

TD 处理制备碳化钒 (VC) 涂层的摩擦磨损性能

孔德军^{1,2*}, 周朝政¹

(1. 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213016; 2. 常州市数字化设计重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘 要: 以硼砂基盐和供钒剂为主要原料, 利用热辐射效应在 Cr12MoV 钢表面制备了 VC 涂层, 通过扫描电子显微镜、能谱分析仪观察了涂层显微组织, 考察了涂层在室温往复干摩擦条件下的耐磨性能, 测试了 VC 涂层摩擦系数, 对其磨损机制进行了分析. 结果表明: VC 涂层主要由团聚状 VC 颗粒组成, 其组织结构均匀, 与基体之间形成完全冶金结合; 涂层在滑动干摩擦条件下表现出优异的耐磨性能, VC 涂层磨损机制主要为疲劳磨损和磨粒磨损.

关键词: TD 处理; VC 涂层; 磨损性能; 摩擦系数

中图分类号: TG156.8

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2011)07-0335-05

The Friction and Wear Properties of VC Coating Prepared by a TD Process

KONG De-jun*, ZHOU Chao-zheng¹

(1, College of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China

2. Digital Design Key Laboratory of Changzhou City, Changzhou 213164, China)

Abstract: By using borax salt and vanadium as the main materials, the VC (Vanadium Carbide) coating was prepared on the surface of Cr12MoV steel with a TD (thermal diffusion) process. The micro-structures and chemical element compositions of the coating were observed with SEM and EDS, respectively. The reciprocating friction and wear of Cr12MoV steel disk against a steel ball under unlubricated condition at room temperature were evaluated and wear mechanism were analyzed. The results showed that VC coating was composed of flocculent aggregate VC grains and had a uniform structure. The metallurgical bonding was found at the coating/substrate interface. VC coating showed excellent resistance to wear under the unlubricated condition. The wear mechanism of VC coating was a combination of fatigue wear and abrasive wear.

Key words: TD process, VC coating, wear property, friction coefficient

Cr12MoV 钢是 1 种应用广泛的冷作模具钢, 具有良好的耐磨性和韧性, 但其仍因为磨损而发生失效^[1], 因此, 有必要利用表面强化处理技术来提高其硬度和耐磨性能. TD (thermal diffusion) 处理工艺由日本丰田中央研究所于 20 世纪 70 年代首先研制成功, 也称作熔盐渗金属, 通过高温扩散作用于工件

表面形成金属碳化物覆层^[2-3], 主要应用于汽车、家电、五金、制管、冶金等行业的拉深、弯曲、翻边、辊压成形、冷镦、冲裁、粉末冶金等类模具和一些零部件上, 可以避免目前冲压成形零件与模具拉伤问题, 提高模具寿命数倍至数十倍^[4]. VC 涂层作为硬质耐磨涂层, 具有硬度高、摩擦系数低、与钢材热膨胀系

Received 16 August 2010, revised 23 November 2010, accepted 15 March 2011, available online 28 July 2011.

* Corresponding author. E-mail: kong-dejun@163.com, Tel: +86-519-83290205.

The project was supported by The Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions of China (08KJB430002), the Technique Innovation Program of Changzhou, China (CN20090023), the Innovation Program of Graduated Student of Jiangsu Province (XM10-243) and the Opening Foundation of Digital Design Key Laboratory of Changzhou City (DDKF2010001).

江苏省高校自然科学基金基础研究项目 (08KJB430002)、常州市技术创新资金计划 (CN20090023)、江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (XM2010-243) 和常州市数字化设计重点实验室开放基金 (DDKF2010001) 资助.

数差异小以及耐黏着磨损性能优良等优点^[5-6],可以有效地提高 Cr12MoV 模具钢耐磨性能和使用寿命. 目前已有数十家单位对该工艺进行过研究,但这些研究多集中在 VC 涂层生长机制、组织结构、磨损及耐蚀性能等^[7-10],对其在干摩擦条件下摩擦系数和磨损机理却少有涉及. 本文采用 TD 处理方法在 Cr12MoV 冷作模具钢表面生成 VC 涂层,测试了其往复摩擦磨损性能和摩擦系数,通过对磨损表面形貌和磨屑形貌的观察,分析了 TD 处理制备的 VC 涂层磨损机制.

1 实验部分

1.1 试样准备

试验基体材料为 Cr12MoV 钢,设备为 TD 盐浴理炉(K 型热电偶,最高加热温度 1 300℃,自动控温精度 ±5℃). 盐浴组成为硼砂基盐、供钒剂 FeV50、活化剂 NaF 和还原剂 FeSi45. 盐浴配制好后,先用基盐启动盐炉. 然后再将供钒剂、活化剂和还原剂混合均匀加入到盐浴,待其充分熔化后将 Cr12MoV 冷作模具钢浸在 1 200℃的盐浴中保温 6 h,取出在油中淬火,180℃低温回火 2 h 后清洗,即得实验所需试样.

1.2 分析方法

磨损试验在 HSR-2M 型高速往复摩擦磨损试验机进行,其摩擦副形式为球盘接触. 测试温度为室温,载荷 0.1~200.0 N,精度 0.1 N,往复滑动频率 3~50 Hz,时间 120 min. 对偶件为 φ6 mm 的钢球,

载荷 5.2 N,运行速度 500 次/min,运行长度 5 mm,试验时间 120 min. 试验前所有试样均用丙酮超声清洗 15 min,烘干后使用. 摩擦系数由试验机软件自动全程记录,检测 VC 涂层摩擦系数、磨痕深度、表面轮廓和耐磨性,并对涂层表面处理特性做出评估. 采用 JSM-6360LA 型扫描电镜观察 TD 处理后 VC 涂层原始状态与磨损后表面形貌,并用 EDS 对 VC 涂层结合界面能谱进行了分析.

2 结果与分析

2.1 表面形貌与能谱分析

图 1 为 VC 涂层磨损前的表面形貌. 原始状态涂层是由团聚状 VC 颗粒组成,表面较致密,有少量孔隙存在,碳化钒晶粒较细,约为 0.3~0.6 μm,如图 1(a)所示,表面能谱分析表明涂层由 V 和 C 元素组成,不存在其他杂质元素,如图 1(b)所示. 涂层结合界面处涂层与基体之间扩散明显,在涂层-基体界面处有一狭窄的白亮带,如图 1(c)所示,其组织为由基体向外延生长的平面晶. 基体中 C 原子和 FeV50 中活性 V 原子发生相互扩散,V 和 C 原子在结合界面的线能谱如图 1(d)和(e)所示,VC 涂层中 C 原子是基体中 C 原子扩散的结果,V 原子是由盐浴中 V 原子扩散渗透而形成. 涂层-基体结合界面 C 和 V 原子发生了相互扩散,这表明涂层-基体界面为冶金结合形式.

用 D/max2500PC 型 X 射线衍射仪对 VC 涂层

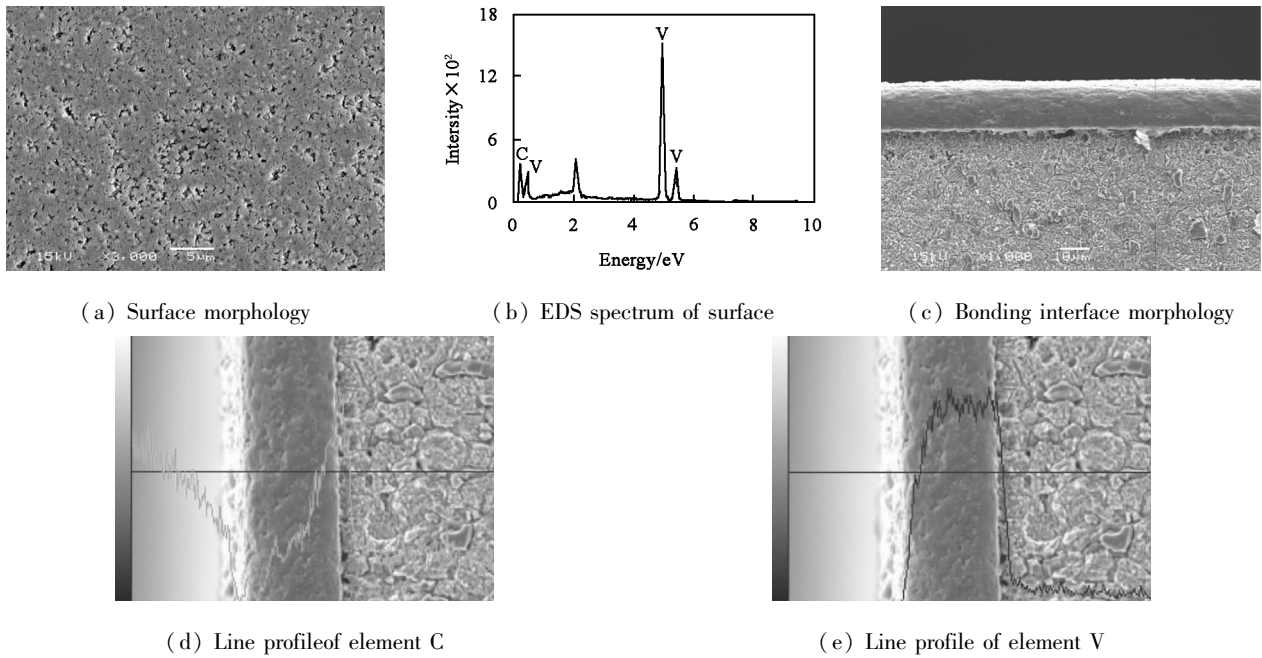


Fig. 1 Morphologies and EDS analysis of VC coating surface and interface

图 1 VC 涂层表面与界面形貌及 EDS 分析

进行物相分析,结果见图 2. 试样表面物相为 VC,不含其他杂质,与图 1(b)中能谱分析结果是一致的.

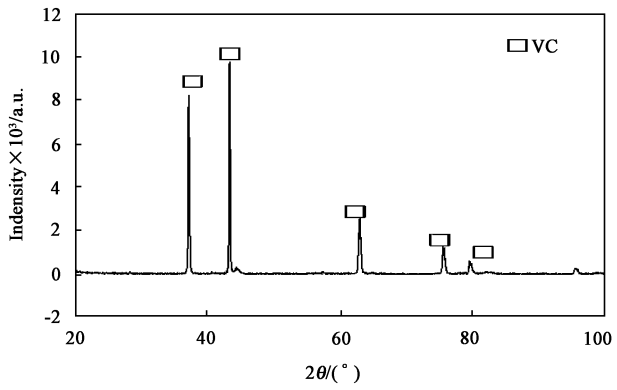


Fig. 2 XRD pattern of VC coating
图 2 VC 涂层 XRD 物相分析

2.2 磨损性能

图 3 所示为 VC 涂层磨损前后表面形貌的 SEM 照片. 磨损前 VC 涂层表面光滑平整,存在少量孔隙缺陷,其组织致密高[图 3(a)]. 磨损后 VC 涂层表面较平整,接触面损耗轻微,如图 3(b)所示,在磨损过程中,高硬度的 VC 涂层在冷作模具钢基体起着支撑作用,容易引起对摩偶件与其接触部分发生塑性变形,因而产生深浅宽窄不同的凹陷. 在沿摩擦副运动方向,VC 涂层表面存在微塑性变形磨损和局部 VC 质点剥落现象[图 3(c)],多次重复挤压后,容易在粗大 VC 晶粒相内部或接触面处产生裂纹,这

些裂纹在冲击力下逐渐向 VC 相内部发展,最终导致 VC 相破碎,产生疲劳剥落[图 3(d)]. 发生疲劳磨损后涂层的磨损发生黏着现象[图 3(e)],其磨损机制呈现黏着磨损的特征,如图 3(f)所示.

图 4 为 VC 涂层的磨痕形貌. 由于对摩钢球和涂层表面接触面积很小,在接触面上产生了较大压力,导致涂层出现裂纹,包括垂直于表面的中间裂纹和从压痕底部向表面扩散的横向裂纹[图 4(a)]. 横向裂纹相交或者扩散到表面时[图 4(b)],会导致脆性涂层产生碎片并剥落,产生的碎片在后续的磨损过程中充当磨粒的角色,VC 涂层磨损机理为脆性剥落的磨粒磨损.

2.3 摩擦系数

图 5(a)为 VC 涂层在上述磨损试验条件下摩擦系数随时间变化关系曲线. 随着时间的增加,摩擦系数基本保持平稳,说明摩擦副处于稳定工作状态. 在对摩摩擦副为钢球条件下,摩擦系数在摩擦试验初始阶段值相对较高,其值为 0.55. 在前 90 min 内,摩擦系数缓慢上升直至最大值约 0.95,随后平缓下降,最终保持在 1 个稳定数值,约为 0.82. 当完成与对偶件之间摩擦跑合期后,摩擦系数开始下降,VC 涂层磨痕表面产生明显的塑性变形,并形成划痕特征[图 5(b)],说明切削作用是其主要的摩擦机理.

由图 5(a)可见:① VC 涂层初始摩擦系数在 0.55 左右,在 2 min 后摩擦系数急剧增至 0.6 左右,然后摩擦系数随着时间增加而增大,在 90 min 时达

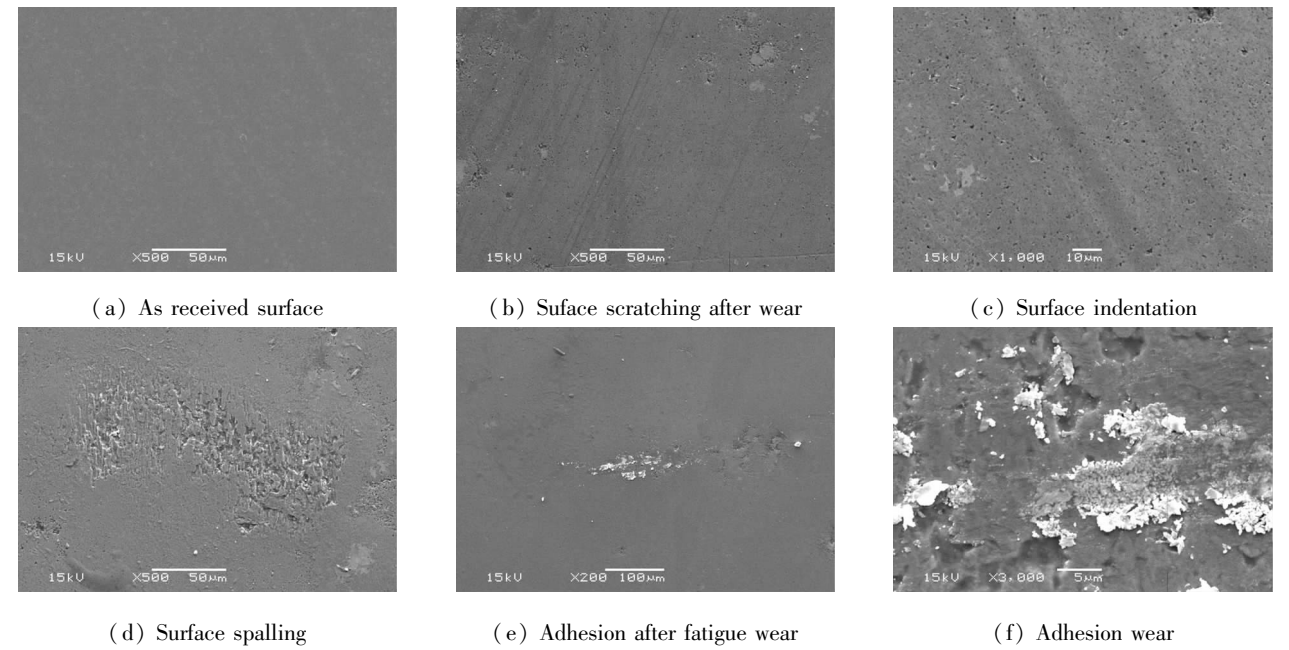


Fig. 3 Morphologies of the worn surfaces of VC coating
图 3 VC 涂层磨损后表面形貌

到最大值 0.95;② VC 涂层在摩擦磨损过程中变化较大,在 90 min 以后摩擦系数基本稳定在 0.80 ~ 0.85 之间. VC 涂层磨损表面塑性变形、疲劳微裂纹、犁沟及黏着剥落现象明显,其磨损机理主要为塑性变形、疲劳磨损和黏附磨损. 摩擦系数的高低与摩擦过程中发生的 3 种现象有关^[11-12]:① 滑动表面光滑区域的黏着;② 磨粒和硬质粗糙面对对偶面造成的犁削;③ 粗糙表面的变形. 在磨损试验过程中,

VC 涂层摩擦系数随磨损时间变化先呈剧烈上升后平缓变化,最终达到相当稳定的数值. 磨损前涂层表面粗糙度形貌如图 6(a)所示,表面出现大量的磨屑,其原因是钢球强度低于涂层强度,因此,表面微凸体对钢球切削作用是其主要的摩擦机理. 磨损后涂层表面仍较光滑,但其表面粗糙度下降,如图 6(b)所示. 同时,犁沟强度下降,涂层痕道上除了犁沟[见图7(a)]外,出现了较多的钢球磨屑,而且表

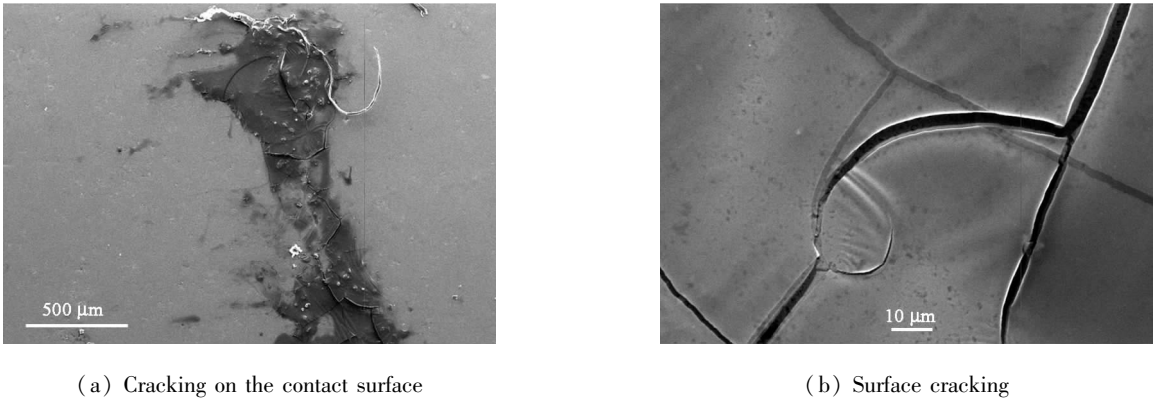


Fig. 4 Morphologies of surface cracking of VC coating after wear test

图 4 VC 涂层磨损后表面裂纹形貌

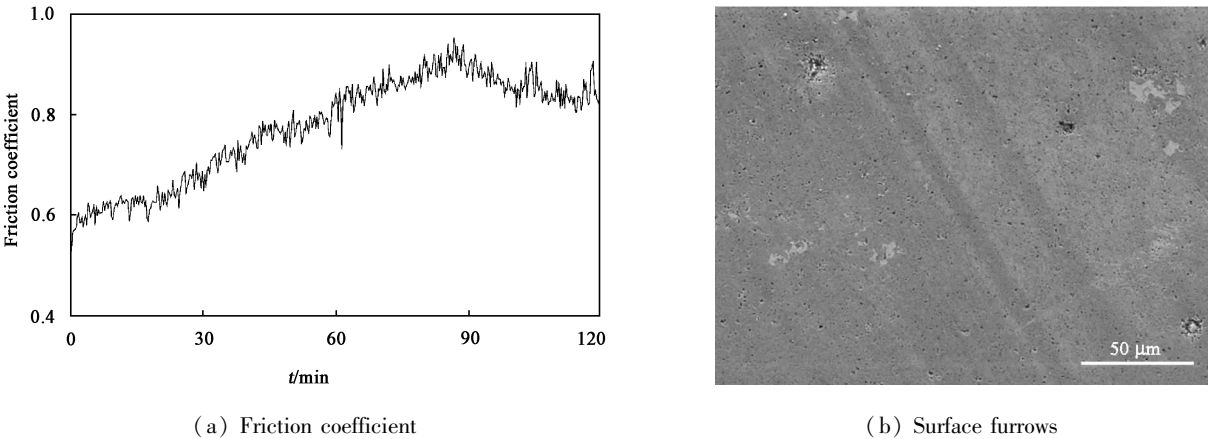


Fig. 5 Frictional trace and morphology of wear scar

图 5 磨损系数曲线与磨痕表面形貌

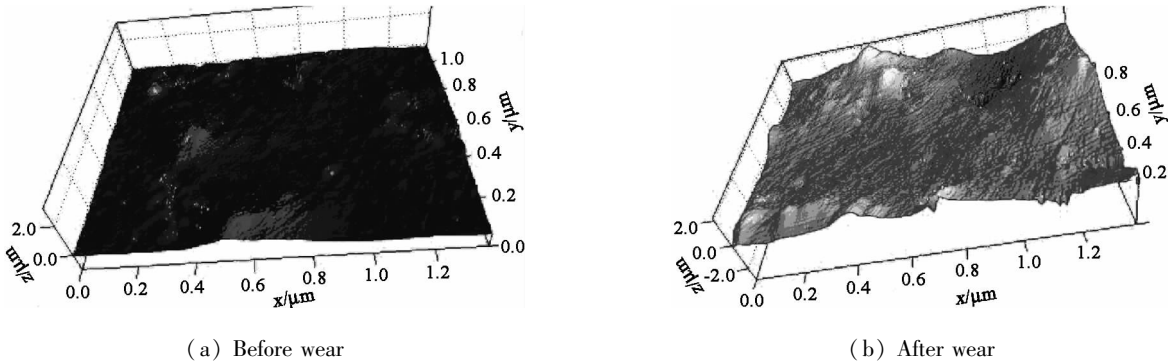
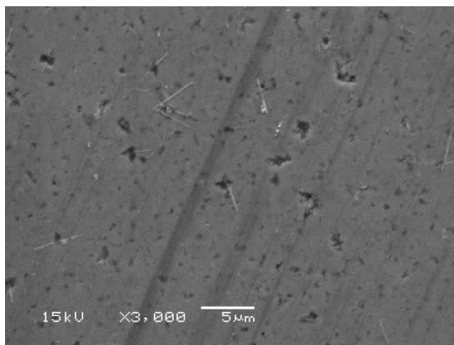
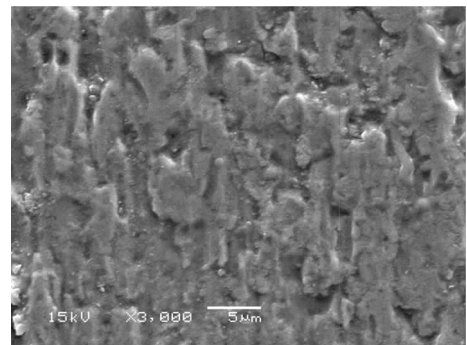


Fig. 6 Surface roughness of VC coating before and after wear test

图 6 VC 涂层磨损前后表面粗糙度



(a) Furrows



(b) Delamination

Fig. 7 Furrow and delamination on the worn surface of VC coating

图7 VC涂层磨损后犁沟与层状剥落形貌

面出现大量的层状剥落[图7(b)],说明发生了疲劳磨损,这是VC涂层磨损的1个重要机制。

3 结论

a. VC涂层主要由团聚状VC颗粒组成,其组织结构均匀,与基体之间形成完全冶金结合,提高VC涂层与基体的结合强度。

b. 涂层在滑动干摩擦条件下表现出优异的耐磨性能,其磨损机制主要为疲劳磨损和磨粒磨损。

参考文献:

[1] Wang J L, Shi W. Friction and wear behavior of magnetron – sputtered Ti/TiN coating on Cr12MoV steel [J]. Tribology, 2005, 25 (2): 126 – 130 (in Chinese) [王君丽, 施雯. Cr12MoV 钢表面磁控溅射 Ti/TiN 涂层的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (2): 126 – 130].

[2] Xie Z X, Li H J, Zhao Y M, *et al.* Study of kinetics and thermodynamics in TD process [J]. Journal of Hubei Automotive Industries Institute, 2006, 20 (2): 26 – 27 (in Chinese) [谢志雄, 李怀君, 赵玉梅, 等. TD 处理热力学和动力学探讨 [J]. 湖北汽车工业学院学报, 2006, 20 (2): 26 – 27].

[3] Tian J, Wu X Q, Xie F Q. Effects of Al diffusion coatings on friction and wear properties of titanium aluminum alloy [J]. Tribology, 2010, 30 (4): 409 – 413 (in Chinese) [田进, 吴向清, 谢发勤. 扩散铝涂层对 TiAl 合金摩擦磨损性能的影响 [J]. 摩擦学学报, 2010, 30 (4): 409 – 413].

[4] Glaser, Horst M. Thermal diffusion (TD) process technology and case studies [J]. Advances in Powder Metallurgy, 1991, 1: 155 – 166.

[5] Cheng F J, Wang Y S, Ding Y C, *et al.* Study on in situ V8C7 particle reinforced iron matrix surface composite [J]. Foundry Technology, 2005, 26 (5): 377 – 380 (in Chinese) [程凤军, 王三一, 丁义超, 等. 原位内生碳化钒颗粒增强铁基表面复合材料的制备 [J]. 铸造技术, 2005, 26 (5): 377 – 380].

[6] Xie Z X, Dong S J. The structures and performances of Cr12MoV steel by TD process [J]. The processing of 10th heat – treatment annual meeting of Hubei province, 2006; 21 – 24 (in Chinese) [谢志雄, 董仕节. Cr12MoV 钢 TD 处理的组织和性能 [J]. 湖北省第 10 届热处理年会论文集, 2006; 21 – 24].

[7] Liu X J, Wang H C, Li D W, *et al.* Thermodynamics analysis of the effect of substrate composition on its coating in TD process [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2006, 27 (4): 119 – 122 (in Chinese) [刘秀娟, 王华昌, 李伟东, 等. TD 处理中基体成分对覆层影响的热力学分析 [J]. 材料热处理学报, 2006, 27 (4): 119 – 122].

[8] Liang L K. Thermodynamic analysis of preparation of metallic vanadium (V), vanadium carbide (VC) and vanadium nitride (VN) [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1999, 20 (3): 43 – 46 (in Chinese) [梁连科. 金属钒(V)、碳化钒(VC)和氮化钒(VN)制备过程的热力学分析 [J]. 钢铁钒钛, 1999, 20 (3): 43 – 46].

[9] Sun R Y, Hao S M. Formation process of vanadium carbide coating through TD treatment [J]. Journal of Northeast University of Technology, 1991, 12 (2): 173 – 176 (in Chinese) [孙荣耀, 郝士明. TD 处理的碳化钒覆层形成过程 [J]. 东北工学院学报, 1991, 12 (2): 173 – 176].

[10] M Aghaie – Khafri, F Fazlalipour. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo – reactive diffusion technique [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69 (10): 2 465 – 2 470.

[11] Pu C H, Xu B S, Wang H D, *et al.* Wear mechanism on 3Cr13 coating under accelerated condition of dry friction [J]. Tribology, 2009, 30 (4): 368 – 373 (in Chinese) [濮春欢, 徐滨士, 王海斗, 等. 干摩擦条件下 3Cr13 涂层的加速磨损机理研究 [J]. 摩擦学学报, 2009, 30 (4): 368 – 373].

[12] Ding Z M, Wang S J, Shen C B, *et al.* Friction and wear property of the ceramic oxide film on aluminum coating on the steel [J]. Tribology, 2009, 29 (5): 447 – 451 (in Chinese) [丁志敏, 王树娟, 沈长斌, 等. 钢基铝镀层陶瓷氧化膜的摩擦磨损特性研究 [J]. 摩擦学学报, 2009, 29 (5): 447 – 451].