr4Mo4V 轴承材料进行变能量的金属元素(Ti、Zr、Cr、Mo、Ta)注入,通过摩擦磨损测试机测试注入前后 Cr4Mo4V 的耐磨损性能,利用纳米压痕硬度仪、俄歇电子能谱(AES)和 X 射线光电子能谱(XPS)等检测表征手段,研究不同金属元素注入对 Cr4Mo4V 耐磨损性能的影响机制。结果表明:以测试条件下维持低摩擦因数 0.2~0.3 的运行时间看,Ti 注入样品耐摩擦磨损性能提升约 14 倍,Zr 注入试样的耐摩擦磨损性能提升超过 20 倍,NB 族 Ti、Zr 两种元素注入的 Cr4Mo4V 表现出较高的抗摩擦磨损性能;注入 Zr 对基材纳米硬度提升 20%左右,而具有最佳的抗摩擦磨损性能;不同于其它的注入金属元素,Ti、Zr 注入元素在基材内的浓度一深度分布中伴随出现了 C、O 的浓度峰分布,且 Zr 注入样品中 C 浓度峰最强、分布深度最广。

关键词:离子注入; Cr4Mo4V; 摩擦磨损; 纳米硬度

中图分类号: TG174.444; TG172.5 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)02-0024-07

Effects of Different Metal Ion Implantation on Friction and Wear of Cr4Mo4V

JIN Jie^{1,2}, CHEN Yun-bo², GAO Ke-wei¹

 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083; 2. Beijing Research Institute of Automation for Machinery Industry, China Academy of Machinery Science & Technology, Beijing 100120)

Abstract: Polished Cr4Mo4V materials are implanted by different metallic elements, (such as titanium, zirconium, chromium, molybdenum and thallium), with alternated energy. The tribological properties of implanted/non-implanted Cr4Mo4V are tested, and the mechanisms of friction and wear are further studied using nanohardness, auger electronic spectrometer (AES), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. The results show that anti-friction and wear resistance of titanium implanted sample is improved 14 times, and over 20 times with zirconium implanted under the same test conditions, evaluated by duration of lower friction coefficient 0.2-0.3. Samples implanted by titanium/zirconium (belonging to IVB) perform high friction and wear resistance, especially the nanohardness of zirconium implanted sample are improved from 9-10 GPa to 12 GPa, obviously upgraded about 20%. Unlike other implanted metal elements, concentration peaks of carbon/oxygen exist, respectively, and distribute along with titanium/zirconium concentration and distance, and also zirconnium implanted sample has the widest concentration of carbon.

Key words: ion implantation; Cr4Mo4V; friction and wear; nano-hardness

0 引 言

随着航空技术发展,轴承的转速要求越来越

高,负载也越来越大,对轴承工作表面强化技术 的要求也越来越高。航空发动机主轴轴承不仅

收稿日期: 2013-11-24; 修回日期: 2014-01-08

作者简介:金杰(1980-),男(汉),河南郸城人,博士生;研究方向:摩擦学、腐蚀及表面改性技术

网络出版日期: 2014-03-18 16:41; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140318.1641.008.html 引文格式: 金杰, 陈蕴博, 高克玮.不同族金属离子注入对 Cr4Mo4V 摩擦磨损性能的影响 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 24-30.

在高温、高速和复杂受力等环境下工作,长期服 役在复杂力学工况条件下,且工作过程中既存在 滚动又存在滑动,在高周期的接触应力和滑动切 向力作用下,工作面通常会产生疲劳磨损。在对 航空轴承失效研究及大量数据统计分析发现,其 失效的主要形式之一就是轴承工作面磨损失效。 添加 Cr4Mo4V 具有较高的高温尺寸稳定性、高 温接触疲劳性能,可长期在低于 316 ℃的环境温 度中使用^[1]。因此提高 Cr4Mo4V 轴承工作面的 耐磨损性能对于满足轴承长寿命、高可靠性要求 具有重要意义。

航空轴承精度较高,传统热处理技术处理时 温度高,对高温轴承的尺寸精度影响非常大,不 适合高精密的航空发动机轴承。采用 PVD 镀膜 等涂层技术,膜层和基底间存在界面,由于晶格 匹配、应力作用,涂层往往存在剥落问题,而剥落 后的涂层碎片会导致轴承加速磨粒磨损。

离子注入是将固体或气体元素的原子在离 子源内进行电离,并使其在电场中加速,获得较 高的能量注入到固体材料表面,通过对材料表面 成分、结构的变化以及原子环境和电子组态的微 观状态的扰动等,达到改善材料表面的物理、化 学和力学性能的技术。

通常采用全方位或直线式离子注入研究耐腐 蚀和磨损性能。但全方位注入技术存在注入深度 不够和注入剂量饱和度过低,提高 Cr4Mo4V 轴承 材料耐磨损性能有限等问题[2];而直线式离子注入 的能量在引出环节通常比全方位浸没注入高出 30 ~50 keV,并可精确控制所注入区的均匀性及注入 剂量,具有测量准确性高、可控性好及工件温度较 易控制等特点,特别适宜于航空轴承等精密零件的 改性。由于注入能量高,直线式注入粒子能达到基 底的近表面层,在近表层的注入层内与晶格粒子产 生强烈的相互作用,形成大量的位错和新的化合 物,大量位错可在表层更深位置处产生辐照损伤, 从而提高注入影响层的分布深度;同时高剂量、高 能量的轰击离子可使材料表层组织得到细化,形成 微晶、纳米晶,甚至完全打破晶界上的原子排列形 成致密的非晶层,从而显著地改善基材的化学、物 理及机械性能。因此,直线式离子注入技术也常被 应用于轴承表面强化,以此提升轴承的抗磨损、耐 腐蚀和抗接触疲劳性能等方面。而直线式变能量 的离子注入技术可以在比较低的温度下进行,注入 深度更深,且注入元素与基材元素作冶金态结合,

不存在膜基界面。

国内外相关单位已开展了针对 Cr4Mo4V 材 料的离子注入提高其耐腐蚀、抗疲劳、磨损等方 面的研究^[3-7],并取得了显著成效。但针对单一金 属元素采用变能量注入 Cr4Mo4V 以进一步开展 不同金属元素、变能量注入和耐磨损性能等方面 的研究尚不多,特别是注入不同族金属元素对抗 磨损性能的影响机理分析不够。因此,文中利用直 线式离子注入设备,对 Cr4Mo4V 进行不同族金属 元素的变能量离子注入,考核改性材料的抗摩擦磨 损性能,并通过纳米硬度、AES 等测试方法,进一 步探讨不同族金属元素提高摩擦磨损性能的机理 及影响机制间的差异。

1 材料与方法

1.1 设备

试验用 SYZ-100 双元素离子注入机,其原 理见图 1。该离子注入机具有金属和气体两种离 子源^[8]。其中金属源为 MEVVA 源,加速能量 0~80 keV 可调,可实现具有 0~160 keV 的注入 离子;离子束流 0~30 mA 可调,工装具有可调的 温度控制系统,确保注入过程中试样不会回火。



图 1 离子注入机原理图 Fig. 1 Schematics of the ion implantation machine

1.2 试样制备

试验用轴承材料 Cr4Mo4V 主要成分见表 1, 线切割成 Φ 20 mm×8 mm 的圆柱盘。注入面采 用碳化硅砂纸研磨,分别用 300、500、800、1 200、 1 500 和 2 000 号砂纸依次打磨,后用 2.5 μ m 金 刚石研磨膏抛光。依次采用丙酮、酒精超声清洗 各 20 min,去离子水冲洗真空烘干,备用。

表 1	Cr4Mo4V	轴承钢化学成分	(质量分数/%))
-----	---------	---------	----------	---

Table 1 Elements	s compositions	of	Cr4Mo4	$V(\omega / \%)$)
------------------	----------------	----	--------	------------------	---

Elements	С	Cr	Ni
Content	0.77-0.85	3.75-4.25	≪0.15
Elements	Mo	V	Others

 $\begin{array}{l} Others^*:\, Si{\leqslant} 0.\, 25, P{\leqslant} 0.\, 015, S{\leqslant} 0.\, 015, Mn{\leqslant} 0.\, 35, W{\leqslant} 0.\, 25,\\ Co{\leqslant} 0.\, 25, Cu{\leqslant} 0.\, 1, Fe \ Bal. \end{array}$

注入试样垫于纯钽箔之上,防止离子束溅射 不锈钢靶面对 Cr4Mo4V 基材造成较多杂质元素 的污染。当真空度达到 3.0×10⁻⁴ Pa 以下时, MEVVA(Metal vapor vacuum arc)开始注入。 单一金属元素注入主要过程及参数如下:

电压变化: $45 \text{ kV} \rightarrow 40 \text{ kV} \rightarrow 30 \text{ kV} \rightarrow 20 \text{ kV}$, 总剂量为 $2 \times 10^{17} \text{ ion/cm}^2$,各环节剂量均分。不 同能量金属离子可能存在的离子种类有 M⁺、 M²⁺、M³⁺等。其中试样编号为 S0(基材),S1(注 入 Cr),S2(注入 Mo),S3(注入 Ta),S4(注入 Ti),S5(注入 Zr)。

1.2 摩擦磨损试验

设备为 MS-T3000 球盘式摩擦磨损试验机, 测试载荷 50 g,转速 100 r/min,旋转半径 4 mm。 对摩擦副选用 Φ 3.976 mm 的氮化硅球。测试环 境条件温度 20 °C,湿度 40%。

1.3 表面特征观察与检测

AES 采用 ULVAC-PHI-700 设备,基准 Si 片溅射速率为 38 nm/min。检测元素种类统一固 定为 Fe、Cr、C、Mo、V、O 及注入元素。XPS 采用 Axis Ultradld 设备检测,其 X 射线源为单色化 Al 靶,Al Kα hu=1 486.6 eV。

利用 Agilent G200 设备,进行表面纳米硬度测试,测试参数如下:压头推进速度 10 nm/s,横向应 变速度 0.05 s⁻¹,简谐位移振幅 2 nm,频率 45 Hz。 考虑基材自身强度的离散性,对每个测试样品进行 10 次测量,分析结果考虑误差波动。

2 结果与讨论

2.1 摩擦磨损性能

对未注入和注入单一金属元素的 Cr4Mo4V 试样进行摩擦磨损测试,其测试结果如图 2 所

示。可以看出在测试条件下,基材的摩擦因数在前5min内迅速增加到0.9左右,表明基材与对 摩擦副已经发生严重磨损且认为磨损失效,基材 在该条件下的耐磨性能表现不足。

经不同元素注入后的改性样品其摩擦磨损 曲线也表现出较大差异:从摩擦因数的变化情况 看,注入 Mo 与基材无明显差异,在前 5 min 内便 达到了稳定值;注入 Cr 样品在 8 min 之后达到稳 定值;注入 Ta 样品的摩擦因数虽然也一直处于 增大状态,但明显推迟了其达到稳定值的时间, 约维持在 15 min;注入 Ti、Zr 的样品都能够稳定 维持 0.2~0.3 的低摩擦因数运行较长时间,从 测试时间范围看,两种改性样品并未达到基材出 现严重磨损的程度。Ti 注入样品耐摩擦磨损性 能提升约 14 倍,Zr 注入试样的耐摩擦磨损性 能提升超过 20 倍。特别是注入 Zr 试样在测试 20 min内未出现明显的摩擦因数波动,表现出相 当高的耐摩擦磨损性能。



图 2 不同注入工艺下 Cr4Mo4V 摩擦因数 Fig. 2 Friction coefficient of Cr4Mo4V treated by different ion implantation

对经过 20 min 摩擦磨损测试后的典型样品 进行磨痕观察,结果见图 3。相同测试倍数下经 过改性样品的磨痕宽度及表面粗糙程度都明显 降低。基材磨痕内存在较多的磨屑,并主要集中 在磨痕中央位置处,磨痕边缘位置的磨量较大, 磨痕底端位置较深,表明基材向外扩展并承受长 时间的磨损;而 Ti、Zr 注入改性后样品的磨痕内 部尚未检测到较多的磨屑,磨痕边缘与未磨损区 缓和过度,未出现长时间磨损后留下的较深磨损 道。注入改性样品能够有效减少与摩擦副之间 的摩擦损伤,以此提高基材的耐磨损性能。



图 3 磨痕的三维形貌 Fig. 3 3D morphologies of the worn surface

2.2 纳米硬度

选取相对典型的 Mo、Ti 及 Zr 3 种工艺注入 样品(S2/S4/S5)进行纳米硬度测试分析,图 4 为 3 种改性样品与基材纳米硬度测试的对比信息, 图示误差棒为多次测量的最大波动范围。可以 看出,基材自身的硬度值维持在 9~10 GPa 之 间,从误差波动范围看,测试结果精度好;注入改 性样品的纳米硬度,即使考虑波动范围影响,相对 基材都得到了明显的提高。其中,注入 Ti、Mo 试 样的纳米硬度提升程度较为接近,稳定硬度值约维 持在 11 GPa,而注入 Zr 样品的纳米硬度则提升至 12 GPa,提升幅度达到 20%,特别是在样品表面前 100 nm 深度范围内出现硬度峰值。在 1 800 nm 范围内注入改性样品的硬度值虽然随深度加深而 有所减弱,但其纳米硬度值仍超出了基材硬度。

2.3 注入元素表面浓度、组态分析

2.3.1 AES测试

对 2.2 中 3 种改性样品纳米硬度进行更进一



图 4 改性样品纳米硬度随深度的变化曲线

Fig. 4 Microhardness as a function of displacement of Cr4Mo4V specimen implanted by different techniques

步的浓度-深度测试分析,其结果如图 5(a)~(c) 所示。测试谱图中前 10 nm 主要为氧化层和碳 化物层,这里暂定为吸附层(因测试步长的选择 等原因不能精确表征出表面吸附层厚度)。从注 入元素的浓度-深度分布形态看,采用变能量注 入工艺时,注入元素的浓度峰有一定的平台区, 并在峰末端呈现出一定的拽尾特征。

从注入元素浓度峰尾的分布深度可以看出, S2、S5 样品的 Mo、Zr 元素的分布深度约在 40~ 50 nm 范围内, 而 S4 样品的 Ti 元素分布深度达 到 70 nm。其中注入 Mo 浓度峰值约 25%~26% (原子数分数,下同)(基材约含 Mo 6%),Ti 浓度 峰值约18%,Zr浓度峰值约11%。进一步结合 浓度峰的分布深度看,注入 Ti 的分布深度最大, Zr、Mo两者分布深度接近。从分布浓度看,注入 Mo的浓度含量最高,Ti、Zr 注入量相差不大,同 Trim 模拟计算较符,见图 5(d)所示。与 S2 相 比,S4、S5 中能够明显观察到 C 的浓度峰分布, 其峰值约达到 25%,特别是 S5 样品中 C 的浓度 峰型随深度分布变化曲线同 Zr 的分布状态一 致,表现出了最高的浓度强度和分布深度。另 外,S5 中能够检测到含量相对较高、分布深度相 对较大的 O 元素。

2.3.2 XPS 分析

Cr4Mo4V样品表面层注入元素化学组分状态的 XPS 测试结果见图 6。XPS 信号检测深度约5 nm,注入层中的 Zr 和 Ti 原子易于被氧化,从测试结果可以看出,S4、S5 样品中 Zr、Ti 主要以 ZrO₂、TiO₂ 形式存在,与 AES 测试表层中氧的浓度分布一致,而 S2 样品中 Mo 检测信号明显偏弱,其氧化态存在量相对较少。

2.3.3 影响机制

文中通过不同族金属元素注入 Cr4Mo4V 材 料的耐摩擦磨损性能表现,寻找注入元素种类对 Cr4Mo4V 的影响机制。其中金属元素的选择覆 盖ⅣB、VIB两族中的几种常用元素。

不同金属元素与碳结合形成碳化物的能力 存在差异,一般未填满的d电子层的金属元素能 够与碳元素结合,而d层电子愈不满,形成碳化物 的能力愈强,所形成的碳化物也越稳定^[9]。图7给 出了试验金属元素的计算原子半径信息及其与 碳形成碳化物的强度趋势。文中选择的几种金 属元素以第 VIB族的 Ti 具有与碳最强的亲和力



图 5 Cr4Mo4V 注入不同金属元素的浓度—深度曲线对比 Fig. 5 Concentration profiles of implanted elements on Cr4Mo4V specimens by AES







Capable combine with carbon: Ti>Zr>V>Ta>Mo>Cr

图 7 不同金属原子计算半径及亲碳能力 Fig. 7 Calculated radius of different metallic atoms and the capable to combine with carbon

和相对较小的原子半径,该族的 Zr 则具有最大原子半径及强碳化物结合强度。

Cr4Mo4V 中所含碳化物种类主要为 Mo-C、 V-C,其中 V 对 C 的亲和能力高于 Mo,其它 C 元素主要分布在过饱和的马氏体中。基于以上 分析,认为注入强碳化物形成元素 Ti、Zr 在进入 基材后能够引起碳元素的分布状态发生改变,解 释 AES 测试中 C 浓度峰的出现,进而形成不同 于基材自身所含的碳化物组织¹⁰⁰。新碳化物组 织的出现一定程度上增加了表面的硬度,即符合 纳米硬度测试中注入 Zr 试样的最高硬度分布特 点。但是注入 Ti、Mo 试样的纳米硬度并无显现 差异,这就说明,表面硬度对提高耐磨性是一个 重要的影响因素,但并不是控制因素¹¹¹,因此还 需要考虑到其它强化机制。

进一步对 S2、S4 和 S5 样品中 Mo、Ti、Zr 元 素的浓度-深度分布曲线进行统一对比,结果如 图 8 所示。对注入元素浓度-深度分布曲线进行 面积积分:①积分起点 Distance=0;②终点:测试 终止点;③a%=0。面积积分值列于图 8 中,并 将此面积积分值作为注入总剂量进行比较,可看 出注入剂量以 Ti 最多,其次为 Mo, Zr 最少(积分 面积中 Mo 含有基材自身的浓度)。造成注入剂 量差异的原因,在不考虑离子化粒子所带能量差 异外,还与原子自身的半径及其与基材自身元素 结构对注入原子的相容性有关,其中基材自身含 Mo质量分数约 4.25%。注入 Ti 具有最小的原 子半径,Zr 的原子半径最大。这与黄岩^[12]中指 出的注入离子与基体晶格匹配度导致的畸变分 析是一致的。Liu F B^[13]指出 Ti 离子注入基材后 在表层形成钛氧化物与碳的非晶层,而在次表层 的 Fe 基体中形成过饱和 Ti 填隙固溶体,并以此 固溶强化来提高基材的抗摩擦磨损性能。正如 XPS 中 S2 注入样品内能够检测到一定含量的游 离态 Ti, 而起到了一定的间隙强化。基于此, 作 者分析认为注入 Mo 原子在与基材原子形成置换 的相容性上占据一定的优势,从而更易于发展为 置换固溶效果,但是由于原子间差异小,发生置换 所造成的晶格畸变能较小,同时造成的位错堆积、 辐照损伤区域也会减弱;而 Ti/Zr 原子则较易于形 成间隙强化、或较大晶格畸变的置换强化,在形成 大量位错堆积、表面压应力等方面明显占据优势, 从而导致改性面抗摩擦磨损性能大幅提升。

比较注入元素所能达到的基材深度及注入 样品高于基材纳米硬度的作用深度发现:虽然注 入元素在基材内的分布深度只有 50~100 nm,但 其对基材纳米硬度的影响深度已远远超出元素





Fig. 8 Comparison of concentration profiles of implanted elements

所在的深度。高能量的离子注入能量高低对注 入影响区分布深度起着关键作用^[14],相对而言, 文中采用的直线式离子注入机可实现 90 keV 的 金属离子高剂量注入,比文献[15]中浸没式离子 注入机^[15]实现的 45 keV 注入能量高出了一倍, 而文献[16]指出浸没式等离子体注入存在注入层 较浅,其原因有脉冲电源研制的限制等影响因素。 较高的离子注入能量能够获得更大的离子投影射 程^[14],进而更易获得具有较大分布范围的注入影 响区,在提升注入层深度上占有一定优势。

3 结 论

(1)不同金属元素注入 Cr4Mo4V 的耐磨损 性能表现出族类的相似性: IV B 族 Ti、Zr 注入的 Cr4Mo4V 表现出高的抗摩擦磨损性能; VI B 族的 Cr、Mo 对其耐磨损性能影响都不明显。

(2)强亲碳的 N B 族 Ti、Zr 注入元素,在基 材内的浓度-深度分布中伴随出现了 C、O 的浓 度峰分布,注入 Ti、Zr 元素改变了 C 在基材中的 浓度分布,又以 Zr 注入样品中 C 浓度峰最强、分 布深度最广。注入 Zr 对基材纳米硬度的提升效 果最显著,并具有最佳的抗摩擦磨损性能。

(3)轴承钢材料经高能量离子注入后,其注 入影响下的高纳米硬度值分布深度远大于注入 离子的分布深度。

参考文献

[1] Bhadeshia H K D H. Steels for bearings [J]. Progress in

Materials Science, 2012, 57(2): 268-435.

- [2] Wilson A D, Leyland A, Matthews A. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti-6Al-4V [J]. Surface & Coatings Technology, 1999, 114 (1), 70-80.
- [3] Wang S Y, Chu P K, Tang B Y, et al. Improvement of the corrosion property of Cr4Mo4V bearing steel using plasma immersion ion implantation [J]. Nuclear Instruments and Methos in Physics Research B, 1997, 127/128: 1000-3.
- [4] Nielsen B R, Torp B, Rangel C M. Improvement of corrosion resistance of M50 bearing steel by implantation with metal ions [J]. Nuclear Instruments and Methos in Physics Research B, 1991, 59/60: 771-777.
- [5] Harris T A, Skiller J, Spitzer R F. On the fatigue life of Cr4Mo4V rolling bearings [J]. Tribology Transactions, 1992, 35(4): 731-737.
- [6] Wang Y F, Clayton C R. Applications of ion implantation for the improvement of localized corrosion resistance of M50 bearing steel [J]. Thin Solid Films, 1979, 63(1): 11-18.
- [7] Dodd A, Kinder J, Torp B. The effect of ion implantation on the fatigue life and corrosion resistance of M50 steel bearings [J]. Surface & Coatings Technology, 1995, 74-75: 754-759.
- [8] 王锦辉,梁华,明建川,等.双元素离子注入机及其在航空发动机主轴轴承上的应用[J].核技术,2008,31(2):95-99.
- [9] 宋维锡. 金属学 [M]. 2版. 北京: 冶金工业出版社, 2008.
- [10] Yu L D, Vilaithong T, Yotsombat B. Surface modification of tool steels by combined Cr- and N-ion implantation [J]. Surface & Coatings Technology, 1998, 103-104: 328-333.
- [11] Onate J I, Alonso F, Garcia A. Improvement of tribological properties by ion implantation [J]. Thin Solid Films, 1998, 317(1/2): 471-476.
- [12] 黄岩,赵中玲.金属及其合金中注入离子引发的基体长程 效应 [J].大连海事大学学报,2008,34(1):119-121.
- [13] Liu F B, Fu G H, Cui Y, et al. Tribological properties and surface structures of ion implantated 9Cr18Mo stainless steels [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 307: 412-418.
- [14] 张通和,吴瑜光.离子注入表面优化技术 [M].北京:治 金工业出版社,1993.
- [15] 王钧石,陈元儒,陈庆武. Ti6Al4V 等离子体浸没式离子 注入 [J]. 材料研究学报, 2001, 15(2): 225-229.
- [16] 田修波,杨士勤.等离子体浸没离子注入技术的应用与发展趋势[J].机械工人(热处理),2004,9:24-27.

作者地址:北京西城德胜门外教场口街1号院 100120 北京机械工业自动化研究院 Tel: (010) 6202 3850

E-mail: jjking200346@163.com