VN 复合渗层的制备及对 45#耐磨性能的影响

黄玲，张进，孙才沅，蒲帅

（西南石油大学，成都 610500）

摘 要：目的 对 45#强化处理，提高其强韧性和耐磨性。**方法** 采用热反应扩散法（TRD）对 45#基体进行了 3 种不同的处理，分别为单渗钒、先渗氮后渗钒及先渗钒后渗氮处理。通过扫描电子显微镜、X 射线衍射仪进行了微观形貌和物相组成的分析，采用维氏硬度计和旋转摩擦仪对渗层的硬度及耐磨性能进行分析。**结果** TRD 法处理后，在 45#表面形成一层均匀致密的渗层，其中单渗钒层的厚度为 3.86 μm，先渗氮后渗钒渗层（先渗氮层）厚度为 6.02 μm，先渗钒后渗氮渗层（先渗钒层）厚度为 8.44 μm。单渗钒层的硬度值在 1306.6HV 左右，而氮化钒渗层的硬度在 1549.2~1710.4HV 左右，均比处理前试样的硬度（295HV）有明显提高。单渗钒层是由 α-Fe 和 VC 相组成，而复合渗层是由 VN、α-Fe、Fe_3N 和 Fe_2C 相组成。渗层与基体之间的界面明显，且存在过渡层。单渗钒层试样的平均摩擦系数为 0.22，先渗氮层的平均摩擦系数为 0.18，先渗钒层的平均摩擦系数为 0.20，均小于 45#基体的摩擦系数（为 0.29）。**结论** TRD 法处理后形成的 VC、VN 渗层能提高钢基体的表面硬度和耐磨性，且钒元素和氮元素渗入的先后顺序对渗层的力学性能有影响。先渗氮层试样效果最佳，往复摩擦实验表明，试样的耐磨性顺序为：先渗氮层>先渗钒层>单渗钒层>45#基体。

关键词：盐浴渗氮；粉末渗钒；氮化钒渗层；显微结构；耐磨性

中图分类号：TG156.8 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)06-0057-06

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.06.009

Preparation of VN Composite Layer and Its Influence on Wear Resistance of 45# Steel

HUANG Ling, ZHANG Jin, SUN Cai-yuan, PU Shuai

(Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

ABSTRACT: The work aims to improve toughness and wear resistance of 45# steel by performing surface strengthening treatment. Three different kinds of treatment were performed to 45# steel substrate in TRD method, which were single-osmosis vanadation, penetration vanadation after first nitriding and nitriding pre-infiltration. Microstructure, phase composition and hardness of the layer were analyzed with scanning electron microscope, X-ray diffractometer and Vickers hardness tester, respectively. Wear resistance of the coating was analyzed with ball-on-disk configuration. After TRD treatment, a uniform and dense layer took shape on the 45# steel, the single vanadium layer was 3.86 μm thick, the penetrated vanadium layer after first nitriding

收稿日期：2017-12-30；修订日期：2018-02-01

Received：2017-12-30；**Revised**：2018-02-01

基金项目：能源材料电化学科研创新团队校级项目（2015CXTD04）；四川省高校油气田材料重点实验室项目（X151516KCL02）

Fund: Supported by the Youth Science and Technology Innovation Team of Electro-chemistry for Energy Materials Program (2015CXTD04) and the Key Lab of Material of Oil and Gas Field (X151516KCL02)

作者简介：黄玲（1993—），女，硕士研究生，主要研究方向为表面工程。

Biography: HUANG Ling (1993—), Female, Master, Research focus: surface engineering.

通讯作者：张进（1979—），男，硕士，副教授，主要研究方向为表面工程技术。

Corresponding author: ZHANG Jin (1979—), Male, Master, Associate professor, Research focus: surface engineering.

(first nitriding layer) was 6.02 μm thick, and the nitrided layer after first penetrated vanadium (first vanadizing layer) was 8.44 μm thick. Hardness of single-osmosis vanadium was about 1306.6HV, while that of vanadium nitride layer was 1549.2~1710.4HV, obviously higher than that of the pre-treatment sample (295HV). The single-permeable vanadium diffusion layer was composed of α-Fe and VC, while the composite layer was composed of VN, α-Fe, Fe_3N and Fe_2C. There was visible interface between the diffusion layer and the substrate, and there was transition layer as well. Average friction coefficient of single vanadium sample was 0.22, that of first nitriding layer was 0.18, and that of the first vanadizing layer was 0.20, which were all below that of 45# steel substrate (0.29). The VC and VN layers forming after TRD treatment could improve surface hardness and wear resistance of the substrate. Order of element penetration has effects on mechanical properties of the layer. The reciprocating friction experiment shows that the order of wear resistance is as follows: first nitriding layer>first vanadizing layer>single vanadium layer>45# steel substrate.

KEY WORDS: salt bath nitriding; vanadium penetration powder method; VN layer; microstructure; wear resistance

氮化钒渗层是一种过渡金属氮化物，具有硬度高、摩擦系数低、耐磨损、耐腐蚀等优良性能，广泛应用于冶金材料和陶瓷、高温涂层材料等[1]。目前制备氮化钒渗层的方法比较多，常用的方法有高温真空法、热喷涂法、溶胶-凝胶法、自蔓延高温合成技术等[2-4]。热喷涂法适用于大多数材料，操作简易、可控性好，但是所需温度太高。溶胶-凝胶法所需时间过长，且渗层与基体的结合较差，易产生开裂、脱落等现象。磁控溅射法可以制备出纤维状氮化钒、氮化钒纳米晶等[5-7]，制备出的渗层致密平整，但设备昂贵、操作复杂。

相比其他方法，TRD 法作为一种硬质渗层的制备方法，其反应过程是过渡族金属元素通过化学热处理沉积在基体材料表面，与从基体中扩散出来的间隙原子发生反应，形成渗层[8]。通过该方法制备出的渗层可以有效提高金属材料表面抗氧化、抗冲击和耐磨损等性能，从而扩大了金属材料的使用范围[9-10]。并且该技术对设备要求不高，操作简易，且所制备出的渗层均匀，但是要求钢基体中的碳的质量分数必须在0.3%以上，否则渗层的厚度将会很有限。有关研究表明[11-12]，渗层的厚度、显微结构及性能等与渗入的温度、时间、渗剂的量以及渗入元素的先后顺序有关。倪宏昕等人研究了预渗碳氮元素对渗层形成的影响，分析了预先渗入碳、氮等元素对渗层厚度及性能的影响，发现预渗可以提高表面碳、氮浓度，生成碳化物或氮化物，从而提高表面的力学及耐磨性能。还有学者研究了渗入工艺对渗层结构及性能的影响[13-14]，在热扩散渗层的形成过程中，渗入元素的先后顺序影响着基体与渗层之间元素的相互扩散，进而影响新相化合物的生成速度，造成所获渗层具有不同的厚度和组织形貌，使得复合渗层的硬度及力学性能等也会有所不同。然而，对现有的文献调研发现，对采用不同渗入顺序获得渗层的硬度及力学性能的对比分析比较缺乏。

因此，本文选取 45#钢基体（调质），采用粉末法渗钒和盐浴法渗氮相结合的方法，分别对 45#钢进行粉末单渗钒、先渗氮后渗钒和先渗钒后渗氮的处理，在 45#钢表面制备相应渗层。对比分析渗层的断面形貌、元素分布、物相组成、显微硬度和室温干摩擦条件下摩擦系数的变化，对形成氮化钒渗层时钒和氮的不同渗入顺序对渗层形貌及性能的影响做了研究。

1 试验

1.1 渗层制备

采用 45#钢为基体，尺寸规格为 50 mm×15 mm×5 mm。45#钢的化学成分（质量分数）为：C 0.42%~0.50%，Si 0.17%~0.37%，Mn 0.50%~0.80%，Cr≤0.25%，Ni≤0.30%，Cu≤0.25%。采用 400#~1200#砂纸对试样进行打磨，用丙酮超声清洗 5 min 左右，吹干待用。

采用粉末法单渗钒，渗剂配方为：50%V-Fe，44%Al_2O_3，5%$NHCl_4$，1%Y_2O_3。按照比例称取总质量为 200 g 的粉末搅拌，使其混合均匀。然后将部分混合好的粉末放入陶瓷坩埚中，并将准备好的钢片放入坩埚中用粉末包埋起来，用水玻璃和铝矾土混合搅拌均匀后覆盖在坩埚最上面预防氧化。采用 SG2-4-13 型井式炉进行烧结，温度设为 1000 ℃，时间为 4 h。

粉末渗钒结束后，从坩埚中取出试样，将试样放入沸水中进行煮沸，去除表面残留的粉体，再用乙醇或丙酮超声清洗，吹干待用。

渗氮的盐浴配方为：5%KCl_4，28%NaCNO，22%Na_2CO_3，5%Li_2CO_3。按比例称取总质量为 200 g 的渗剂，混合均匀后装入坩埚中加热至 570 ℃时保温。待熔盐完全熔化后，将清洗好的试样放入坩埚中保温 2 h，试样取出后在沸水中煮沸 5 min 清理表面残盐，吹干待用。

1.2　形貌结构及性能分析

采用 JSM-5600 扫描电子显微镜（SEM）自带的能谱仪（EDS）进行断面形貌观察及元素分析。将试样打磨抛光后腐蚀，4%（质量分数）的硝酸酒精为腐蚀剂，扫描电镜放大倍数为 5000 倍。用 DX-1000 型 X 射线衍射仪分析渗层的物相组成。采用 HV-1000 数显维氏硬度计测量渗层的表面硬度。测量参数为：加载载荷 50 g，加载时间 15 s，选取 5 个不同的点对试样表面进行硬度测量，然后求其平均值。采用 MS-T3000 旋转摩擦试验机对渗层进行耐摩擦磨损测试，渗层的对磨副为 ϕ6.3 mm 的 GCr15 钢球（硬度 62HRC），载荷 500 g，转速 300 r/min，旋转半径 3 mm，时间 30 min。

2　结果与讨论

2.1　断面形貌观察和元素分析

图 1 为单渗钒层、先渗氮层和先渗钒层的断面形貌和元素分布图。由图 1a 和 1c 可知，单渗钒层和先渗氮层表面平滑致密，无明显的孔隙和裂纹出现，渗层厚度分别为 3.86、6.02 μm，渗层与基体之间的界面结合良好，且先渗氮层与基体结合处呈锯齿状，这种锯齿形有利于渗层与基体间的界面结合。渗层下方是扩散层，扩散层的存在能够为表面的硬质渗层提供良好的支撑作用，这种梯度结构有利于材料的性能过渡。而先渗钒渗层（图 1c）疏松多孔、不致密，与基体的结合处存在明显的分界线，测得其厚度约为 8.43 μm。

结合图 1b 中单渗钒层的线扫描结果可知，渗层中的 N 含量略高于基体，表明在渗层的形成过程中，基体中的 N 元素向渗层发生了上坡扩散[15]。渗层中的 V 元素含量明显升高，在渗层与基体之间存在扩散区以及碳氮化物和钒铁的过渡区域，说明在渗入的初始阶段，从基体扩散出来的碳原子与试样表面的活性钒原子相结合，在试样表面形成了 VC 晶核。随着渗入时间的增加，钒原子和碳原子在基体表面不断结合，形成了均匀覆盖的渗层[16]。

图 1d 为先渗氮层的 EDS 图谱，其中 V、N 元素分布均匀，而且 N 元素的含量相对较多，渗层表面则主要是 Fe 元素。而先渗钒层的 EDS 结果（图 1b）表明，V 原子在基体内部的含量很低，在渗层处富集，说明钒原子没有向基体内部进行大量扩散。由于钒原子的半径较大，所需扩散能也较大，因此不能大量通过渗层扩散到基体，这也是先渗钒之后，渗层与基体间存在明显界限的原因，之后的渗氮形成 VN 渗层[17-20]。

2.2　物相分析

图 2 为单渗钒层、先渗氮层和先渗钒层的 X 射线衍射图谱。其中单渗钒层渗入的 V 元素与基体扩散出来的 C 元素结合生成 VC 物相（图 2a），这与能谱仪的测试结果一致。先渗氮层中的主要物相是 VN 和 α-Fe 相（图 2b）。先渗钒层的物相如图 2c 所示，是由 VN、Fe_3N 及 Fe_2C 三种物相组成的，说明基体里面的 Fe、C 元素扩散到表面与 N 发生反应生成 Fe_3N 和 Fe_2C，而渗层中间靠基体的一部分则是以稳定的 VN 物相存在。

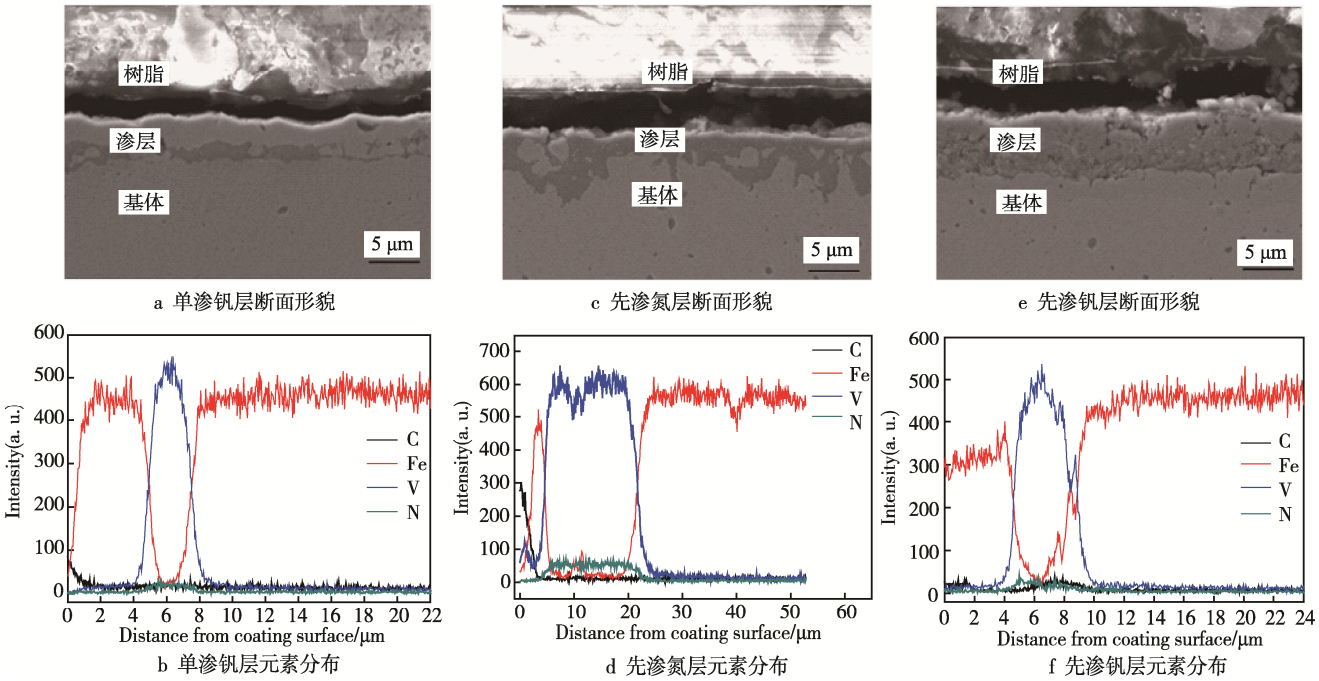


图 1　渗层断面形貌和元素分布

Fig.1 Fracture morphology and element distribution of different coatings: a,b) single vanadium, c,d) first nitriding layer, e,f) first vanadizing layer

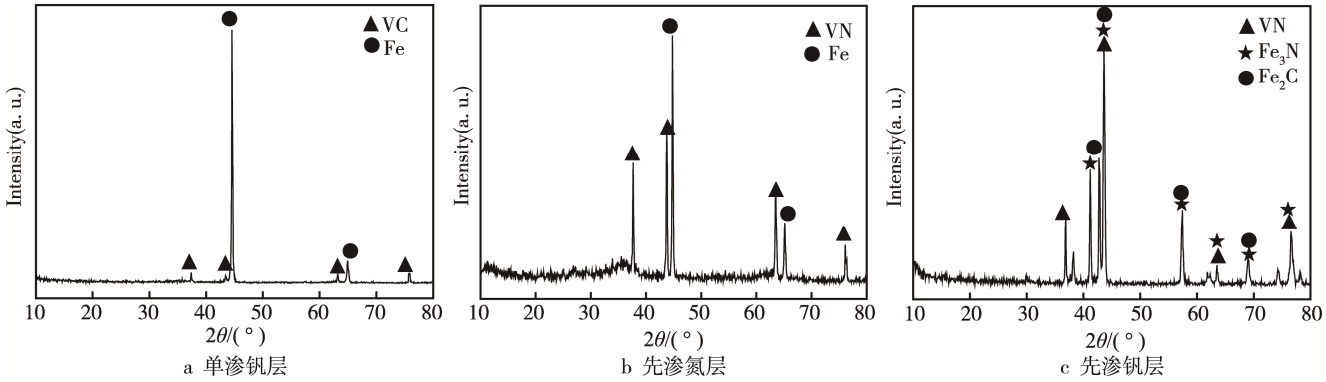


图 2　不同渗层试样的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of different coated specimens: a) single vanadium, b) first nitriding layer, c) first vanadizing layer

2.3　渗层表面的显微硬度

图 3 为 45#钢基体与各渗层的显微硬度对比结果，可以看出 3 种渗层的显微硬度均有较大的提高。其中先渗氮层的显微硬度最高，为 1710.4HV，相比 45#钢基体（295HV）提高了 5~6 倍。因为在经过预渗氮处理后，钢基体表面形成了硬度较高的化合物层，再经过渗钒处理，形成了硬度更高的 VN 渗层。先渗钒层的硬度比先渗氮层的硬度略低，为 1549.2HV。复合渗层的硬度值均高于单一渗钒层的硬度（1306.6HV）。而较高的表面显微硬度能提高材料表面抵抗塑性变形的能力，进而提高材料的耐磨性能。

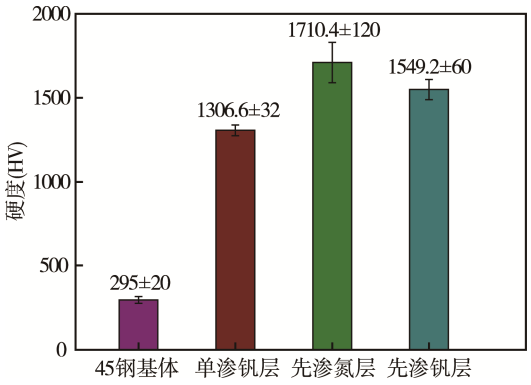


图 3　不同渗层试样的表面显微硬度

Fig.3 Surface microhardness of different coated spesimens

2.4　渗层的耐磨性

图 4 为不同渗层试样用 GCr15 作为对磨材料时摩擦系数的变化情况，可以看出 45#钢基体的摩擦系数较渗层钢的大，其最大摩擦系数为 0.35，平均摩擦系数为 0.29，并且摩擦进入平稳阶段的时间较长。这是由于基体表面硬度较低，在与对磨球接触磨损的过程中产生粘着磨损，不断产生的磨屑进一步增加了摩擦过程中的阻力，使基体摩擦系数随着时间的增加而增大。单渗钒层的平均摩擦系数为 0.22，相比 45#钢基体，摩擦系数有所减小但并不明显，渗层在与钢球对磨时有可能使对磨材料磨损导致摩擦转移，因而造成摩擦系数偏高。先渗钒试样的平均摩擦系数为 0.20，曲线变化幅度很大，这是因为经过预先渗钒处理后再渗氮，渗层内部疏松多孔，磨损过程中易脱落，产生大量磨屑，使得摩擦系数曲线波动较大。相比其他渗层，先渗氮层的平均摩擦系数最低，为 0.18，并且磨损过程中跑合期较短，很快进入稳定磨损的阶段，摩擦系数曲线平缓，说明先渗氮层的减磨效果最好。

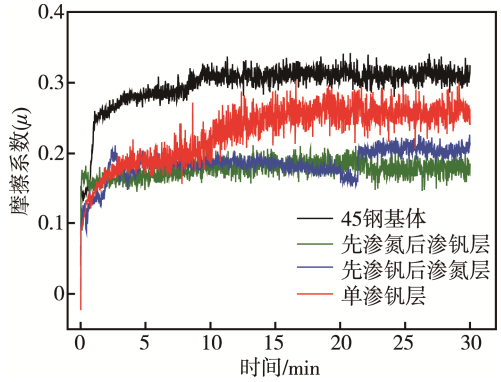
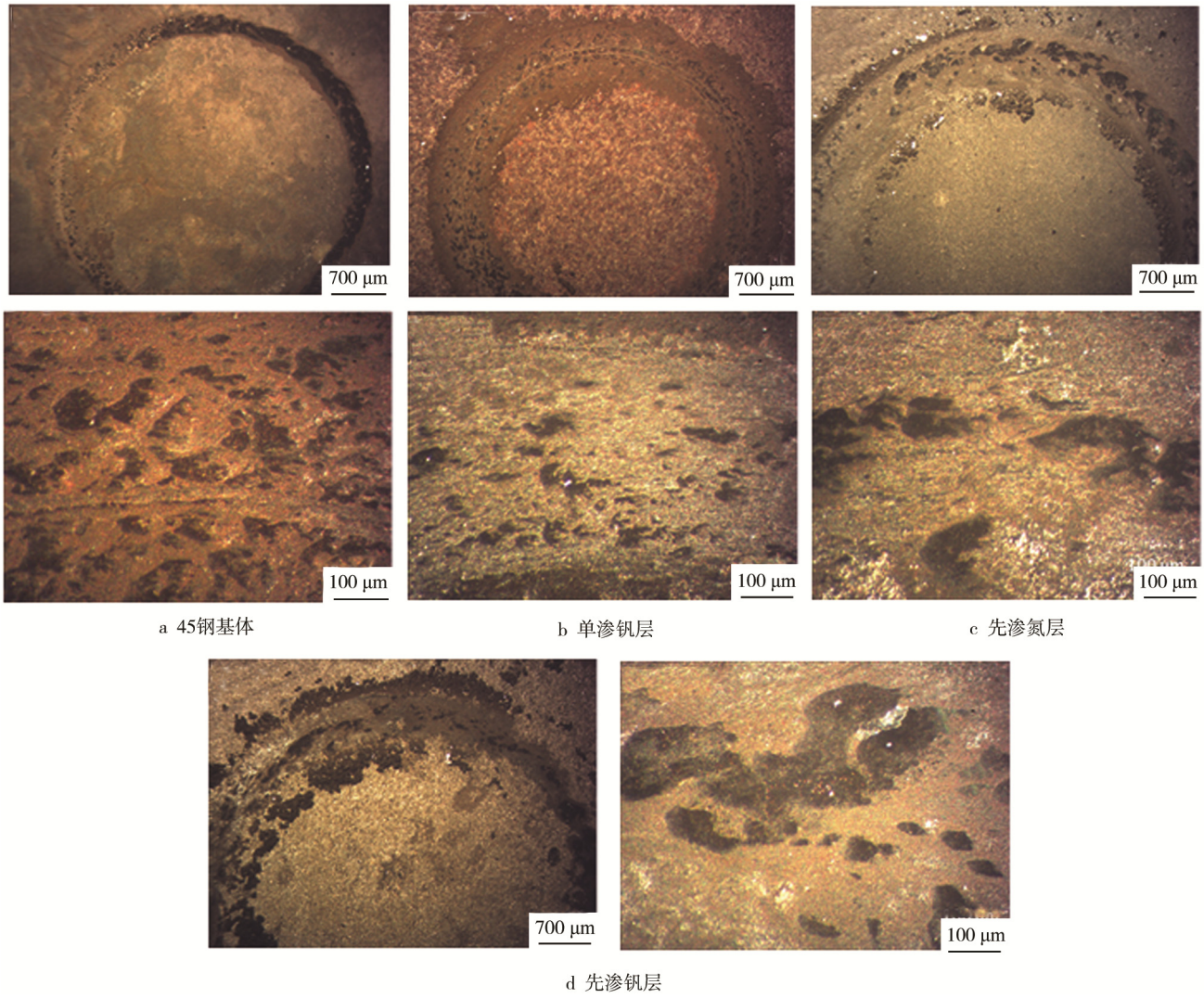


图 4　不同试样的摩擦系数随时间变化曲线

Fig.4 Friction coefficient curve of different specimens as a function of time

图 5 为 45#钢基体、单渗钒层、先渗氮层和先渗钒层的表面磨痕分别放大到 13 倍和 90 倍后的形貌图。由图可知，45#钢基体表面破坏严重，在与钢球对磨的过程中产生大量的粘着坑，并有磨屑粒子和部分犁沟出现，磨痕较宽，表明其主要磨损形式为粘着磨损和磨粒磨损。相较于基体而言，由于渗层的显微硬度较高，所以试样整体磨痕较浅，表面粘着情况减小[18]。渗钒处理后，在基体表面形成了均匀致密的 VC 渗层，在沿着对磨球运动方向产生粘着磨损，再经过渗氮处理后（如图 5d）粘着磨损情况有所减小，这是由于表面形成了平整光滑且硬度高的 VN 渗层。但由于 Fe_3N 相的存在，使得试样在磨损过程中发生脆性剥落，当 GCr15 对磨球与 45#钢基体接触时，粘附和滑动交替进行，产生了粘着坑，导致后期摩擦系

数曲线的大幅度波动。图 5c 所示，在先渗氮后渗钒处理后，渗层均匀致密且与基体结合相对较好，表面硬度最高，摩擦系数最小，在摩擦过程中磨痕浅并且没有犁沟的出现，磨痕边缘存在细小的划痕，属于擦伤机制，很大程度上提高了基体的耐磨性能。



a 45钢基体　　b 单渗钒层　　c 先渗氮层

d 先渗钒层

图 5　45#钢基体和不同渗层的表面磨损形貌

Fig.5 Surface worn morphologies of 45# steel substrate and different coated specimens: a) 45# steel substrate, b) single vanadium, c) first nitriding layer, d) first vanadizing layer

3　结论

1）通过 TRD 法在 45#钢表面制备了均匀平整的渗钒层和氮钒复合渗层。渗层厚度大小依次为：先渗钒层>先渗氮层>单渗钒渗层。其中先渗氮层试样表面平整，渗层无明显孔隙与裂纹，与基体呈锯齿状结合。

2）单渗钒渗层是由 α-Fe 和 VC 相组成，而复合渗层是由 VN、α-Fe、Fe_3N 和 Fe_2C 相组成。渗层与基体之间的界面明显，存在过渡层。

3）经表面渗层处理后，试样的表面硬度提高了 5~6 倍。且相比其他渗层，先渗氮层的硬度最高。

4）室温干摩擦试验表明，渗层试样的平均摩擦系数均小于 45#钢基体的平均摩擦系数（0.29），提高了基体抗摩擦磨损的性能。其中先渗氮层的摩擦系数最小，为 0.18，且渗层脱落少、磨痕浅，减磨效果最好。

参考文献：

[1] 王安仁, 陈立平, 张庆春. V_2O_5 制备 VN 的还原氮化机理[J]. 过程工程学报, 2013, 13(4): 168-173.
WANG An-ren, CHEN Li-ping, ZHANG Qing-chun. Carbothermal Reduction and Nitridation Mechanism of VN Prepared by V_2O_5[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(4): 168-173.

[2] 董洪亮, 李国军, 崔学军. 高性能陶瓷涂层的制备技术与发展趋势[J]. 材料导报, 2008, 22(s2): 183-186.
DONG Hong-liang, LI Guo-jun, CUI Xue-jun. Preparation and Development Trend of High Performance Ceramic Coatings[J]. Materials Review, 2008, 22(s2):

183-186.

[3] 李辉. 化学气相沉积氮化钒涂层的基础研究[D]. 上海: 华东交通大学, 2015.
LI Hui. The Basic Research of Vanadium Nitride Coatings by Chemical Vapor Deposition[D]. Shanghai: East China Jiaotong University, 2015.

[4] 邹积峰. AZ31B 合金热喷涂陶瓷涂层制备工艺及性能研究[D]. 阜新: 辽宁工程技术大学, 2011.
ZOU Ji-feng. Study on the Preparation and Properties of Composite Ceramic Coating on AZ31B Alloy by Thermal Spraying[D]. Fuxin: Liaoning Technology University, 2011.

[5] TRIPATHY P K, ARYA A, BOSE D K. Preparation of Vanadium Nitride and Its Subsequent Metallization by Thermal Decomposition[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1994, 209(1-2): 175-180.

[6] CORBIERE T C M, RESSNIG D, GIORDANO C, et al. Focused Radiation Heating for Controlled High Temperature Chemistry, Exemplified with the Preparation of Vanadium Nitride Nanoparticles[J]. RSC Advances, 2013, 3(35): 15337-15343.

[7] WANG X, CHEN B Z, XIAO W D. et al. Preparation Technology of Vanadium Nitride by Microwave. Heating[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2010, 39 (5): 924-927.

[8] 徐重. 有关材料表面工程技术分类的商榷[J]. 热处理, 2010, 25(2): 74-76.
XU Zhong. Discussion on Classification of Surface Engineering Technology of Materials[J]. Heat Treatment, 2010, 25(2): 74-76.

[9] 孔德军, 周朝政. TD 处理制备碳化钒(VC)涂层的摩擦磨损性能[J]. 摩擦学学报, 2011, 31(4): 335-339.
KONG De-jun, ZHOU Chao-zheng. The Friction and Wear Properties of VC Coating Prepared by a TD Process[J]. Tribology, 2011, 31(4): 335-339.

[10] 刘秀娟, 王华昌. 不同基体材料 TD 法盐浴渗钒层的组织及硬度[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 150-154.
LIU Xiu-juan, WANG Hua-chang. Microstructure and Hardness of Vanadium Carbide Coatings Prepared by Thermal Diffusion Process on Different Steel Substrate [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(1): 150-154.

[11] 王国阳. 碳钢硼钒稀土共渗工艺与组织性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
WANG Guo-yang. Study on Process and Microstructure Property of RE-Boron-Vanadizing for Carbon Steel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.

[12] 孔德军, 周朝政, 吴永忠. TD 处理制备 VC 涂层-基体元素扩散与界面特征[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(8): 140-146.
KONG De-jun, ZHOU Chao-zhen, WU Yong-zhong. Element Diffusion and Interface Characteristics of VC Coating on Die Steel Prepared by TD Process[J]. Transactions of Materials And Heat Treatment, 2012, 33(8): 140-146.

[13] 张进, 吴思博, 王浩宇, 等. 预渗处理对预渗碳 20 钢盐浴钒铬共渗层结构及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016(14): 120-123.
ZHANG Jin, WU Si-bo, WANG Hao-yu, et al. Effect of Pre-treatment on Structure and Properties of Chromium-Vanadium Penetrating Layer on Pre-carbided 20 Steel by Molten-salt Bath Technique[J]. Hot Working Technology, 2016(14): 120-123.

[14] 倪宏昕, 单丽云, 王超, 等. 预先氮碳共渗对渗铬和渗钒的影响[J]. 金属热处理, 1999(6): 13-15.
NI Hong-xin, SHAN Li-yun, WANG Chao, et al. Influence of PreNitrocarburizing on Chromizing and Vana- dizing[J]. Heat Treatment of Metals, 1999(6): 13- 15.

[15] 游涛, 黄大伟, 刘时兵, 等. 钛合金电火花表面渗碳研究[J]. 铸造, 2007, 56(3): 239-241.
YOU Tao, HUANG Da-wei, LIU Shi-bing, et al. Research of Surface Carburizing on Titanium Alloys by Electrospark Deposition[J]. Foundry, 2007, 56(3): 239- 241.

[16] 胡蓉. 影响渗氮质量的工艺参数[J]. 装备制造技术, 2015(9): 82-84.
HU Rong. The Process Parameters Affecting the Quality of Nitriding[J]. Equipment Manufacturing Technology, 2015(9): 82-84.

[17] 李爱农, 王秋领, 王华昌. Cr12 钢 TD 盐浴渗钒组织与性能研究[J]. 热加工工艺, 2010, 39(6): 116-118.
LI Ai-nong, WANG Qiu-ling, WANG Hua-chang. Research on Microstructure and Properties of Cr12 Steel after TD Salt-bath Vanadizing[J]. Heat Treatment, 2010, 39(6): 116-118.

[18] 王维, 余际星, 黄娜. 模具钢的 TD 法盐浴渗金属表面强化[J]. 热处理, 2012, 27(3): 28-33.
WANG Wei, YU Ji-xing, HUANG Na. Surface Strengthening of Die Steels Using TD Salt Bath Metal Cementation[J]. Heat Treatment, 2012, 27(3): 28-33.

[19] 刘秀娟. 模具钢表面 TD 法制备碳化钒覆层的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2007.
LIU Xiu-juan. Study on Vanadium Carbide Coating on Die Steels by Thermal Diffusion Process[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2007.

[20] 向俊, 李承洋, 王浩宇, 等. 模具钢表面盐浴渗钛层的制备及性能研究[J]. 工具技术, 2016, 50(9): 27-30.
XIANG Jun, LI Cheng-yang, WANG Hao-yu, et al. Microstructure and Properties of Titanizing Layer on Die Steels by Salt Bath Metal Cementation[J]. Tool Engineering, 2016, 50(9): 27-30.