

[研究·设计]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2019.05.001

过氧化氢对轴承钢化学机械抛光性能的影响

王玉松, 江亮, 钱林茂

(西南交通大学机械工程学院 摩擦学研究所, 四川 成都 610031)

摘要:为了获取高完整性轴承钢表面,课题组采用化学机械抛光技术对轴承钢进行超精密加工;研究了过氧化氢对轴承钢化学机械抛光性能的影响以及材料去除机理。实验结果表明:在乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,随着过氧化氢质量分数增加,轴承钢的抛光速率先急剧增大,然后逐渐减小并趋于稳定;而静态腐蚀速率先急剧减小然后趋于稳定;表面粗糙度 R_a 先急剧降低然后趋于稳定。结合电化学实验和X射线光电子能谱实验结果,轴承钢的材料去除机理描述如下:当过氧化氢质量分数较低时,轴承钢表面生成一层强度低、容易去除的反应层,包括铁氧化物和铁离子的乙二胺四乙酸络合物,抛光速率高;当过氧化氢质量分数超过0.05%转折点并逐渐增加时,铁氧化物向三价态转变,表面反应层变得致密,强度增大,抛光速率减小,表面粗糙度降低。

关键词:化学机械抛光;轴承钢;过氧化氢;超精密

中图分类号:TG580.692

文献标志码:A

文章编号:1005-2895(2019)05-0001-05

Effect of Hydrogen Peroxide on Chemical Mechanical Polishing Performance of Bearing Steel

WANG Yusong, JIANG Liang, QIAN Linmao

(Tribology Research Institute, School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China)

Abstract: In order to obtain a high-integrity bearing steel surface, chemical mechanical polishing technology was adopted to carry out the ultra-precision machining of bearing steel. The influence of hydrogen peroxide on the chemical mechanical polishing performance of bearing steel and the material removal mechanism were studied. The experimental results show that in the presence of EDTA dipotassium salt, with the increase in the hydrogen peroxide mass fraction, the polishing rate of bearing steel first increases sharply, then gradually decreases and finally tends to stabilize; the static corrosion rate first decreases sharply and then tends to be stable; the surface roughness R_a first decreases sharply and then tends to be stable. Combined with the results of electrochemical experiments and X-ray photoelectron spectroscopy, the material removal mechanism of bearing steel is described as follows: When the hydrogen peroxide mass fraction is low, a low-strength and easily removable reaction layer which contains iron oxide and iron-EDTA complex is formed on the surface of bearing steel, and the polishing rate is high; When the hydrogen peroxide mass fraction exceeds the 0.05 wt% turning point and gradually increases, the iron oxide changes to the trivalent state, the surface reaction layer becomes denser and stronger, the polishing rate decreases, the surface roughness decreases.

Keywords: chemical mechanical polishing; bearing steel; hydrogen peroxide; ultra-precision

轴承钢因其良好的机械性能被广泛用于滚动轴承、量具模具等零部件的制造。轴承钢的表面完整性直接决定了零部件以及机械装备的使役性能和寿命^[1]。以超精密滚动轴承为例。在高铁、风电等高端

装备的苛刻服役工况下,轴承润滑状态受高温升、高相对速度、高离心力以及供油困难等的影响,润滑膜厚度极有可能出现急剧下降,进而引发轴承滚动面损伤。为此,通过超精密加工提高轴承滚动面的表面完整性,

收稿日期:2019-05-18;修回日期:2019-07-10

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目:面向超光滑、低损伤轴承钢表面的化学机械抛光机理研究(51605396)。

第一作者简介:王玉松(1992),男,安徽阜阳人,硕士研究生,主要研究方向为化学机械抛光。通信作者:江亮(1986),男,四川德阳人,博士,副研究员,主要研究方向为超精密表面制造。E-mail:jiangliang09@gmail.com

降低表面粗糙度,使膜厚比提高至4以上,减少微裂纹等表面和亚表面损伤,可以有效提高轴承的服役寿命^[2]。然而,轴承钢的硬度和耐磨强度高,其超精密加工难度较大,因此采用新的超精密加工技术实现轴承钢高表面完整性加工具有重要意义。

通常,轴承钢采用磨削和超精研等技术来精加工表面^[3-4],如无心外圆磨削、定心往复超精研和磁流体研磨等。Mulik等^[5]采用磁力光整加工技术处理硬化后的轴承钢表面,通过优化研磨颗粒含量、电磁铁转速和电压等工艺参数,在120 s内实现了51 nm的表面粗糙度。在此基础上,Mulik等^[6]研发了超声辅助磁力光整加工技术,采用该技术处理硬化后的轴承钢表面,在80 s内实现了22 nm的表面粗糙度;Maan等^[7]采用磁流变技术对硬化后的轴承钢表面进行精加工,通过优化工艺参数,实现了20 nm的表面粗糙度。然而,上述加工技术均单纯利用机械作用,主要依赖于磨粒对工件表面凸起处的机械研磨来实现材料去除,较难实现亚十纳米级表面粗糙度。

化学机械抛光技术于1965年被首次提出^[8],经过几十年的高速发展,目前已经被广泛应用于超大规模集成电路制造中,包括底层FinFET晶体管和上层铜互连微纳结构制造。化学机械抛光通过化学反应和机械力的协同作用,可以实现亚纳米级的表面粗糙度和纳米级的面型精度,以及趋近于零的表面缺陷和损伤层厚度^[9-10]。将化学机械抛光延伸应用于轴承钢的超精密加工领域,有望实现其高完整性表面加工。为此,课题组首先系统研究了过氧化氢对轴承钢化学机械抛光性能的影响规律,然后结合电化学实验和X射线光电子能谱实验,分析了轴承钢的材料去除机理。

1 实验准备

实验样品为直径25.4 mm的轴承钢圆片,该样品从商用圆锥滚子轴承的滚动体上切割下来。采用X射线能谱对轴承钢实验样品进行半定量成分分析,结果表明该样品主要包含Fe、C、Cr和Si等元素,其中Fe元素占主导。

实验所用抛光液组分为:质量分数4.0% NexSil 85K 胶体二氧化硅(美国Nyacol公司生产)、乙二胺四乙酸二钾盐(EDTA-2K,分析纯)、过氧化氢(分析纯)和去离子水,使用稀硫酸和稀氢氧化钾调节pH值至4.0。在UNIPOL-1200S抛光机(沈阳科晶)上进行化学机械抛光实验,抛光条件为:外加下压力(面板显示)27.58 kPa,抛光盘与抛光头转速均为60 r/min,抛光液流量50 mL/min,抛光时间2 min。抛光后立即使

用去离子水清洗样品表面,然后使用压缩空气吹干,采用高精度电子天平(赛多利斯ME36S,精度0.001 mg)称量抛光前后的样品质量,计算抛光速率。每个抛光条件下重复4次实验,计算平均值和误差。采用Super View W1光学3D表面轮廓仪(中图仪器)测量样品表面三维形貌,测量面积为 $97.9 \mu\text{m} \times 97.9 \mu\text{m}$,采用附带的分析软件计算表面粗糙度 R_a 。为了分析抛光液对轴承钢的化学作用,进行静态腐蚀实验,腐蚀溶液为不含抛光颗粒的抛光液,腐蚀时间为3 min,采用高精度电子天平称量腐蚀前后的样品质量,计算静态腐蚀速率。每个静态腐蚀条件下重复4次实验,计算平均值和误差。

采用电化学工作站(Autolab PGSTAT302N)和三电极电解池研究过氧化氢对轴承钢表面电化学性质的影响,测量动电位极化曲线,扫描范围为开路电压 $E_{\text{ocp}} \pm 0.25 \text{ V}$,扫描速率为 0.002 V/s 。采用X射线光电子能谱(XSAM800)分析表征抛光后的轴承钢表面生成物。

2 结果及分析

2.1 过氧化氢对轴承钢化学机械抛光性能的影响

图1所示为在乙二胺四乙酸二钾盐质量分数 ω' 不同时,过氧化氢质量分数 ω 对轴承钢抛光速率和静态腐蚀速率的影响规律。可以看出,对所有质量分数的乙二胺四乙酸二钾盐来说,随着过氧化氢质量分数增加,轴承钢的抛光速率均先急剧增大,然后逐渐减小并趋于稳定;静态腐蚀速率先迅速减小然后趋于稳定。具体来讲,以质量分数1%乙二胺四乙酸二钾盐为例,当过氧化氢质量分数从0.00增加到0.05%时,轴承钢的抛光速率从112 nm/min先急剧增大到615 nm/min,然后当过氧化氢质量分数继续增加到1.00%时,

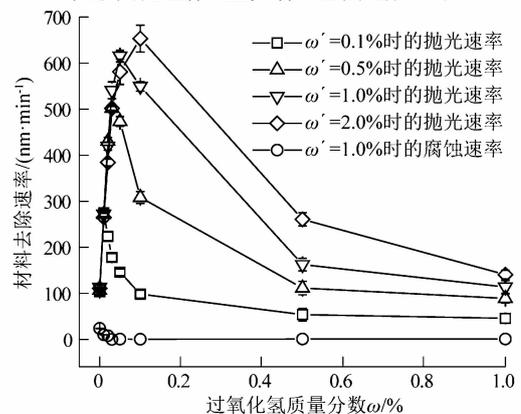


图1 ω' 不同时 ω 对轴承钢材料去除速率的影响
Figure 1 Effect of ω on removal rate of bearing steel with different ω' values

轴承钢的抛光速率随之逐渐减小并稳定在 113 nm/min;当过氧化氢质量分数从 0.00 增加到 1.00% 时,轴承钢的静态腐蚀速率从 24 nm/min 先迅速减小然后稳定在 1 nm/min。

图 2 所示为在质量分数 1.0% 乙二胺四乙酸二钾

盐存在的条件下,过氧化氢质量分数 ω 对轴承钢抛光后表面三维形貌的影响规律。可以看出,当不添加过氧化氢时,轴承钢表面高低起伏不平,存在腐蚀坑;随着过氧化氢质量分数增加,轴承钢表面逐渐变得均匀一致,对应的表面粗糙度 R_a 逐渐减小。

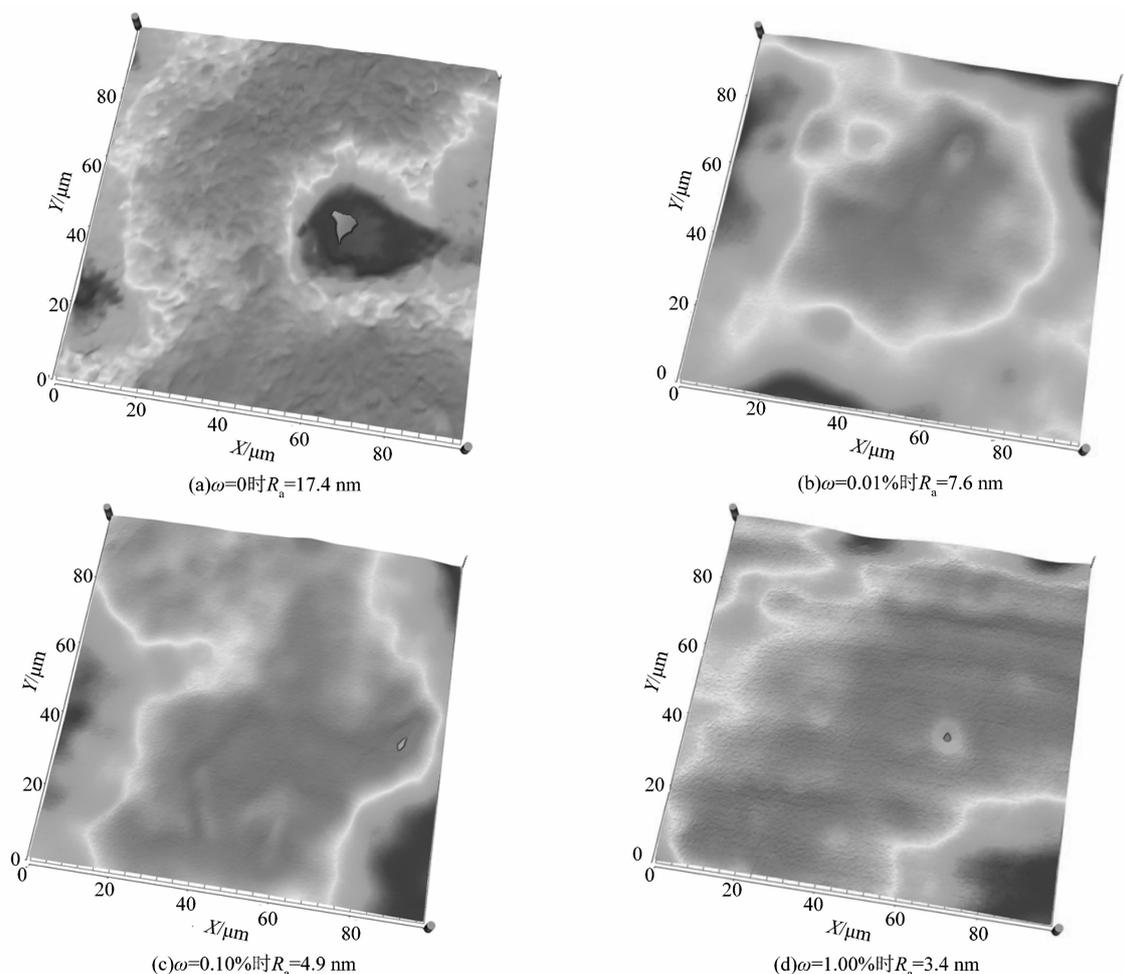


图 2 过氧化氢质量分数 ω 对轴承钢抛光后表面三维形貌的影响

Figure 2 Effect of hydrogen peroxide mass fractions on three-dimensional morphology of bearing steel after polishing

图 3 所示为在质量分数 1.0% 乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,过氧化氢质量分数 ω 对轴承钢抛光后表面粗糙度 R_a 统计平均值的影响规律。可以看出,与表面三维形貌反映的规律一致,当过氧化氢质量分数从 0.0 增加到 0.1% 时,轴承钢的表面粗糙度 R_a 从 20 nm 先急剧减小到 5.8 nm,然后随着过氧化氢质量分数继续增加,轴承钢的表面粗糙度 R_a 逐渐趋于稳定,在质量分数为 1.00% 时 R_a 达到 3.9 nm。

2.2 过氧化氢对轴承钢表面性质的影响

采用电化学实验分析过氧化氢对轴承钢表面电化学性质的影响,实验结果如图 4 和表 1 所示。图 4 中 J

为电流密度,单位为 $A \cdot cm^{-2}$ 。可以看出,在质量分数 1.0% 乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,当过氧化氢质量分数从 0.00 增加到 1.00% 时,拟合获得的轴承钢腐蚀电流密度 I_{corr} 首先从 $51.5 \mu A \cdot cm^{-2}$ (未添加过氧化氢)增加到 $754.0 \mu A \cdot cm^{-2}$ (过氧化氢质量分数 0.05%),然后降低到 $1.4 \mu A \cdot cm^{-2}$ (过氧化氢质量分数 1.00%),这与轴承钢抛光速率的趋势一致;拟合获得的轴承钢腐蚀电位从 $-0.629 V$ (相对于 $E_{Ag/AgCl}$ 未添加过氧化氢)逐渐增大到 $0.344 V$ (相对于 $E_{Ag/AgCl}$ 过氧化氢质量分数 1.00%)。

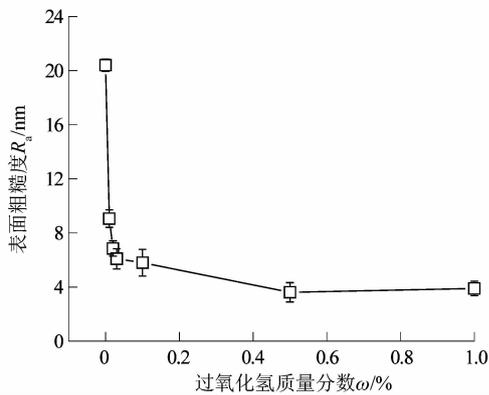


图3 $\omega' = 1.0\%$ 时 ω 对表面粗糙度 R_a 的影响
Figure 3 Effect of ω on surface roughness R_a of bearing steel after polishing at $\omega' = 1.0\%$

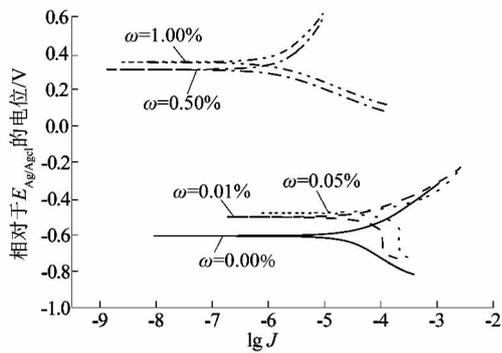


图4 $\omega' = 1.0\%$ 时 ω 对轴承钢电极表面动电位极化曲线的影响

Figure 4 Effect of ω on potentiodynamic polarization curve of bearing steel surface at $\omega' = 1.0\%$

表1 拟合获得的腐蚀电位和腐蚀电流密度

Table 1 Corrosion potential and corrosion current density obtained by fitting

| 过氧化氢 质量分数 $\omega/\%$ | 相对于 $E_{Ag/AgCl}$ 腐蚀电位/V | 腐蚀电流密度 $I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$ |
|--------------------------|-----------------------------|--|
| 0.00 | -0.629 | 51.5 |
| 0.01 | -0.484 | 134.4 |
| 0.05 | -0.478 | 754.0 |
| 0.50 | 0.262 | 3.2 |
| 1.00 | 0.344 | 1.4 |

由化学机械抛光实验和电化学实验结果可知,质量分数 0.05% 过氧化氢是轴承钢抛光速率和腐蚀电流密度的转折点,研究质量分数 0.05% 过氧化氢时轴承钢表面生成物对揭示其材料去除机理具有重要的指导意义。接着采用 X 射线光电子能谱分析质量分数 0.05% 过氧化氢时轴承钢表面生成物,实验结果如图 5 所示。可以看出,Fe(2p)能谱可以分出 2 个峰,其中较低结合能的峰位于 706.9 eV,该峰对应单质铁^[11],

较高结合能的峰位于 709.6 eV,该峰对应铁氧化物^[12]。O(1s)能谱也可以分出 2 个峰,其中较低结合能的峰位于 529.6 eV,该峰对应以 O^{2-} 形式存在的氧^[13],较高结合能的峰位于 531.1 eV,该峰对应以 OH^- 形式存在的氧^[14]。结合参考文献以及后续分析可知,以 OH^- 形式存在的氧存在于 $FeOOH$ 。N(1s)能谱也可以观察到较为明显的峰,该峰位于 399.6 eV,结合参考文献,推测氮存在于铁离子与乙二胺四乙酸二甲盐生成的络合物(如 $Fe^{2+}-H_2Y^{2-}$ 、 $Fe^{3+}-H_2Y^{2-}$,其中 H_4Y 表示乙二胺四乙酸 EDTA)^[15]。

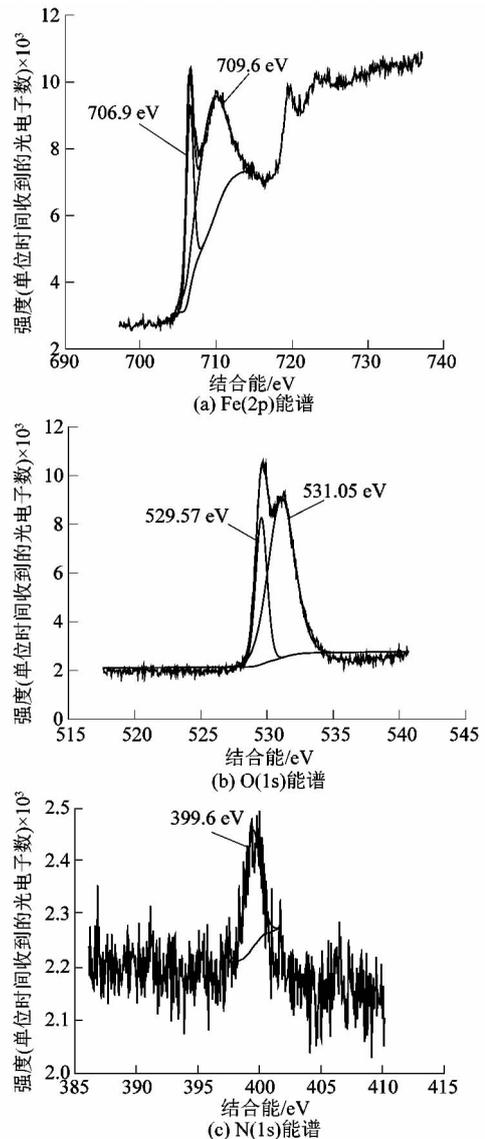


图5 抛光后的轴承钢表面 X 射线光电子能谱实验结果

Figure 5 Experimental results of X-ray photoelectron spectroscopy on the surface of bearing steel after polishing

2.3 轴承钢的材料去除机理

董杰等^[16]研究了低碳钢在模拟工业酸雨大气条件下的氧化演化过程,实验结果表明其氧化过程可以分为以下2个阶段:第1个阶段,低碳钢表面的氧化层主要由非晶铁氧化物、极少量的 α -FeOOH、 γ -FeOOH和 Fe_3O_4 组成,该氧化层疏松;第2个阶段,当 γ -FeOOH积累到一定量时, γ -FeOOH经结晶转化形成 α -FeOOH甚至为 α - Fe_2O_3 ,该氧化层变得致密。此外, α -FeOOH的晶化会引发非晶铁氧化物的聚合,从而使得上述氧化层变得更加致密^[17]。过氧化氢能够有效地加速上述氧化过程^[18]。综上所述,并结合如图6,轴承钢的材料去除机理可以描述如下:当过氧化氢质量分数较低时,轴承钢表面会快速生成一层疏松的铁氧化物,其组分为非晶铁氧化物、极少量的 α -FeOOH、 γ -FeOOH和 Fe_3O_4 ,该氧化层的强度小。同时,抛光液中的乙二胺四乙酸二钾盐会与 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 发生络合反应(由X射线光电子能谱实验结果可知),增加化学腐蚀作用(由电化学实验结果可知),生成的络合物再沉积到轴承钢表面(由静态腐蚀实验和X射线光电子能谱实验结果可知),与铁氧化物复合形成表面反应层,强度进一步降低,因此轴承钢的抛光速率急剧增大;当过氧化氢质量分数超过0.05%转折点并逐渐增加时, γ -FeOOH经结晶转化形成 α -FeOOH甚至 α - Fe_2O_3 ,非晶铁氧化物聚合,表面反应层变得致密,强度增大,因此轴承钢的抛光速率逐渐减小,表面粗糙度逐渐降低。

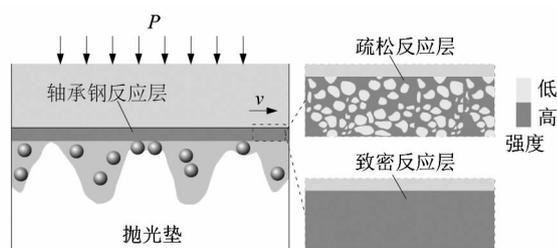


图6 轴承钢的材料去除机理示意图

Figure 6 Schematic diagram of bearing steel material removal mechanism

3 结论

课题组系统研究了在乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,过氧化氢对轴承钢化学机械抛光性能的影响规律和机理,结论如下:

1) 在乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,随着过氧化氢质量分数增加,轴承钢的抛光速率先急剧增大,然后逐渐减小并趋于稳定;而静态腐蚀速率先迅速减

小然后逐渐趋于稳定;表面粗糙度 R_a 先急剧减小然后逐渐趋于稳定。最优的表面粗糙度 R_a 约为4 nm。

2) 在乙二胺四乙酸二钾盐存在的条件下,当过氧化氢质量分数较低时,轴承钢表面快速生成一层强度低、容易去除的反应层,包括铁氧化物和铁离子的乙二胺四乙酸络合物,因此轴承钢的抛光速率急剧增大;当过氧化氢质量分数超过转折点并逐渐增加时,铁氧化物向三价态转变,表面反应层变得致密,因此轴承钢的抛光速率逐渐减小,表面粗糙度逐渐降低。

参考文献:

- [1] 孙虎代. 高性能轴承钢的组织与性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2013: 1-4.
- [2] 马亚良, 陈仁竹. 轴承制造技术[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 3.
- [3] 刘伟, 刘仁通, 邓朝晖, 等. 轴承钢 GCr15 高速外圆磨削试验研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2018, 41(5): 40-44.
- [4] 夏新涛, 马伟, 颜谭成, 等. 滚动轴承制造工艺学[M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 99-117.
- [5] MULIK R S, PANDEY P M. Magnetic abrasive finishing of hardened AISI 52100 steel [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2010, 55(5/6/7/8): 501-515.
- [6] MULIK R S, PANDEY P M. Ultrasonic assisted magnetic abrasive finishing of hardened AISI 52100 steel using unbonded SiC abrasives [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011, 29(1): 68-77.
- [7] MAAN S, SINGH A K. Nano-surface finishing of hardened AISI 52100 steel using magnetorheological solid core rotating tool [J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2017, 95(1/2/3/4): 513-526.
- [8] WALSH R J, HERZOG A H. Process for polishing semiconductor materials: US25098763A [P]. 1965-02-23.
- [9] 王国彪. 纳米制造前沿综述[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 83.
- [10] 雷红, 雒建斌, 马俊杰. 化学机械抛光(CMP)技术的发展、应用及存在问题[J]. 润滑与密封, 2002(4): 73-76.
- [11] GRAAT P C J, SOMERS M A J. Simultaneous determination of composition and thickness of thin iron-oxide films from XPS Fe 2p spectra [J]. Applied Surface Science, 1996, 100/101(2): 36-40.
- [12] 芮玉兰, 于静敏, 梁英华, 等. 钼酸盐复合缓蚀剂对海水中碳钢缓蚀性及机理研究[J]. 环境科学与技术, 2007, 30(4): 23-25.
- [13] DUPIN J C, GONBEAU D, VINATIER P, et al. Systematic XPS Studies of Metal Oxides, Hydroxides and Peroxides [J]. Physical Chemistry Physics, 2000, 2(6): 1319-1324.
- [14] WAKISAKA M, SUZUKI H, MITSUI S, et al. Increased oxygen coverage at Pt-Fe alloy cathode for the enhanced oxygen reduction reaction studied by EC-XPS [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(7): 2750-2755.
- [15] 徐欣国. 化学预处理联合 UV-Fenton/TiO₂ 法处理 EDTA 清洗废液的研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2014: 1-4.
- [16] 董杰, 董俊华, 韩恩厚, 等. 低碳钢在模拟酸雨大气条件下的锈蚀演化[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(1): 1-4.
- [17] 董俊华, 柯伟. 低碳钢大气腐蚀室内模拟加速腐蚀试验与锈蚀规律[J]. 电化学, 2009, 15(2): 170-178.
- [18] 杨超, 张慧霞, 郭为民, 等. 添加双氧水对高强度低合金钢在海水中腐蚀影响的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2013, 33(3): 205-210.