

新型奥氏体不锈钢的耐磨性研究

赖志伟, 吴俊良, 文玉华, 李宁, 王兆昌

(四川大学 制造科学与工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为了解决传统奥氏体不锈钢耐磨性较差的问题, 本文设计了一种新型的 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 奥氏体不锈钢, 并研究了其耐磨性能和耐腐蚀性能. 研究表明: Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 奥氏体不锈钢在干摩擦和油润滑条件下均具有比 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢更好的耐磨性, 在 NaCl 中耐蚀性不如 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 但在 NaOH 中优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢. Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 奥氏体不锈钢应力作用下发生的应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变是其具有较高耐磨性的原因.

关键词: 奥氏体不锈钢; Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢; 耐磨性; 应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变; 耐蚀性

中图分类号: TG139.6

文献标识码: A

文章编号: 1004 - 0595 (2009) 02 - 0128 - 06

铬镍奥氏体不锈钢在多种腐蚀介质中具有优秀的耐蚀性, 并且综合力学性能良好, 同时工艺性能和可焊性等优良, 因而在多种化学加工及轻工等领域获得了广泛的应用. 但是, 铬镍奥氏体不锈钢强度、硬度偏低, 不宜用于承受较重负荷及对硬度和耐磨性有要求的设备或部件. 目前主要通过渗碳、渗氮和激光熔覆等^[1-5]表面改性技术来提高奥氏体不锈钢的耐磨性. 各种表面改性技术虽然可以在奥氏体不锈钢表面制备一层高硬的耐磨层, 但是传统工艺^[6-7]会影响不锈钢的耐蚀性, 而先进工艺^[8-9]成本较高, 且硬的耐磨层缺乏足够的韧性, 在冲击条件下容易和基体剥离^[10], 限制了其作为整体材料的应用, 此外, 对于大尺寸的零件, 还存在难以处理的问题.

形状记忆合金中的 Fe - Mn - Si - Cr - Ni 系合金不仅因应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变及逆转变的可逆性具有形状记忆效应, 而且与 NiTi 形状记忆合金相比, 还具有强度高、塑性好、易加工、焊接性好以及价格低廉等优点, 因此近年来受到研究者的特别关注. 研究^[11-12]表明 FeMnSiCrNi 合金在一些环境中具有比奥氏体不锈钢更好的耐腐蚀性和抗晶间腐蚀性. 理论上, 在外加应力作用下发生的应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变一方面可以吸收摩擦功, 降低塑性变形的程度, 松弛应力集中, 推迟裂纹源的形成和扩

展, 提高材料表面的接触疲劳强度. 另一方面, 应力诱发生成的密排六方 ϵ 马氏体具有比面心的奥氏体较高的硬度和较低的黏着系数. 因此, Fe - Mn - Si - Cr - Ni 系形状记忆合金合金应具有比铬镍奥氏体不锈钢更好的耐磨性. 事实上, 最近 Lin^[13]等的研究就表明 Fe16.86Mn4.50Si10.30Cr4.20Ni 合金在油润滑条件下具有比 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢更好的耐磨性. 但他们的研究发现在干摩擦的条件下, 合金的耐磨性却显著低于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢, 并认为干摩擦条件下无应力诱发 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体相变发生是导致耐磨性下降的主要原因. 但是 Fe - Mn - Si - Cr - Ni 系合金的屈服强度显著高于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢, 因此即使干摩擦下其耐磨性也应不低于 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢. 因此开展 Fe - Mn - Si - Cr - Ni 形状记忆合金耐磨性的研究是非常有价值的, 一方面能拓宽此种新型材料的应用领域, 同时有望解决奥氏体不锈钢耐磨性差的问题.

本文作者在目前 Fe - Mn - Si - Cr - Ni 形状记忆合金的基础上, 设计了一种新型的 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 系奥氏体不锈钢. 为了提高合金的耐腐蚀性能, 本文将 Cr 含量提高到 12%. 同时加入 0.1% 左右碳, 一方面强化基体, 提高合金的耐磨性, 另一方面降低合金的生产成本. 研究结果表明,

收稿日期: 2008 - 06 - 03; 修回日期: 2008 - 11 - 28; 联系人: 文玉华, e-mail: wenyh - mse@126.com

基金项目: 新世纪优秀人才支持计划资助项目 (NCET - 06 - 0793).

作者简介: 文玉华 (1971 -), 男, 博士, 教授, 主要从事形状记忆合金及其应用的研究.

Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在耐蚀性和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢相当的情况下,耐磨性明显优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢.

1 实验部分

1.1 试验材料及其制备

Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在 ZG - 25A 型真空感应炉内熔炼、浇注,铸锭经 1 423 K, 15 h 均

匀化退火,1 373 K 热锻成 ϕ 15mm 的圆棒,圆棒经 1 100 保温 40 min,水淬. 试验材料的化学成分见表 1. 对比材料为工业化生产的热轧 1Cr18Ni9Ti 不锈钢板,其化学成分也在表 1 中给出.

1.2 试验方法

磨损试验在 M - 200 型摩擦磨损试验机上进行,磨损方式为滑动磨损. 圆棒经线切割成尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 10 mm 的磨损试样,磨损试样经

表 1 试验合金的化学成分
Table 1 Chemical compositions of experimental alloys

Alloys	wt %						
	Mn	Si	Cr	Ni	C	Ti	Fe
Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C	13.95	5.67	11.54	5.36	0.11	/	bal
1Cr18Ni9Ti	/	/	17.80	7.92	0.07	0.52	bal

1 ~ 6[#]砂纸打磨,并抛光处理,使其表面粗糙度 R_a 处于 0.4 μ m,摩擦副选用经淬火处理的 GCr15 钢,机加工成 ϕ 16 mm $\times$ 40 mm $\times$ 15 mm 的摩擦环 (对摩表面的粗糙度 R_a = 0.4 μ m,硬度 HRC63),磨损试验环境为干摩擦和机械泵油润滑 2 种,对摩环转速为 200 r/min,线速度为 0.963 m/s,试验载荷为 50、100 和 150 N,油润滑时,油滴速度为 70 滴 /min. 磨损试样在磨损前后均置于超声波清洗槽中用酒精清洗,清洗后经干燥处理,在精度 0.1 mg 的 Sartorius BS224S 型电子精密天平上称量其质量,然后计算出它们的磨损质量损失,以此表征其耐磨性,为了减弱试验误差对试验结果的影响,本试验每组数据均为 3 至 4 轮磨损试验结果的平均值.

在 JSM - 5910LV 扫描电子显微镜 (SEM) 上观察合金的磨损表面微观形貌,在 X Pert Pro MPD X 射线衍射仪 (XRD) 上对磨损表面相组成进行分析,采用 CuK α 射线.

耐腐蚀试验通过室温下 (14 ~ 27 $^{\circ}$ C) 的静态浸泡试验,采用失重法评价其耐腐蚀性能. 圆棒经线切割成尺寸为 10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 2 mm 的腐蚀试样,腐蚀试样经 1 ~ 6[#]金相砂纸打磨,然后经丙酮去脂,于超声波清洗槽中用酒精清洗,清洗后干燥处理,在精度 0.1 mg 的 Sartorius BS224S 型电子精密天平上称量其质量. 室温下,将腐蚀试样置于 NaCl (3.5 mass%) 和 NaOH (3 mol/L) 溶液中静态浸泡 720 h,浸泡试验后,清除合金表面的腐蚀产物,清洗并干燥后再次称重,计算腐蚀速率.

2 结果与分析

2.1 磨损结果

图 1 给出了干摩擦和油润滑下 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢不同载荷下

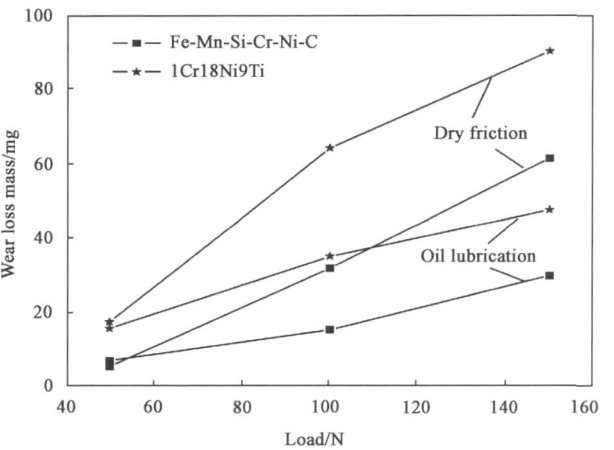


Fig 1 Wear mass loss vs load of Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C alloy and 1Cr18Ni9Ti in dry friction and oil lubrication
图 1 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 合金和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在干摩擦和油润滑摩擦下磨损量随载荷变化的关系曲线

的磨损失重量 (磨损时间为 60 min). 在 2 种摩擦条件下, Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的磨损量均随载荷的增大而增加. 在相同载荷相同摩擦条件下, Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢的磨损量均比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢小. 低载荷下, Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和

1Cr18Ni9Ti 不锈钢的磨损量差别较小,而当载荷为 150 N 时,差别较明显.随着载荷的增加,Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在油润滑条件下的耐磨性均较干摩擦有显著提高.

2.2 合金的 XRD 图谱分析

图 2 为 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢磨损前试样表面和 150 N 干摩擦磨损、油润滑条件下磨损

体积变化.表 2 给出了磨损前试样表面,干摩擦磨损表面和油润滑磨损表面 XRD 谱图中马氏体的 (101) 峰和奥氏体的 (200) 峰的强度比.明显地,干磨损和油润滑磨损后,试样表面都有 ϵ 马氏体产生,但油润滑条件下摩擦磨损后, ϵ 马氏体的量增加更多.

表 2 试样 (101) ϵ 和 (200) γ 衍射峰的强度比值

Table 2 Ratio of integrated intensities of (101) ϵ to (200) γ	
Samples	(101) ϵ / (200) γ
Without wear	0.003
Wear in oil lubrication	1.0
Wear in dry friction	0.7

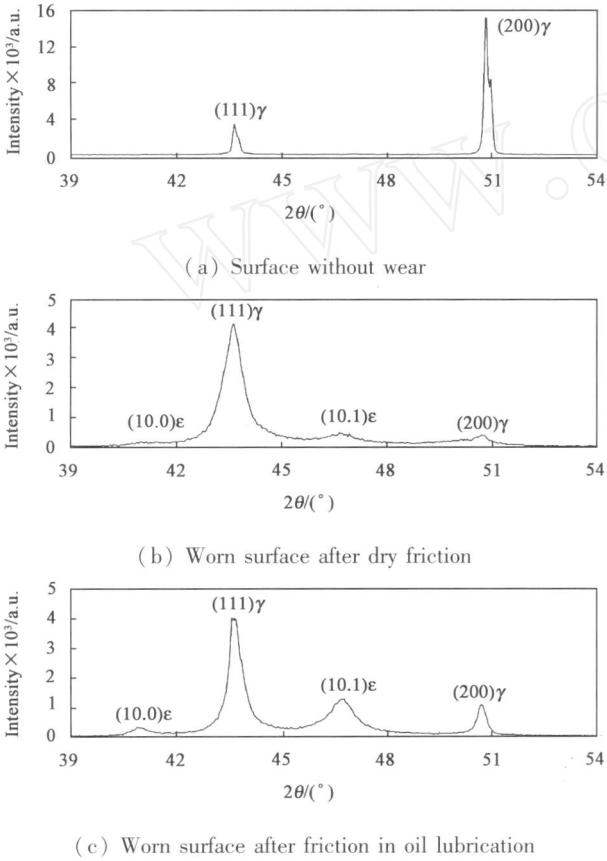


图 2 XRD patterns of the surfaces of Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C alloy under different conditions
图 2 不同条件下 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 合金试样表面的 XRD 谱图

60 min 后试样磨损表面的 XRD 谱图.可见,试样磨损前的 XRD 谱图主要为奥氏体 γ 的衍射峰,并有微弱的 ϵ 马氏体的衍射峰,表明其相组成为奥氏体 γ 加少量 ϵ 马氏体;油润滑条件下磨损试样和干摩擦磨损试样磨损表面的 XRD 谱图上出现了较明显的 ϵ 马氏体的衍射峰,表明在油润滑条件磨损和干摩擦磨损后,其表面发生了奥氏体 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 马氏体的相变.

研究^[14]表明, ϵ 马氏体的 (101) 峰和 γ 奥氏体的 (200) 峰的强度比能灵敏地反映马氏体和奥氏体的

2.3 试样磨损形貌分析

图 3(a,b) 分别为 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢在油润滑和干摩擦条件下磨损 60 min 后的表面形貌.油润滑条件下 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢磨损较轻,磨损表面呈浅平滑犁沟,其磨损机制为磨粒的显微切削,呈现磨粒磨损的特征.干摩擦时,Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢的磨损较严重,磨损表面呈现热焊的形貌特征,为黏着磨损的特征;图 3(c,d) 分别为 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在油润滑和干摩擦条件下磨损 60 min 后的表面形貌.1Cr18Ni9Ti 不锈钢磨损严重,特别是在干摩擦磨损条件下,磨损表面由于热焊和剪切造成了材料的塑变、剥落、转移和撕裂,是典型的黏着磨损^[15].

2.4 磨损机制分析

一般认为,所有的技术表面在微观尺度都是粗糙的,任何两个固体表面的接触均属局部接触,局部应力过高则会导致形变和位错.随着摩擦时间的增加,在循环应力的作用下,位错不断堆积并互相割阶,最终形成裂纹.而磨损是相对运动物体的表面上,材料从运转表面上的逐步损耗,磨损过程主要包括塑性变形的积累、磨损裂纹形成与裂纹扩展、并和等过程^[16].

Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢在摩擦应力作用下将发生马氏体相变,通过吸收部分摩擦功,松弛应力集中,生成大量的密排六方的 ϵ 马氏体,改善 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢的摩擦磨损特性,提高 Fe-Mn-Si-Cr-Ni-C 不锈钢的耐磨性.在油摩擦过程中,润滑油能覆盖于接触面之间,防止材料的直接接触,更重要的是它能够起到冷却作用,保证摩擦过程中应力诱发马氏体相变的实现,因此

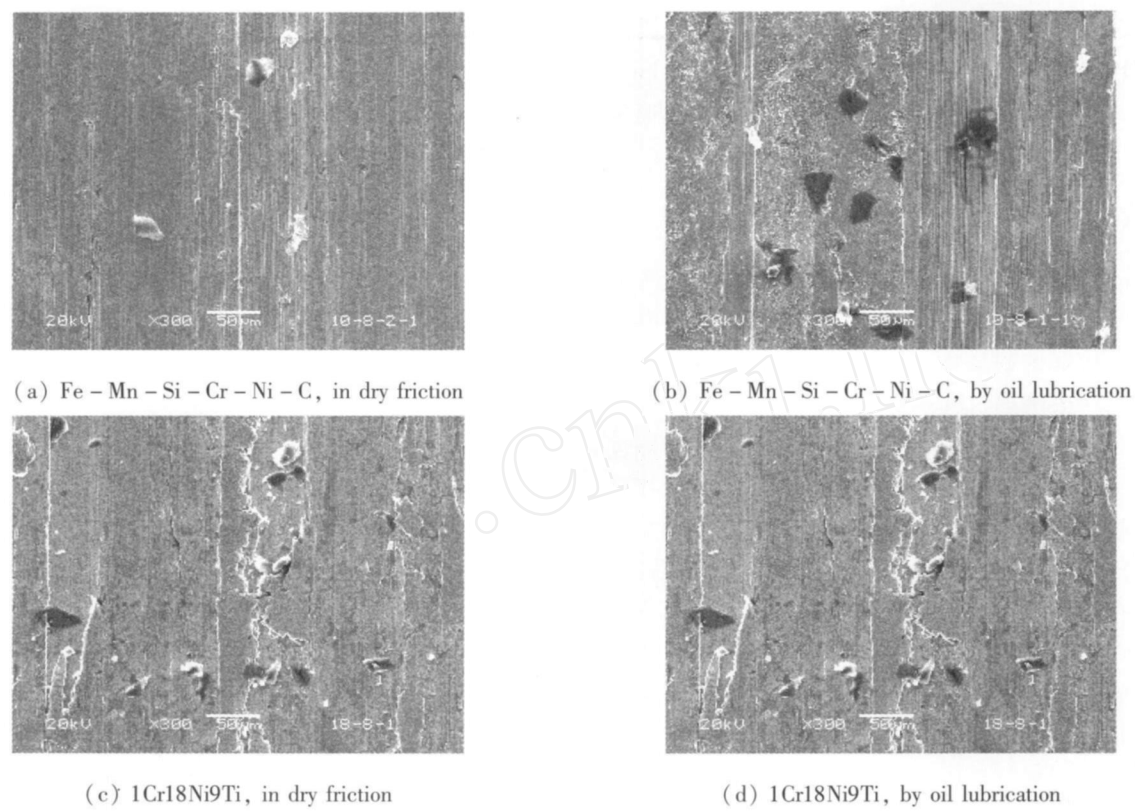


Fig 3 Worn surface of the Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C and 1Cr18Ni9Ti stainless steel in dry friction and oil lubrication under 150 N for 60 min

图 3 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在干摩擦和油润滑下在 150 N 载荷下磨损 60 min 后磨损表面形貌的 SEM 照片

Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 合金在油摩擦中耐磨性良好.但是,随着摩擦的进行,Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢磨损表面上应力诱发生成的马氏体由于硬度较高,韧性较差,在不断的重复滑动交变载荷下,一些小突起极容易从基体缺陷处开裂、脱落,形成微小磨粒,当磨粒在剪切力和正应力的作用下滑过表面时,就会沿滑动方向留下一条条犁沟,对合金表面形成显微切削.在干摩擦中,摩擦生热使得摩擦副温度升高,应力诱发 ϵ 马氏体转变需要更大应力.另一方面,即使发生了应力诱发 ϵ 马氏体相变,如果温度高于 A_s ,应力诱发的 ϵ 马氏体也会因为马氏体逆相变而消失,因此耐磨性较差,具有一定的黏着磨损的特性.1Cr18Ni9Ti 不锈钢由于具有较稳定的奥氏体组织,硬度较低,又不能够通过马氏体相变改善其摩擦特性,因此,合金主要为黏着磨损,磨损严重.

2 5 腐蚀试验结果与分析

表 3 为 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 NaCl 和 NaOH 溶液中浸泡试验的结果.可见,Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢和 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的腐蚀速率都处于较低的水平,

但是 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在 NaCl 溶液中耐腐蚀性相对 1Cr18Ni9Ti 不锈钢较差,而在 NaOH 溶液中,Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢比 1Cr18Ni9Ti 不锈钢耐蚀性稍好一些.

表 3 失重试验的腐蚀速率		
Table 3 Corrosion rate of loss weight		
Alloys	R _{corr} /(mg · m ⁻² · h ⁻¹)	
	3.5wt% NaCl	3 mol/L NaOH
Fe - 14Mn - 5.5Si - 12Cr - 5Ni - 0.1C	0.9	0.2
1Cr18Ni9Ti	0.5	0.7

由文献 [17] 可知,在 NaCl 中,与 1Cr18Ni9Ti 相比,Fe - Mn - Si - Cr - Ni 合金的自腐蚀电位较低,而阳极极化电流较高,因此,Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 合金在 NaCl 中抗蚀能力不如 1Cr18Ni9Ti 不锈钢.而 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在 NaOH 溶液中有较好的耐腐蚀性能,这主要是因为 Cr 是极不耐碱腐蚀的金属,它在负电位区已经过钝化溶解了^[18],随着 Cr 含量的增加,合金在 NaOH 中的抗蚀能力下

降. 本文中的 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 合金 Cr 含量为 12 wt%, 少于 1Cr18Ni9Ti 的 18 wt% Cr, 所以 Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在 NaOH 中的腐蚀速率相对于 1Cr18Ni9Ti 要稍小一些.

3 结论

a Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在干摩擦和油润滑两种磨损条件下相对于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢均具有较好的耐磨性, 其耐磨性的优势在油润滑条件下的摩擦磨损过程中更为明显.

b Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在摩擦过程中发生了应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变, 这是其具有较好耐磨性的原因. 在油润滑条件下, 由于润滑油的冷却作用, 应力诱发 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 马氏体相变更容易, 因此合金在油润滑条件下具有良好的耐磨性.

c Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C 不锈钢在 NaCl 中抗蚀能力不如 1Cr18Ni9Ti 不锈钢, 在 NaOH 中抗蚀性能则优于 1Cr18Ni9Ti 不锈钢.

参考文献:

- [1] Sun Y, Bell T. Sliding wear characteristics of low temperature plasma nitrided 316 austenitic stainless steel[J]. Wear, 1998, 218(1): 34 - 42.
- [2] Richter E, Guenzel R, Parasacandola S, *et al*. Nitriding of stainless steel and aluminum alloys by plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 128: 7 - 21.
- [3] Yamauchi N, Okamoto A, Tukahara H, *et al*. Friction and wear of DLC films on 304 austenitic stainless steel in corrosive solutions[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174 - 175: 465 - 469.
- [4] Michal GM, Emst F, Kahn H, *et al*. Carbon supersaturation due to paraequilibrium carburization: Stainless steels with greatly improved mechanical properties[J]. Acta Materialia, 2006, 54(6): 1597 - 1606.
- [5] Sastikumar D, Viswanathan A, Rajarajan P, *et al*. Laser irradiation of AISI 316L stainless steel coated with Si3N4 and Ti [J]. Optics and Laser Technology Optics and Laser Technology, 2007; 39: 1504 - 1513.
- [6] Flis J, Mankowski J, Rolinski E. Corrosion behaviour of stainless steels after plasma and ammonia nitriding[J]. Surface Engineering, 1989, 5(2): 7 - 151.
- [7] Rolinski E. Effect of plasma nitriding temperature on surface properties of austenitic stainless steel[J]. Surface Engineering, 1987, 3(1): 35 - 40.
- [8] Wei R. Low energy, high current density ion implantation of materials at elevated temperatures for tribological applications [J]. Surface & Coatings Technology, 1996, 83(1 - 3 pt1): 218 - 227.
- [9] Lei M K, Zhu XM. Plasma - based low - energy ion implantation of austenitic stainless steel for improvement in wear and corrosion resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 193(1 - 3 SPEC ISS): 8 - 22.
- [10] Yelokhin A L, Leyland A, Tsotsos C, *et al*. Duplex surface treatments combining plasma electrolytic nitrocarburising and plasma - immersion ion - assisted deposition[J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 142 - 144: 1129 - 1136.
- [11] 李建忱, 孙广平, 蒋青, 等. FeMnSiCrNi 形状记忆合金耐腐蚀性能研究 [J]. 功能材料, 1998; 29: 38.
- [12] Li J S, Sun G P, Jiang Q, *et al*. Corrosion resistance of FeMnSiCrNi shape memory alloys [J]. Journal of Functional Materials, 1998, 29(4): 38 - 39.
- [13] Otsuka H YH, Tanasashi H. material science Forum [C], 1990; 655: 56 - 58.
- [14] Lin C X, Wang G X, Wu Y D, *et al*. Wear resistance of Fe - Mn - Si shape memory alloy [J]. Tribology, 2006, 26: 336 - 340.
- [15] Wen Y H, Zhang W, Li N, *et al*. Principle and realization of improving shape memory effect in Fe - Mn - Si - Cr - Ni alloy through aligned precipitations of second - phase particles [J]. Acta Materialia 2007, 55: 6526 - 6534.
- [16] Hsu K L, Ahn T M, Rigney D A. Friction, wear and microstructure of unlubricated austenitic stainless steels [J]. Wear, 1979, 60: 13 - 37.
- [17] 李建明. 磨损金属学 [M]. 冶金工业出版社, 1984.
- [18] 黄幸, 万见峰, 陈世朴, 等. FeMnSi 基形状记忆合金在水溶液中的电化学腐蚀 [J]. 上海交通大学学报, 2002, 36(1): 21.
- [19] Huang X, Wan J F, Chen S P, *et al*. Electrochemical corrosion of FeMnSi based shape memory alloys in aqueous solutions [J]. Journal of Shanghai Jiaotong University, 2002, 36(1): 21.
- [20] 姜晓霞, 王景榭. 合金相电化学 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1984.

Study of a New Type Austenitic Stainless Steel with Better Wear Resistance

LA I Zhi - wei, WU jun - liang, , WEN Yu - hua, L I Ning, WANG Zhao - chang

(School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To solve the problem that traditional austenitic stainless steels have poor wear resistance, a new type of Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C austenitic stainless steel was designed and its properties of wear and corrosion were studied. Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C austenitic stainless steel exhibited better wear resistance than 1Cr18Ni9Ti steel did both in dry friction and oil lubrication. Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C austenitic stainless steel exhibited better wear resistance than 1Cr18Ni9Ti steel did in NaOH solution, but poor in NaCl solution. Stress - induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic phase transformation of new Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C austenitic stainless steel during friction resulted in better wear resistance.

Key words: austenitic stainless steels, Fe - Mn - Si - Cr - Ni - C stainless steel, wear resistance, stress - induced $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic phase transformation, corrosion resistance

Author: WEN Yu - hua, male, born in 1971, Ph.D., Professor, e - mail: wenyh - mse@126.com