

催渗剂 CeO₂ 对 H13 模具钢表面渗铝层组织及性能的影响

邓代玉, 叶宏

(重庆理工大学, 重庆 400050)

[摘要] 采用稀土氧化物 CeO₂ 作为催渗剂对 H13 钢进行粉末渗铝,并在相同条件下制备了未添加催渗剂时的渗铝试样作为对比。分析了渗铝试样的横截面形貌、渗层成分及物相、显微硬度,探讨了催渗剂 CeO₂ 的添加量对渗层深度的影响。结果表明:CeO₂ 的添加量不超过 0.7% 时,随着 CeO₂ 添加量的增加,渗层厚度增大,具有明显的催渗作用;添加 0.7% 的 CeO₂ 时,渗层表面硬度较高,这归因于形成的 Al₅Fe₂ 和 AlFe 金属间化合物以及 CeO₂ 的细晶强化作用。

[关键词] H13 钢; 渗铝; 稀土; CeO₂

[中图分类号] TG174.445

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)06-0036-03

Effect of CeO₂ on Microscopic Structure and Properties of H13 Hot Die Steel

DENG Dai-yu, YE Hong

(Chongqing University of Technology, Chongqing 400050, China)

[Abstract] In this investigation, an pack cementation process was conducted on an H13 steel, CeO₂ was energizer. The sample without energizer was prepared and compared. The section microstructure, composition of aluminized layer phase and microstructure of aluminized sample was analyzed and influence of content of CeO₂ on depth of aluminizing layer was discussed. The results show that when the CeO₂ recruitment does not surpass 0.7%, along with CeO₂ recruitment's increase, the thickness increases; When the CeO₂ recruitment account for 0.7%, the surface hardness is higher, this attributes to grain refining strengthening of Al₅Fe₂ and the AlFe intermetallic compound as well as the CeO₂.

[Key words] H13 steel; aluminizing; rare earth; CeO₂

渗铝是通过物理或化学方法使铝原子在金属或合金表面扩散渗入的过程,应用较广的渗铝方法有热浸镀渗铝、固体粉末法渗铝、喷涂渗铝和熔盐电解渗铝等^[1]。经渗铝工艺处理的碳钢,表面性能优异,可用来代替特殊性能钢,从而节约成本,扩大碳钢的使用范围。目前,关于低碳钢和不锈钢表面渗铝工艺的研究较多,而热作模具钢渗铝的研究相对较少。H13 是热作模具钢的一种,主要用于金属的热成形模、热挤压模和压力铸造模具,这些模具在工作时除了承受高温高载荷外,还要承受激冷激热,较易引起热疲劳裂纹和热磨损^[2]。另外,H13 钢组织中存在较多的非金属夹杂物、碳化物偏析、中心疏松及白点等缺陷,这在很大程度上也降低了模具钢的强度、韧性及热疲劳抗力。为了改善 H13 模具钢的表面性能,文中采用 CeO₂ 作为催渗剂对 H13 钢进行粉末渗铝,研究了不同含量的稀土元素对渗层组织及性能的影响。

1 实验

试样基体为尺寸 8 mm×10 mm×20 mm 的 H13 模具钢,其化学成分见表 1。

表 1 H13 模具钢的化学成分

Tab.1 Chemical composition of H13 die steel

元素	C	Mn	V	Si
质量分数/%	0.42	0.29	1.08	0.86
元素	P	S	Cr	Mo
质量分数/%	0.018	0.011	5.12	1.26

渗铝前,通过砂纸打磨去除基体表面的油、锈等杂质,并用丙酮清洗。实验中选择烘干处理后的 Fe-Al 粉作为渗铝剂,加入 1% 的 NH₄Cl 作为活化剂,0.1%~1.0% 的 CeO₂ 作为催渗剂(文中 NH₄Cl 和 CeO₂ 的添加量均为占粉剂总质量的百分比)。将基体置于坩埚中,周围用加入活化剂和催渗剂的 Fe-Al 粉充满压

紧,并用水玻璃与耐火泥的混合物密封坩埚口,将密封好的坩埚置于 KSW-40-16 型热处理炉中于 900 ℃ 加热渗铝 4 h,之后随炉冷却至室温。

将渗铝试样制备成金相试样,用 SM6460LV 型扫描电镜及附带能谱仪对试样的渗层进行组织观察和成分分析,用 DX2700 型 X 射线衍射仪分析渗铝试样表面的相结构,用 HVS-1000 型显微硬度计测试渗铝试样的显微硬度。

2 实验结果与讨论

2.1 渗层显微组织分析

图 1 为未添加和添加不同量的催渗剂所得渗铝试样的截面形貌。未添加 CeO₂ 时,渗铝试样的渗层较薄(约厚 50 μm),而添加 CeO₂(低于 1.0%)后,渗铝试样的渗层厚度明显大于未添加 CeO₂ 时的渗铝试样。随着 CeO₂ 添加量从 0 增加至 0.7%,渗层厚度随之增大;CeO₂ 添加量为 0.7% 时,渗层厚度达到最大值,为 230 μm 左右,且渗层组织致密,无裂缝,界限明显且齐整;当 CeO₂ 添加量继续增大至 1% 时,渗层组织逐渐变得疏松,渗层厚度减小。若 CeO₂ 添加量大于 1%,则无法观测到明显的渗层。添加 CeO₂ 可加速铁铝金属间化合物的形成,细化晶粒,起到微合金化的作用,从而大大提高渗铝层的质量及防护性能^[3]。但必须控制其含量,若大量的稀土元素吸附在基体表面,会减缓 Al 原子的扩散,使渗层厚度降低,有文献表明^[4],稀土含量过高会使组织恶化。

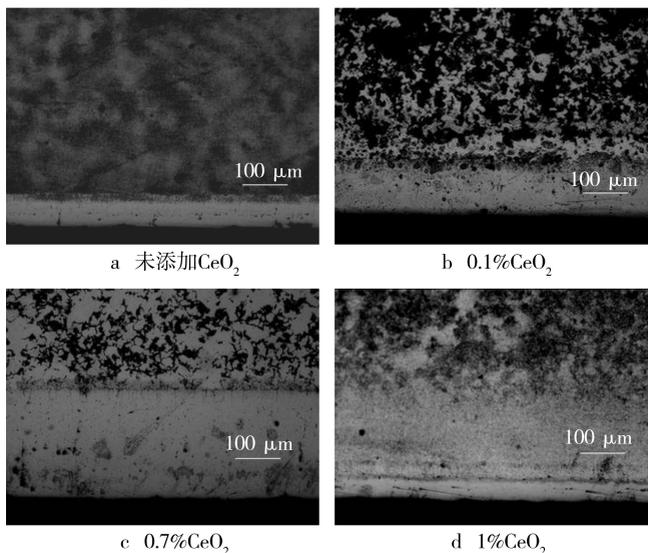


图 1 渗层的横截面形貌

Fig. 1 Section microstructure of aluminized layer

2.2 渗层成分分析

图 2a 是添加 0.7% 的 CeO₂ 所得渗铝试样从表面

至基体的线扫描结果。从图 2a 可见,渗层由表及里,Al 原子的浓度呈阶梯减小,Fe 原子的浓度逐渐增大。在加热渗铝的过程中,Al 原子向基体中扩散,而 Fe 原子也往外扩散,形成互扩散。随着扩散时间的延长,铝在基体中的固溶度降低,最后形成一定厚度的渗层。渗层中主要含有 Fe 与 Al 形成的化合物及少量 Ce 与 Fe, Al 形成的化合物,靠近基体的白亮层的 Al 含量很低。

图 2b 是对渗铝试样进行 EDS 分析时,在试样横截面上所选取的分析区域,表 2 为各区域的 EDS 分析结果。由表 2 可知:在距渗层表面较近的区域,Al 的原子数分数高达 35.13%;随着距渗层表面距离的增大,Al 含量相应减小,至渗层和基体的交界处已降低至 2.11%;Fe 的含量随着距渗层表面距离的增大而增加,至基体和渗层交界处达到 91.33%。这表明由于 CeO₂ 的加入,促使基体与渗层发生了 Fe, Al 原子的互扩散,使得渗层厚度不断增加。Ce 原子渗入到模具钢表面时,将优先分布在晶界、空位、位错等晶体缺陷处,使表面浓度升高,浓度梯度也相应增大,整个扩散进程所要克服的能垒较小,因而可加快 Al 原子的扩散速度。另外,Ce 原子尺寸较大,不易与 Al 原子固溶,会导致严重的晶格畸变,形成空位、位错等晶体缺陷,为 Al 原子的渗入提供了大量的扩散通道,同时使得化学位升高,扩散激活能降低,原子扩散驱动力增加,从而有利于铁铝金属化合物的形成。由此可见,Ce 的加入有利于得到良好的渗层。

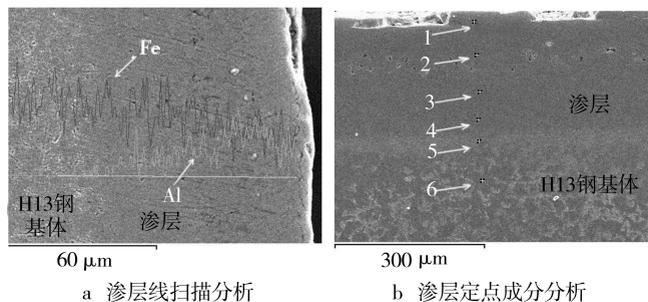


图 2 渗铝试样的显微组织

Fig. 2 Microstructure of aluminized layer

表 2 渗层元素分布

Tab. 2 Elements distribution of aluminized layer

图 2b 中的位置	原子数分数/%						总量
	Al	Si	V	Cr	Fe	Mo	
1	35.13			2.29	62.58		100.00
2	20.13	2.02	1.33	4.28	72.24		100.00
3	9.34	1.28	1.12	5.07	83.19		100.00
4	2.11	2.10	1.47	6.44	87.87		100.00
5		2.37		6.30	91.33		100.00
6		0.67		5.69	90.29	3.35	100.00

2.3 渗铝层的物相分析

由 Fe-Al 相图可知,在钢基体上渗铝,由表及里会依次出现 $\eta\text{-Fe}_2\text{Al}_5$, $\zeta\text{-FeAl}_2$, $\beta_1\text{-Fe}_3\text{Al}$ 以及 α 相固溶体等过渡组织^[5]。从图 3 的 XRD 分析结果可知,未添加稀土时的渗铝试样渗层表面主要由 AlFe , Al_5Fe_2 及 Al_2Fe 相组成;当渗铝剂中添加了 0.7% 的 CeO_2 后,所得渗铝试样的渗层表面还出现了 Al_3Ce 化合物相和 Al_8CeFe_4 相。

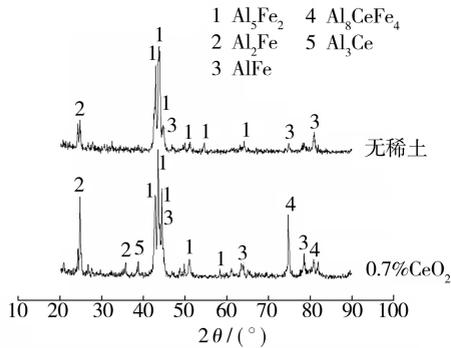


图 3 渗层的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of the aluminized layers

2.4 显微硬度分析

图 4 是未添加稀土时和添加 0.7% CeO_2 时的渗铝试样从表面向基体的硬度变化趋势。可以看出,渗层硬度明显较基体硬度(约 45HRC)高,且添加了 0.7% CeO_2 所得的渗层的显微硬度高于未添加稀土时的渗铝试样。结合 XRD 分析可知,硬度的提高,一方面是由于渗铝过程中,Al 在高温下与 Fe 有很大的固溶度,可形成具有增强效果的 Al_5Fe_2 , AlFe 金属间化合物;另一方面是由于适量 CeO_2 的加入,使得 Al 原子扩散加速,得到的渗层组织细小,有利于形成连续致密的渗铝层,起到了细晶强化的作用。不过有文献指出^[6],稀土加入量过高时,会导致稀土夹杂物过多,反而使硬度降低。

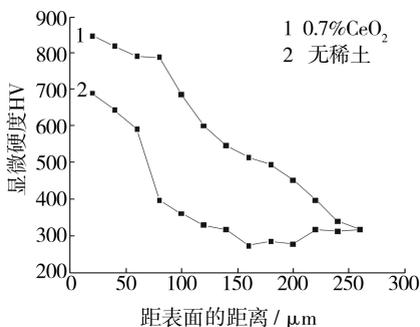


图 4 渗层硬度的变化趋势

Fig. 4 Change trend of microhardness of aluminized layer

3 结论

1) CeO_2 在渗铝剂中的添加量不超过 0.7% 时,有明显的催渗作用,表现为:相同渗铝温度及时间下,添加 CeO_2 的试样的渗层较未添加 CeO_2 的试样厚,且渗层厚度随着渗铝剂中 CeO_2 添加量的增加而增加。

2) 渗铝剂中添加 0.7% CeO_2 所得的渗铝试样,其渗层显微硬度明显高于未添加稀土时的试样和钢基体。这一方面归因于形成的 Al_5Fe_2 和 AlFe 金属间化合物;另一方面是因为 CeO_2 的加入使得渗层组织细小,起到了细晶强化作用。

[参 考 文 献]

- [1] 孙健. 铝合金压铸用模具钢表面的渗铝氧化处理[J]. 材料与冶金学报, 2009, 8(1): 65-67.
- [2] 李茅坪. H13 钢的热处理工艺改进[J]. 金属热处理, 2003, 28(3): 56-59.
- [3] Bouche K, Barbier F. Intermetallic Compound Layer Growth between Solid Iron and Molten Aluminium[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 249: 167-175.
- [4] Shigeaki Kobayashi. Control of Intermetallic Compound Layers at Interface between Steel and Aluminium by Diffusion-treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338: 44-53.
- [5] 曹光明. H13 模具钢的热加工工艺研究[J]. 潍坊学院学报, 2004, 4(6): 52-56.
- [6] 郭洪飞. 稀土 La 对 45Cr2NiMoVSi 热作模具钢力学性能的影响[J]. 铸造技术, 2007, 28(8): 1079-1083.