

低碳钢表面纳米化处理及结构特征*

雍兴平¹⁾ 刘刚¹⁾ 吕坚²⁾ 卢柯¹⁾

1) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

2) LASMIS, University of Technology of Troyes, 10000 Troyes, 法国

摘要 采用表面机械研磨技术在低碳钢上制备出纳米结构表层, 利用 X 射线衍射和电子显微分析研究表层的结构特征, 并对硬度沿厚度方向的变化进行分析。结果表明: 经过表面机械研磨处理后, 样品表层的晶粒可细化至纳米量级。表面纳米晶层的厚度约为 40 μm , 平均晶粒尺寸由 10 nm 逐渐增加到 100 nm; 在距表面约 40—80 μm 的深度为亚微晶层, 平均晶粒尺寸进一步增至 1000 nm。与样品的心部相比, 表层的硬度显著提高。

关键词 低碳钢, 表面机械研磨, 表面纳米化, 微观结构, 力学性能

中图分类号 TG111.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2001)02-0157-04

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED SURFACE LAYER OF LOW CARBON STEEL

YONG Xingping¹⁾, LIU Gang¹⁾, LÜ Jian²⁾, LU Ke¹⁾

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) LASMIS, University of Technology of Troyes, 10000 Troyes, France

Correspondent: LIU Gang, Tel: (024)23843531-55335, Fax: (024)23891320, E-mail: gliu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 50071061) and Conseil Regional de Champagne Ardenne France

Manuscript received 2001-04-06, in revised form 2001-08-14

ABSTRACT A nanostructured surface layer was fabricated on a low carbon steel plate by using a surface mechanical attrition (SMA) treatment. The refined microstructure in the surface layer was characterized by means of X-ray diffraction and electron microscopy, and the hardness variation along the depth of the treated sample was examined. Experimental evidences show that after the SMA treatment the microstructure of the surface layer may be refined into the nanoscale. The thickness of the nanocrystalline layer is approximately 40 μm and the average grain size increases from 10 nm in the top surface layer gradually to 100 nm at a depth of 40 μm . In the region of 40—80 μm deep from the top surface, there exists a ultrafine grained layer, in which the average grain size increases from 100 nm to about 1000 nm. The hardness of nanostructured surface layer is enhanced significantly after the SMA treatment compared with that of the original sample.

KEY WORDS low carbon steel, surface mechanical attrition, surface nanocrystallization, microstructure, mechanical property

纳米晶体材料由于晶粒尺寸小、界面密度高,表现出独特的力学及物理化学性能^[1],为开发新一代高性能材料创造了条件。目前已有多种纳米材料的制备方法,例如金属蒸发凝聚—冷压成型法^[2]、非晶晶化法^[3]、电解沉积

法^[4]、机械研磨法^[5]、强烈塑性变形法^[6-8]等。然而由这些方法获得的纳米材料或因制备工艺复杂、生产成本高、或因材料的外形尺寸有限、内部孔隙等缺陷多而难以在工业上取得实际应用。

实际上,工程金属材料的许多性能,如疲劳、腐蚀和磨损等,对材料的表面结构和性能极其敏感,而材料的失稳也多始于表面。若能在材料上制备出一定厚度的纳米结构表层,即实现表面纳米化^[9],就可以利用纳米材料优异的功能特性提高材料的整体性能及服役行为。许多常规表面加工技术均可用于实现表面纳米化,如利用超声喷丸技

* 中国科学院知识创新基金、国家自然科学基金 50071061 和 Conseil Regional de Champagne Ardenne France 资助
收到初稿日期: 2001-04-06, 收到修改稿日期: 2001-08-14
作者简介: 雍兴平,男,1976年生,硕士生

术^[10]可在工业纯铁及 316L 不锈钢上制备出纳米结构表层^[11,12]。研究表明,表面纳米化有利于改善工程金属材料的力学性能和化学性能^[13,14]。

为了探索金属材料表面纳米化的结构特征及其对性能的影响,本工作采用表面机械研磨技术^[15]对低碳钢进行表面处理,在材料的表层获得纳米晶组织。利用不同测试技术对样品的微观结构和力学性能进行了测试分析,并对表面纳米化的形成机理及其对性能的影响进行了初步探讨。

1 实验方法

实验采用厚度为 2 mm 的 Q215 低碳钢板材,化学成分为(质量分数, %): C 0.11, Si 0.24, Mn 0.35, P 0.018, S 0.014。经过 923 °C、30 min 的真空退火后,板材的晶粒尺寸为 20~50 μm。

将板材裁成 100 mm × 100 mm 的样品进行表面机械研磨处理。图 1 为表面机械研磨处理设备示意图。容器内部充 Ar 气,底部放置不锈钢弹丸,上部固定样品。工作时,整个容器作垂直振动,使弹丸从各方向与样品的下表面发生碰撞。表面机械研磨的加工原理与常规喷丸相似。但所用的弹丸直径较大,因此在与样品表面发生碰撞时,弹丸的能量很高。表面机械研磨的主要工艺参数如下:系统振动频率 50 Hz,弹丸直径 8 mm,喷丸时间 60 min。

在理学 D/max 2400 X 射线衍射仪上用 XRD 对表面机械研磨样品的表面和沿厚度方向的结构参量进行表征。根据 Scherrer-Wilson 方程^[16],由衍射线宽化计算出平均晶粒尺寸和微观应变。用光学显微镜和 JSM-6301F 扫描电镜 (SEM) 观测表面机械研磨样品的横截面组织。用 Philip EM420 透射电镜 (TEM) 观测样品表层的微

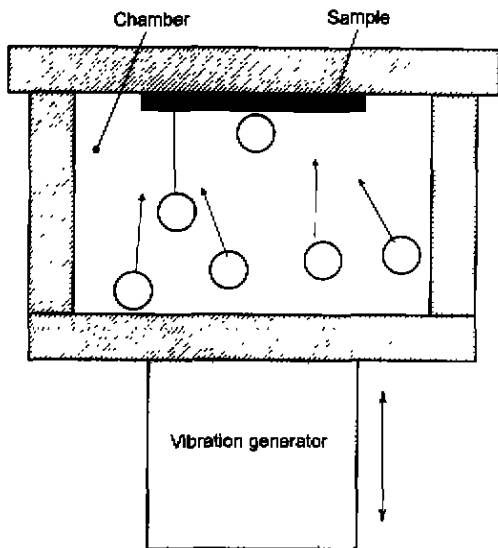


图 1 表面机械研磨设备示意图

Fig.1 Schematic illustration of the surface mechanical attrition experiment set-up

观组织。透射电镜样品的制备采用离子减薄法。在 MVK-H3 显微硬度测量仪上测量样品硬度沿厚度方向的变化,所加载荷为 25 g,时间为 10 s。

2 实验结果与讨论

图 2 为表面机械研磨处理前后低碳钢样品的 X 射线衍射线形。从图中可以看出,表面机械研磨处理后,样品的 X 射线衍射线形明显宽化,这是由晶粒细化和微观应变增加所致。利用电化学方法对表面机械研磨处理样品的表层进行逐层剥离,可利用 XRD 分析确定不同层深的晶粒尺寸和微观应变,如表 1 所示。可以看出,从表面到 40 μm 的深度,晶粒尺寸由 14 nm 逐渐增加到 100 nm,而微观应变逐渐变小。样品表面的微观应变约为 0.167%,与球磨法获得的纳米材料相近^[17],而比其它严重塑性变形法获得的纳米材料稍小^[18]。

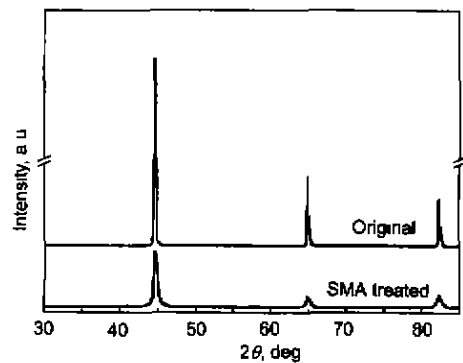


图 2 低碳钢在表面机械研磨处理前后的 X 射线衍射谱

Fig.2 XRD patterns of the low carbon steel before and after the SMA treatments

表 1 表面机械研磨处理后低碳钢样品平均晶粒尺寸和微观应变沿厚度方向的变化 (XRD 测试结果)

Table 1 Average grain size and mean microstrain along the depth of the treated sample calculated from the XRD data

Depth, μm	D, nm	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$, %
0	14	0.167±0.007
5	30	0.1013±0.003
15	50	0.063±0.002
40	100	0.023±0.001

图 3 为表面机械研磨处理后样品截面的金相组织。可以看出,样品表面附近在机械研磨过程中发生了强烈塑性变形,变形量随着深度的增加而逐渐减小。最大变形深度可达 80 μm,其中强烈塑性变形主要发生在表面到 40 μm 深度的范围内,如图 3a 所示。从强烈塑性变形区内金属的流变条纹可见,塑性变形沿各个方向随机发生,见图 3b,这种变形方式与由其它强烈塑性变形法制备的纳米材料中沿某特定方向发生的塑性变形有着明显的不同^[18]。

图 4 为表面机械研磨处理后样品表层的 TEM 暗场

像和选区电子衍射花样. 可见样品表面晶粒已碎化成纳米晶, 晶粒呈等轴状, 平均尺寸约为 10 nm, 选区电子衍射表明纳米晶粒取向呈随机分布. 将 TEM 和 XRD 分析

结果进行对比可以发现, TEM 观测出的晶粒尺寸略小于 XRD 的计算结果, 这主要是由于 TEM 薄膜试样取自样品极薄的表层 ($< 1 \mu\text{m}$), 而 XRD 得到的是表面附近约 $5 \mu\text{m}$ 厚度内的平均信息, 对于表面纳米化样品来说, 晶粒尺寸沿厚度方向是逐渐增大的 [12,13].

图 5 为表面机械研磨处理后样品在距表面约 $80 \mu\text{m}$ 深度由 SEM 观察到的 $\alpha\text{-Fe}$ 组织. 可以看出, 晶粒呈等轴状, 平均尺寸约为 $1 \mu\text{m}$, 这表明即使在塑性变形不明显的区域内也发生了晶粒碎化.

采用不同方法研究表面机械研磨处理后样品的微观结构, 可以得出晶粒尺寸沿厚度方向的分布, 如图 6 所示. 与图 3a 进行比较可以发现, 晶粒尺寸与塑性变形有着一定的联系. 从表面到约 $40 \mu\text{m}$ 深度的范围内, 金属发生了强烈塑性变形, 晶粒尺寸由 10 nm 增加到 100 nm , 因此可以将这一区域称为纳米晶层. 在深度为 $40\text{--}80 \mu\text{m}$ 的范围内, 金属的塑性变形程度比纳米晶层小得多, 晶粒

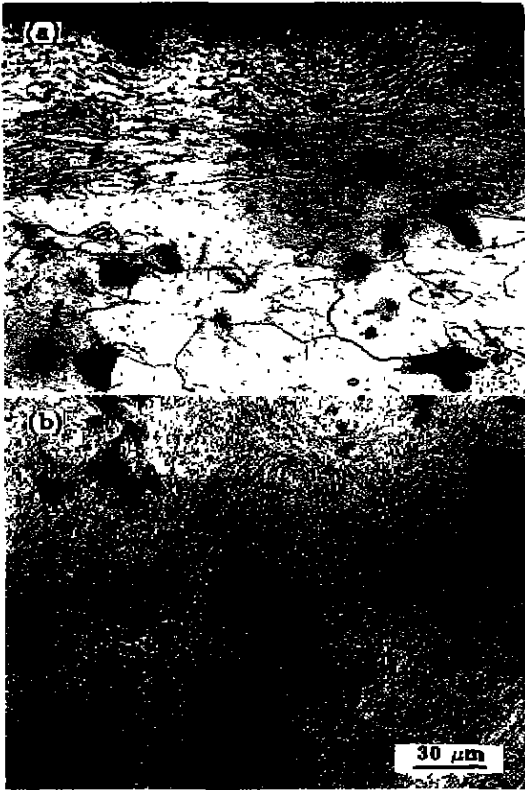


图 3 表面机械研磨处理后样品的金相组织

Fig.3 Optical morphologies of the SMA treated sample (a) microscopic cross-section observation (b) microscopic plan-view observation of the severe plastic deformation region. The black areas in the matrix are pearlites



图 5 表面机械研磨处理后样品在距表面约 $80 \mu\text{m}$ 深度处 $\alpha\text{-Fe}$ 的 SEM 照片

Fig.5 SEM observation at a distance of about $80 \mu\text{m}$ from the top surface of the SMA treated sample

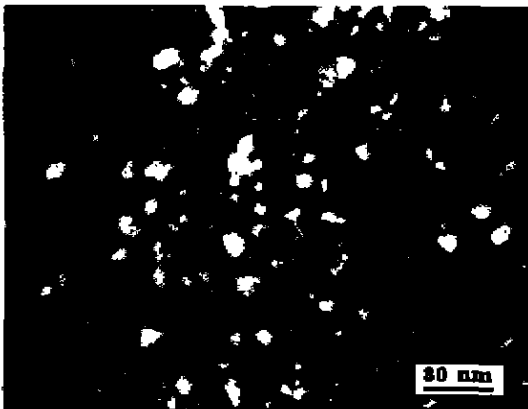


图 4 表面机械研磨处理后样品表面的 TEM 暗场像和选区电子衍射花样

Fig.4 Dark TEM image (a) and the corresponding selected area electron diffraction pattern (b) of the top surface layer of the SMA treated sample

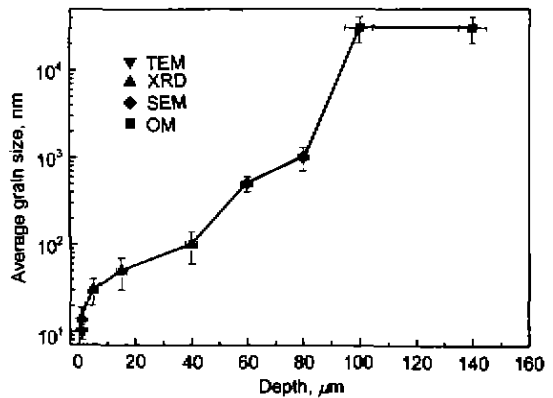


图 6 表面机械研磨处理后样品晶粒尺寸沿厚度方向的变化

Fig.6 Grain size variation along the depth of the SMA treated sample, which is determined from the XRD, optical microscopy (OM), SEM and TEM observations, respectively

尺寸也由 100 nm 增加到 1000 nm, 因此可以将这一区域称为亚微晶层。当深度大于 80 μm 时, 晶粒尺寸增加至与基体相同。由此可见, 表面机械研磨样品的晶粒碎化是通过塑性变形实现的, 这与金属粉末在机械研磨过程中发生的晶粒碎化相似^[19]。但是两种不同工艺条件下的晶粒碎化机制却有可能存在着一定的差异。

在金属粉末的机械研磨过程中, 晶粒碎化是通过颗粒整体发生强烈塑性变形、破碎和冷焊来实现的。而在表面机械研磨过程中, 弹丸与样品之间的单次碰撞产生的外力只是瞬间作用在样品的局部表面上, 塑性变形也只是发生在以碰撞点为中心的局部区域, 样品无法进行整体协调变形。由于弹丸碰撞方向和作用点都在不断的变化, 经过反复碰撞后, 样品表面附近任一小体积元的变形方向和变形量都存在着一定的差异, 因此塑性变形表现出局部不均匀特征, 如图 3b 所示。尽管样品沿某一方向的整体变形量不大, 但样品表面附近任一小体积元沿各种方向反复变形的总量却非常大, 从而使得样品表面实现了纳米化。由于塑性变形量随着至表面距离的增加而减小, 导致晶粒尺寸沿厚度方向逐渐增大。

图 7 显示出表面机械研磨处理后样品硬度沿厚度方向的变化。可以看出, 表面机械研磨处理后样品表面的硬度明显增大, 并随着深度的增加而逐渐减小, 与显微组织

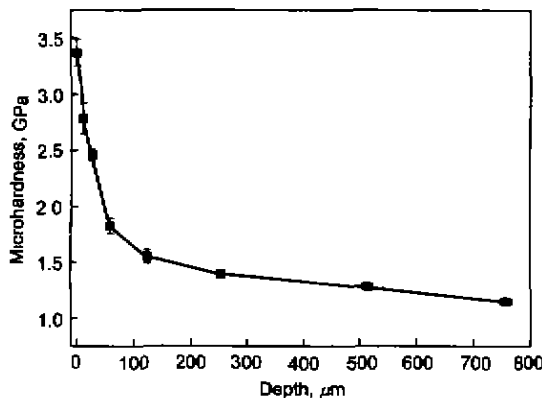


图 7 表面机械研磨处理后样品硬度沿厚度方向的变化

Fig.7 Hardness variation along the depth of the SMA treated sample

未发生变化的心部相比, 样品表面硬度提高了二倍以上, 表面以下约 40 μm 深度范围内的硬度也明显的增大。随着深度的进一步增加, 硬度值趋于稳定。表面机械研磨处理后低碳钢表面的强化可归因于晶粒细化效应和加工硬化效应共同作用的结果。尽管将两种效应进行分离还存在着一定的困难, 然而由样品组织与性能的对对应关系可以看

出, 晶粒尺寸沿样品的厚度方向逐渐增大, 而硬度逐渐减小, 这种现象与传统的 Hall-Petch 关系一致, 也与其它超细晶材料的力学性能研究结果相符^[20], 因此可以确定表面纳米化对材料的强化有着一定的贡献。

3 结论

(1) 采用表面机械研磨技术可使低碳钢表面层实现纳米化, 表面纳米化的程度与塑性变形量有关; 表面纳米晶层的厚度约为 40 μm , 晶粒尺寸由 10 nm 逐渐增加到 100 nm; 在距表面约 40—80 μm 的深度为亚微晶层, 晶粒尺寸进一步增至 1000 nm。

(2) 表面纳米化使样品的表层明显强化, 与样品的心部相比, 表层的硬度可提高二倍以上。

参考文献

- [1] Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33: 223
- [2] Birringer R, Gleiter H, Klein H P, Marquardt P. *Phys Lett*, 1984; 102A: 356
- [3] Lu K. *Mater Sci Eng*, 1996; 16R: 161
- [4] Erb U, El-Sherik A M, Palumbo G, Aust K T. *Nanostr Mater*, 1993; 2: 383
- [5] Koch C C. *Nanostr Mater*, 1993; 2: 109
- [6] Valiev R Z, Chmelik F, Bordeaux F, Kapwlski G, Audelet B. *Scr Metall Mater*, 1992; 27: 855
- [7] Languillaume J, Chmelik F, Kapelski G, Bordeaux F, Nazarov A A, Canova G, Esling C, Valiev R Z, Baudelet B. *Acta Metall Mater*, 1993; 41: 2953
- [8] Jain M, Christman T. *J Mater Res*, 1996; 11: 2677
- [9] Lu K, Lu J. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 193
- [10] Lü J. *Proc 4th Inter Conf on Residual Stresses*, Baltimore, 1994; 1154
- [11] Tao N R, Sui M L, Lü J, Lu K. *Nanostr Mater*, 1999; 11: 433
- [12] Liu G, Lü J, Lu K. *Mater Sci Eng*, 2000; A286: 91
- [13] Liu G, Wang S C, Lou X F, Lü J, Lu K. *Scr Mater*, 2001; 44: 1791
- [14] Altenberger I, Scholtes B, Martin U, Oettel H. *Mater Sci Eng*, 1999; A264: 1
- [15] Lu K, Lü J. *Chinese Patent 99122670.4*, 1999 (卢柯, 吕坚, 中国发明专利(99122670.4), 1999)
- [16] Klug H P, Alexander L E. *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition. New York: Wiley, 1974; 662
- [17] Tian H H, Atzamon M. *Acta Mater*, 1999; 47: 1255
- [18] Valiev R Z, Alexandrov I V, Chiou W A, Mishra R S, Mukherjee A K. *Mater Sci Forum*, 1997; 497: 235
- [19] Fecht J, Hadjipanayis G C, Siegel R W. *Nanophase Materials*, Netherlands: Kluwer Academic Pub, 1994; 135
- [20] Jang J S C, Koch C C. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1599