

文章编号:1674-9669(2023)01-0144-07 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2023.01.017

引文格式:冯路路,罗惠,杨艳君,等. 稀土元素铈对精密模具用不锈钢组织性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2023,14(1):144-150.

稀土元素铈对精密模具用不锈钢组织性能的影响

冯路路^{*1a}, 罗惠², 杨艳君^{1b}, 刘松^{1a}, 乔文玮³

(1. 广东松山职业技术学院, a. 机械工程学院; b. 实训中心, 广东 韶关 512126;

2. 广东韶钢松山股份有限公司, 广东 韶关 512123; 3. 江苏华能电缆股份有限公司, 江苏 高邮 225613)

摘要:为了提高精密模具用不锈钢的性能,在 3Cr13 马氏体不锈钢中添加质量分数为 0.002% 的稀土元素铈(Ce),经淬火+回火处理后,采用金相观察、SEM、拉伸试验、冲击试验和硬度测试等方法,研究了 Ce 对 3Cr13 马氏体不锈钢组织及力学性能的影响。结果表明:Ce 能细化淬火+回火后的马氏体组织,使其晶粒大小趋于一致,“白块区”马氏体分布更加均匀,使试验钢屈服强度和抗拉强度提高了 100 MPa 以上,0 °C 低温冲击韧性提高了 62 J/cm²,HV₁₀ 硬度值提高了 48。同时 Ce 改变了试验钢低温冲击试样的断口形貌,减少了夹杂物引起的“孔洞”缺陷,阻碍了裂纹的扩展,提高了试验钢的低温冲击韧性。

关键词:铈;精密模具;不锈钢;组织性能

中图分类号:TG142.79 **文献标志码:**A

Effect of rare-earth element Cerium on microstructure and properties of stainless steel for precision die

FENG Lulu^{*1a}, LUO Hui², YANG Yanjun^{1b}, LIU Song^{1a}, QIAO Wenwei³

(1a. School of Mechanical Engineering; 1b. Training Center, Guangdong Songshan Polytechnic, Shaoguan 512126, China;

2. SGIS Guangdong Songshan Polytechnic Co., Ltd., Shaoguan 512123, Guangdong, China;

3. Jiangsu Huaneng Cable Co., Ltd., Gaoyou 225613, Jiangsu, China)

Abstract: In order to improve the performance of stainless steel for precision corrosion-resistant die, rare earth element Ce with mass fraction of 0.002% was added to 3Cr13 martensitic stainless steel. After quenching and tempering, the effects of rare earth element on the microstructure and mechanical properties of 3Cr13 martensitic stainless steel were studied by means of metallographic observation, SEM, tensile test, impact test and hardness test. The results show that rare earth element can refine the martensite microstructure after quenching and tempering, make its grain size tend to be consistent, and the distribution of “white block area” martensite is more uniform. In terms of mechanical properties, an appropriate amount of rare earth element increased the yield strength and tensile strength of the test steel by more than 100 MPa, the low-temperature

收稿日期:2022-02-18;修回日期:2022-05-02

基金项目:韶关市科技计划项目(210728104530543);广东松山职业技术学院校级科研资助项目(2021KJZD001);广东省教育科学规划课题(2022GXJK493、2021GXJK746)

通信作者:冯路路(1982—),男,博士,高级工程师,主要从事精密模具及其原材料的智能化控制研究。E-mail:fenglulu@gdsspt.edu.cn

impact toughness at 0 ℃ by 62 J/cm², and the hardness value by 48 HV₁₀. At the same time, rare earth element changes the fracture morphology of the low-temperature impact sample of the test steel, reduces the “hole” defects caused by inclusions, hinders the crack propagation, and improves the low-temperature impact toughness of the test steels.

Keywords: cerium; precision mould; stainless steel; microstructure and properties

模具素有“工业之母”的俗称,在电子通信、汽车家电、仪器仪表以及航空航天等领域得到了广泛的应用。随着高端智能装备的飞速发展,先进装备制造产业要求模具生产的制件具备高精度、高复杂程度和高一致性的特点。因此,模具向着精密耐蚀和智能高效的方向发展^[1]。精密耐蚀模具在使用过程中不能因为腐蚀导致型腔尺寸发生偏差而导致精密性降低,从而影响模具制件尺寸精度。因此,制造模具用的原材料需要有良好的耐腐蚀性能^[2]。马氏体不锈钢具有高强度、高硬度、耐高温、耐磨损、优异的抗冲击性能和良好的耐腐蚀性能等特性,已广泛应用于各大智能装备制造领域,当前越来越多的精密模具开始使用 3Cr13 马氏体不锈钢^[3-4]。3Cr13 马氏体不锈钢经调质热处理(980~1 050 K 保温 15~30 min 油冷或空冷淬火)后,不仅能满足精密模具用钢对硬度、耐磨、耐腐蚀等性能的要求,而且具有良好的冷机械加工性能、便于数控铣削加工等优点^[5-9]。但是,目前 3Cr13 马氏体不锈钢使用在高端精密模具上还需要进一步提升其综合力学性能。稀土元素已经广泛地应用在提升钢材的力学性能,改善钢材的综合力学性能,微量的稀土元素在钢铁生产的炼钢阶段可净化钢液、与钢中合金元素及杂质元素发生反应,起到改性非金属和金属夹杂物、改善组织晶界碳化物析出和颗粒化碳化物、细化晶粒和均匀化组织等作用^[10-11]。为明确稀土元素对 3Cr13 马氏体不锈钢组织和性能的影响,本文设计了 2 种不同的 3Cr13 马氏体不锈钢,一种为传统的 3Cr13 马氏体不锈钢,另一种为添加了稀土元素 Ce 的对比试验钢,通过对比试

验研究了 Ce 对精密模具用 3Cr13 马氏体不锈钢组织和性能的影响。

1 试验材料及方法

试验钢采用纯铁、碳粉和稀土元素铈(Ce)等在 100 kg 真空炉中进行冶炼,同时添加 Si、Mn、Cr、Ni 等合金元素,其中 1# 试验钢为常规 3Cr13 马氏体不锈钢,2# 试验钢为添加了 Ce 的对比试验钢。1# 和 2# 试验钢的化学成分如表 1 所列,2# 试验钢添加了 0.002% Ce。试验钢切割为若干长宽高为 50 mm×25 mm×20 mm 的样坯进行热处理淬火和回火试验,淬火加热温度为 1 040 ℃,保温 15 min 后进行油冷至室温,然后再次升温至 540 ℃后进行回火处理,保温 30 min 后空冷至室温。将淬火+回火后的样坯采用冷机械加工的方式切割为拉伸和冲击试样进行力学性能的检验,同时切割金相检验试样用于观察微观组织形貌。按照 GB/T 228《金属材料拉伸试验第 1 部分室温试验方法》测试试验材料的强度性能,按照 GB/T 229《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》测试试验材料的 0 ℃低温冲击韧性。采用光学显微镜(OM,Olympus BM51)观察试验钢淬火+回火后的金相显微组织,采用扫描电子显微镜(SEM,Sirion 200)进一步观察试验钢的微观组织形貌和冲击试样断口形貌和利用 EDS (Energy Dispersive Spectrometer)能谱分析碳化物的化学成分,采用维氏硬度计(HV10,THV-1MD)测量试验钢的维氏硬度值。

表 1 试验钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of the tested steels

试验钢 编号	单位:质量分数, %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ce	Fe
1#	0.30	0.52	0.49	0.0066	0.0045	13.43	1.39	—	余量
2#	0.29	0.56	0.48	0.0080	0.0050	13.78	1.40	0.002	余量

注:“—”指未检测到该元素。

2 试验结果与讨论

2.1 试验钢的光学显微组织

1[#] 和 2[#] 试验钢的光学显微组织如图 1 所示,试验钢的显微组织中有零星的“白块区”镶嵌在大片的“黑块区”中,试验材料的组织组成均为回火马氏体。

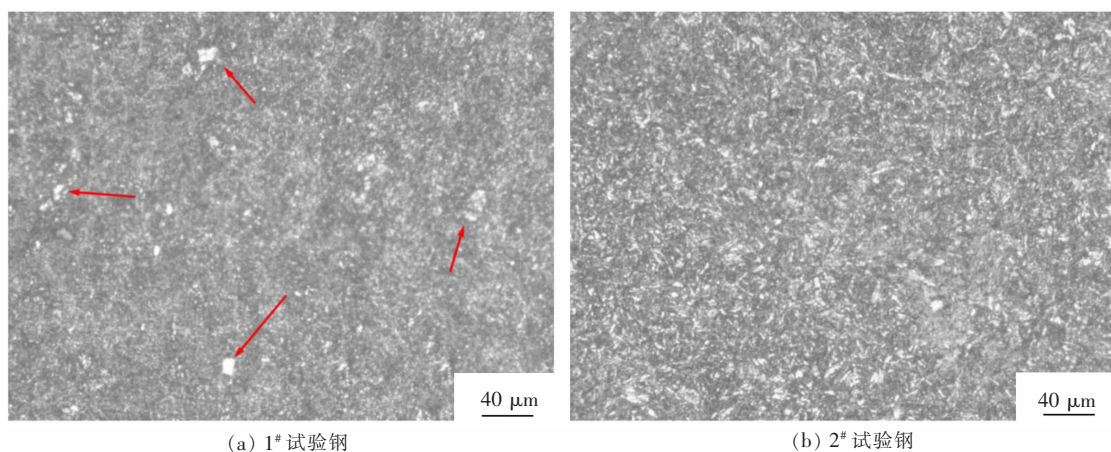


图 1 1[#] 试验钢和 2[#] 试验钢淬火+回火后的光学显微组织

Fig. 1 Optical microstructure of 1[#] test steel and 2[#] test steel after quenching and tempering

1[#] 试验钢中的“白块区”无规则地随机分布在马氏体组织上,且大小不一。2[#] 试验钢中的“白块区”对比 1[#] 试验钢尺寸偏小,大小也更趋于一致,对比 1[#] 试验钢晶粒细小且分布更加均匀。对 2 种试验钢淬火+回火后马氏体的板条宽度进行统计分析,结果如

图 2 所示,1[#] 试验钢回火马氏体的板条宽度约为 596 nm,而 2[#] 试验钢回火马氏体的板条宽度约为 376 nm,加入 Ce 后,马氏体板条宽度大约减少了 220 nm。因此,加入 Ce 能够细化 3Cr13 不锈钢淬火+回火后的马氏体组织,使其更加细小均匀^[14]。

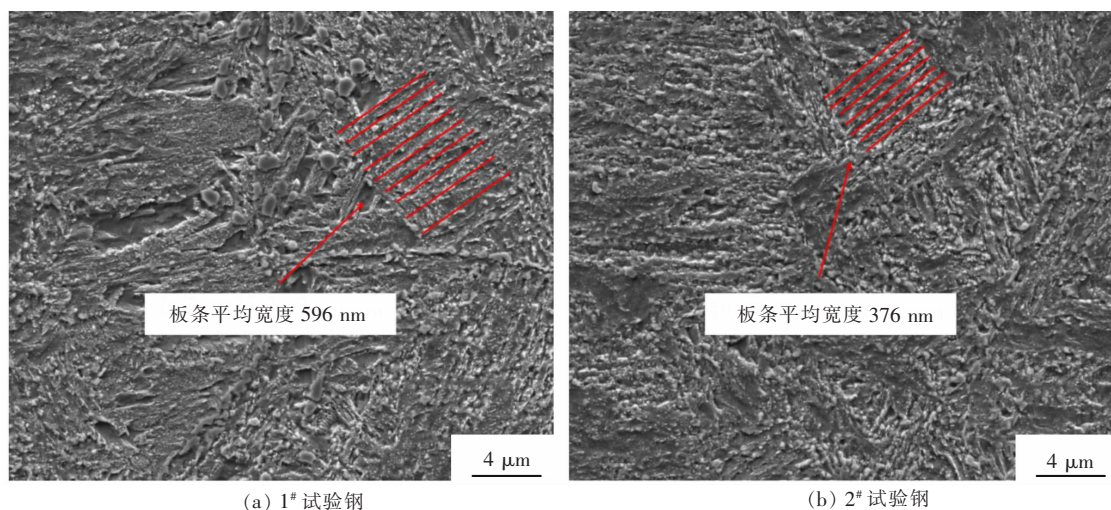


图 2 1[#] 试验钢和 2[#] 试验钢淬火+回火后的回火马氏体板条宽度

Fig. 2 Width of tempered martensite lath of 1[#] test steel and 2[#] test steel after quenching and tempering

2.2 试验钢的扫描显微组织

将试验钢在扫描电子显微镜下进一步放大后观

察其微观组织形貌,能清晰地观察到试验钢回火马氏体组织呈现板条的形状,2[#] 试验钢的板条状尺寸

小于 1[#] 试验钢,这是因为 Ce 能够细化试验钢的原始奥氏体晶粒,淬火+回火后获得的板条马氏体尺寸也偏小^[15]。合金元素 Nb 能够细化桥索钢的原始奥氏体晶粒,珠光体转变后获得细小的珠光体组织^[16-17],稀土元素 Ce 具有与合金元素 Nb 相同的细化原始奥氏体晶粒的作用,使其在淬火+回火后获得细小的回火马氏体组织。同时,在板条马氏体的基体上有颗粒状的碳化物析出,如图 3(a)中红色箭

头所示,1[#] 试验钢的碳化物颗粒尺寸大于 2[#] 试验钢,且分布不及 2[#] 试验钢均匀。对 2[#] 试验钢析出碳化物进行能谱分析,如图 4 所示,发现碳化物的能谱中存在稀土元素 Ce,说明 2[#] 试验钢由于添加了微量的稀土元素 Ce 形成的稀土夹杂物成为碳化物的析出核心,使析出碳化物的形状和尺寸发生了改变,并且促进了碳化物均匀地分布在马氏体基体组织上。

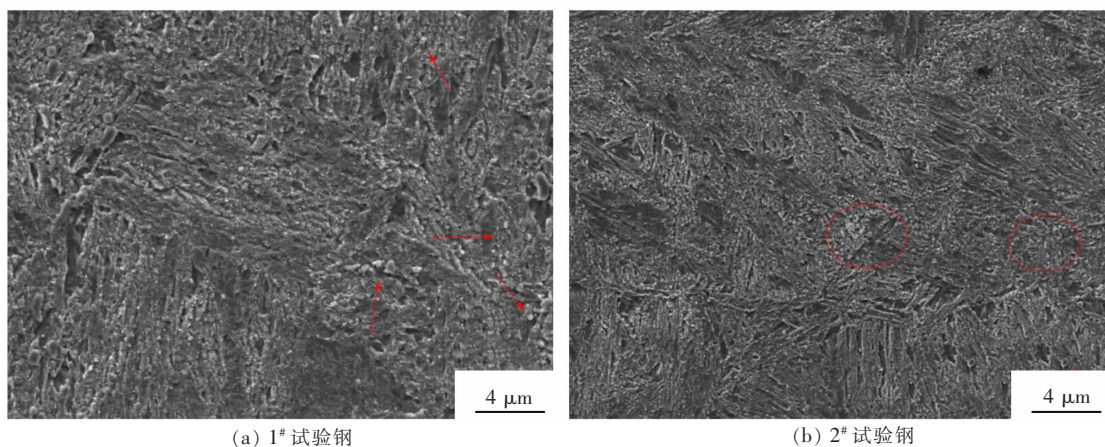


图 3 1[#] 试验钢和 2[#] 试验钢淬火+回火后的扫描照片

Fig. 3 Scanning photos of 1[#] test steel and 2[#] test steel after quenching and tempering

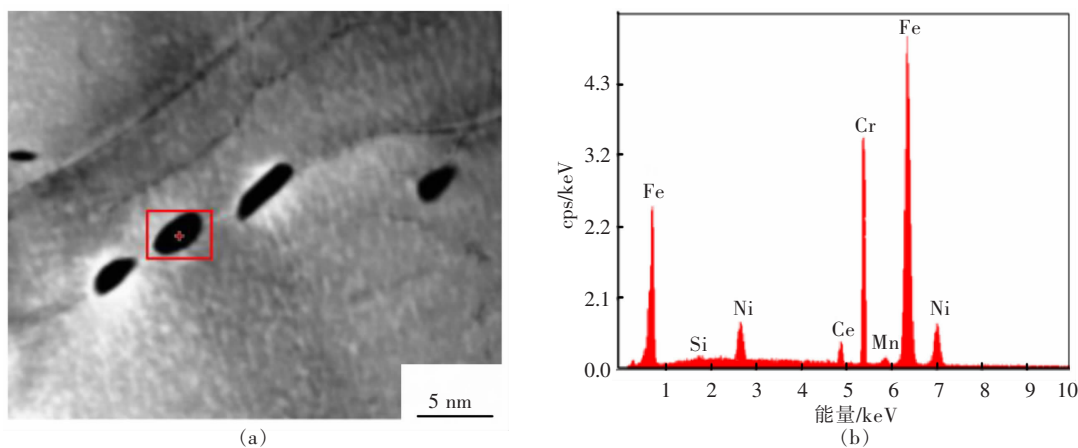


图 4 2[#] 试验钢中碳化物的能谱分析

Fig. 4 Energy spectrum analysis of carbides in 2[#] test steel

2.3 试验钢的力学性能

3Cr13 马氏体不锈钢在淬火时的加热温度达到 1 040 ℃, 淬火冷却时由于表面和钢材心部的冷却速度不一致, 造成各部分温度降低程度出现了偏差, 从而产生膨胀不均匀的现象而产生内应力, 因此必须进行回火处理^[18]。3Cr13 马氏体不锈钢的热处理工艺为淬火+回火, 淬火加热温度为 1 040 ℃, 保温 15 min 后进行油冷至室温, 然后再次升温至

540 ℃进行回火处理, 保温 30 min 后空冷至室温。试验钢淬火+回火后的力学性能如图 5 所示, 1[#] 试验钢的屈服强度为 1 020 MPa, 抗拉强度为 1 080 MPa; 2[#] 试验钢的屈服强度为 1 150 MPa, 抗拉强度为 1 230 MPa。2[#] 试验钢由于添加了 Ce, 其屈服强度和抗拉强度均高于 1[#] 试验钢 100 MPa 以上, Ce 加入试验钢后, 细化了淬火+回火后的马氏体组织, 起到了细晶强化的作用^[19]。1[#] 试验钢

0 ℃ 的低温冲击韧性为 34 J/cm², 2# 试验钢 0 ℃ 的低温冲击韧性为 96 J/cm², 2# 试验钢添加了 Ce, 大大地改善了其 0 ℃ 低温冲击韧性, 提高了大约 62 J/cm²。说明 Ce 可以提高不锈钢的低温冲击韧性, 可能是因为 Ce 可以对试验钢中的夹杂物进行改性, 使夹杂物呈现颗粒状, 微观的塑形变形发生时, 松弛了裂纹尖端的应力集中, 从而提高其低温冲击韧性, 同时 Ce 细化了试验钢的原始奥氏体晶粒, 淬火+回火后获得细小的回火马氏体, 也相应地提高了其低

温冲击韧性^[20-21]。1# 和 2# 试验钢淬火+回火后的硬度如图 5(b)所示, 1# 试验钢的 HV₁₀ 硬度值为 240, 而 2# 试验钢的 HV₁₀ 硬度值为 288, 说明 Ce 的加入对试验钢的硬度值有较大幅度的提高, HV₁₀ 硬度值大约提高了 48, 可能是稀土元素 Ce 使试验钢中的碳化物在回火过程中分布更加均匀, 尺寸更加细小, 析出强化效果更加明显, 其硬度值得到大幅提高。试验钢硬度值的提高增大了其耐磨性, 有利于精密模具的尺寸稳定性的提高^[20]。

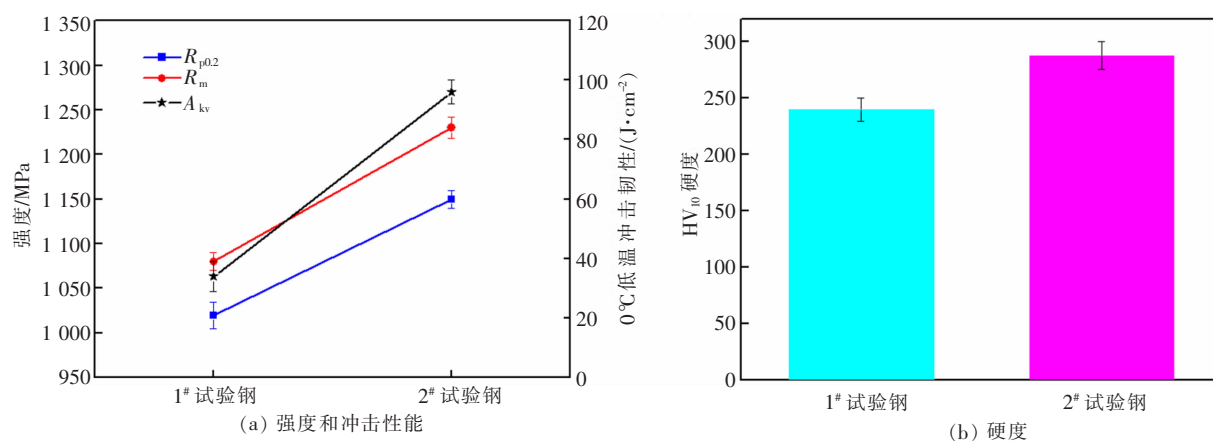


图 5 1# 和 2# 试验钢淬火+回火后的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of 1# and 2# test steels after quenching and tempering

2.4 试验钢的拉伸和冲击断口形貌

1# 和 2# 试验钢拉伸的断口形貌如图 6 所示, 从图 6 中可以看出, 试验钢的拉伸断口形貌均为韧窝状, 1# 试验钢局部区域存在较大的孔洞, 孔洞为边缘为光滑的断裂面, 说明此处裂纹扩展的速度较快, 拉

伸过程中抵抗应力的能力降低。2# 试验钢拉伸断口韧窝大小分布均匀, 同样能够观察到裂纹扩展后断裂的形貌, 但是对比 1# 试验钢其孔洞边缘光滑程度降低, 说明 2# 试验钢添加 Ce 后改善了回火马氏体组织, 提高了试验钢的拉伸强度。

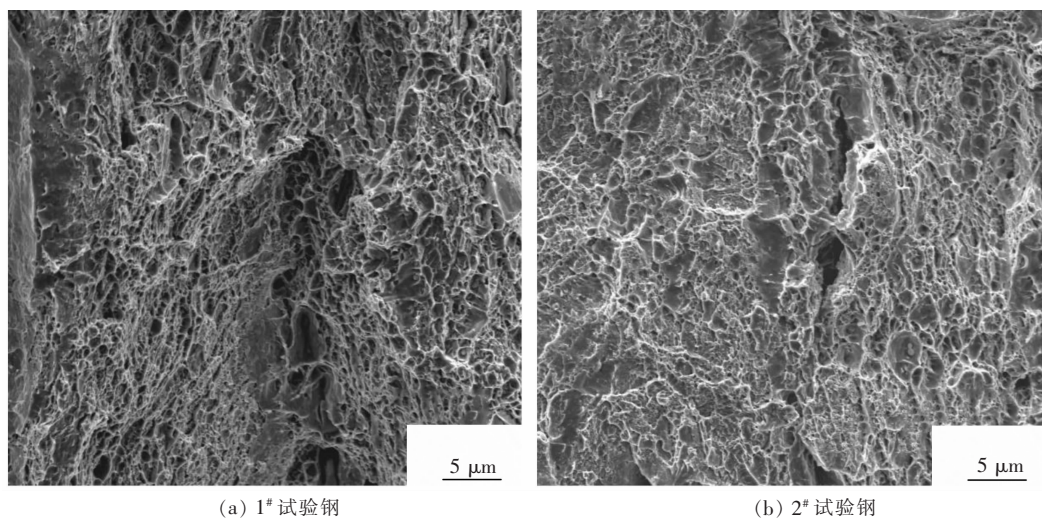


图 6 1# 和 2# 试验钢拉伸断口形貌

Fig. 6 Tensile fracture morphology of 1# and 2# test steels

1# 和 2# 试验钢低温冲击断口形貌如图 7 所示,试验钢中由于添加了质量分数大约为 1.5% 的 Ni 元素, Ni 的加入能够有效地降低试验钢晶体点阵中位错运动的阻力,同时能使位错与间隙原子之间交互作用增加,促进内应力松弛,从而减少试验钢脆性断裂的倾向,冲击断裂后断口形貌为韧窝状^[22-23]。试验钢的断口形貌大部分为韧窝状断裂,但是韧窝深度较浅,不利于低温冲击韧性的提高,1# 试验钢在局部区域还出现了较大的“孔洞”,如图 7(a)中箭头所示,这可能是因为夹杂物引起的应力集中,在承受低温冲

击时成为裂纹的起点。而 2# 试验钢的冲击断口形貌中未发现类似于 1# 试验钢中的“孔洞”,说明 Ce 改善了试验钢低温冲击韧性的断口形貌, Ce 能够使夹杂物球化,在冶炼阶段形成 Ce-O-S 的稀土夹杂物,尺寸小于 5 μm ^[24]。

减缓试验钢承受低温冲击时的应力集中,使夹杂物不易脱离基体,稀土夹杂物与基体之间发生相当大的塑形变形,进而阻碍裂纹的扩展,吸收更多的裂纹扩展能量,提升了试验钢的低温冲击韧性^[25-26]。

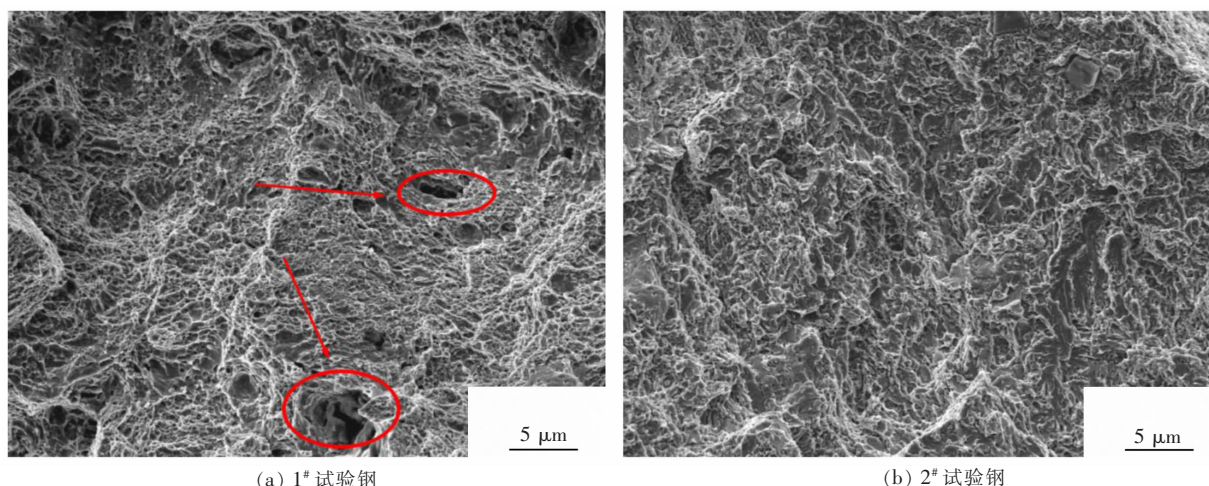


图 7 1# 和 2# 试验钢冲击断口形貌

Fig. 7 Impact fracture morphology of 1# and 2# test steels

3 结 论

1) Ce 细化了试验钢淬火+回火后的马氏体组织,回火马氏体板条宽度减少了大约 220 nm,晶粒大小也更趋于一致,“白块区”的马氏体以及碳化物的分布更加均匀。

2) Ce 提高了试验钢的力学性能,屈服强度和抗拉强度提高了 100 MPa 以上,0 $^{\circ}\text{C}$ 低温冲击韧性提高了 62 J/cm²,HV10 硬度值提高了 48。

3) Ce 改变了试验钢低温冲击试样的断口形貌。减少了夹杂物引起的“孔洞”缺陷,球化了夹杂物,阻碍了裂纹的扩展,提高了试验钢的低温冲击韧性。

参考文献:

[1] 杨磊. 模具工业发展现状及注塑模具新工艺和新技术[J]. 南方农机, 2021, 52(14):135-137.
[2] 宫敏利. 国内外模具钢生产现状及发展趋势综述[J]. 化学工程与装备, 2008(2):64-67.

[3] 骆静, 陈勇全, 姜耀辞, 等. 双联齿轮精密塑性成形研究与模具设计[J]. 制造技术与机床, 2021(12):52-54.
[4] 赵昌胜. 精密复杂塑料模具钢的应用及热处理[J]. 模具制造, 2011, 11(4): 83-86.
[5] 李春洋, 刘华, 刘光辉, 等. 制动系统不锈钢管端部精密成形工艺研究[J]. 精密成形工程, 2019, 11(1):36-40.
[6] 南海, 常瑞津, 李静媛, 等. 氮元素对 Cr13 超级马氏体不锈钢组织及性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(12):1148-1156.
[7] ZHAO J J, LIU X B, HU S, et al. Effect of Cr-concentration on the SCC behavior of 13Cr stainless steel in high-pressure CO₂ environment[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2019, 32(12):1459-1469.
[8] 张永军, 胡伟涛, 韩静涛. 高氮马氏体不锈钢 3Cr13N 的耐腐蚀机理[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(增刊 1):37-40.
[9] 赵亮, 程凯, 丁辉, 等. 隐形眼镜模具超精密加工与测量的集成方法研究[J]. 制造技术与机床, 2021(3):17-20.
[10] 史振学, 岳晓岱, 王志成, 等. Re 含量对单晶高温合金组织和拉伸性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2020, 11(4):113-118.
[11] 朱福生, 陈荣春, 杨宇鹏, 等. 混合稀土元素对 HRB400 钢组织及拉伸性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(5):126-132.
[12] 冯路路, 胡锋, 乔文玮, 等. 水电站用低碳贝氏体钢 07MnCrMoVR 的组织性能研究[J]. 钢铁研究学报, 2020, 32(12):1124-1131.
[13] 谢健明, 张迎晖, 汪志刚, 等. 临界区退火温度对 Nb-Cr-Re 系微

- 碳 DP 钢组织及性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2018,9(3): 29-33.
- [14] 张继, 张立峰. 稀土元素在不锈钢中的应用及研究进展[J]. 燕山大学学报, 2020,44(3):267-273.
- [15] 郭伟, 孙红, 田秀兰. 稀土元素对水轮机用 04Cr13Ni5Mo 不锈钢铸件组织及性能的影响研究[J]. 金属加工(热加工),2017(13):70-72.
- [16] GG A, HP B. Effect of service on microstructure and mechanical properties of Nb-stabilised austenitic stainless steel[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2022, 195(11): 104-110.
- [17] 冯路路, 吴开明, 乔文玮, 等. Nb 对高碳钢珠光体球化的影响[J]. 钢铁研究学报, 2020,32(8):734-739.
- [18] 王宏卫, 牧虹, 侯磊. 某型发动机 3Cr13 滑块淬火裂纹分析及工艺方法改进[J]. 航空维修与工程, 2017(2):43-45.
- [19] 刘宝玺, 林曾孟, 殷福星. 多级结构的金属材料强韧化机理研究进展[J]. 精密成形工程, 2021,13(3):49-61.
- [20] 李勃, 王帅, 肖超, 等. 热处理工艺对 3Cr13MoCu 不锈钢组织及性能的影响[J]. 金属功能材料, 2019,26(4):30-35.
- [21] 王帅, 杨春光, 徐大可, 等. 热处理对 3Cr13MoCu 马氏体不锈钢抗菌性能的影响[J]. 金属学报, 2014,50(12):1453-1460.
- [22] 冯路路, 胡锋, 乔文玮, 等. -70℃超低温环境用钢 09MnNiDR 的组织性能[J]. 钢铁, 2020,55(10):89-95.
- [23] RODRIGUES C A D, BANDERIRA R M, DUARTE B B, et al. The influence of Ni content on the weldability, mechanical, and pitting corrosion properties of a high-nickel-bearing supermartensitic stainless steel[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2021, 30: 3044-3053.
- [24] 鲍道华, 黄宇, 成国光, 等. Ce 含量对 H13 钢中稀土夹杂物析出行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021,33(8):792-800.
- [25] 袁昌望, 黄加进, 李声慈, 等. 模具及温度对 1500 MPa 级热成形钢组织性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2020,11(4): 37-43.
- [26] 保顺, 刘荣佩, 王宝顺, 等. 铈对 S32750 超级双相不锈钢低温冲击性能的影响[J]. 金属热处理, 2021,46(11):42-47.

(上接第 143 页)

- [16] 李楠, 代红艳. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳磁性纳米材料的制备及其对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附研究[J]. 功能材料, 2021,52(8): 8151-8155.
- [17] 贾永胜, 李恩泽, 杜志平, 等. 磁性 Fe_3O_4 纳米颗粒表面功能化改性及在废水处理中的应用进展[J]. 化工新型材料, 2019,47(11): 13-17.
- [18] TIAN Q H, WANG X Y, MAO F F, et al. Absorption performance of DMSA modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ core/shell magnetic nanocomposite for Pb^{2+} removal[J]. Journal of Central South University, 2018,25(4): 709-718.
- [19] 邱森. 固体吸附材料在稀土与钍分离中的应用[D]. 合肥: 中国科学院大学, 2017.
- [20] 孙艳红, 杨宇辉, 乌东北. 化学键合 2-乙基己基膦酸单 2-乙基己基酯涂层的磁纳米吸附 La^{3+} 性能[C]//中国化学会第十二届全国应用化学年会, 郑州, 2011.
- [21] 马莉. 协同萃取体系在稀土和钍分离中的应用[D]. 福州: 福州大学, 2017.
- [22] 孙刘鑫, 王培茗, 杨俊浩, 等. 离子强度对吸附有机污染物影响的研究进展[J]. 化工进展, 2021,40(6): 3239-3257.
- [23] 张豪, 叶国华, 陈子杨, 等. 典型有机磷类萃取剂在溶剂萃取中协同萃取的研究进展[J]. 过程工程学报, 2021,21(7): 741-751.
- [24] AMESH P, SUNEESH A S, VENKATESAN K A, et al. Preparation and ion exchange studies of cesium and strontium on sodium iron titanate[J]. Separation and Purification Technology, 2020,238: 116393.
- [25] 彭章, 龚香宜, 熊武芳, 等. 改性生物炭对苯的吸附效果与机理[J]. 生态与农村环境学报, 2021,37(8): 1080-1088.
- [26] 张芊, 陆海军, 蔡光华, 等. 填埋场污泥灰改性黏土衬垫镉离子吸附与迁移特性[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2016,46(增刊 1): 174-178.
- [27] 张豪, 叶国华, 陈子杨, 等. 典型有机磷类萃取剂在溶剂萃取中协同萃取的研究进展[J]. 过程工程学报, 2021,21(7): 741-751.