

析出相对塑料模具钢 LJ338ESR 腐蚀性能的影响

柯明鹏¹ 刘宏玉^{1,2} 贺吉白¹ 李民华³ 方皓彦¹ 卢建夺¹

(1 武汉科技大学理学院, 武汉 430065; 2 冶金工业过程系统科学湖北省重点实验室, 武汉 430065;

3 湖北上大模具材料科技股份有限公司, 鄂州 436054)

摘要 利用光学显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、硬度仪、电化学分析仪,研究了塑料模具钢 LJ338ESR 经不同固溶和时效温度处理后的组织、硬度和腐蚀性能变化。结果表明,固溶温度为1 000~1 090℃时,随固溶温度上升,合金元素及 NbC 更多地溶入基体中,使得组织的均匀性增加,水冷后马氏体量增加,导致硬度上升,而耐蚀性能增强。时效温度为300~450℃时,随温度上升,细小富 Cu 相形核并与基体形成共格 bcc 结构,共格应变能逐渐增大,导致硬度上升,而耐蚀性能减弱;当时效温度为450~600℃时,随温度上升,富 Cu 相逐渐由共格过渡到非共格态,共格应变能降低,导致硬度下降,而耐蚀性能增强。600℃形成的逆变奥氏体进一步提高了耐蚀性。

关键词 模具钢 固溶 时效 富 Cu 相 耐蚀性能

Effect of Precipitation Phases on Corrosion Performance of Mold Steel LJ338ESR for Plastics

Ke Mingpeng¹, Liu Hongyu^{1,2}, He Jibai¹, Li Minhua³, Fang Haoyan¹ and Lu Jianduo¹

(1 College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430065;

2 Hubei Province Key Laboratory of Systems Science in Metallurgical Process, Wuhan 430065;

3 Hubei Shangda Mould Materials Technology Co., Ltd., Ezhou 436054)

Abstract The microstructure, hardness and corrosion resistance of mold steel LJ338ESR for plastics treated at various solution and aging temperatures, were investigated by means of optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), hardness tester and electrochemical analyzer. The results showed that with the increase of solution temperatures, which were at the range of 1 000~1 090℃, alloying elements and NbC dissolved more into matrix, the uniformity of microstructures and the amount of martensite increased after water cooling, leading to the increase of hardness and the enhancement of corrosion resistance. When the aging temperatures were at the range of 300~450℃, with the increase of temperatures, small Cu-rich phases nucleated and formed coherent bcc structure with the matrix and the coherent strain energy increased gradually, resulting in the increase of hardness and the decrease of corrosion resistance; when the aging temperatures were at the range of 450~600℃, with the increase of temperatures, the Cu-rich phases transferred from coherent to incoherent state gradually, the coherent strain energy decreased, resulting in the decrease of hardness and the enhancement of the corrosion resistance. Reversed austenite formed at 600℃ enhanced corrosion resistance further.

Material Index Mold Steel, Solid Solution, Aging, Cu-Rich Phase, Corrosion Resistance

塑料制品已日益广泛地应用在工业及日常生活,而80%~90%的塑料制品要用模具来生产制造。随着新型塑料制品的发展和应用范围的不断扩大,对塑料模具钢提出了特殊性能要求,塑料模具钢不仅要有较高的硬度和韧性,在较复杂的腐蚀环境下工作,也要有较强的耐蚀性能^[1-2]。近年国外开发出的集强韧性、抛光性和腐蚀性于一体的耐蚀镜面塑料模具钢,不仅综合性能好,而且寿命长^[3]。前人对塑料模具钢中析出相的研究主要集中在力学性能上,对腐蚀性能的研究较少^[4],如对17-4PH不锈钢热处理工艺研究发现,随时效温度升高,马氏体发生回火,不断析出沉淀相,到470~480℃时,晶内沉淀物颗粒细小且弥散分布,此时材料的硬度最高,但并未给出析出相含量对比,也未研究其对不锈钢耐

蚀性能的影响^[5]。本文对国外供应的一种耐蚀镜面塑料模具钢 LJ338ESR 进行了不同的工艺处理,结合处理后的力学性能和显微组织,研究了析出相对该钢耐腐蚀性能的影响。

1 实验材料与方法

国外商用钢的化学成分如表1所示。该钢采用纯净冶炼工艺和电渣重熔技术制得钢锭,热锻成(mm)长×宽×高=(120~3 000)×(120~1 300)×(120~700)的坯料,经热处理后,作为商用模块。从商用钢上切取试样,进行固溶和时效处理。固溶处理是将试样在空气管式电阻炉中分别加热至1 000、1 030、1 060、1 090℃,保温0.5 h后水冷至室温。时效处理则将1 090℃固溶处理后的试样分别加热至

表 1 实验钢的化学成分 / %

Table 1 Chemical composition of tested steel / %

C	Mn	Si	Cr	Cu	Mo	Nb	Ni	P	S
0.026	0.79	0.20	15.28	3.08	0.06	0.35	4.54	0.013	0.002

300、375、450、500、600 °C,保温 8 h 后水冷至室温。

采用光学显微镜(OM, Olympus-BX51M)、扫描电镜(SEM, FEG-450)观察试样的形貌特征,用附加 Oxford X 衍射能谱仪的场发射透射电镜(FETEM, JEM-2000F)观测试样的微观结构和微区成分及选区电子衍射(SAED)分析。显微硬度仪(Micromet 5101)测试硬度,每个试样测 10 点硬度数值。配置质量分数为 3% 的 NaCl 溶液模拟腐蚀环境,用 CHI600E 电化学分析仪测试样的交流阻抗谱和极化曲线,电位范围为 -1.2 ~ 0.3 V,扫描速度 0.5 mV/s。甘汞电极作参比电极,25 mm × 25 mm 纯钛作辅助电极。将试样用 600# ~ 1 500# 砂纸水磨、抛光,留出 10 mm × 10 mm 待腐蚀表面,背面焊上导线,其余部位用环氧树脂绝缘处理后,作为工作电极。X 射线衍射(XRD)在型号 XPert Pro MPD 衍射仪上进行,采用铜靶,工作电压 40 kV,工作电流 40 mA,步宽 0.03°,扫描速度 2 °/min。利用文献[6]的计算方法,算出试样中各相的体积分数。

2 实验结果

2.1 固溶温度

在保温时间都是 0.5 h 的条件下,不同温度固溶处理后试样硬度的测试结果如图 1 所示。

随固溶温度升高,硬度一直增大。当固溶温度从 1 060 °C 升高到 1 090 °C 时,硬度趋于平稳。固溶温度升高,马氏体(M)数量增加是硬度升高的原因,这可从不同温度固溶处理后试样的 XRD 能谱曲线

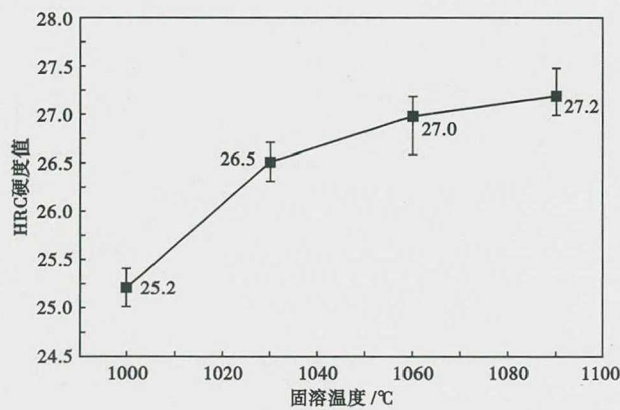


图 1 不同温度固溶后试样硬度的变化

Fig.1 Hardness change of sample treated at different solution temperatures

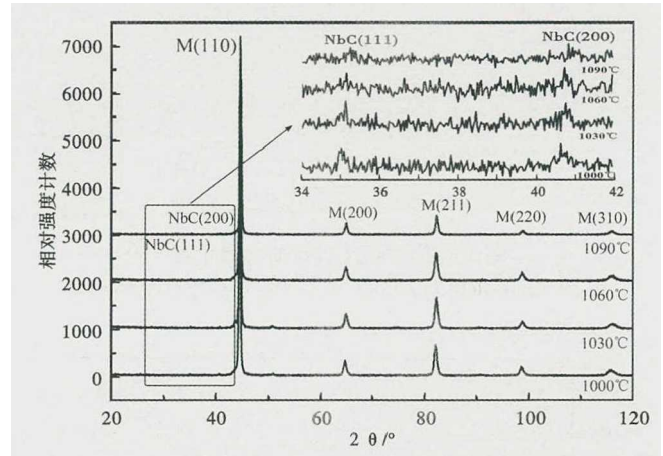


图 2 不同温度固溶后试样的 XRD 能谱

Fig.2 XRD spectra of sample treated at different solution temperatures

表 2 不同温度固溶后试样中各物相比例

Table 2 Phase proportion of sample treated at various solution temperatures

固溶工艺	体积百分数 / %	
	M	NbC
1 000 °C 0.5 h 水冷	96.7	3.3
1 030 °C 0.5 h 水冷	97.0	3.0
1 060 °C 0.5 h 水冷	97.1	2.9
1 090 °C 0.5 h 水冷	97.3	2.7

(图 2) 及计算的各物相比例(表 2)看出。

不同温度固溶处理试样的 Nyquist 图见图 3。在本实验条件下,电化学腐蚀的等效电路如图 4 所示^[7],其中 R_L 为电解液电阻, $C_{d研}$ 为研究电极的电容, $Z_{研}$ 为电荷转移电阻。图 5 给出了采用 ZSimpwin 软件拟合的电荷转移电阻的变化。

随固溶温度升高, Nyquist 图的容抗弧半径一直增大,而 $Z_{研}$ 从固溶温度 1 000 °C 时的 24.1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 1 090 °C 的 3 720.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

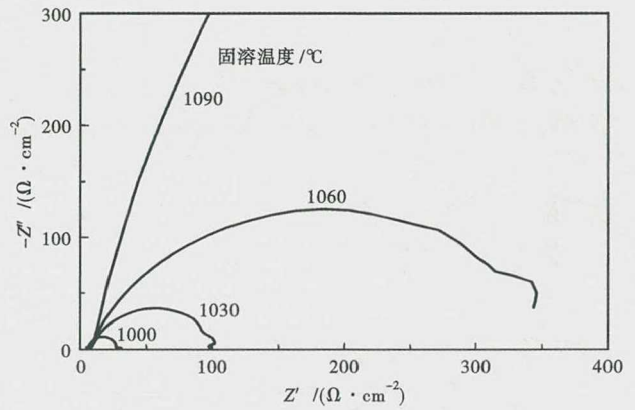


图 3 不同温度固溶后试样的 Nyquist 图

Fig.3 Nyquist diagram of sample treated at different solution temperatures

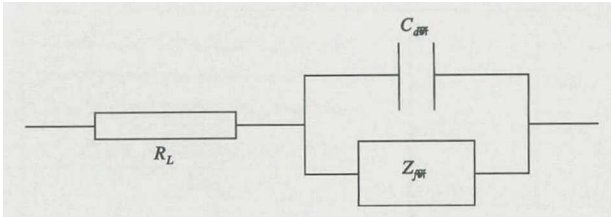


图 4 电化学腐蚀实验的等效电路

Fig. 4 Equivalent circuit of electrochemical corrosion test

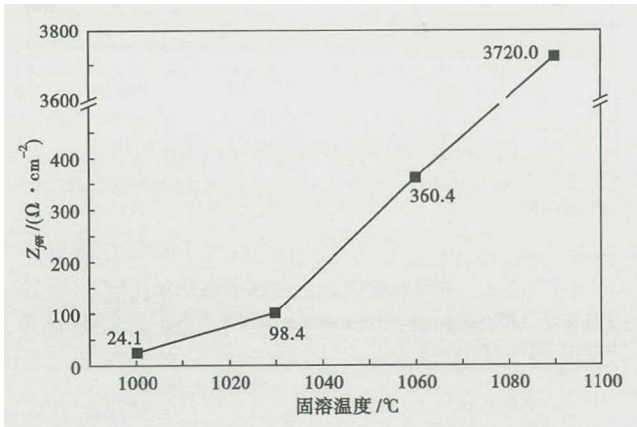


图 5 不同温度固溶后试样的电荷转移电阻

Fig. 5 Charge transfer resistance of sample treated at different solution temperatures

2.2 时效温度

在力学和耐蚀性能均较好的 1090 °C 固溶温度下,对试样分别进行 300、375、450、500、600 °C,保温 8 h 的时效处理。试样经不同温度时效后的硬度如图 6 所示。

硬度随时效温度的变化出现极值规律,即 300 ~ 450 °C 硬度逐渐升高,在 450 °C 达到最大,之后又降低。不同温度时效后,试样的 XRD 谱见图 7。

各物相所占比例的计算结果列于表 3。随时效温度升高,马氏体板条分解变多,含量减少。而富铜相含量随时效温度的升高逐渐增多。600 °C 时效

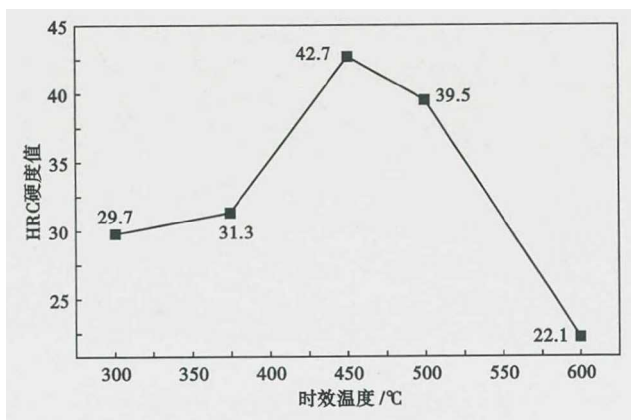


图 6 不同温度时效后试样的硬度变化

Fig. 6 Hardness of sample aged at various temperatures

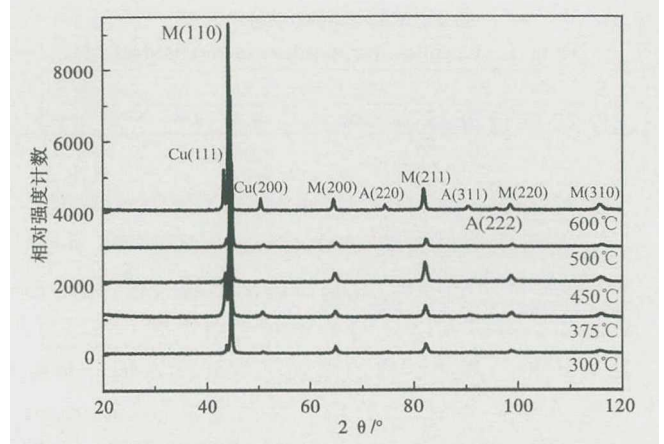


图 7 不同温度时效后试样的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of sample aged at various temperatures

表 3 不同温度时效后各物相所占比例

Table 3 Phase proportion of sample aged at various temperatures

时效工艺	体积百分数 / %		
	M	富 Cu	A
300 °C 8 h 水冷	86.9	13.1	-
375 °C 8 h 水冷	84.4	15.6	-
450 °C 8 h 水冷	83.7	16.3	-
500 °C 8 h 水冷	82.8	17.2	-
600 °C 8 h 水冷	66.1	22.3	11.6

时,出现了逆变奥氏体。

不同温度时效试样的 Nyquist 图、电荷转移电阻的变化分别见图 8、图 9。

时效温度在 300 ~ 450 °C 时,温度升高, Nyquist 图的容抗弧半径减小,电荷转移电阻从时效温度 300 °C 时的 269.5 Ω · cm² 减小到 450 °C 时的 14.9 Ω · cm²。时效温度在 450 ~ 600 °C 时,温度升高,容抗弧半径增大,电荷转移电阻从 450 °C 的 14.9 Ω · cm² 升高到 600 °C 的 4651.0 Ω · cm²。

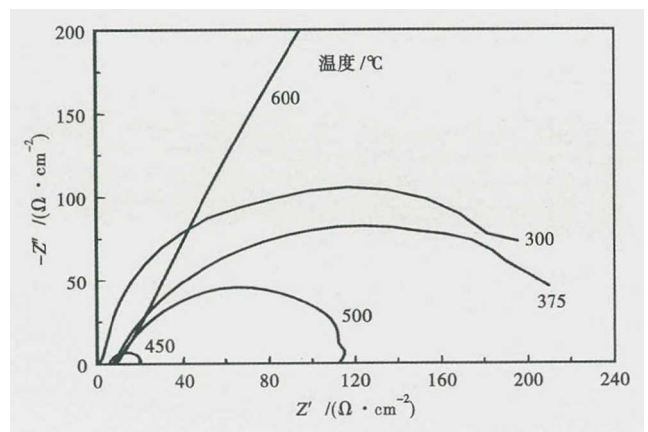


图 8 不同温度时效后试样的 Nyquist 图

Fig. 8 Nyquist diagram of sample aged at different temperatures

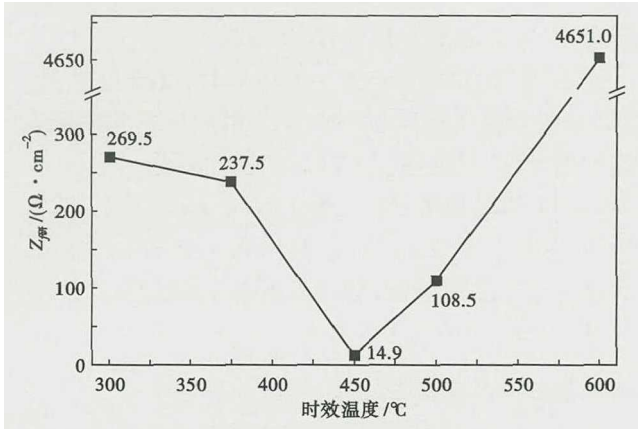


图 9 不同温度时效后试样电荷转移电阻变化

Fig. 9 Charge transfer resistances change of sample aged at different temperatures

3 讨论

Thermo-Calc 计算表明, 1 000 ~ 1 090 °C 固溶处理后, 试样的平衡组织为奥氏体和 NbC, 无富 Cu 相析出。图 2 的 1 000 °C 固溶处理试样中出现 NbC 衍射峰, 同时, 在 1 090 °C 固溶处理后的 SEM 照片上也能看到白色圆形的 NbC 粒子, 见图 10。

NbC 峰 (111)、(200) 的相对衍射强度在固溶温度 1 000、1 030、1 060、1 090 °C 分别为 (68、75)、(65、62)、(53、61)、(27、35)。温度从 1 060 °C 升高至 1 090 °C 时, 相对衍射强度明显降低, 这表明升温过程中, 从 1 060 °C 升至 1 090 °C 时, NbC 溶解幅度最大, 这也是固溶温度从 1 060 °C 升到 1 090 °C, Z_{ct} 急剧升高的原因 (图 5)。固溶温度升高, 使合金元素和 NbC 更多地溶入基体, 试样更加均匀, 减少了腐蚀微电池倾向, 因而提高了耐蚀性^[8-9] (图 3、图 5)。

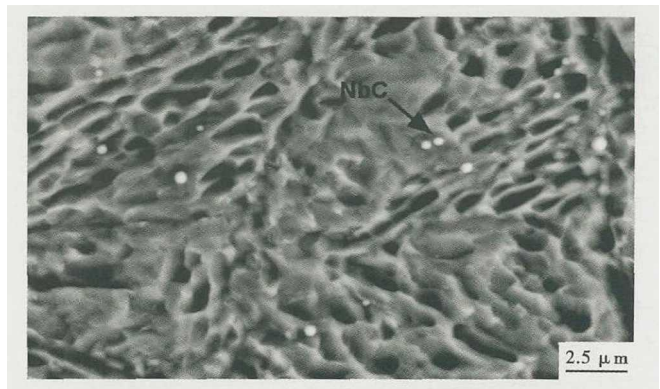


图 10 1 090 °C 固溶处理后试样中的未溶 NbC

Fig. 10 Undissolved NbC in sample solution-treated at 1 090 °C

图 11 中析出相 NbC 和富 Cu 相的 EDS 及 SAED 可以证明, 除少量 NbC 外, 300 ~ 450 °C 时效时, 大量细小的富 Cu 相在马氏体板条界、位错等缺陷处形成 (由于 NbC 量少及大量富 Cu 相析出的缘故, 在图 7 中未观察到 NbC 衍射峰)。

正如固溶处理时, NbC 未溶越多, 耐蚀性越低一样 (表 2、图 3), 富 Cu 相的沉淀强化虽提高钢的硬度, 但由于其与马氏体的电位差异较大, 会形成大量的腐蚀微电池, 导致钢发生点蚀, 降低了耐蚀性。时效时, 这些富 Cu 相随温度升高以共格的形式析出并逐渐长大, 450 °C 时, 共格富铜相的尺寸以达到极限数值, 大量的共格富铜相此时形成的共格应变能最大^[10], 硬度最高, 此时的试样由于能量高, 极易受到电化学腐蚀。时效温度继续升高 (> 450 °C), 共格的富 Cu 相逐渐失去共格, 先后经过 9 R、3 R 亚稳态, 最后变为 fcc 稳态结构^[11-14]。在失去共格的过程中, 共格畸变能逐渐降低, 硬度也随之降低, 而耐

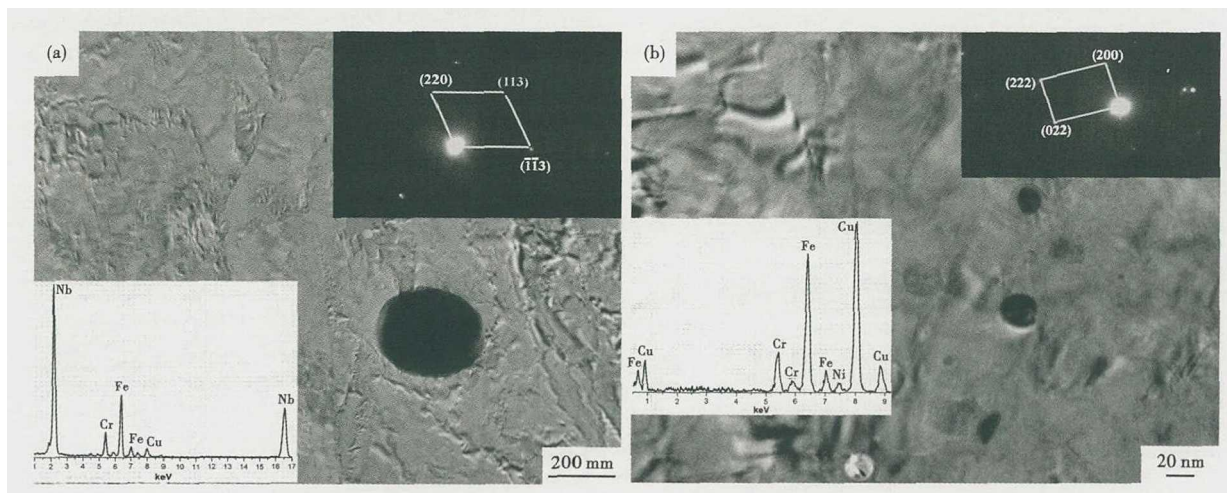


图 11 300 °C 时效试样 NbC 相 (a) 和富 Cu 相 (b) 的形貌、EDS 及 SAED

Fig. 11 Morphology, EDS and SAED of NbC (a) and Cu-rich phase (b) for sample aged at 300 °C

蚀性则逐渐升高,至转变为非共格的稳态 fcc 结构时,共格应变能已经完全消失,此时耐蚀性最高。而 600 °C 时效形成的逆变奥氏体(图 7、表 3),由于其点位较马氏体高的缘故,进一步提高了耐蚀性^[15-17],这也是时效温度从 500 °C 升至 600 °C 时,耐蚀性突变的原因(图 9)。

4 结论

(1) 固溶温度为 1 000 ~ 1 090 °C 时,随温度上升,试样均匀性增加、NbC 溶解增大,水冷后马氏体

量增多,导致硬度上升、耐蚀性增强。

(2) 时效温度为 300 ~ 450 °C 时,随温度上升,富 Cu 相形成共格的 bcc 结构并逐渐长大,共格应变能逐渐升高,导致硬度上升而耐蚀性降低。

(3) 时效温度 450 ~ 600 °C 时,随温度上升,富 Cu 相逐渐由共格的 bcc 过渡到非共格的 fcc 结构,共格应变能逐渐降低,加之出现逆变奥氏体,导致试样硬度下降但耐蚀性增强。

湖北省自然科学基金资助项目(2014CFB801)

参考文献

[1] Das C R, Dey H C and Srinivasan G, et al. Weldability of 17-4PH Stainless Steel in Overaged heat Treated Condition[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2006, 11(5): 502-508.

[2] Fantechi F and Innocenti M. Chloride Stress Corrosion Cracking of Precipitation Hardening S. S. Impellers in Centrifugal Compressor. Laboratory Investigations and Corrective Actions [J]. Engineering Failure Analysis, 2001, 8(5): 477-492.

[3] 管迎春, 唐国翌, 叶 强. 耐蚀镜面塑料模具钢 4Cr13 (1. 2083) 质量的分析[J]. 特殊钢, 2006, 27(5): 55-57.

[4] Hong I T and Koo C H. Antibacterial Properties, Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Cu-modified SUS 304 Stainless Steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2005, 393(1-2): 213-222.

[5] 张 敏, 褚巧玲. 17-4PH 不锈钢热处理工艺[J]. 金属热处理, 2012, 37(9): 8-11

[6] 郑志军, 高 岩. 304 不锈钢在 ECAP 过程中形变诱发马氏体的定量计算[J]. 材料工程, 2008(10): 137-141.

[7] 王凤平, 康万利, 敬和民. 腐蚀电化学原理、方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.

[8] 刘振宝, 杨志勇, 梁剑雄. 超高强度马氏体时效不锈钢中逆转奥氏体的析出与长大行为[J]. 金属热处理, 2010, 35(2): 11-15.

[9] Raja K S and Rao K P. Pitting Behavior of Type 17-4PH Stainless Steelweldments[J]. Corrosion Science, 1995, 51(8): 586-592.

[10] Mahadevan S, Manojkumar R and Jayakumar T, et al. Precipitation-Induced Changes in Microstrain and Its Relation with Hardness and Tempering Parameter in 17-4 PH Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016, 47A: 3109-3118.

[11] Habibi Bajguirani H R. The Effect of Ageing Upon the Microstructure and Mechanical Properties of Type 15-5 PH Stainless Steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 338(1/2): 142-159.

[12] Hsiao C N, Chiou C S and Yanga J R. Aging Reactions in a 17-4 PH Stainless Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(2): 134-142.

[13] Peng X Y, Zhou X L and Hua X Z, et al. Effect of Aging on Hardening Behavior of 15-5 PH Stainless Steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(7): 607-614.

[14] Monzen R, Jenkins M L and Sutton A P. The Bcc-to-9R Martensitic Transformation of Cu Precipitates and the Relaxation Process of Elastic Strains in an Fe-Cu alloy [J]. Philosophical Magazine A, 2000, 80(3): 711-723.

[15] Bhambroo R, Roychowdhury S and Kain V, et al. Effect of Reverted Austenite on Mechanical Properties of Precipitation Hardenable 17-4 Stainless Steel [J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 568(15): 127-133.

[16] 赵 义, 王 福. 热处理工艺对 17-4PH 钢耐海水腐蚀性能的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2011, 31(6): 473-477.

[17] 彭新元, 周贤良, 华小珍. 15-5PH 不锈钢的时效硬化行为及耐蚀性能[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(5): 988-966.

柯明鹏(1993-), 男, 硕士生(2015 年武汉大学), 2011 年武汉大学(本科)毕业, 金属材料工艺研究。

E-mail: 2272508565@qq.com

通讯作者: 刘宏玉(1966-), 男, 教授, 武汉大学, 武汉 430081。E-mail: liuhongyu@wust.edu.cn

收稿日期: 2018-02-08

**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**