

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20161027003

表面纳米化对304不锈钢渗碳层组织和性能的影响

王少杰¹, 韩靖¹, 韩月娇², 张雪梅³, 赵君文¹, 戴光泽¹

(1. 西南交通大学 材料科学与工程学院, 成都 610031; 2. 中车青岛四方机车车辆股份有限公司, 山东 青岛 266111; 3. 中车长春轨道客车股份有限公司, 长春 130062)

摘要: 利用表面机械研磨(SMAT)对304不锈钢进行表面自纳米化处理, 并对其纳米化表面进行渗碳处理。利用光学显微镜、X-射线衍射仪、磨料磨损试验机和显微硬度仪对处理后的不锈钢表面组织和性能进行研究。结果表明: 经SMAT处理并渗碳后, 渗碳层晶粒细化, 组织发生奥氏体向马氏体转变, 显著提高了材料的力学性能; 表面机械研磨处理后的材料的渗碳层厚度明显高于直接渗碳的粗晶材料的渗碳层厚度, 渗碳层组织中主要碳化物为 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$, 显微硬度也有明显提高; 经过表面自纳米化和渗碳复合处理, 材料的耐磨性得到较大提升。

关键词: 304不锈钢; 渗碳处理; 表面自纳米化; 耐磨性

中图分类号: TG178

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2017)03-0025-06

Effects of Surface Nano-crystallization on Microstructure and Properties of 304 Stainless Steel Carburized Layer

WANG Shao-jie¹, HAN Jing¹, HAN Yue-jiao², ZHANG Xue-mei³, ZHAO Jun-wen¹, DAI Guang-ze¹

(1. School of Material Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031; 2. CRRC Qingdao Sifang Co., Ltd., Qingdao 266111, Shandong; 3. CRRC Changchun Railway Vehicles Co., Ltd., Changchun 130062)

Abstract: By means of surface mechanical attrition treatment (SMAT) and carburization, a nanostructured surface and carburized layer was formed on 304 stainless steel. The microstructure and mechanical properties of the surface layer were studied by optical microscope, X-ray diffraction, abrasive wear testing machine and microhardness tester. The results showed that the grains were refined and deformation-induced martensitic transformation was occurred in the carburized layer of the SMAT sample, which significantly enhanced its mechanical properties. Compared with the coarse-grained sample, the carburized layer obviously thickened and was mainly composed of Cr_7C_3 and $Cr_{23}C_6$. The microhardness of surface layer after SMAT treatment and carburization were significantly enhanced. Wear resistance was also remarkably improved after the combination treatment of SMAT and carburization.

Keywords: 304 stainless steel; carburizing treatment; surface nanocrystallization; wear resistance

0 引言

奥氏体不锈钢由于具有良好的耐腐蚀性能, 被广泛应用于不同的领域。但是, 其硬度不高, 抗摩擦磨损性能较差, 不能满足既耐磨又耐腐蚀

的复合性能要求, 因此, 其使用范围受到了很大的限制^[1]。在服役环境中, 304不锈钢作为一种典型的奥氏体不锈钢, 其失稳(如疲劳、磨损和腐蚀等)大多开始于材料表面^[2]。材料表面组织结构和性能对疲劳失效影响显著, 因此, 优化表面的组

收稿日期: 2016-10-27; 修回日期: 2017-04-24

网络出版日期: 2017-05-05 19:05; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20170505.1905.028.html>

通讯作者: 韩靖(1973—), 男(汉), 副教授, 博士; 研究方向: 高速列车关键零部件材料; E-mail: hanjing@swjtu.edu.cn

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFB1200505-006)

Fund: Supported by National Key Research and Development Program of China (2016YFB1200505-006)

引文格式: 王少杰, 韩靖, 韩月娇, 等. 表面纳米化对304不锈钢渗碳层组织和性能的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(3): 25-30.

WANG S J, HAN J, HAN Y J, et al. Effects of surface nano-crystallization on microstructure and properties of 304 stainless steel carburized layer[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(3): 25-30.

织结构和性能可以有效地提高零件的可靠性^[3]。奥氏体不锈钢低温离子表面硬化处理可以在保持不锈钢耐腐蚀性的前提下,大幅度提高其表面硬度和耐磨性^[1,4]。常用的奥氏体不锈钢低温离子表面硬化处理的方法有离子渗氮^[5]、离子渗碳^[6]和离子氮碳共渗^[7-9]。这些方法在一定程度上提高了材料表面性能。

近年来,材料纳米化的技术研究不断进步,纳米技术的不断发展,使纳米化技术也成为表面处理的一种有效手段。纳米材料晶粒十分细小,晶界面缺陷密度高,材料中的界面所占的体积百分数增加^[10-12]。葛利玲等^[13]利用超音速微粒轰击技术(SFPB)对工程上常用的20Cr钢进行表面30 min 纳米化处理后进行低温气体渗氮处理,在450 ℃ 渗氮3 h后获得了具有实用价值的化合物层,厚度6~10 μm,渗氮6 h后化合物层厚度增加到12~15 μm,氮化层深度达到约250 μm,表面硬度提高到1 185 HV。目前,对于304不锈钢纳米化渗氮的复合工艺已有相关研究,对于单纯表面纳米化和渗碳处理的研究已经相对比较成熟,而对于304不锈钢纳米化后再渗碳的这种新型复合工艺研究相对较少。

试验主要采用表面机械研磨(SMAT)^[14]方法,将304不锈钢进行表面纳米化处理,并对纳米化表面进行离子渗碳处理。这种复合工艺在不降低材料韧性的同时,提高了材料表面的强度,纳米化渗碳在材料表面形成合理的硬度梯度分布,提高材料的综合力学性能。对表面机械研磨后经渗碳处理的304不锈钢进行金相组织观察、X-射线衍射分析、磨损试验和显微硬度测量,对其显微组织和性能进行研究。

1 材料与方 法

1.1 试样制备

试验材料是厚度为5 mm的热轧态304不锈钢板,化学成分如表1所示。在机械研磨之前,将板

表 1 304 不锈钢的化学成分

Element	C	Cr	Ni	Si
Content	0.052	18.75	8.29	0.58
Element	Mn	P	S	Fe
Content	1.49	0.026	0.004	Bal.

材切割成20 mm×10 mm×5 mm的试样,通过打磨抛光以除去表面氧化膜,使表面洁净平整。

1.2 试验方法

材料表面机械研磨采用SNC-1型研磨实验机,如图1所示,用8 mm直径的不锈钢小球,在振动频率50 Hz下处理30 min,并采用QS6110-H高温多用炉对试样进行渗碳处理,处理工艺:渗碳温度923 ℃,渗碳时间7 h,碳势(扩散时甲醇用量)0.85~0.87,随炉冷却。通过VK-9710型激光共聚焦显微镜观察渗碳层的显微组织,选用5%FeCl₃溶液为腐蚀液;采用HVS-1000Z型显微维氏硬度计,在50 g载荷下,保荷20 s,测量纳米化前后经渗碳处理的试样表面的硬度值;PANalytical X'Pert PRO型X射线衍射分析仪对渗碳层的显微组织进行表征;ML-10型磨料磨损试验机测试试样表面的耐磨性,载荷300 N,平均摩擦因数为0.011,用精度0.1 mg的电子分析天平来进行称重。

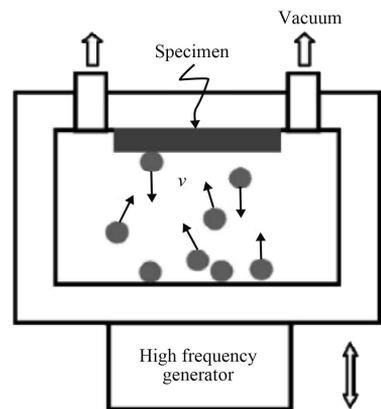


图 1 表面机械研磨设备示意图

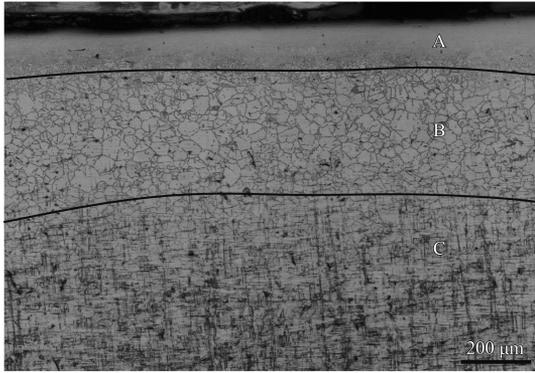
Fig.1 Schematic illustration of surface mechanical attrition treatment (SMAT) set-up

2 结果与讨论

2.1 组织分析

图2为粗晶(未SMAT)304不锈钢渗碳处理后的金相组织。304不锈钢未经表面处理时,组织粗大,经过渗碳,碳化物大多在晶界处形成^[15],晶界较暗,化合物层(A区)厚度大约为100 μm,过渡层(B区)厚度约为300 μm。图3为表面机械研磨(SMAT)后304不锈钢渗碳处理的金相组织。经过表面纳米化和渗碳的复合处理,化合物层厚度约为150 μm,过渡层厚度在200 μm左右,由于材料在表面处理过程中受到强大的外力作用,从而由表面到心部产

生不同程度的塑性变形,表面的塑性变形最为强烈,几乎无法看到清晰的晶界。渗碳处理使材料表面形成少量碳化物,经纳米化渗碳的材料表面碳化物较多,且更为细小。这可能是由于经过机械研磨使试样表面产生了大量的塑性变形,变形有利于弥散细小的碳化物在表面钉扎。



(a) Low magnification

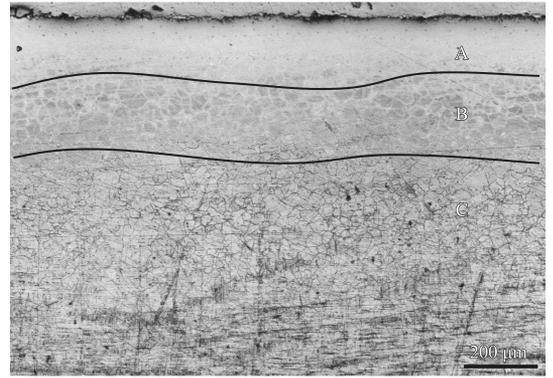


(b) High magnification

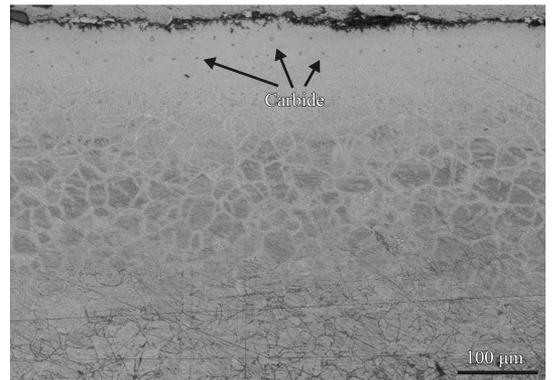
图2 粗晶304不锈钢渗碳后的金相组织

Fig.2 Microstructure of coarse grain 304 stainless steel after carburizing

由图2和图3对比可以发现,经过渗碳处理后,不论是粗晶材料还是表面纳米化材料表面都大致分为三层,由表面到心部依次为化合物层、过渡层和基体。其中化合物层呈明显的亮白色(A区),过渡层可见明显的晶界(B区),基体(C区)部分则保持着304不锈钢在热轧过程中形成的流线型组织。由于表面纳米化处理时304不锈钢表面发生了强烈的塑性变形,晶粒得到细化的同时还产生了大量的位错、孪晶等缺陷组织^[16],这为渗碳过程中碳原子的扩散提供了更多的通道,提高了碳原子的扩散系数,降低了碳原子的扩散激活能。除此之外,经过表面纳米化,材料发生了奥氏体向马氏体的转变^[15],在材料表面生成了一定量的



(a) Low magnification



(b) High magnification

图3 表面纳米化304不锈钢渗碳后的金相组织

Fig.3 Microstructure of surface nano-crystallization 304 stainless steel after carburizing

马氏体相。纳米化渗碳的试样晶粒明显的细化,晶界的数量增加,且颜色也发生了明显的变化。综上所述,经过机械研磨后碳原子的扩散能力明显提高,主要是因为机械研磨时,一方面发生了奥氏体向马氏体的转变,另一方面是塑性变形导致了位错和晶界的增加。

2.2 XRD分析

图4为304不锈钢未经处理、未SMAT渗碳层和SMAT渗碳层的X射线衍射图谱。由图4可知,304不锈钢未经处理时,其组织是奥氏体组织,衍射峰很强,且较宽。未纳米化的渗碳试样存在大量的奥氏体组织,且衍射峰强度较高,衍射峰宽度较窄,表明未经纳米化的试样组织主要以奥氏体为主。由图4可知,304不锈钢表面纳米化后的渗碳试样中,奥氏体组织几乎全部消失,转变为马氏体和碳化物,衍射峰强度也出现了明显减弱,宽度出现宽化现象,由于SMAT的作用,304不锈钢表面发生塑性变形,诱发马氏体转变。

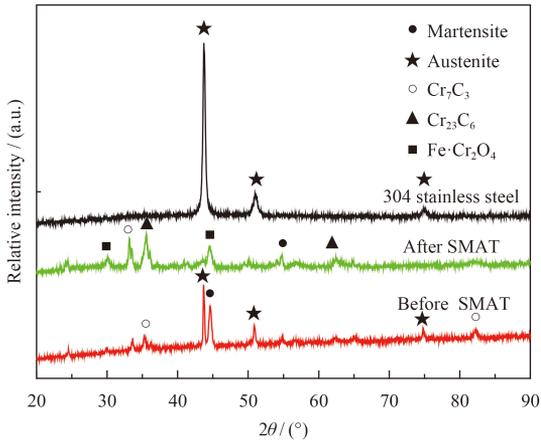


图4 原始材料、未SMAT和SMAT渗碳层的X射线衍射图谱

Fig.4 XRD patterns of raw materials and carburized samples before and after SMAT

对比图4中3种状态下材料的X射线衍射图谱,未纳米化试样与纳米化的试样中都存在大量 Cr_7C_3 、 Cr_{23}C_6 ,这是由于304不锈钢化学成分中存在大量Cr元素,Cr属于强碳化物形成元素。经渗碳后,Cr元素与C元素形成常见的铬碳化合物。经纳米化处理的材料中,铬碳化合物相对较多,这可能是由于机械研磨使材料表面产生了塑性变形,碳原子扩散能力增强,有利于碳化物的形成,同时由于材料发生较大的塑性变形,产生切变共格,应诱发奥氏体向马氏体转变。

2.3 硬度分析

如图5所示,分别对表面机械研磨前后经渗碳处理的试样进行显微硬度测试,由图可知,机械研磨纳米化使304不锈钢渗碳试样外表面的硬度,由纳米化之前的 $553.3 \text{ HV}_{0.05}$ 提高到了纳米化后的 $647.5 \text{ HV}_{0.05}$ 。由图5可知,在深度小于 $400 \mu\text{m}$ 表面层,纳米化及未纳米化304不锈钢渗碳试样的硬度都有明显的提高。渗碳和纳米化都能提高304不锈钢的表面硬度。只渗碳时,碳原子固溶于奥氏体晶格内产生固溶强化,同时部分碳化物析出产生沉淀强化。纳米化后再渗碳处理的试样和未经过表面纳米化处理的渗碳试样相比,经过表面纳米化处理的渗碳试样的表面硬度分布更好。在纳米化后进行渗碳处理,304不锈钢的表面硬度比基体硬度提高了3倍以上。这是由于经机械研磨后,试样表面产生了大量塑性变形,材料产生了形变强化和晶粒细化;其次,渗碳后形成的碳化物颗粒弥散分布在组织中达到了弥散强化的效果,同时

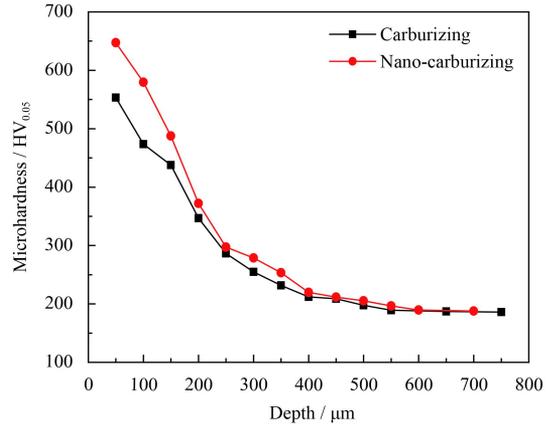


图5 SMAT前后渗碳试样表面硬度梯度分布

Fig.5 Microhardness gradient distribution of carburized samples before and after SMAT

渗碳时部分碳原子固溶于组织中,达到固溶强化的效果。形变强化、晶粒细化、碳化物生成和固溶强化等多种强化机制的共同作用使试样表面硬度达到最高,过渡区次之,基体硬度相对较低。

2.4 摩擦磨损

表2为SMAT前后304不锈钢渗碳处理后的试样经50 min摩擦磨损试验的磨损量。由表2可知,304不锈钢未经SMAT的平均失重为 $1.49 \times 10^{-2} \text{ g}$,而经过SMAT的不锈钢平均重只有 $6.2 \times 10^{-3} \text{ g}$,可见SMAT对304不锈钢的耐磨性有较大的提高。

图6为SMAT前后304不锈钢渗碳后经过不同时间的磨损量,由图6可知,在15 min以前纳米化渗碳的磨损量明显小于只渗碳的试样,而在15 min到25 min之间,纳米化渗碳试样曲线斜率反而大于未纳米化渗碳试样,即在这个时间段纳米化渗碳试样在单位时间内的磨损量反而更大,这可能跟材料本身的成分、组织结构以及晶体缺陷等有关,在25 min之后纳米化渗碳试样的磨损量又低于未纳米化渗碳试样的磨损量。综上所述,经过纳米化的渗碳不锈钢试样的耐磨性更好,这是由于纳米化过程中,304不锈钢表面晶粒细化,且产生塑性变形,缺陷数量增加为渗碳提供了理想的

表2 SMAT前后渗碳试样的磨损失重

Table 2 Weight lose of arburized sample before and after SMAT (g)

Carburized samples	Weight before wear	Weight after wear	Weight lose
Before SMAT	7.899 9	7.885 0	0.014 9
After SMAT	7.883 3	7.877 1	0.006 2

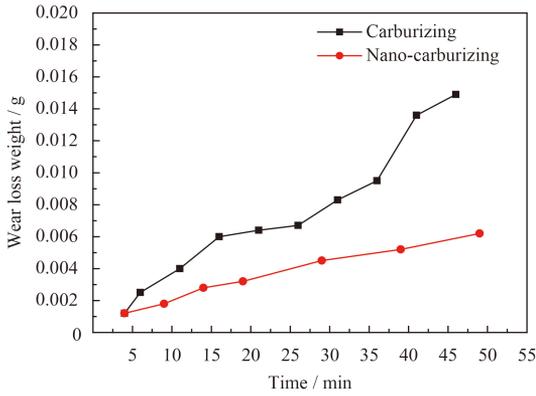


图6 SMAT前后渗碳试样在不同时间下的磨损量

Fig.6 Wear loss weight of carburized samples before and after SMAT varied with time

通道。表明组织越均匀、晶粒越细小,渗碳后硬度越高、耐磨性能越好。

3 结论

(1) SMAT使304不锈钢产生塑性变形,缺陷数量增加,为渗碳提供了理想的通道,显著增加了渗碳层深度。

(2) SMAT使304不锈钢产生大量塑性变形,应变诱使奥氏体发生马氏体转变,从而获得硬度更高的马氏体组织。

(3) SMAT使304不锈钢渗碳层晶粒得到细化,304不锈钢表面的显微硬度由未纳米化渗碳的553.3 HV_{0.05}提高到了纳米化渗碳的647.5 HV_{0.05},显微硬度得到提高的同时,耐磨性也得到显著提高,50 min摩擦磨损试验后,磨损量由未纳米化渗碳 1.49×10^{-2} g降为纳米化渗碳的 6.2×10^{-3} g。

参考文献

[1] 童幸生,张婷.低温离子渗碳对304不锈钢耐磨性影响的研究[J].新技术新工艺,2013(5): 89-91.
TONG X S, ZHANG T. Research on wear resistance of 304 stainless steel by low temperature plasma carburizing[J]. Journal of New Technology & New Process, 2013(5): 89-91 (in Chinese).

[2] 刘刚,莫成刚,武保林,等.钢铁材料的表面纳米化[J].钢铁研究学报,2011,23(8): 1-10, 30.
LIU G, MO C G, WU B L, et al. Surface nano-crystallization of ferrous material[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2011, 23(8): 1-10, 30 (in Chinese).

[3] LOU S, LI Y, ZHOU L, et al. Surface nanocrystallization of metallic alloys with different stacking fault energy induced by laser shock processing[J]. Materials and Design, 2016, 104:

320-326.

[4] 王建青,王璐璐,赵程. AISI304奥氏体不锈钢活性屏离子渗碳[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版,2010,31(4): 408-411.
WANG J Q, WANG L L, ZHAO C. Active screen plasma carburizing of AISI 304 austenitic stainless steel[J]. Journal of Qingdao University of Science And Technology (Natural Science Edition), 2010, 31(4): 408-411 (in Chinese).

[5] 刘伟,赵程,窦百香,等.奥氏体不锈钢低温离子渗碳[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版),2009,30(5): 437-441, 445.
LIU W, ZHAO C, DOU B X, et al. Plasma carburizing of austenitic stainless steel at low temperature[J]. Journal of Qingdao University of Science And Technology (Natural Science Edition), 2009, 30(5): 437-441, 445 (in Chinese).

[6] SUN Y. Kinetic of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2005, 168: 189-194.

[7] 赵程.奥氏体不锈钢的低温离子氮碳共渗研究[J].中国表面工程,2003,16(5): 23-26.
ZHAO C. Plasma nitro carburizing of austenitic stainless steel at low temperature[J]. China Surface Engineering, 2003, 16(5): 23-26 (in Chinese).

[8] 马胜歌,郭元元,周祎,等. AISI304奥氏体不锈钢低温离子渗氮和碳氮共渗处理研究[C]. 2010全国荷电粒子源、粒子束学术会议论文集,2010: 283-288.
MA S G, GUO Y Y, ZHOU Y, et al. Study on NT, NTC+NT and NTC of AISI 304 austenitic stainless steel[C]. Particle Beam Academic Conference Proceedings, National Journal of Charged Particle, 2010: 283-288 (in Chinese).

[9] 郑少梅,赵程.奥氏体不锈钢活性屏离子渗碳机理的研究[J]. 青岛理工大学学报,2011,32(6): 100-103, 109.
ZHENG S M, ZHAO C. Mechanism of active screen plasma carburizing of austenitic stainless steel[J]. Journal of Qingdao Technological University, 2011, 32(6): 100-103, 109 (in Chinese).

[10] 张洪旺,刘刚,黑祖昆. AISI304不锈钢的表面自纳米化及混合表面纳米化研究[J]. 金属学报,2003,39(4): 342-346.
ZHANG H W, LIU G, HEI Z K. Surface nanocrystallization of AISI 304 stainless steel induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2003, 39(4): 342-346 (in Chinese).

[11] 龚宝明. 金属超声表面滚压加工纳米化研究[D]. 天津: 天津大学,2008.
GONG B Y. Research of metal nanocrystallization by ultrasonic surface rolling extrusion processing[D]. Tianjin: Tianjin University, 2008 (in Chinese).

[12] 杨刚,王立民,刘正东,等.超大塑性变形的研究进展-块状纳米材料制备[J]. 特钢技术,2008,14(1): 1-8, 12.

- YANG G, WANG L M, LIU Z D, et al. Review and prospect of severe plastic deformation preparation of bulk nanomaterials[J]. Special Steel Technology, 2008, 14(1): 1-8, 12 (in Chinese).
- [13] 葛利玲, 田娜, 卢正欣, 等. 表面纳米化对20Cr钢低温气体渗氮影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(9): 177-182.
- GE L L, TIAN N, LU Z X, et al. Influence of surface nanocrystallization on low temperature gas nitriding for 20Cr steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2013, 34(9): 177-182 (in Chinese).
- [14] JAYALAKSHMIA M, HUILGOLA P, BHAT R B, et al. Microstructural characterization of low temperature plasma-nitrided 316L stainless steel surface with prior severe shot peening[J]. Materials and Design, 2016, 108: 448-454.
- [15] 王晓军, 侯瑞雪, 赵文军, 等. 304H不锈钢碳化物析出动力学研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2014, 26(1): 45-49.
- WANG X J, HOU R X, ZHAO W J, et al. Precipitation kinetics of carbides of 304H austenitic stainless steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2014, 26(1): 45-49 (in Chinese).
- [16] 韩月娇, 韩靖, 张雪梅, 等. 304不锈钢表面纳米化层的组织和性能[J]. 功能材料, 2016, 47(8): 8084-8088.
- HAN Y J, HAN J, ZHANG X M, et al. Microstructure and properties of surface nanostructured layer of 304 stainless steel[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(8): 8084-8088 (in Chinese).

(责任编辑: 王文宇)

• 本刊讯 •

《中国表面工程》入选2017—2018年度中国科学引文数据库(CSCD)

近日, 接中国科学院文献情报中心通知, 《中国表面工程》再次入选2017—2018年度中国科学引文数据库(Chinese Science Citation Database, 简称CSCD)核心库(C)。

中国科学引文数据库(CSCD)来源期刊每两年遴选一次。每次遴选均采用定量与定性相结合的方法, 经过CSCD数据库定量遴选、专家定性评估, 2017—2018年度中国科学引文数据库收录来源期刊1 229种, 其中中国出版的英文期刊201种, 中文期刊1 028种。数据库来源期刊分为核心库和扩展库两部分, 其中核心库885种(以C为标记), 扩展库344种(以E为标记)。

CSCD数据创建于1989年, 建库历史最为悠久、专业性强、数据准确规范、检索方式多样, 被誉为“中国的SCI”。该数据库是我国第一个引文数据库, 收录了我国数学、物理、化学、天文学、地学、生物学、农林科学、医药卫生、工程技术和环境科学等领域出版的中英文科技核心期刊和优秀期刊千余种, 目前已积累从1989年到现在的论文记录4 687 502条, 引文记录57 896 677条。

2007年CSCD数据库与美国Thomson-Reuters Scientific合作, 以ISI Web of Knowledge为平台, 实现与Web of Science的跨库检索, 是ISI Web of Knowledge平台上第一个非英文语种的数据库。此外, CSCD数据库还在我国科研院所、高等学校的课题查新、基金资助、项目评估、成果申报、人才选拔以及文献计量与评价研究等多方面作为权威文献检索工具获得广泛应用。

(本刊编辑部 供稿)