

文章编号: 1671-6833(2021)06-0049-06

超声纳米表面改性对 316L 不锈钢耐磨性能的影响

李 阳, 李净凯, 邹 云, 刘书豪, 李大磊

(郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 为了改善 316L 奥氏体不锈钢的耐磨性能, 采用超声纳米表面改性(UNSM)方法, 在材料表面制备梯度纳米结构(GNS)表层。利用硬度计、微纳米力学测试系统、高速 X-射线残余应力分析仪和扫描电镜等对试样表层的硬度、残余应力和显微组织进行表征, 研究了不同层深梯度纳米结构表层的耐磨性能。结果表明: 经过 UNSM 处理后, 316L 不锈钢的表面存在晶粒细化; 梯度纳米结构表层的厚度随着 UNSM 处理次数的增加而增加; 与未处理样品相比, UNSM 处理 4 次后, 试样表面残余应力从 -413 MPa 达到 -1 193 MPa, 表面显微硬度从 306 HV_{0.2} 增加到 405 HV_{0.2}; UNSM 处理 3 次时样品摩擦系数最小。研究表明, 超声纳米表面改性能显著改善 316L 不锈钢的表面性能, 降低摩擦系数。

关键词: 316L 不锈钢; 超声纳米表面改性; 残余应力; 耐磨性能

中图分类号: TG506.7+1

文献标志码: A

doi: 10.13705/j.issn.1671-6833.2021.06.005

0 引言

316L 不锈钢属于铬镍不锈钢, 是典型的奥氏体不锈钢, 有极其优异的化学稳定性和机械加工性能, 无论在常温还是高温状态下都是面心立方结构^[1]。316L 不锈钢还有良好的耐高温、抗氧化和抗腐蚀性能, 并且由于添加了钼元素, 还具有较好的耐海水侵蚀性能^[2]。因此, 316L 不锈钢被广泛应用于化工、海洋、生物医药和航空航天等领域。零件在实际服役过程中的失效多源于表面的破坏^[3]。316L 不锈钢硬度低, 耐磨性差, 在服役过程中表面很容易磨损, 缩短服役寿命, 严重限制其应用范围。

梯度纳米结构是指材料的结构单元尺寸在空间上具有梯度变化, 例如从表面到内部的晶粒尺寸、硬度, 从纳米尺度连续增加到宏观尺度。近年来, 有研究证明, 利用严重塑性变形技术(SPD) 在金属表面制备梯度纳米结构表层, 引入梯度应力和应变, 能显著提高金属材料的力学性能、硬度和耐磨性能^[4]。因此在 316L 不锈钢表面制备梯度纳米结构表层, 可提高表面机械性能, 在延长服役寿命方面具有重要的工程应用价值。Wang 等^[5]

利用表面机械滚压处理(SMRT) 在 AISI 316L 不锈钢上构造梯度纳米结构表层, 表面平均晶粒尺寸约为 40 nm, 硬度为 5.5 GPa。梯度纳米结构表层具有高应变适应能力和高硬度, 能有效降低磨合阶段的磨损量, 显著提高 316L 不锈钢的耐磨性能。Azar 等^[6]利用喷丸技术对 316L 不锈钢进行改性处理, 试验发现 316L 不锈钢的硬度和抗疲劳性能显著提高, 合适的喷丸时间和钝化处理还可以显著改善钝化层的击穿电位、钝化区腐蚀电流密度和腐蚀速率。虽然表面机械滚压处理和喷丸处理能形成梯度纳米结构表层, 但是处理后材料的表面粗糙度增大, 对材料性能造成一定的负面影响。超声纳米表面改性(UNSM) 技术是将超声频率振动冲击和静压力结合, 通过自由滚动的硬质合金球传递到金属表面, 使金属表面发生严重塑性变形, 在获得较高的表面硬度、较深的残余应力层和形变组织的同时改善表面粗糙度^[7-8]。

本文采用超声纳米表面改性技术对 316L 不锈钢表面进行多次处理, 构造梯度纳米结构表层。利用硬度计、高速 X-射线残余应力分析仪和微纳米力学测试系统等研究梯度纳米结构表层的硬度场、残余应力场和微结构场, 以及不同处理次数下

收稿日期: 2021-03-15; **修订日期:** 2021-08-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51801185); 河南省重点研发与推广专项(182102210009); 河南省高等学校重点科研项目(19A460007)

作者简介: 李阳(1988—), 男, 河南焦作人, 郑州大学副教授, 博士, 主要从事激光超声可视化无损检测与评价研究, E-mail: yangli@zzu.edu.cn。

梯度纳米结构的耐磨性能。

1 试验方案

1.1 试验原材料

试验材料为 316L 奥氏体不锈钢圆棒,化学成分为 C(0.028%,质量分数,下同)、Mn(1.70%)、Si(0.38%)、Cr(16.11%)、Ni(13.18%)、Mo(2.16%)、P(0.031%)、S(0.004%)、N(0.004%)、Fe(余量)。材料经过电火花线切割成长度为 80 mm、直径为 12 mm 的圆棒试样。

1.2 超声纳米表面改性

采用山东华云机电科技有限公司生产的 HC30C 超声纳米表面改性设备进行表面处理,图 1 是超声纳米表面改性处理示意图。冲击头直径为 10 mm,超声振动频率为 28 kHz,振幅为 5 μm ,静压力由空气压缩机提供,大小为 400 N,进给速度为 0.1 mm/r,主轴转速为 205 r/min。该过程在室温下进行,WC-Co 球和试样之间提供循环流动的润滑剂。

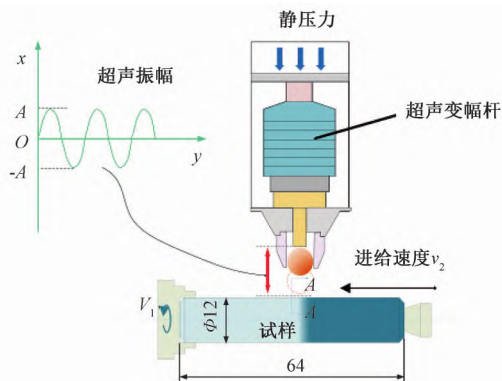


图 1 UNSM 处理示意图(mm)

Figure 1 Schematic of the UNSM process(mm)

1.3 试验内容

利用电火花线切割获得试样的截面样品,用砂纸打磨(磨至 6.5 μm),进行抛光。截面样品经过抛光后进行腐蚀,腐蚀液配比为 V(盐酸):V(硝酸):V(酒精)=2:1:2,时间为 180 s。使用光学显微镜(OM,VHX-2000)观测显微组织。对截面试样进行电解抛光,电解抛光使用的电解质溶液配比为 V(磷酸):V(硫酸)=4:1,电压为 7.8 V,电流为 0.8 A,温度为 53 $^{\circ}\text{C}$,耗时 90 s。使用扫描电镜(Helios G4 CX)进行电子背散射衍射(EBSD)试验,观测试样截面显微组织的梯度变化。

使用 NPFLEX 3D 表面测量系统(Bruker Nano Inc)对试样的三维形貌和表面粗糙度进行

表征。测量方式是点测,单点覆盖面积为 2.5 mm \times 1.9 mm,每个试样测 5 个点,取其平均值。

使用高速 X-射线残余应力分析仪(LXRD,PROTO,Canada)测量试样的残余应力,电压为 30 kV,电流为 25 mA,Mn 靶 K α 辐射,光斑直径为 0.5 mm。Mn 靶 K α 辐射用于确定奥氏体(311)衍射峰,波长为 2.103 14 \AA 。残余应力测试根据 ASTM:E915-16^[9] 标准进行,采用 $\sin^2\psi$ 方法。每层测 3 个点,取平均值。为了获得距表面不同深度的残余应力值,通过电化学抛光方法,逐步去除样品的表面层。抛光液为饱和 NaCl 溶液,电压为 30 V。

使用显微硬度测试仪(HV-1000)测量试样截面的梯度硬度,力为 1.96 N,保持时间为 10 s,在同一层不同位置测 3 个点,取平均值。

使用微纳米力学测试系统(PB1000,NANOVEA,USA)进行划痕试验,载荷为 8 N,划痕长度为 1 mm。在划痕试验中,使用了顶角为 120 $^{\circ}$ 的圆锥形压头,金刚石尖端半径为 200 μm 。从划痕试验中得到摩擦系数 μ (μ 为摩擦力与法向力的比值)。

2 结果与分析

2.1 显微组织

如图 2 所示,UNSM 处理过程中在试样表层引起梯度应变,沿试样截面形成梯度纳米结构。图 2(a) 为 316L 不锈钢原始试样横截面金相图,

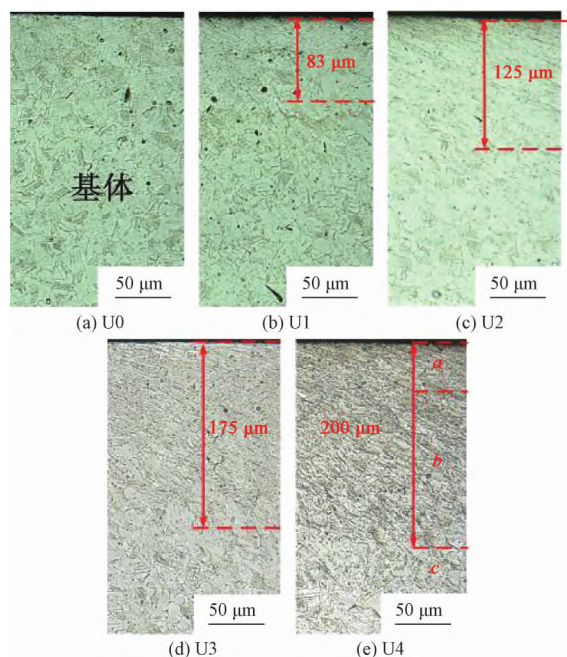


图 2 试样的横截面微观结构

Figure 2 Cross-sectional microstructure of samples

图中显示的是典型的奥氏体组织。经过 1 次 UNSM 处理后,在试样 U1 的顶表层中形成了 1 个厚度约为 $83\ \mu\text{m}$ 的梯度纳米结构表层。此时表层的原始晶粒在与样品表面平行的方向上被压缩和拉长,表明在 UNSM 处理期间由于超声频率撞击而出现塑性变形区。在高应变率下,原始的粗晶在 UNSM 处理过程中发生细化。

经 UNSM 处理 2 次,试样 U2 的梯度纳米结构表层的厚度增加至 $125\ \mu\text{m}$ 。经过 3 次处理,试样 U3 的梯度纳米结构表层厚度增大至 $175\ \mu\text{m}$ 。通过进一步加工,经过 4 次处理后在试样 U4 表层形成更深的梯度纳米结构表层约 $200\ \mu\text{m}$ 。梯度纳米结构表层的整体深度随着处理次数的增加而明显增加。

如 U4 试样的截面金相所示,梯度纳米结构表层可以分为 3 个不同的区域: ①表面严重变形区域 a ,严重变形的微观结构很难被光学显微镜识别,这一层中几乎所有的晶粒都发生了细化,严重变形区厚度约为 $50\ \mu\text{m}$; ②受剪切应力影响的过渡层 b ,在此层中,晶粒被压缩和拉长; ③具有粗晶边界的基体 c ,在此层中,晶粒保留原始的奥氏体粗晶组织^[10]。

为了更好地研究 UNSM 后的微观结构特征,对 UNSM 处理 3 次试样 U3 进行电子背散射衍射 (EBSD) 处理,结果如图 3 所示。由于在 UNSM 处理后试样表层中引入了较大的应变,电子背散射衍射不能显示试样表层的纳米晶粒,因此对距表面深度约 $120\ \mu\text{m}$ 以下的微观结构进行表征。UNSM 处理后,316L 不锈钢表面晶粒明显细化,从材料的上表面到内部纵深方向呈梯度分布。晶粒的择优取向为 $\langle 111 \rangle$ 方向。在图 3(b) 中,蓝色

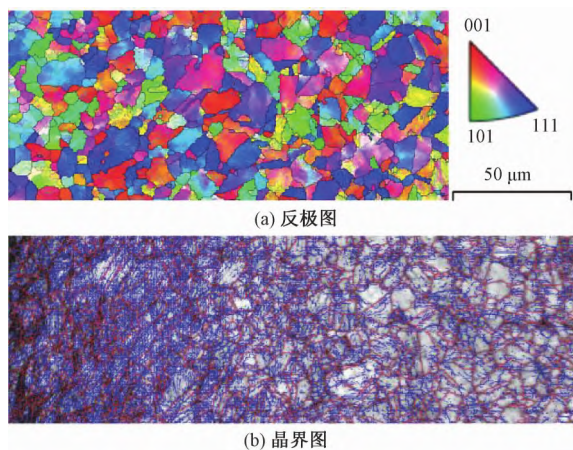


图 3 U3 试样的微观结构

Figure 3 Microstructure of U3 sample

表示小角度晶界(晶粒角度 $<15^\circ$),红色表示高角度晶界。在塑性变形层内,小角度晶界的密度随着距表面距离的增加而减小,表明塑性变形的程度降低^[11]。

2.2 显微硬度

图 4 显示了 UNSM 处理和未处理试样的横截面显微硬度分布。316L 奥氏体不锈钢的基体的硬度为 $273\ \text{HV}_{0.2}$ 。未处理试样的表面显微硬度为 $306\ \text{HV}_{0.2}$,这可能是加工过程引起加工硬化的原因。与未处理试样相比,UNSM 处理后试样的表面显微硬度有所提高。可以看到,UNSM 处理次数为 1、2、3、4 次时表面显微硬度的最大值约为 326、360、379、405 $\text{HV}_{0.2}$ 。UNSM 处理 4 次后,显微硬度的最大值从 $306\ \text{HV}_{0.2}$ 增加到 $405\ \text{HV}_{0.2}$,增加了 32.4%。

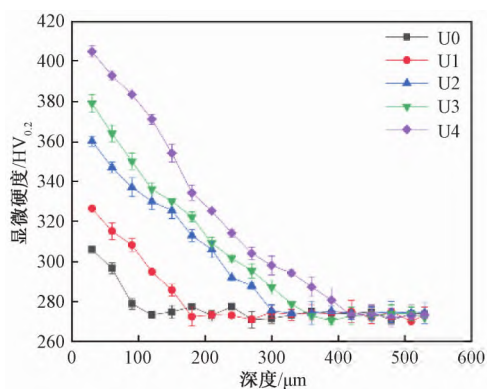


图 4 试样的截面显微硬度分布

Figure 4 Cross-sectional microhardness distributions of samples

显微硬度沿深度方向呈梯度分布,随着距表面深度的增加而降低,直到稳定在 $273\ \text{HV}_{0.2}$ 。显微硬度的增加是加工硬化和晶粒细化以及引入残余应力的结果。根据 Hall-Petch 公式,晶粒细化可有效提高材料的硬度和强度。残余应力对材料的表面硬度也有一定的影响。由于靠近表面处的变形应变和应变速率较高,因此在靠近表面处可以观察到更显著的显微硬度提高^[11]。

UNSM 处理的次数越多,材料表面的塑性变形程度越严重,塑性变形层越厚。因此,试样 U4 中的硬化层变深。此外,UNSM 处理次数越多,表面加工硬化效果越明显,晶粒细化程度越高,残余应力越高,显微硬度增加幅度越大。但是过度的加工硬化会导致 316L 不锈钢表面质量变差,因此要选择合适的 UNSM 处理次数。

2.3 粗糙度和表面形貌

图 5 是不同 UNSM 处理次数下试样的表面形貌。可以观察到,未经处理的试样 U0 上存在许

多明显的划痕。UNSM 处理向金属表面传递超声振动和静载荷,造成金属表面层发生严重的塑性变形。UNSM 处理 1 次的试样 U1 的表面划痕被消除,划痕被压扁形成许多褶皱。随着 UNSM 处理次数的增加,试样 U2 和试样 U3 的表面逐渐均匀化。然而,UNSM 处理 4 次时,过度的加工硬化开始对表面质量产生负面影响。

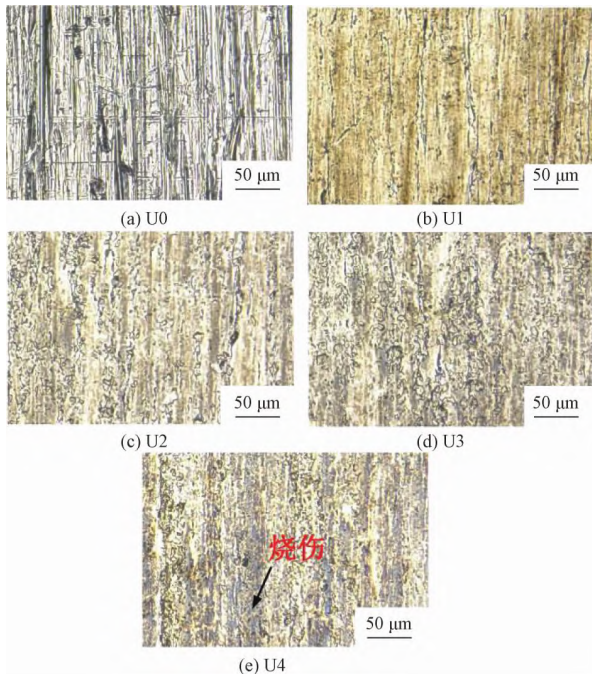


图 5 试样的表面形貌

Figure 5 Surface morphology of samples

图 6 显示了未处理试样和 UNSM 处理后试样的表面粗糙度。未处理试样的表面粗糙度约为 $0.52 \mu\text{m}$ 。与未处理试样相比,随着 UNSM 处理次数的增加,表面粗糙度显著降低。处理次数为 1、2、3、4 次的试样表面粗糙度分别降至 0.085 、 0.081 、 0.080 、 $0.099 \mu\text{m}$ 。UNSM 处理过的试样表面粗糙度降低是由于加工尖端 WC-Co 球的自由

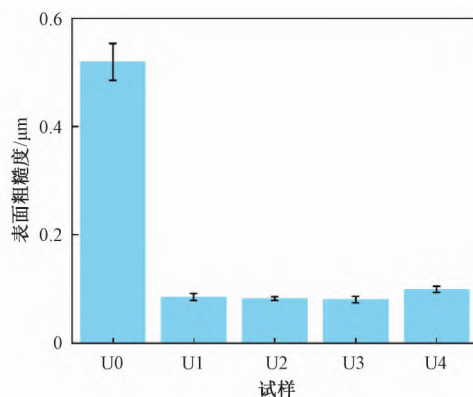


图 6 试样的表面粗糙度

Figure 6 Surface roughness of the samples

旋转状态且 UNSM 过程中使用润滑油。WC-Co 球和试样接触区之间的摩擦相对较小。因此,UNSM 过程将降低表面粗糙度^[11-12]。然而,UNSM 处理 4 次的试样 U4 的粗糙度略有增加。粗糙度测量结果与表面形貌(图 5)的分析一致,表明过度加工硬化对表面性能有负面影响。因此,在经过 UNSM 处理后,需要注意表面质量,确定所选的 UNSM 处理参数是否合适。

2.4 残余应力

残余应力是表面性能的重要特征,有利于提高稳定性,抑制表面裂纹萌生和扩展^[13-14]。图 7 列出了每个试样残余应力沿深度方向的分布。材料的加工过程会产生塑性变形,对表面应力状态有轻微影响,所以未处理试样表层有残余应力,其值为 -413 MPa 。

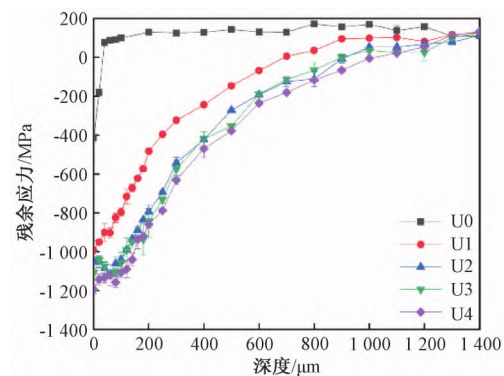


图 7 UNSM 处理次数对残余应力的影响

Figure 7 Effect UNSM treatment times on residual stress

经 UNSM 处理后的试样,随着处理次数的增加,表面残余应力增大。UNSM 处理 1、2、3、4 次后,试样表面的残余应力值分别为 -992 、 -1044 、 -1108 、 -1193 MPa 。处理次数不同引起的塑性变形程度也不同,得到的残余应力值也不同。试验结果表明,随着处理次数的增加,UNSM 处理试样的残余应力会越来越大。这是因为静压力和超声频率的冲击结合在试样表层形成严重变形层,产生较大的残余应力。变形层中产生的残余应力有利于机械性能的提高。

UNSM 处理后试样的残余应力随着深度增加逐渐减弱,残余应力的有效深度约为 $1100 \mu\text{m}$ 。不同 UNSM 处理次数的试样,残余应力的深度基本没有变化,这和预期的一致: UNSM 过程引起近表面变形,对深度的影响有限。经过 1 次 UNSM 处理,残余应力有效深度约为 $1100 \mu\text{m}$,因此,具有相同能量的多次 UNSM 处理很难增加硬化层的厚度,只会增加表面残余应力。这种强化机制可以在不同的表面强化技术中发现,如磨料水射

流。Zou 等^[15]研究发现,复合磨料水射流可以显著增加 18CrNiMo7-6 钢的表面残余应力(从 -1 024 MPa 到 -1 455 MPa),但残余应力的深度没有变化。然而,需要注意的是,UNSM 处理次数过多,316L 不锈钢表面过度加工硬化,对表面质量产生负面影响,如图 5 所示。因此,需要综合考虑选择合理的 UNSM 处理参数。

2.5 耐磨性能

图 8 显示的是不同 UNSM 处理次数试样的摩擦系数。未处理试样 U0 的摩擦系数曲线极不稳定,剧烈波动,这可能是由于未处理试样表面硬度低且表面粗糙度比较大。UNSM 处理试样的摩擦系数相对稳定,磨损过程分为 2 个阶段:跑合阶段和稳定磨损阶段。跑合阶段试样摩擦系数快速上升,不稳定^[16],试样 U1 的摩擦系数在跑合阶段上升至 0.122,随后降低至 0.112,最终达到稳定阶段,摩擦系数为 0.125。试样 U2、U3 和 U4 的摩擦系数的趋势和 U1 类似。不同的是,试样 U2 稳定阶段的摩擦系数为 0.120,试样 U3 和 U4 稳定阶段的摩擦系数均为 0.117。但是从摩擦系数系数曲线分析,在达到稳定阶段前,试样 U4 的摩擦系数明显高于试样 U3。

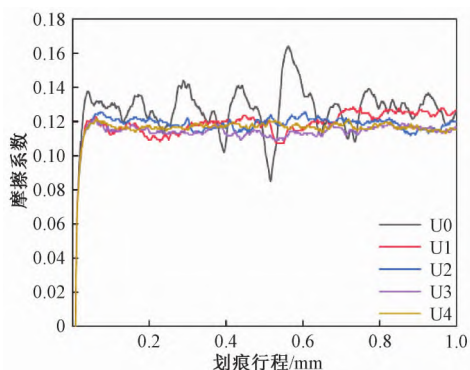


图 8 试样的摩擦系数

Figure 8 Coefficient of friction of samples

根据 Archard 定律^[17],材料的高硬度和强度有利于提高耐磨性能。Hall-Petch 关系表明随着晶粒尺寸的减小,材料的强度和硬度有极大的提高^[18]。UNSM 处理后试样的表面存在晶粒细化,晶粒尺寸减小到纳米级,材料的强度和硬度得到提高,试样的耐磨性能得到改善。其他研究也证明了这一点。Wang 等^[5]发现,采用 SMRT 技术在 316L 不锈钢表面构造的梯度纳米结构具有高应变适应能力和高硬度,能显著提高 316L 不锈钢的耐磨性能。

当 UNSM 处理次数增加至 4 次时效果更好,

可提高表面变形层的硬度和残余应力,如图 4 和图 7 所示。但是试样 U4 的摩擦系数增加。这可能是由于当处理次数超过 3 次时,对表面性能产生负面影响。由图 5、6 可知,UNSM 处理 4 次的试样 U4 过度加工硬化,导致表面质量变差,摩擦系数上升。

3 结论

本文对不同 UNSM 处理次数下 316L 不锈钢的显微组织和耐磨性能进行了评价。主要结论如下:

(1) UNSM 处理可以在 316L 不锈钢表面形成梯度纳米结构表层,UNSM 处理 4 次形成的梯度纳米结构表层厚度约为 200 μm 。

(2) 多次 UNSM 处理可在 316L 不锈钢表层引入较高的残余应力和硬度以及较低的表面粗糙度。当处理次数达到 4 次时,耐磨性能会因表层过度加工硬化而恶化。

(3) UNSM 处理 3 次时,试样表面质量最好,可有效提高耐磨性能。

参考文献:

- [1] 孙伶俐,何声馨,刘坤坤,等.316 不锈钢拉伸过程微观结构演化研究[J].钢铁钒钛,2018,39(4):142-145,151.
- [2] 李焯,周文龙,何勇辉,等.316L 不锈钢疲劳过程微观结构演化[J].金属功能材料,2020,27(6):24-27.
- [3] 张凯.具有梯度纳米结构表层轴承钢的制备及疲劳和摩擦行为[D].北京:中国科学院大学,2017.
- [4] LI X Y, LU L, LI J G, et al. Mechanical properties and deformation mechanisms of gradient nanostructured metals and alloys[J]. Nature reviews materials, 2020, 5(9): 706-723.
- [5] WANG P F, HAN Z. Friction and wear behaviors of a gradient nano-grained AISI 316L stainless steel under dry and oil-lubricated conditions[J]. Journal of materials science & technology, 2018, 34(10): 1835-1842.
- [6] AZAR V, HASHEMI B, YAZDI M R. The effect of shot peening on fatigue and corrosion behavior of 316L stainless steel in Ringer's solution[J]. Surface and coatings technology, 2010, 204(21/22): 3546-3551.
- [7] 胡君杰. 超声滚压对 60Si₂CrVAT 弹簧钢表面完整性和疲劳性能的影响[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- [8] 刘治华, 张天增, 杨孟俭, 等. 超声滚压 18CrNiMo7-6 齿轮钢表面变质层性能分析[J]. 郑州大学学报(工

- 学版), 2020, 41(2): 44-49, 79.
- [9] American society for testing and materials. Standard test method for verifying the alignment of X-ray diffraction instrumentation for residual stress measurement: E915-16 [S]. Pennsylvania: ASTM, 2016: 1-4.
- [10] LI X, GUAN B, JIA Y F, et al. Microstructural evolution, mechanical properties and thermal stability of gradient structured pure nickel [J]. *Acta metallurgica sinica (English letters)*, 2019, 32(8): 951-960.
- [11] YANG J, LIU D X, ZHANG X H, et al. The effect of ultrasonic surface rolling process on the fretting fatigue property of GH4169 superalloy [J]. *International journal of fatigue*, 2020, 133: 105373.
- [12] WANG H B, SONG G L, TANG G Y. Enhanced surface properties of austenitic stainless steel by electropulsing-assisted ultrasonic surface rolling process [J]. *Surface and coatings technology*, 2015, 282: 149-154.
- [13] KANCHIDURAI S, KRISHANAN P A, BASKAR K, et al. A review of inducing compressive residual stress-shot peening: on structural metal and welded connection [J]. *IOP conference series: earth and environmental science*, 2017, 80(1): 012033.
- [14] SOYAMA H, CHIGHIZOLA C R, HILL M R. Effect of compressive residual stress introduced by cavitation peening and shot peening on the improvement of fatigue strength of stainless steel [J]. *Journal of materials processing technology*, 2021, 288: 116877.
- [15] ZOU Y, XU Y F, LI J K, et al. Evaluation of surface integrity in 18CrNiMo₇₋₆ steel after multiple abrasive waterjet peening process [J]. *Metals*, 2020, 10(6): 844.
- [16] AMANOV A. Effect of local treatment temperature of ultrasonic nanocrystalline surface modification on tribological behavior and corrosion resistance of stainless steel 316L produced by selective laser melting [J]. *Surface and coatings technology*, 2020, 398: 126080.
- [17] ARCHARD J F. Contact and rubbing of flat surfaces [J]. *Journal of applied physics*, 1953, 24(8): 981-988.
- [18] 卢柯, 刘学东, 胡壮麒. 纳米晶体材料的 Hall-Petch 关系 [J]. *材料研究学报*, 1994, 8(5): 385-391.

Effect of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification on Wear Property of 316L Stainless Steel

LI Yang, LI Jingkai, ZOU Yun, LIU Shuhao, LI Dalei

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: In order to improve the wear resistance of 316L austenitic stainless steel, a gradient nanostructured (GNS) surface layer was formed by ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) method. The microhardness, residual stress and microstructure of the sample surface were studied by microhardness tester, nanoindentation tester, X-ray residual stress analyzer and scanning electron microscopy. And the wear resistance of gradient nanostructured surface layers with different depth was studied. The results showed that grain refinement existed on the surface of 316L stainless steel after UNSM treatment and the thickness of gradient nanostructure layer increased with the increase of treatment times. Compared to the untreated samples, the surface residual compressive stress increased from -413 MPa to -1 193 MPa, the surface microhardness increased from 306 HV_{0.2} to 405 HV_{0.2}, and the friction coefficient was the least when the UNSM was treated three times. The results showed that the surface properties of 316L stainless steel were significantly improved by ultrasonic nano-surface modification, and the friction coefficient was reduced.

Keywords: 316L stainless steel; ultrasonic nanocrystal surface modification; residual stress; wear resistance