

H13 钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗成分优化^{*}

庞祖高, 单朝军, 韦芙丹

(广西大学 材料科学与工程学院, 南宁 530004)

摘 要: 用 RE-N-C-S-V-Nb 盐浴多元共渗的方法对 H13 钢表面进行改性处理, 形成了含有钒铌碳氮化物的高性能复合层。以多元共渗层厚度和显微硬度作为正交试验的参考指标, 对多元共渗配方成分进行优化。根据正交试验中各因素水平对指标的影响结果得到最优的成分为: 硼砂盐浴中, 稀土质量分数 5%, V_2O_5 质量分数 6%, Nb_2O_5 质量分数 6%; 盐浴回火中, 稀土质量分数 1%, CNO^- 质量分数 34%。利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对多元共渗层的组成和显微结构进行了分析和研究, 结果表明: 共渗后试样表面形成了 NbN、VN、NbC、 V_8C_7 等高性能物相和组织, 渗层厚度达 100~120 μm 且组织致密并呈弥散性分布。与常规氮化处理的试样比较, 高温氧化增重速率缓慢仅为氮化处理的 1/4, 微裂纹出现在热疲劳循环 2 000 次以上。

关键词: H13 钢; 多元共渗; 正交试验; 成分优化

中图分类号: TG174.445

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)06-0041-06

Formula Optimization on RE-N-C-S-V-Nb Multi-elements Penetrating for H13 Steel

PANG Zu-gao, SHAN Zhao-jun, WEI Fu-dan

(School of Materials Science and Engineering, Guangxi University, Nanning 530004)

Abstract: A new RE-N-C-S-V-Nb multi-elements salt penetrating method was carried out to improve the surface properties of H13 steel. High-performance vanadium and niobium carbonitride composite coatings were formed on the surface. Thickness and microhardness of RE-N-C-S-V-Nb multi-elements penetrating infiltration layer for H13 steel samples were analyzed by orthogonal experiment method. According to the effect of various levels of factors on the indices, optimum composition in borax salt-bath is obtained, that is 5% RE, 6% V_2O_5 and 6% Nb_2O_5 , in salt-bath tempering, with 1% RE and 34% CNO^- . The microstructure and composition of the composite coatings were analyzed by means of scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The results show that high-performance NbN, VN, NbC, V_8C_7 phases and organizations are prepared in the infiltration layer. The thickness of permeation layer is up to 100~120 μm and the microstructure shows compact and diffuse distribution. Its high-temperature oxidation rate of weight gain is 0.25 times slower than that of the conventional nitrided sample, and micro-cracks appear in more than 2 000 times thermal fatigue cycles.

Key words: H13 steel; multi-elements penetrating; orthogonal experiment; formula optimization

0 引 言

铝型材挤压在高温、高压和高温摩擦环境下进行, 工作条件恶劣, 挤压模具常常因为热磨损、热疲劳等从表面开始而过早失效。广泛应用于铝型材挤压模具的 H13(4Cr5MoSiV1) 钢虽具有良好的热强性、热稳定性和抗热疲劳性能^[1], 但常规的热处理工艺还无法使其达到最佳的使用状态。因此对 H13 钢进行表面强化和改性就显得十分重要, 亦是提高模具寿命的关键。文中综

合考虑了 N-C、N-C-S、N-C-V 及稀土对表面强化的影响, 提出了 RE-N-C-S-V-Nb 盐浴多元共渗表面处理的方法, 并取得了较理想的效果。多批试样表面均获得了 100~120 μm 深的高硬度高韧性的 NbN、NbC、VN、 V_8C_7 等物相, 这为模具表面强化和提高其使用寿命提供了良好的组织准备。

1 试 验

1.1 试样的制备

试验用 H13 钢经过锻造和退火处理, 然后将其切割并加工成 8 mm×8 mm×12 mm 的金相

试样。

RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗盐浴配方由硫氮碳基盐(J1)、十水合四硼酸钠、五氧化二钒、五氧化二铌、铝粉和稀土组成。根据 H13 钢的热处理规范, 淬火温度在 1 000~1 050 ℃, 回火温度在 540~650 ℃^[2], 这两个温度分别与硼砂盐浴和硫氮碳基盐最佳处理温度一致。文献^[3]又指出预渗能提高渗层厚度, 并可使渗层组织过渡平缓、致密。因此 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗采用 RE-N-C-S-V 预渗、RE-V-Nb 硼砂盐浴共渗和 RE-N-C-S-V 盐浴回火共渗 3 步工艺。

1.2 最优成分的选取

为获得硼砂盐浴和盐浴回火共渗后表面强化的最优成分, 将硼砂盐浴中的稀土、V₂O₅、Nb₂O₅ 以及盐浴回火中的稀土、CNO⁻ 的质量分数作为本试验的影响因素, 各因素均取 4 个水平, 由正交试验设计规范选用正交表 L₁₆(4⁵) 进行 16 次试验^[4]。试验因素中排除盐浴回火阶段 V₂O₅ 质量分数的影响是因为经多次试验后表明它的影响很小, 可以沿用它在预渗中的质量分数。所有试验均在同等热处理工艺条件下进行, 硼砂盐浴共渗温度 1 030 ℃、保温 1 h 后进行油淬, 盐浴回火共渗温度 570 ℃、保温 3 h、进行 2 次。

1.3 渗层显微组织与结构的分析

用 S-3400N 型扫描电子显微镜和 D/max2500V 型 X 射线衍射仪对多元共渗试样渗层进行显微形貌观察和物相结构分析。

1.4 抗高温氧化性能的测定

用氧化增重法对多元共渗的试样与生产中常用的常规渗氮工艺试样进行抗高温氧化性比较。实验在电阻炉中进行, 并与大气连通, 在 700 ℃ 保温氧化 10 h, 并在不同时间取出样品进行称重, 然后由公式: 氧化增重 = (氧化后试样重量 - 氧化前试样重量) / 试样的表面积, 算出氧化增重。

1.5 疲劳性能的测定

在室温 25 ℃ 与 700 ℃ 高温冷热交替进行常规氮化试样和成分优化后的多元共渗试样的热疲劳试验。实验过程是试样预先加热到 700 ℃, 然后在自来水中冷却 3 s 后, 加热 15 s, 这样冷热交替循环, 每循环 10 次让炉子与试样一起保温 8~10 min 以确保温度的准确性。

2 结果与讨论

2.1 共渗成分优化分析

正交试验因素与水平见表 1, 正交试验结果如表 2 所示。

由极差及方差分析法^[4], 分析各成分质量分数对试验结果的影响程度和显著性, 分析结果见表 3。

为了更直观分析各因素水平对性能指标的影响程度, 可以作因素水平与指标趋势图进行辅助分析, 结果如图 1 所示。图 1 横坐标是各因素水平, 纵坐标为渗层厚度和显微硬度指标。

表 1 正交试验因素水平(质量分数/%)

Table 1 Factors and levels table of orthogonal experiment ($\omega/\%$)

水平	A-硼砂盐浴 RE	B-硼砂盐浴 V	C-硼砂盐浴 Nb	D-盐浴回火 RE	E-盐浴回火 CNO ⁻
1	1	2	2	0.5	32
2	3	4	4	1	34
3	5	6	6	1.5	36
4	7	8	8	2	38

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

试验号	A	B	C	D	E	指标	
						渗层厚度/ μm	渗层显微硬度/HV
1	1	2	2	0.5	32	76	757
2	1	4	4	1	34	82	828
3	1	6	6	1.5	36	86	860
4	1	8	8	2	38	60	624
5	3	2	4	1.5	38	93	833
6	3	4	2	2	36	87	890
7	3	6	8	0.5	34	103	938
8	3	8	6	1	32	89	970
9	5	2	6	2	34	115	1163
10	5	4	8	1.5	32	123	971
11	5	6	2	1	38	97	1232
12	5	8	4	0.5	36	116	1157
13	7	2	8	1	36	108	954
14	7	4	6	0.5	38	101	1082
15	7	6	4	2	32	94	1145
16	7	8	2	1.5	34	114	943

表 3 正交试验结果分析
Table 3 Analysis of orthogonal experiment

参数	因素					
	A	B	C	D	E	
渗层厚度/ μm	I	76	98	93.50	99	95.50
	II	93	98.25	96.25	94	103.50
	III	112.75	95	97.75	104	99.25
	IV	104.25	94.75	98.50	89	87.75
	极差	36.75	3.50	5	15	15.75
	离差	3026.50	42.50	58.50	500	536.50
	自由度	3	3	3	3	3
	F 值	71.21	1	1.37	11.77	12.62
	显著性	显著	不显著	不显著	显著	显著
	渗层显微硬度/HV	I	767.25	926.75	955.50	983.50
II		907.75	942.75	990.75	996	968
III		1130.75	1043.75	1018.75	901.75	965.25
IV		1031	923.50	871.75	955.50	942.75
极差		363.50	120.25	147	94.25	25.25
离差		296306.20	38987.19	48811.19	21035.69	1548.19
自由度		3	3	3	3	3
F 值		191.39	25.18	31.53	13.59	1
显著性		显著	显著	显著	显著	不显著

注: 表中给定显著性水平 $\alpha=5\%$, 查表 F 临界值为 $F_{0.05}(3,3)=9.28$ 。

(1) 稀土在硼砂盐浴中的质量分数: 如图 1(a)所示, 随着稀土质量分数的增加, 共渗后渗层厚度和显微硬度都有相同的变化趋势, 当稀土质量分数在 5% 附近时两者均出现峰值, 渗层厚度达 115 μm , 硬度达 1 150 HV, 因此可选择此质量分数为硼砂盐浴时稀土的最优质量分数。

(2) V_2O_5 在硼砂盐浴中的质量分数: 由方差分析可知, V_2O_5 质量分数对渗层厚度不具有显著性影响, 而对渗层显微硬度具有显著性影响。如图 1(b)所示, 当其质量分数在 6% 时, 渗层显微硬度出现峰值, 此时得到的渗层性能最好。

(3) Nb_2O_5 在硼砂盐浴中的质量分数: 方差分析得到其质量分数对指标的显著性影响与 V_2O_5 相同。如图 1(c)所示, 随着 Nb_2O_5 质量分数的增加, 前期渗层显微硬度逐步上升, 在 6% 左右时达到最大值, 故确定 Nb_2O_5 质量分数为 6%。

(4) 稀土在盐浴回火中的质量分数: 稀土对渗

层厚度和显微硬度均具有显著性影响。如图 1(d)所示, 稀土对两个指标的影响出现了不同的结论, 1.5% 时具有最厚渗层厚度但却有着最低的显微硬度。进一步使用扫描电镜对盐浴回火中不同稀土质量分数进行了渗层显微形貌的观察, 发现稀土质量分数为 1% 时, 渗层厚度和显微硬度都比较好, 且渗层的连续性和致密性最好。综合以上分析结果考虑, 最佳稀土在盐浴回火中的质量分数确定为 1%。

(5) CNO^- 在盐浴回火中的质量分数: CNO^- 的质量分数对渗层厚度有显著性影响, 而对渗层显微硬度不具有显著性影响。如图 1(e)所示, 当 CNO^- 质量分数在 34% 时, 渗层厚度出现了峰值。

综上所述, 硼砂盐浴和盐浴回火共渗的优化成分为: 硼砂盐浴中, 稀土质量分数 5%, V_2O_5 质量分数 6%, Nb_2O_5 质量分数 6%; 盐浴回火中, 稀土质量分数 1%, CNO^- 质量分数 34%。

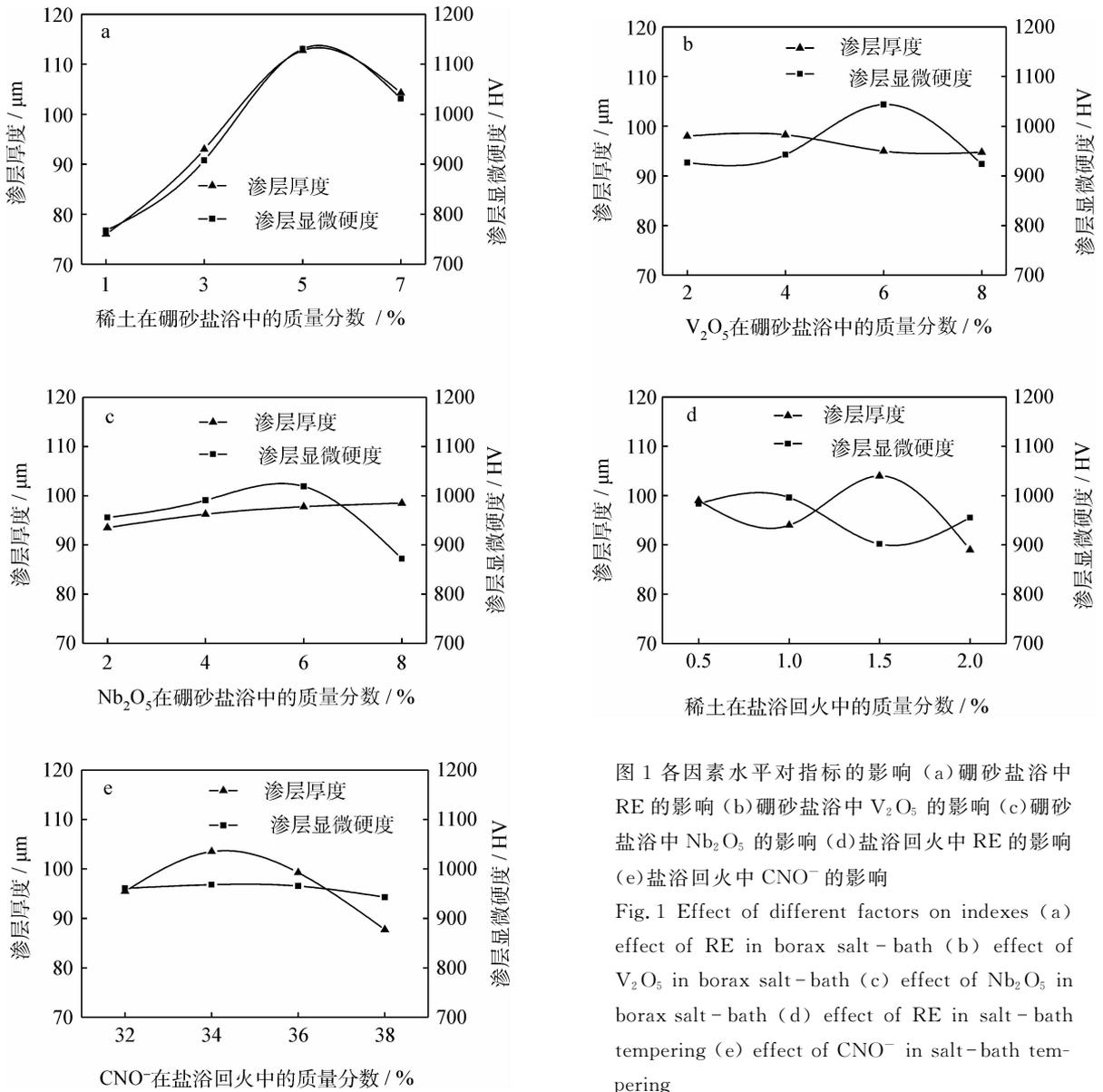


图1 各因素水平对指标的影响 (a) 硼砂盐浴中 RE 的影响 (b) 硼砂盐浴中 V_2O_5 的影响 (c) 硼砂盐浴中 Nb_2O_5 的影响 (d) 盐浴回火中 RE 的影响 (e) 盐浴回火中 CNO^- 的影响

Fig.1 Effect of different factors on indexes (a) effect of RE in borax salt-bath (b) effect of V_2O_5 in borax salt-bath (c) effect of Nb_2O_5 in borax salt-bath (d) effect of RE in salt-bath tempering (e) effect of CNO^- in salt-bath tempering

2.2 渗层显微组织与结构

图 2(a) 是成分优化后共渗的显微组织形貌, 图中渗层最大可达 $100 \sim 120 \mu\text{m}$, 分为外层和过渡层。外层耐磨性和抗腐蚀性都比较强, 在抛光腐蚀后较亮, 没有出现明显的被腐蚀痕迹, 该层大约 $5 \sim 10 \mu\text{m}$, 主要是由基体内部合金元素与渗入的元素构成的化合物; 往内颜色较深的就是与基体相连的过渡层。从图中能观察到多元共渗渗层厚度均匀, 致密性和连续性好; 且渗层与基体没有明显的界面, 基体与渗层之间的扩散较充分。图 2(b) 是渗层外层的物相构成, 外层中主要有 V_8C_7 、 NbN 、 VN 、 NbC 等合金相, 这类氮碳化

物硬度高、韧性好且弥散分布, 能提高钢的热稳定性、耐磨性、抗高温氧化性和热疲劳性^[5]。另外在试样外层中还检测到少量的 FeS , 虽然它的硬度较低, 但是能在摩擦过程中促使材料表面形成油膜, 起到一定的润滑作用, 从而提高型腔的耐磨性^[6]。

2.3 抗高温氧化性能

多元共渗试样与氮化试样的增重曲线如图 3 所示, 从图中可以看出, 在氧化前 10 h 两种试样的氧化增重均与时间近似成正比, 但是常规氮化试样的增重速率是多元共渗的 4 倍多, 说明多元共渗的高温抗氧化性能比氮化工艺的要好很多。

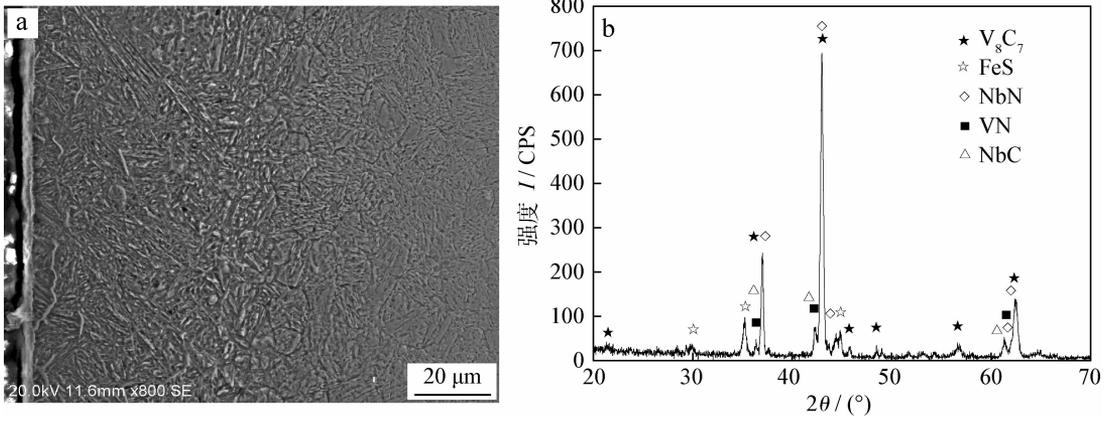


图 2 成分优化后共渗层显微形貌(a)和 XRD 图谱(b)

Fig.2 Microstructure (a) and X-ray diffraction pattern (b) of infiltration layer after formula optimization

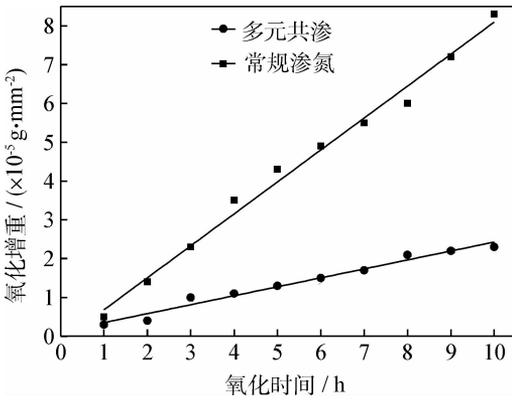


图 3 多元共渗与常规渗氮试样的氧化增重对比

Fig.3 The comparison of oxidation weight gain between multi-elements penetrating and nitriding samples

2.4 热疲劳性能

对氮化试样和成分优化后的多元共渗试样进行热疲劳试验可以发现试验进行 1 000 次后,氮化试样的表面出现了较细裂纹,试样剖面图也可以看见较深的裂纹,说明氮化试样在 1 000 次循环后裂纹已经形成,而多元共渗试样几乎看不见明显的裂纹。在循环 2 000 次后,氮化试样的裂纹变大,数量变多,但深度没有增加,这是因为氮化试样内层与渗层的结合不紧密;而此时的多元共渗试样也出现了少许微裂纹,裂纹很窄,但是深度却大于氮化试样。分析发现,这是由于渗层与基体结合良好,渗层由于热疲劳而积累的热应力传到渗层与基体的结合处,由于结合力较强,应力又传入到基体中分散了,所以一旦出现裂纹就比较深,但是会很窄,不易剥落。图 4 是经 2 000 次热疲劳试验后试样剖面裂纹形貌。

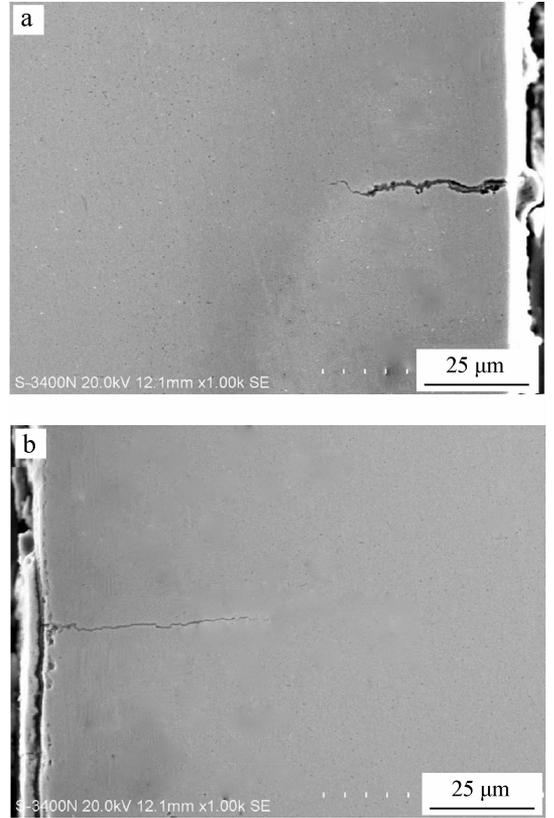


图 4 渗氮试样(a)与多元共渗试样(b)经 2 000 次热疲劳试验后剖面裂纹形貌

Fig.4 Section crack morphologies of nitriding sample (a) and multi-elements penetrating sample (b) after 2 000 tests of thermal fatigue cycles

3 结 论

经正交试验成分优化与分析,RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗渗层厚度和显微硬度与各渗剂及其质量分数有直接关系。

(1) CNO⁻质量分数是影响 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗层厚度的显著性因素, Nb₂O₅、V₂O₅ 质量分数是影响多元共渗层显微硬度的显著性因素, 稀土既是共渗层厚度也是显微硬度的显著性因素。

(2) H13 钢 RE-N-C-S-V-Nb 多元共渗中优化成分为: 硼盐浴, 稀土质量分数 5%, V₂O₅ 质量分数 6%, Nb₂O₅ 质量分数 6%; 盐浴回火, 稀土质量分数 1%, CNO⁻ 质量分数 34%。

(3) 成分优化后试样表面得到了 NbN、VN、NbC、V₈C₇ 等高性能物相和组织, 渗层厚度达 100~120 μm 且呈弥散性分布, 与常规氮化试样比较, 具有较高的抗高温氧化性和耐热疲劳性能。

参考文献

[1] 蔡美良, 丁慧麟, 孟沪龙. 新编工模具钢金相热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998: 172-184.
 [2] 潘健生, 胡明娟. 热处理工艺学 [M]. 北京: 高等

教育出版社, 2009: 247-252.
 [3] 庞祖高, 雷声远, 韦春萍. 预渗处理对 H13 钢盐浴多元共渗行为的影响 [J]. 表面技术, 2011, 40 (02): 15-17.
 [4] 陈魁. 试验设计与分析 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2005: 72-110.
 [5] Hu Xinbin, Li Lin, Wu Xiaochun, et al. Coarsening behavior of M23C6 carbides after ageing or thermal fatigue in AISI H13 steel with niobium [J]. International Journal of Fatigue, 2006, 28 (3): 175-182.
 [6] 揭晓华, 董小虹, 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(07): 21-23.

作者地址: 广西南宁市大学路 100 号 530004
 广西大学 材料科学与工程学院
 Tel: (0771) 3270 152
 E-mail: 12371858@qq.com



• 学术动态 •

中国机械工程学会第十次全国会员代表大会在武汉召开

2011 年 11 月 15 日, 中国机械工程学会第十次全国会员代表大会在湖北省武汉市华中科技大学隆重召开。全国人大常委会副委员长、第九届理事会理事长、两院院士路甬祥, 候任理事长、中国工程院院长周济, 第九届理事会常务副理事长宋天虎, 与来自中国机械工程学会各专业分会和全国会员代表共 400 余人参加了会议, 并圆满完成了大会的各项议程。会议选举产生了中国机械工程学会第十届理事会和第一届监事会, 并召开了中国机械工程学会第十届理事会第一次会议和中国机械工程学会第一届监事会第一次会议。

大会开幕式由中国机械工程学会第九届常务副理事长宋天虎主持。路甬祥理事长做了“中国机械工程学会第九届理事会工作报告”, 总结了学会过去 5 年的主要工作, 分析了学会面临的新形势与新使命, 给出了对学会今后工作的建议, 希望广大会员和机械科技工作者坚持围绕中心、服务大局, 积极促进人才强国战略实施, 不断提升能力和水平。

大会选举产生了新一届理事会理事 175 名、第一届监事会监事 5 名和常务理事 55 名。在第十届理事会第一次会议上, 中国工程院院长周济当选中国机械工程学会第十届理事会理事长, 卢秉恒等 13 人当选副理事长, 张彦敏兼任秘书长。会议通过了关于授予路甬祥为中国机械工程学会荣誉理事长, 陈欣等 28 人为荣誉理事, 华迪斯乌夫·霍辛斯基等 4 人为荣誉会员的决定。

闭幕式上, 周济理事长向荣誉理事和荣誉会员颁发荣誉证书, 并致辞。希望全体与会者团结奋进, 为实现我国机械工业新的历史性跨越、实现我国从制造大国向制造强国的伟大转变勇挑重担、建功立业。

同时, 祝贺本刊主编刘世参教授、编委会副主任马世宁教授和国际编委华迪斯乌夫·霍辛斯基教授被授予荣誉会员, 编委朱胜教授被授予常任理事, 编委宋天虎、陈超志分别被授予理事长和副理事长。《中国表面工程》作为中国机械工程学会的会刊, 将继续秉承学会的优良传统, 敢于迎接挑战, 不断团结奋进。

(摘自 中国机械工程网)