

化学组织化 45# 钢表面涂覆 MoS₂ 薄膜的摩擦学性能

曹磊¹, 万勇¹, 高建国²

(1. 青岛理工大学, 山东 青岛 266520; 2. 青岛出入境检验检疫局, 山东 青岛 266001)

摘要: 目的 提高干摩擦条件下 45# 钢表面的减摩耐磨性能。方法 采用 FeCl₃ 与 HCl 混合刻蚀液对 45# 钢表面进行化学组织化处理, 并在组织表面涂覆 MoS₂ 形成复合润滑薄膜。通过摩擦磨损实验, 评价了表面组织以及复合润滑薄膜的减摩耐磨特性, 并通过扫描电子显微镜对磨痕进行分析。结果 进行化学组织化处理后, 45# 钢表面形成了均匀的微坑结构及由点蚀产生的孔洞结构, 表面粗糙度 R_a 上升到了 0.89 μm, 与未刻蚀的样品相比, 刻蚀后表面的摩擦系数降低了 23%, 其摩擦过程也更稳定。这可能是由于刻蚀后产生的微坑与点蚀孔洞结构能够捕获磨屑, 减少磨粒磨损。在经化学刻蚀后的组织表面上构筑了 MoS₂ 薄膜, 与未刻蚀的样品相比, 这种表面的摩擦系数得到了极大的降低, 能达到 0.1 左右, 其耐磨寿命也得到了极大的延长, 磨痕宽度也有了明显的降低。其主要原因可能是由于刻蚀后产生的微坑与点蚀孔洞结构存储的固体润滑剂, 在摩擦过程中由对偶件带入摩擦区域进行了有效润滑。结论 化学刻蚀形成的表面组织能够在一定程度上提高 45# 钢表面的摩擦学性能, 涂覆 MoS₂ 形成的复合润滑膜能够极大地降低 45# 钢表面的摩擦系数并大大延长其耐磨寿命。

关键词: 化学刻蚀; 表面组织; 固体润滑剂; 复合润滑膜; 摩擦; 磨损

中图分类号: TG502.16; TH117.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2016)10-0083-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.10.013

Tribological Performance of MoS₂ Film on Chemically Textured Surface of 45# Steel

CAO Lei¹, WAN Yong¹, GAO Jian-guo²

(1. Qingdao Technological University, Qingdao 266520, China;
2. Qingdao Exit & Entry Inspection and Quarantine Bureau, Qingdao 266001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the tribological performance of the surface of 45# steel under dry friction. The 45# steel surface was chemically textured by solution of FeCl₃ and HCl. Then the textured surface was burnished by solid lubricant MoS₂ to create a composite lubricating film. Friction and wear tests were taken to evaluate anti-wear properties of the textured surface and composite lubricating film. The grinding cracks were analyzed by SEM. There were uniform micro-pits and micro-pores on the surface of 45# steel after chemical texturing. The surface roughness R_a was increased to 0.89 μm. As compared to the non-textured sample, the friction coefficient of the surface after chemical etching decreased 23%, and the course of friction became more stable.

收稿日期: 2016-03-26; 修订日期: 2016-06-09

Received: 2016-03-26; Revised: 2016-06-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51375249); 科技部质检行业公益项目 (201410083)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of China (51375249); General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China (201410083)

作者简介: 曹磊 (1988—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为摩擦学。

Biography: CAO Lei(1988—), Male, Doctor, Research focus: tribology.

通讯作者: 万勇 (1968—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为摩擦学。

Corresponding author: WAN Yong (1968—), Male, Doctor, Professor, Research focus: tribology.

The phenomenon might result from capture of wear debris by the micro-pits and micro-pores above-mentioned, and then the abrasive wear of particles was significantly reduced. Compared with the samples not burnished by MoS₂, the friction coefficient of the chemically textured sample with MoS₂ lubricating film was significantly decreased to about 0.1. The friction durability was also prolonged apparently. In the same time, the width of wear scratch became narrower. This was mainly due to the effective lubrication conducted by the solid lubricant stored in micro-pits and micro-pores after the chemical etching and brought into the friction zone by the coupled parts in the process of friction. In conclusion, the tribological performance of the surface of 45# steel can be improved to some degree by chemical texturing. The composite lubricating film formed by applying MoS₂ can remarkably reduce the friction coefficient of 45# steel surface and prolong its friction durability at the same time.

KEY WORDS: chemical etching; surface texture; solid lubricant; composite lubricating film; friction; wear

近年来,表面织构技术作为一种改善接触界面摩擦学性能的有效方式受到了越来越多的关注^[1—3],众多研究表明并不是越光滑的表面其摩擦性能越优异,具有一定微观形貌的表面反而有利于改善材料表面的摩擦学性能^[4—5]。研究者们在不同的材料表面构筑了不同尺度的微观结构^[6—8],期望在干摩擦条件下,捕获磨屑,减小磨粒磨损。在润滑条件下,存储润滑剂,在摩擦过程中向接触区补给润滑剂,起到降低摩擦、减小磨损的作用。目前表面织构的加工手段包括机械加工^[9]、能量束(离子束、电子束、激光等)刻蚀^[10—15]、化学刻蚀^[16—17]以及其他一些微纳结构加工方法^[18—20],每一种方法都有自己的优点和不同的应用范围,其中化学刻蚀作为一种湿法的加工技术,具有设备简单、价格经济的特点,易于工业化。

近来有文献报道将表面织构和固体润滑相结合,在表面织构上涂覆固体润滑剂得到的复合润滑薄膜,在不同的工况下几乎都可以显著地提高材料表面的摩擦磨损性能,同时也在一定程度上解决了单一固体润滑膜耐磨寿命较低的问题^[21—26]。然而目前一般多使用激光表面加工技术在材料表面构筑表面织构,考虑到这种技术成本较高且加工过程较为复杂,因此本文采用简单的化学刻蚀法在45#钢表面刻蚀构筑织构,并使用涂覆技术在织构表面构筑MoS₂固体润滑复合薄膜,研究了其摩擦磨损特性,并讨论了刻蚀液浓度的变化对表面形貌及摩擦学特性的影响。

1 试验

1.1 样品的制备

将20 mm×10 mm×4 mm的45#钢块依次用丙

酮、石油醚、无水乙醇各自超声清洗10 min,之后用氮气迅速吹干备用。将质量分数为15% FeCl₃溶液和5%(质量分数)HCl溶液按体积比1:1混合,用磁力搅拌器搅拌30 min后静置12 h,以使刻蚀液混合均匀。取出清洗干净的钢块,将其放入装有配制好的刻蚀液的烧杯中,50 ℃下恒温反应30 min,而后取出刻蚀后的样品,分别用大量的无水乙醇与去离子水反复冲洗后,用氮气吹干。

用10 g MoS₂粉末和20 g丙酮调制成糊状放于瓷舟中,将刻蚀后的钢块埋入其中,晾干后在干燥箱中加热到150 ℃,恒温1 h烘干,将取出的样品用氮气吹净浮于表面的MoS₂粉末,得到MoS₂涂层。

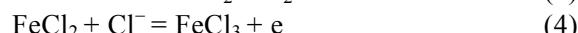
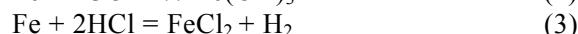
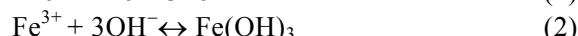
1.2 样品的表征

使用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-3500N型)对样品的表面形貌进行分析。使用多功能表面粗糙度仪(tr100)对刻蚀前后样品的表面粗糙度进行检测。使用多功能摩擦磨损测试仪(UMT-3, CETR)自动记录摩擦学试验数据。试验中采用球-盘接触形式,对偶件为直径为4 mm的Gr15轴承钢。试验加载的法向载荷为0.5 N,最大接触赫兹应力为0.68 GPa,两对偶件的相对滑动速度设定为24 mm/s,滑动行程为6 mm。试验过程的环境温度为25 ℃,相对湿度为40%。在实验过程中,经过一定的磨合期,试验机记录的摩擦系数数据会在一定范围内稳定在较低的数值,当到了某一时间节点之后摩擦系数数值迅速增大,此时停止试验,并将低摩擦系数保持的时间作为薄膜的耐磨寿命(wear life)。试验重复3~5次取平均值。

2 结果及分析

2.1 化学刻蚀钢表面表征及摩擦学性能

根据文献报道^[27–28], 钢在 FeCl₃/HCl 刻蚀液中发生的刻蚀反应可用如下化学反应式表示:



刻蚀反应主要是通过 Fe³⁺与 45#钢基底发生氧化还原反应进行的(反应 1), 适当增加刻蚀液中 FeCl₃ 的浓度可以增加刻蚀反应进行的程度。但刻蚀液中 FeCl₃ 的浓度不宜过高, 这是因为在反应过程中由于溶解氧和 OH⁻的存在, 刻蚀液中过高的 Fe³⁺可自身发生水解形成 Fe(OH)₃ 胶体(反应 2), 沉积在表面上, 减缓了 Fe³⁺离子对基底的刻蚀。另一方面, 刻蚀液中 HCl 的浓度也会影响刻蚀反应的进行, 这主要是由于 HCl 一方面通过调节溶液的 pH 值, 可阻止 Fe(OH)₃ 胶体的生成, 同时 HCl 自身也能侵蚀基底(反应 3), 增加刻蚀率。此外溶液中的 Cl⁻是点蚀形成的“激发剂”(反应 4), 能够进一步改变刻蚀后的钢表面。

利用 SEM 对刻蚀后钢表面的形貌进行了表征, 其结果见图 1, 从图 1a 可以看出, 未刻蚀钢块表

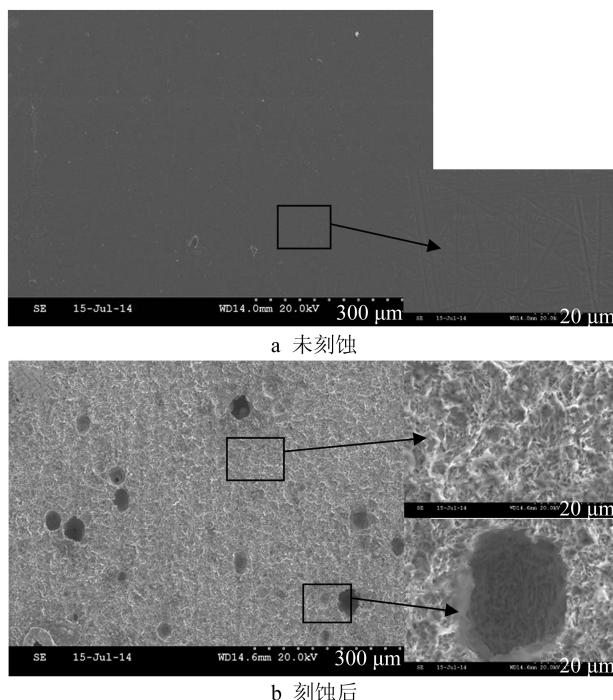


图 1 刻蚀前后钢的表面形貌

Fig.1 The surface topography of steel: a) nonetched sample, b) etched sample

面仅有加工纹理, 并无其他特殊形貌, 表面粗糙度 R_a 也仅仅只有 0.025 μm。而在图 1b 中, 经刻蚀后的钢块表面不仅出现了均匀分布的微坑状的微纳结构, 还分布了一些由于点蚀形成的“孔洞”, 表面粗糙度 R_a 也上升到了 0.89 μm。

在讨论刻蚀后钢表面涂覆 MoS₂ 形成复合润滑薄膜的摩擦学性能前, 有必要首先研究刻蚀后钢表面的摩擦学性能。图 2 给出滑动速度为 24 mm/s 时, 干摩擦条件下不同样品的摩擦系数随滑动时间的变化曲线。可以看出, 未刻蚀钢的摩擦系数明显高于刻蚀后钢表面的摩擦系数, 在摩擦运动初期, 摩擦系数迅速升高到 0.7, 并伴随着剧烈的波动, 而刻蚀后, 钢的摩擦系数与未刻蚀的样品相比降低了 23% 左右, 同时摩擦系数变得更加平稳。其原因可能在于: 织构化的表面具有微坑状结构, 这些结构可以减小摩擦过程中的真实接触面积, 降低摩擦力, 同时点蚀形成的“孔洞”在一定程度上可以捕获一定量的磨屑, 减小磨粒磨损, 使摩擦过程变得更加平稳。

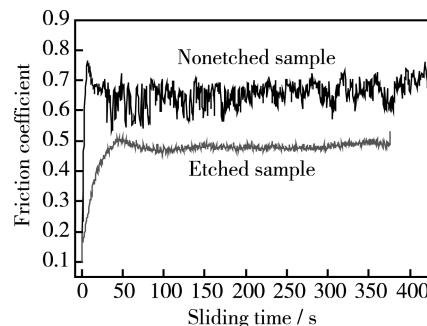


图 2 刻蚀前后钢的摩擦系数随滑动时间的变化曲线
Fig. 2 Friction coefficient of etched and nonetched steel as function of sliding time

2.2 化学刻蚀后钢表面涂覆 MoS₂ 薄膜的表征及摩擦学性能

为了进一步降低组织化后 45#钢表面的摩擦系数, 减小磨损量, 在化学组织化的钢块表面涂覆 MoS₂ 薄膜。利用 SEM 对刻蚀前后钢表面 MoS₂ 薄膜的形貌进行了观察, 结果见图 3。由图 3a 可以看出, 未刻蚀样品经过涂覆 MoS₂ 润滑剂之后, 表面上散落存在 MoS₂ 颗粒, 大部分颗粒直径为 5~10 μm, 部分颗粒的直径达到 20 μm 左右。而在刻蚀后的样品上(图 3b), 表面微坑结构和点蚀形成的“孔洞”都填充了很多 MoS₂ 颗粒。

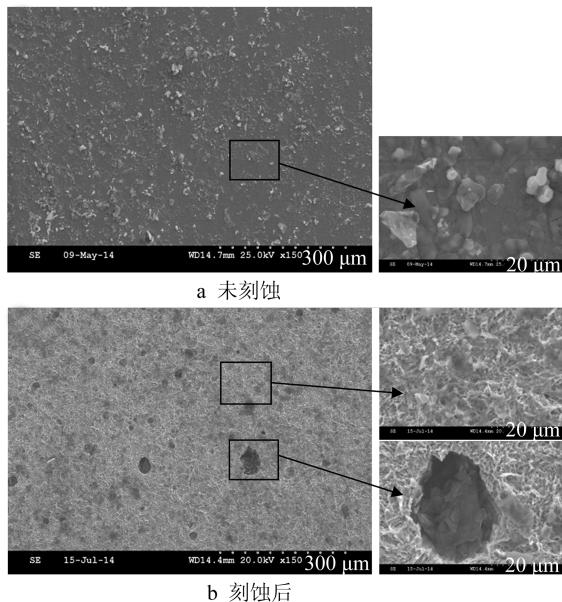


图3 刻蚀前后钢表面经过涂覆MoS₂涂层后的表面形貌
Fig.3 The surface topography of steel modified by MoS₂ film:
a) nonetched sample, b) etched sample

在24 mm/s滑动速度下,未刻蚀及刻蚀后样品的表面构筑MoS₂薄膜的摩擦系数随滑动时间变化的曲线,如图4所示。对于未刻蚀的样品,由于有MoS₂固体润滑膜的存在,在滑动初期保持较低的摩擦系数,但180 s后,摩擦系数迅速增大,并稳定在0.7左右,其数值与干摩擦下钢-钢摩擦副的摩擦系数相同,这说明固体润滑薄膜完全被破坏。与未刻蚀钢表面的MoS₂薄膜相比,刻蚀后钢表面的

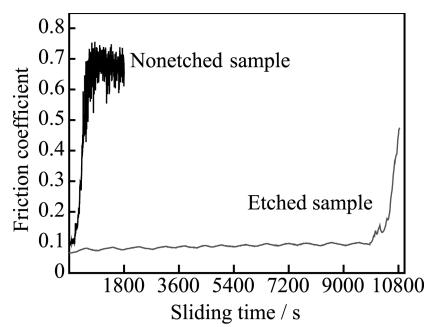


图4 刻蚀前后钢表面MoS₂薄膜的摩擦系数随滑动时间的变化曲线

Fig.4 Friction coefficient of nonetched and etched steel modified by MoS₂ film

MoS₂薄膜表现出极为优异的减摩性能,滑动3 h时,摩擦系数一直保持0.1左右。

实验结束后磨痕的SEM观察结果见图5。对于未刻蚀样品表面的MoS₂薄膜,其磨痕宽度达到263 μm,同时接触区十分光滑,而在磨痕边缘存在MoS₂颗粒的堆积(图5a)。这可能因为未刻蚀样品表面过于光滑,构筑的固体润滑膜与钢表面粘附力较低,在摩擦过程中很快消耗殆尽,而接触区附近的MoS₂润滑剂又难以向接触区转移,导致摩擦副间的基底相互接触,使摩擦系数迅速升高。而对于刻蚀后样品表面的MoS₂薄膜,磨痕的SEM分析发现,接触区固体润滑薄膜表面并未完全被破坏(图5b)。这说明经过化学刻蚀后,由于样品表

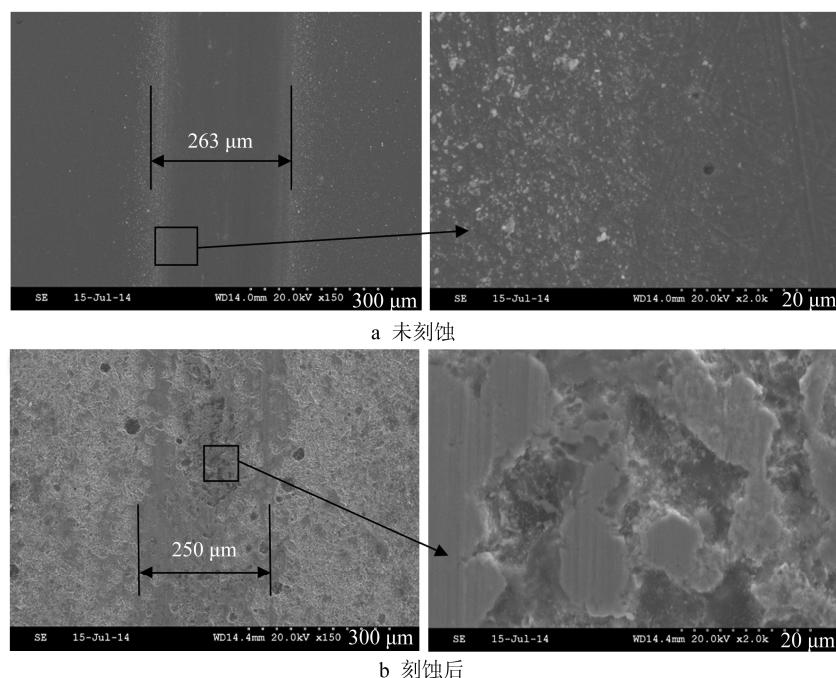


图5 刻蚀前后钢表面MoS₂涂层后的磨痕照片

Fig.5 The surface topography of worn scar for MoS₂ film on steel: a) nonetched sample, b) etched sample

面上的微坑形微纳结构和点蚀形成的孔洞可以容纳更多的 MoS₂, 在摩擦过程中作为“微储存器”将存储的润滑剂不断地提供到接触区进行润滑, 从而获得更稳定的摩擦系数, 延长了摩擦过程中润滑膜的耐磨寿命, 磨痕宽度也得到了很大的降低。

3 结论

1) 通过化学刻蚀技术在 45# 钢表面制备了具有微坑和孔洞结构的表面形貌。与未刻蚀的钢相比, 刻蚀后的样品在干摩擦的摩擦系数能降低 23% 左右, 同时摩擦系数更加稳定。

2) 使用涂覆法在刻蚀后的结构上构筑了 MoS₂ 薄膜, 与未刻蚀的样品相比, 摩擦系数能降低到 0.1 左右, 其耐磨寿命得到了极大的提高。这是由于刻蚀后产生的微坑与点蚀“孔洞”存储的固体润滑剂, 在摩擦过程中由对偶件带入摩擦区域进行有效润滑, 延长耐磨寿命。

3) 将化学刻蚀技术和固体润滑技术相结合能够在钢表面获得摩擦学性能极为优异的固体润滑复合薄膜, 方法简单易行, 适合工业化。

参考文献

- [1] 赵文杰, 王立平, 薛群基. 织构化提高表面摩擦学性能的研究进展[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(6): 622—631.
ZHAO Wen-jie, WANG Li-ping, XUE Qun-ji. Development and Research Progress of Surface Texturing on Improving Tribological Performance of Surface[J]. Tribology, 2011, 31(6): 622—631.
- [2] 万轶, 熊党生. 激光表面织构化改善摩擦学性能的研究进展 [J]. 摩擦学学报, 2006, 26(6): 603—607.
WAN Yi, XIONG Dang-sheng. Study of Laser Surface Texturing for Improving Tribological Properties[J]. Tribology, 2006, 26: 603—607.
- [3] 厉健全, 朱华. 表面织构及其对摩擦学性能的影响 [J]. 润滑与密封, 2009, 34(2): 94—97.
LI Jian-quan, ZHU Hua. Surface Texture and Its Influence on Tribological Properties[J]. Lubrication and Engineering, 2009, 34: 94—97
- [4] ETSION I. Improving Tribological Performance of Mechanical Components by Laser Surface Texturing [J]. Tribology Letters, 2004, 17(4): 733—737.
- [5] SHEN Cong, HUANG Wei, MA Guo-liang, et al. A Novel Surface Texture for Magnetic Fluid Lubrication. Surface and Coatings Technology, 2009, 204(4): 433—439.
- [6] GUALTIERI E, BORGHI A, CALABRI L, et al. Increasing Nanohardness and Reducing Friction of Nitride Steel by Laser Surface Texturing [J]. Tribology International, 2009, 42(5): 699—705.
- [7] MARCHETTO D, ROTA A, CALABRI L, et al. AFM Investigation of Tribological Properties of Nano-patterned Silicon Surface [J]. Wear, 2008, 265(5): 577—582.
- [8] ANDERSSON P, KOSKINEN J, VARJUS S, et al. Micro lubrication Effect by Laser-textured Steel Surfaces [J]. Wear, 2007, 262(3): 369—379.
- [9] 王晓雷, 王静秋, 韩文非. 边界润滑条件下表面微细组织减摩特性的研究 [J]. 润滑与密封, 2008, 32(12): 36—39.
WANG Xiao-lei, WANG Jing-qiu, HAN Wen-fei. Effect of Surface Texture on Friction Reduction Under Boundary Lubrication[J]. Lubrication and Engineering, 2008, 32(12): 36—39.
- [10] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Laser Surface Texturing for Adaptive Solid Lubrication [J]. Wear, 2006, 261(11): 1285—1292.
- [11] BASNYAT P, LUSTER B, MURATORE C, et al. Surface Texturing for Adaptive Solid Lubrication [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 203(1): 73—79.
- [12] ETSION I. State of the Art in Laser Surface Texturing[J]. Journal of Tribology, 2005, 127(1): 248—253.
- [13] 华希俊, 刘凯, 周万, 等. 45# 钢表面激光织构淬火减摩抗磨复合处理技术研究[J]. 表面技术, 2014, 43(4): 86—91.
HUA Xi-jun, LIU Kai, ZHOU Wan. Research of Antifriction and Wear Resistance Composite Technology by Laser-texturing and Quenching on 45# Steel Surface[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 86—91
- [14] 刘泽宇, 魏昕, 谢小柱, 等. 激光加工表面微织构对陶瓷刀具摩擦磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2015, 44(10): 33—39.
LIU Ze-yu, WEI Xin, XIE Xiao-zhu, et al. Influence of Surface Micro Texture with Laser Processing on the Friction and Wear Performance of Ceramic Cutter[J]. Surface Technology, 2015, 44(10): 33—39.
- [15] 程传新, 崔博, 张海燕. 激光模切的扫描算法研究[J]. 包装工程, 2014, 35(17): 107—111.
CHENG Chuan-xin, CUI Bo, ZHANG Hai-yan. Scanning Algorithm of Laser Die-cutting[J]. Packaging Engineering, 2014, 35(17): 107—111.
- [16] PETTERSSON U, JACOBSON S. Friction and Wear Properties of Micro Textured DLC Coated Surfaces in Boundary Lubricated Sliding [J]. Tribology letters, 2004, 17(3): 553—559.
- [17] PETTERSSON U, JACOBSON S. Influence of Surface Texture On Boundary Lubricated Sliding Contacts [J]. Tribology International, 2003, 36(11): 857—864.
- [18] ZHANG J, MENG Y. A Study of Surface Texturing of Carbon Steel by Photochemical Machining [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(10): 2133—

- 2140.
- [19] KUSTANDI T S, CHOO J H, LOW H Y, et al. Texturing of UHMWPE Surface via NIL For Low Friction and Wear Properties [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2010, 43(1): 015301.
- [20] WANG Xiao-lei, ADACHI K, OTSUKA K, et al. Optimization of The Surface Texture for Silicon Carbide Sliding in Water[J]. *Applied Surface Science*, 2006, 253(3): 1282—1286.
- [21] HU Tian-chang, HU Li-tian, DING Q. Effective Solution for the Tribological Problems of Ti-6Al-4V: Combination of Laser Surface Texturing and Solid Lubricant Film [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 206(24): 5060—5066.
- [22] OKSANEN J, HAKALA T J, TERVAKANGAS S, et al. Tribological Properties of Laser-textured and Ta-C coated Surfaces with Burnished WS₂ at Elevated Temperatures [J]. *Tribology International*, 2014, 70: 94—103.
- [23] MCCAIN M N, HE B, SANATI J, et al. Aerosol-assisted Chemical Vapor Deposition of Lubricating MoS₂ films. Ferrous Substrates and Titanium film Doping [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(16): 5438—5443.
- [24] 胡天昌, 胡丽天, 张永胜. 45# 钢表面复合润滑结构的制备及其摩擦性能研究 [J]. *摩擦学学报*, 2012, 32(1): 14—20.
- HU Tian-cahng, HU Li-tian, ZHANG Yong-sheng. Preparation of Composite Lubrication Structure and Its Tribological Properties on 45# Steel Surface[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 14—20.
- [25] 莫超超, 李长生, 晋跃, 等. 磁控溅射制备 TiWN/MoS₂ 薄膜及其微观结构和摩擦学性能研究[J]. 表面技术, 2011, 40(3): 48—51.
- MO Chao-chao, LI Chang-sheng, JIN Yue, et al. Preparation of TiWN/MoS₂ Films by Magnetron Sputtering and Its Microstructure and Tribological Properties[J]. *Surface Technology*, 2011, 40(3): 48—51.
- [26] 王利捷, 杨军胜. 钛合金表面 MoS₂/TiN 复合涂层的摩擦性能研究[J]. 表面技术, 2010, 39(2): 11—13.
- WANG Li-jie, YANG Jun-sheng. The Study on Tribological Properties of MoS₂/TiN Composite Coating on the Surface of Titanium Alloy[J]. *Surface Technology*, 2010, 39(2): 11—13.
- [27] RAO P N, KUNZRU D. Fabrication of Microchannels on Stainless Steel by Wet Chemical Etching[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17(12): N99.
- [28] ALLEN D M, HEGARTY A J, HORNE D F. Surface Textures of Annealed AISI 304 Stainless Steel Etched by Aqueous Ferric Chloride-Hydrochloric Acid Solutions[J]. *Trans Inst Met Finish*, 1981, 59(1): 25—29.