

表面机械研磨诱导 AISI 304 不锈钢表层纳米化*

I. 组织与性能

张洪旺^{1,2)} 刘刚¹⁾ 黑祖昆²⁾ 吕坚³⁾ 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) 大连海事大学材料工艺研究所, 大连 116026

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

摘要 采用表面机械研磨处理(SMAT)在 AISI 304 不锈钢上制备出纳米结构表层, 研究纳米化行为及其对硬度的影响。结果表明: 经过 SMAT 后, 样品表面形成了厚度约为 30 μm 的纳米晶层, 显微组织由平均晶粒尺寸约为 10 nm 的单一马氏体相演变为尺寸稍大的双相组织; 在距表面 30—300 μm 的范围内, 显微组织由以亚微米级的奥氏体多系孪晶为主逐渐演变为单系孪晶。表面纳米化是晶粒碎化与纳米尺度新相形成共同作用的结果。与心部相比, 表面硬度显著提高。

关键词 表面机械研磨, AISI 304 不锈钢, 表面纳米化, 硬度

中图法分类号 TG113.1, TG142.71 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)04-0342-05

SURFACE NANOCRYSTALLIZATION OF AISI 304 STAINLESS STEEL INDUCED BY SURFACE MECHANICAL ATTRITION TREATMENT

I. Structure and Property

ZHANG Hongwang^{1,2)}, LIU Gang¹⁾, HEI Zukun²⁾, LU Jian³⁾, LU Ke¹⁾

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

2) Institute of Materials & Technology, Dalian Maritime University, Dalian 116026

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

Correspondent: LIU Gang, associate professor, Tel: 13940169394, Fax: (024)23891320,

E-mail: gliu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50071061)

Manuscript received 2002-07-18, in revised form 2002-10-25

ABSTRACT Nanostructured surface layer was synthesized on an AISI 304 stainless steel by using surface mechanical attrition treatment (SMAT), the grain refinement behavior and the hardness variation were examined. Experimental results show that a nanostructured surface layer of about 30 μm thick forms after the SMAT, in which the microstructure changes from the martensite phase of about 10 nm in size to a mixture of the martensite and the austenite phases with a little large size. In the region from 30 to 300 μm depth, the microstructure changes from multidirectional austenite twins (the dominating phase) to one-directional ones, and the size of twin increases from submicro-scale to micron-scale. The surface nanocrystallization can be attributed to the refinement of initial coarse grains and the formation of nanoscale new phase. The hardness of the nanostructured layer is enhanced significantly after the SMAT compared with that of the initial sample.

KEY WORDS surface mechanical attrition treatment, AISI 304 stainless steel, surface nanocrystallization, hardness

* 国家自然科学基金项目 50071061、中国科学院知识创新工程项目和 Conseil Regional de Champagne Ardenne France 资助

收到初稿日期: 2002-07-18, 收到修改稿日期: 2002-10-25

作者简介: 张洪旺, 男, 1972 年生, 博士生

利用强烈塑性变形可以在材料中获得超细晶(或纳米晶)组织, 实现强烈塑性变形的的方法基本上可归纳为两类: 一类可以使材料的整体发生强烈塑性变形, 如等通道转角挤压法^[1]、高压扭转法^[2]、多向锻造法^[3]、反复冷轧法^[4]等, 利用这些方法获得的块体超细晶(或纳

米晶) 材料为研究组织与性能关系提供了理想的样品, 但由于制备工艺复杂、成本高和材料外形尺寸有限、内部存在孔隙类缺陷等因素的制约, 这些方法至今难以在工业上取得实际应用. 另一类只是使材料的表面发生强烈塑性变形, 如超声喷丸法和表面机械研磨法等^[5,6], 利用这些方法可以在材料的表面获得一定厚度的纳米晶组织, 即实现表面纳米化^[7]. 由于表面纳米化能够通过表面组织的优化明显地提高材料表面和整体的性能^[8], 并且在工业上易于实现, 因此可望取得实际应用.

近年来, 有关表面纳米化研究的结果表明具有中、高层错能材料的表面纳米化主要与位错运动有关^[8-12], 而对于具有低层错能的材料, 表面纳米化行为还有待于进一步的探索. 为此, 本工作选取具有低层错能的 AISI 304 不锈钢进行表面机械研磨, 对其变形方式、纳米化行为及其对力学性能的影响进行了研究.

1 实验方法

实验采用厚度为 4 mm 的 AISI 304 不锈钢板材, 化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.049, Cr 18.20, Ni 8.66, Si 0.58, Mn 1.04, P 0.021, S 0.007, 余为 Fe. 将板材切成 100 mm×100 mm 的样品, 经过 1080 °C, 1 h 的真空退火后, 获得了含有退火孪晶的奥氏体组织, 晶粒尺寸为 120—300 μm, 图 1.

表面机械研磨设备如图 2 所示, 在一个“U”形的容器中放置大量球形弹丸, 容器的上部固定样品, 下部与振动发生装置相连. 工作时, 弹丸从各种方向以较大的能量与样品碰撞, 使材料的表面通过强烈塑性变形而实现纳米化^[6]. 本实验的参数设置如下: 弹丸直径 8 mm, 振动频率 50 Hz, 处理时间分别为 5, 15, 30 和 60 min.

采用 D/max 2400 X 射线衍射仪对样品表面的物相和结构进行分析, 并用 Scherrer-Wilson 方程由衍射线的宽度计算晶粒尺寸^[13]. 分别用 JSEM-6301 场发射扫



图 1 AISI 304 不锈钢样品的退火组织

Fig.1 Microstructure of the annealed AISI 304 stainless steel sample

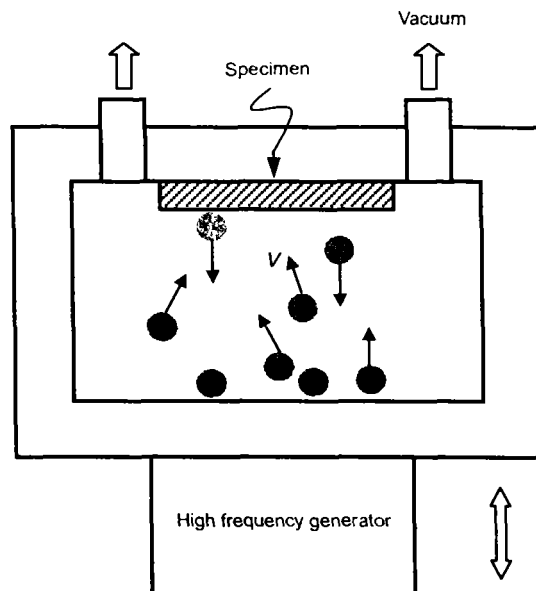


图 2 表面机械研磨设备示意图

Fig.2 Schematic illustration of surface mechanical attrition treatment (SMAT) set-up

描电镜和 H-800 透射电镜观察处理后样品横截面的微观组织, 金属薄膜样品的制备先用机械研磨, 之后再离子减薄, 硬度实验在 MVK-H3 型 Vickers 硬度仪上进行, 载荷为 0.098 N, 加载时间为 10 s.

2 实验结果

2.1 组织结构

图 3 为经过 15 min SMAT 的 AISI 304 不锈钢的横截面组织. 由图可见, 样品产生了厚度约为 300 μm 的变形层, 其组织为典型的形变孪晶, 这与纯铁和低碳钢经

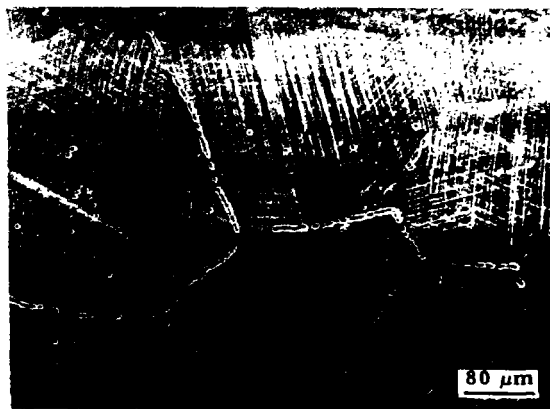


图 3 经过 15 min SMAT 后样品的横截面组织

Fig.3 Cross-section morphology of the AISI 304 stainless steel sample after the SMAT for 15 min, showing the 300 μm thick deformed layer composed of deformation twin structures

过表面处理后的形变组织有着明显的不同 [8,9,11], 表明 AISI 304 不锈钢的形变方式与两种材料存在着明显的区别. 塑性变形量沿厚度方向逐渐减小, 由表面到约 30 μm 的深度, 形变痕迹已难以区分, 说明材料的表面发生了强烈塑性变形. 在距表面 30—300 μm 的范围内, 形变组织由多方向相互交叉重叠的孪晶 (即多系孪晶) 逐渐过渡为单系孪晶, 孪晶间距也逐渐变宽. 另外, 在同一层, 不同的原始晶粒中的孪晶间距也存在着一定的差异, 这主要是晶粒取向影响的结果.

图 4 为 SMAT 前后 AISI 304 不锈钢表面的 XRD 结果. 退火态的组织为单相的奥氏体. 经过 5 min 的 SMAT 后, 样品的表面主要是马氏体相, 奥氏体相的含量很少, 表明样品在处理过程中发生了应变诱导马氏体相变 [14]. 经过 15 min 的 SMAT 后, 奥氏体完全消失, 样品表面为单一的马氏体相. 另外, 所有经过 SMAT 处理的样品的 Bragg 衍射峰均发生了明显的宽化, 扣除仪器宽化效应后, 由物理宽化可以计算出晶粒尺寸和微观应变, 样品表面晶粒尺寸随处理时间的变化分别为 5 min, 22 ± 2 nm; 15 min, 10 ± 1 nm; 30 min, 5 ± 1 nm; 60 min, 5 ± 1 nm. 可以看出, 经过 5 min 的 SMAT 处理后, 表层形成了纳米量级 (22 nm) 的马氏体晶粒, 随着处理时间的增加, 晶粒尺寸逐渐减小, 至 30 min 时达到了稳定尺寸 (5 nm).

图 5 为经过 15 min SMAT 后样品不同深度处的 TEM 像和相应的选区电子衍射 (SAED) 谱. 样品的表面组织为等轴状、平均晶粒尺寸约为 11 nm 的纳米晶, 从 SAED 谱可以确定这些纳米晶为马氏体相且具有随机的取向 (图 5a). 在距表面约 30 μm 的深度处, 晶粒的形状不规则、大小也比较分散, 平均晶粒尺寸约为 62 nm, 相应的 SAED 谱为二相的拉长衍射斑, 表明此处为马氏体和奥氏体两相共存, 每相晶粒之间具有一定的取向差 (图 5b). 在距表面约 60 μm 的深度处, 马氏体相急剧减少, 显微组织主要为奥氏体相, 且沿不同的方向形成多系孪晶,

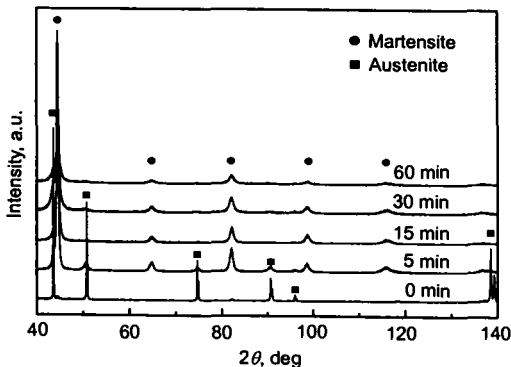


图 4 SMAT 前后样品表面的 X 射线衍射谱

Fig.4 XRD patterns of the AISI 304 stainless steel sample before and after the SMAT for different times

孪晶的厚度约为 600 nm (图 5c). 随着深度的进一步增加, 马氏体相消失, 奥氏体孪晶的厚度逐渐增大, 孪生方向也由多系变成了单系.

2.2 硬度变化

图 6 为经过 SMAT 后样品的硬度测量结果. 样品起

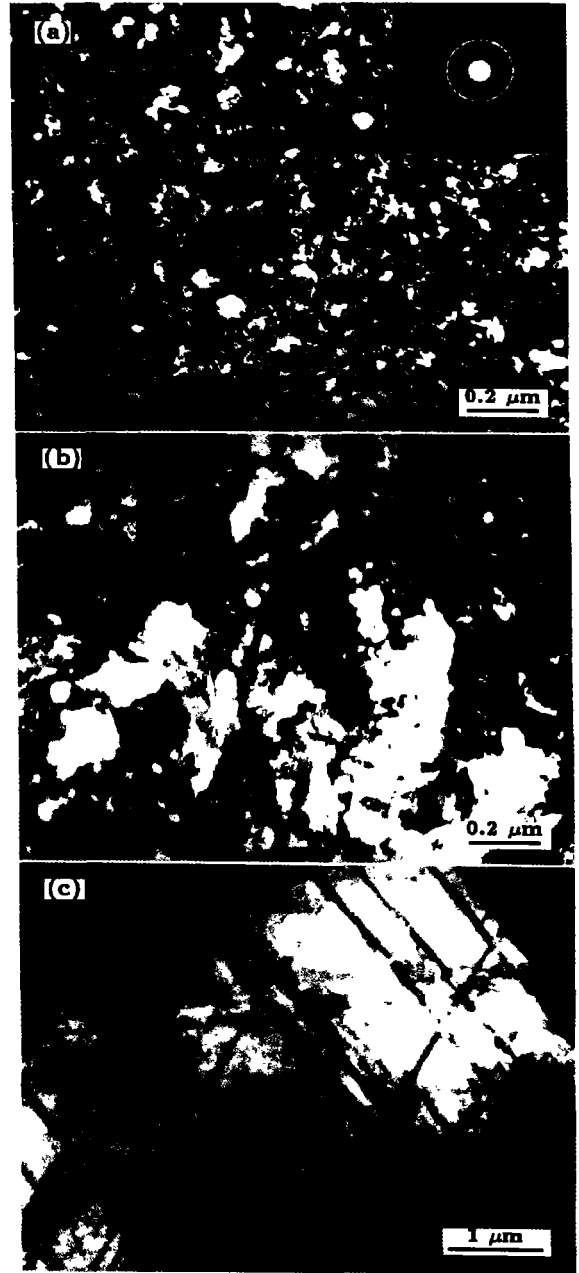


图 5 经过 15 min SMAT 后距表面不同深度处的 TEM 像和选区电子衍射

Fig.5 TEM images and corresponding SAED patterns of different depths from surface of the sample after the SMAT for 15 min

- (a) surface layer consisting of martensite
- (b) about 30 μm in depth, martensite and austenite coexisting
- (c) about 60 μm in depth, austenite with deformation twinning

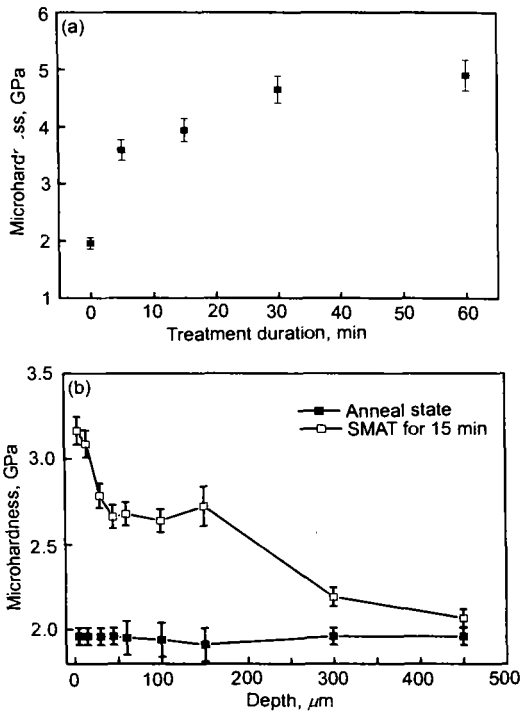


图 6 样品表面硬度随处理时间的变化与经过 15 min SMAT 样品的硬度沿深度的变化

Fig.6 Hardness variation of the surface layer with the SMAT duration (a) and hardness variation along depth from the surface of the sample after the 15 min SMAT (b)

始硬度约为 2 GPa, 处理 5 min 后, 表面硬度达到了 3.6 GPa. 从图 6a 可以看出, 随着处理时间的增加, 表面硬度继续提高, 至 30 min 时, 趋于稳定值 (约为 5 GPa). 选取经过 SMAT 处理 15 min 的样品, 测量硬度沿深度方向的变化, 结果如图 6b 所示. 可以看出, 由表面至约 30 μm 的深度, 硬度值明显下降; 在 30—150 μm 的深度, 硬度变化不大; 在 150—300 μm 的深度, 硬度继续下降, 并逐渐趋于初始退火样品的硬度值.

3 讨论

在 SMAT 条件下, AISI 304 不锈钢发生了表面纳米化, 与同样处理条件下的其它材料相比可以看出:

(1) 层错能对表面纳米化有着重要的影响, 在具有中、高层错能的材料中, 塑性变形和纳米组织的形成主要是依靠位错运动^[8-11], 而在具有低层错能的材料中则是通过机械孪晶. 由此可见, 材料的不同塑性变形方式均可以导致表面纳米化.

(2) 组织演变进程与塑性变形量和变形速率密切相关, 对于 AISI 304 不锈钢, 在表面附近塑性变形量和变形速率均较高的区域 (即由表面到约 30 μm 深度) 形成了纳米晶组织. 由于塑性变形量和变形速率沿厚度方向上逐渐减小, 在距表面 30—300 μm 的范围内, 显微组织由

亚微米级逐渐增大至与基体相同 (图 5). 这种组织梯度分布特征与塑性变形之间的对应关系与经过同样处理的低碳钢基本一致^[15].

除此之外, 在由表面到约 30 μm 深度内, 机械孪生变形在使原始奥氏体晶粒碎化的同时也诱发了马氏体相变, 因此 AISI 304 不锈钢的表面纳米化是晶粒碎化与纳米尺度新相形成共同作用的结果. 由于马氏体相变也取决于塑性变形量和变形速率, 表面单一的马氏体相随着深度的增加逐渐过渡到两相共存.

表面纳米化明显地提高了材料表面的硬度. 在 SMAT 的低碳钢中发现^[15], 硬度 H 随 $d^{-1/2}$ (d 为晶粒尺寸) 线性增加, 满足 Hall-Petch 关系, 表明晶粒细化是材料强化的主要原因. 对于 AISI 304 不锈钢来说, 当 SMAT 至 30 min 表面晶粒尺寸减小并趋于恒定值时, 硬度也增加并趋于恒定 (图 6a), 说明晶粒细化对材料表面的强化有一定的贡献. 另外, AISI 304 不锈钢中的马氏体相变和孪生形变对材料也有强化的作用. 由图 6b 可以发现, 由表面到约 30 μm 深度, 随着晶粒尺寸的增大和马氏体相的减少, 硬度值明显下降; 在大于 30 μm 的深度, 当晶粒尺寸继续下降而马氏体相逐渐消失时, 硬度值却变化不大, 这说明硬度值在表面附近迅速下降是由马氏体相减少所致, 由此可以证明由表面到约 30 μm 深度的强化是表面纳米化与马氏体相变共同作用的结果. 在距表面 30—300 μm 深度为单一的奥氏体孪晶碎化组织, 不同孪晶碎化方式的强化效果存在着一定的差异, 在距表面 30—150 μm 深度形成的亚微米级的多系孪晶对强化的贡献较大, 而在距表面 150—300 μm 深度形成的尺寸较大的单系孪晶的贡献较小 (图 6b).

本工作表明, 在 SMAT 条件下, AISI 304 不锈钢的形变方式和纳米化行为与前期对中、高层错能材料的研究结果存在着明显的差异, 对其微观机制的研究将有助于深化对纳米化行为的认识. 不仅如此, 表面纳米化在优化材料表面组织的同时也明显地改善了性能, 因此有着一定的开发应用潜力.

4 结论

(1) 通过 SMAT, AISI 304 不锈钢可以实现表面纳米化. 由表面到约 30 μm 深度, 显微组织由平均晶粒尺寸约为 10 nm 的单一马氏体相演变为尺寸稍大双相组织; 在距表面 30—300 μm 的范围内, 显微组织由以亚微米级的奥氏体多系孪晶为主逐渐演变为与基体晶粒尺寸相近的奥氏体单系孪晶.

(2) AISI 304 不锈钢的表面纳米化是通过孪生变形方式实现的, 是晶粒碎化与纳米尺度新相形成共同作用的结果.

(3) 表面纳米化使材料的表层明显强化, 与心部相比, 表层的硬度可提高 2.5 倍.

参考文献

- [1] Valiev R Z, Krasilnikov A V, Tsenev N K. *Mater Sci Eng*, 1991; A137: 35
- [2] Vailev R Z, Ivanisenko Y V, Rauch E F, Baudelet B. *Acta Mater*, 1996; 44: 4705
- [3] Imayev R M, Imayev V M, Salishohev G A. *J Mater Sci*, 1992; 27: 4465
- [4] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, Sakai T, Hong R G. *Scr Mater*, 1998; 39: 1221
- [5] Lu J. *Proc 4th Inter Conf on Residual Stresses*, Baltimore: Soc Exp Mechanics, 1994: 1154
- [6] Lu K, Lu J. *Chinese Patent*(99122670.4), 1999.
(卢柯, 吕坚, 中国发明专利(99122670.4), 1999)
- [7] Lu K, Lu J. *J Mater Sci Technol*, 1999; 15: 193
- [8] Liu G, Wang S C, Lou X F, Lu J, Lu K. *Scr Mater*, 2001; 44: 1791
- [9] Tao N R, Sui M L, Lu K, Lu J. *Nanostruc Mater*, 1999; 11: 443
- [10] Liu G, Lu J, Lu K. *Mater Sci Eng*, 2000; A286: 91
- [11] Yong X P, Liu G, Lu J, Lu K. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 157
(雍兴平, 刘刚, 吕坚, 卢柯. 金属学报, 2002; 38: 157)
- [12] Liu G, Yong X P, Lu J, Lu K. *Chin Surf Eng*, 2001; 52: 1
(刘刚, 雍兴平, 吕坚, 卢柯. 中国表面工程, 2001; 52: 1)
- [13] Klug H P, Alexander L E. *X-Ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials*, New York: Wiley, 1974: 661
- [14] Olson G B, Cohen M. *Metall Trans*, 1975; A6: 791
- [15] Yong X P, Liu G, Lu J, Lu K. *J Mater Sci Technol*, 2003; 19 (to be printed)