

Cr-Si 合金钢表面纳米晶热稳定性的研究

Thermal Stability of Nanocrystallite in Surface Layer of Cr-Si Alloy Steel

巴德玛, 马世宁, 李长青

(装甲兵工程学院 装备再制造工程系, 北京 100072)

BA De-ma, MA Shi ning, LI Chang-qing

(Department of Remanufacture Engineering,

Academy of Armored Force Engineering, Beijing 100072, China)

摘要: 采用超音速微粒轰击技术在 Cr-Si 合金钢的表面制备了纳米结构层。最表面层的晶粒尺寸约为 16nm。利用 X 射线衍射(XRD)技术和透射电镜(TEM)分析技术对退火后表面纳米晶的结构变化进行分析。结果显示: 当温度低于 450℃进行退火时, 表面纳米晶的尺寸变化不大。当退火温度达到 450℃时, 表面纳米晶失去稳定急剧长大到 100nm 左右。分析表明在低于 450℃时, Cr-Si 合金钢表面纳米晶具有良好的热稳定性, 表面纳米晶的本征结构、退火时结构的动态回复以及渗碳体颗粒对晶界运动的阻碍是决定其具有一定的热稳定性的主要因素。

关键词: Cr-Si 合金钢; 表面纳米化; 纳米晶; 热稳定性

中图分类号: TG 142. 33; TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008) 08-0022-04

Abstract: A nanocrystalline surface layer was fabricated on a chrome-silicon alloy steel using Supersonic Fine Particles Bombardment (SFPB). The grain size of the top nanocrystalline layer was about 16 nm. The microstructural evolution of the top nanostructured layer after isothermal annealing was characterized by using X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Experimental evidence showed, as annealing temperature was lower than 450 °C, a slight grain growth occurred in the top surface layer; as annealing temperature reached to 450 °C, the grain grew sharply up to about 100nm due to loss of stabilization of the size. Experimental analysis indicated that the nanocrystallites in the surface layer of Cr-Si alloy steel was thermally stable under 450 °C. The thermal stability of the nanocrystalline surface layer attributed to intrinsic structure, dynamic recovery of structure and cementite particles impeding motion of grain-boundary during annealing treatment.

Key words: Cr-Si alloy steel; surface nanocrystallization; nanocrystalline grain; thermal stability

金属材料表面自身纳米化技术^[1,2]的提出和发展为纳米材料在机械工程中的应用提供了新的途径。该技术通过使材料表面晶粒细化到纳米量级使材料表面的性能提高, 从而达到提高整体材料的抗失效的能力。晶粒尺寸效应是纳米晶体材料最主要的性能, 纳米晶的热稳定性能直接影响了表面纳米化样品的应用范围和使用环境, 一旦晶粒长大为粗晶, 将会失去其特有的优异性能。因此对于处于非平衡状态的纳米晶体材料其热稳定性一直以来是科研人员研究的重要课题。根据传统的晶粒长大理论, 当晶粒尺寸小到纳米量级时, 长大的驱动力极高, 甚至在室温下即可长大。但大量的实验表明, 大多数纳米晶体具有很好的热稳定性, 在室温下形态稳定尺寸不变, 当退火温度较低时晶粒尺寸保持不变^[3-6]。本工作采用表面机械加工的方法在

Cr-Si 合金钢表面制备纳米结构层, 对表面纳米化样品进行不同温度的等温退火处理, 利用 XRD 和 TEM 等分析技术研究表面纳米结构层的组织结构变化, 并对 Cr-Si 合金钢表面纳米晶的热稳定性进行研究。

1 实验材料及方法

实验材料选用经调质处理的 Cr-Si 合金钢, 试样尺寸为 $\phi 25\text{mm} \times 6\text{mm}$, 化学成分为(质量分数/ %): C 0.4, Mn 0.47, P 0.017, S 0.005, Si 1.15, Cr 1.44。原始组织为保持原有马氏体板条状位相的回火索氏体, 特征为板条状的铁素体(宽度约为 0.5~10 μm , 长度约为 2~20 μm)上分布着颗粒状渗碳体的机械混合物, 材料硬度 HRC 为 24。

材料表面自身纳米化设备采用超音速微粒轰击设备^[7], 表面纳米化的具体工艺参数及结构分析参见文献^[8]中 A3 样品。表面纳米化样品等温退火处理在真空炉中进行, 升温速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 保温温度为 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 $^{\circ}\text{C}$ 。在 250 $^{\circ}\text{C}$ 时保温 120min, 其余温度下保温 60min, 保温结束后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降低至 200 $^{\circ}\text{C}$ 后随炉冷却。利用 JEOL-2000FX 型透射电镜观察表面纳米化样品等温退火前后最表面微观结构特征、晶粒尺寸及形貌。电镜的工作电压为 160kV。金属薄膜样品经过机械研磨和离子减薄制成。

使用 Rigaku D/MAX2400 型 X 射线衍射仪对表面纳米化样品进行结构分析, 采用旋转 Cu 靶, 对满足 Bragg 衍射的角度进行分段精细的测量, 步长为 0.02° , 计数时间为 2.4s, 管流为 150mA, 管压为 50kV。根据测得的 $\alpha\text{-Fe}$ 的 (110), (200), (211), (220), (310), (222) 晶面 Bragg 衍射峰的半高宽, 扣除衍射背底, 并经过仪器宽化修正后, 利用物理宽化峰的积分宽度 β 根据 Scherrer-wilson 方程可以近似计算出样品表面层的晶粒尺寸和微观应变。X 射线衍射仪器由标准 SiO_2 标样校正。使用 Rigaku D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪对表面纳米化试样和原始试样的物相结构进行分析。管流为 300mA, 管压为 40kV, 采用连续扫描模式, 扫描速度为 $8^{\circ}/\text{min}$, 步长为 0.02° 。

2 结果及分析

2.1 表面纳米化样品表面层微观结构

图 1 是 Cr-Si 合金钢表面纳米化样品最表面层的 TEM 明、暗场像和相应的选区电子衍射谱 (SAED)。由明、暗场像可以看出, 在试样表面形成了尺寸均匀分布的等轴纳米晶, 平均晶粒尺寸在 16nm 左右。明锐且连续的衍射环表明在衍射区域存在大量的晶粒, 且彼此之间具有大角度且随机的取向差。对图 1a 中所示的衍射环进行标定, 结果显示没有发现新的物相出现, 衍射环主要对应于铁素体相, 隐约可见渗碳体相的个别晶面的衍射环。由此可知, 在 SFPB 处理过程中没有产生新的物相, 这些具有随机取向的纳米晶主要由铁素体相构成, 微弱的渗碳体衍射环表明纳米晶中含有极少量的渗碳体颗粒, 同时可能说明在严重变形过程中渗碳体相发生了溶解。

2.2 退火处理后表面层的微观应变和晶粒尺寸

图 2 是表面纳米化样品经过退火处理后表面层的晶粒尺寸及微观应变随退火温度的变化曲线。由图 2 可知, 当退火温度低于 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随着温度的增加晶粒

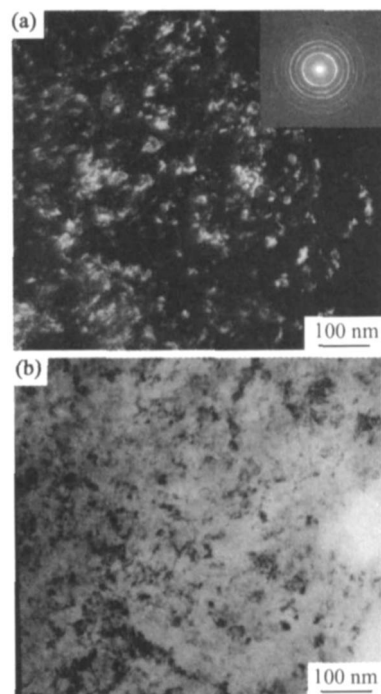


图 1 表面纳米化样品最表层的 TEM 像
(a) TEM 暗场像和对应的选区电子衍射谱 SAED;
(b) TEM 明场像

Fig. 1 TEM images of the top surface layer in the surface nanocrystalline sample
(a) dark-field image and corresponding SAED pattern; (b) bright-field image

尺寸变化不大, 平均晶粒尺寸在 20~30nm 左右。当退火温度达到 450 $^{\circ}\text{C}$ 时, 纳米晶粒失去稳定急剧长大到 100nm 左右。微观应变随着退火温度的增加而逐渐降低, 在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以前微观应变的释放较为缓慢; 在退火温度超过 400 $^{\circ}\text{C}$ 后微观应变降低的速度较快, 达到 550 $^{\circ}\text{C}$ 左右时降到了 0.07% 左右。纳米晶体材料微观应变的降低源于各种位错的湮灭和晶粒畸变的消除。对于经过严重的塑性变形处理而形成的纳米晶材料, 晶内及晶界存在着不同密度的位错。在 400 $^{\circ}\text{C}$ 以前进行等温退火时, 热驱动力主要用于使晶内位错密度进一步降低, 并且通过位错的湮灭和重新排列, 使晶界内高密度位错趋于规则和有序, 结构处于动态回复阶段, 微观应变降低较缓慢。当温度超过 400 $^{\circ}\text{C}$, 输入的能量达到了晶界迁移的激活能, 处于亚稳定状态纳米晶粒失去了稳定开始长大, 这时晶粒间的畸变开始消失, 表现为微观应变快速降低。

2.3 退火处理前后表面层的物相结构

图 3 是 Cr-Si 合金钢表面纳米化样品等温退火前后表面层物相的 XRD 分析。对于表面纳米化样品可见明显的铁素体的衍射峰, 没有观察到渗碳体的衍射峰, 由此进一步表明渗碳体在经过严重变形进行晶粒

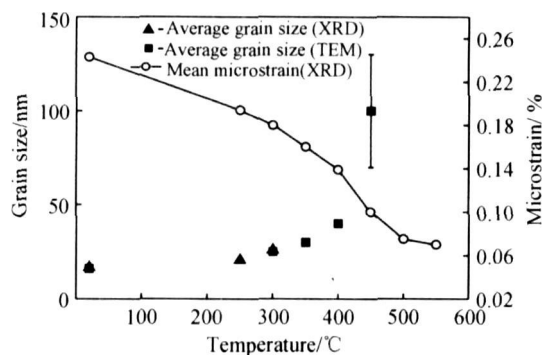


图2 表面纳米结构层的平均晶粒尺寸和
微应变随退火温度的变化曲线

Fig. 2 Variation of the average grain size and microstrain of
the top nanostructured layer with the annealing temperature

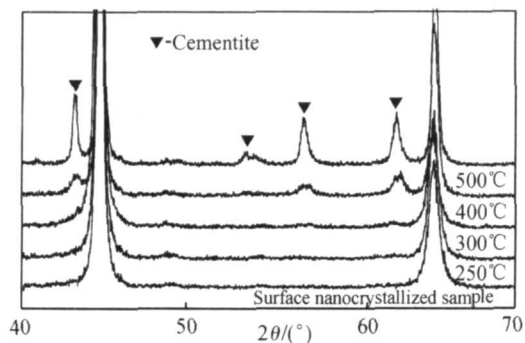


图3 退火前后表面纳米结构层的物相分析(XRD)

Fig. 3 The XRD patterns of the top
nanostructured layer before and after annealing

细化的过程中可能发生了溶解。有关渗碳体在严重变形时发生溶解的现象在有关珠光体冷拉拔试验的研究中有较多的报道^[9, 10]。与未退火的表面纳米化样品相比, 表面纳米化样品经 250℃ 和 300℃ 退火后没有明显的物相变化, 当退火温度达到 400℃ 时新的物相析出, 析出相的衍射峰表现出一定程度的宽化且强度较弱, 仪器通过标准物相卡进行标定, 确定析出相为渗碳体颗粒, 由宽化的衍射峰可见析出渗碳体颗粒尺寸较细小。随着温度增加到 500℃ 时铁素体和渗碳体衍射峰均变得尖锐且强度明显增加, 表明随着温度的增加晶粒尺寸急剧增加以及微观应变下降。由此可见 C_{Fe-Si} 合金钢表面纳米化样品在 350~400℃ 退火过程中由渗碳体溶解形成的碳的过饱和固溶体发生了脱溶, 析出了渗碳体颗粒, 析出温度与马氏体回火时渗碳体相的析出温度相近。在对冷拉拔的珠光体钢退火的过程中也发现了类似渗碳体析出的现象^[11]。

2.4 表面纳米化样品退火后的 TEM 观察

图 4 为表面纳米化样品在 300℃ 和 450℃ 等温退

火后最表面层微观结构的 TEM 观察。由图 4 可见, 经 300℃ 退火处理后表面层的平均晶粒尺寸在 25 nm 左右, 与退火前相比略微增大。当纳米晶粒经 450℃ 退火后最表面层的纳米晶粒发生明显的长大现象(如图 4b 所示), 细小的纳米晶形成了尺寸在 100 nm 左右的晶粒。由于保温时间较短原子扩散不完全, 在一些新形成的大晶粒内仍存在着取向差。这种差异随着退火温度和保温时间的增加, 通过亚晶界的运动将会消失。此外在这一区域中还观察到个别晶粒长大较快的现象。如图 4c 所示, 晶粒“A”的长大速度明显大于其他的晶粒, 除了晶粒“A”以外, 其他晶粒的尺寸较为均匀, 分布在 80~100 nm 左右。可能原因是未溶解第二相渗碳体颗粒或在退火过程中过饱和固溶体脱溶而析出的第二相颗粒分布不均匀, 在某些弥散相较少或弥散相尺寸较小的晶界处, 个别晶粒的界面摆脱了弥散相的钉扎和束缚而发生了优先长大。在研究电镀法制备纳米晶 Ni 的长大行为时也观察到类似纳米晶粒特殊长大的现象, 研究发现在初期的均匀长大结束后, 部分晶粒出现了不均匀长大, 认为可能与富 S 的

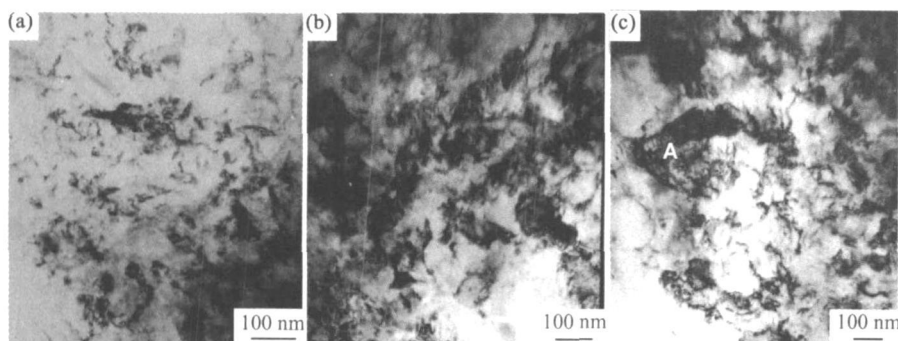


图4 表面纳米化样品退火后的 TEM 观察

(a) 经 300℃ 退火处理; (b), (c) 经 450℃ 退火处理

Fig. 4 TEM images of the top surface layer in the surface nanocrystalline sample after annealing

(a) 300℃ annealing; (b), (c) 450℃ annealing

第二相粒子在晶界处的偏聚有关^[12]。

3 讨论

本节从结构特征出发对其热稳定性机理进行初步的探讨。利用塑性变形形成的纳米晶体,在塑性变形过程中通过位错的聚集、湮灭和重排形成大角度晶界结构。其结构特征不同于常规粗晶的晶界结构^[13],晶界内原子的排列、键的组态、位错等缺陷的分布较晶内混乱得多,使得晶界具有较高的储能。这种较高储能的晶界为结构发生动态回复和大角度晶界的迁移提供了驱动力。通过上述的实验结果可以看出,在初始升温过程中微观应变缓慢降低,热驱动力首先使晶界内产生结构弛豫并发生结构的动态回复,即通过位错重排和对消使位错进一步湮灭,晶界结构趋于有序化。这一过程不涉及大角度晶界的迁移,通过形变产生的纳米晶的尺寸基本保持不变。但趋于有序化的晶界结构使得晶界的储能降低,降低了供给晶界移动的驱动力,结果减慢了晶粒的长大速度,使得纳米晶体在较宽的温度范围内不明显长大,具有了一定的热稳定性。

晶粒长大的本质是晶界的迁移,晶界迁移的驱动力通常来自于外界的热驱动力、晶界的高能量以及界面两侧相邻晶粒结构差别导致的局部储能的差异等因素。晶粒均匀、尺寸分布较窄的等轴纳米晶能够大大地降低上述第三个因素对界面迁移驱动力的影响。目前的研究表明:在纳米晶材料中三叉晶界的体积分数远远高于常规的多晶材料,并且随着纳米晶粒尺寸的减小,三叉晶界数量的增殖比界面体积分数的增殖快得多,使得三叉晶界成为纳米结构中晶界的重要组成部分^[14]。三叉晶界的移动势必涉及多个晶粒的储能的变化,其移动消耗的能量大于普通晶界移动所需的能量。因此虽然高储能晶界具有较高的长大驱动力,但由于大量的三叉晶界的影响以及上述动态回复消耗了部分晶界的储量使得晶界的迁移并不是很容易。同时对于 Cr-Si 合金钢的表面纳米晶层,未溶解的或退火时析出渗碳体细小的颗粒聚集在界面处,减小了晶格的畸变,降低了畸变能,使晶界能降低且处于较稳定的状态,对晶界起到了钉扎的作用,从而也使得表面纳米晶具有了一定的热稳定性^[14-18]。

4 结论

(1) 利用超音速微粒轰击技术在 Cr-Si 合金钢表面制备了纳米晶层。对表面纳米化的样品进行等温退火处理。随着退火温度的增加微观应变逐渐降低,在温度低于 450℃时,晶粒尺寸变化不大;当温度超过

450℃时,表面纳米晶丧失稳定开始长大。

(2) 当退火温度在 400℃左右时,纳米化过程中溶解的渗碳体开始析出。分析表明:结构的动态回复,纳米晶的本征结构以及溶质原子和第二相粒子对晶界运动的阻碍是导致 Cr-Si 合金钢具有一定热稳定性的主要原因。

参考文献

- [1] LU K, LU JIAN. Surface nanocrystallization(SNC) of metallic materials presentation of the concept behind a new approach[J]. J Mater Sci Technol, 1999, 15(3): 193- 197.
- [2] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 375- 377: 38- 45.
- [3] LIAN J, VALIEV R Z, BAUDELET B. On the enhanced grain growth in ultrafine grained metals [J]. Acta Metall Mater, 1995, 43: 4165- 4170.
- [4] OKUDA S, KOBIYAMA M, INAMI T, et al. Thermal stability of nanocrystalline gold and copper prepared by gas deposition method[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 2009- 2012.
- [5] LU K, DONG Z F, BAKONYI I, et al. Thermal stability and grain growth of a melt-spun HfNi5 nanophase alloy[J]. Acta Metall Mater, 1995, 43: 2641- 2647.
- [6] 卢柯,周飞. 纳米晶材料的研究现状[J]. 金属学报, 1997, 33(1): 99- 106.
- [7] 熊天英,刘志文,李智超. 超音速微粒轰击金属表面纳米化新技术[J]. 材料导报, 2003, 17(3): 69- 71.
- [8] 巴德玛,马世宁,李长青,等. 超音速微粒轰击 38CrSi 钢表面纳米化的研究[J]. 材料工程, 2006, (12): 3- 7.
- [9] HONO K, OHUMA M, MURAYAMA M, et al. Cementite decomposition in heavily drawn pearlite steel wire[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 977- 983.
- [10] LIU Z G, HAO X J, MASUYAMA K, et al. Nanocrystal formation in a ball milled eutectoid steel[J]. Scripta Mater, 2001, 44: 1775- 1779.
- [11] LANGUILLAU ME J, KAPELSKI G, BAUDELET B. Cementite dissolution in heavily cold drawn pearlitic steel wires[J]. Acta Mater, 1997, 45(3): 1201- 1212.
- [12] HIBBARD G D, MCCREA J L, ERB U. An initial analysis of mechanisms leading to late stage abnormal grain growth in nanocrystalline Ni[J]. Scripta Materialia, 2002, 47(2): 83- 87.
- [13] VALIEV R Z, KORZNIKOV A V, MULYUKOV R R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation[J]. Scripta Metall Mater, 1993, 168(2): 141- 151.
- [14] 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 242- 249.
- [15] REINER KIRCHHEIM. Grain coarsening inhibited by solute segregation[J]. Acta Materialia, 2002, 50(2): 413- 419.

(下转第 30 页)

- for photoinduced electron transfer [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(19): 6947– 6955.
- [4] HECHT D S, RAMIREZ R J A, BRIMAN M, et al. Bioinspired detection of light using a porphyrin-sensitized single-wall nanotube field effect transistor [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(9): 2031– 2036.
- [5] HEDDERMAN T G, KEOGH S M, CHAMBERS G, et al. In-depth study into the interaction of single walled carbon nanotubes with anthracene and p-terphenyl [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(9): 3895– 3901.
- [6] GIGLIOTTI B, SAKIZZIE B, BETHUNE D S, et al. Sequence-independent helical wrapping of single walled carbon nanotubes by long genomic DNA [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(2): 159– 164.
- [7] ZHENG M, JAGOTA A, STRANO M S, et al. Structure-based carbon nanotube sorting by sequence-dependent DNA assembly [J]. *Science*, 2003, 302(5650): 1545– 1548.
- [8] DALTON A B, ORTIZ-ACEVEDO A, ZORBAS V, et al. Hierarchical self-assembly of peptide-coated carbon nanotubes [J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14(12): 1147– 1151.
- [9] DIECKMANN G R, DALTON A B, JOHNSON P A, et al. Controlled assembly of carbon nanotubes by designed amphiphilic peptide helices [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 125(7): 1770– 1777.
- [10] KARANABAGI S S, YANG H, ASURI P, et al. Protein-assisted solubilization of single-walled carbon nanotubes [J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1392– 1395.
- [11] ZORBAS V, ORTIZ-ACEVEDO A, DALTON A B, et al. Preparation and characterization of individual peptide-wrapped single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(23): 7222– 7227.
- [12] NUMATA M, ASAI M, KANEKO K, et al. Inclusion of cut and as-grown single-walled carbon nanotubes in the helical superstructure of schizophyllan and curdlan (α -1, 3-glucans) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(16): 5875– 5884.
- [13] OH-KIM K, JONGTAE J, JEFFERY W B, et al. Solubilization of single-wall carbon nanotubes by supramolecular encapsulation of helical amylose [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, 125(15): 4426– 4427.
- [14] STAR A, STODDART J F, STEUER D. Preparation and properties of polymer wrapped single walled carbon nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2001, 40(9): 1721– 1725.
- [15] STAR A, STEUERMAN D W, HEATH J R, et al. Starched carbon nanotubes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(14): 2508– 2512.
- [16] LICEA-JIMENEZ L, RYCHWALSKI R W. Novel nanocomposites using carbon nanotubes and melamine formaldehyde [J]. *Materials Science*, 2005, 23(4): 909– 913.
- [17] NOBUTSUGU M, YEJI K, KANAE M, et al. Cellulose derivatives as excellent dispersants for single-wall carbon nanotubes as demonstrated by absorption and photoluminescence spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(9): 1– 3.
- [18] TERUO T, KATSUNORI T, HIROFUMI Y, et al. Dispersion and purification of single wall carbon nanotubes using carboxymethylcellulose [J]. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, 2004, 43(6A): 3636– 3639.
- [19] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(18): 4974– 4975.
- [20] GAO C, VO C D, JIN Y Z, et al. Multihydroxy polymer-functionalized carbon nanotubes: synthesis, derivatization, and metal loading [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(21): 8634– 8648.
- [21] CHAMBERS G, CARROLL C, FARRELL G F, et al. Characterization of the interaction of Gamma cyclodextrin with single walled carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2003, 3(6): 843– 846.
- 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(NFSC 60577049); 上海市科委重点基础资助项目(05JC14019)
- 收稿日期: 2007-10-11; 修订日期: 2008-01-15
- 作者简介: 伏传龙(1979—), 男, 博士研究生, 主要从事碳纳米管改性研究, 联系地址: 上海市闵行区东川路 800 号上海交通大学化学化工学院 A0511021 信箱(200240)。E-mail: clfu@sjtu.edu.cn
-
- (上接第 25 页)
- [16] XIAO Cheng-he, MIRSHAMS R A, WHANG S H, et al. Tensile behavior and fracture in nickel and carbon doped nanocrystalline nickel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 301(1): 35– 43.
- [17] KNAUTH P, CHARA A, GAS P. Grain growth of pure nickel and of a Ni-Si solid solution studied by differential scanning calorimetry on nanometer-sized crystals [J]. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 1993, (28): 325– 330.
- [18] LIU K W, MCKLICH F. Thermal stability of nano-RuAl produced by mechanical alloying [J]. *Acta Materialia*, 2001, 49(3): 395– 403.
- [19] MALOW T R, KOCH C C. Grain growth in nanocrystalline iron prepared by mechanical attrition [J]. *Acta Materialia*, 1997, 45(5): 2177– 2186.
- 基金项目: 装备维修科研资助项目(2004. 1541)
- 收稿日期: 2007-09-17; 修订日期: 2008-01-29
- 作者简介: 巴德玛(1971—), 女, 博士研究生, 从事金属材料表面纳米化的研究, 联系地址: 北京丰台区杜家坎 21 号表面工程研究所(100072)。E-mail: badema0330@sina.com