doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2010.01.014

复合 Zn/ZnS 层的组织结构及其大气与真空环境下的摩擦学性能*

司洪娟^{1,2},徐滨士¹,王海斗¹,马国政¹

(1.装甲兵工程学院 装备再制造技术国防科技重点实验室,北京 100072;2.中国人民解放军 93756部队,天津 300131)

摘 要:采用纳米电刷镀技术在淬火后 45 钢表面制备 Zn 涂层,对其进行低温离子渗硫处理得到复合 Zn/ZnS 层。考察了该复合涂层在大气和真空环境下的减摩润滑性能。结果表明,高真空环境下,刷镀层孔隙有增多、变大现象。大 气环境的摩擦试验过程中,暴露的新鲜涂层与大气中的氧作用形成氧化膜,导致磨损严重,润滑性能降低,摩擦因数 在 0.23 左右。真空中的减磨润滑效果较好,摩擦因数相对较低,在 0.18 左右。

关键词: 纳米电刷镀; 低温离子渗硫; 真空; 摩擦学性能

中图分类号: TG115.5; TB33 文献标识码: A 文章编号: 1007-9289(2010)01-0075-05

Microstructure and Tribological Properties of Zn/ZnS Layer in Air and Vacuum Environment

SI Hong-juan^{1,2}, XU Bin-shi¹, WANG Hai-dou¹, MA Guo-zheng¹

(1. National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 2. NO. 93756 Troop, Tianjin 300131)

Abstract: Nano electro–brush plating was used to prepare Zn coating on the surface of quenched 1045 steel, and then the Zn coating was sulfurized to obtain Zn/ZnS composite layer. The tribological properties of the compound Zn/ZnS layer were investigated in air and vacuum atmosphere respectively. The results show that the pores of electro-brush plating layer became more and larger in high vacuum atmosphere. During the wear process in air, the exposed fresh coating acted with the oxygen in the atmosphere to generate an oxide film, resulting in the decline of lubricating property in the atmosphere. The friction coefficient in air was 0.23. In contrast, the lubricating effect in vacuum was superior, and the friction coefficient in vacuum was 0.18.

Key words: nano-electro-brush plating; low temperature ion sulfurizing; vacuum, tribological properties

0 引 言

真空环境下润滑的要求是非常严格的,适用于 真空环境的润滑剂不仅应当具有良好的摩擦学性 能,而且必须具有蒸发率极小的特性^[1]。常规的润 滑油(脂)在真空条件下将急剧蒸发,而且它的蒸 发产物会污染仪器、仪表和光学元件,导致仪器、 仪表指示失真,甚至使光学元件完全失灵。固体润滑 剂能克服油脂的上述缺点,而且其润滑性能在真空 中通常是比较稳定而良好的。目前,真空环境中, 常用作固体润滑剂的软金属主要有金、银、铅、锌、 铟等,软金属复合薄膜可明显改善基体合金在真空 条件下的摩擦学性能^[2]。

收稿日期:2009-12-16;修回日期:2009-12-22 基金项目:*国家973计划(2007CB607601);北京自然科学基金 (3072011);维修预研基金(9140A27030107OC85 作者简介:司洪娟(1978—),女(汉),天津市人,硕士生。 ZnS具有密排六方层状结构,层间剪切力较小, 易沿密排面滑移,可以改善摩擦副间的摩擦行为, 起到减摩耐磨作用,是有效的固体润滑剂^[3]。文中 采用纳米电刷镀技术在淬火后45钢表面制备Zn涂 层,并对其进行低温离子渗硫处理在其表面得到 ZnS固体润滑层,从而得到复合Zn/ZnS层。考察了 该复合涂层在大气和真空环境下的减摩润滑性能。

1 试验方法

基体材料为 45 钢,淬火后硬度为 55HRC,表 面经磨削后粗糙度为 0.8 μm。采用纳米电刷镀技术 在 45 钢表面制备了 Zn 涂层。制备工艺如下^[4,5]:

前期处理—电净—强活化(2号)—弱活化(3 号)—镀打底层—刷镀碱锌。

碱锌镀液基本无色,溶液沉积速度快。沉积厚

度为 100 μm。而后对所得 Zn 镀层进行低温离子渗 硫处理。利用固体硫蒸气为离子渗硫的反应气体, 表面刷有 Zn 镀层的基体接阴极,炉壁接阳极,渗 硫温度处理时间为 2 h,得到厚约 2 μm 的 ZnS 固体 润滑涂层^[6]。

由兰化所研制的真空球盘摩擦磨损试验机进 行干摩擦条件下大气、真空环境的摩擦磨损性能测 试^[7]。上试样为淬火9Cr18钢珠,直径为3 mm,硬 度为770HV。下试样为有Zn/ZnS复合涂层的45钢圆 盘,直径为45 mm,厚度为8 mm。试验时上试样固 定,下试样圆盘旋转。试验条件:转速100 r/min, 载荷为3 N,摩擦时间600 s,真空度为3.6×10⁻⁵ Pa。

2 试验结果和讨论

2.1 复合 Zn/ZnS 层的组织结构

图1为复合Zn/ZnS层的表面形貌,图2为截面形 貌及能谱线扫描。由图1可见复合Zn/ZnS层的表面 相对比较平整、致密,有少量的白色颗粒附着在其 表面。图2为复合Zn/ZnS层的截面形貌及能谱线扫 描。图中条状区域的S元素含量升高而Zn元素含量 降低,说明该条状区域为ZnS层,厚度约为2μm。 渗硫层和Zn涂层之间没有明显的过渡层,为锯齿状 结合。图3为复合Zn/ZnS层能谱区域扫描,从图中 可看出复合涂层表面主要为锌元素和硫元素,说明 该复合涂层是富含硫的。

图4为纳米电刷镀Zn涂层经低温离子渗硫处理 后表面的相结构图。由图可见,其表面的主要成分 为ZnS和Zn。由此表面相结构可知纳米电刷镀Zn涂 层经低温离子渗硫处理后,在其表面产生一层ZnS 固体润滑层,从而得到复合Zn/ZnS层。ZnS具有密排 六方晶格特征,变形抗力小,易沿密排面滑移,塑 性流变能力强,故ZnS具有良好的润滑减摩作用^[8]。



图 1 表面形貌 Fig.1 The surface morphology



图2 截面形貌及能谱线扫描 Fig.2 The cross-section morphology and line scanning



图3 复合Zn/ZnS层能谱分析 Fig.3 The energy spectrum analysis of Zn/ZnS composite layer



Fig.4 The phase structure of Zn/ZnS composite layer

2.2 干摩擦条件下 Zn/ZnS 复合涂层在大气、真空 环境下的摩擦学性能

2.2.1 表面形貌

图5、图6为Zn/ZnS复合涂层在大气、真空环境 中的SEM照片。从照片可以看到,该复合涂层表面 致密,均匀,存在细小的白色颗粒,能清晰的看到 晶包边界,真空环境下该复合涂层的表面形貌发生 了明显的变化:涂层的晶包边界相对更为明显、突 出,晶包界面孔隙疏松增大,表面产生微小孔隙及 白色颗粒物。这与刷镀层在较高真空条件下放气有 着密切关系。因刷镀工艺特点所致,电刷镀层孔隙 较多,孔径较小,呈区域性分布。在3.6×10⁵Pa这 样的高真空环境下加剧了该涂层内残留气体的溢 出,使孔隙变得明显^[9]。



图 5 大气环境环境中 SEM 照片 Fig.5 The SEM image in air



图 6 真空环境环境中 SEM 照片 Fig.6 The SEM image in vacuum

2.2.2 摩擦因数

图7为Zn/ZnS复合涂层在大气、真空环境中的 摩擦因数随时间变化曲线。从图中看出,高真空环 境中的摩擦因数较低(0.18左右),大气环境中摩 擦因数较高(0.23左右),由于涂层表面有一层很 薄的物理吸附层,使得大气中初始阶段摩擦因数很 低,在0.13左右,50 s后吸附层被破坏,摩擦因数 突然增加到0.23左右,大气中的氧在涂层表面形成 一层氧化膜,随着摩擦磨损试验进行,氧化膜被破 坏的同时有新的氧化膜形成,所以摩擦因数相对真 空环境下较高,而且呈稳定趋势,说明该复合涂层 中ZnS持续发挥着润滑作用。真空环境下,物理吸



图 7 Zn/ZnS 复合涂层的摩擦因数随时间变化曲线 Fig.7 The variation of friction coefficient for Zn/ZnS composite layer with time

附膜破坏后没有氧元素的作用,不生成氧化膜,因此,摩擦因数相对较低。

2.2.3 磨痕形貌

图8为Zn/ZnS复合涂层在大气环境中的磨痕及 磨损形貌照片,摩擦磨损试验为600 s。可明显的看 出,该复合涂层在大气中的表面磨损较为严重,有 明显宽而深的磨痕产生,磨损量较大,而且ZnS薄 膜已经大面积呈明显的层状剥落,磨损形式主要为



图 8 Zn/ZnS 复合涂层大气环境磨痕形貌 Fig.8 Wear tracks of Zn/ZnS composite layer in air

粘着磨损及少量的磨粒磨损。但从摩擦因数看,该 涂层在大气环境中并没有完全失去润滑作用,其原 因可能是一部分润滑薄膜转移到了对偶钢球上, 在摩擦磨损试验中仍然起着润滑作用^[10]。图9是真 空环境中的磨痕形貌,与大气环境相比,真空环境 中的磨损较为轻微,磨痕较浅,主要磨损形式为微 犁耕。

2.2.4 表面能谱

图10为Zn/ZnS复合涂层在大气和真空环境中

的区域能谱扫描。从成份图表1可看出,两种环境 中都有少量的氧元素存在,尤其在大气环境中氧含 量更为高一些。说明试样表面涂层在制备、渗硫或 是摩擦试验过程中有轻微的被氧化现象,但从涂层 的表面照片看,真空环境只是造成了晶包边界有所 明显,基本看不出其它形貌上的改变。从图表可以 看出,这两种环境中硫元素含量相差较大,从照片 中选定的扫描区域来看,图(a)大气环境扫描区 域相对比较致密,包含了更多晶包边界,而图(b)



图 9 Zn/ZnS 复合涂层真空环境磨痕形貌 Fig.9 Wear tracks of Zn/ZnS composite layer in vacuum



图 10 Zn/ZnS 复合涂层区域能谱扫描图 (a)大气环境 (b) 真空环境 Fig.10 Area spectrum analysis of Zn/ZnS composite layer (a) in air (b) in vacuum

真空环境扫描区域大部分是柱状晶的表面,含有晶 包边界较少,渗硫过程中,硫元素主要储存在晶界 处,形成固体润滑剂(ZnS),所以导致硫元素含量 变化较大。

表 1 能谱分析结果(EDAX)(w/%)

| Table 1 Spectrum analysis results (EDAX) (w/%) | | | | | |
|--|------|-------|------|------|--|
| 元素 | Fe | Zn | S | 0 | |
| 大气环境 | 3.11 | 91.22 | 4.12 | 1.55 | |
| 真空环境 | 1.08 | 94.82 | 3.54 | 0.56 | |

3 结 论

(1)采用纳米电刷镀技术在淬火后 45 钢表面 制备 Zn 涂层,经低温离子渗硫复合处理得到了复 合 Zn/ZnS 层,其中 Zn 涂层厚度约为 100 μm,其 表面的 ZnS 层厚约 2 μm。

(2)复合 Zn/ZnS 层在真空及大气中干摩擦条件 下具有优异的减摩耐磨性能,其主要原因包括: ZnS 具有密排六方的晶体结构,在摩擦过程中,易沿密 排面进行滑移。试验过程中,复合 Zn/ZnS 层被碾 压,粘附于摩擦表面,并填充于表面凹陷处,有效 地阻碍了对偶件的直接接触,减轻了粘着磨损。

(3)大气、真空两种环境的摩擦试验过程中, 暴露的新鲜涂层与大气中的氧作用形成氧化膜,导 致磨损加重,润滑性能降低,因此真空中的减磨润 滑效果比大气环境好,摩擦因数也相对较低。

参考文献:

- 于德洋,翁立军,欧阳锦林. 空间机械润滑研究的发展现状[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(1): 89-96.
- [2] 孙荣禄, 孙树文, 郭立新. 固体润滑技术在空间机械 中的应用[J]. 宇航材料工艺, 1999, (1): 17-22.
- [3] 张宁, 庄大明, 刘家浚. 离子渗硫层的抗擦伤性能及 耐磨性研究[J]. 金属热处理学报, 2000, 20(4): 41-45.
- [4] 徐滨士,朱绍华. 表面工程的理论与技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1999.
- [5] 徐滨士, 刘世参. 表面工程 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [6] 赵军军,张平,韩文政. 低温离子渗硫工艺优化[J]. 中国表面工程,2001,14(2):29-31.
- [7] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性. 北京:清华大学 出版社 [M], 1993, 11.
- [8] 王海斗, 庄大明, 王昆林. FeS 固体润滑涂层的结构分

析及磨损行为比较[J]. 金属学报, 2003, 39(10): 1031-1036.

- [9] 胡明, 孙嘉奕, 翁立军. 锡青铜表面离子镀 AgCu 复合薄膜的真空摩擦学性能研究 [J]. 机械工程材料, 2003, 27(9): 7-11.
- [10] 黄燕滨. 刷镀层抗接触疲劳性能研究 [D]. 装甲兵工 程学院硕士学位论文, 1987.

| * | | | | |
|---|---|--|--|--|
| E-mail: smhj2009@sina.com.cn | | | | |
| Tel: (010)66718541 | | | | |
| 装备再制造技术国防科技重点实验室 | | | | |
| 作者地址:北京丰台杜家坎 21 号 71007 | 2 | | | |

•本刊讯•

关于本刊开辟《再制造工程研究》

栏目的启事

再制造工程是指将废旧机电产品运用高科技手段进 行专业化修复或升级改造,使其质量和性能达到或超过 原有新产品水平的批量化制造过程。表面工程技术是产 品再制造中的关键技术之一。中国的再制造区别于国外 再制造的重要特色是全面地引入了表面工程技术,使失 效零件尺寸恢复、性能提升。

国家《循环经济促进法》积极倡导和支持发展再制造产业。温家宝总理最近批示"再制造产业非常重要。 它不仅关系循环经济的发展,而且关系扩大内需(如家 电、汽车以旧换新)和环境保护。"为响应国家号召, 节能减排,为国民经济持续发展服务,本刊从 2010 年第 1 期起开辟了《再制造工程研究》栏目。再制造工程研究 栏目的开设,将使表面工程与再制造工程有机结合,使 学术研究与工程应用紧密结合,并有利于推动中国特色 再制造产业的发展。

欢迎表面工程界同仁积极研究产品再制造中的技术 问题并踊跃投稿,欢迎再制造企业积极撰稿。

(刘世参供稿)

第八届全国表面工程学术会议地点

