

冷作模具钢渗硼 + 渗硫的抗磨性能

华南工学院 欧阳梦兰 谢从新

【摘要】 本文论述了为提高 Cr12MoV 钢冷变形模具的耐磨性而进行的粉末渗硼 + 低温液体渗硫复合处理试验研究。为使 Cr12MoV 钢获得适当厚度的单一 Fe₂B 渗硼层,以减小其脆性剥落,进行了渗硼剂的成分配比及渗硼工艺参数的试验,并对复合处理后的渗层组织和结构进行了金相、X 射线及电子探针扫描分析,测定了渗层的硬度及厚度;对单纯渗硼、单纯渗硫以及渗硼 + 渗硫后的表面进行了耐磨性和抗咬合性对比试验。结果表明,渗硼 + 渗硫复合处理,使 Cr12MoV 钢模腔表面在获得高硬度渗硼层的基础上覆盖一层极薄的渗硫层,其抗粘着磨损特性良好,使用寿命显著提高。

The Wear Resistance Behaviour of Cold Working Die steel treated by Boriding and Sulphurizing

Ouyang Menglan Xie Congxin

【Abstract】 This paper deals with the study on powder boriding and liquid sulphurizing of Cr12MoV steel cold working dies to improve wear resistance. In order to obtain suitable thickness of singular Fe₂B boriding layer to reduce the brittle spalling, the composition of the boriding agent and the boriding process parameters were tested. The structure and phase construction were analysed with microscope, X-ray diffraction and electron probe, and also the hardness and its thickness were measured. The wear resistance and the anti-seizure properties obtained by singular boriding, singular sulphurizing and the compound treating process respectively were compared. It was denoted that by the compound process, the cavity surface of Cr12MoV steel dies may be covered with a thin sulphurizing layer on the highly hardened boriding matrix. The anti-seizure behaviour is good and the service life of dies can be improved.

一、前言

冷作模具型腔表面,由于磨损而失效的情况相当突出。提高模具的耐磨性对延长其使用寿命具有重要意义。

为改善摩擦表面材料的结构与性能,提高模具耐磨性而进行的表面热处理基本上可分两大类。(1)增加表面硬度,如渗碳、氮化、碳氮共渗、渗硼等。(2)使表面形成一层减摩性良好的化合物层,如渗硫、磷化等。将这两种提高耐磨性的不同途径结合起来,

使工件表层具有理想的三层组织,即最外面覆盖上一层很薄的(约几个到几十个 μm)减摩层,防止因摩擦而发生焊合现象;往里则是硬度高和韧性好的次表层,以抵抗疲劳磨损;再往里为过渡层(即扩散层),使其组织和性能逐渐平缓地过渡到基体金属,特别是厚度不要变化太陡,以免剥落。这样一种复合的表层结构,将更有效地提高钢件的抗粘着磨损能力。

本文针对 Cr12MoV 钢 M18 螺母冷镦凹模在服役过程中存在严重的粘着磨损(在一定程度上也发生表面疲劳磨损)问题进行了

渗硼 + 渗硫复合处理试验研究。

钢的渗硼层具有极高的硬度(HV1200~2200)与耐磨性,良好的热硬性。由于硼化物与钢的晶体结构、点阵常数差别较大,故模具渗硼后,模腔与工件接触面之间的互溶性和冷焊倾向减小,从而提高模具的抗咬合能力。钢经渗硫后,表面形成一层极薄的以FeS为主的渗硫层,FeS具有六方晶系的层状结构,与石墨相似,层与层之间极易发生相互滑动,使摩擦副容易跑合,并且质地松软,具有良好的自润滑性能,可使摩擦系数减小。渗硫层的良好减摩性,大大改善了钢件表面的耐磨性和抗擦伤能力。但是渗硫层的优异性能必须在钢件原表面具有较高硬度的条件下才能充分发挥。渗硼后再渗硫就是使钢件表面在获得高硬度渗硼层的基础上,再覆盖一层减摩性良好的渗硫层,从而将二者对提高钢件耐磨性的作用结合起来。试验结果表明,Cr12MoV钢冷镦凹模经渗硼 + 渗硫复合处理后,克服粘着磨损和提高耐磨性的效果极为显著。

二、试验条件与方法

模具与试样材料为Cr12MoV钢。凹模形状与尺寸如图1所示。采用粉末法固体渗硼,渗硼剂为 $B_4C + KBF_4 + SiC$,渗箱采用玻璃粉熔封,以得到较好的密封效果。

模具经渗硼和淬火回火后,再进行低温液体渗硫。渗硫介质为96%硫 + 4%二硫化铝,其熔点约为115℃,试样与模具经清洗除油后置于渗硫盐浴中,加热至180~200℃,保温6~8h,取出立即清洗并浸油。

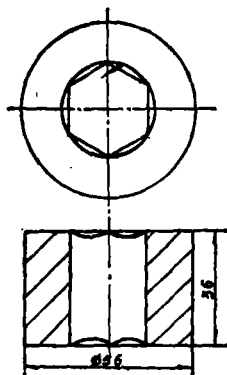


图1 凹模的结构

用金相显微镜观察试样渗层组织和测定渗层厚度,在71型显微硬度计上测定渗层硬度,应用X射线衍射仪对试样渗层进行相结构分析,用扫描电镜及能谱仪和波谱仪测定试样表层的Cr、S、B、C等含量,在MM-200型磨损试验机上进行耐磨性和抗咬合性对比试验。

三、试验结果及分析

1. Cr12MoV钢模具的渗硼特点

Cr12MoV钢中高的碳及合金元素含量,严重阻碍了渗硼时硼原子向内扩散,特别是Cr、Mo、V等缩小 γ 相区的元素能与硼形成极为稳定的 Cr_2B 、 VB_2 等硼化物,对渗硼的阻碍作用更大;这不仅使 Fe_2B 向内生长速度减小,渗硼层较薄,而且大量硼原子积聚于钢件表面易形成FeB。FeB脆性高,且FeB、 Fe_2B 和基体之间的膨胀系数相差较大,一旦生成连续的FeB相将 Fe_2B 包围,在冷却过程中,各层之间将产生极大的内应力,加热淬火或工作中承受载荷时,各层之间易产生裂纹或导致渗硼层剥落,影响模具的使用寿命。因此,如何防止渗硼层中出现FeB,减小其剥落倾向,是Cr12MoV钢模具渗硼必须解决的主要问题。

试验表明,渗硼层愈厚,出现FeB相的倾向愈大,尤其是高碳高合金钢渗硼。故渗硼层的最佳厚度应根据渗硼件的工作条件而定。文献[1]指出,为提高抗粘着磨损,一般仅需要15~20 μm 厚的渗硼层。Cr12MoV钢M18螺母冷镦凹模的磨损失效属典型粘着磨损,根据服役条件,获得20~30 μm 厚的单一 Fe_2B 层为好。渗硼层的结构和性能对模腔的表层质量及使用寿命起着决定性作用,必须对渗硼剂及渗硼工艺进行选择。

2. 复合处理后渗层的组织结构

(1) 渗硼层的金相组织、厚度及硬度 渗硼层的金相组织及厚度,取决于渗硼

剂的活性及渗硼温度和时间。

为了获得好的渗硼效果，对渗硼剂中的 B_4C 与 KBF_4 含量进行调整试验，结果如表1。随着渗剂中供硼源 B_4C 和活化剂 KBF_4 含量的提高，渗硼层增厚，FeB出现的倾向增大。若将 B_4C 含量控制在2%以下， KBF_4 含量为3~5%，于850℃渗硼可获得一定厚度的连续 Fe_2B 层，没有或很少出现FeB相，并且渗剂不粘附工件，模腔表面光洁。

表1 渗硼剂成分对渗硼层的影响

渗剂成分(%)			渗硼工艺	渗硼层厚度(μm)	
B_4C	KBF_4	SiC		总渗层	FeB层
5	5	90	850℃渗硼3h 直接升温至980℃ 保温一定时间后 连罐水冷淬火	61	32
4	5	91		42	29
3	5	92		38	22
2	5	93		22	—
2	3	93		16~20	—

表2 渗硼温度的影响

渗硼温度(℃)	渗硼层厚度(μm)		备 注
	总厚度	FeB层	
830	16	—	在不同温度下保温4h后快速升温至980℃保温15min连罐水冷
850	22	—	
880	27	5	
920	38	19	
950	64	28	

渗硼温度与时间对渗硼层组织与厚度的影响如表2及表3。随着渗硼温度升高或时间延长，渗硼厚度增加，生成FeB的倾向也增大。在渗硼4h的情况下，当渗硼温度超过880℃、渗层中就已出现FeB。这是因为温

表3 渗硼时间的影响

渗硼时间(h)	渗硼层厚度(μm)		备 注
	总厚度	FeB层	
2	16	—	在850℃经不同时间渗硼后快速升温至980℃保温15min连罐水冷
4	22	—	
6	32	13	
8	35	16	

度升高，分解、吸收和扩散三个过程的速度都随之增大，但由于Cr12MoV钢碳及合金元素含量高，扩散速度大大落后于分解、吸收的速度，因而造成硼在钢件表面积聚，其浓度迅速达到16.2%，产生FeB。可见，在较低温度下渗硼，有利于防止形成FeB。当850℃渗硼6h，渗层中也出现一定厚度的FeB相。为使凹模获得20~30μm的单一连续的 Fe_2B 层，选定表1中5号渗硼剂，于850℃渗硼3h，可以满足要求。

凹模工作时承受很大的挤压应力与冲击力，要求基体具有较高的强度，渗硼后必须进行淬火回火。由于渗硼层在随后的加热淬火过程中，不伴随基体发生相变，并且FeB、 Fe_2B 与基体三者的膨胀系数相差悬殊，当加热与冷却时，渗硼层很易产生龟裂。对高碳高合金钢渗硼件，应避免多次反复加热和冷却，宜采用渗硼后直接升至淬火温度。为防止模具在高温阶段继续强烈渗硼而产生FeB，升温速度应尽量快些，淬火加热温度应尽量低，并控制高温停留时间。考虑到Cr12MoV钢的淬透性好，凹模截面尺寸不大，连罐水冷可使凹模淬透、并能防止脱硼。试验结果表明，渗硼后直接升至980℃，然后连罐水冷淬火，可使凹模心部硬度达到HRC60以上，且渗硼层中未出现连续的FeB相和龟裂等现象。

图2为Cr12MoV钢经850℃×3h渗硼、

980℃淬火后的金相组织,试样先用P·P·P试剂再用硝酸酒精溶液侵蚀。照片中表面的灰白色渗硼层为 Fe_2B ,未出现 FeB (经P·P·P试剂侵蚀, FeB 相呈深褐色, Fe_2B 为浅灰色),其厚度约为 $18\sim 20\mu\text{m}$,较平坦,无明显锯齿状特征,其硬度为 $\text{HV}_{0.1}1186\sim 1465$ 。由于Cr12MoV钢的碳及合金元素含量较高,而硼又是缩小 γ 区的元素,硼的渗入减小了碳及合金元素在 γ 中之溶解度,所以经850℃渗硼、再升温至980℃淬火后的组织中,尚有大量残留未溶的碳化物。渗硼层的组织为在 Fe_2B 上分布着粒状的二次含硼碳化物及少量大块状的共晶碳化物(经P·P·P试剂侵蚀后碳化物呈黑褐色)。往里为扩散层(或称过渡层),其组织为淬火隐针马氏体、粒状碳化物和少量残留奥氏体,该层硬度为 $\text{HV}_{0.1}824\sim 946$ 。由于硼对碳及合金元素的排挤,迫使它们向内迁移,使渗硼层与扩散层交界处聚集较多的粒状碳化物。最里层的基体组织为隐针马氏体、呈带状分布的块状共晶碳化物以及少量的粒状二次碳化物和残留奥氏体。其硬度为 $\text{HV}_{0.1}725\sim 824$ 。

由于渗硼层较脆,在用砂轮打磨渗硼金相样品时,用力要轻,速度要慢,否则易使渗硼层发生小块崩落。

(2) 渗硫层的金相组织、厚度及硬度
硫与铁亲和力大于硼与铁,故渗硼钢件在硫浴中加热时要发生下列置换反应,使渗硼层的外表面可获得薄的渗硫层。

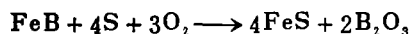
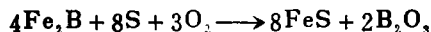


图3为经 $850^\circ\text{C} \times 3\text{h}$ 渗硼、 980°C 淬火和 200°C 回火、再经 $180\sim 200^\circ\text{C} \times 6\text{h}$ 液体渗硫后的渗层金相组织,试样未经侵蚀。可以看到,渗层的最外面黑色带为渗硫层、厚度约 $5\sim 8\mu\text{m}$,无扩散区;次层白色区为硼化物(Fe_2B)层。在71型显微硬度计上用25g载荷测得渗硫层硬度为 $\text{HV}_{0.025}80\sim 116$ 。由于硬度很低,而相邻接的渗硼层硬度又极高,

这就使得在磨制金相样品时渗硫层很易因倒角而看不到。采用塑料嵌镶或用镍片夹持并用手工细心磨制与抛光,可得到较满意的效果。

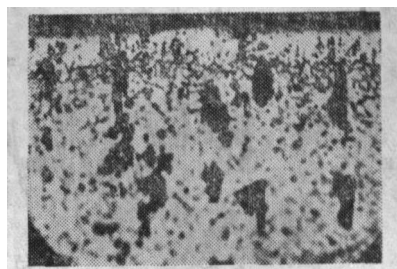


图2 渗硼层的金相组织用PPP试剂侵蚀后再用硝酸酒精溶液侵蚀 $\times 300$

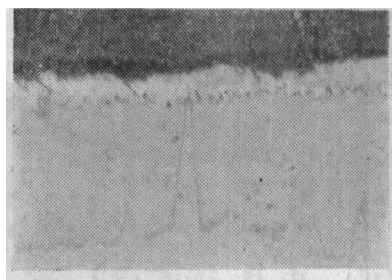


图3 渗硼+渗硫复合处理后的金相组织 未侵蚀 $\times 300$

图4为复合处理后渗层结构的X射线衍射图,渗硫层的相结构主要为 FeS ,渗硼层的主要组成相为 Fe_2B ,尚有少量的 FeB 、 $\text{Fe}_3(\text{C},\text{B})$ 和 Cr_{23}C_6 等相。

图5为渗层中的S、B、C、Cr等元素的电子扫描曲线,由曲线可见,只有在最外面的渗硫层中含有较高的硫,不存在硫的扩散过渡区。主要集中于次表层的硼化物层中,硼的浓度梯度很陡。由于碳及合金元素在硼化物中的溶解度较在基体中小,在渗硼过程中,它们将被排挤,向内迁移而发生重新分配,从而影响过渡层的组织及性能。扫描曲线还表明,Cr在硼化物层中的含量稍低于基体,而最大含Cr量比基体的平均含量稍大,出现在硼化物层的内侧;碳的最高含量比钢中平

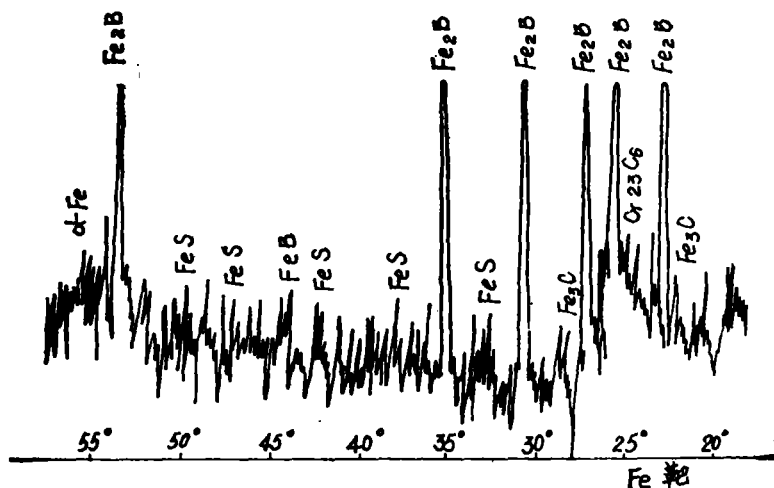


图4 复合处理后渗层结构的X射线衍射图

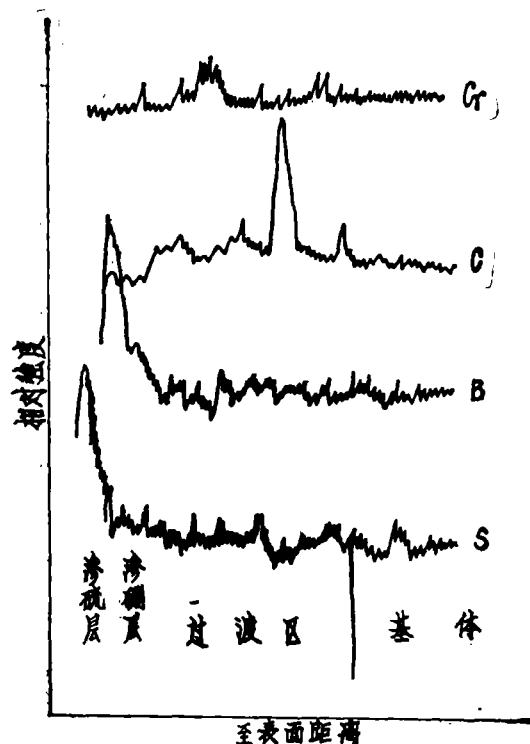


图5 复合处理后渗层中S、B、C、Cr元素的电子扫描曲线 ×450

均含量高出许多，出现的位置较Cr更深一些，这是因为C的扩散速度比Cr大。

3. 复合处理后渗层的耐磨性及抗咬合性

在MM-200型磨损试验机上，对经不同处理后的Cr12MoV钢表面进行了耐磨性和抗咬合性对比试验。磨损试件的处理方法如表4，对磨试件的材料为T10钢，其硬度为HRC55。测定磨损试件磨痕的宽度换算为被磨去的体积作为磨损的量度，作出磨损特性曲线，如图6所示。

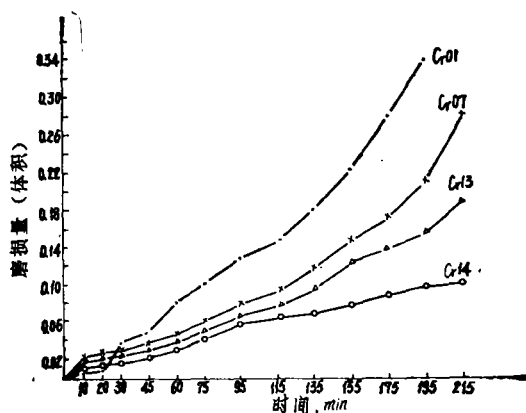


图6 磨损特性曲线

试验结果表明，由于渗硼提高表层硬度，渗硫改善了表面的减摩性，都在一定程度上使耐磨性有所提高。而渗硼+渗硫复合处理

表 4 磨损试件处理方法与表层硬度

试件号	处 理 方 法	渗 层 深 度 (μm)	表 面 硬 度
Cr01 Cr09	常规热处理(淬火回火)		HRC60~62
Cr13 Cr29	粉末渗硼 + 淬火回火	Fe_2B : 16~20	$\text{HV}_{0.1}$ 1343~1402
Cr07	淬火回火 + 低温液体渗硫	渗硫层: 5~8	渗硫前: HRC57~58 渗硫后: 未测
Cr14 Cr41	渗硼 + 淬火回火 + 液体渗硫	渗硼层(Fe_2B): 16~20 渗硫层: 5~8	渗硼层: $\text{HV}_{0.1}$ 1605 渗硫层: 未测

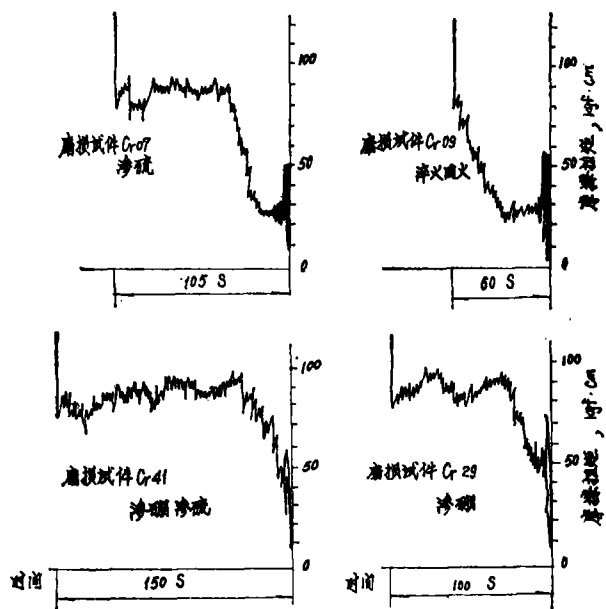


图 7 抗咬合试验记录曲线

试验条件: 载荷150kgf, 配磨试件转速400r/min

综合了两者的优点, 使表层具有优异的耐磨性。

抗咬合试验是在干摩擦条件下, 于一定压力作用下求得摩擦扭矩随时间的变化曲线(图7), 以摩擦扭矩出现峰值所经过的时间, 作为其抗咬合性的衡量指标。经渗硼或渗硫后的表面抗咬合能力高; 而经渗硼 + 渗硫复合处理后的表面抗咬合能力最高。

4. 复合处理模具的初步应用

表5为模具处理工艺及试用结果。由表可见, 常规处理的模具因严重粘模使用寿命少于1千件; 渗硼层中没有或出现少量不连

续FeB相的02号和3号渗硼模具, 使用寿命为2~3万件; 14号模因渗硼温度过高, 渗硼层中出现较厚的FeB而易产生脆性脱落, 使用寿命为1.7万件; 经渗硫的4号模, 使用寿命达到2.9万件。经渗硼 + 渗硫复合处理的X3号模, 由于渗硼中层中未出现FeB, 外表又有渗硫层, 减小了渗硼层的剥落倾向, 克服了粘模, 使用寿命达到10.3万件。图9为X3号模经加工10.3万件螺母后模腔工作部分的表层组织, 可以看到, 渗层基本被磨去, 正常失效。模具在生产中试用的结果与上述耐磨试验和抗咬合试验的结果是完全一致的。

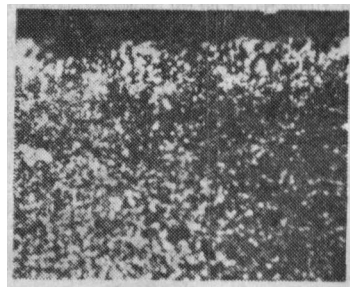


图8 X3号模失效后模腔的表层组织2%硝酸酒精溶液浸蚀 $\times 300$

表 5 模具处理工艺及试用情况

模具 编号	处理方法	处 理 工 艺	渗 层 组 织	表层硬度	最高使用寿命 (万件/每模)	失效形式
	常规热处理	980℃淬油180℃×2 h 回火		HRC58~60	<0.1	严重粘模
14	渗硼+淬火回火	930℃×2 h 渗硼 1030℃淬火 200℃×2 h 回火	FeB+Fe ₂ B 渗硼层总厚64(μm) FeB厚32(μm)	HV _{0.1} 1402~1604	1.7	渗硼层大块 剥落, 基体开 裂
02	渗硼+淬火回火	850℃×3 h 渗硼 980℃淬火 200℃×2 h 回火	FeB+Fe ₂ B 渗硼层总厚40(μm) FeB厚10(μm)	HV _{0.1} 1402~1492	2	渗硼层块状 剥落, 基体开 裂
3	渗硼+淬火回火	850℃×3 h 渗硼 980℃淬火 200℃×2 h 回火	Fe ₂ B 渗硼层厚约 30~35(μm)	HV _{0.1} 1200~1400	2.9	渗硼层点状 剥落基体开裂
4	淬火回火+液体 渗硫	980℃淬火 200℃×2 h 回火 180~200℃×6 h 液体渗硫	渗硫层厚度未测	渗硫前 HRC58 渗硫后未测	2.9	基体开裂
X3	渗硼+淬火回火 +离子渗硫	850℃×3 h 渗硼 980℃淬火 200℃×2 h 回火 200℃离子渗硫	渗硼层(Fe ₂ B) 厚约20(μm) 渗硫层厚未测	渗硼层HV _{0.1} 1186~1200 渗硫层未测	10.3	模腔表面出 现小麻点, 基 体沿六角出现 裂纹

四、结语

1. Cr12MoV钢表面进行渗硼+渗硫复合处理, 在获得高硬度渗硼层的基础上再复盖一层减摩性良好的渗硫层, 使钢件表层具有较理想的复合结构——三层组织(即减摩层、硬化层和过渡层), 可显著提高抗粘着磨损能力。

2. 复合处理中, 渗硼层是基础, 对模具表层质量和使用寿命的影响是主要的。试验结果表明, 采用活性渗硼剂及低温短时间渗

硼工艺, 能防止渗硼层中出现连续的FeB, 相可获得适当厚度的单一Fe₂B的硼化物层, 减小渗硼层的脆性剥落倾向。

3. Cr12MoV钢经渗硼和淬火回火后, 应用硫和二硫化钼进行低温液体渗硫, 可以在渗硼层的外表面获得几个或十几μm的以FeS为主的渗硫层。在不改变基体原有组织和性能的情况下, 使表面的耐磨性与抗擦伤能力得到改善, 同时有利于消除渗硼层的内应力。

参 考 文 献

[1] 徐州机械研究所:《渗硼译文集》, 1981

(上接21页)

焊接Cr—Mo—V钢的焊缝脆性断裂倾向的影响。指出, 在具有大量非金属杂质的焊缝金属中, 断裂源是碳化物。当碳化物在金属组织(焊缝、电子束焊接)中为均匀分布时, 试样具有高的运转断裂抗力。碳化物分布在电渣焊焊缝纯净金属的边界上, 就导致晶间断裂。在自动埋弧焊更加不纯净的金属焊缝中, 非金属夹杂物是良好的断裂源。在这种情况下, 断裂前的变形不大。表5, 图1。

高速钢的表面强化—M. C. Нерубай, 《Металл» 1983, 3, 35~37〔俄〕

探讨了超声强化、钢球滚压和用金刚石碾压对P6M5和P9K5高速钢制单刃和多刃刀具磨损和寿命的综合研究结果。明确了强化方法和规范对表面硬度、显微硬度、残余应力、薄层结晶组织和相变的影响。指出了应用表面塑性变形(ППД)作为提高切削刀具寿命的可能性。图3。

(下转42页)