

· 专题讨论 ·

H13 热作模具钢的表面热处理

曹光明

(潍坊学院机电工程系, 潍坊 261061)

摘 要 H13(4Cr5MoSiV1)钢成分(%)为 0.32~0.45C, 0.80~1.2Si, 0.20~0.50Mn, 4.75~5.50Cr, 1.10~1.75Mo, 0.80~1.20V 是目前广泛用于热挤压模和压铸模的热作模具钢, 工作温度达 600℃。介绍了离子渗氮、N-C 共渗、N-C-V 共渗、O-S-N 共渗、S-N-C 共渗、多元共渗等提高 H13 钢抗热疲劳、耐热磨损和耐蚀性能的表面低温化学热处理工艺, 以及激光表面处理、高能束表面合金化、离子注入表面改性处理等高能束流表面处理及其最新进展。

关键词 H13 模具钢 表面化学热处理 高能束表面处理

Surface Heat Treatment to Hot-Work Die Steel H13

Cao Guangming

(Department of Mechanical and Electrical Engineering, Weifang University, Weifang 261061)

Abstract The steel H13 (4Cr5MoSiV1) - 0.32~0.45C, 0.80~1.2Si, 0.20~0.50Mn, 4.75~5.50Cr, 1.10~1.75Mo, 0.80~1.20V is a hot-work die steel wide used for hot extrusion die and pressure casting die with service temperature up to 600℃. The surface low temperature thermo-chemical treatment including ion nitriding, nitrocarburizing, V-nitrocarburizing, sulpho-nitrocarburizing, oxy-sulpho-nitriding and multicomponent cementation to increase anti-thermal fatigue, thermo-wear abrasion and corrosion resistance is presented and the high energy density surface treatment including laser surface heat treatment, surface alloying with high energy density and surface modification with ion implantation and its development are reviewed in this paper.

Material Index Hot Steel H13, Thermo-Chemical Heat Treatment, High Energy Density Surface Treatment

H13 钢(4Cr5MoSiV1)是目前国内外广泛使用的热作模具钢,其化学成分(%)为:0.32~0.45C, 0.80~1.20Si, 0.20~0.50Mn, 4.75~5.50Cr, 1.10~1.75Mo, 0.80~1.20V, $P \leq 0.030$, $S \leq 0.030$ 。因其具有良好的热强性、红硬性、较高的韧性和抗热疲劳性能,故被广泛用于铝合金的热挤压模和压铸模,工作时温度可达 600℃,工作条件恶劣,主要失效形式为热磨损(熔损)和热疲劳,要求表面具有高硬度、耐蚀、抗粘结等性能。H13 钢常规淬火、回火后的硬度一般为 42~48 HRC,耐磨性不足,模具使用寿命短。鉴于模具失效大都由表面开始,从节省能源和资源,充分发挥材料性能潜力并获得特殊性能和最大经济效益出发,对 H13 钢模具进行表面改性处理,是综合改善模具寿命的关键。

1 表面低温化学热处理

低温化学热处理可以提高 H13 钢的抗热疲劳、耐热磨损和耐蚀性能,且工艺成本低廉,故应

用广泛。常用工艺有离子渗氮、N-C 共渗(软氮化)、S-N-C 共渗以及多元共渗等。

1.1 离子渗氮

H13 钢中有较多的 Cr、Mo 等元素,氮化时能生成丰富稳定的氮化物并使其弥散分布,有利于提高 H13 钢热作模具的耐磨性、耐蚀性、抗粘结性及抗热疲劳性能。实验表明,在 520℃左右对 H13 钢进行 1.5 h 以上的离子渗氮处理,可以得到最佳的渗氮层组成相及表面硬度。表面化合物层厚度可达 6 μm,渗氮层总厚度达 0.3 mm 左右。渗氮层的表面硬度随渗氮温度变化出现一极大值,在 520℃左右最高,达 1 100 HV_{0.1}以上,而且耐磨性能也最佳^[1]。高于 570℃离子渗氮,化合物层中易出现网状氮化物,耐磨性下降^[2]。用 H13 钢制造挤压铝型材的空心模,经 1 080℃油淬 + 560℃×2 h 两次回火,硬度为 48 HRC。经过 520℃×4 h 的离子渗氮,每副模具挤压的型材从 1 000 kg 左右提高至 4 500 kg,寿命提高了 3 倍^[1]。表面渗氮并非一次完成,而是在模具使用前期进

行至少 3~4 次的反复渗氮处理,一般要使渗氮层厚度达到 0.15~0.20 mm^[3]。

关于离子渗氮层中的化合物对 H13 钢热疲劳性能的影响,文献[4]采用加氢渗氮以除去化合物层和无氢渗氮两种方法进行了比较。结果发现,无氢渗氮的化合物层虽然能推迟热疲劳裂纹的萌生,阻止热裂纹向基体内部扩展;但多周疲劳后期,表面热裂纹直、宽、多,易于剥落并且扩展快速。因此,含化合物层的离子氮化处理用于 H13 钢铝合金压铸模应慎重。

1.2 N-C 共渗(软氮化)^[5]

H13 钢由于渗氮化合物中的 ϵ 相韧性较低,膨胀系数较大,对热疲劳性能产生不利影响。而软氮化时,由于 C 在 ϵ 相中的溶解度高(550 °C 时达 3.8%),软氮化的表层是 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 565 °C 以下附近较好,既能保证渗速,又能使形成的 $\epsilon + \gamma'$ 相所需的 N 浓度较高,可以在表层形成 ϵ 之前有更多的 N 渗入基体,这样在第二阶段[N]原子扩散时,有利于形成合理的扩散层。软氮化时间以 2~4 h 为宜,超过 6 h,渗层不再增加,硬度在 2~3 h 达到最大值。实践证明,用氨气与酒精作渗剂,比较合理的气体软氮化工艺为 540 °C 氨分解率 20%~30%,3~4 h,再于 560 °C,氨分解率 40%~45%,1~2 h(酒精 60~80 滴/min),油冷。

1.3 N-C-V 共渗^[6]

H13 钢在常规盐浴 N-C 共渗时,在以尿素和碳酸盐为主的盐浴中加入适当的含 V 剂、还原剂及活性剂等,可实现 V 与 N、C 的共渗。共渗温度为 550~560 °C,时间 2~4 h。由于金属 V 原子的渗入,过渡层中 N 原子的扩散与分布比较均匀,而且形成大量细小、弥散的 VC、VN 硬质相,使得其它合金氮化物也细小、均匀分布,渗后硬度可达 1 300 HV 以上,比普通软氮化进一步提高了模具的热强性和耐磨性。由于在表面以下数十微米深度处仍有大量 N、C 化合物,使得从表面至心部硬度梯度变化较平缓,也提高了模具表层的承载能力。如铝型材厂的平面模,长期采用气体低温 N-C 共渗工艺,每共渗一次可挤压铝锭 1.5~2.5 t;而采用上述 N-C-V 工艺后,一次可挤压铝型材 5.3 t,寿命提高了 1 倍多,效益明显。

1.4 O-S-N 共渗^[7]

H13 钢经常规 1 020 °C 淬火 + 560 °C 2 次回

火处理后,采用 $\text{SO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2$ 作渗剂(气体流量为 $\text{H}_2 : \text{N}_2 : \text{SO}_2 = 720 : 90 : 11$),在 530~550 °C 进行 2~3 h 的离子 O-S-N 共渗,效果最佳。实验表明,渗剂中随着 SO_2 增加,渗层厚度有一最大值;当 $\text{SO}_2 < 3\%$ 时,渗层厚度适当,较致密,且与基体结合力强;当 SO_2 为 1.3%~1.6% 时渗速最快,渗层较厚。共渗 2~3 h,渗层总厚度可达为 0.125~0.137 mm,化合物层厚度 21 μm ,FeS 层厚度 6.25~10 μm 。由于共渗表面形成 FeS 和 Fe_3O_4 层,具有低硬度、层状与微孔结构,能储油,发挥固体润滑剂的作用,使表面摩擦系数明显降低,与离子渗氮相比,具有抗磨损、减小摩擦的特点。

1.5 S-N-C 共渗

S-N-C 共渗由于时间短,效果好,工艺较成熟,应用广泛。实践证明,H13 钢盐浴法 S、N、C 共渗比较适宜的温度为 570 °C,时间为 3 h,表面硬度 > 950 HV,渗层致密,抗粘结性、耐蚀性及抗热疲劳性能均较好^[8]。

文献[9]采用 CS_2 酒精溶液作滴注剂,氨气作渗剂,进行气体 S-N-C 共渗试验,得出最佳工艺参数为:温度 560 °C, CS_2 浓度为 1.2%,滴量为 60 d/min,氨分解率为 30%。此工艺可使模具窄缝面的处理效果提高,基本上使模具内外面渗层深度差控制在 15% 以内,且渗层总体性能优良,不显脆性。

H13 钢在液体 S-N-C 共渗时,加 0.4% 左右的稀土,在 565 °C 共渗 2 h,效果最佳。渗层白亮层厚度 8.6 μm ,扩散层 0.151 mm,硬度为 1 650 HV₅(基体硬度为 48~52 HRC)。加入稀土后,硬度高,渗层厚,组织更加致密^[10]。

H13 钢经 1 020 °C 加热后,在 500 °C 和 200 °C 两种盐浴中进行两级分级淬火,然后经 580 °C 和 560 °C 两次回火,硬度 46 HRC。用武汉材料保护研究所研制的市售专用商品盐添加 CeO_2 ,进行 570 °C $\times$ 3 h 液体 S-N-C 共渗,然后转入 350 °C 熔融氧化性盐中,停留 25~30 min,进行氧化处理,取出放入室温水冷却。实验表明,加稀土后,在 30N 轻载条件下,2 h 的磨损失重量减少 40%,摩擦系数由 0.25 降低到 0.22;在 150N 重载条件下,0.2 h 磨损失重量减少 24%,摩擦系数由 0.35 降低到 0.32。在上述两种情况下,加稀土处理后的 H13 钢,700 °C $\times$ 4 h 恒温氧化增重减少到不加稀

土处理的 1/30, 耐磨性及高温抗氧化性能显著提高^[11]。稀土 S-N-C 共渗虽能显著提高渗层的热疲劳性能, 但渗层的热熔蚀性能有所下降。共渗后进行 350 °C × 20 min 氧化处理, 硬度为 891 HV_{0.05} (不氧化的为 530 HV_{0.05}), 能进一步提高其耐热蚀性能^[12]。

1.6 多元共渗

比较典型的多元共渗工艺为 C、N、O、S、B 五元共渗。文献[13]介绍, H13 钢 870 °C 预热, 1 040 °C 真空油冷淬火至 150 °C 出炉, 590 °C 2 次回火, 硬度为 48 ~ 52 HRC。然后进行多元共渗并加 RECl₃ 催渗, 试验得出最佳多元共渗温度为 550 ± 10 °C, 最佳时间为 5 h, 滴量为 90 d/min, 共渗剂配比为 H₃CNO : (NH₂)₂CS : H₃BO₃ : RECl₃ = 2 000 g : 300 g : 16 g : 25 g。共渗后渗层深度为 0.89 mm, 硬度为 58 ~ 62 HRC。与 C、N、S 三元共渗相比, 一套组合模挤压的铝型材由平均 19 t 提高至 32.5 t; 一套平面模由 22.5 t 提高至 35 t; 寿命提高 55% ~ 75%。

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、C、N 三元共渗都好, 在 560 °C 及 600 °C 时保持, 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。用多元共渗工艺处理的 H13 钢热挤压模, 与普通渗氮相比, 使用寿命提高 5 ~ 6 倍^[14]。

2 高能束流表面处理

2.1 激光表面处理

近年来, 随着工业用大功率激光器的价格下降及激光应用技术的日趋成熟, H13 钢模具表面的激光淬火、激光熔敷技术也有了较大发展。

H13 钢常规处理后硬度 44 HRC, 经激光淬火, 表面硬度可达 772 HV (相当于 62 HRC)^[15]。由于得到以超细化高密度位错型马氏体为主的组织, 以及激光加热后自回火过程中析出弥散碳化物, 使得淬硬层硬度、抗回火稳定性、耐磨性及抗蚀性均显著提高。

激光熔覆技术通过在模具表面覆盖一层具有一定性能的熔覆材料, 以改善表面性能。与等离子喷焊相比, 激光熔覆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^[16]。在有送粉器的 2 KW CO₂ 激光器上, 对 H13 钢基体表面涂覆一层由镍基高温合金和 WC + W₂C 粒子组成的高温耐磨合金粉末, 在激光功率 P = 1 500 W, 送粉量为 10 g/min, 工件移动速度为 2 ~ 3 mm/s 条件下, 获得多道搭接的大面积高温耐磨合金。在 1 000 °C 左右高温下, 涂覆层仍有很高的强硬性, 是较理想的高温模具耐磨合金^[15]。

通过熔覆一层 Co 基合金 (> 40% Co + 多量 Cr、Ni 等元素), 也可得到比 H13 钢好得多的高温硬度、热疲劳抗力及抗循环软化能力^[17]。激光熔覆技术以其加工精度高, 热变形小, 后续加工量少等特点具有很大的潜在应用价值, 目前研究也比较热门, 但距离大规模实际应用还需做大量的研究工作。

2.2 高能束表面合金化

高能束表面合金化是近年发展的新兴技术, 主要能源是激光束和电子束。强流脉冲电子束辐照处理技术作为一项新的电子束表面改性技术, 日益受到国内外重视。

对于 H13 钢模具尤其铝合金压铸模, 可以先在电弧离子镀设备上沉积一层铝膜, 然后采用电子束辐照处理技术, 在真空条件下对模具表面进行 15 次的轰击处理。铝在微秒级脉宽电子束作用下瞬时加热到高温, 熔入基体表面, 实现表面的铝合金化, 靠金属基体良好的导热性快速冷却。同时, 脉冲电子束在基体表面还会产生冲击波及冲击振动效应, 使表面形成压应力。这样复合处理后, 在模具表面产生约 10 μm 左右的致密氧化膜, 即使在反复加热、冷却的热应力作用下, 也不会出现氧化膜的开裂与脱落现象, 有效地改善了模具表面的抗氧化能力、热疲劳抗力、耐磨性等力学性能^[18]。

2.3 离子注入表面改性处理

金属表面离子注入改性技术日益受到重视, 成为目前最活跃的研究方向之一, 在许多精密、关键和高附加值的工模具和零部件制造方面取得了突出应用效果, 有些已在产业部门推广应用, 对精密、高性能、长寿命模具具有重要意义。

离子注入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 °C 时约有 70% 的 N 原子外扩散, 结果 N 离子注入后表

面性能(尤其是摩擦系数和耐磨性能)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系数下降 40% ~ 80%, 耐磨性也有很大提高。例如, Si 及 Si + N 离子双注入 H13 钢, 显微硬度分别达到 10 540 HV_{0.0025} 和 9 064 HV_{0.0025}, 尤以 Si 离子注入效果最好, 提高幅度达 55%。Si 及 Si + N 离子注入都降低摩擦系数达 40%; 耐磨性分别提高 6.2 倍和 1.4 倍^[19]。

金属蒸汽真空弧放电离子源(MEVVA)问世后, 以 MEVVA 源为基础的注入机由于设备简单, 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, 摩擦系数降低 40% ~ 80%, 耐磨性提高几至几十倍, 耐蚀性能和抗高温氧化性能都有显著提高^[20]。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, 性能改善比单注入好。用 Ti + C 和 Ti + N 注入 H13 钢铝型材挤压模, 模具总的中间使用寿命平均提高了 1.4 倍, 同时改善了铝型材的表面光洁度^[21]。近年来, 又开展了金属离子共注入 H13 钢的研究^[22], 也取得了满意的结果。

参考文献

- 1 潘应君, 吴新杰, 张细菊, 等. H13 模具钢离子渗氮层的组织与性能. 金属热处理, 2003, 28(5): 39
- 2 楼芬丽, 张 开, 章建华, 等. H13 钢的表面处理技术. 金属热处理, 2002, 27(6): 28
- 3 王智祥, 张建新. 影响铝挤压模具寿命的因素分析. 模具工业, 2003(2): 49
- 4 彭文屹, 吴晓春, 闵永安, 等. H13 钢铝合金压铸模的离子氮化. 表面技术, 2002, 31(3): 14
- 5 邓汝荣, 郭海涛. 铝型材挤压模的气体软氮化工艺. 铝加工, 1998, 21(2): 28
- 6 王桂堂, 刘湘杰. H13 模具钢低温盐浴碳氮钒共渗工艺. 模具工业, 1998, 211(9): 44
- 7 卢金生, 陈秀玉, 顾 敏. 模具钢离子 O-S-N 共渗研究. 金属热处理, 1994, 19(2): 16
- 8 陈国禧, 劳丽娟. S-C-N 共渗工艺在 4Cr5MoV1Si 钢热挤压模上的应用. 金属热处理, 1993, 18(8): 50
- 9 张照军, 张高君. 铝型材热挤压模窄缝硫碳氮共渗. 金属热处理, 2002, 27(4): 37
- 10 陈纯馨, 傅 强. 稀土对 H13 钢在盐浴氮化中的影响. 新技术新工艺, 1999(3): 32
- 11 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. 中国稀土学报, 1999, 17(3): 280
- 12 胡正前, 张文华, 马 晋. H13 模具钢表面处理和热疲劳-热损伤性能. 特殊钢, 1997, 18(5): 24
- 13 刘志兰, 王耀宇, 李 升, 等. 4Cr5MoSiV1 钢热作模具离子碳氮氧硫硼五元共渗工艺. 金属热处理, 1997, 22(8): 35
- 14 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. 金属热处理, 2002, 27(7): 21
- 15 韦绿梅. H13-RE 热作模具钢激光淬火处理组织和性能研究. 机械工程材料, 1996, 20(4): 31
- 16 陈 浩, 潘春旭, 潘 邻, 等. 激光熔覆耐磨涂层的研究进展. 金属热处理, 2002, 27(9): 5
- 17 朱蓓蒂, 彭英姿, 陶曾毅, 等. H13 模具钢表面激光熔覆钴基合金的研究. 特殊钢, 1994, 15(5): 38
- 18 邹建新, 吴爱民, 刘振民, 等. H13 钢电弧沉积铝膜及强流脉冲电子束后处理的复合改性研究. 真空科学与技术, 2003, 23(2): 91
- 19 李永良, 林文康. (Si, N) 离子注入 H13 钢注入层微观结构和摩擦学性能研究. 真空电子技术, 1997(5): 16
- 20 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. 核技术, 2001, 24(1): 33
- 21 沈丽如, 铁 军, 董玉英, 等. 铝型材挤压模具离子注入表面强化. 真空, 2002(3): 37
- 22 马芙蓉, 张通和, 梁 宏, 等. 碳、钨离子共注入 H13 钢表面改性的研究. 北京师范大学学报(自然科学版), 2002, 38(1): 45

曹光明, 男, 40 岁, 工学硕士, 副教授。主要从事工程材料教学及工模具材料研究, 已发表论文 19 篇。

收稿日期: 2004-07-05

下 期 要 目

- 微合金化超深冲-无间隙原子(IF)钢生产技术的进展 张 鹏等
- 重钢复吹转炉熔池内的搅拌和冲刷作用的模拟研究 陈登福等
- Consteel 电弧炉炼钢用碳氧枪水模型冷态试验和应用 袁章福等
- 板坯连铸结晶器钢液流场的数学模拟 孙于萍等
- Zr 微合金化 HSLA 钢粗晶热影响区的组织和性能 习天辉等
- 退火温度对 0.2C-1.5Si-1.5Mn-(0.5Cu)TRIP 钢组织的影响 景财年等