

碳热还原法制备氮化钒铁合金的性能表征研究

罗晶

(吉林师范大学分院, 吉林 四平 136000)

摘要: 采用试验测试的手段对碳热还原法制备氮化钒铁合金的性能进行表征, 分析氮化温度等参数对 N/V 比例和产品氮化率的影响。研究结果表明: 随配碳系数增大, N/V 先增大后降低; 随碳化温度上升, N/V 不断增大; 随氮化温度上升, N/V 先增大后下降。当氮化温度增加后, 氮化率为先上升后下降, 最优氮化温度为 1450℃; 当氮化时间增加, 氮化率逐渐上升并到达稳定, 最优氮化时间为 15 h。氮化钒铁的物相类型包括 Fe 相、NV 相与少量的 OV 相。Fe 在氮化钒铁内形成了不均匀分布的形态, 大部分存在于氮化钒组织相内。

关键词: 氮化钒铁; 铁元素; 氮钒比; 性能表征

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.06.028

中图分类号: TD989 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 06-0132-04

氮元素在含氮微合金钢中起到强化钒的析出, 改变钒的相间分布, 提高钢的强度, 韧性和耐磨性的作用。目前, 钢中渗氮的方法主要有添加氮化钒, 富氮锰铁, 氮化钒铁^[1-4]。氮化钒铁是一种新型的合成原料, 但碳热还原法制备氮化钒铁的报道却很少^[5-9]。因此, 本试验对铁在氮化钒铁中的赋存状态进行了系统的研究。对配碳系数和反应温度对氮化钒铁 N/V 影响进行了系统研究。

朱立杰等^[10]采用元素测试方法分析了氮化钒生产阶段形成的氮化钒粉料成分, 并设计了进行 V₂O₃ 脱碳和铁粉合金化的方法来制备氮化钒铁的工艺路线。吴跃东等^[11]设计得到了一种采用高温碳热还原法来完成氮化反应并制备氮化钒铁合金的技术, 测试了不同参数条件下获得的氮化钒铁质量, 制得了具备低氧高氮、低碳并具备高密度的试样, 有效满足了合金化的要求。汪超等^[12]通过试验测试发现在钢中加入少量氮化钒铁就可以显著提高其力学强度与韧性, 同时对这一领域的未来发展趋势进行了分析。王宏等^[8]对固体火焰开展了深入研究并对燃烧合成工艺进行了优化, 同

时描述了固体火焰的各项特征, 分析了氮化钒铁的冶金特征及其燃烧合成过程。张玉平等^[9]将氮化钒铁加入酸或碱溶液中待其溶解后再利用电感耦合等离子体发射光谱测试了氮化钒铁中含有的锰、硅、磷比例。本文主要研究了氮化钒铁中的铁赋存状态, 同时分析了反应温度与配碳系数对氮化钒铁中的 N/V 比例和产品氮化率的影响。

1 试验

本试验的原材料包括 V₂O₃、铁粉、碳粉、粘结剂等。碳化时间与氮化时间都设定在 3 h, 同时控制氮气流量等于 300 m³/h。设定配碳系数依次为 0.27、0.29、0.31、0.34。分别在 1350℃、1400℃、1450℃、1500℃ 下对试样进行碳化反应, 之后采用同样温度进行氮化处理。本试验全面分析了碳化温度、配碳系数、氮化温度对氮化钒铁 N/V 产生的影响。

具体试验过程为先称量一定量的 V₂O₃ 干凝胶并将其放入长方体的燃缸内, 形成均匀分散状态, 之后再把试样装入真空管式电阻炉内, 试验前需

收稿日期: 2018-07-18; 改回日期: 2019-04-26

基金项目: 全国基础教育校本科研项目 (GTCG2014-FHB110083-043400-010) 资助

作者简介: 罗晶 (1975-), 女, 副教授, 主要研究方向为化学设计。

先在真空管式电阻炉内通入 NH_3 共 10 min，充分去除反应器内的氧气，避免氮化钒发生氧化，在试验过程中始终通入反应气，并以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将试样升温到设定的温度，经过一段时间还原处理后在保持反应气通入的状态使温度下降到室温状态，同时计算了氮化率。

采用研磨方法得到粒径为 0.074 mm 的氮化钒铁粉末试样。之后表征了氮化钒铁的元素组成。采用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪测试了上述氮化钒铁粉末的物相结构。采用日立公司 JSM-6700F 扫描电镜观察了氮化钒铁的微观形貌，通过分析各元素背散射测试结果可以得到不同元素在试样中的分布情况。采用上述测试方法对氮化钒铁中的铁元素赋存状态进行了全面分析。

2 结果与讨论

2.1 氮钒比影响分析

2.1.1 配碳系数对氮钒比影响

设定碳化反应温度等于 1450°C ，总共反应 3 h，同时在 1400°C 下进行 3 h 的氮化反应，进行以上反应过程中将氮气流量控制在 $300\text{ m}^3/\text{h}$ 。分析了不同配碳系数下得到的 N/V 数据，见表 1。

表 1 N/V 与配碳系数的关系

Table 1 Relationship between N/V and coordination coefficient

配碳系数	0.26	0.28	0.30	0.32	0.34
N/V	0.126	0.163	0.196	0.156	0.082

通过分析表 1 可以发现，当配碳系数增大后，N/V 出现了先增大后降低的现象。在碳化反应过程中，生成了 VC 与少量 VO。在之后的氮化反应过程中生成了 VN，并引起氮钒比的上升。当配碳系数超过临界值后，有一部分氮化钒将发生碳化形成 VC，使氮钒比不断降低。

2.1.2 碳化温度对氮钒比影响

将氮化反应温度设定在 1400°C ，总共反应 3 h，控制碳化反应的时间等于 3 h，并将配碳系数设定在 0.29，保持氮气流量等于 $300\text{ m}^3/\text{h}$ 。探讨了不同碳化温度下得到的 N/V，见表 2。

表 2 N/V 与碳化温度的关系

Table 2 Relationship between N/V and carbonization temperature

碳化温度 $^\circ\text{C}$	1300	1350	1400	1450	1500
N/V	0.116	0.143	0.176	0.206	0.218

根据表 2 可知，当碳化温度上升后，测试得到的氮钒比也不断增大。因为碳化反应属于吸热反应，当温度升高后有助于碳化反应的进行，并有效改善氮化过程的固氮效果，获得更高的氮钒比。

2.1.3 氮化温度对氮钒比影响

将碳化温度设定在 1450°C ，总共反应 3 h，控制氮化时间为 3 h，并固定配碳系数等于 0.29，将氮气流量设定在 $300\text{ m}^3/\text{h}$ 。分析了不同氮化温度对 N/V 产生的影响，见表 3。

表 3 N/V 与氮化温度的关系

Table 3 Relationship between N/V and nitriding temperature

碳化温度 $^\circ\text{C}$	1300	1350	1400	1450	1500
N/V	0.132	0.172	0.216	0.185	0.128

根据表 3 可知，在其他各项反应条件恒定的情况下，随着氮化反应温度的上升，氮钒比发生了先增大后下降的现象。当温度升高后可以获得更快的化学反应速率，但考虑到氮化反应属于一个放热反应类型，随着温度的不断升高，将引起氮化反应发生逆向过程，使氮化钒发生碳化变为碳化钒，从而降低了氮钒比。

2.2 产品氮化率分析

2.2.1 氮化温度对产品氮化率影响

表 4 产品氮化率与氮化温度的关系

Table 4 Relationship between nitriding rate and nitriding temperature

碳化温度 $^\circ\text{C}$	1300	1350	1400	1450	1500
氮化率 /%	5.26	21.28	59.63	74.64	72.82

表 4 给出了产品氮化率与氮化温度的关系。根据表 4 可知：当氮化温度增加后，曲线表现为先上升后下降的变化趋势。其中，处于上升变化阶段时，产品氮化率快速增大；当温度达到 1450°C 时形成了一段较为平缓的曲线，此时达到 75.6% 的最大氮化率，接着开始逐渐下降。试样的氮化率曲线发生先上升到一个平稳阶段再逐渐

下降的过程是由于当温度升高到 1300°C 时 NH_3 发生了分解的现象, 生成了 N_2 与 H_2 , 通过 H_2 还原 V_2O_5 干凝胶可以生成还原产物 V_2O_3 , 这也是制备氮化钒的最初反应, 在该温度下 NH_3 和 V_2O_3 几乎不进行反应, 通过测试发现这时主要以 V_2O_3 为主, 只含有很低比例的氮化钒, NH_3 将与 V_2O_3 之间发生氮化还原反应并得到 VN 产物, 这一阶段属于氮化钒的第二步反应过程, 生成更多的氮化钒, 并使氮化率不断升高; 当温度超过 1450°C 后, 因为反应气的通入量保持恒定, 当氮化温度增加后, 将引起反应气的快速分解, 从而降低了氮化还原反应得到的反应物浓度, 产品氮化率显著减小。根据以上分析结果, 将 1450°C 设定为最优氮化温度。

2.2.2 氮化时间对产品氮化率影响

表 5 产品氮化率与氮化时间的关系

Table 5 Relationship between nitriding rate and nitriding time

氮化温度 $^{\circ}\text{C}$	2	6	10	15	20
氮化率 / %	72.26	80.64	88.93	92.85	92.03

表 5 给出了产品氮化率与氮化时间的关系。根据表 5 可知, 当氮化时间增加后, 会引起氮化率数值的逐渐上升并到达一个稳定的状态。可以看到当时间介于 $2 \sim 10 \text{ h}$ 范围内时, 得到了一条具有较大斜率的近似直线, 此时氮化率呈现快速上升的趋势; 随着时间增加超过 8 h 后, 曲线的斜率开始降低, 同时氮化率的增大速度开始变慢, 在 $10 \sim 15 \text{ h}$ 之间只增大了 4% , 根据以上分析可知为了获得更高纯度的氮化钒将使制备工艺条件变得更加复杂。这是由于, 氮化钒的制备过程是通过气体和固体的反应来实现的, 随着化学反应的不断进行, 固体干凝胶按照从外往内的顺序逐渐变为 VN , 对气体的扩散过程造成明显的阻碍, 随着氮化率的不断提高, 可以得到更高纯度的产物, 使氮化还原反应过程难以向右进行。为了得到纯度较高的氮化钒产品, 经综合考虑后把氮化时间设定在 15 h 。

2.3 铁元素在氮化钒铁中的赋存状态

2.3.1 XRD 分析

利用 D/Max-RC 型 X 射线衍射仪测试了氮化

钒铁的物相结构, 并根据图 1 的 XRD 谱图研究了氮化钒铁中的铁元素富存情况。可以发现, 氮化钒铁的物相类型包括 Fe 相、 NV 相与少量的 OV 相。大部分铁元素都是以单质 Fe 的形式存在。

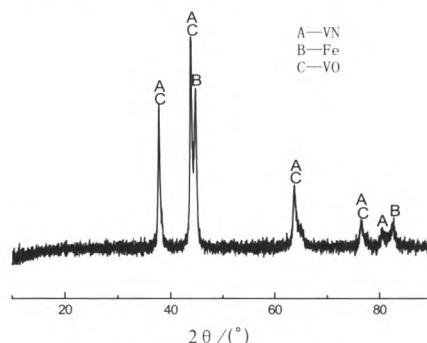


图 1 氮化钒铁的 XRD 图谱

Fig.1 XRD Pattern of ferro vanadium nitride material

2.3.2 SEM 结果

在 JSM-6700F 扫描电镜下观察了各试样的微观形貌并对试样进行了元素分析得到图 2 的结果。

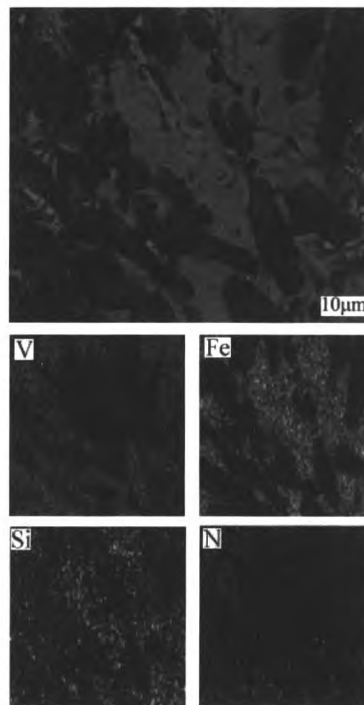


图 2 氮化钒铁的 SEM 照片

Fig.2 SEM photograph of ferro vanadium nitride material

其中, 图 2 显示了氮化钒铁的存在形式主要是黑色棒状组织与灰色团聚物形态, 并且棒状物对团聚物形成了包围状。根据元素背散射数据可知, 在棒状区域以 V , N 元素为主并, 这一区域

以NV相为主,并存在少量VO相。在团聚区中存在Fe元素与部分Si元素。根据以上测试结果可以发现,Fe在氮化钒铁内形成了不均匀分布的形态,大部分存在于氮化钒组织相内。

2.3.3 化学分析结果

表6 氮化钒铁粉料的元素组成/%

Table 6 Powder ingredient of ferro vanadium nitride material

N	V	Fe	Si
11.28	48.18	39.26	1.28

表6给出了对氮化钒铁进行元分析所得的结果。可以发现,Fe含量达到了40%,试样表面的Fe含量等于5.18%。Fe在氮化钒铁表面的含量很低,主要存在于氮化钒基体中。

3 结 论

(1) 当配碳系数增大后,N/V出现了先增大后降低的现象。当碳化温度上升后,氮钒比也不断增大。随着氮化反应温度的上升,氮钒比发生了先增大后下降的现象。

(2) 当氮化温度增加后,氮化率表现为先上升后下降的变化趋势,将1450℃设定为最优氮化温度。当氮化时间增加后,会引起氮化率数值的逐渐上升并到达一个稳定的状态,经综合考虑后把氮化时间设定在15h。

(3) 氮化钒铁的物相类型包括Fe相、NV相与少量的OV相。Fe在氮化钒铁内形成了不均匀分布

的形态,大部分存在于氮化钒组织相内。Fe在氮化钒铁表面的含量很低,主要存在于氮化钒基体中。

参考文献:

- [1] 王功厚,陈延民,朱元凯. 碳化钒、碳氮化钒生产工艺条件的实验室研究[J]. 钢铁钒钛, 1988(2):19-21.
- [2] 刘建荣. 氮化钒和氮化钒铁的试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2000.
- [3] 黄中省,陈为亮,伍贺东,等. 氮化钒的研究进展[J]. 铁合金, 2008, 39(3): 20.
- [4] 孙国会,梁连科. 国内外氮化钒铁及氮化钒制备情况简介[J]. 铁合金, 2000(1):44-46.
- [5] 陈俊红,孙加林,洪彦若,等. 铁元素在氮化硅铁中的存在状态[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(11): 1347-1348.
- [6] 吴跃东,张国华,周国治. 碳热还原氮化法制备氮化钒铁合金的研究[J]. 铁合金, 2017, 48(6): 31-35.
- [7] 张玉平,高树峰,宋晓军,等. 高频燃烧红外吸收法测定氮化钒铁中碳和硫[J]. 冶金分析, 2016, 36(12): 79-83.
- [8] 王声宏,刘克忠,晋心翠. 氮化钒铁燃烧合成及其相关的理论基础[J]. 粉末冶金工业, 2015, 25(4): 15-19.
- [9] 张玉平,高树峰,张海岩,等. 氮化钒铁中硅、锰、磷测定过程中样品处理方法的对比研究[J]. 化学世界, 2015, 56(6): 329-331, 336.
- [10] 朱立杰,卢明亮,徐从美,等. 氮化钒粉料生产氮化钒铁工艺研究[J]. 化工管理, 2018(28): 181-183.
- [11] 吴跃东,张国华,周国治. 碳热还原氮化法制备氮化钒铁合金的研究[J]. 铁合金, 2017, 48(6): 31-35.
- [12] 汪超,王小江,张满园,等. 氮化钒铁制备技术的新进展[J]. 铁合金, 2016, 47(6): 11-13.

Characterization of Vanadium Ferronitride Alloys Prepared by Carbon Thermal Reduction

Luo Jing

(Jilin Normal University Branch, Siping, Jilin, China)

Abstract: The properties of ferrovanadium nitride alloys prepared by carbon-thermal reduction method were characterized and the influence of nitridation temperature and other parameters on N/V ratio and product nitridation rate was analyzed. The results show that: with the increase of the carbon coefficient, N/V increases first and then decreases; As the carbonization temperature increases, N/V increases. As the nitriding temperature increases, N/V first increases and then decreases. After nitriding temperature increase, nitriding rate is increased and first, the optimal nitriding temperature is 1450℃; When the nitridation time increased, the nitridation rate gradually increased and reached a stable state, and the optimal nitridation time was 15h. The phase types of ferrovanadium nitride include Fe phase, NV phase and a small amount of OV phase. Fe forms an inhomogeneous distribution in ferrovanadium nitride, and most of Fe exists in the phase of vanadium nitride.

Keywords: Ferro vanadium nitride; Ferro element; N/V; Characterization