

不同载荷下 TD 处理制备 VC 改性层的摩擦磨损行为

Friction and Wear Behaviors of VC Modified Layer
Prepared by TD Process Under Different Loadings

孔德军¹, 付贵忠¹, 周朝政^{1,3}, 王文昌²

(1 常州大学 机械工程学院, 江苏 常州 213164;

2 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164;

3 上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

KONG De-jun¹, FU Gui-zhong¹, ZHOU Chao-zheng^{1,3}, WANG Wen-chang²

(1 College of Mechanical Engineering, Changzhou University, Changzhou

213164, China; 2 College of Petrochemical Engineering, Changzhou

University, Changzhou 213164, China; 3 School of Materials Science and

Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

摘要: 通过 TD(热扩散)处理方法在 Cr12MoV 冷作模具钢表面制备了一层 VC 改性层, 利用 SEM, EDS, XRD 和划痕法等手段对改性层组织形貌, 成分和结合强度进行了表征, 并与 GCr15 钢柱对磨进行了干摩擦滑动磨损实验, 研究其在不同载荷下摩擦性能和往复磨损特性。结果表明: 改性层是由 VC 相组成, 其界面结合方式为冶金结合, 划痕法测得改性层平均结合强度为 51.2 N; 稳态摩擦因数随着载荷的增加而增大, 合理的载荷减小摩擦因数和磨损量, 往复磨损机制主要为磨粒磨损; VC 改性层能够显著提高 Cr12MoV 钢的表面硬度和承载能力, 可以显著改善其耐磨性能, VC 改性层高硬度和结合强度是提高耐磨性的主要机制。

关键词: TD 处理; VC 改性层; 摩擦因数; 磨损形貌; 能谱分析

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2014.10.010

中图分类号: TH117.1; TG115.5⁺8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)10-0053-06

Abstract: The VC (vanadium carbide) modified layer was prepared on the cold working die steel of Cr12MoV with TD (thermal diffusion) process, the structures, morphologies, compositions and bonding strength of VC modified layer were characterized *via* SEM, EDS, XRD and ST (scratch test), respectively. The dry sliding friction test of GCr15 steel column against VC modified layer was processed, the wear performance and fretting wear behavior under the different loads were investigated. The results show that the VC modified layer is composed of VC phase, and the interface combine is a metallurgical bonding, whose average bonding strength is 51.2 N by ST. The friction coefficient at stationary stage is increased with the load, the reasonable load can reduce friction coefficient and wear mass, and the fretting wear mechanism is abrasion wear. VC modified layer obviously increases the surface hardness and bearing capacity of Cr12MoV steel, and significantly improves its wear resistance, and the high hardness and bonding strength is the main mechanism of increasing wear resistance.

Key words: TD process; VC modified layer; friction coefficient; wear morphology; energy spectrum analysis

Cr12MoV 是一种应用广泛的冷作模具钢, 具有良好的耐磨性和韧性, 但仍易因磨损而发生失效^[1]。现有的热处理工艺已经难以满足需要, 有必要通过涂层技术来提高其表面硬度、耐磨和耐蚀等性能, 已成为近年来冷作模具表面改性处理研究的热点。TD (Ther-

mal Diffusion) 处理是一种能有效地提高模具使用寿命的渗金属法^[2], 其原理是将基体中 C 原子扩散到基体表面与 TD 处理盐浴中 V 原子反应形成 VC 改性层^[3], 具有高硬度、耐磨、抗咬合、抗氧化和抗腐蚀等特性, 且不降低基体材料的韧性。由于 VC 改性层是硬

度最高的过渡金属碳化物之一^[4],为面心立方结构^[5],是目前解决冷作模具表面拉伤最有效的工艺之一,可提高模具寿命数倍至数十倍,该类工艺在日本、美国、韩国等国都已得到广泛的应用^[6]。国内外学者对 VC 改性层生长机制、组织结构、磨损及耐蚀性能等进行了大量的研究^[7-9],但对 VC 改性层在不同载荷下摩擦与磨损特性的研究鲜见报道。为了提高 Cr12MoV 钢表面硬度、抗磨损性能和使用寿命,本工作以无水硼砂、钒铁粉和钛铁粉为原料,通过 TD 处理方法制备 VC 改性层,分析了改性层显微结构特征及其磨损性能,对不同载荷下 VC 改性层的磨损机理进行了探讨,为 TD 处理在冷作模具表面改性处理中应用提供实验依据。

1 实验方法

实验材料为 Cr12MoV 钢,实验设备为 SG2-5-12 坩埚电阻炉,采用铂铑-铂热电偶加热温度为 1200℃,由 KSJ 型温度控制器控制 TD 处理温度,精度为 ±5℃。盐浴原材料由 85%(质量分数,下同)无水硼砂基盐、4%还原剂 FeSi45、9%供钒剂 FeV50 和 2%活化剂 NaF 组成,先用无水硼砂基盐启动盐炉,然后再将供钒剂 FeV50、活化剂 NaF 和还原剂 FeSi45 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 1200℃盐浴中保温 6h 后取出。在 100℃水中煮沸 6h 后,去除试样表面的基盐。再经过 180℃低温回火 2h 后,即可获得实验所需 VC 改性层。改性

层表面形貌和化学元素组成用 JSM-6360LA 型扫描电子显微镜及配制的电子能谱仪分析,并用 HXD-1000 型显微硬度仪测量改性层表面显微硬度。磨损实验在 HSR-2M 往复式摩擦磨损试验仪上进行,摩擦副 GCr15 为钢柱,载荷分别为 400,600g 和 800g,实验时间为 120min,每分钟往复 500 次,往复长度为 5mm。

2 结果分析与讨论

2.1 表面形貌与 EDS 分析

TD 处理形成的 VC 改性层的物相组成较复杂,在 770℃时,供钒剂 FeV50 中 V 原子开始与从基体中置换出来的 C 原子发生 V 的碳化反应^[10],即

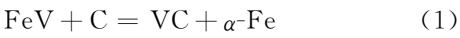


图 1 为 VC 改性层表面形貌与 EDS 分析结果。由图 1(a)可见,TD 处理后 VC 改性层表面平整,覆盖性和致密度较好,无缝隙和夹渣现象,形成了完整的表面覆盖层。表面 VC 颗粒均匀分布于改性层中,提高了改性层耐磨耐蚀性能。VC 改性层表面 EDS 分析结果如图 1(b)所示,其化学元素为 C 10.55%,V89.45%;原子分数为 C 33.34%,V 66.66%,改性层中 C 与 V 原子比例大约为 1:2。用 HXD-1000 型显微硬度仪测定其表面显微硬度为 3050-3200HV,而基体表面显微硬度仅为 500HV-550HV,形成了功能硬度梯度,有效地提高冷作模具表面抗拉伤能力,可以提高成形件的表面质量^[11]。

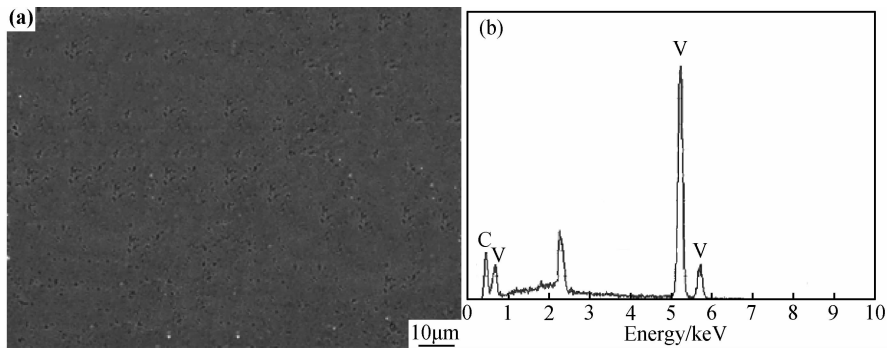


图 1 VC 改性层表面形貌(a)与 EDS 分析(b)
Fig. 1 Surface morphology (a) and EDS analysis (b) of VC modified layer

图 2 为 VC 改性层-基体 XRD 衍射图谱。由图 2 可见,基体中物相为 M(马氏体)和 α-Fe,VC 改性层的 XRD 衍射峰为 VC,不含脆性的 σ(FeV)相或 α-Fe 相。这表明改性层中 σ 相已完全分解,盐浴中 V 原子以固溶体形式存在于 α-Fe 中,具有很高的活性。在 TD 处理温度下碳化反应完全,生成单一 VC 相,改性层中无

其他杂质元素。

2.2 界面形貌与 EDS 分析

VC 改性层与基体结合界面形貌与 EDS 分析如图 3 所示。由图 3(a),可见,涂层厚度大约 5.3μm,厚度比较均匀,改性层晶粒较基体更致密,其组织为由基体向外延生长的平面晶,表明改性层-基体界面为冶金

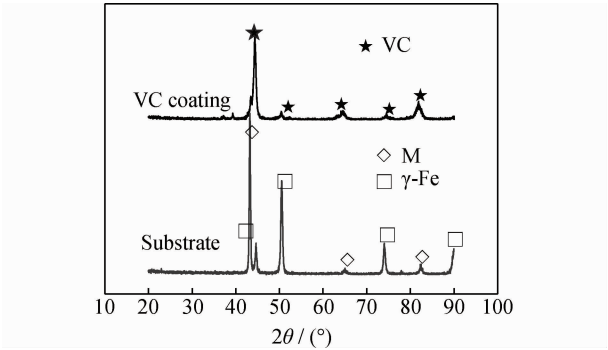


图 2 VC 改性层-基体 XRD 衍射图谱

Fig. 2 XRD diffraction of VC modified layer-substrate

结合形式。对改性层界面进行 EDS 扫描分析,观察 V

和 C 元素在改性层中分布规律,001 点化学元素为 C 11. 51%, V 88. 49%; 原子分数为 C 35. 56%, V 64. 44%, 如图 3(b)所示,与图 2(b)中能谱分析结果是一致的,化学元素为 V 和 C。002 点化学元素原子分数为 C 31. 68%, Si 0. 53%, V 10. 85%, Cr 5. 12%, Fe 51. 82%, 如图 3(c)所示,在界面处发生了部分化学原子的相互扩散,是形成冶金结合的一个重要机制。003 点化学元素原子分数为 C 31. 83%, V 14. 89%, Cr 31. 56%, Fe 31. 27%, Mo 0. 44%, 如图 3(d)所示,主要为基体的化学元素。V 和 C 元素主要存在于改性层中,而在过渡区由于金属元素的相互扩散,导致此处存在少量的 Fe、Cr 和 Si 等元素。

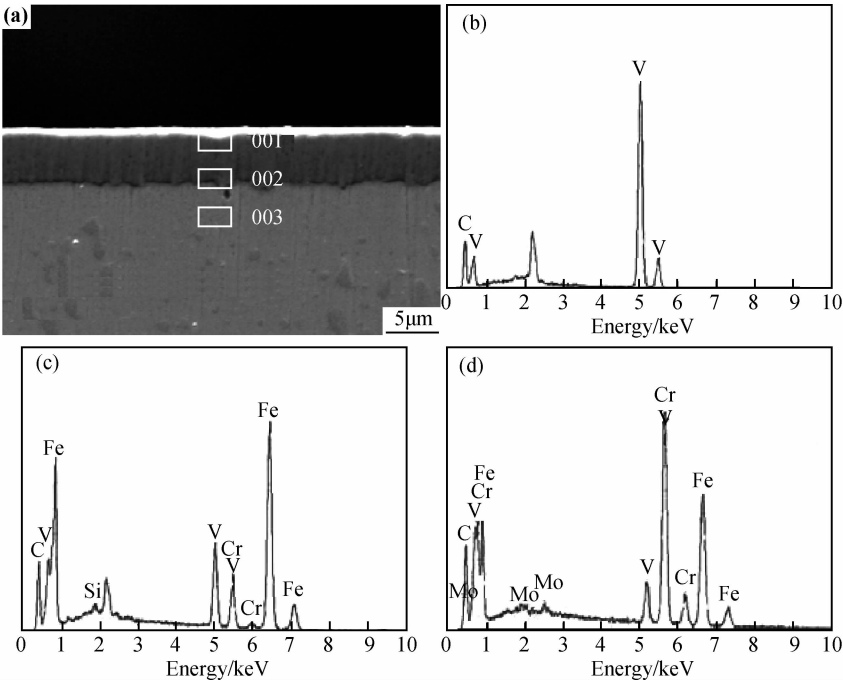


图 3 VC 改性层界面形貌与 EDS 分析

(a)界面形貌;(b)001 点 EDS 分析;(c)002 点 EDS 分析;(d)003 点 EDS 分析

Fig. 3 Interface morphology and EDS analysis of VC modified layer

(a)interface morphology;(b)EDS analysis of point 001;(c)EDS analysis of point 002;(d)EDS analysis of point 003

2.3 界面结合强度

划痕实验测量方式为声发射,测试参数:加载载荷 60N,加载速率 60N/min,划痕长度 6mm。划痕实验开始时,表面无明显的痕迹。当载荷增大到一定程度时,由于改性层与基体屈服强度不一致,导致改性层与基体向不同的方向屈服,此时摩擦力与摩擦因数有一突变,同时改性层在划穿时局部崩裂或整体剥落,划痕后表面形貌如图 4(a)所示。划痕法测得改性层 A 划痕结合强度为 52. 1N,B 划痕结合强度为 50. 3N,如图 4(b)所示。其平均结合强度为 51. 2N,其临界载荷 L_c 超过了 50N,说明改性层界面结合状态良好。同时改

性层在划痕过程中未发生脱落和开裂现象,划痕边界出现了隆起现象,这说明改性层具有良好的韧性^[13],有利于提高其抗划伤和冲击性能。

2.4 摩擦因数

图 5 为在不同载荷下改性层摩擦因数与磨损时间的变化关系。VC 改性层经历了磨合到稳定的过程,摩擦因数在磨损初期有大幅跳动,然后达到一个稳定值,摩擦因数曲线趋于一致。摩擦因数在摩擦开始阶段约为 0. 18,在经过 10min 磨损期后,摩擦因数迅速上升,然后达到稳态的状态。其原因是在磨损初期 VC 改性层材料出现了明显的剥落,随着剥落的改性

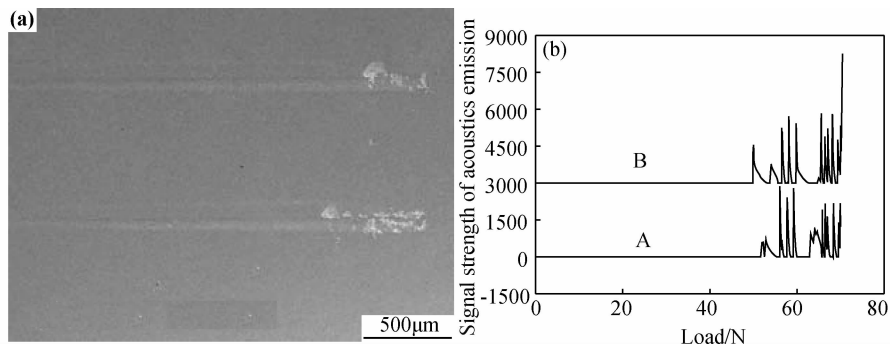


图 4 VC 改性层划痕形貌(a)与界面结合强度(b)

Fig. 4 Scratch morphology (a) and interfacial bonding strength (b) of VC modified layer

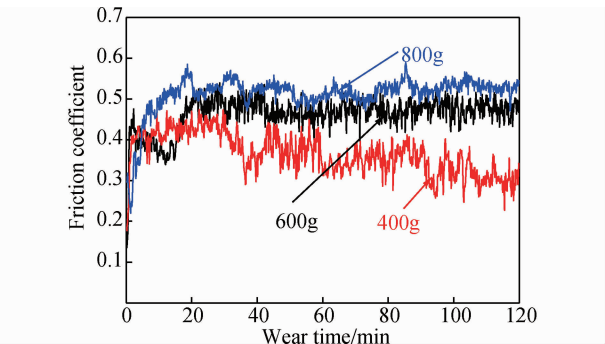


图 5 不同载荷下摩擦因数与时间关系

Fig. 5 Friction coefficient vs wear time under the different loads

层材料转移,该阶段摩擦因数变化比较大。在 400g 载荷状态下,稳态阶段的摩擦因数呈现下降的趋势,由 0.46 下降至 0.29。这表明此载荷下 VC 改性层表现

出较好的减摩性能,适用冷作拉伸模具的表面改性处理,有利于提高产品的表面质量。当载荷为 600g 时,稳态的摩擦因数有所提高,且在稳态阶段变化趋势比较稳定,摩擦因数维持 0.48 左右。这说明改性层表面粗糙度有所增大,其结果是 VC 改性层表面发生了磨损,在该阶段摩擦副之间接触性质发生变化,为磨粒磨损。当载荷继续增大到 800g 时,摩擦因数变化趋势与载荷为 600g 时一致,但是摩擦因数比载荷为 600g 时有所增加,在稳态阶段摩擦因数在 0.54 左右。摩擦因数增加的主要原因是 VC 改性层表面粗糙度进一步增大,其中表面磨损与疲劳剥落是粗糙度增加的主要原因。

2.5 磨损后表面粗糙度

图 6 为 VC 改性层磨损前后粗糙度分析结果。用轮廓仪测量磨损前后 VC 改性层表面粗糙度,放大倍

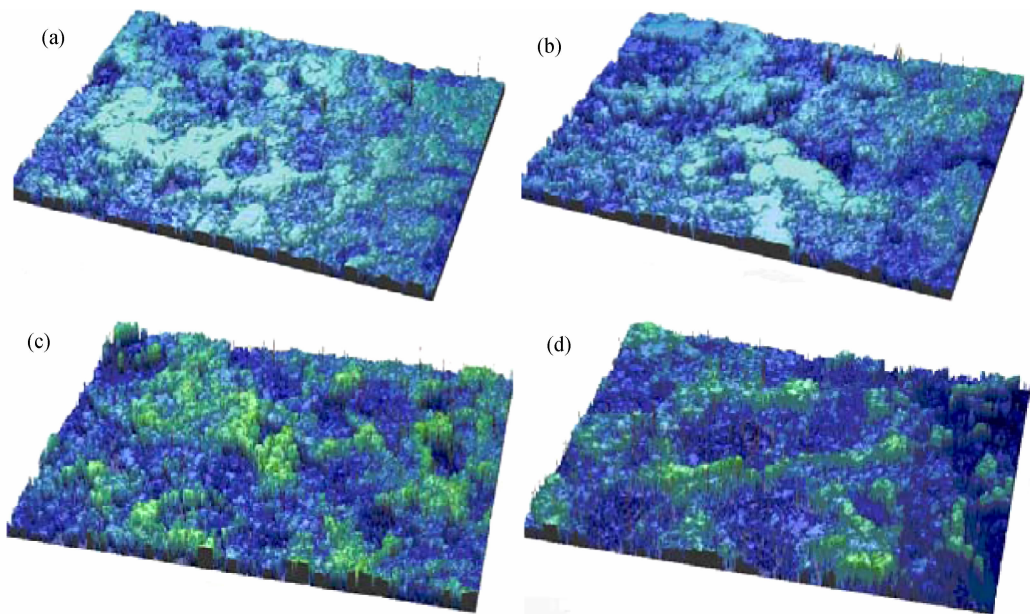


图 6 VC 改性层磨损前后粗糙度分析

(a)原始状态;(b)载荷 400g;(c)载荷 600g;(d)载荷 800g

Fig. 6 Surface roughness analysis of VC modified layer before and after wearing

(a)primitive state;(b)under the load of 400g;(c)under the load of 600g;(d)under the load of 800g

率为 51.40, 测量方式为垂直扫描干涉(VSI), 取样: 163.42nm, 排列大小: 736×480。原始状态表面粗糙度 R_a 为 1.20 μm , 表面比较平坦, 没有出现突峰或凹谷, 如图 6(a)所示。磨损后表面粗糙度随着载荷的增大而有所增加, 这与图 4 中摩擦因数的变化趋势是一致的。在载荷为 400g 时, 表面粗糙度 R_a 为 1.45 μm , 如图 6(b)所示, 在图 4 中摩擦因数也表现为最小。当载荷为 600g 时, 表面粗糙度值 R_a 为 2.41 μm , 如图 6(c)所示, 改性层表面磨损加剧。当载荷继续增加到 800g 时, 表面粗糙度值 R_a 为 2.49 μm , 如图 6(d)所示, 表面发生了剧烈的磨损。这表明磨损后表面粗糙度的增加是导致摩擦因数增大的主要原因, 采用合理的载荷有利于减小粗糙度, 达到减小摩擦因数的目的。

2.6 磨损后表面形貌与能谱分析

图 7 为 VC 改性层磨损后表面形貌。由图 7(a)可见, 在载荷为 400g 下磨损后表面未见到磨损的痕迹, 表面状态与图 1(a)是一致的。改性层表面磨损非常轻微, 磨痕端部未见明显磨屑堆积, 此时磨损量未能测出, 这说明表面几乎没有发生磨损。当载荷增加到

600g, 磨损加剧, 磨痕中心最大应力处开始出现明显的剥层损伤, 如图 7(b)所示, 在改性层表面沿着滑动磨损方向形成了凹槽, 磨损量为 0.0063g, 表面已经发生了明显的磨损。磨损后改性表面出现擦伤与表面材料脱落的现象, 在滑动方向形成划痕, 主要发生在磨粒与合金碳化物间^[13, 14]。当改性层中碳化物遇到比其硬度还要高的磨粒时, 碳化物由于硬度高而且脆性大, 裂纹就会发生在碳化物上或碳化物与基体之间, 导致材料的断裂或剥落。由于接触面很小, 微凸体顶部受到的载荷大, 经相互摩擦与咬合后发生脱落现象, 改性层出现局部剥落或 VC 相颗粒脱落。当载荷进一步增大为 800g 时, 改性层磨损明显加重, 磨损量为 0.0132g, 是载荷 600g 磨损量的 2.1 倍, 这说明 VC 改性层发生了严重的磨损。同时, 在剪切应力和高接触应力作用下, 表层 VC 发生破碎现象, 在该处形成应力集中, 产生裂纹源^[15]。磨痕中心形成疲劳剥落, 存在大量剥落坑, 如图 7(c)所示, 改性层失效形式为是疲劳剥落。磨损后表面无明显的黏着痕迹, 表明高硬度的 VC 改性层具有优良的抗滑动摩擦磨损能力。

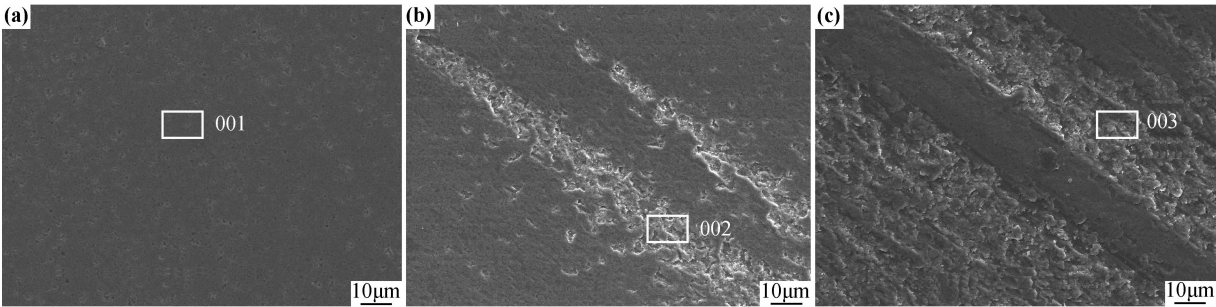


图 7 VC 改性层磨损后表面形貌 (a)载荷 400g;(b)载荷 600g;(c)载荷 800g
Fig. 7 Surface morphologies of VC modified layer after wearing
(a)under the load of 400g;(b)under the load of 600g;(c)under the load of 800g

图 8 为 VC 改性层磨损后 EDS 分析。在 400g 载荷作用下, 磨损后 VC 改性层表面化学元素为 C 和 V, 如图 8(a)所示, 其化学元素原子分数为 C 38.83%, V

61.17%。这与图 1(b)中能谱分析是一致的, 这说明图 7(a)中 VC 改性层表面基本上未发现磨损现象。在 600g 载荷作用下, 磨损后表面化学元素也是 C 和

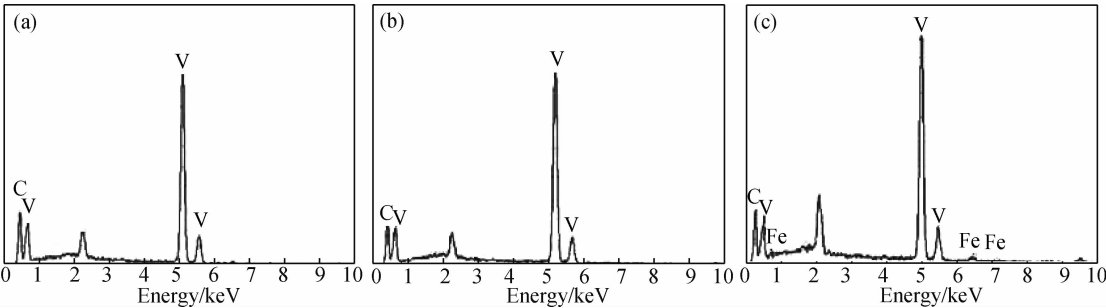


图 8 VC 改性层磨损后 EDS 分析 (a)001 点载荷 400g;(b)002 点载荷 600g;(c)003 点载荷 800g
Fig. 8 EDS analysis of VC modified layer after wearing
(a)001 under the load of 400g;(b)002 under the load of 600g;(c)003 under the load of 800g

V, 如图 8(b) 所示, 其化学元素原子分数为 C 35.13%, V 64.87%。与图 7(b) 中分析基本一致, 磨损后改性层表面没有磨穿, 仍为 VC 改性层, 这说明在此载荷下 VC 改性层表现出优良抗磨损性能。在 800g 载荷作用下, 磨损后改性层表面能谱分析如图 8(c) 所示, 其化学元素原子分数为 C 32.82%, V 65.53%, Fe 1.65%。C 和 V 含量低于改性层中 C 和 V 含量, 出现了 Fe 元素, 这表明图 7(c) 中剥落层产生在结合界面以上的改性层中。随着加载的继续, 改性层逐渐减薄, 致使改性层磨损殆尽, 因此, 其磨损机制属于磨粒磨损和疲劳磨损。

3 结论

(1) 高硬度的 VC 改性层界面形成的冶金结合方式, 有利于提高其滑动磨损耐磨性。

(2) VC 改性层稳态摩擦因数随着载荷增加明显上升, 这主要与表面的磨损状况和粗糙度有关, 合理地使用载荷可以改善摩擦副的接触, 可以有效地降低其摩擦因数。

(3) VC 磨损后表面粗糙度随着载荷的增大而增加, 表面急剧磨损是粗糙度增加的主要原因。

(4) VC 磨损主要形式为磨粒磨损和疲劳磨损, 其中磨粒磨损后表面出现划痕, 属于断裂-剥落机制; 疲劳磨损后表面存在大量剥落坑, 应力集中是其失效的主要机制。

参考文献

- [1] 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.
WANG Jun-li, SHI Wen. Friction and wear behavior of magnetron-sputtered Ti/TiN coating on Cr12MoV steel [J]. Tribology, 2005, 25(2): 126—130.
- [2] LISTER M. Vanadium carbide diffusion coatings for tool and die components [A]. Proceedings of the 23rd Conference (ASM International) [C]. Pennsylvania: Lawrence Convention Center, 2006. 162—166.
- [3] 刘秀娟, 王华昌. 不同基体材料 TD 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.
- [4] 李广泽, 乌晓燕, 陈扬辉, 等. 反应磁控溅射碳化钒薄膜的微结构与力学性能[J]. 真空科学与技术学报, 2009, 29(2): 168—172.
LI Guang-ze, WU Xiao-yan, CHEN Yang-hui, et al. Microstructures and mechanical properties of vanadium carbide films grown by reactive magnetron sputtering [J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2009, 29(2): 168—172.
- [5] 吴恩熙, 颜练武, 胡茂中. 氧化钒制取碳化钒的热力学分析[J].

硬质合金, 2004, 21(1): 1—4.

- WU En-xi, YAN Lian-wu, HU Mao-zhong. Thermodynamic analysis of using V_2O_5 as raw material to obtain VC [J]. Cemented Carbide, 2004, 21(1): 1—4.
- [6] KONG De-jun, ZHOU Chao-zheng. The surface and interface properties of VC coating prepared by TD process [J]. Journal of Advanced Manufacturing Systems, 2011, 10(1): 183—190.
- [7] 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.
- [8] YANG M B, TANG L W, YANG H, et al. Microstructure and properties of surface coating for Cr12MoV steel treated by TD salt-bath vanadizing process [J]. Key Engineering Materials, 2008, 373—374 (1): 196—199.
- [9] WANG Hong-fu, WANG Hua-chang, PAN Cheng-gang. Vanadium carbide coating growth on die steel substrate in borax salt bath [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2010, 25(4): 599—602.
- [10] 龚伟, 王一三, 王静, 等. 原位烧结合成(Ti, V)C/Fe 复合材料的组织及形成机理[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(2): 31—35.
GONG Wei, WANG Yi-san, WANG Jing, et al. Microstructure and forming mechanism of (Ti, V)C/Fe composite synthesized by in situ sintering [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2008, 29(2): 31—35.
- [11] 刘慧敏, 宋振东, 许萍, 等. TiC/7075 铝基复合材料的磨损实验研究[J]. 材料工程, 2011, (7): 66—69, 74.
LIU Hui-min, SONG Zhen-dong, XU Ping, et al. Experimental study of the wear resistance of TiC/7075 Al matrix composite [J]. Journal of Materials Engineering, 2011, (7): 66—69, 74.
- [12] CHEN F S, WANG K L. The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel [J]. Surface Coatings Technology, 1999, 115 (2—3): 239—248.
- [13] KWOK C K, THOMAS G. . Microstructural influence on abrasive wear resistance of high strength, high toughness medium carbon steels [A]. Proceedings of International Conference on Wear of Materials[C]. New York: Lawrence Berkeley Laboratory, University of California, 1983. 140—147.
- [14] 孙德明, 许崇海, 杨刘波, 等. Cr_3C_2 与(W, Ti)C 增强氧化铝陶瓷的摩擦磨损性能[J]. 材料工程, 2012, (2): 16—19.
SUN De-ming, XU Chong-hai, YANG Liu-bo, et al. Friction and wear behavior of Al_2O_3 ceramic composite materials reinforced with Cr_3C_2 and (W, Ti)C [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (2): 16—19.
- [15] AGHAIE-KHAFRI M, FAZLALIPOUR F. Vanadium carbide coatings on die steel deposited by the thermo-reactive diffusion technique [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2008, 69(10): 2465—2470.

基金项目: 江苏省科技支撑计划(工业)(BE2012066); 常州市应用基础研究计划资助项目(CJ20110019)

收稿日期: 2013-04-11; 修订日期: 2014-04-04

通讯作者: 孔德军(1966—), 男, 博士, 副教授, 主要从事模具表面 TD 改性处理方面的研究, 联系地址: 江苏省常州市常州大学机械工程学院(213164), E-mail: kong-dejun@163.com