

热处理对塑料模具钢 NAK80 组织、硬度和时效动力学的影响

孙国栋^{1,2} 刘长华^{1,2} 宋勇秉¹ 杨先啓¹

(1 九江学院机械与材料工程学院,九江 332005;2 江西省表面绿色再制造工程技术中心,九江学院,九江 332005)

摘要 试验了 830~910 °C 固溶处理和 480~540 °C 时效对 Φ20 mm NAK80 塑料模具钢(/% : 0.15C, 0.30Si, 1.50Mn, 3.00Ni, 1.00Cu, 1.00Al, 0.30Mo, 0.30Cr) 组织和硬度的影响, 并对其时效动力学行为进行了研究。结果表明, 890 °C 固溶处理后, NAK80 钢组织由板条马氏体和粒状贝氏体组成, HRC 硬度值达到 42.4, 经过 500 °C 保温 4 h 的时效处理后, 该钢的组织为回火屈氏体和析出相, 其 HRC 硬度值可达 45.5。利用 JMA 方程得到 480 °C 和 500 °C 时效时的 Avrami 指数 *n* 分别为 2.20 和 1.63, 表观激活能为 96.787 J/mol。

关键词 NAK80 塑料模具钢 板条马氏体 粒状贝氏体 热处理 时效动力学

Effect of Heat Treatment on Structure, Hardness and Aging Kinetics of Plastic Die Steel NAK80

Sun Guodong^{1,2}, Liu Changhua^{1,2}, Song Yongbin¹ and Yang Xianqi¹

(1 School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang 332005; 2 Surface Green Remanufacturing Engineering Technology Center of Jiangxi Province, Jiujiang University, Jiujiang 332005)

Abstract The effect of solid solution treatment at 830~910 °C and aging at 480~540 °C on structure and hardness of Φ20 mm plastic die steel NAK80 (/% : 0.15C, 0.30Si, 1.50Mn, 3.00Ni, 1.00Cu, 1.00Al, 0.30Mo, 0.30Cr) is tested and its aging kinetics behavior has been studied. Results show that after solid solution at 890 °C, the structure of steel NAK80 is lath martensite and granular bainite, the HRC hardness value is up to 42.4, and with aging at 500 °C for 4 h, the structure of steel is tempered troostite and precipitated phase, its HRC hardness value is up to 45.5. With calculating by using JMA equation it is obtained that the Avrami indexes *n* of steel aged at 480 °C and 500 °C are respectively 2.20 and 1.63, and the apparent activation energy is 96.787 J/mol.

Material Index Plastic Die Steel NAK80, Lath Martensite, Granular Bainite, Heat Treatment, Aging Kinetics

NAK80 塑料模具钢因具有优良的焊接性、电加工性能和抛光性能, 从而应用于高精度、高性能和高级镜面要求的模具中^[1-3]。NAK80 钢的性能取决于其“固溶 + 时效处理”工艺, 时效动力学行为的研究有助于掌握析出相的形核及长大方式^[4,6], 进而获得更高质量的性能。本文对 NAK80 钢在不同固溶温度和时效处理下的组织和硬度以及时效动力学行为进行了测试和分析。

1 试验材料及方法

试验用钢为昆山“钢之冠”公司所提供的直径为 Φ20 mm 的棒材, 其原始组织状态为预硬态, 化学成分如表 1 所示。从棒材上截取 Φ20 mm × 15 mm 的小段进行固溶处理和时效处理。固溶处理时, 首先在 600 °C 保温 1 h, 然后分别在 830、850、870、890、910 °C, 保温 0.5 h 后, 空冷, 而后对 890 °C 固溶处理后的试样分别进行 480、500、520、540 °C 保温不同时间段的时效处理, 固溶处理和时效处理的升温速度均为 10 °C/min。对固溶和时效处理后的试样进

表 1 试验 NAK80 钢的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of tested steel NAK80 / %							
C	Si	Ni	Mn	Mo	Cu	Al	Cr
0.15	0.30	3.00	1.50	0.30	1.00	1.00	0.30

行打磨、抛光, 采用 4% HNO₃ 酒精溶液腐蚀后, 利用蔡司金相显微镜对组织进行观察, 采用 HRSS-150 型洛氏硬度计测试试样的硬度, 取 5 个点的平均值作为某种工艺下的硬度值。

2 试验结果与讨论

2.1 不同固溶温度下的组织及硬度结果分析

图 1 和图 2 分别为固溶温度在 830~910 °C 下的 NAK80 钢的显微组织和硬度。NAK80 钢的 Ac₃ 点为 775 °C, Ms 点为 360 °C^[7], 因此加热至 830 °C 以上时, 均能获得完全的奥氏体组织, 从文献[7]所给的 10Ni3MnCuAl 钢的 CCT 图中看出, Ni、Cr、Mn、Al 这些元素可以有效地推迟珠光体转变和先共析铁素体的析出, 促使奥氏体向马氏体或者粒状贝氏体转变^[7]。当固溶温度较低时, 奥氏体晶粒小且

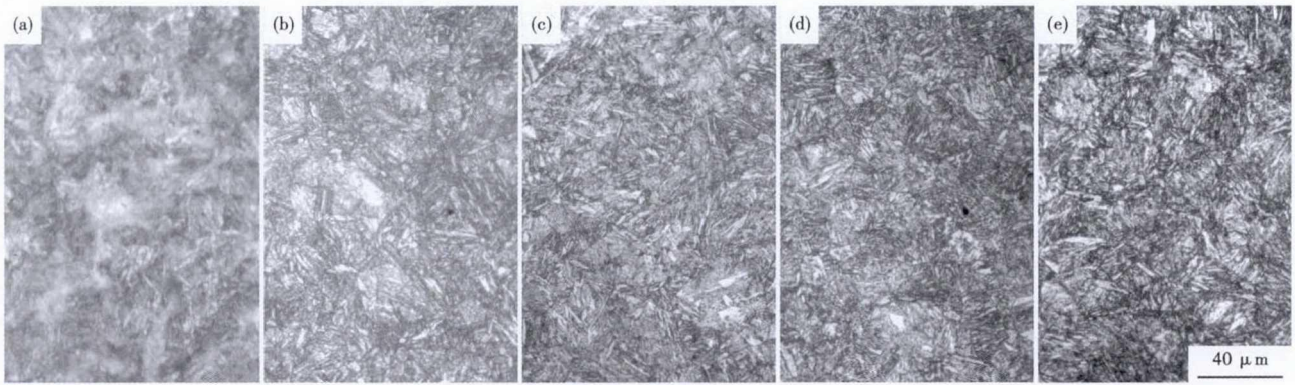


图 1 NAK80 钢固溶处理后的组织形貌, 固溶温度/°C: 830(a), 850(b), 870(c), 890(d), 910(e)

Fig. 1 Morphology of structure of solid-solution-treated steel NAK80; solid solution temperature /°C: 830 (a), 850 (b), 870 (c), 890 (d) and 910 (e)

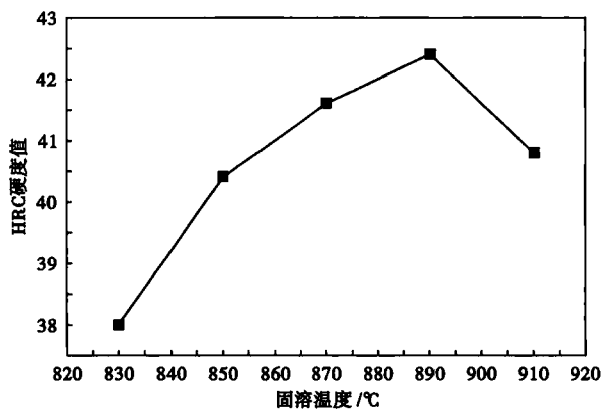


图 2 固溶温度对 NAK80 钢 HRC 硬度值的影响

Fig. 2 Effect of solid solution temperature on HRC hardness value of steel NAK80

不均匀, 因此, 得到的是细小的马氏体组织, 粒状贝氏体不明显, 如图 1(a) 所示。随着固溶温度的升高, 奥氏体均匀化程度增加而且晶粒随之增加, 空冷后获得的板条马氏体发生粗化, 910 °C 获得的组织为粗大的板条马氏体和粒状贝氏体的混合组织。

从图 2 所示的曲线看, 随着固溶温度的升高, NAK80 钢的硬度值先升高后下降。马氏体的硬度值取决于钢中的碳含量, 姚玉环^[8]等计算出马氏体硬度值与钢的含碳量的近似关系, 如公式(1)所示, 由此计算出的 HRC 硬度值为 37.5, 这与 830 °C 测得的硬度值基本一致, 这也证明了 830 °C 固溶处理时几乎看不到粒状贝氏体的原因。粒状贝氏体组织由铁素体基体和马氏体/奥氏体的岛状组织组成, 粒状贝氏体转变属于半扩散型转变, 随着固溶温度的增加, 合金元素的充分溶解, 使得粒状贝氏体得以强化而促使硬度提高, 890 °C 固溶处理后的 HRC 硬度值可以达到 42.4。但固溶温度过高时, 粗大马氏体组织的形成会导致硬度值下降。

$$\bar{y} = 626.58\sqrt[3]{C} - 463.45\sqrt{C} + 24.55C - 121.68 \quad (1)$$

综上所述, 890 °C 固溶处理时硬度最高, 其组织为板条马氏体和粒状贝氏体的混合组织。

2.2 不同时效温度和时效时间下的组织及硬度结果分析

图 3 和图 4 分别为 NAK80 钢在 890 °C 固溶后, 经 500 °C 不同时间时效处理后获得的组织及对应的硬度值。

NAK80 钢经 890 °C 固溶处理后, 其组织为板条马氏体和粒状贝氏体, 板条马氏体内存在高密度的位错, 在 500 °C 时效处理时, 0.5 h 时效时, 马氏体板条特征非常明显, 如图 3(a) 所示。随着时效时间的增加, 板条亚结构发生回复, 马氏体板条特征不再明显, α 固溶体转变为淬火形态的铁素体, 碳化物也随之析出。

从图 4 硬度曲线中可以看出, 500 °C 回火时硬度随时效时间延长逐渐升高, 但在时效时间较短时, 硬度较固溶态低。NAK80 钢在时效过程中, 存在着回火软化和时效析出硬化两种作用, 当时效时间较短时, 析出相尚未获得足够的动力而从基体中析出, 因此, 回火软化作用占主导, 从而出现 NAK80 钢的硬度值在较短时间内回火时较固溶状态时低。随着时效时间的延长, 析出相逐渐脱离基体而促使硬度值上升。

文献[9]中指出析出相为高密度、超细且充分耦合的 NiAl 沉淀相, 文献[10]中认为析出相为尺寸小、数量多、弥散分布, 并且与基体保持共格关系的 Ni₃Al 相。利用 HSC 软件可以计算出 500 °C 时 NiAl 相的吉布斯自由能 ΔG 为 -113.73 kJ/mol, Ni₃Al 相的吉布斯自由能 ΔG 为 -261.28 kJ/mol, 因此析出为 Ni₃Al 的可能性更大。因此, NAK80 钢在 500 °C

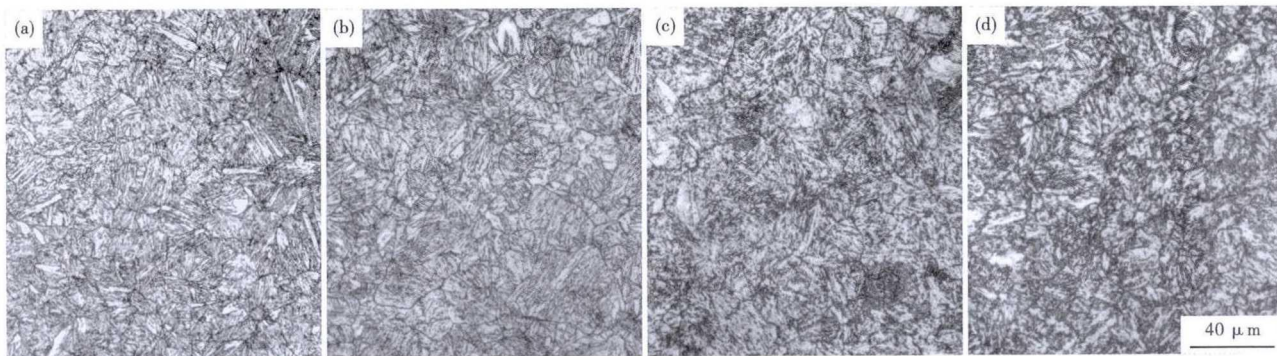


图 3 890 °C 固溶 500 °C 时效 0.5 h (a); 1 h (b); 2 h (c); 4 h (d) 的 NAK80 钢的组织形貌

Fig. 3 Morphology of structure of steel NAK80 solid solution treated at 890 °C and aged at 500 °C for 0.5 h (a), 1 h (b), 2 h (c) and 4 h (d)

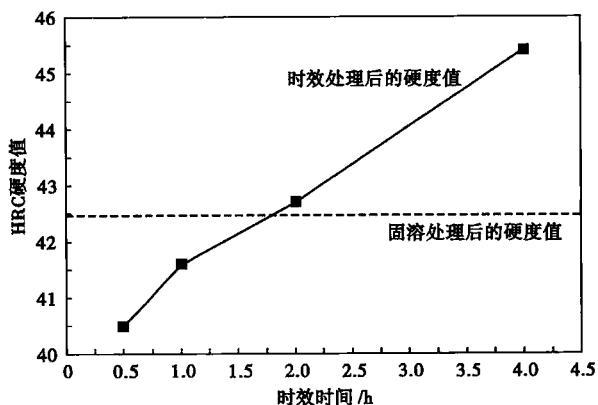


图 4 890 °C 固溶 500 °C 时效时间对 NAK80 钢 HRC 硬度值的影响

Fig. 4 Effect of aging time at 500 °C on HRC hardness value of 890 °C solid-solution-treated steel NAK80

保温 4 h 时效处理后,其组织由回火屈氏体和析出相组成。

图 5 所示为不同时效温度下时效 4 h 后得到的组织。从图 4 中可以看出,480 °C 时组织仍保持板条马氏体特征,500 °C 时马氏体中板条亚结构特征

得以回复,板条马氏体特征不明显,同时,更多的碳化物从基体中析出,当温度进一步升高时,碳化物相也随之聚集长大成颗粒状。

图 6 所示为不同温度时效 4 h 时的硬度变化。由图 6 可知,硬度在 500 °C 保温 4 h 时达到最高。当时效温度为 480 °C 时, Ni₃Al 新相区开始形成,但此时新相区小而且少,因此 HRC 硬度值得以增大但幅度不大,随着时效温度的升高,纳米级析出相不断增多,时效硬化作用增强而使硬度值达到峰值,当时效温度进一步提高时, Ni₃Al 相不断长大,并且与基体脱离共格关系^[7],加之回火软化的作用,因此硬度值下降。

2.3 NAK80 钢的时效动力学分析

2.3.1 时效动力学的理论基础

NAK80 钢在时效处理时,伴随着金属间化合物的析出,基体硬度得以提高。在这一过程中,新生的金属间化合物相以形核和长大的方式在基体上析出,其长大速率受到温度和时间的独立控制,并且新生相以弥散的形式分布于基体上而不表现出明显的

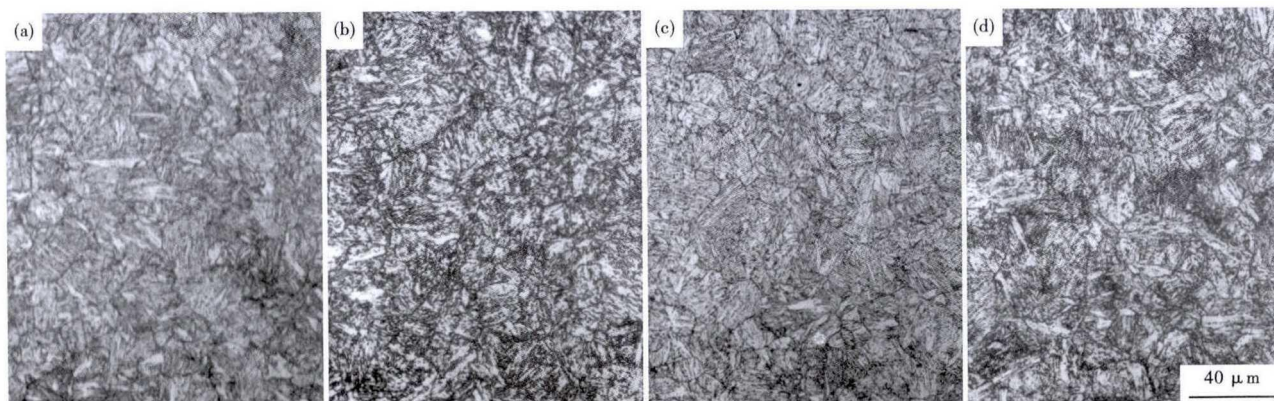


图 5 NAK80 钢 890 °C 固溶,480 °C (a), 500 °C (b), 520 °C (c) 和 540 °C (d) 时效 4 h 的组织形貌

Fig. 5 Morphology of structure of steel NAK80 solid-solution-treated at 890 °C aged at 480 °C (a), 500 °C (b), 520 °C (c) and 540 °C (d) for 4 h

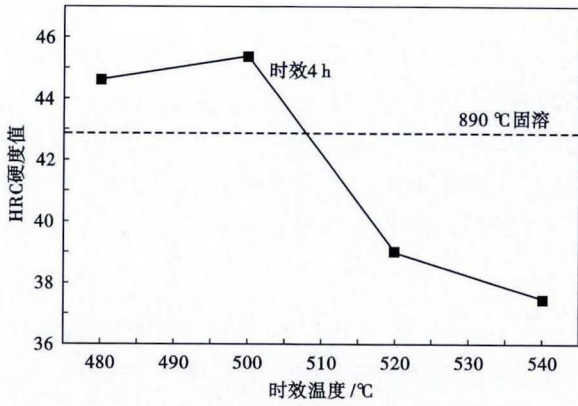


图 6 时效温度对 NAK80 钢 HRC 硬度值的影响, 890 °C 固溶, 时效 4 h

Fig. 6 Effect of aging temperature on HRC hardness value of steel NAK80, solid-solution treated at 890 °C, aging for 4 h

各向异性, 因此可以采用 Johnson-Mehl-Avrami 方程 (JMA 方程) 来描述时效处理过程^[11]。应用于时效过程中的 JMA 方程表达式为:

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

(2) 式中 t 为时效处理的保温时间, n 为 Avrami 指数, f 表示时效硬度转化百分数, 可以近似表示为: $f = \frac{(H_t - H_0)}{(H_m - H_0)}$ (3)

(3) 式中 H_t 表示在 t 时刻的时效处理硬度值, H_0 表示固溶态的硬度值, H_m 表示某一温度时效处理时的最大时效硬度值。

K 为常数, 受时效温度控制, 并符合 (4) 式所示的阿伦尼乌斯方程, (4) 式中 k_0 为取决于钢的化学成分的常数, Q 为时效过程的表现激活能, R 为摩尔气体常数, 其值为 $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, T 为时效温度。

$$K = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (4)$$

对 (2) 式进行对数处理后可得:

$$\ln[-\ln(1-f)] = n \ln t + \ln K \quad (5)$$

由此, 以 $\ln[-\ln(1-f)]$ 对 $\ln t$ 作图, 从直线的斜率可得 Avrami 指数 n , 直线的截距即为 $\ln K$ 。

再对 (4) 式进行对数处理可得:

$$\ln K = -\frac{Q}{R} \times \frac{1}{T} + \ln k_0 \quad (6)$$

然后, 以 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图, 从直线的斜率可得时效处理的表现激活能 Q 。

2.3.2 NAK80 钢时效动力学分析

图 7 为 890 °C 固溶处理后在 480、500、520、540 °C

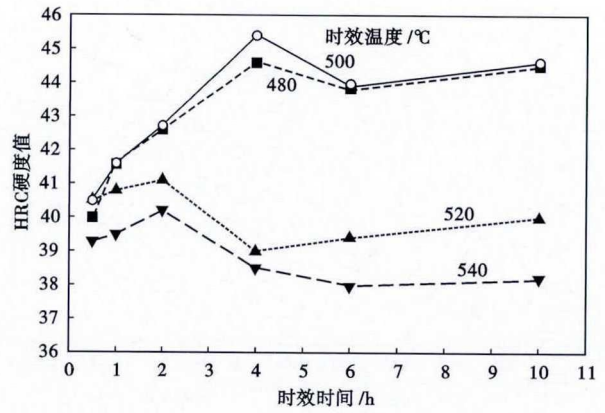


图 7 NAK80 钢 890 °C 固溶处理后的时效硬化曲线

Fig. 7 Aging hardening curves of 890 °C solid-solution-treated steel NAK80

分别时效 0.5 ~ 10 h 的时效硬化曲线。由图 7 可见, 时效温度在 480 °C 和 500 °C 时时效硬度值较高, 在 520 °C 和 540 °C 时硬度值下降, 随着固溶温度的增加, 出现硬度峰值的时间缩短, 这证明了时效过程中的回火软化和时效析出硬化的交互作用。

为详细分析 NAK80 钢的时效动力学行为, 进一步测试了 480 °C 和 500 °C 时效处理 2 ~ 10 h 的硬度值, 结果如表 2 所示。依据表 2 结果, 作出如图 8 所示的 $\ln[-\ln(1-f)]$ 与 $\ln t$ 的关系曲线, 对曲线拟合后可以得到曲线的斜率, 即 Avrami 指数 n 。从图 8 所示 480 °C 得到的 n 值为 2.20, 500 °C 得到的 n 值为 1.63, 依据克里斯青的计算, 此时 n 值代表的从小尺寸开始的各种形状的生长, 成核率随时间下降^[12]。其原因是相变初期, Ni_3Al 和 $\epsilon\text{-Cu}$ 形成的新相区小而且少, 线性生长所引起的体积增加不大。随着时效时间的增加, 老的核心体积长大, 同样的线性生长速度可导致新相体积的更快增长, 同时, 新的核心也不断产生, 更加快了转变的速度, 而到了相变的后期, 由于许多新相区都已长得很大, 它们不可避

表 2 NAK80 钢 480 °C 和 500 °C 时效处理 2 ~ 10 h 时的 HRC 硬度值

Table 2 HRC hardness value of steel NAK80 aged at 480 °C and 500 °C for 2 ~ 10 h

时效时间/ h	HRC 硬度值	
	480 °C	500 °C
2	42.6	42.7
3	42.8	42.8
4	44.6	45.5
5	43.5	43.4
6	43.8	43.7
7	44.1	43.9
8	44.3	44.1
9	44.4	44.4
10	44.5	44.6

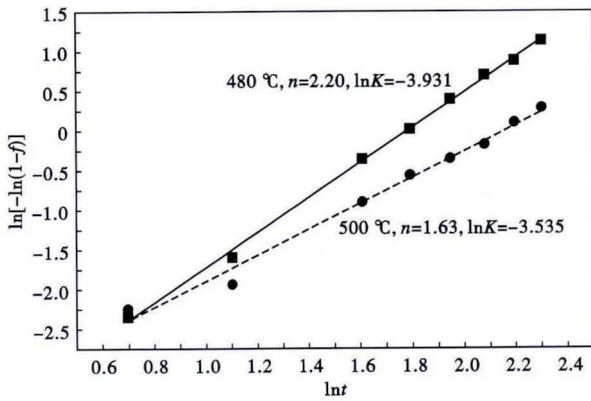


图 8 NAK80 钢 480 °C 和 500 °C 时效处理时的 $\ln[-\ln(1-f)]$ 和 $\ln t$ 关系曲线
 Fig. 8 Relationship curves between $\ln[-\ln(1-f)]$ and $\ln t$ of steel NAK80 aging at 480 °C and 500 °C

免地相互碰挤,在碰挤处生长随之停止,于是新相体积转变速率又趋于下降。

从图 8 可知,直线的斜率,即 480 °C 和 500 °C 时效处理时的 $\ln K$ 值分别为 -3.931 和 -3.535 ,根据

(6) 式可以推算出表观激活能 Q 值为 96.787 J/mol ,这个数值低于 Cu, Ni, Al 原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散激活能 $235 \sim 250 \text{ kJ/mol}^{[13]}$,这可能源于淬火过程中马氏体中存在大量的高密度位错,使得这些原子能够借助位错通道在位错线上优先形核,从而降低了时效过程中的激活能。

3 结论

(1) 890 °C 固溶处理后,NAK80 钢由板条马氏体和粒状贝氏体组成,HRC 硬度值达到 42.4,为最佳固溶温度。

(2) 时效处理在 500 °C 保温 4 h 空冷后,可以获得由回火屈氏体和析出相构成的混合组织,其 HRC 硬度值可达 45.5。

(3) 利用 JMA 方程得到 480 °C 和 500 °C 时效时的 Avrami 指数 n 分别为 2.20 和 1.63,表观激活能为 96.787 J/mol 。

参考文献

[1] 程 虎,戴 晟,方志刚,等. NAK80 模具钢表面激光熔覆钴基合金涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. 机械工程材料,2012,36(8):37-41.

[2] 缪 宏,左敦稳,王 珉,等. 10Ni3MnCuAl 钢加工表面析出硬化层的性能研究[J]. 功能材料,2011(s2):230-232.

[3] 吕 杰,徐飞飞,刘其广. NAK80 塑料模具钢本构关系的试验研究[J]. 兵器材料科学与工程,2012,35(5):60-63.

[4] Sidel S M, Santos F A and Gordo V O. Avrami Exponent of Crystallization in Tellurite Glasses[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2011, 106(2):613-618.

[5] 王立民,张 红,刘 宁,等. 高合金马氏体耐热钢的热变形表观激活能[J]. 材料热处理学报,2012,33(2):44-49.

[6] 刘振伟,朱 超. 室温停留对 7475 铝合金人工时效动力学的影响[J]. 材料热处理学报,2010,31(2):75-79.

[7] 张 伟,吴晓春,闵永安,等. 塑料模具钢 10Ni3MnCuAl 的相变特性及热处理工艺[J]. 上海金属,2008,30(4):26-29.

[8] 姚玉环,张立斌,王海泉,等. 碳钢淬火马氏体硬度与含碳量的关系[J]. 金属热处理,2014,39(8):136-138.

[9] Luo Y and Wu X C. Investigation of Precipitation in a Aging Harden- ed Plastic Mould Steel[J]. Advanced Materials Research, 2012, 528:152-155.

[10] 谭 成,马党参,王华昆,等. 固溶时效温度对 10Ni3MnCuAl 钢组织和性能的影响[J]. 热加工工艺,2015,44(22):202-205.

[11] 周 靖,王宝雨,徐伟力,等. B1500HS 的奥氏体化动力学分析[J]. 中国科技论文在线,2014.

[12] 冯 端. 金属物理学第二卷-相变[M]. 北京:科学出版社,1990.

[13] Brandes E A and Brook G B. Smithells Metals Reference Book [M] 7th ed,xford:Butterworth-Heinemann,1992.

孙国栋(1981-),男,硕士(2007年合肥工业大学),副教授,2004年安徽工业大学(本科)毕业,模具材料和模具 CAE 研究. E-mail:sunguodong1981@163.com

收稿日期:2017-10-10

**欢迎全国冶金、机械、耐材及相关
 行业在《特殊钢》杂志上刊登工艺设备
 和技术、产品研发宣传广告**