DOI: 10.16078/j.tribology.2018003

M50钢强流脉冲电子束Cr合金化的 高温摩擦性能

闫国斌¹,周丽娜²,唐光泽^{2*},古乐³,罗向²,王黎钦³,马欣新²

(1. 中国航发集团 哈尔滨轴承有限公司,黑龙江 哈尔滨 150001;2. 哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨 150001;3. 哈尔滨工业大学 机电学院,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要:结合磁控溅射与强流脉冲电子束辐照技术在M50钢表面制备了Cr合金化层。采用X-射线衍射(XRD)、扫描 电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对合金化层的组织结构进行表征分析,研究了Cr合金化层的高温摩擦行为及磨损机 制.结果表明:Cr合金化层由表向内依次为Cr含量较高的体心立方(BCC)Fe-Cr固溶体、奥氏体和马氏体.M50钢与 Cr合金化层的高温磨损机制均为氧化磨损。Cr合金化层高温摩擦系数在0.2~0.4之间,低于M50钢0.5~0.8,具有一定 的自润滑效果.SEM和能谱分析表明:Cr合金化层在高温摩擦过程中优先生成与基体结合良好的低摩擦系数的氧化 铬膜是其摩擦系数降低的主要因素.

关键词: M50钢; 强流脉冲电子束; Cr合金化; 高温摩擦 中图分类号: TG155.5; TH117 文献标志码: A

文章编号:1004-0595(2018)06-0728-07

Tribological Properties of Cr Alloying Layer on M50 Steel Induced by High Current Pulsed Electron Beam

YAN Guobin¹, ZHOU Lina², TANG Guangze^{2*}, GU Le³, LUO Dian², WANG Liqin³, MA Xinxin²

(1. AECC Harbin Bearing Co LTD, Heilongjiang Harbin 150001, China

2. School of Material Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang Harbin 150001, China

3. School of Mechatronics Engineering, Harbin Institute of Technology, Heilongjiang Harbin 150001, China)

Abstract: High current pulsed electron beam combined with magnetron sputtering had been employed to fabricate Cr alloying layer on M50 steel. Scanning electron microscope, transmission electron microscope, and X-ray diffraction had been used to analyze the microstructure of the Cr alloying layer. The tribological properties and wear mechanism of the Cr alloying layer were studied. The results show that the Cr alloying layer possessed multi-layer characteristics. The Cr alloying layer was composed of BCC Fe-Cr, γ phases and martensite. The wear mechanism of M50 steel and Cr alloying layer was oxidation wear. The friction coefficient of the Cr alloying layer was between 0.2~0.4, lower than that of M50 steel (0.5~0.8). The reason was the solid lubrication effect of the oxides and the good adherence between the oxides and Cr alloying layer which can be concluded by the results of scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer.

Key words: M50 steel; high current pulsed electron beam irradiation; Cr alloying layer; tribological properties

*Corresponding author. E-mail: oaktang@hit.edu.cn, Tel:+86-18604516297.

Received 9 April 2018, revised 8 August 2018, accepted 14 August 2018, available online 28 November 2018.

The project was supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program) (2015AA034303).

国家高技术研究发展(863项目)计划(2015AA034303)资助.

M50 钢是美国空军开发出来的一种高温轴承钢, 国内牌号为Cr4Mo4V,广泛应用于航空发动机主轴轴 承^[1-3].其最突出的优点在于可在 315 ℃以下长期服 役,在600 ℃以下仍具有良好的红硬性,并且在高温下 能够保持较好的尺寸稳定性和接触疲劳性能^[4-7],是一 种理想在400~600 ℃高温下服役的轴承和齿轮材料.

M50钢在高温干摩擦条件下摩擦系数高,要降低 摩擦阻力和损耗,固体润滑是必须的选择.由于轴承 和齿轮接触应力大,固体润滑涂层在服役过程中容易 发生破裂和剥落,并不是理想的高温轴承或齿轮的固 体润滑方案.研究表明:具有magnéli相结构和含氧缺 位的金属氧化物具有较低的摩擦系数,如V、Ti、W和 Cr等^[8-11].通过表面合金化使M50钢表面富集上述合 金元素,利用摩擦氧化优先生成低摩擦系数的固体润 滑氧化物,是一种适于重载轴承和齿轮的高温固体润 滑思路.与固体润滑膜相比,合金化元素原位自生氧 化物自润滑的优点在于:具有自修复功能.当表层的 固体润滑氧化膜磨耗后,新鲜表面氧化生成新的固体 润滑膜;强化层与基体之间为冶金结合,没有剥落风 险,疲劳性能优异;通过高熔点合金元素引入可以提 高表面高温硬度和回火抗力.

强流脉冲电子束辐照是一种新型的表面改性手段,能够在数微秒时间内将工件表面十几微米深度范围快速加热至熔点.在处理过程中基体仍处于低温状态,不改变工件尺寸,适合轴承和齿轮等高精度运动摩擦副的表面强化.通过表面预镀膜和后续辐照相结合,使预镀层和基体同时发生熔化,镀层和基体元素在熔融状态下互扩散,可以实现表面合金化.通过合金化元素的调控,获得需要的表面性能^[12-15].

本文中主要利用强流脉电子束技术对M50 钢进 行表面Cr合金化处理,研究合金化层的组织结构及其 高温摩擦性能.

1 试验部分

1.1 试验材料

M50 钢成分列于表1中,本文中采用的M50 钢试 样为回火态,其淬火和回火工艺如图1所示.试验中靶 材采用Cr靶,质量分数为99.99%,尺寸为50 mm×5 mm.

表 1 M50 钢化学成分 Table 1 The chemical composition of M50 steel



Fig. 1 The heat treatment process of M50 steel samples 图 1 M50钢试样的热处理工艺流程

1.2 表面合金化

表面合金化处理主要分为 4个步骤:1)对M50钢 基体试样进行抛光处理;2)M50钢表面预辐照处理,目 的是溶解表面碳化物,避免后续合金化过程中碳化物 过热喷发而产生的大熔坑,提高表面质量;3)利用磁 控溅射在M50钢表面沉积一定厚度的Cr层;4)对沉积 Cr层后的表面进行电子束辐照,使预沉积层与基体发 生重熔和元素扩散,实现表面Cr合金化.

薄膜沉积系统采用了由沈阳科学仪器厂生产 JPG560型磁控溅射设备. 靶电压为330 V, 靶电流为 0.10 A, 溅射气体为氩气, 工作气压为1.5 Pa, 沉积时间 为19.5 min. 强流脉冲电子束(HCPEB)表面处理采用 俄罗斯科学院西伯利亚分院提供的"RITM-2M"电子 束试验装置, 工艺参数如下: 最大加速电压40 kV, 最 大東流30 kA, 最大能量密度20 J/cm², 脉宽2~5 µs.

1.3 摩擦磨损试验

高温摩擦磨损性能测试是利用RTEC公司生产的 MFT-5000多功能摩擦磨损试验机进行的,采用球盘 式对摩,对摩副为φ5 mm的Si₃N₄陶瓷球,硬度为HRC90. 高温摩擦磨损性能测试参数列于表2中.

表 2 高温摩擦磨损测试参数

 Table 2
 The parameters of high temperature friction wear test

Sample	<i>T</i> /℃	P/N	P ₀ /GPa	v/(mm/s)
Cr alloying layer	450	40	3.0	100
M50 substrate	450	40	3.0	100
Cr alloying layer	500	40	3.0	100
Cr alloying layer	450	12	1.0	100
Cr alloying layer	450	40	3.0	100
Cr alloying layer	450	95	5.0	100

根据赫兹接触理论中球体与平面的接触模型,采 用式(1)和(2)计算法向作用力和名义接触应力的关系:

$$\frac{1}{E_0} = \frac{1 - v_1^2}{E_1} + \frac{1 - v_2^2}{E_2},\tag{1}$$

$$P_0 = \left(\frac{6PE_0}{\pi^3 R_0^2}\right)^{\frac{1}{3}},\tag{2}$$

式中: E_1 、 E_2 分别为合金化层和Si₃N₄陶瓷球的弹性模量; v_1 、 v_2 分别为合金化层和Si₃N₄陶瓷球的泊松比; E_0 为综合弹性模量;P为加载力; P_0 为接触应力;R为Si₃N₄陶瓷球的半径.

磨痕轮廓与扫描图片相结合,用积分的方法计算 磨损量.图2为M50钢在500℃,接触应力为3.0 GPa, 速度100 mm/s高温摩擦试验后的磨痕轮廓图.根据磨 痕轮廓可计算磨损量.



Fig. 2 Profile of the wear track of M50 steel with a contact pressure of 3.0 GPa and a sliding speed of 100 mm/s at 500 ℃
图 2 M50磨痕轮廓(温度500 ℃, 接触应力3.0 GPa,

速度 100 mm/s)

具体磨损量ΔW, mm³/(Nm)的计算方法如下:

$$\Delta W = \frac{\Delta V}{P \cdot L},\tag{3}$$

式中:*P*为载荷, N;*L*为摩擦距离, m; Δ*V*为磨损体积, mm³. 磨损量的物理意义是单位载荷单位摩擦距离下

的磨损和黏着体积. 其中

$$L = C \times N, \tag{4}$$

式中:C为磨痕周长,m;N为转数,r.

$$\Delta V = S \times C, \tag{5}$$

式中:S为磨损面积,mm².

式(3)经过化简得式(6).

$$\Delta W = \frac{S}{P \times N},\tag{6}$$

其中磨损面积是根据磨痕的轮廓积分求得.

1.4 微观组织观察

利用扫描电子显微镜(ZEISS, SUPRA 55 SAPPHIRE, 德国)对合金化层的截面和磨痕进行观察,同时借助 电镜附带的能谱仪(Oxford, X-Max 50,英国)对合金化 层截面和摩擦产物进行了成分分析.

利用透射电子显微镜(Tecnai G2 F30,美国)对Cr 合金化层的截面进行了微观组织分析,设备加速电压 为300 kV,点分辨率为0.205 nm.其中试样的制备是利 用FIB/SEM聚焦离子、电子双束显微电镜(HELIOS NanoLab 600i,美国)进行的.

2 结果与讨论

2.1 Cr合金化层的组织

图3为Cr合金化层的XRD衍射图谱,通过标定,可 以确定合金化层主要物相为BCC的Fe-Cr固溶体和少 许的奥氏体组成.

图4为表面Cr合金化试样的截面重腐蚀后形貌的





Fig. 4 The cross-sectional morphology and elements distribution of Cr alloying layer图 4 表面 Cr 合金化试样的截面形貌与元素分布

SEM照片和对应能谱成份线扫描结果.其中预沉积 Cr层厚度为600 nm,辐照的能量密度为4.4 J/cm²,辐照 次数100次.根据组织形貌和成份特征,可将Cr合金化 层由表及里可以分为三个区域,分别标记为1、2和3区. 其中,1区厚度约为2 µm,Cr含量高,具有优异的耐腐 蚀性能,因此经过重腐蚀后,表面依然光洁平整,不像 2区和3区出现了明显的腐蚀痕迹.次表层2区为柱状 晶结构,是Cr含量逐渐下降的过渡区,厚度约为1 µm. 区域3的成份与合金基体基本一致,耐蚀性最差,发生 了严重的腐蚀.

采用FIB切片技术切取了Cr合金化层截面TEM分 析试样,对各区域的结构进行了进一步解析.其明场 像如图5(a)所示,根据衍射衬度,标记出SEM中对应的 1、2和3区.图5(a、b和c)分别为1、2和3区对应的衍射花 样,通过标定,可以确定对应的结构分别为BCC的Fe-Cr固溶体,奥氏体和马氏体.图中1区厚度比SEM观察



Fig. 5 Bright field TEM micrograph and selected area diffraction patterns (SAD) of cross-sectional Cr alloying layer,
(a) Bright field TEM micrograph of cross-sectional Cr alloying layer; SAD of areas (b)1; (c)2; (d)3

图 5 Cr合金化层截面的TEM明场像及电子衍射照片

结果小,主要是因为FIB切取试样时离子对表面的溅 射效应.

在脉冲电子束辐照过程中,预镀层和基体表层发 生熔化,Cr元素和基体元素在熔融态发生互扩散,由 于辐照时间短、凝固速度快,计算表明熔池中元素扩 散距离仅为微米量级.在本文中,表面富Cr区(1区)为 2 μm左右,根据Fe-Cr合金相(见图6)¹¹⁶,熔池按箭头 1的路径冷却下来,直接形成BCC结构的Fe-Cr固溶体. 次表层(2区)Cr含量下降,熔池按箭头2的路径凝固,在 高温下形成奥氏体(γ相),由于Cr是奥氏体稳定化元 素,同时晶粒尺度仅约为200 nm,使得低温下的马氏 体相变受到抑制,最终次表层的物相为奥氏体.



2.2 Cr合金化层的高温摩擦性能

图7为原始M50和经过表面Cr合金化的M50钢试 样的高温摩擦试验曲线.其中,图7(a)为名义接触应力 为3.0 GPa, M50钢的试验温度为400、450和500℃. M50钢在400℃时的摩擦系数为0.8.在450℃时,M50 钢的摩擦系数初始为0.6,随摩擦时间的延长,摩擦系



(a) Effect of temperature on M50 steel with a contact pressure of 3.0 GPa and a sliding speed of 100 mm/s



with a sliding speed of 100 mm/s at 450 $^{\circ}$ C

Fig. 7 The friction coefficient of M50 steel and Cr alloying layer 图 7 M50钢及Cr合金化层的高温摩擦系数曲线

数逐渐上升,达到0.8左右. M50钢在500 ℃下的摩擦 系数波动较450℃时弱,摩擦系数约为0.5.可见,随摩 擦温度升高, M50钢的摩擦系数降低, 一方面随摩擦 温度的升高,对摩副接触点处材料发生软化而在摩擦 面上形成了一层金属膜,另一方面摩擦表面形成的氧 化膜变成Si₃N₄与氧化膜接触,从而降低了摩擦系数. 图 7(b)为名义接触应力为3.0 GPa, Cr表面合金化 M50钢的试验温度为400、450和500 ℃的摩擦系数曲 线. Cr合金化层在不同温度下的摩擦系数均小于M50 钢的摩擦系数.400 ℃时, Cr合金化层的摩擦系数稳定 0.5左右,450和500 ℃时的摩擦系数相近,约为0.3. 图7(c)为Cr合金化层在名义接触应力分别为1.0、3.0和 5.0 GPa时的高温摩擦试验曲线,试验温度为450 ℃. 随着接触应力增加干摩擦系数由0.2增加到0.4左右. 高温摩擦试验结果表明,通过表面Cr合金化,M50钢 的高温干摩擦系数下降,实现了高温固体润滑.

为了揭示Cr合金化层的自润滑机制,采用SEM及 能谱对未处理M50钢和Cr合金化试样的磨痕进行了 观察和分析.结果如图8所示,图8中各点的能谱结果 列于表4. 图8(a)为未处理M50钢磨痕区域扫描照片(试 验温度450 ℃,接触应力3.0 GPa), A、B和C为磨痕内 不同特征区域的能谱结果(见表4). A点所在深色区域 氧的质量分数为28.3%,可以推测其为摩擦生成的氧 化膜,B和C点所在浅色区域氧含量低,质量分数仅为 7.3%和4.1%,为氧化膜剥落后暴露出来的新鲜表面, 表明未处理M50钢氧化膜不但摩擦系数高,而且在摩 擦力作用下极易剥落,不具有防护效果.

图8(b)为试验温度400 ℃,接触应力3.0 GPa条件 下Cr合金化层磨痕形貌,D和E分别为磨痕内不同特 征区域的能谱结果(见表4).根据D点和E点能谱结果 可知,深色片状区域为氧化膜,而浅色区域为氧化膜 剥落后的表面.氧化膜中Cr质量分数达56.3%,为富 Cr的氧化物.图8(c)所示为试验温度500 ℃,接触应力 3.0 GPa条件下Cr合金化层磨痕形貌,F和G分别为磨 痕内不同特征区域的能谱结果(见表3).与图7(b)结果 相似:深色片状区域为氧化膜,而浅色区域为氧化膜 剥落后的表面.图8(d)为试验温度400 ℃,接触应力为 1.0 GPa条件下Cr合金化层磨痕形貌.由图可知,随着



(b) Effect of temperature on Cr alloying layer with a contact pressure of 3.0 GPa and a sliding speed of 100 mm/s



(a) M50 steel



(c) Cr alloying layer with a contact pressure of 3.0 GPa at 500 °C



(b) Cr alloying layer with a contact pressure of 3.0 GPa at 400 °C



(d) Cr alloying layer under with a contact pressure of 1.0 GPa at 400 ℃

Fig. 8 The worn surface morphology of M50 steel and Cr alloying layer with a sliding speed of 100 mm/s 图 8 M50 钢和Cr合金化层磨痕形貌照片(线速度100 mm/s)

	表 3	图8中谷点的能谱结果
Table 3	The che	mical composition of points in Fig.8

Point	w(O)/%	w(Fe)/%	w(Cr)/%	w(Mo)/%	w(V)/%	w(Si)/%
А	28.3	64.5	3.0	3.5	0.7	_
В	7.3	84.7	4.0	3.3	0.7	-
С	4.1	88.6	3.6	3.1	0.6	-
D	12.2	28.4	56.3	1.7	0.6	0.8
Е	-	58.3	36.6	4.3	0.8	-
F	2.3	76.9	15.3	4.1	1.0	0.4
G	30.2	50.7	13.3	2.5	0.5	2.8

试验温度的升高和接触应力的下降,合金化层表面富 Cr氧化物的覆盖度增加.

图9(a)和图9(b)分别为原始M50和经过表面Cr合 金化的M50钢试样的高温摩擦相对磨损率.未经处理 的M50钢在500℃的磨损率最高,将其定义为1,其他 的磨损率与其比值记为相对磨损率.其中,图9(a)的名 义接触应力为3.0 GPa, M50与表面Cr合金化试样试验 温度分别为400、450和500℃.在不同温度下Cr合金化 处理的M50钢的磨损率均低于未经处理的M50钢的磨 损率. Cr合金化处理后的样品在高温摩擦过程中形成 的氧化膜与基体结合良好,具有较好的固体润滑作 用,因此具有较低的磨损率. 图9(b)为Cr合金化层在名 义接触应力分别为1.0、3.0和5.0 GPa时的高温摩擦磨 损率,试验温度为450 ℃. 合金化层在较低的接触应力 (1.0, 3.0)下,其磨损率变化不大,在较高的接触应力时 出现较大的磨损率.

3 结论

a. 电子束Cr合金化层为多层结构,最外层为富 Cr的体心立方的Fe-Cr固溶体,次表层Cr元素浓度递 减的过渡区,呈柱状晶结构,物相为面心立方奥氏体.

b. M50钢与Cr合金化层的磨损机制均为氧化磨损. 随摩擦温度升高, M50钢的稳态摩擦系数逐渐降低,最低约为0.5, Cr合金化层在不同条件下摩擦系数均低于0.5, 最低可达约0.2.

c. Cr合金化层自润滑的机制是高温摩擦过程中 表面生成低摩擦系数的富Cr的氧化物,表面氧化物覆









Fig. 9 The wear rate of M50 steel and Cr alloying layer图 9 M50钢及Cr合金化层的高温磨损率

盖越多,摩擦系数越低.

参考文献

- Bhadeshia H. Steels for bearings[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(2): 268–435. doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.06.002.
- [2] Averbach B, Bamberger E. Analysis of bearing incidents in aircraft gas turbine mainshaft bearings[J]. Tribology Transactions, 1991, 34(2): 241–247. doi: 10.1080/10402009108982032.
- [3] Han Qiao. The microstructure and the control of carbide in M50T steel[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015(in Chinese) [韩娇. M50T钢组织与碳化物控制 及机制研究[D].昆明:昆明理工大学, 2015].
- [4] Decaudin B, Djega-Mariadassou C, Cizeron G. Structural study of M50 steel carbides[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 226(1-2): 208–212. doi: 10.1016/0925-8388(95)01616-3.
- [5] Elrakayby A, Mills B. Identification of carbides in high-speed steels[J]. Journal of Materials Science Letters, 1986, 5(3): 332–334. doi: 10.1007/BF01748096.
- [6] Nishikawa T, Hayashi N, Hayakawa A. Technical trend of aircraft bearings[J]. NTN Tech Rev, 2014, 82: 83–87.
- [7] Liu Zuomin. Friction and wear characteristics of M50 high speed steel at elevated temperature[J]. Tribology, 1997, 17(1): 38–44 (in Chinese) [刘佐民. M50高速钢高温摩擦磨损特性的研究[J]. 摩 擦学学报, 1997, 17(1): 38–44]. doi: 10.3321/j.issn:1004-0595.1997.01.006.
- [8] R Franz, C Mitterer. Vanadium containing self-adaptive low-friction hard coatings for high-temperature applications: A review[J]. Surface & Coatings Technology, 2013, 228: 1–13.
- [9] G Gassner, P H Mayrhofer, K Kutschej C, et al. Magnéli phase formation of PVD Mo-N and W-N coatings[J]. Surface & Coatings

Technology, 2006, 201: 3335-3341.

- [10] Storz, H Gasthuber, M Woydt. Tribological properties of thermal-sprayed magnéli-type coatings with different stoichiometries(TinO_{2n-1})
 [J]. Surface & Coatings Technology, 2001, 140: 76–81.
- [11] A Erdemir. A crystal-chemical approach to lubrication by solid oxide[J]. Tribology Letters, 2000, (8): 97–102.
- [12] Zou Jianxin, Wu Aimin, Liu Zhenmin, et al. Rapid surface alloying of steels by Al using high current pulsed electron beam and oxidation resistance[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2003, 43(5): 555–560 (in Chinese) [邹建新, 吴爱民, 刘振明, 等. 钢 的强流脉冲电子束表面快速渗铝及其抗氧化性[J]. 大连理工大学 报, 2003, 43(5): 555–560].
- [13] Hu Jianjun, Zhang Genbao, Chen Yuanfang, et al. Surface property of 40Cr alloyed Al with high current pulsed electron beam[J]. Materials Review(B), 2012, 26(10): 9–12 (in Chinese) [胡建军, 张根宝, 陈元芳, 等. 40Cr表面电子束Al合金化的表面性能分析[J]. 材料导报B, 2012, 26(10): 9–12].
- [14] V P Rotshlein, Yu F Ivanov, A B Markov, et al. Surface alloying of stainless steel 316 with copper using pulsed electron-beam melting of film-substrate system[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 6378–6383.
- [15] Wu Chunlei, Luo Dian, Ma Yantao, et al. Microstructure and properties of Ti alloying surface on 9310 carburizing steel by high current pulsed electron beam[J]. China Surface Engineering, 2014, 27(2): 88–94 (in Chinese) [吴春雷, 罗甸, 马廷涛, 等. 9310渗碳钢 强流脉冲电子束表面钛合金化处理的结构与性能[J]. 中国表面工 程, 2014, 27(2): 88–94].
- [16] Andersson J, Sundman B. Thermodynamic properties of the Cr-Fe system[J]. Calphad, 1987, 11(1): 83–92. doi: 10.1016/0364-5916(87)90021-6.