

表面改性技术在 H13 钢上的应用

隗功益

(苏州工业园区职业技术学院, 江苏 苏州 215021)

[摘要] H13 钢由于具有较高的淬透性和淬硬性, 是 1 种重要的工业用钢, 主要用于制造各种热作模具。热作模具在使用过程中, 由于表面受到各种物理、化学等作用, 其使用寿命较低。着重介绍了几种有利于提高 H13 钢模具寿命的表面改性技术。可以认为: 多元共渗、复合处理及等离子体源离子注入技术均是改善 H13 钢模具表面性能的有效方法, 而激光表面改性技术由于工艺过程中影响因素太多, 设备费用昂贵, 处理工件形状简单, 其应用受到一定限制。

[关键词] H13 钢; 渗扩处理; 离子注入; 复合处理; 激光表面改性

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0077-04

Applications of Surface Strengthening Techniques in H13 Steel

KUI Gong-yi

(Institute of Vocational Technology of Suzhou Industrial Park, Suzhou 215021, China)

[Abstract] For higher hardenability, H13 is important industrial steel and is used for producing all kinds of hot dies. The service life of hot dies is low because of several physical and chemical actions during the service. Several surface strengthening techniques improving the service life of H13 die steel were introduced. Multi-penetration, complex treatment and plasma immersion ion implantation are very effective methods to improve the surface properties of H13 steel as compared to laser surface strengthening. Laser surface strengthening, to some extent, was limited in application because of many factors during treatment, expensive facilities and simple work-piece treated.

[Key words] H13 steel; Penetration-diffusion treatment; Ion implantation; Complex treatment; Laser surface strengthening

0 引言

H13 钢(4Cr5MoSiV1)具有较高的淬透性和淬硬性, 是 1 种重要的工业用钢。主要用于制造压铸模、轻金属挤压模、锻模和塑料用模具、蜗杆、渗碳顶杆及热剪切刀片等。热作模具在使用过程中承受着磨损、热疲劳、冲蚀、应力腐蚀、表面热焊合等物理、化学作用, 因而其使用寿命较低。众所周知, 模具的失效首先是从表面开始的, 因此改善表面组织及性能可有效提高模具的使用寿命。

1 表面渗扩处理

H13 钢经表面渗扩处理后, 可有效提高其抗疲劳、耐磨损和耐腐蚀等性能, 且工艺成本低廉。常用工艺有单元渗、二元共渗、多元共渗及反应扩散沉积等。

1.1 渗 B

渗硼处理可以提高由 H13 钢制备的一些零部件的寿命, 如孔、铸锭、热加工模具等^[1]。与其它传统工艺相比, 该技术的主要优点是提高耐磨性能和抗氧化性能, 同时提高铁基材料的抗

腐蚀性能。渗硼分为固体渗硼、气体渗硼、盐浴渗硼和膏剂渗硼等。固体渗硼操作方便、设备简单、清洗容易, 是应用最多的 1 种渗硼方法, 市场上已有固体渗硼剂供应。

渗硼处理温度为 700~1000℃, 渗入时间为 1~5h。硼通过扩散进入金属及合金表面形成金属间硼化物 FeB、Fe₂B, 硼化物层光滑致密。固体渗硼后, 硼化物层硬度为 1650~2000HV, 而未进行硼化处理的基体的硬度仅为 570HV, 经硼化处理后硬度提高约 3.5 倍。研究表明^[2], 硼化物层厚度 $d(\mu\text{m})$ 与渗入时间 $t(\text{h})$ 、渗入温度 $T(\text{K})$ 存在以下关系:

$$d = 1.75 \times 10^6 \exp\left(\ln t - \frac{22400}{T}\right)$$

硼化物层耐磨、耐腐蚀和抗氧化性能均较好, 其热稳定性较高, 在 800℃ 以下能保持高的硬度^[3]。

1.2 N-C 共渗(软氮化)^[4]

H13 钢在软氮化时, 由于 C 在 ϵ 相中的溶解度高(550℃ 时达 3.8%), 软氮化表层是 C、N 共同的化合物, 这种化合物韧性好且耐磨。软氮化温度在稍低于 565℃ 较好, 既能保证渗速, 又能使形成 $\epsilon + \gamma'$ 相所需的 N 浓度较高, 可以在表层形成 ϵ 相之前有更多的 N 渗入基体, 这样在第 2 阶段氮原子扩散时, 有利于形成合理的扩散层。软氮化时间以 2~4h 为宜, 超过 6h, 渗层厚度不再增加, 硬度在 2~3h 达到最大值。

1.3 S-N-C 共渗

S-N-C 共渗由于时间短、效果好, 得到众多行家推荐, 应用

[收稿日期] 2007-08-25

[作者简介] 隗功益(1979-), 男, 北京人, 工程师, 学士, 主要从事材料表面改性技术研究。

广泛。目前盐浴法 S-N-C 共渗工艺较为成熟。实践证明, H13 钢盐浴法 S、N、C 共渗比较适宜的温度为 570℃、时间为 3h, 表面硬度大于 950HV, 渗层致密, 抗粘结性、耐蚀性及抗热疲劳性能均较好^[4]。

H13 钢在液体 S-N-C 共渗时, 加入 0.4% 左右的稀土, 在 565℃ 共渗 2h, 效果最佳。渗层白亮层厚度为 8.6μm, 扩散层为 0.151mm, 硬度为 1650HV₅ (基体硬度为 48~52HRC)。加入稀土后, 硬度高、渗层厚、组织更加致密^[5]。实验证明: 加稀土后, 耐磨性及高温抗氧化性能显著提高^[6]。

1.4 多元共渗

比较典型的多元共渗为 C、N、O、S、B 五元共渗。研究表明^[7]: 最佳共渗温度为 (550 ± 10)℃, 催渗剂 ReCl₃ 的用量为 12.5g, 共渗时间为 5h。共渗剂按照 H₃CNO₃、(NH₂)₂CS、H₃BO₃、ReCl₃ 的比例为 2000g: 300g: 16g: 25g 进行配制。渗层厚度达到 0.89mm, 模具硬度由五元共渗前的 48~52HRC 提高到 58~62HRC。

H13 钢经五元共渗后, 在工件表面形成硼化物、碳化物和氮化物, 起到弥散强化作用。对比试验表明, 硬化效果比气体渗氮和 S、N、C 三元共渗都好。在 560℃ 及 600℃ 时保温, 硬度下降平缓, 红硬性、耐磨性明显提高。虽然热疲劳裂纹起源较早, 但不向纵深扩展, 因而也改善了热疲劳抗力。采用多元共渗工艺处理 H13 钢热挤压模, 与普通渗氮相比, 其使用寿命提高 5~6 倍^[8]。

1.5 热反应沉积扩散

Oliveira C K N 等人^[9]利用热反应沉积扩散技术在 H13 钢表面制备非常硬且耐磨的 NbC 层, 该层厚度约为 6μm, 硬度为 2333HV_{0.050}。沉积 NbC 层的 H13 钢的耐磨性明显高于未处理的 H13 钢基体。

2 离子注入与等离子体源离子注入

离子注入技术是 1 种新的表面改性方法, 原则上任何元素都可以注入到任何基体金属中。离子注入在高真空 (10⁻⁴ Pa 左右) 和较低温度下进行, 不会引起变形、退火和尺寸的变化。注入原子与基体金属间没有界面, 注入层不存在剥落问题。

该技术早期研究集中在 N 离子的注入。对 H13 钢等工模具钢而言, 由于在 500℃ 时约有 70% 的 N 原子外扩散, 结果 N 离子注入后表面性能 (尤其是摩擦因数和耐磨性能) 没有明显改善。而 Si 离子注入可使这类高强度钢表面的摩擦因数下降 40%~80%, 耐磨性也有很大改善。例如, Si 及 Si + N 双离子注入 H13 钢, 显微硬度分别达到 10540HV_{0.0025} 和 9064HV_{0.0025}, 尤以 Si 离子注入效果最好, 提高幅度达 55%。Si 及 Si + N 双离子注入都使摩擦因数降低达 40%, 耐磨性分别提高 6.2 倍和 1.4 倍^[10]。双离子 (如 Ti + C、Ti + N、Mo + C、W + C、V + C 等) 注入 H13 钢, 通过调节注入离子的不同配比, 能获得更加优异的注入层, 性能改善比单离子注入好^[11]。Ti + C 和 Ti + N 双离子注入铝型材挤压模, 模具总的中间使用寿命平均提高了 140%, 同时改善了铝型材的表面光洁度^[12]。

金属蒸气真空弧放电离子源 (MEVVA) 问世后, 以 MEVVA

源为基础的注入机设备简单、束流强大、效率高、成本低, 为高剂量金属离子注入模具钢的表面强化研究提供了有效手段。一些金属离子 (如 Ti、W、Mo、V 等) 注入 H13 钢后, 可以使钢的表面硬度提高 40% 以上, 摩擦因数降低 40%~80%, 耐磨性提高几倍至几十倍, 耐蚀性和抗高温氧化性能都有显著提高。Yang Jianhua 等人^[13]利用 MEVVA 在 H13 钢表面双离子注入 Ta 和 C, 表面形成 TaC, 这不仅使 H13 钢的耐磨性增加, 而且使其磨损速率降低近 50%。

等离子体源离子注入技术 (Plasma immersion ion implantation, PIII) 是 1 种既能提高表面硬度又没有降低结合力的有效方法, 它可以对模具进行快速、低成本改性。其典型装置^[14]如图 1 所示。

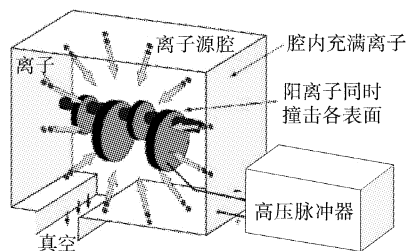


图 1 典型的 PIII 装置

Figure 1 Typical PIII device

PIII 能从三维对工件进行离子注入, 克服了离子注入不能烧射的问题, 提高了注入效率; 并利用离子轰击造成的热效应促进注入粒子向内扩散, 从而增加改性层的深度。PIII 可增加材料的表面硬度, 提高耐磨、耐蚀、减摩及抗疲劳性能, 如碳钢、轴承钢、不锈钢等材料离子注入 N、C 后, 耐磨性可提高几倍甚至上百倍。

Ueda M^[15]等人通过 PIII 技术在 H13 钢表面注入氮, 其较佳处理工艺为 V(N₂): V(H₂) = 1:1, 渗入温度为 450℃, 渗入时间为 3h。研究表明, 渗层厚度超过 20μm, 且表面未出现白亮层; 注入层硬度较未处理基体提高 250%, 达 18.87GPa。经 PIII 处理后, 其钝化电流为 3.5 × 10⁻⁶ A/cm² (质量分数为 3.5% 的 NaCl 溶液), 较未处理基体的钝化区电流密度约低 99.7^[16]。还有人利用此技术于 380℃ 在 H13 钢表面注入碳和氮, 结果表明, 随着注入温度的提高, H13 钢的硬度和耐磨性在增加, 但是加入碳则恰好相反^[14]。

3 复合处理

Rodríguez-Baracaldo R 等人^[17]对 H13 钢进行了 2 种表面改性处理, 一种是在基体上直接 PVD 沉积 TiAlN 涂层, 另一种是先在基体上进行气体氮化处理, 然后进行 PVD 沉积 TiAlN 涂层, 形成复合层。研究表明: 复合层的耐磨性能最好; 单一氮化物涂层的耐磨性能较单一 TiAlN 涂层好, 前者比后者约高 5 倍左右。

Sang Yul Lee^[18]对 H13 钢先进行等离子氮化处理, 然后进行非平衡磁控溅射, 制备了 3 种复合涂层: TiN、CrN、TiN/CrN。等离子氮化处理工艺: 工作压力 200Pa, 气体成分 V(N₂): V(H₂) = 1:3, 工作温度 530℃, 工作时间 8h。非平衡磁控溅射工艺如

表 1 所示,沉积层厚度约为 $3.5\mu\text{m}$ 。

表 1 涂层沉积工艺
Table 1 Deposition conditions for coatings

工艺	条件	变量
Ar 离子清洗	Ar 气压	2.7Pa
	偏压	-700V
	时间	20min
涂层沉积	本底压力	$2.7 \times 10^{-3}\text{Pa}$
	工作压力 (Ar + N ₂)	$2.8 \times 10^{-3}\text{Pa}$
	偏压	-100V
	靶距基体的距离	60mm
	沉积温度	室温
	Ti 靶功率	$38.2\text{W}/\text{cm}^2$
	Cr 靶功率	$12.7\text{W}/\text{cm}^2$
	基体旋转速度	7r/min

研究表明:TiN/CrN 复合涂层的硬度最高,为 36GPa;TiN 为 26GPa;CrN 为 22GPa。同时 TiN/CrN 复合涂层的粘附性能、550℃时的冲击性能均较其它 2 种复合涂层好。

4 激光表面改性

激光表面改性是 20 世纪 70 年代发展起来的高新技术,可有效地改善材料的表面性能,对于模具表面强化、修复及提高使用寿命效果显著。H13 钢激光表面改性是利用激光的高辐射、高亮度、高方向性、高单色性特点,使材料的表面性能得到提高,特别是材料的表面硬度、耐磨性、耐蚀性和耐高温性的改进,提高了热作模具的使用寿命。

4.1 激光相变硬化

激光相变硬化又称激光淬火,它是以 $10^4 \sim 10^5\text{W}/\text{cm}^2$ 高能密度的激光束作用于模具表面,以 $10^5 \sim 10^6\text{℃}/\text{s}$ 快速加热金属表面使其达到相变温度以上形成奥氏体,而金属材料内部保持冷态,在停止加热后,由于热传导使表层金属以 $10^6\text{℃}/\text{s}$ 急剧冷却,形成表面相变硬化层,从而达到淬火的目的^[19]。其特点是:淬硬层组织硬化,硬度比常规高 15%~20%,耐磨性提高 1~10 倍;加热速度快,生产效率高,成本低,自动化程度高。但硬化层深度受到限制,一般在 1mm 以下,再加上金属表面对波长 $10.6\mu\text{m}$ 的激光反射严重,一般 90% 以上的激光被反射。因此,为增大材料对激光的吸收,需作表面涂层或其它预处理^[20]。

激光相变硬化技术从开始应用到现在,已经历了 30 多年的发展历程,应用领域不断扩大。但由于这项工艺的技术含量很高,工艺过程中影响因素太多,设备费用昂贵,除了对形状简单、工艺基本定型且批量较大的工件可以专门建立生产线,并可获得稳定的加工质量外,在形状较为复杂的工件中应用仍存在不少问题,基本上还是 1 种成本高、控制复杂但性能特殊的实验室技术。但是,由于激光相变硬化技术所具有的独特优点,它仍是 1 项具有广泛应用前景的高新技术。

4.2 激光熔凝处理

激光熔凝是通过在模具表面覆盖 1 层具有一定性能的熔覆材料来改善表面性能。与等离子喷焊相比,激光熔凝可实现热输入的准确和局部控制,节省高性能材料;其涂层缺陷率低,组

织细密均匀,成分稀释率小,热影响区小,涂层强韧性明显提高。

张春华等人^[21]采用高能束激光熔凝处理,在 H13 钢表面获得激光熔凝层,在不改变模具钢表面成分的前提下,实现钢基表面的“自强化”。最佳工艺参数为:输出功率 1200W,光斑直径 3mm,焦距 300mm,激光束扫描速率 400mm/min,大面积激光扫描搭接率 30%。研究表明:采用激光熔凝处理,在 H13 钢表面获得了组织致密、无孔洞及裂纹等缺陷的熔凝层,熔凝层厚度约为 0.5mm,其组织呈定向生长形态。激光熔凝层的耐磨性能为 H13 钢基体的 1.8 倍。H13 钢经激光熔凝处理后,其耐腐蚀性能得到改善,自腐蚀电位正移,维钝电流明显减小。

激光熔凝处理技术以其加工精度高等特点具有很大的潜在应用价值,但目前的研究只在实验室阶段,要实现大规模实际应用还需要进行大量的研究工作。

4.3 激光沉积技术

激光沉积技术已被广泛用于制备各种具有一定厚度的表面涂层,该涂层可有效保护基体材料在恶劣服役条件下的正常使用。研究发现,利用激光沉积技术在 H13 工具钢表面制备 TiC 涂层可有效提高基体材料的抗侵蚀、抗腐蚀性能,从而延长压铸模具的使用寿命^[22-23]。

Jiang W H 等人^[24]对利用激光沉积技术制备的 TiC/H13 复合涂层进行了研究。结果表明,随着复合涂层中 TiC 浓度的增加,H13 钢的抗侵蚀性降低。当 TiC 的含量为 40% (体积分数) 时,复合涂层具有良好的抗侵蚀性能。

5 结 语

1) 表面渗扩处理技术中,多元共渗效果最好,渗层厚度达 0.89mm,可有效改善 H13 钢表面性能。与普通渗氮相比,使用寿命提高 5~6 倍。

2) 等离子体源离子注入 (PIII) 是 1 项既能提高表面硬度又没有降低结合力的有效表面改性技术。经 PIII 处理后,H13 钢的耐磨性、抗腐蚀性性能均得到大幅度提高。

3) H13 钢可通过在其表面制备 TiN/CrN 复合涂层来提高其性能,尤其是冲击性能。

4) 激光表面改性技术可以有效改善 H13 钢表面性能,但由于工艺过程中影响因素太多,设备费用昂贵,处理工件形状受到限制,基本上还是 1 种成本高、控制复杂但性能特殊的实验室技术。

[参 考 文 献]

- [1] Sinha A K. Boriding (Boronizing) [J]. International Journal Heat Treating, 1991, 172(4):437
- [2] Genel K. Boriding kinetics of H13 steel [J]. Vacuum, 2006, 80(5):451-457
- [3] 崔昆. 我国模具钢热处理与表面改性研究进展[J]. 热处理, 2003, 32(5):56-58
- [4] 曹光明. H13 钢模具的表面强化技术[J]. 模具技术, 2004, 21(4):59-62
- [5] 陈纯馨, 傅强. 稀土对 H13 钢在盐浴氮化中的影响[J]. 新技术新

- 工艺, 1999, 25(3):32-34
- [6] 胡正前, 张文华. 稀土对复合表面处理 H13 钢耐磨性和高温抗氧化性的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(3):280-283
- [7] 刘志兰, 王耀宇, 李升, 等. 4Cr5MoSiV1 钢模具离子硫碳氮氧硼五元共渗工艺[J]. 金属热处理, 1997, 22(8):35
- [8] 揭晓华, 董小红, 黄拿灿, 等. H13 钢碳、氮、氧、硫、硼五元共渗层的性能研究[J]. 金属热处理, 2002, 27(7):21-23
- [9] Oliveira C K N, Muñoz Riofano R M, Casteletti L C. Micro-abrasive wear test of niobium carbide layers produced on AISI H13 and M2 steels [J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16/17):5140-5144
- [10] 李志良, 林文廉. (Si, N) 离子注入 H13 钢注入层微观结构和摩擦学性能研究[J]. 真空电子技术, 1997, 38(5):16-20
- [11] 李永良, 李维超, 周固, 等. C + Ti 双离子注入 H13 钢抗腐蚀结构的分析[J]. 核技术, 2001, 24(1):33-38
- [12] 沈丽如, 铁军, 董玉英, 等. 铝型材挤压模具离子注入表面强化[J]. 真空, 2002, 22(3):37-40
- [13] Yang Jianhua, Zhang Tonghe. Tribological properties changes of H13 steel induced by MEVVA Ta ion implantation [J]. Applied Surface Science, 2004, 229(1-4):249-253
- [14] Nuşen Saklakoglu. Characterization of surface mechanical properties of H13 steel implanted by plasma immersion ion implantation [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 189(1-3):367-373
- [15] Ueda M, Leandro C, Reuther H, et al. Plasma immersion ion implantation of nitrogen into H13 steel under moderate temperatures [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2005, 240(1/2):204-207
- [16] Da Silva L L G, Ueda M, Nakazato R Z. Enhanced corrosion resistance of AISI H13 steel treated by nitrogen plasma immersion ion implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(19/20):8291-8294
- [17] Rodríguez-Baracaldo R, Benito J A, Puchi-Cabrera E S, et al. High temperature wear resistance of (TiAl)N PVD coating on untreated and gas nitrided AISI H13 steel with different heat treatments [J]. Wear, 2007, 262(3/4):380-389
- [18] Sang Yul Lee. Mechanical properties of TiN_x/Cr_{1-x}N thin films on plasma nitriding-assisted AISI H13 steel [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(1-3):55-59
- [19] 楼芬丽, 张开, 章建华. H13 表面处理技术[J]. 金属热处理, 2002, 27(6):28-30
- [20] 肖爱红, 邱长军, 李学兵. 激光表面改性技术及其应用综述[J]. 机械制造, 2006, 44(3):59-61
- [21] 张春华, 李春彦, 张松, 等. H13 模具钢激光熔凝层的组织及性能[J]. 金属学报, 2004, 29(10):14-17
- [22] Jiang W P, Mollan P. Nanocrystalline TiC powder alloying and glazing of H13 steel using a CO₂ laser for improved life of die-casting dies [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 135(2/3):139-149
- [23] Pirzada D, Baburaj E G, Govindaraju R, et al. Laser surface coating of TiC on H13 die steel: effects on corrosion and erosion behaviour [J]. Surface Engineering, 2000, 16(2):164-168
- [24] Jiang W H, Kovacevic R. Laser deposited TiC/H13 tool steel composite coatings and their erosion resistance [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 186(1-3):331-338

(上接第 60 页)

5 镁锂合金表面合金化层的应用

1) 直接用于镁锂合金产品防护: 镁锂合金表面经 ML-20701 型镍磷合金粉中性水溶液合金化处理后, 具有优良的防腐、耐磨、耐热性能, 可用封闭剂对可能存在的针孔进行封闭。

2) 用于镁锂合金电镀的预处理层: 镁锂合金表面经 ML-20701 型镍磷合金粉中性水溶液合金化处理后, 进入各种电镀液和化学镀液时不腐蚀, 可进行功能电镀或装饰电镀, 提高防腐、装饰性能, 扩大镁锂合金的用途。

3) 用于镁锂合金产品电泳涂装的预处理层^[8-10]: 由于镍磷合金化层导电性良好, 可采用水溶性电泳涂料进行电泳涂装, 提高防腐性能, 同时这种清洁涂装工艺, 有利于对环境的保护。

6 结 论

1) 镁锂合金通过表面中性镍磷合金化处理, 具有优良的表面耐腐蚀性能, 为超轻型镁锂合金的广泛应用创造了有利的条件。

2) ML-20701 型镁锂合金表面镍磷合金化粉及其中性合金化处理技术, 使用方便, 工艺简单, 性能稳定, 对环境友好, 材料来源丰富, 便于推广应用。我们已研究开发出成套处理材料和处理技术。

3) 镁锂合金表面用中性镍磷合金化处理技术, 将有利于促进镁锂合金在航天、航空等武器装备及便携式高附加值的高端产品上的应用。

[参 考 文 献]

- [1] 陈振华. 变形镁合金[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 35-37
- [2] 许并社, 李明照. 镁冶炼与镁合金熔炼工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 111-112
- [3] 宋光铃. 镁合金腐蚀与防护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006. 94-112
- [4] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金及其表面电镀技术[J]. 表面技术, 2004, 33(1):8-10
- [5] 高福麒. 化学镀镍合金粉的应用[A]. 第八届全国化学镀会议论文集[C]. 北京: 中国腐蚀与防护学会, 2006. 134-138
- [6] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金电镀技术及其在汽车部件生产上的应用[A]. 中国汽车摩托车用镁国际研讨会论文集[C]. 北京: 中国有色金属协会镁业分会, 2007. 221-228
- [7] 高福麒. 镁合金表面合金化固体预处理剂[P]. 中国专利: ZL03135125.5, 2004-12-8.
- [8] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金表面合金化及电泳涂装工艺[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9):39-43
- [9] 高福麒. 镁合金电泳涂装技术[J]. 涂料涂装与电镀, 2006, 4(2):19-21
- [10] 高福麒, 高斌, 高翔. 镁合金电泳涂装技术[J]. 中国镁业, 2007, (1):22-24