

激光熔覆-离子渗硫复合改性层的减摩耐磨性能^{*}

韩 彬, 齐从华, 王 勇, 张蒙科, 赵剑波

(中国石油大学(华东)机电工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 根据抽油泵柱塞对耐磨耐蚀及自润滑性能的迫切需求, 采用激光熔覆-离子渗硫复合工艺对 45 钢表面进行强化, 得到了复合固体润滑渗硫层。利用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、电子探针显微分析(EPMA)、俄歇电子能谱(AES)和 X 射线衍射(XRD)等方法表征渗硫层表面的组织结构、形貌成分及物相组成, 用摩擦磨损试验机研究渗硫层的减摩耐磨性能。结果表明: 激光熔覆-离子渗硫工艺得到的复合层为硫化物层, 厚度约为 3~5 μm , 质软且疏松多孔, 主要成分为 FeS, 而且与基底之间没有明显的过渡层, 界线明显, 结合紧密。该渗硫层是一种理想的摩擦表面, 具有优异的减摩耐磨性能, 离子渗硫技术为原位合成固体润滑剂 FeS 提供了一种新方法。

关键词: 激光熔覆; 离子渗硫; 渗硫层; 摩擦; 磨损

中图分类号: TG174.44; TG115.58 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)04-0070-06

Properties of Antifriction and Wear Resistance of Laser Cladding-ion Sulfide Layer

HAN Bin, QI Cong-hua, WANG Yong, ZHANG Meng-ke, ZHAO Jian-bo

(College of Mechanical and Electrical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong)

Abstract: According to the urgent need of wear, corrosion and self-lubricating properties of the pump plunger, solid lubrication film to strengthen the surface of 45 steel was prepared by laser cladding-ion sulfurizing. Surface structure, morphology and phase composition of the film were characterized using scanning electron microscope (SEM), atomic force microscope (AFM), electron probe microanalysis (EPMA), auger electron spectroscopy (AES), and X-ray diffraction (XRD). Friction-reduction and wear-resistance of the sulfide layer were investigated by the friction and wear tester. The results show that the sulfide layer with the thickness of about 3-5 μm on the surface is obtained using the laser cladding-ion sulfurizing process. The layer is soft and loose, mainly containing FeS. There is no obvious transition between the sulfide layer and the substrate, and the boundaries combine tightly. The sulfide layer is an ideal friction surface, possessing excellent properties of friction-reduction, wear-resistance. Laser cladding-ion sulfurizing process provides a new method for situ synthesis of solid lubricant FeS.

Key words: laser cladding; ion sulphurizing; sulfide layers; friction; wear

0 引 言

国内油田大部分已进入了高含水开发期, 常规柱塞抽油泵是主要的采油方式之一。在工作运行过程中, 柱塞外表面主要与泵筒内壁发生磨损, 在油井出砂严重或含有大量盐分等腐蚀介质

的情况下, 柱塞外表面过早磨损与腐蚀剥落, 甚至被拉伤, 造成抽油泵漏失, 影响泵的工作寿命和效率, 进而影响油井的开发^[1]。因此, 理想的柱塞应具有较好的耐磨、耐蚀及自润滑性能。

渗硫工艺为满足所要求提供了方便。但是液体渗硫由于盐浴存在污染严重、易老化变

收稿日期: 2014-05-20; **修回日期:** 2014-06-30; **基金项目:** * 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金 (SKLTKF13B04); 国家自然科学基金(51179202)

作者简介: 韩彬(1973-), 男(汉), 四川三台人, 副教授, 博士; **研究方向:** 新材料焊接和表面工程

网络出版日期: 2014-07-04 11:12; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140707.0840.002.html>

引文格式: 韩彬, 齐从华, 王勇, 等. 激光熔覆-离子渗硫复合改性层的减摩耐磨性能 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 70-75.

质、成分和活性难以控制等问题,处理后工件的质量尚不够稳定。固体渗硫劳动条件差,温度高,工艺时间长,质量不稳定,目前在生产上已应用不多。低温离子渗硫法是目前较新的一种方法,但对设备的要求相对较高^[2]。

我国从 1979 年便开始进行通过离子渗硫,其原理与离子渗氮相似,阴极与被处理工件相连,阳极与炉壁相连,在阴阳极之间施加 300~500 V 的直流高压。渗硫炉真空室中的渗硫气体作为工作气体,在辉光放电的作用下,发生物理化学反应,电离出硫离子,与铁离子反应后溅射到工件表面,形成一层富硫层,成分主要是 FeS^[3]。渗硫层只有结合在高硬度的基体上才能充分发挥硫化物的减摩润滑性能,离子渗硫工艺如果采用单独渗硫的话,绝大多数场合必须先将工件进行表面硬化,然后再进行渗硫处理。

激光熔覆金属陶瓷涂层将金属的强韧性与陶瓷材料优异的耐磨、耐蚀、耐高温及抗氧化性有机地结合起来,有效延长了零部件的使用寿命^[4]。低温离子渗硫工艺处理温度低、能耗少、工作可靠性强、工件畸变小,利用渗硫工艺在金属陶瓷表面原位合成硫化物固体润滑薄膜层,是解决高硬度熔覆层自润滑问题的良好途径^[5]。

1 材料与方法

试验材料为 45 钢,尺寸为 $\Phi 43\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,试验前用粗砂纸打磨,除掉表面铁锈及氧化物,用丙酮清洗吹干待用。熔覆粉末为自制镍基合金粉末,是由 Ni 包 WC 合金粉末、316L 不锈钢粉末、Cr₃C₂ 粉末按 15:4:1 的质量配比配制而成。离子渗硫采用的气体为 H₂、Ar 和 H₂S, H₂ 与 H₂S 比例约 10:1 左右, H₂ 与 Ar 比例控制在 3:1 左右, H₂S 气体的纯度为 99.9%。

试验采用 DL-HL-T5000 型激光加工成套设备,激光功率为 3.0~3.5 kW,矩形光斑尺寸为 10 mm×1 mm,扫描速度为 150 mm/min,多道搭接率 30%。激光熔覆试验后,采用 LDMC-15A 多功能离子化学热处理炉对试样进行离子渗硫处理。渗硫时,工件接阴极,炉壁接阳极,反应气体为固体硫蒸汽,施加 500~650 V 的工作电压,真空度控制在 30~70 Pa,在 280 ℃保温 120 min。

采用 JSM-6380LA 型扫描电子显微镜和 MFP-3D-SA 型原子力显微镜分析渗硫层的表

面形貌和显微组织;用 JXA-8230 型电子探针进行线扫描及微区成分分析,PHI-700 型俄歇电子能谱仪测定元素成分含量;用 XPERT-PRO D/Max-Rc 型 X 射线衍射仪分析渗硫层的物相。

磨损试验在 UMT-3 可控环境摩擦磨损仪上进行,磨损件尺寸为 $\Phi 43\text{ mm}\times 5\text{ mm}$,对磨件为 GCr15 轴承钢,球形,球半径为 9.5 mm,表面硬度为 63 HRC,摩擦旋转半径为 10 mm,试验条件为室温大气环境,干摩擦,转速 0.5 m/s。摩擦因数随时间变化时,固定载荷为 50 N,时间在 0~35 min 内连续变化;试验后在丙酮中超声波清洗,用 Sartorius 型电子天平(精度为 0.1 mg)称重,得到平均失重量,并对磨损表面形貌进行观察。

2 结果与分析

2.1 激光熔覆-离子渗硫复合层表征

图 1 为渗硫层表面和截面的 SEM 形貌,可以看出,在熔覆层表面形成了疏松多孔、粗糙度较大的硫化物层,离散性大。渗硫层与基底之间没有明显的过渡层,界线明显,结合紧密,且渗硫层很薄^[6],大约 3~5 μm 。

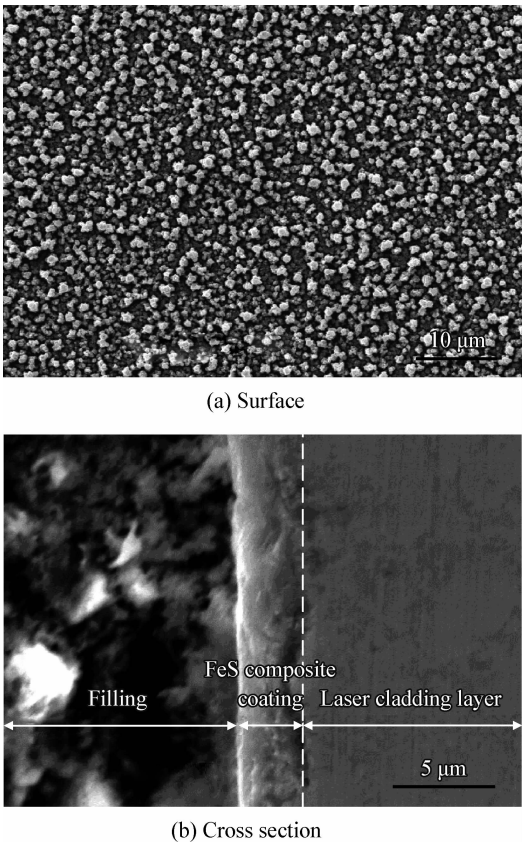


图 1 激光熔覆-渗硫层表面和截面的 SEM 形貌
Fig.1 Surface and cross section morphologies of the sulfide layer

图 2 为渗硫层表面微区面扫描(EPMA)结果,其中 2(a)~(d)分别为 S、Ni、Fe、W 元素的面分布图。比较各图可知,渗硫层中 S 和 Fe 含量较高, Ni 含量次之,其它元素较少。其中 S、Fe

元素分布均匀,没有过度集中现象,说明铁的硫化物分布均匀。W 元素是重要的固体润滑剂 WS_2 形成元素,其分布如图 2(d)所示,可见 W 元素含量较少,呈点状、离散地分布在渗硫层中。

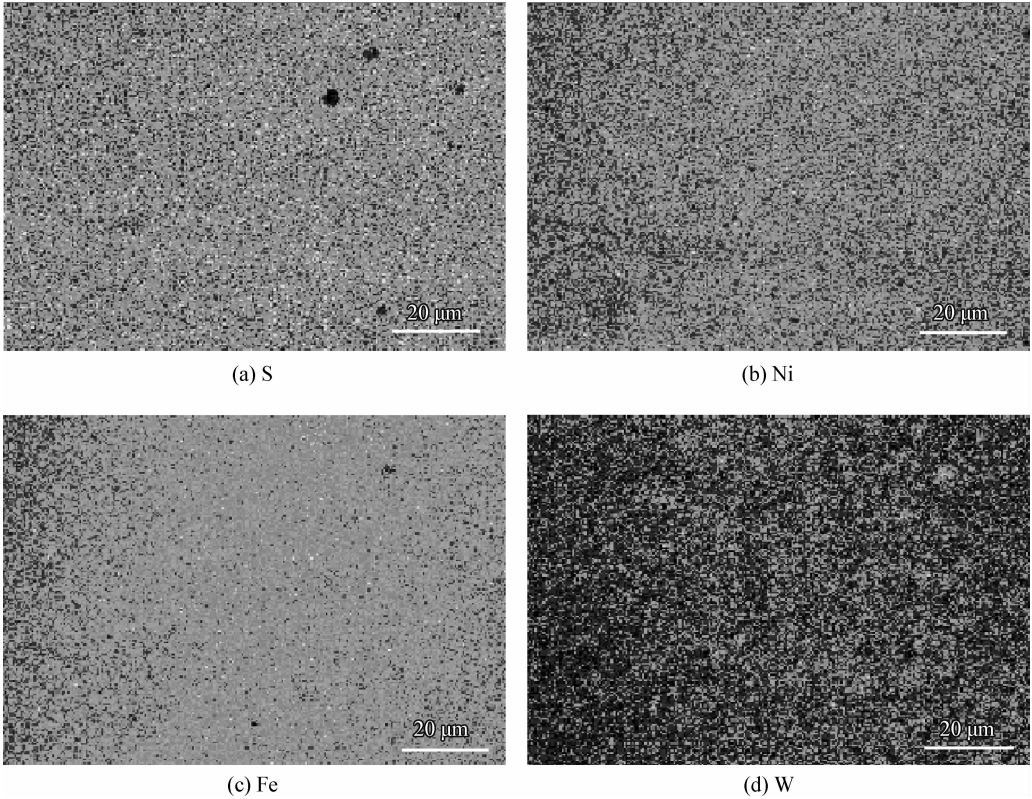


图 2 渗硫层表面 EMPA 面扫描结果

Fig. 2 EMPA surface scan analysis of the sulfide layer

图 3 为原子力显微镜下观察到的渗硫层二维和三维形貌。从图中可以看出渗硫层为球形颗粒相互随机叠嵌所构成的多孔隙表面层,尖岛状结构,颗粒尺寸均在微纳米级,堆积后的最大颗粒尺寸在 150 nm 左右,微簇团的颗粒约 50 nm

左右,表面分布不均匀,较为粗糙。这种形貌与硫离子的轰击有关^[6],离子渗硫前半期,阴极靠离子轰击加热时,固定于阴极的试样表面受到离子不断轰击,使得表面从粗平的柱状变成尖岛状。

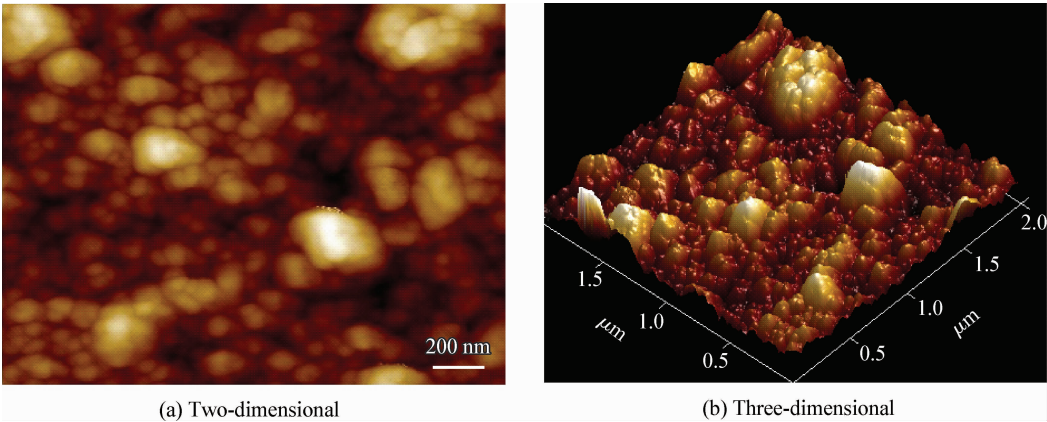


图 3 原子显微镜下渗硫层表面形貌

Fig. 3 Morphologies of the sulfide layer investigated by AFM

图 4 为渗硫层截面线扫描(EPMA)的结果, 显示了元素相对强度(被测样品与标准样品中该元素的特征 X 射线强度之比)随扫描深度的变化。可以看出, 渗硫层是一个连续的灰黑色相间的带状层, 与基底没有明显的过渡层。图 4(b)显示, S 元素在表层含量较低, 靠近熔覆层处含量较高, 从渗硫层与熔覆层界面处开始, 硫元素含量又减少, 说明 S 元素在渗硫开始阶段产生明显的富集, 渗流后期溅射到表面的硫减少, 也就是说, 渗硫层的厚度与时间并非成正比关系。而从靠近熔覆层处到熔覆层内部硫含量的减少现象, 说明熔覆层内的 S 元素是扩散进入的, 符合扩渗规律。近表面富 S 层厚度约 $5\mu\text{m}$ 左右, 说明灰黑色带状层就是渗硫层。图 4(c)显示了 Fe 元素含量的分布, 表层及近表层的 Fe 元素主要是离子渗硫时离子的轰击作用, 使得表面溅射出一定 Fe 离子, 并沉积于表面, 然后沿着缺陷或晶界向内部扩散, 由于部分 S 元素渗入基体, 有可能与 Fe 结合生成 FeS 。

图 5 为渗硫层表面某些元素深度剖析的 AES 结果, 在溅射时间 65 min 内, Fe 元素含量由表层到内层逐渐增加并趋于稳定, S 元素含量先突然增加, 然后逐渐减少至一稳定值, 而 O 元素含量则逐渐减少至一稳定值。表层 Fe 含量少, 是因溅射所致, 而近基体 Fe 含量多, 是因为基体与熔覆层有一定的稀释率, 使得基体中的 Fe 元素溶解进入熔覆层; S 元素含量的突然增加是因为最表层 S 元素的沉积所致, 而随后的含量减少是由于 S 元素沿晶界及缺陷扩散所致; O 元素含量逐渐减少是因为外界对表面的氧化作用, 越往内部基体, 氧化越弱。在溅射时间范围内, S 与 Fe 原子摩尔比始终小于 1, 且在 2 min 左右时接近 1, 之后 S 与 Fe 原子数比例越来越小, 在 20 min 时基本降低为 0, 这说明 S 元素在表面富 S, 沿着晶界向基体也有一定的扩散^[7]。

图 6 为激光熔覆层(L)与渗硫层(L-S)X 射线衍射测定的物相组成。可以看出, 激光熔覆层的组成相主要有(Fe, Ni)固溶体、 Cr_{23}C_6 等, 其中

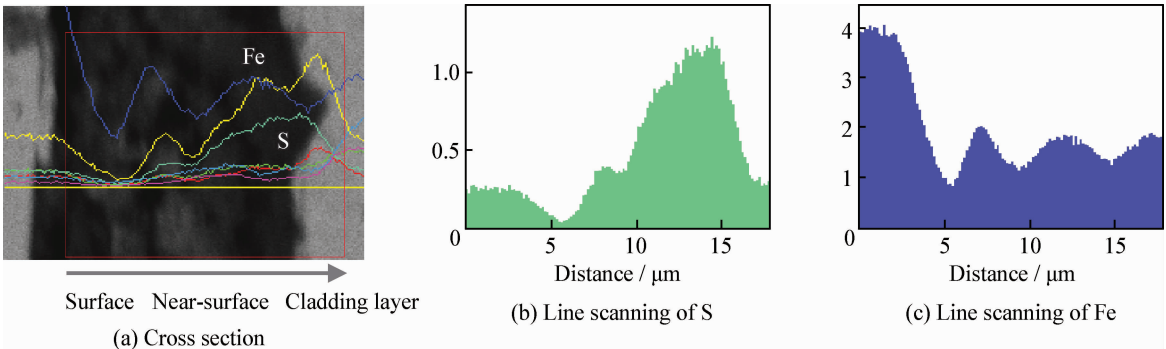


图 4 渗硫层截面形貌及线扫描成分分布

Fig. 4 Cross section morphologies and line scanning component distribution of the sulfide layers

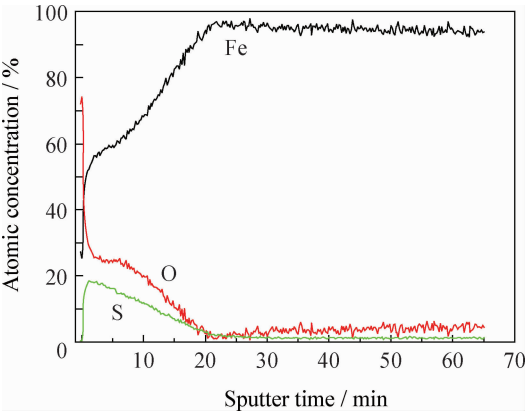


图 5 激光熔覆-离子渗硫层表面 AES 分析

Fig. 5 AES analysis of the sulphide layer

固溶体为熔覆层的主要成分。激光熔覆过程中, 粉末中的 Ni 元素与基体中的 Fe 元素形成的铁镍固溶体, 以及涂层中引入的碳化铬等碳化物颗粒均为涂层中的强化相, 强化了激光熔覆层的硬度和耐磨性。其余相含量很少, 几乎可以忽略不计, 可见熔覆层的成分分布较为均匀^[8]。

复合渗硫层中产生了硫化物自润滑相, 主要由(Fe, Ni)固溶体、 FeS 、 FeS_2 、 WS_2 等硫化物组成。其中, 主要相为铁镍固溶体, 渗硫层中不仅含有 FeS , 还生成了同样具有固体润滑作用的 WS_2 相, 对充分发挥渗硫层的减摩耐磨性能^[9-10]有很大帮助。离子渗硫层还生成了 FeS_2 相, 这

是渗硫处理后期硫元素过饱和所致,但 FeS_2 不是密排六方晶体结构,故不具有减摩作用。

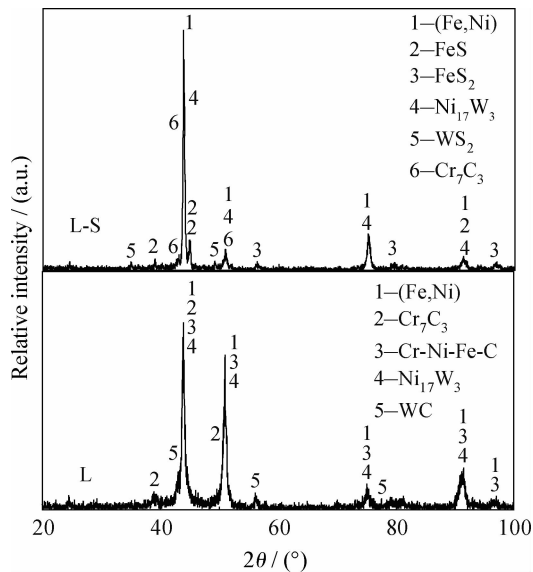


图6 不同表面处理层的物相组成

Fig. 6 Phase composition of the layers prepared by different technologies

2.2 减摩耐磨性能

图7为基体45钢(JT)、熔覆层(L)和渗硫复合层(L-S)摩擦因数-时间曲线。

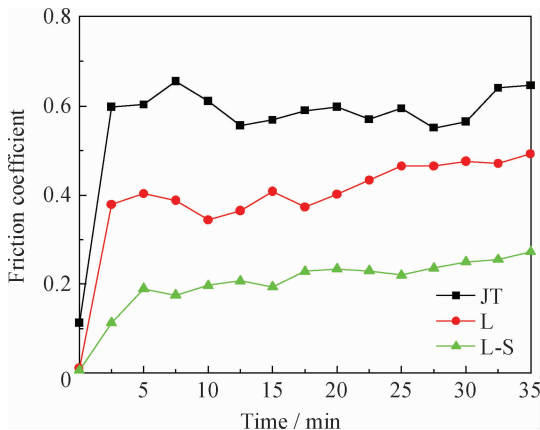


图7 基体和不同表面处理层的摩擦因数

Fig. 7 Friction coefficient of the substrate and the two layers prepared by different technologies

可以看出,基体表面因与对摩钢球之间发生直接接触,产生黏着及犁沟作用,使得摩擦因数一直较高,为0.5~0.7之间,而且波动也较大。

熔覆处理和熔覆渗硫处理的试样表面的摩擦因数随时间的变化大致可分为3个阶段。初始阶段为跑合阶段,此阶段,试样表面由于污染、

表面膜被破坏等因素,粘着起主要作用,滑动表面因磨粒作用产生犁沟,使粘着增加,因此摩擦因数较高。第二阶段,金属硬表面的微凸体逐渐磨平,出现镜面,磨粒较难粘附在光洁的硬表面上,使犁沟作用减弱,被磨平的微凸体的变形也较小,因而摩擦因数有所下降。第三阶段,黏着和犁沟作用基本消失,摩擦因数也趋于平稳。

总体来看,在相同的摩擦磨损条件下,基体的摩擦因数约为0.65;激光熔覆层的摩擦因数约为0.45;激光熔覆-渗硫层的摩擦因数约为0.20。两种改性层的摩擦因数均小于基体的摩擦因数,具有较好的耐磨性能,其中激光-渗硫层的摩擦因数与基体相比明显降低,且其摩擦因数最小,波动也最小,说明渗硫层具有良好的减摩性能,耐磨性得到提高。金属表层耐磨性的改善主要与摩擦因数的下降有关,而不是由于其表面硬度的提高所引起^[11-12]。

图8为在相同摩擦条件下基体45钢(JT)、熔覆层(L)和渗硫复合层(L-S)磨损失重量对比柱形图。激光熔覆层的摩擦磨损失重量约为基体的40%,激光熔覆-渗硫层磨损失重量约为基体的0.3%。45钢原始试样的磨损量明显高于激光熔覆及激光熔覆-渗硫处理后试样的磨损量,其中激光熔覆-渗硫层的磨损失重量最小,即激光熔覆-渗硫层体现出了更好的耐磨性能。

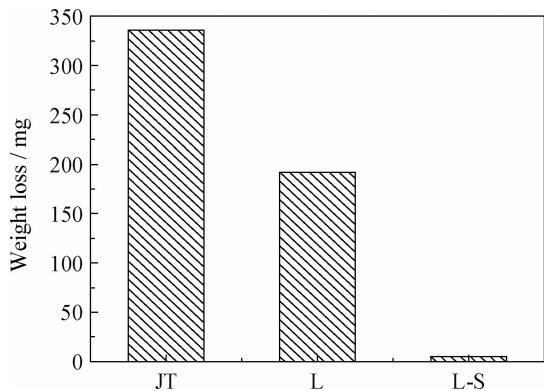


图8 磨损件失重比较图

Fig. 8 Weight loss comparison of the worn parts

通常来讲,磨损件硬度越高,摩擦因数越低,磨损量越小,其耐磨性越高。激光熔覆处理后晶粒明显细化,晶粒越细小,不仅强度硬度高,而且韧性也提高;渗硫层疏松多孔,它一方面降低了摩擦因数,减少金属表面的相互磨损,另一方面,由于最外层易发生剥落,缓和了摩擦,减少了摩

擦热升温,从而表现出优良的抗粘着能力。

由磨损失重分析可知,激光熔覆和激光熔覆-渗硫两种处理工艺都能大大提高 45 钢的耐磨性能,激光-渗硫层不仅具备激光熔覆的高硬度,而且兼备渗硫层的耐磨和减摩的性能^[13-14]。

3 结 论

(1) 激光熔覆-离子渗硫层 Fe 与 S 比例约为 1,S 元素含量较高,激光熔覆层表面成功制备出渗硫层。

(2) 渗硫层疏松多孔、粗糙度较大,在熔覆层表面形成了疏松多孔、粗糙度较大的硫化物层,离散性大。渗硫层与基底之间无明显过渡层,界线明显,结合紧密,且渗硫层很薄,大约 3~5 μm。

(3) 渗硫复合处理后,在金属的表层形成了很薄的渗硫层,在相同的摩擦磨损条件下,与基体和熔覆层相比,渗硫层具有最小的摩擦因数和磨损失重量,即具有最佳的耐磨和减摩性能。

参考文献

[1] 祖世强, 韦雅珍, 夏健, 等. 抽油泵柱塞减少磨损的方法 [J]. 石油机械, 1998, 26(2): 37-38.

[2] 黄文波, 蒙继龙. 离子渗硫技术进展 [J]. 金属热处理, 2001, 26(7): 43-45.

[3] 张森, 李国禄, 王海斗, 等. 硫化物固体润滑剂的研究现状 [J]. 润滑与密封, 2012, 37(8): 119-124.

[4] 程义远, 王勇, 韩彬, 等. 35CrMoA 激光淬火-渗氮复合处理微观组织与性能 [J]. 中国激光, 2010, 37(1): 250-255.

[5] 薛敏鹏, 韩彬, 王勇, 等. 激光熔覆 Ni 基 WC/Cr₃C₂ 涂层显微组织和耐蚀性研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(9): 85-90.

[6] 万盛, 韩彬, 王勇, 等. 激光相变硬化-离子渗硫复合改性层的性能 [J]. 金属热处理, 2012, 37(1): 68-71.

[7] 程建辉, 葛培琪, 刘鸣. 干摩擦条件下 45 号钢渗硫层的摩擦磨损性能试验研究 [J]. 润滑与密封, 2002, 38(5): 35-36.

[8] 胡春华, 马世宁, 乔玉林, 等. 45 钢表面离子渗硫层组成与减摩过程的研究 [J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 134-137.

[9] 谢飞, 马宝钿. 离子硫氮碳共渗层表面形貌与相结构研究 [J]. 热加工工艺, 1996, 26(6): 15217.

[10] 王海斗, 庄大明, 王昆林, 等. 高速钢离子渗硫层的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学报, 2002, 22(4): 250-253.

[11] 曲宝建, 王修春, 李洪民, 等. 低温离子渗硫工艺及渗硫层微观组织的研究 [J]. 山东科学, 1998, 11(3): 22-25.

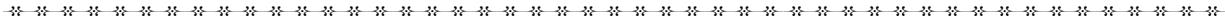
[12] Wang H D, Xu B S, Liu J J, et al. Characterization and tribological properties of plasma sprayed FeS solid lubrication coatings [J]. Materials Characterization, 2005, 55 (1): 43-49.

[13] Wang H D, Xu B S, Liu J J, et al. The friction-reduction model of the iron sulfide film prepared by plasma source ion-sulfuration [J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201 (9/10/11): 5236-9.

[14] Zhu L N, Wang C B, Wang H D, et al. Tribological properties of WS₂ composite film prepared by a two-step method [J]. Vacuum, 2010, 85(1): 16-21.

作者地址: 山东青岛经济开发区长江西路 66 号 266580
中国石油大学(华东)机电工程学院
Tel: (0532) 8698 3306
E-mail: hbzhjh@upc.edu.cn

(责任编辑: 陈茜)



• 本刊理事单位介绍 •

沈阳大陆激光技术有限公司

沈阳大陆激光技术有限公司是沈阳大陆企业集团的核心企业之一。公司成立于 1998 年致力于工业激光再制造技术的开发和产业化应用,先后开发出 1~10kW 横流连续波 CO₂ 激光器和六轴四联动、五轴五联动飞行光路数控激光加工机床,同时还开发出淬火、熔凝、合金化、熔覆四个系列高功率激光加工工艺技术以及铁基、镍基、钴基和金属陶瓷四个系列激光加工专用材料,成功修复了数千台地面燃机、航空发动机、30 万千瓦及以上汽轮机、大型电机、烟汽轮机、TRT、轴流风机、离心压缩机、螺杆压缩机等涡轮动力机组的关键部件。各项技术广泛应用于石化、电力、冶金、航空、铁路等基础性行业。

公司目前拥有国家发明专利 14 项。2007 年 8 月,辽宁省科技厅批准公司组建工程技术研究中心。2009 年 6 月,公司被认定为国家高新技术企业。同时,公司作为“全国激光修复技术标准化技术委员会”的秘书处单位,承担着组织制订我国激光修复技术领域的国家标准和行业标准的工作任务。2009 年 12 月,沈阳大陆激光技术有限公司被国家工业和信息化部确定为机电产品再制造试点企业,承担起为我国再制造产业提供技术支持、技术服务的崭新任务。