

# 稀土添加量对 20CrMnTi 钢表面碳铌复合 渗层组织及性能的影响

郑盼<sup>1</sup>, 商剑<sup>1,2</sup>, 张越<sup>1</sup>

(1. 辽宁工业大学 材料科学与工程学院, 辽宁 锦州 121001; 2. 河南科技大学  
高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室, 河南 洛阳 471000)

**摘要:** 目的 提高 20CrMnTi 钢表面硬度及耐磨性能。方法 采用粉末包埋法在 20CrMnTi 钢表面制备了碳铌复合渗层。粉末渗铌剂组成为铌粉、氧化铜、氧化铝及氯化铵, 渗铌温度为 950 °C, 保温时间为 5 h。通过光学显微镜、扫描电子显微镜、显微硬度计、能谱仪、X 射线衍射仪及微动摩擦磨损试验机, 研究了不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量条件下, 碳铌复合渗层的硬度、厚度、组织、物相组成及摩擦系数。结果 不同 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量条件下, 复合渗层主要由 NbC 相组成, 厚度为 23~28 μm, 硬度为 2250~2950HV<sub>0.5</sub>。随着 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加量的增加, 复合渗层物相组成变化不明显, 渗层晶粒尺寸先增大后减小, 厚度逐渐下降, 硬度先上升后逐渐下降, 摩擦系数基本是先上升后下降。稀土添加量(质量分数)为 0.5% 时, 其摩擦系数较低。结论 粉末包埋复合渗铌剂中, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最佳添加量为 0.5%, 能细化渗层晶粒尺寸, 有利于提高 20CrMnTi 表面碳铌复合渗层的致密性及硬度。

**关键词:** 20CrMnTi 钢; La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 粉末包埋法; 碳铌复合渗层; 组织性能

**中图分类号:** TG156.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)07-0167-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.07.023

## Effects of Rare Earth Content on Microstructure and Properties of Composite Carbon-Niobiumizing Coatings Prepared on 20CrMnTi Steel

ZHENG Pan<sup>1</sup>, SHANG Jian<sup>1,2</sup>, ZHANG Yue<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;  
2. National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology, Henan University  
of Science and Technology, Luoyang 471000, China)

**ABSTRACT:** This work aims to improve surface hardness and wear resistance of 20CrMnTi steel. Composite carbon-niobiumizing coatings were prepared on 20CrMnTi steel surface in powder packing method. The niobiumizing agent was composed of Nb powder, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>Cl. Treating temperature was 950 °C and holding time was 5 h. Microhardness, thickness, microstructure, phase composition and friction coefficient of the carbon-niobiumizing coatings with different content of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0%, 0.5%, 1%, 2%) were characterized with OM, SEM, microhardness tester, EDS, XRD and fretting tribotester.

收稿日期: 2018-02-25; 修订日期: 2018-05-21

Received: 2018-02-25; Revised: 2018-05-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51405215); 河南科技大学高端轴承摩擦学技术与应用国家地方联合工程实验室开放项目(201711)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51405215), Project of National United Engineering Laboratory for Advanced Bearing Tribology (201711)

作者简介: 郑盼(1992—), 女, 硕士, 主要研究方向为材料表面改性。

Biography: ZHENG Pan (1992—), Female, Master, Research focus: surface modification.

通讯作者: 商剑(1985—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为材料表面改性及摩擦学。

Corresponding author: SHANG Jian (1985—), Male, Doctor, Assistant professor, Research focus: surface modification and tribology.

Main phase of the prepared coatings with different content of  $\text{La}_2\text{O}_3$  was NbC. The thickness and microhardness of carbon-niobiumizing coatings was 23~28  $\mu\text{m}$  and 2250~2950HV<sub>0.5</sub>, respectively. With the increase of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content, phase composition of the carbon-niobiumizing coating was similar, both microhardness and grain size of carbon-niobiumizing coatings first increased and then decreased, while the thickness decreased gradually. With the increase of  $\text{La}_2\text{O}_3$  content, friction coefficient of carbon-niobiumizing coatings first increased and then decreased. The friction coefficient was the lowest when the  $\text{La}_2\text{O}_3$  content was 0.5wt%. In summary, the optimum content of  $\text{La}_2\text{O}_3$  in powder-packed composite niobiumizing agent is 0.5wt%. Addition of 0.5wt% $\text{La}_2\text{O}_3$  can refine grains size of carbon-niobiumizing layer, and improve hardness and density of composite carbon-niobiumizing coatings on 20CrMnTi surface.

**KEY WORDS:** 20CrMnTi steel;  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; powder packing method; composite carbon-niobiumizing coatings; structure property

20CrMnTi 钢是典型的齿轮用钢,为满足齿轮表硬内韧的性能要求,通常采用渗碳、氮碳共渗、表面淬火等工艺对其表面进行强化<sup>[1-3]</sup>。而传统的表面强化工艺对于齿轮钢表面强化作用有限,齿轮表面硬度最高达到 1300 HV 左右。随着齿轮服役条件的改变,重载对齿轮强度、承载能力及使用寿命提出了更高的性能要求<sup>[4-5]</sup>,齿轮钢表面强化工艺有待进一步改进。盐浴渗金属是一种有效的模具钢表面强化方法,具有工艺简单、覆层与基体结合力高等优点<sup>[6]</sup>。有研究表明,碳化钨具有比其他金属碳化物更高的硬度、更高的抗氧化性和与钢相近的热膨胀系数,因此,表面渗钨强化具有较好的应用前景。目前大部分采用盐浴渗钨的方法对模具钢进行渗钨<sup>[7-12]</sup>,主要研究处理时间及温度对渗钨层厚度及硬度的影响、覆层生长动力学以及碳化钨覆层耐磨性能,而采用粉末包埋渗钨强化则研究较少。F. A. P. Fernandes 等采用熔盐热反应沉积的方法在轴承钢表面制备了碳化钨覆层,磨损及腐蚀试验表明,碳化钨覆层可以明显提高轴承钢的耐磨性及耐蚀性,具有碳化钨覆层的轴承钢磨损体积仅为未覆层轴承钢的 1/10<sup>[7]</sup>。Yan Shaojin 则主要考察了盐浴渗钨温度及保温时间对渗钨层厚度、硬度及组成的影响,结果发现渗钨温度越高、时间越长,渗钨层越厚(15  $\mu\text{m}$ ),但是其制备的渗钨层与基体有较明显的界面<sup>[8]</sup>。另有研究表明,在盐浴渗金属过程中引入稀土,可在降低处理温度、缩短工艺时长的同时改善渗层组织致密性及渗层与基体的结合能力<sup>[13]</sup>。但是只有加入适量的稀土,才能在一定程度上对渗层和基体的硬度、组织性能起到改善作用<sup>[14]</sup>。

本文采用固体粉末包埋的方法在 20CrMnTi 钢表面制备渗钨层,研究不同稀土添加量对渗层组织和性能的影响,探讨稀土对覆层组织及性能的影响机制,为齿轮表面渗钨强化的实际应用提供应用依据。

## 1 渗钨实验与表征

实验用材料为 20CrMnTi,尺寸为  $\phi 25\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 。

首先将试样表面用砂纸打磨光滑,然后用无水乙醇进行超声清洗,吹干备用。渗钨层的形成要求基体材料具有一定的含碳量,而 20CrMnTi 含碳量较低,因此采用先固体渗碳再粉末渗钨的方法。其中渗碳采用固体渗碳的方法,渗碳温度 910  $^{\circ}\text{C}$ ,保温 4 h,随炉冷却。渗钨采用粉末包埋的方法,自制渗钨剂成分如表 1 所示。按比例称取相应质量的各种粉末,混合后装入不锈钢渗罐,将渗碳后的试样埋入渗剂并用耐火水泥进行密封,干燥后放入箱式电阻炉中于 950  $^{\circ}\text{C}$  保温 5 h,渗钨结束后随罐冷却。

表 1 渗钨剂成分及作用  
Tab.1 Chemical constituent and functions of niobiumizing agent

成分	$\text{La}_2\text{O}_3$	钨粉	$\text{NH}_4\text{Cl}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
用途	催渗	钨源	活化	填充

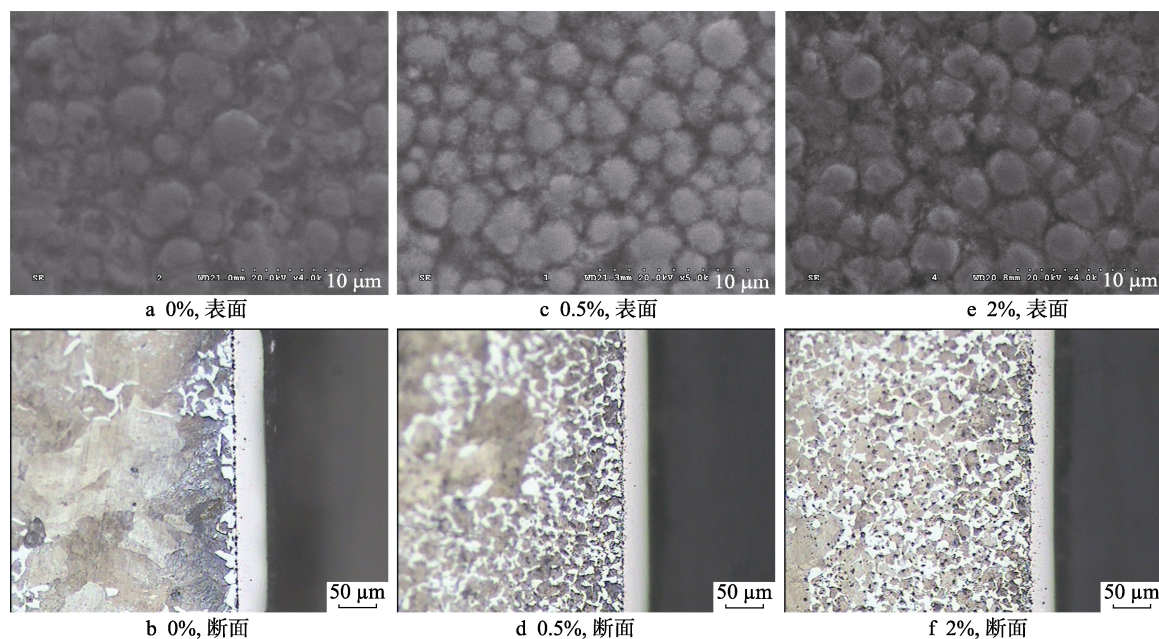
采用 Zeiss 显微镜对渗钨层断面组织形貌进行观察,采用 HX-1000 型显微硬度计对渗层进行硬度测量。利用 X 射线衍射仪对试样表面渗层进行物相分析,其中扫描角度为 20 $^{\circ}$ ~90 $^{\circ}$ ,扫描速度为 8 ( $^{\circ}$ )/min。采用扫描电镜及能谱仪对渗层与基体的界面微观形貌及成分进行表征分析。采用 UMT 摩擦磨损实验机对渗钨层的摩擦学性能进行评价。

## 2 结果和讨论

### 2.1 渗层形貌及性能

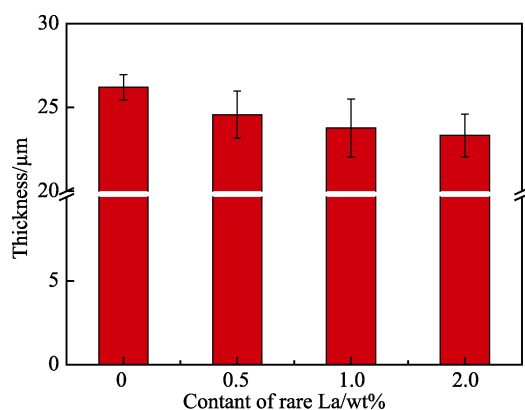
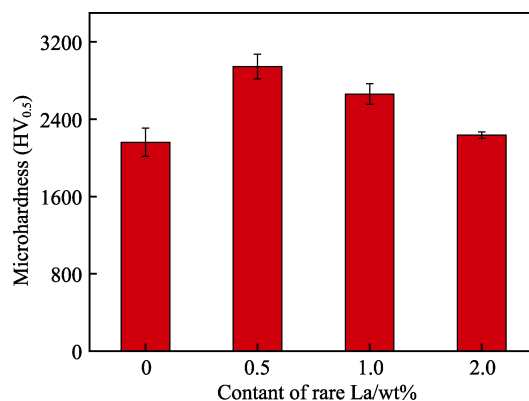
图 1a、1c、1e 为不同稀土添加量的复合渗层表面微观形貌,可以看出无稀土渗层的颗粒尺寸较大,部分颗粒脱落,致密程度较低,甚至出现黑色孔洞,晶粒之间有明显的界限。加入稀土后,渗层颗粒形貌较规整,颗粒尺寸相对较小,渗层致密。这说明稀土对渗层颗粒具有细化作用,但是存在一个最佳值。

从图 1b、1d、1f 中不同稀土添加量复合渗层的

图 1 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层表面及断面形貌Fig.1 Surface and fracture morphology of niobiumizing coatings with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content

断面组织可以看出, 实验中未对 20CrMnTi 钢进行淬火及回火处理, 所以基体组织为珠光体+铁素体, 白亮的渗层均匀连续覆盖于基体表面。渗层的厚度为 23~28  $\mu\text{m}$ 。随着稀土添加量的增加, 白亮的渗层厚度逐渐下降, 如图 2 所示。稀土加入量以 0.5% (质量分数, 后同) 为好。当稀土的加入量增加到 2% 时, 并未使渗层的厚度增加, 反而减小了渗层厚度。

图 3 为不同稀土添加量条件下 20CrMnTi 表面渗铌层硬度, 可以看到渗铌层硬度随着稀土添加量的增加先上升再下降, 在稀土添加量为 0.5% 时达到最大值 2945  $\text{HV}_{0.05}$ 。稀土的添加提高了渗层的显微硬度。稀土添加量较大时, 渗层显微硬度与未加稀土时相比无明显提高。这主要是因为其渗铌层具有相近的晶粒尺寸及致密性, 同时其粗糙程度相近, 如图 3a、3c 所示, 表层具有的承载能力及抵抗变形能力相近。

图 2 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层厚度Fig.2 Thickness of niobiumizing coatings with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content图 3 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层硬度Fig.3 Microhardness of niobiumizing coatings with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content

## 2.2 渗层成分

对稀土添加量为 0%、0.5%、2% 的渗层的断面形貌进行进一步分析发现: 不同稀土添加量条件下, 渗层和 20CrMnTi 基体的结合界面存在很大差别。未加稀土的渗层和基体之间存在明显的空隙。添加稀土后, Nb 元素在渗层与基体之间呈直线下降, 渗层中 Nb 元素分布均匀。渗层与基体界面空隙较大, 氧化铝抛光粉在断面试样制备过程中夹留于界面, 如图 4a 所示。添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  后, 渗层和基体之间不存在明显的界限, 空隙较小, 渗层与基体结合较好, 渗层 Nb 元素在渗层与基体之间呈阶梯状下降, 如图 4b 所示。添加  $\text{La}_2\text{O}_3$  渗层中的氧含量明显多于未添加稀土渗层中的氧含量。 $\text{La}_2\text{O}_3$  均匀分布于渗层中, 一方面可以净化基体表面, 促进渗层在基体表面的形成和生长, 改善渗层和基体之间的结合能力; 另一方面可以作为碳氮化合物形核点, 减小晶粒尺寸, 改善渗层组织的致密性。

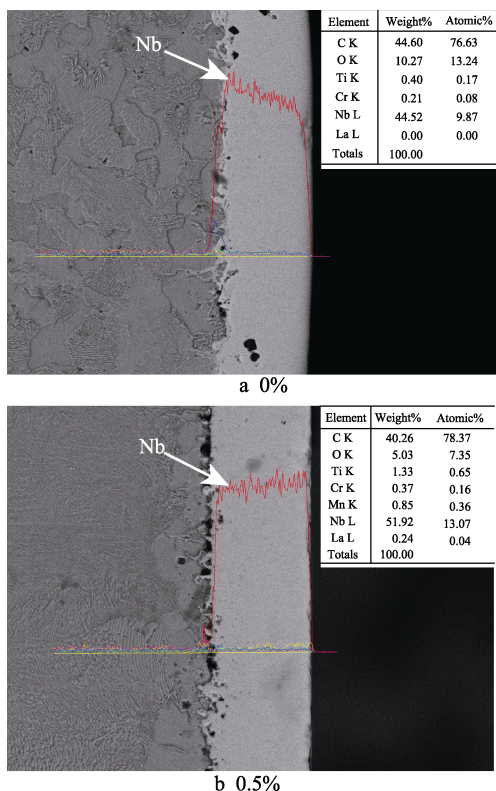


图4 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层与基体界面形貌  
Fig.4 Morphology between niobiumizing layer with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content and substrate

20CrMnTi 钢表面碳铌复合渗层的物相分析如图 5 所示, 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量条件下, 渗层均主要由 NbC 组成, 但并不排除  $\text{Nb}_2\text{C}$  相的存在, 几种渗层物相组成无明显变化。随着稀土添加量的增加, 谱图中出现较多的杂峰; 当稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量为 0.5% 时, 衍射杂峰较少。一方面可能是此时形成的渗铌层较厚, 射线未能穿透渗层而衍射基体; 另一方面可能是此添加量稀土的净化效果较好。对谱图中碳化铌三强峰的半高宽进行进一步分析发现, 渗层中的颗粒尺寸随稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量的增加呈现先增大后减小的趋势。当稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量在 0.5% 时, 渗层晶粒尺寸最小, 如图 6 所示。

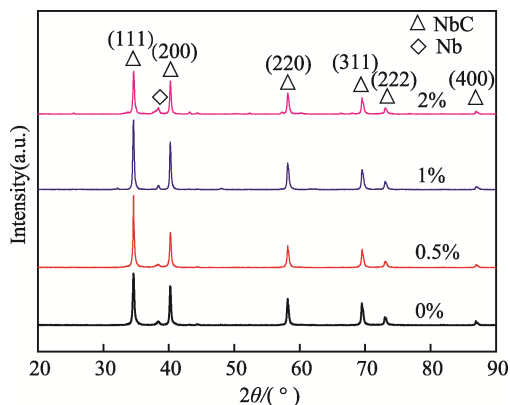


图5 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层物相  
Fig.5 Phase composition of niobiumizing coatings with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content

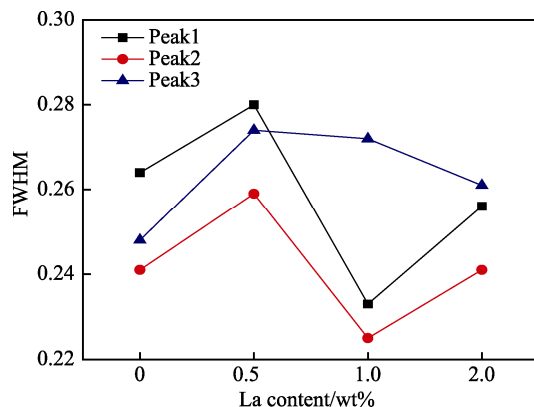


图6 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗铌层三强峰半高宽  
Fig.6 FWHM of niobium carbide peaks in XRD spectra with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content

## 2.3 渗层摩擦系数

渗铌层在不同载荷条件下的摩擦系数随时间的变化曲线如图 7 所示。在不同载荷 (10、20 N) 条件下, 摩擦系数随着时间的增加迅速增大并逐渐达到稳定状态。值得注意的是, 实验中添加稀土的渗层摩擦系数均大于未添加的稀土渗层, 而稀土添加量为 0.5% 渗层的摩擦系数稳定且低于其他添加量下的摩擦系数。一方面, 稀土添加量为 0.5% 的渗层比较光滑平整; 另一方面, 稀土添加量为 0.5% 的渗层致密

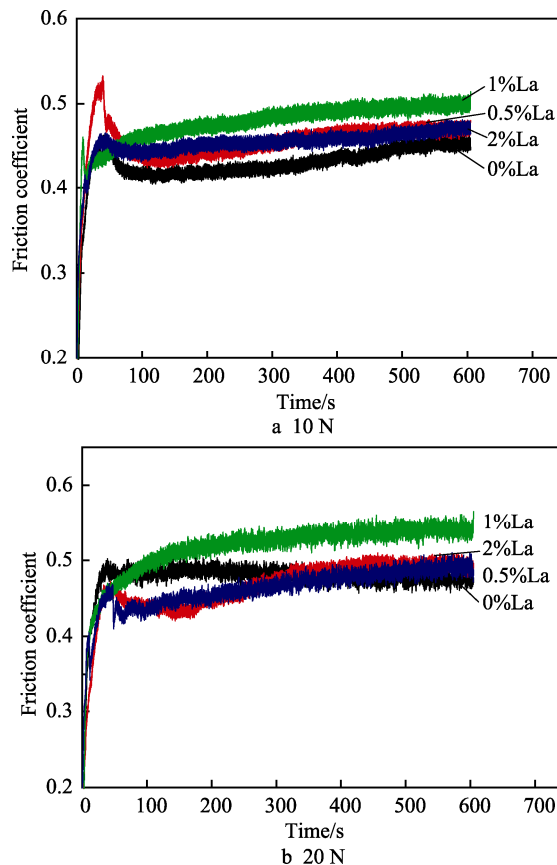


图7 不同  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量渗层摩擦系数随时间的变化曲线  
Fig.7 Variation of friction coefficient of coatings with different  $\text{La}_2\text{O}_3$  content over time



性较高,增加了渗层的承载能力。此外,渗层中残余应力的形式及大小也可能影响其摩擦系数的变化,具体机制有待进一步深入研究。

## 2.4 机制探讨

对比不同稀土添加量的渗层晶粒尺寸、硬度、组织及物相组成,可以得出,稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  最佳添加量为 0.5%。在  $\text{Nb-NH}_4\text{Cl-La}_2\text{O}_3$  粉末共渗体系中, Nb 粉末颗粒首先与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应生成活性  $[\text{Nb}]$  原子,  $[\text{Nb}]$  原子在化学位梯度的作用下向基体钢表面扩散并与钢表面碳原子反应生成碳氮界面层。稀土特殊的电子结构使其具有较强的吸附能力。渗剂中随着稀土添加量的增加,吸附氮原子的数量逐渐增加,当稀土 La 添加量达到 2% 时,稀土原子周围吸附大量氮原子,若要进行扩散必须通过周围氮原子堆积层才能到达渗层生长前端,这样就使氮原子扩散到工件表面与基体中的碳结合的阻力加大,较多稀土添加量反而降低了其活性作用,渗层厚度变化不明显。

实验分析表明,渗层中主要含有 NbC,同时可能含有  $\text{Nb}_2\text{C}$  相,虽然 XRD 结果中未出现明显衍射峰。不同的稀土添加量使渗层中 NbC 和  $\text{Nb}_2\text{C}$  相的相对含量有所差别,稀土添加量较高时,渗层中  $\text{Nb}_2\text{C}$  相的含量相对较高,而  $\text{Nb}_2\text{C}$  的硬度低于 NbC 的硬度;同时由于随着稀土添加量的增加,渗层晶粒尺寸增大;因此渗层的硬度随着稀土添加量的增加而逐渐减小。实验中添加稀土元素渗氮层的摩擦系数均高于未添加稀土元素的渗氮层,添加 0.5% 稀土渗氮层的摩擦系数最低。可认为添加 0.5% 稀土的渗氮层具有较光滑的表面平整度、较高的致密性及硬度,从而使其具有较高的承载能力。此外残余应力及物相组成也是造成摩擦系数变化的主要原因,其中的具体机制有待进一步研究。

## 3 结论

1) 20CrMnTi 钢表面碳氮复合渗层主要由 NbC 相组成。

2) 随着稀土添加量的增加,渗层硬度先增加后下降,在稀土添加量为 0.5% 时,硬度值最高。

3) 随着稀土添加量的增加,渗层晶粒尺寸先减小后增加,在稀土添加量为 0.5% 时,晶粒尺寸最小。

4) 实验中的最佳渗层制备工艺为稀土  $\text{La}_2\text{O}_3$  添加量 0.5%。稀土的加入提高了渗层组织致密度,改善了渗层和基体之间的结合能力。

### 参考文献:

[1] 邹家生,许峰,卢龙. 齿轮表面改性技术研究现状[J].

江苏科技大学学报(自然科学版), 2009, 23(2): 113-116.

ZOU Jia-sheng, XU Feng, LU Long. The Status of Gear Surface Modification Technology[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2009, 23(2): 113-116.

[2] 田亚媛,瞿皎,秦亮,等. 齿轮表面强化技术研究现状[J]. 热加工工艺, 2011, 40(24): 211-215.

TIAN Ya-yuan, QU Jiao, QIN Liang, et al. Research Status on Gear Surface Strengthening Technology[J]. Hot Working Technology, 2011, 40(24): 211-215.

[3] 安峻岐,刘新继,何鹏. 渗碳与碳氮共渗催渗技术的发展与现状[J]. 金属热处理, 2007, 32(5): 78-82.

AN Jun-qi, LIU Xin-ji, HE Peng. Development and Status of Accelerating Carburizing and Carbonitriding Technology[J]. Heat Treatment of Metals, 2007, 32(5): 78-82.

[4] 陈勇,臧立彬,巨东英,等. 高强度汽车齿轮表面强化技术的研究现状和发展趋势[J]. 中国表面工程, 2017, 30(1): 1-15.

CHEN Yong, ZANG Li-bin, JU Dong-ying, et al. Research Status and Development Trend on Strengthening Technology of High Strength Automobile Gear Surface[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(1): 1-15.

[5] 陈勇. 高强度汽车齿轮材料技术的现状及发展[J]. 材料科学与工程学报, 2000, 18(S1): 95-98.

CHEN Yong. Current Situation and Development of High Strength Automotive Gear Material Technology[J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(S1): 95-98.

[6] 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.

[7] FERNANDES F A, GALLEGO J, PICON C A, et al. Wear and Corrosion of Niobium Carbide Coated AISI 52100 Bearing Steel[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 279(6): 112-117.

[8] YAN Shao-jin, WANG Hong-fu, SUN Qi-kun, et al. Growth Characteristics and Kinetics of Niobium Carbide Coating Obtained on AISI 52100 by Thermal-reactive Diffusion Technique[J]. Journal of Wuhan University of Technology—Materials Science Edition, 2014, 29(4): 808-812.

[9] 孙启坤,王华昌,王华君. TD 法盐浴渗氮工艺及覆层性能研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(4): 181-184.

SUN Qi-kun, WANG Hua-chang, WANG Hua-jun. Research on Niobium Carbide Coating Process by TD Technique in Salt Bath and Properties of Coating[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(4): 181-184.

[10] SEN U. Wear Properties of Niobium Carbide Coatings Performed by Pack Method on AISI 1040 Steel[J]. Thin

- Solid Films, 2005, 483(1): 152-157.
- [11] 张思思, 从善海, 赵婷婷, 等. 40CrNiMo 钢碳-铌复合渗强化及应用研究[J]. 金属热处理, 2012, 37(3): 99-102.  
ZHANG Si-si, CONG Shan-hai, ZHAO Ting-ting, et al. Strengthening and Application Research of Carbon-Niobiumizing of 40CrNiMo Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2012, 37(3): 99-102.
- [12] 从善海. 碳-铌复合渗 20CrNiMo 钢的耐磨性能研究[J]. 金属热处理, 2009, 34(10): 61-64.  
CONG Shan-hai. Wear Resistance of Carburized and Subsequently Niobiumized 20CrNiMo Steel[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(10): 61-64.
- [13] 周超梅, 解生泽, 杜弘. 硼砂盐浴渗铌工艺及渗层性能的研究[J]. 热加工工艺, 2008, 37(4): 84-85.  
ZHOU Chao-mei, XIE Sheng-ze, DU Hong. Study on Permeating Nb Technology of Borax Salt-bathing and Property of Permeating Layer[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(4): 84-85.
- [14] LIU X J, WANG H C, LI Y Y. Effects of Rare Earths in Borax Salt Bath Immersion Vanadium Carbide Coating Process on Steel Substrate[J]. Surface Coatings and Technology, 2008, 202(19): 4788-4792.