

## FeS 固体润滑涂层的结构分析及磨损行为比较 \*

王海斗 庄大明 王昆林 刘家浚 方晓东 李永良  
(清华大学机械工程系, 北京 100084) (北京水利水电学校, 北京 100024)

**摘 要** 新型固体润滑剂 FeS 涂层的优异减摩耐磨性能与制备工艺密切相关. 利用低温离子渗硫和高速火焰喷涂的方法制备了 FeS 固体润滑涂层. 在 MM-200 和 QP-100 磨损实验机上对比研究了这两种涂层的摩擦磨损行为. 利用 XRD 分析了涂层的相结构, 用 SEM 观察了涂层的表面、截面及磨面形貌, 用划痕仪测定了涂层与基体的结合力. 结果表明, 离子渗硫 FeS 涂层的减摩性和耐磨性更好, 而热喷涂涂层的抗擦伤性更佳, 这是两种 FeS 涂层的组织结构不同所致.

**关键词** FeS, 固体润滑, 涂层, 摩擦磨损, 擦伤

中图分类号 TG156.8 TG174.442 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2003)10-1031-06

## MICROSTRUCTURES AND WEAR-RESISTANCE BEHAVIORS OF FERROUS SULFIDE COATINGS

WANG Haidou, ZHUANG Daming, WANG Kunlin, LIU Jiajun  
Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084

FANG Xiaodong, LI Yongliang

Beijing School of Hydraulic-power and Hydroelectricity, Beijing 100024

Correspondent: LIU Jiajun, professor, Tel: (010)62785057, E-mail: lj-j-dme@tsinghua.edu.cn

Supported by the Scholarship of Tsinghua-Shenlong Fukang

Manuscript received 2002-11-13, in revised form 2003-02-20

**ABSTRACT** Low temperature ion sulfuration and high velocity oxy-fuel (HVOF) sprayed processes were used to prepare the FeS solid lubrication coatings respectively. Their friction and wear behaviors were comparatively investigated on a MM-200 ring-on-block wear tester under dry condition and a QP-100 ball-on-disc wear tester using No.40 machine oil as lubricant. SEM equipped with EDX and XRD were employed to analyze the morphologies of the two kinds of FeS coatings, as well as their phase structures. The results show that the properties of friction-reduction, wear-resistance and anti-scuffing of two kinds of coatings are all superior to the same substrate. The friction-reduction and wear-resistance of the ion sulfuration coating are better than those of the HVOF sprayed FeS coating, and the anti-scuffing of the sprayed FeS coating is better than that of the ion sulfuration coating. The difference of the tribological properties of two coatings can be attributed to their different forming mechanisms and coating structures. The ion sulfuration coating prepared in the vacuum furnace was formed through the diffusion and penetration of sulfurs into the substrate. The bond between coating and substrate is chemical bond. The coating is thin and successive. The sprayed FeS coating prepared in atmosphere was formed through the building up of FeS grains. It belongs to mechanical bond. The coating is thick and contains some impurities and pores.

**KEY WORDS** FeS, solid lubrication, coating, friction and wear, scuffing

固体润滑涂层以 MoS<sub>2</sub> 涂层为代表, 由于具有特殊的层状结构, 耐磨减摩性能优良, 广泛应用于在机械、冶金、航空航天、军事等领域<sup>[1-4]</sup>. 但 MoS<sub>2</sub> 最适于制作

整体材料, 不太容易或不够经济地制成表面润滑膜. 近年来, 本文作者重点研究了另一种优异的固体润滑涂层 — FeS 涂层. 研究表明<sup>[5-8]</sup>, FeS 涂层不仅同样具有非常优异的减摩耐磨性能, 而且制备工艺简单, 成本低廉, 并可由多种方法制备, 具有良好的发展前景, 已开始工业应用. 但是深入研究发现, 同是 FeS 涂层, 由不同的工艺, 即低温离子渗硫和热喷涂制备, 它们的结构和摩擦学性能有较大的不同. 为此, 本文重点讨论了工艺因素是如何影

\* “清华 - 神龙富康” 奖学金资助

收到初稿日期: 2002-11-13, 收到修改稿日期: 2003-02-20

作者简介: 王海斗, 男, 1969 年生, 博士生

响 FeS 涂层结构与摩擦磨损行为的。

## 1 实验方法

基体材料为 45 号钢, 经淬火及低温回火处理, 硬度为 55 HRC. 表面抛光, 粗糙度  $R_a$  为  $0.04 \mu\text{m}$ . 喷涂用 FeS 粉末粒度约  $10 \mu\text{m}$ , 粉末外表面通过化学处理包覆了一层 Ni 基合金, 以防止喷涂过程中被过度烧损. 离子渗硫 FeS 层厚度为  $20 \mu\text{m}$ , 它是在低温离子渗硫炉内  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  温度条件下渗硫处理 3 h 所得. 反应气体为固体硫蒸气. 工件接阴极, 炉壁接阳极, 达到一定的真空度时, 阴阳极间加高压直流电, 固体硫蒸发. 硫蒸气在直流高压电场作用下被加速冲向工件表面, 使表面产生大量晶体缺陷, 硫原子沿着晶界和缺陷向内扩渗, 与 Fe 原子作用生成 FeS. 热喷涂 FeS 层厚度约  $0.2 \text{ mm}$ , 它是在室温、常压下由高速火焰喷枪喷涂 FeS 粉末而得.

分别由 MM-200 型环块式和 QP-100 型球盘式摩擦磨损试验机完成干摩擦条件下的摩擦系数与磨损量测定及油润滑条件下的擦伤载荷测定. MM-200 磨损试验机的上试样分别为处理了 FeS 涂层的 45 号钢长方条试样, 尺寸为  $31.0 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm} \times 6.5 \text{ mm}$ ; 下试样为标准 45 号钢圆环, 硬度为 55HRC; 外径  $40 \text{ mm}$ , 内径  $16 \text{ mm}$ , 厚  $10 \text{ mm}$ . 实验时上试样长条固定, 下试样圆环旋转. 实验条件: 室温大气环境, 干摩擦, 转速为  $0.42 \text{ m/s}$ . 测定摩擦系数随时间变化时, 固定载荷  $50 \text{ N}$ , 时间在 0 至

60 min 内连续变化; 测定磨损量随时间变化时, 固定载荷  $50 \text{ N}$ , 时间变量分别取 7.5, 15, 22.5, 30 和  $37.5 \text{ min}$ . 实验过程中记录摩擦力矩, 随后换算成摩擦系数. 实验后测量上试样的磨痕宽度以反映其磨损量的变化.

QP-100 磨损试验机的上试样为直径  $12.7 \text{ mm}$  的 GCr15 钢球, 硬度  $770 \text{ HV}$ , 下试样分别为处理了 FeS 涂层的 45 号钢圆盘试块, 尺寸为直径  $60 \text{ mm}$ , 厚  $5 \text{ mm}$ . 实验时上试样钢球固定, 下试样圆盘旋转. 实验在室温大气环境中进行, 由 40 号机油滴油润滑,  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  时油的运动粘度为  $37\text{--}43 \text{ mm}^2/\text{s}$ , 供油速率为  $2 \text{ mL/min}$ , 加载方式为砝码加载. 擦伤载荷是擦伤发生时涂层所能承受的载荷重量, 擦伤载荷越大说明涂层抗擦伤性越好. 测定擦伤载荷随速度变化时, 速度变量分别为 1.12, 1.49, 1.87, 2.25 和  $2.70 \text{ m/s}$ . 在各速度下, 试样先在  $12 \text{ N}$  下跑合  $1 \text{ min}$ , 然后加载至  $70 \text{ N}$ ,  $2 \text{ min}$  后再次加载, 每次加载增幅为  $58 \text{ N}$ , 每次加载后磨损时间为  $2 \text{ min}$ . 摩擦力在 X-Y 记录仪上直接记录, 当摩擦力突然急剧增大, 并伴有较大振动和噪音时, 则认为擦伤发生, 此时的重量即为擦伤载荷.

## 2 结果与讨论

### 2.1 两种涂层的结构

图 1a 和 c 分别为离子渗硫 FeS 层和喷涂 FeS 层的表面形貌, 可见离子渗硫 FeS 层相对致密, 而喷涂 FeS

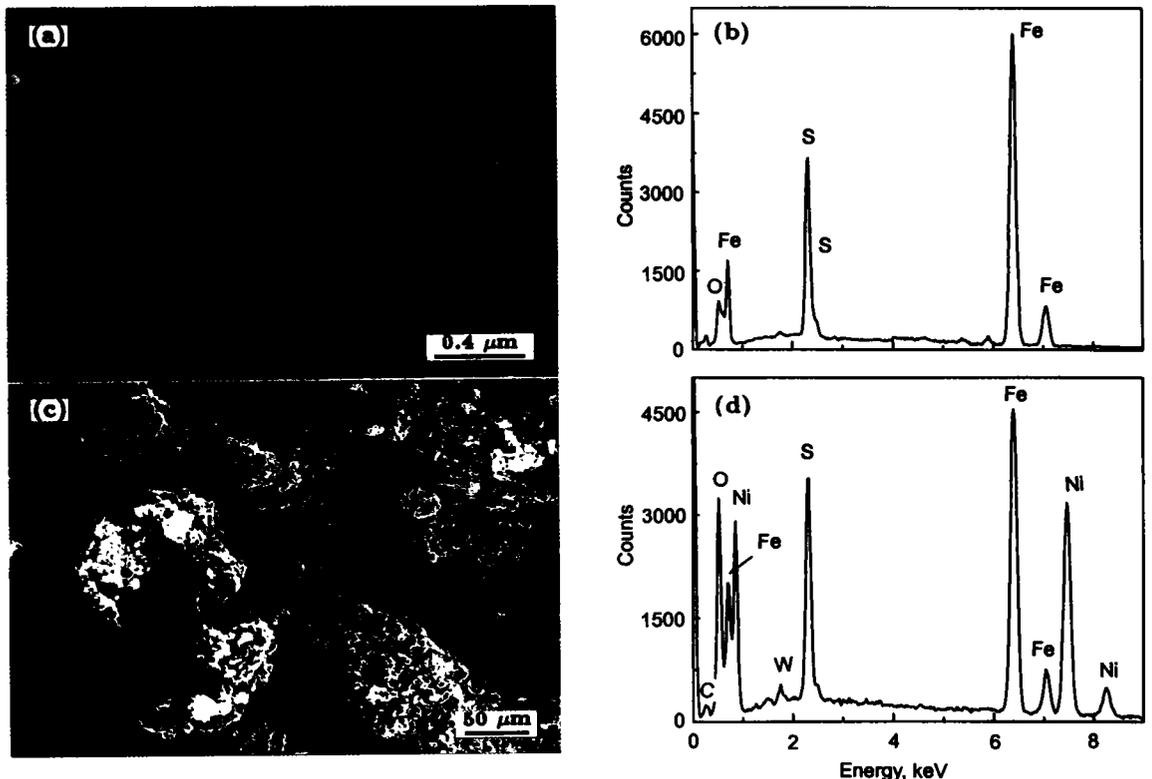


图 1 两种 FeS 涂层的表面形貌及成分

Fig.1 Surface morphologies (a, c) and compositions (b, d) for the compact ion sulfuration coating (a, b) and more pores containing sprayed FeS coating (c, d)

层表面有大量孔隙，致密性差。图 1b 和 d 分别是图 1a 和 c 同视场的能谱分析，可见硫峰均很强，说明两种涂层表面都有较多的硫化物（主要为 FeS）。

图 2a 和 b 分别为离子渗硫 FeS 层和喷涂 FeS 层的截面形貌，可见离子渗硫 FeS 层从界面到表面均很均匀致密，且涂层与基体的过渡非常密实，而喷涂 FeS 层截面不够致密均匀，靠近表面处很疏松，涂层与基体明显地表现出机械结合的特征。

图 3a 和 b 分别为离子渗硫 FeS 层和喷涂 FeS 层与基体结合强度的划痕曲线。当有明显尖峰突然出现时，表明涂层与基体的结合被破坏，此时的数值即为涂层与基体的结合强度。离子渗硫 FeS 层与基体的结合强度为 49.3 N，而喷涂 FeS 层的基体的结合强度为 32.3 N，前者与基体结合的能力明显高于后者。因此摩擦过程中，离子渗硫 FeS 层比喷涂 FeS 层会受到基体更好地支撑，涂层不易破坏剥落，固体润滑作用将得到更充分的发挥。

图 4 为离子渗硫 FeS 层与喷涂 FeS 层的 X 射线衍射图。可见前者结构简单，后者比较复杂，而且生成了两种氧化铁相，说明尽管 FeS 粉末已包覆了 Ni 合金，但在喷涂过程中还是出现了氧化与烧损。两种涂层都存在 FeS 相，但喷涂 FeS 层的 FeS 峰比离子渗硫 FeS 层高得多，说明喷涂 FeS 层 FeS 的含量远远高于离子渗硫 FeS 层，这是因喷涂 FeS 层远厚于离子渗硫 FeS 层所致。高

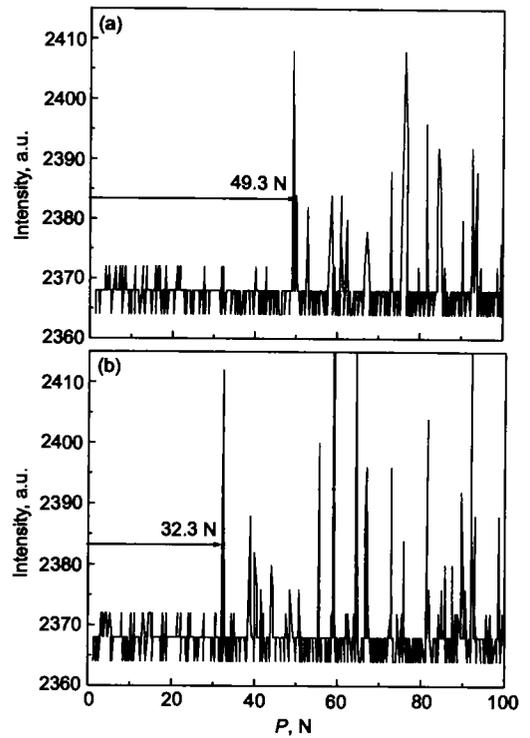


图 3 两种 FeS 涂层与基体的结合强度

Fig.3 Scratching curves showing the bonding strengths between coatings and substrates (a) ion sulfuration coating (b) sprayed FeS coating

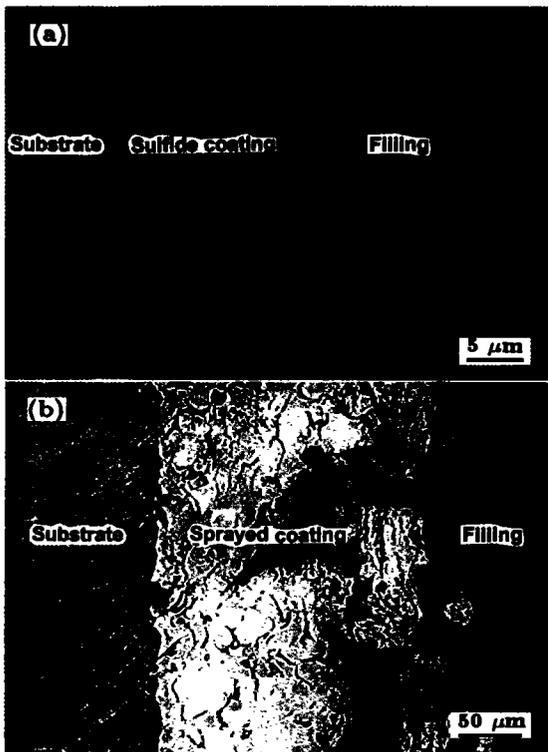


图 2 两种 FeS 涂层的截面形貌

Fig.2 Cross-sectional morphologies of ion sulfuration coating (a) and sprayed FeS coating (b)

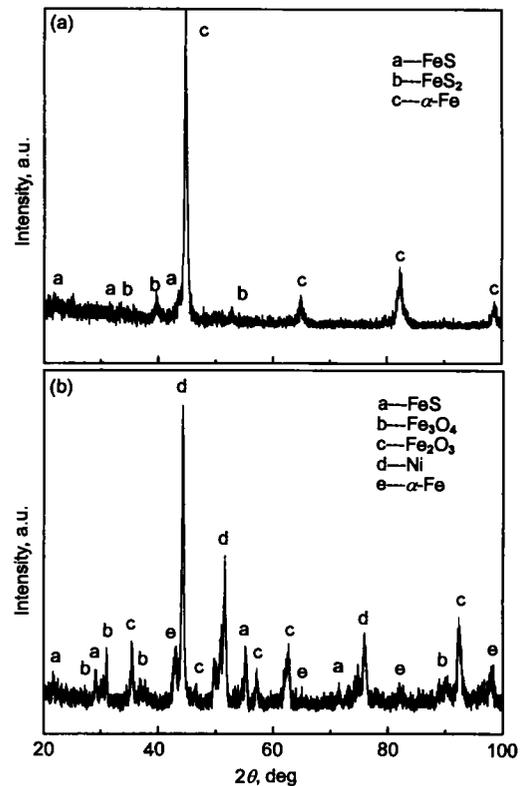


图 4 两种 FeS 涂层的 XRD 分析

Fig.4 XRD patterns of two kinds of FeS coatings (a) ion sulfuration coating (b) sprayed FeS coating

子渗硫 FeS 层还生成了 FeS<sub>2</sub> 相, 这是在渗硫处理后期, 硫元素过饱和所致, 但 FeS<sub>2</sub> 不是密排六方晶体结构, 故不具有减摩性.

### 2.2 两种涂层的摩擦磨损性能

图 5a 为离子渗硫 FeS 层、喷涂 FeS 层和原始 45 号钢表面的摩擦系数变化曲线. 可见初始摩擦系数较低, 此后摩擦系数在一个较高的范围内平稳变化, 略有上升. 由于离子渗硫 FeS 层和喷涂 FeS 层受到自身的固体润滑作用, 因此它们的摩擦系数明显低于原始 45 号钢, 其中离子渗硫 FeS 层的摩擦系数更低, 变化幅度更小.

图 5b 为磨损量的变化曲线, 可见磨损量随时间的增加而增大. 两种 FeS 层的磨损量及增幅均小于原始 45 号钢, 其中离子渗硫 FeS 层的磨损量及增幅最小.

图 5c 为擦伤载荷的变化曲线. 可见各涂层在中低速下具有较高的擦伤载荷. 随着转速的增加, 擦伤载荷迅速下降, 说明转速对擦伤性能有重要影响. 喷涂 FeS 层和离子渗硫 FeS 层抗擦伤性能远远高于原始 45 号钢, 其中喷涂 FeS 层的抗擦伤性能更为优异.

### 2.3 讨论

FeS 具有密排六方结构,  $a=0.597 \text{ nm}$ ,  $c=1.174 \text{ nm}$ ,

变形抗力小, 易沿密排面滑移, 塑性流变能力强, 熔点高达 1100 °C, 因而润滑减摩作用明显. 摩擦副相对运动时, 渗硫层被碾压并粘附于对磨件表面, 或填充于凹陷处, 可有效阻碍金属间的直接接触, 避免粘着的发生.

但同是 FeS 层, 离子渗硫 FeS 层和喷涂 FeS 层之间的磨损性能却是不一样的. 离子渗硫 FeS 层具有更好的减摩性和耐磨性, 而喷涂 FeS 层具有更佳的抗擦伤性. 这种差异的产生是由两种涂层不同的组织结构及成膜过程造成的.

离子渗硫 FeS 层属于化学结合, 它在真空条件下通过扩渗, 即由活性 S 原子沿着基体材料晶界或缺陷向内扩渗, 与 Fe 原子反应而生成 FeS<sup>[8]</sup>. 涂层很薄, 但与基体有着相对良好的结合, 光滑致密, 摩擦过程中有利于减摩作用的持续发挥; 而喷涂 FeS 层属于机械结合, 它是熔化、半熔化的 FeS 颗粒 (10 μm) 被高速射向基材表面, 发生塑性变形堆积而成的. 涂层厚, 但致密性差, FeS 颗粒的氧化烧损大, 杂质多, 且每个 FeS 颗粒的位向是随机的, 滑移面不一定正好与摩擦力作用方向一致. 因此离子渗硫 FeS 层的摩擦系数低, 减摩性优于喷涂 FeS 层.

图 6a, c 和 e 分别是离子渗硫 FeS 层、喷涂 FeS 层

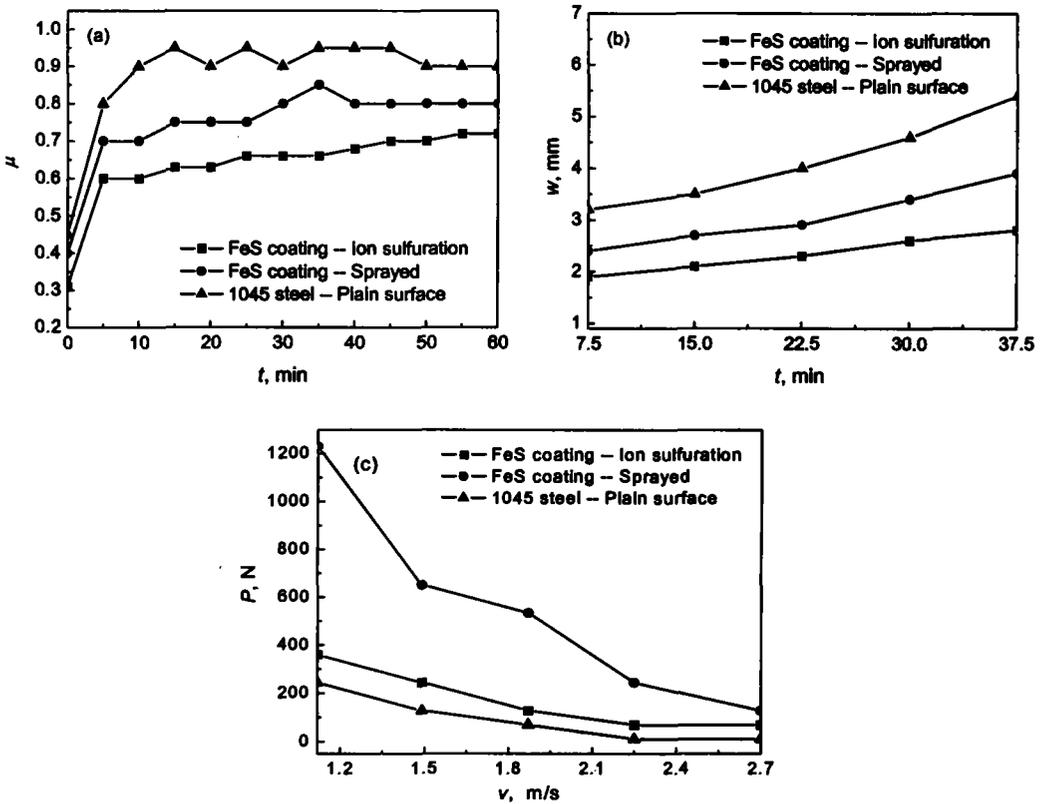


图 5 离子渗硫 FeS 层与喷涂 FeS 层的摩擦学曲线

Fig.5 Tribological properties of the two kinds of FeS coating

- (a) friction coefficient (fixing the load of 50 N)
- (b) wear volume (fixing the load of 50 N)
- (c) scuffing load (adding load at the step of 58 N and the duration time of 2 min)

和原始 45 号钢磨损 15 min 后的磨痕形貌. 图 6a 可见, 离子渗硫 FeS 层所受磨损为磨料磨损, 磨痕细微均匀. 图 6b 为图 6a 的同视场能谱分布图, 与未磨损时的元素能谱分布 (图 1b) 相比, S 元素大幅度下降, 说明渗硫层整体上已被破坏, 基体受到磨损. 尽管如此, 仍有一些 S 元素存在, 那是因为 FeS 总在发挥减摩作用<sup>[9]</sup>. 而喷涂 FeS 层由于致密性差, 涂层疏松, 因此在摩擦的初始阶段, 受对摩钢球正压力作用, 涂层的“塌陷”现象迅速发生, 表现为磨痕宽度宽, 即磨损量大. 但“塌陷”到一定程度就会因被压实而停止, 磨损面平整而致密, 随后的磨损就发生在压实的表面上, 见图 6c. 图 6d 为图 6c 的同视场能谱分布, 可见 S 元素含量相当高, 且 S 及各元素的分布规律非常类似于未磨损的喷涂 FeS 层表面 (图 1d), 说明

涂层并未磨穿, 磨损只发生在涂层内. 原始 45 号钢由于没有受到固体润滑作用, 磨损非常严重, 见图 6e.

可以认为, 离子渗硫 FeS 层的磨损是基体的磨损, 而喷涂 FeS 层的磨损是涂层自身的磨损.

离子渗硫 FeS 层很薄, 随着摩擦时间、载荷或转速的增加, FeS 被不断地分解破坏, 失去对基体的润滑作用, 最终基体与对摩钢球直接接触, 摩擦热使得擦伤迅速发生. 因此离子渗硫 FeS 层的抗擦伤性能一般. 而喷涂 FeS 层虽然也受到同样的破坏, 但因有足够的厚度, 磨损在相当长的时间内只发生在涂层内, 涂层的减摩作用始终在发挥, 因而能承受更大的载荷直至涂层被磨穿、基体与钢球直接接触, 擦伤才会发生. 图 7a 和 c 分别为速度  $v=1.12$  m/s 条件下擦伤发生时离子渗硫 FeS 层和喷涂

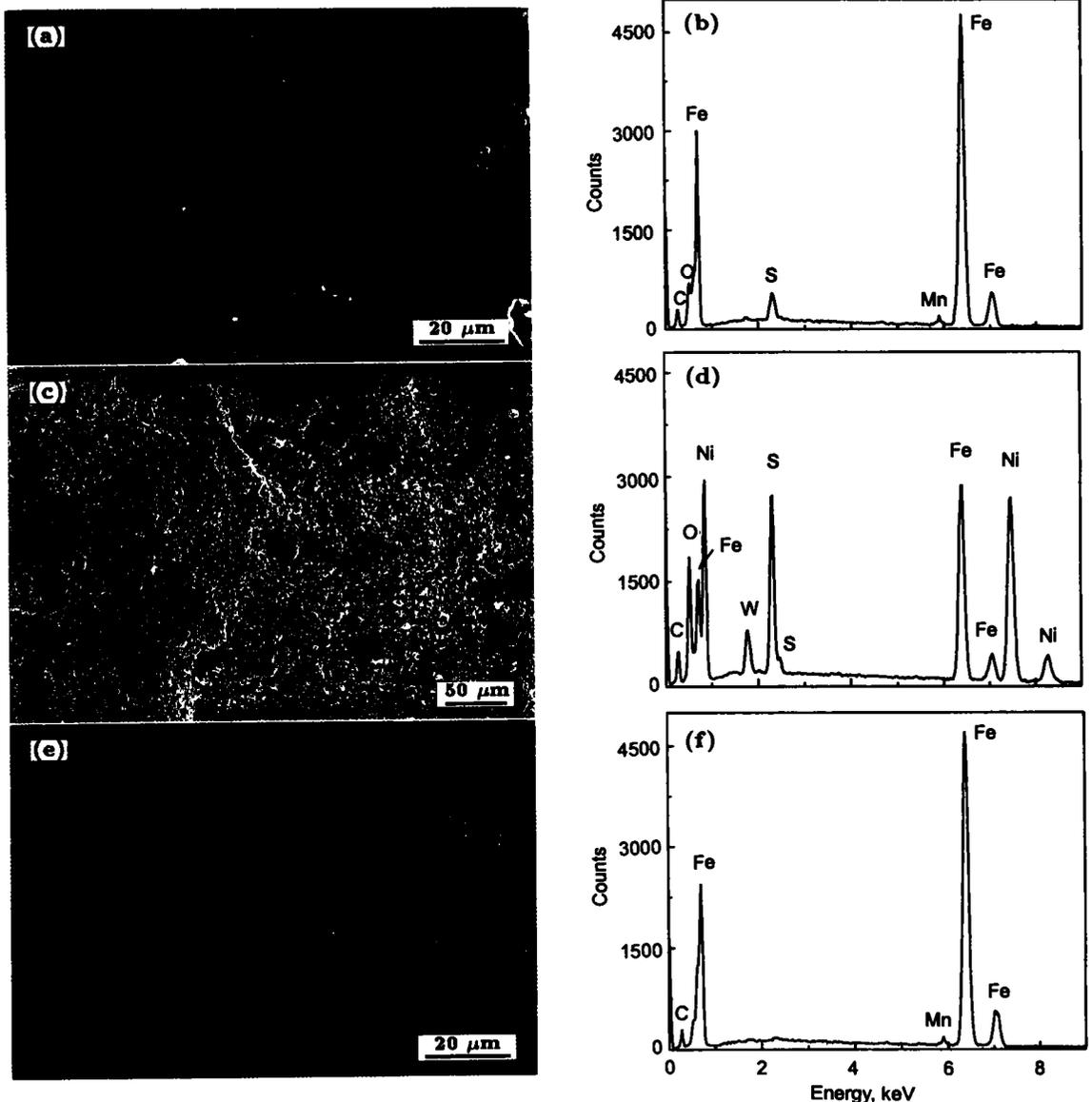


图 6 两种 FeS 涂层和原始 45 号钢磨损 15 min 后的磨面形貌及成分比较

Fig.6 Worn morphologies (a, c, e) and compositions (b, d, f) after sliding for 15 min  
(a), (b): ion sulfuration coating (c), (d): sprayed FeS coating (e), (f): plain 1045 steel surface

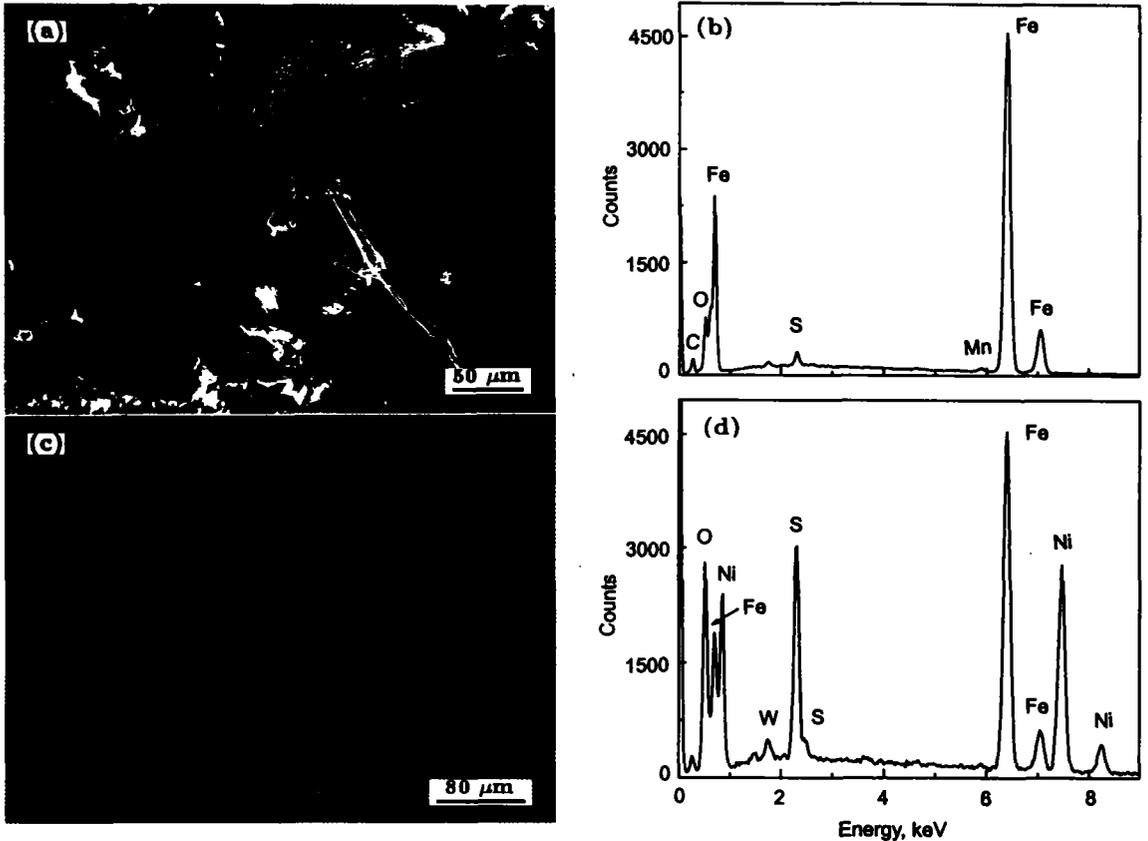


图7 两种 FeS 涂层的磨屑形貌及成分

Fig.7 Morphologies (a, c) and compositions (b, d) of abrasive dusts from ion sulfuration coating (a, b) and sprayed FeS coating (c, d)

FeS 层的磨屑形貌,可见前者呈层片状剥落,且边缘卷曲,这是由于在摩擦过程中,接触表面逐渐被摩擦热所软化,抵抗磨料磨损的能力下降,最终被磨料犁削而剥落;而后者呈大片状剥落,这是因为涂层致密性差,当摩擦力切向作用超过层间结合强度时而被层状剪切剥落所致.图 7b 和 d 分别是图 7a 和 c 同视场的能谱分析,它们与图 6b 和 d 磨痕处的能谱结果非常类似,进一步印证了两种涂层不同的磨损行为.

### 3 结论

(1) 离子渗硫 FeS 层与喷涂 FeS 层的摩擦磨损性能明显优于 45 号钢基体.

(2) 两种 FeS 层具有不同的摩擦磨损性能.离子渗硫 FeS 层的减摩性和耐磨性好,抗擦伤性较好;喷涂 FeS 层的抗擦伤性很好,减摩性良好,耐磨性较好.

(3) 离子渗硫 FeS 层与喷涂 FeS 层之间的摩擦磨损性能差异主要取决于它们不同的组织结构.

### 参考文献

- [1] Wang D Y, Chang C L, Ho W Y. *Surf Coat Technol*, 1999; 111(2-3): 123
- [2] Grossiord C, Varlot K, Martin J M, Le Mogne Th, Esnouf C, Inoue K. *Tribology Int*, 1998; 31(12): 737
- [3] Guo M L T, Tsao C Y A. *Comp Sci Technol*, 2000; 60(1): 65
- [4] Hokao M, Hironaka S, Suda Y, Yamamoto Y. *Wear* 2000; 237(1): 54
- [5] Zhuang D M, Liu Y R, Liu J J, Fang X D, Guang M X, Cui Y. *Wear*, 1999; 225(2): 799
- [6] Zhang N, Zhuang D M, Liu J J, Li B, Tao K, Fang X D, Guang M X. *Surf Coat Technol*, 2000; 132(1): 1
- [7] Wang H D, Zhuang D M, Wang K L, Liu J J. *J Mater Sci Lett*, 2002; 21: 1545
- [8] Zhang N, Zhuang D M, Wang Y H, Liu J J, Fang X D, Guang M X. *Tribology Int*, 1999; 32(10): 597
- [9] Wang H D, Zhuang D M, Wang K L, Liu J J. *Tribology Lett*, 2002; 13(7): 55