

DOI: 10.7652/xjtuxb201410015

金属模具表面稀土催化共晶渗硼组织及其性能

张艳, 鲍崇高, 侯书增

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 为了提高模具表面的磨损性能,采用稀土催化共晶渗硼工艺对 45 钢模具表面进行了处理,研究了不同稀土加入量对共晶渗硼层组织、渗硼层厚度、硬度梯度及其磨损性能的影响规律,分析了稀土活化催渗机理和材料磨损机制。结果表明:共晶渗硼层组织为硼化物与 γ 铁的混合物;稀土加入量为 9% 时共晶渗硼效果最佳,渗硼层厚度比传统固体渗硼层增加近 1 倍,渗硼层硬度显著提高且硬度梯度减小;稀土元素具有活化催渗硼原子、促进硬质相形成以及细化晶粒、强化晶界的作用;经稀土催化渗硼的试验材料两体磨损性能比传统固体渗硼材料提高约 18%,且耐磨行程提高近 12 倍;试验材料磨损失效主要以显微切削为主;渗硼层厚度增大、硬度提高、硬度梯度减小是稀土催化共晶渗硼材料磨损性能得以提高的主要原因。

关键词: 金属模具;共晶渗硼;稀土催化;磨损

中图分类号: TB31 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2014)10-0096-05

Microstructure and Properties of Metal Mold Surface by Rare Earth Catalytic Eutectic Boronizing

ZHANG Yan, BAO Chonggao, HOU Shuzeng

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The rare earth catalytic eutectic boronizing is used in treating the surface of 45 steel mould to improve the wear resistance of the mould surface. The influence of rare earth addition on microstructure, thickness, hardness gradient and wear resistance of the eutectic boride layer is studied. The action of activity and catalysis of the rare earth and the wear mechanism of the eutectic boride layer are analyzed. The results show that the microstructure of eutectic boride layer consists of boride and γ -Fe. When the addition of rare earth is 9%, the best effect of eutectic boronizing is achieved, in the sense that the thickness of eutectic boride layer is 1 times thicker than the boride layer obtained by the traditional solid boronizing, the hardness of the boride layer increases remarkably and the hardness gradient decreases. The rare earth has the action of activity and catalysis, promotes formation of hard phase, and effectively fines the microstructure of eutectic boronizing layer. The rare earth catalytic eutectic boronizing improves the wear resistance of boride layer by 18% and increases wear distance 12 times, compared with the traditional solid boronizing. The micro-cutting is the main wear mechanisms. Increasing the thickness of eutectic boride layer, improving the hardness, and decreasing the hardness gradient are the main factors to increase material wear resistance.

Keywords: metal mold; eutectic boronizing; rare earth catalysis; wear

收稿日期: 2014-05-16。 作者简介: 张艳(1987—),女,硕士生;鲍崇高(通信作者),男,教授,博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51372194,50872108)。

网络出版时间: 2014-08-11

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20140811.1039.002.html>

金属模具由于长期工作在高温、高压腐蚀介质的工况下,工作表面易发生磨损、疲劳和腐蚀等表面损伤,模具表面成为失效的源头,导致整个零件报废或机器停产。统计资料表明,80%以上的报废构件是由于表面失效造成的^[1-2],因此表面强化是防止模具因表面磨损而早期失效的有效措施^[3]。

表面强化技术是达到金属模具表硬心韧要求的重要工艺,主要包括喷涂处理、感应淬火、表面化学热处理、表面渗碳、渗氮和渗硼等。传统渗硼工艺有固体渗硼、液体渗硼、气体渗硼和离子渗硼^[4]等,但渗硼工艺周期长(一般需要 7~20 h),渗层薄(一般为 50~200 μm),且在钢表面形成的渗层是以硬而脆的相组成的金属间化合物,其与基体之间的晶体结构、比容以及热胀系数均不相匹配,导使渗硼层存在巨大的内应力,在淬火和使用过程中发生剥落^[5]。如何在保持渗硼层高硬度的前提下,减少或消除其脆性、提高其韧性,成为当前渗硼研究的一个重要课题。

共晶渗硼就是将覆盖特定渗硼介质的工件在一定的条件下加热,以获得具有共晶组织的渗硼层的一种特殊渗硼方法^[6]。采用高温盐浴共晶化渗硼处理,可以大幅缩短渗硼时间,使渗硼层与基体产生冶金结合^[7],不仅保证了渗硼层中硼化物具有一定的硬度,而且也使其韧性得到有效改善,从而使其耐磨性得以提高。但是,共晶渗硼层为硼化物与 γ 铁的机械混合物,以硬质相和韧性较好的基体相结合的组织取代了单纯由硬脆相构成的硼化物层,在增加韧性的同时,不可避免地会使得共晶渗硼层的显微硬度较传统渗硼层有所降低,耐磨性能相对不足。为了克服上述缺点,本文在高温盐浴共晶化渗硼处理过程中加入稀土(RE)进行催化渗硼,显著提高了共晶渗硼层厚度,使得渗硼层的表面硬度和韧性得到有效增强,同时进一步研究了稀土催化渗硼对渗硼层组织、脆性以及耐磨性能的影响,分析了稀土催化渗硼机理和渗硼层磨损失效机制。

1 试验条件及方法

将 45 钢模具试样的所有表面去油去锈,喷砂^[8];将不同质量分数的稀土氧化物 CeO_2 与 B_4C 混合均匀,其中 CeO_2 的质量分数分别为 0%(0RE)、3%(3RE)、6%(6RE)、8%(8RE)、9%(9RE)、10%(10RE)和 12%(12RE),将混合物同高温胶以及 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 于水玻璃中调制成药膏,采用模具刮涂方式涂敷在试样表面,涂敷厚度均约 1.0 mm;每次涂好后将试样放入干燥炉中烘干,温度为 200 $^{\circ}\text{C}$,时

间为 120 min。

将装有足量 NaCl 的坩埚放入电阻加热炉中,升温至 1 160 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 10 min,把覆有涂层的试样放入熔盐中保温 10 min,然后取出水冷。

试样制备好以后,在 Leica 电子光学显微镜和 VEGA II XMUINCA 扫描电镜下观察渗硼层的组织结构和形貌,测量渗硼层的厚度,采用 HXD-1000TMC 显微硬度计测量渗硼层的硬度及其分布。磨损试验在销盘式(ML-100 型)两体磨损试验机上进行,砂纸选用 240# SiC 砂纸(HV 为 2300),采用失重法进行耐磨性评定,标样为热处理态 45 钢。将试验结果与传统固体渗硼试样进行了对比。

2 试验结果与讨论

2.1 稀土催化共晶渗硼处理的工艺优化

共晶渗硼层的厚度随稀土质量分数的变化如图 1 所示。由图 1 可知:在共晶渗硼处理过程中,当稀土的质量分数不超过 9%时,随着稀土质量分数的增加,渗硼层厚度基本呈现增长趋势,并在 9%时达到最大值;当稀土质量分数大于 9%时,随稀土质量分数的增加渗硼层厚度开始降低。当稀土的质量分数为 9%左右时,稀土催化渗硼效果最好。

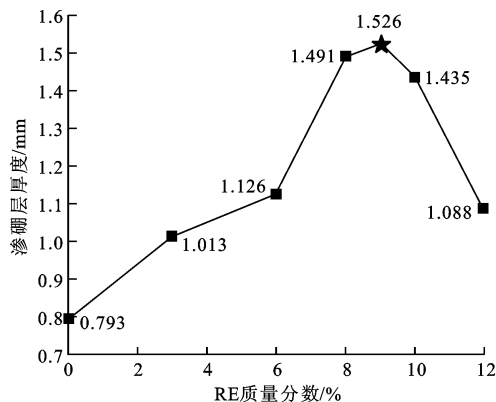


图 1 共晶渗硼层厚度随加入稀土质量分数的变化

究其原因,稀土 CeO_2 中 Ce 原子的强还原性有利于其吸附在金属表面,降低表面能,加速硼的吸附和传递。图 2 为不同质量分数的稀土催渗示意图。可以看出: Ce 原子具有较大活性,在其周围的硼原子可以分解成为活化[B],易于向金属表面扩散;当稀土的质量分数过少时,如果稀土原子数量少,无法有效覆盖整个金属表面,使得促进分解的活化[B]减少,因此产生的催渗作用并不明显;当稀土的质量分数过大时,大量稀土原子重复堆叠在金属表面,分解形成的活化[B]增多,但是扩散时受到活性稀土

原子层的阻挡,需要克服一定的阻力,大部分活化[B]无法接触金属表面,严重阻碍了其向金属表面的扩散;只有稀土的质量分数合适的时候,稀土原子可以最大限度的活化并吸附[B],有效促进活化[B]的扩散,催渗效果最为明显。因此,稀土元素的催渗作用和液相原子的快速扩散是提高渗硼层厚度的主要原因^[9-10]。图 3 为添加稀土对共晶渗硼层厚度的影响结果。由图 3 可知,稀土可以明显改善 45 钢基材的共晶渗硼效果,经稀土共晶渗硼处理得到的共晶渗硼层厚度增加了近 1 倍。

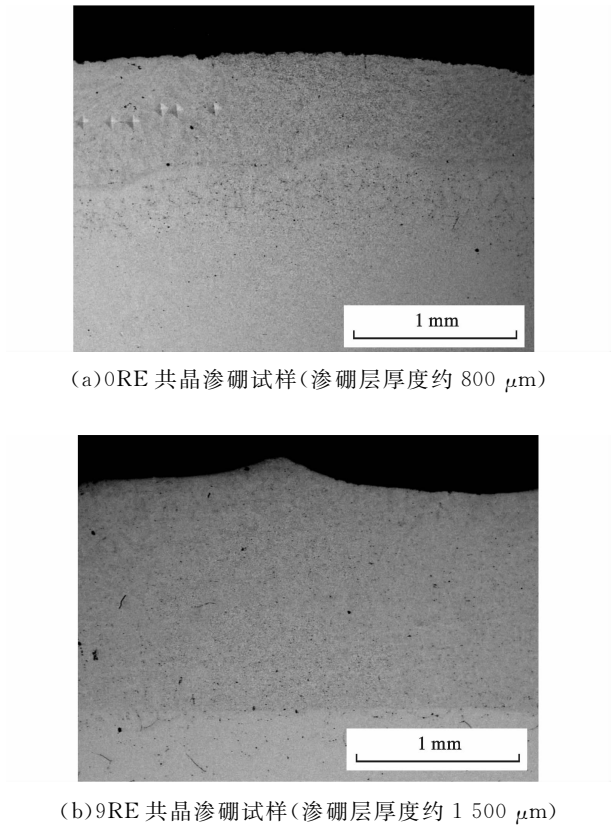
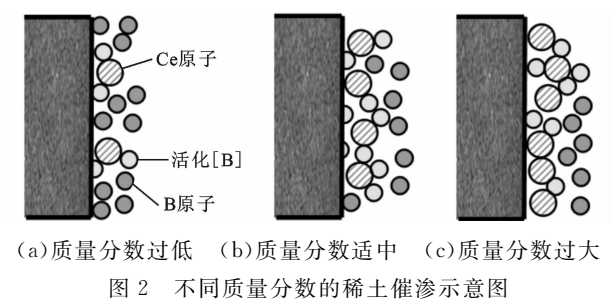


图 3 添加稀土对共晶渗硼层厚度的影响

2.2 稀土催化共晶渗硼层的显微组织分析

图 4 是 0RE 和 9RE 共晶渗硼层显微组织形貌,其主要特征为典型鱼骨状和菊花状,并以后者居多,整体呈放射状。鱼骨状为共晶反应产物 γ 铁和

Fe_2B 的混合物,其中鱼骨架是 Fe_2B ,鱼骨间隙的浅色部分为 γ 铁;而菊花状共晶组织为包共晶产物 γ 铁和 $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ 的混合物,其中菊花状骨架部分为 $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$,菊花间隙为铁素体。从图 4a 中可以看到,未加入稀土的渗硼层共晶组织是硼化物(Fe_2B 等)与 γ 铁的机械混合物,其中突出的骨架部分为硼化物相。从图 4b 中可以看到,加入稀土后渗硼层共晶组织得到明显细化,硼化物更加致密,晶界也得到有效强化。研究表明,Ce 元素容易在晶界附近偏聚^[11-12]。稀土细化晶粒的实质,是由于稀土元素原子半径比较大,容易在晶界偏聚,并能起到钉扎、拖拽晶界的作用,阻止晶粒长大,从而细化了晶粒;另一方面,稀土元素易在钢中形成高熔点化合物,提供了异质晶核,加之钢的表面张力下降导致结晶的形核功减小,增加了形核率^[13];此外,稀土可在液相中完全溶解,而在固相中溶解度很小,一旦凝固,稀土阻碍固相从液相中获得相应的原子,从而抑止晶粒长大,使晶粒细化^[13]。

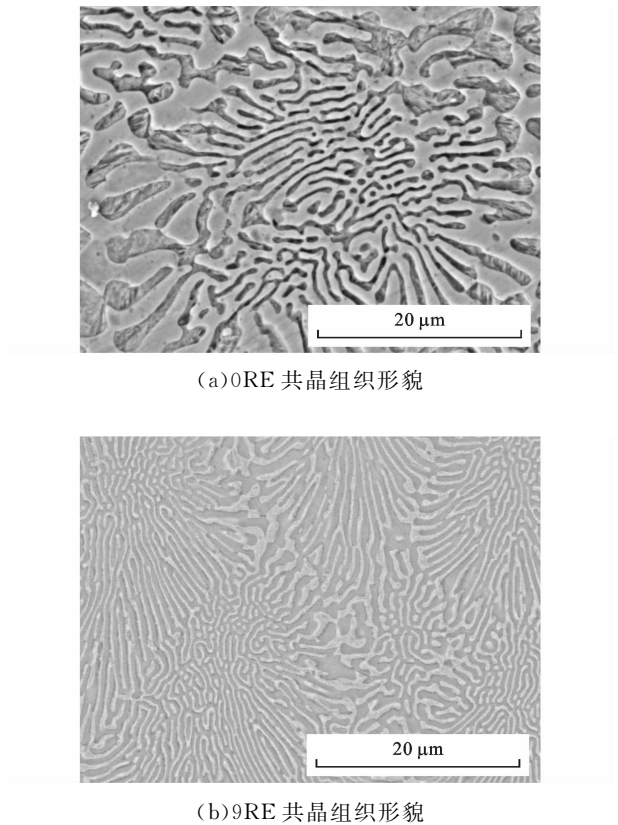


图 4 0RE 和 9RE 共晶渗硼层的显微组织形貌

2.3 稀土催化共晶渗硼层的显微硬度分析

图 5 是不同渗硼试样显微硬度的对比,可以看到渗硼表层硬度值均比亚表层的硬度低,这是由于表层的组织不及亚表层致密导致的。9RE 共晶渗硼

层显微硬度 HV 最高达 1 250 左右,比共晶渗硼试样提高了约 15.7%,相较传统固体渗硼试样的显微硬度更为均匀,硬度梯度进一步减小,有效缓解了渗硼层中的应力集中现象,避免了渗硼层的剥落。

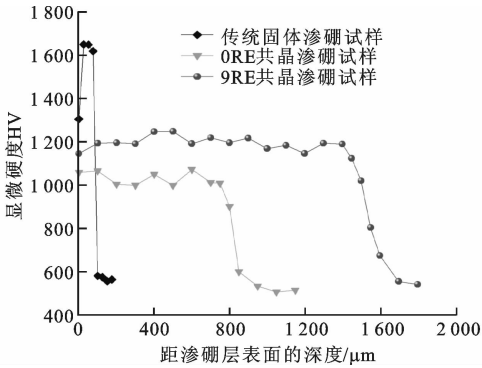


图 5 不同渗硼试样显微硬度的变化对比

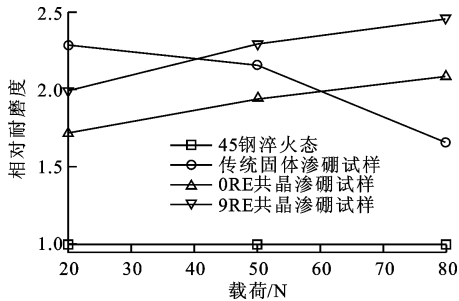
对 9RE 共晶渗硼层显微硬度提高的原因初步分析认为:首先是稀土提高了[B]的表面活化能和渗入速率,促进共晶组织中硬质相的形成,提高整体硬度;其次,稀土对于组织的细化,使得其抵抗局部微量变形的能力增强,可有效避免应力集中,表现出较高的硬度。

2.4 稀土催化共晶渗硼层的磨损性能研究

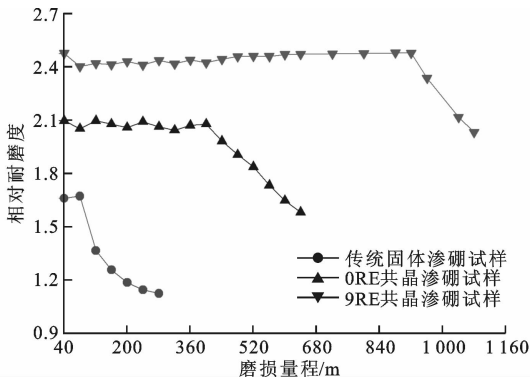
图 6 是不同条件下的两体磨料磨损试验结果。由图 6 可以看出,在磨损量程为 10 m 时,随着载荷的增加,共晶渗硼试样的耐磨性都呈现递增的趋势,且 9RE 共晶渗硼试样比 0RE 共晶渗硼试样的磨损性能提高约 17.9%,比传统固体渗硼试样提高近 49%。当载荷为 80 N 时,9RE 共晶渗硼试样的渗硼层在失效前所能承受的耐磨损距离为 0RE 共晶渗硼试样的约 2.3 倍,是传统固体渗硼试样的近 12 倍。

固体渗硼试样、0RE 共晶渗硼试样和 9RE 共晶渗硼试样的磨损表面形貌照片如图 7 所示。由图 7 可以看出:固体渗硼试样和共晶渗硼试样的两体磨损主要以显微切削为主,其中前者伴随有块状剥落;传统固体渗硼试样渗硼层磨损划痕较浅,但存在大量剥落坑,渗层表面的剥落形式是浅层剥落;随着载荷的升高,磨粒造成剥落坑数量增多且更加密集,在 80 N 载荷下,渗硼层表面出现大量较大块状剥落。这是因为 Fe₂B 等硼化物相硬度较高,在磨粒的作用下,渗硼层较少产生划伤和犁沟,渗硼层的磨损主要是由渗硼层表面的微凸体的显微脆断和渗层的片状脱落产生,即断裂是磨损的控制因素。故在低载荷时,传统固体渗硼试样占有绝对优势;而高载荷下,脆性成为控制磨损的主要因素,材料的韧性对于

磨损性能的影响越发重要。由于固体渗硼试样韧性较差,柱状晶硼化物择优生长方向上的 B—B 键强度最弱,易在应力下断裂,继而向四周扩散导致大规模的剥落,从而导致磨损量剧烈增加,耐磨性能明显减弱。



(a) 量程 10 m 时不同载荷下的磨损试验结果



(b) 载荷 80 N 时不同量程下试验材料磨损试验结果

图 6 不同条件下的两体磨料磨损试验结果

对于共晶渗硼试样,在低载下,硬质相形貌较为完整,磨粒选择性的优先磨损共晶组织中基体,并产生少量划伤和犁沟。随着载荷的增加,显微切削程度逐渐增大,出现硬质相断裂现象,尤其高载情况下,表面伴随有少量块状的剥落,并未发生大面积的剥落现象,显示出较高的耐磨性能。由于共晶渗硼试样特有的软硬质相相间的共晶组织,在磨损过程中,组织中的硼化物硬质相对其间韧性较好的软质相基体产生阴影效应^[14],硼化物硬质相突出于韧性较好的基体之上,硬度较高可以承受大部分磨料的磨蚀作用,从而避免大量磨粒对于基体的磨损,起到保护基体材料作用,进而减弱了磨粒的高速磨损切削,使得渗硼层的总体耐磨性能相较基体得以提高。同样,在基体被磨损掉以后,硬质相硼化物形成突起从而受到大量磨料磨粒的磨损作用,硼化物微突体在不断变平(或变小)的过程中,突出的硬质相根部应力在达到疲劳极限值后优先形成疲劳裂纹,由于共晶组织中硼化物的脆性较大,裂纹易扩展贯穿至断

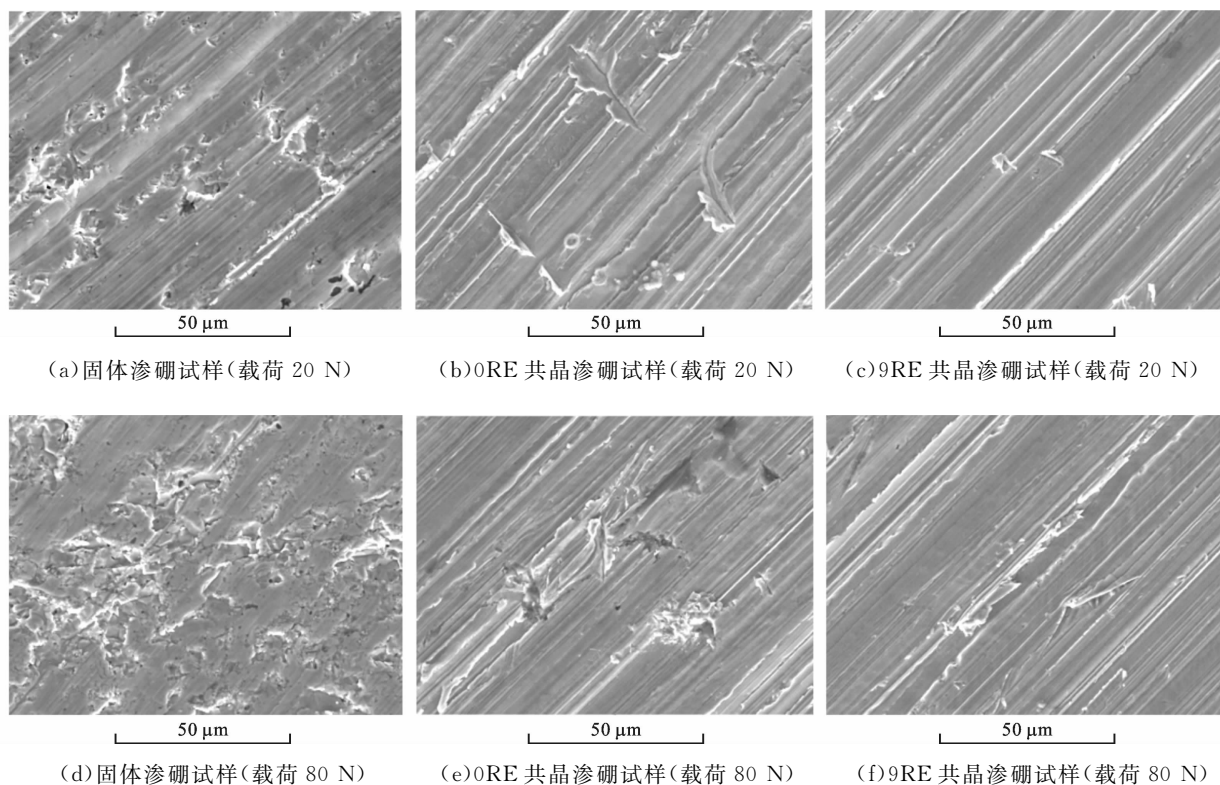


图7 不同载荷下渗硼试样两体磨料磨损表面形貌

裂剥落,并由此产生硬质相断裂和剥落现象。同时,随着载荷的增加,0RE 共晶渗硼试样的磨损严重程度递增,中载下开始出现硬质相断裂现象,而高载下的高倍观察可以发现表面局部伴随有少量块状的剥落,由此导致磨损量增大,耐磨性降低。而 9RE 共晶渗硼试样的磨痕较窄且细,磨屑变得更加细长,磨损性能相对较优。此外,经稀土处理的共晶渗硼层与基体显微硬度的过渡趋势变缓,加之杂质元素形成第二相质点,强化了硼化物周围的基体,使得基体与共晶渗硼层间的结合力增强。

3 结 论

(1)对 45 钢模具表面进行了稀土催化共晶渗硼处理,当加入稀土的质量分数为 9%时得到的渗硼效果最佳,渗硼层厚度增加近 1 倍。合适的稀土添加量可有效活化硼原子且不阻挡其向金属表面扩散。

(2)稀土元素易在晶界偏聚,钉扎、拖拽晶界阻止晶粒长大,同时形成高熔质点增加形核率,使得共晶组织更加细化、均匀,并且强化了晶界。

(3)45 钢模具表面经稀土催化渗硼处理后,渗硼层表面硬度 HV 达到 1 250,比未加稀土渗硼层表面硬度提高约 15.7%,相较传统固体渗硼试样显微硬度梯度明显减小。稀土元素能促进硬质相的形

成,细化晶粒、强化晶界,因而提高了渗硼层的表面硬度。

(4)加入稀土质量分数为 9%时,渗硼层的磨损性能比未加稀土渗硼层提高了约 17.9%,其耐磨量程约为传统固体渗硼的 12 倍。稀土催化共晶渗硼层的韧性、表面硬度以及与基体结合力的提高是模具材料磨料磨损性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] 高玉魁. 模具的表面改性工艺技术 [J]. 金属加工: 热加工, 2010(3): 24-27.
GAO Yukui. Surface modification technology of mold [J]. Metalworking, 2010(3): 24-27.
- [2] 徐润翔, 施雯, 陈智勇. Mo 含量对 Cr12MoV 钢表面 CrMoN 涂层磨损性能的影响 [J]. 上海金属, 2009, 31(3): 20-25.
XU Runxiang, SHI Wen, CHEN Zhiyong. Study on surface and wear properties of CrMoN coatings with different Mo content [J]. Shanghai Metals, 2009, 31(3): 20-25.
- [3] 丁洋. 铝型材挤压模具早期磨损失效分析及研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2010.
- [4] 李大鑫, 张秀棉. 模具技术现状与发展趋势综述 [J]. 模具制造, 2005(2): 1-4.

(下转第 107 页)