

稀土催化低温熔融渗硫层的摩擦学性能研究

江静华, 蒋建清, 马爱斌, 张旭海, 涂益友, 方 峰

(东南大学 材料科学与工程系, 江苏 南京 210018)

摘要: 采用稀土催化低温熔融渗硫新工艺在 Cr12 钢和 45[#] 钢表面获得一定厚度的渗硫层, 用 X 射线衍射仪分析了渗硫层结构; 在环-块摩擦磨损试验机上测定了干摩擦条件下渗硫层的摩擦学性能, 并利用扫描电子显微镜研究了渗硫层及其磨痕表面形貌。结果表明: 渗硫层呈多孔结构, 由 FeS、FeS₂ 相和基体相组成; 渗硫层具有明显的减摩作用, 渗硫层的摩擦系数仅为相应无渗层材料的 30% 左右, 其减摩作用同基体硬度及渗层厚度有关。与此同时, 渗硫层在一定程度上提高了材料表面的耐磨性; 而在相同试验条件下, Cr12 钢表面渗硫层的减摩及耐磨性能优于 45[#] 钢表面渗硫层。
关键词: 低温熔融渗硫; 稀土; 渗硫层; 减摩抗磨性能

中图分类号: TG156 81

文献标识码: A

文章编号: 1004-0595(2003)02-0099-05

钢和铸铁件表面经渗硫处理后可获得减摩性能优良的 FeS 层^[1], 有效减轻自身及偶件的磨损, 提高使用寿命。迄今国内外学者已开发出诸多渗硫工艺^[2~4], 并取得了较好的摩擦学改性效果。但是, 不少渗硫工艺由于本身存在不足^[5], 或对工艺设备要求较高, 难以推广应用。稀土具有优良的催化活性, 现已在中温渗氮、碳氮共渗以及碳氧共渗等化学热处理领域取得显著效果^[6]。鉴于此, 我们经多年研究, 成功开发出一种新型稀土催化熔融渗硫技术, 其具有操作温度低、渗速快、安全无毒、工艺参数易控制和工件不易变形、表面无氧化等特点, 应用前景较好。在此基础上, 本文进一步研究了稀土催化熔融渗硫层的干摩擦磨损性能, 以期揭示影响渗硫层减摩效果的主要因素, 为不同工况下硫化膜的设计提供理论依据。

1 实验部分

1.1 试样制备

选用 Cr12 钢(980 淬火+ 210 低温回火), 硬度 59HRC 左右; 调质 45[#] 钢, 硬度 30HRC 左右。将其加工成尺寸 $\Phi 45\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 的试环和 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的试块(表面粗糙度 $R_a = 0.8\text{ }\mu\text{m}$), 然后进行低温熔融渗硫。渗硫剂基本成分为市售单质硫, 以及少量稀土卤化物(约 4%), 处理温度 190 左右。

试样渗硫后基体硬度几乎无损失, 通过调整硫化

时间可将渗层厚度控制在 6~ 20 μm 范围内。用光学显微镜观察渗硫试样横截面以测定渗层厚度; 用 X 射线衍射仪(XRD)分析渗层的相结构, 入射线采用 CuK α 射线; 采用扫描电子显微镜(SEM)及其附带 X 射线能谱仪(EDAX)观察分析渗硫层的形貌和微区成分。

1.2 摩擦磨损试验

用 MM-200 型环-块摩擦磨损试验机评价渗硫层的摩擦学性能。上试样为渗硫后的 Cr12 和 45[#] 钢 2 种试环, 下试样为 304 不锈钢试块; 对比试验则采用未渗硫的 Cr12 和 45[#] 钢试环。试验条件: 线接触, 转速 400 r/min(线速度约为 9.6 m/s), 载荷 p 分别为 20 N、60 N、100 N、150 N、200 N, 时间 18 min, 室温, 干摩擦。试验后, 采用光学显微镜测量不锈钢试块表面的磨痕宽度, 并采用 SEM 和 EDAX 分析磨痕的形貌和成分。分别以摩擦系数 μ 突增时所对应试验时间 t_b 和突增前的 μ_s 值作为评价试环表面渗硫层耐磨寿命和减摩性能的指标, 偶件不锈钢试块的耐磨性以其磨痕宽度 w 来衡量。

2 结果与讨论

2.1 渗硫层的组织形貌

图 1 所示为 Cr12 试块渗硫层表面和纵截面微观形貌 SEM 照片。可以看出渗硫层与基体结合良好, 其表面多孔, 组织较疏松。XRD 相分析结果(见图 2)

基金项目: 江苏省自然科学基金重点项目资助(BK99206)。

收稿日期: 2002-05-26; 修回日期: 2002-07-20/联系人江静华, email: jhjiang@seu.edu.cn

作者简介: 江静华, 女, 1971 年生, 博士研究生, 讲师, 目前主要从事金属表面工程研究。

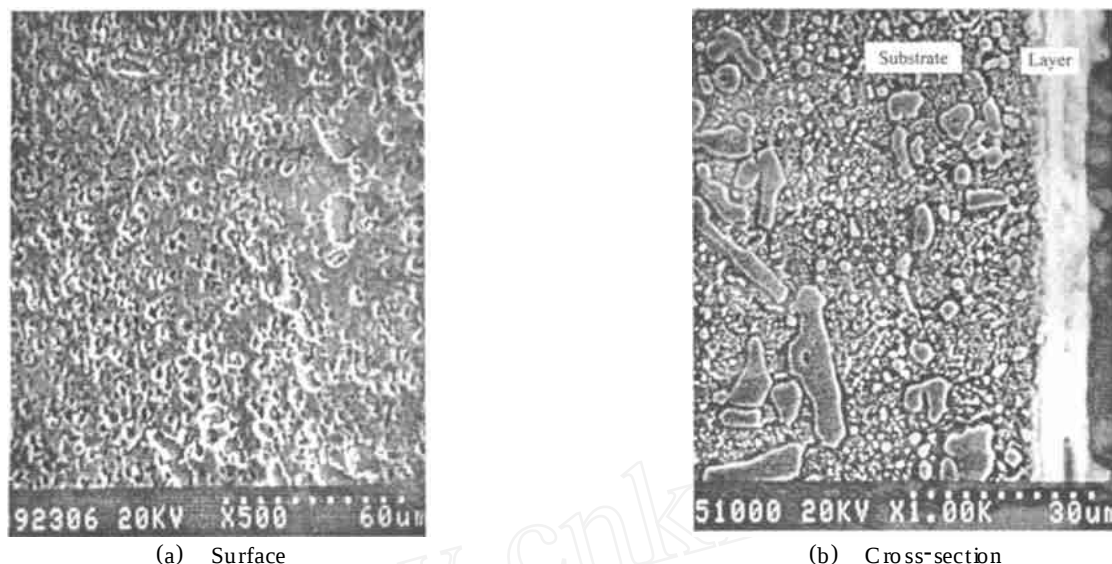


Fig 1 SEM morphologies of sulfide layer on Cr12 steel substrate

图 1 Cr12 钢表面渗硫层形貌 SEM 照片

表明: 渗硫层由基体相和硫化物相组成; 基体相 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$ 强度很高, 硫化物相 FeS 和 FeS_2 的强度较弱。由 Fe-S 二元相图可知^[7], 930 °C 下 S 在 $\alpha\text{-Fe}$

45# 钢环同 304 不锈钢块配副的滑动摩擦系数明显降低。在试验开始阶段, μ 值较低且稳定; 当试验进行一段时间后, μ 值突然急剧上升并出现一定程度的波

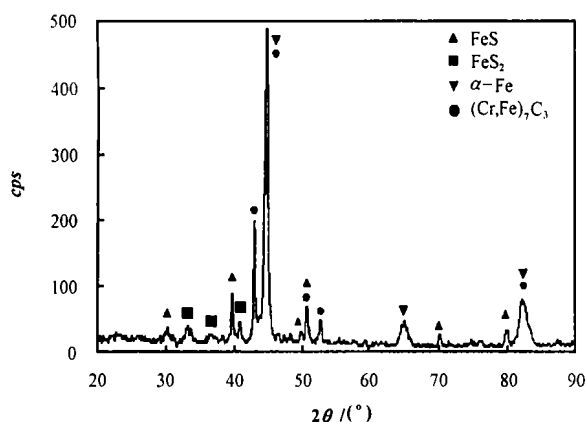


Fig 2 Phase structure of the sulfide layer on Cr12 steel substrate

图 2 Cr12 钢表面渗硫层的 XRD 图谱

中的溶解度仅为 0.02 %, 而在温度 700 °C 下几乎降为 0。因此在 190 °C 的渗硫温度下只能形成 FeS , 当“活性硫”饱和时还可能形成 FeS_2 。六方结构的 FeS 相具有低剪切强度和较高熔点 (1100 °C), 易沿密排面滑移, 是优良的固体润滑剂, 而 FeS_2 为正交或立方结构, 不具备自润滑性能。

2.2 摩擦磨损性能

图 3 给出了厚 10 μm 的渗硫层的摩擦系数 μ 值随时间及载荷变化的关系。可见, 在载荷 100 N、转速 400 r/min 的干摩擦条件下, 渗硫处理后的 Cr12 和

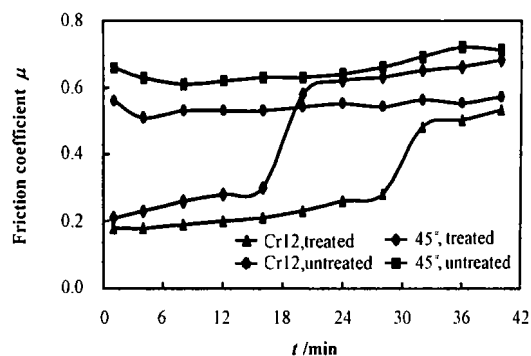
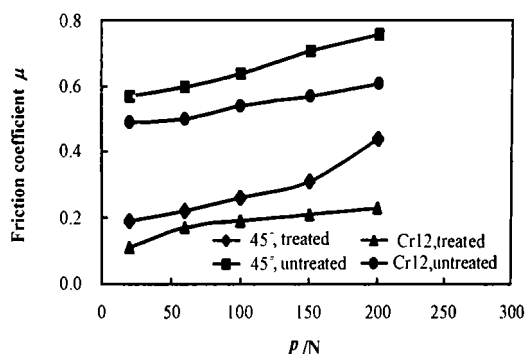
(a) $\mu-t$ curves(b) $\mu-p$ curves

Fig 3 Variation of friction coefficient of sulfide layer against stainless steel with sliding time and applied load

图 3 渗硫层摩擦系数随时间和载荷变化的关系曲线

动[图 3(a)]。通常两接触表面间产生的摩擦力由粘

着分量和犁削分量 2 部分组成^[8]。FeS 和 FeS₂ 同金属的互溶性差, 其可隔离金属摩擦副表面直接接触并防止金属间发生“冷焊”; 因而降低摩擦力粘着分量; 其次, 宏观上呈层状分布的硫化物渗层剪切强度低, 在剪切力的作用下易沿层间滑动而降低剪切阻力, 故而受到硬微突体犁削时容易变形, 从而使摩擦力犁削分量降低。磨损试验开始后, 试环表面渗硫层被碾压, 粘附于摩擦表面, 其不仅可以起到很好的润滑作用, 同时又可以有效地隔离试环与偶件不锈钢试块表面间的直接接触, 降低粘着磨损。随着试验的进行, 渗硫层逐渐被磨损, 但仍有少量硫化物残留于表面而继续发挥作用。当硫化物过少而不能对摩擦表面起到有效保护时, 才会导致擦伤, 表现为 μ 值的急剧上升。

由图 3(b) 可见: 渗硫层摩擦系数随载荷增加而增大; 在相同的试验条件下, Cr12 钢基体表面渗硫层的减摩润滑效果较好。这可以由 Bowden 等^[9]提出的关于软金属薄膜摩擦系数的公式 $\mu = \pi/\sigma$ 来加以解释。换言之, 当载荷未超过基体屈服强度时, 摩擦过程中的剪切发生在表面软质硫化膜内, 载荷主要由硬基体承受, 基体硬度越高, 则摩擦系数越小; 随着载荷增加, 基体部分也开始承受剪切变形, 因而 μ 值相应增大。

由图 3 还可看出, Cr12 和 45[#] 钢表面厚约 10 μm 的渗硫层在 400 r/min 转速及 100 N 载荷下的耐磨寿命 t_b 值分别为 30 min 和 19 min。可见: 在相同试验条件下, Cr12 钢试环表面渗硫层的耐磨性优于 45[#] 钢试环表面渗硫层。这是因为高硬度基体的抗犁削能力较强, 其表面硫化膜承受的摩擦力小, 单位时间内的磨耗少, 从而可以在更长时间内发挥减摩及抗磨作用。

图 4 示出了 Cr12 和 45[#] 钢环表面渗硫层同 304

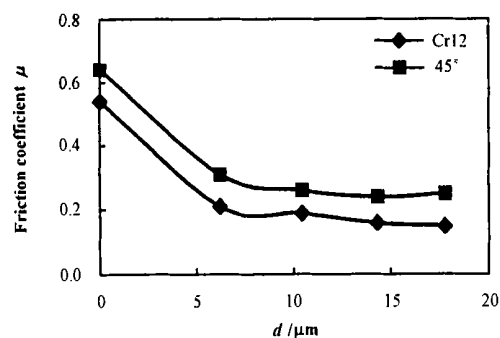


Fig 4 Variation of friction coefficient with thickness of sulfide layer

图 4 摩擦系数随渗硫层厚度变化的关系

不锈钢块配副时的摩擦系数随渗硫层厚度变化的关系。可见, 在 400 r/min 转速、100 N 载荷干摩擦条件下, 渗硫层的摩擦系数仅为未渗硫表面的 30% 左右, 且随渗硫层厚度增加, 摩擦系数有所降低。这说明渗硫层起到了明显的减摩作用。

表 1 列出了 Cr12 和 45[#] 试环表面渗硫层的耐磨

表 1 干摩擦条件下渗硫层耐磨寿命随厚度的变化情况

Table 1 Variation of anti-wear life of sulfide layer with thickness under dry sliding

Cr12 steel ring			45 [#] steel ring		
$d/\mu\text{m}$	t_b/min	w/mm	$d/\mu\text{m}$	t_b/min	w/mm
0	-	13.7	0	-	12.6
5.4	19	10.1	6.2	10	11.5
9.6	30	7.8	10.4	21	9.3
13.6	38	5.2	14.3	26	7.1

寿命 t_b 以及偶件磨痕宽度。可以看出: t_b 值随渗硫层厚度增加而增加; 与渗硫试环对磨 18 min 后的不锈钢偶件磨痕宽度随渗硫层厚度增加而明显减小, 即偶件表面磨损程度有所减轻。

2.3 磨痕形貌及成分分析

图 5 示出了不锈钢试块分别同渗硫及未渗硫 Cr12 和 45[#] 钢试环对磨后的磨痕形貌 SEM 照片。可以看出: 在试验的起始阶段(约 4 min 后), 同未渗硫试环对磨的不锈钢表面已发生擦伤及磨损严重, 这在高硬度 Cr12 对磨时更加明显[图 5(a 和 d)]; 而同渗硫试环对磨的不锈钢试块表面磨痕细腻, 无明显擦伤痕迹[见图 5(b 和 e)]; 当试验时间为 18 min 时, 试环及试块表面均已发生擦伤, 不锈钢试块磨痕较粗[图 5(c 和 f)], 45[#] 钢试环表面擦伤较 Cr12 钢试环的略重。EDAX 分析表明, 此时 45[#] 钢试环渗硫层表面几乎无 S 元素, 而 Cr12 钢磨痕表面仍残留少量 S 元素。

3 结论

- a 在 Cr12 钢和 45[#] 钢表面所获得的渗硫层呈多孔结构, 由 FeS、FeS₂ 相和基体相组成。
- b Cr12 钢和 45[#] 钢经低温熔融渗硫后, 在干摩擦条件下同 304 不锈钢对磨时的摩擦系数仅为相应无渗层材料的 30% 左右, 其自身及偶件的磨损均减轻。
- c 渗硫层的摩擦系数随载荷增加而增大, 同厚度的关系不大; 其中硬度较高的 Cr12 钢基体表面渗硫层较 45[#] 钢基体表面渗硫层的减摩性能更好。

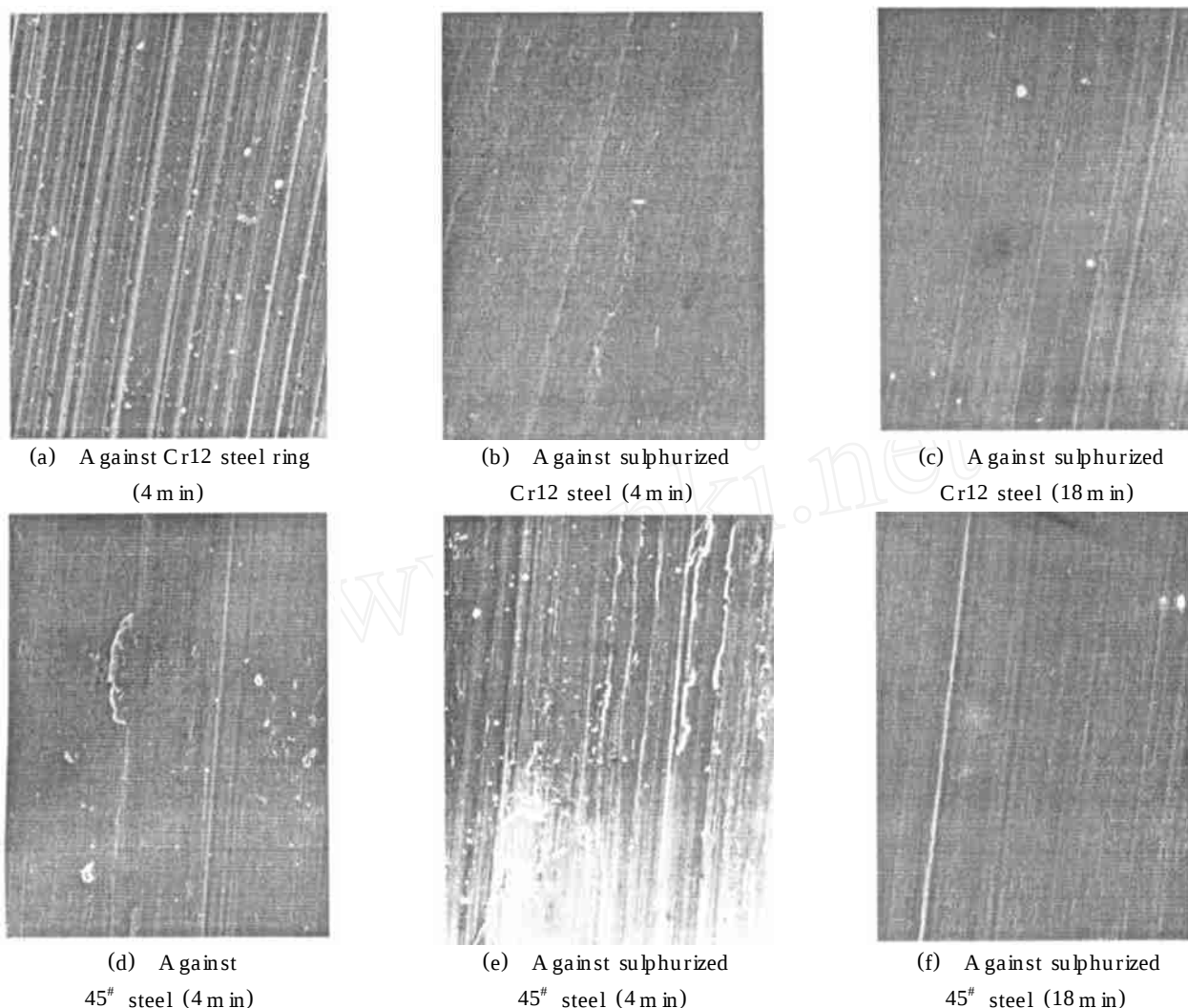


Fig 5 SEM morphologies of wear scars of stainless steel block coupling with Cr12 and 45# steel rings under dry sliding (500×)

图 5 分别同渗硫及未渗硫 Cr12 及 45# 钢试环对磨的不锈钢试块磨痕形貌 SEM 照片 (×500)

d 渗硫层的耐磨寿命随着渗层厚度增加而延长; 在相同的试验条件下, Cr12 钢表面渗硫层的耐磨寿命约为 45# 钢表面渗硫层的 1.5 倍

参考文献:

- [1] Yukhno T P, Vvedensky Yu V, Sentyurikhina L N. Low temperature investigations on frictional behaviour and wear resistance of solid lubricant coatings[J]. Tribology International, 2001, 34 (4): 293-298
- [2] Zhang P, Zhao J J, Han W Z. The tribological properties of low temperature ion sulfidized coating of steels[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 131: 386-390
- [3] Cosmacini E, Veronesi V. A study of the influence of low temperature sulphurization on the behaviour of lubricants in standard extreme pressure tests[J]. Wear, 1981, 73: 1-8
- [4] Ju Y (居毅). Friction-reduction behavior of sulfurized layer on the surface of a carbon steel electrolytically sulphurized at room temperature (20# 碳钢表面室温电解渗硫层的减磨性能)[J]. Tribology (摩擦学学报), 2001, (2): 98-101
- [5] Zhang Z Q. Anti-ageing technique of electrolytic sulphurizing salt-bath at low temperature (低温电解渗硫盐浴抗老化技术)[J]. Heat Treatment of Metal (金属热处理), 2001, (2): 37-39
- [6] Zhong H (钟华仁). Chemical Heat Treatment with rare earth in steel and iron (钢的稀土化学热处理)[M]. Beijing (北京): national defence Industrial Press (国防工业出版社), 1998
- [7] Hong Bande (洪班德), Yao Zhongkai (姚仲凯). Chemical Heat Treatment (化学热处理)[M]. Harbin (哈尔滨): Heilongjiang People's Press (黑龙江人民出版社), 1981
- [8] Zhang N (张宁), Zhuang D M (庄大明), Wang Y H (王燕华), et al. A study on the tribological properties of sulfide layer produced by ion sulphurization (低温离子渗硫层的摩擦学性能研究)[J]. Tribology (摩擦学学报), 1999, 12 (4): 349-

353

[9] Bowden P F, Tabor D. The Friction and lubricant of solids
(固体的摩擦与润滑) [M]. Translated by Chen S L (陈绍澧).

Beijing (北京): China Mechanical Industrial Press (机械工业出版社), 1982

Tribological Properties of Sulfide Layer Produced by Low Temperature Liquid Sulphurization Catalyzed with Rare Earth

J I A N G J i n g - h u a , J I A N G J i a n - q i n g , M A A i - b i n , Z H A N G X u - h a i , T U Y i - y o u , F A N G F e n g

(D e p a r t m e n t o f M a t e r i a l s S c i e n c e a n d E n g i n e e r i n g , S o u t h e a s t U n i v e r s i t y , N a n j i n g 2 1 0 0 1 8 , C h i n a)

Abstract: Sulfide layers with a certain thickness were made on the surface of Cr12 and 45 steels by means of low temperature liquid sulphurization process. The tribological properties of the sulfide layers under dry sliding against 304 stainless steel were investigated on a block-ring friction tester. An X-ray diffractometer and a scanning electron microscope equipped with energy dispersive spectrometer were adopted to analyze the morphology and structure of the sulfide layers. The morphologies and composition of the wear scars were also analyzed by means of scanning electron microscopy and energy dispersive spectrometry. The results showed that the sulfide layers were porous and composed of FeS, FeS₂ and substrate phases. They functioned to decrease the friction coefficient by about 70% and increase the wear resistance to some extent, as compared with the un-sulphurized substrates. The sulfide layer registered increased antiwear life with increasing layer thickness, while the one on harder Cr12 steel substrate had longer antiwear life than that on AISI-1045 steel.

Key words: low temperature liquid sulphurization; rare earth; sulfide layer; friction-reducing and antiwear behavior

Author: J I A N G J i n g - h u a , female, born in 1971, Ph. D. student, Lecturer, e-mail: jhjiang@seu.edu.cn