

专题——2018 年国家自然科学基金研究进展

钛合金缝隙腐蚀、离子渗氮与
表面纳米化的研究进展

张乘玮, 付天琳, 陈涵悦, 高岩

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510641)

摘 要: 钛合金凭借优异的耐腐蚀性能, 在海洋工程中有着巨大的应用前景, 但是其在苛刻条件下易发生缝隙腐蚀及耐磨性差等缺点也影响了它的使用。总结了钛合金发生缝隙腐蚀的条件与原因, 以及普通离子渗氮对钛合金耐磨性和耐腐蚀性能的影响, 并重点探讨了表面纳米化对钛合金离子渗氮层结合力和耐蚀性能的影响。研究发现, 钛合金在高温 (65 °C 以上)、高酸性 (低 pH 值)、高 Cl^- 浓度、低氧含量的苛刻环境中会发生缝隙腐蚀, 氧浓差电池与自催化酸化作用是钛合金缝隙腐蚀的主要机理, 钛吸氢形成的脆性 TiH_2 则会加速缝隙腐蚀过程。普通离子渗氮在钛合金表面形成的高硬度 TiN 、 Ti_2N 层可以提高钛合金的耐磨性, 同时提高其耐均匀腐蚀性能。但是, 由于离子渗氮层与钛合金基体的硬度差别较大, 结合力不强, 腐蚀过程中容易发生脱落。利用表面纳米化技术制备表面梯度纳米晶结构, 有望通过离子渗氮获得结合力好的渗氮层结构, 并可以有效降低渗氮温度。

关键词: 钛合金; 缝隙腐蚀; 离子渗氮; 表面纳米化

中图分类号: TG166.5; TG172 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)11-0114-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.11.011

Research Progress on Crevice Corrosion, Plasma Nitriding and
Surface Nanocrystallization of Titanium Alloys

ZHANG Cheng-wei, FU Tian-lin, CHEN Han-yue, GAO Yan

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

ABSTRACT: Titanium alloys have great application prospects in marine engineering due to their excellent corrosion resistance, but the disadvantages such as poor wear resistance and crevice corrosion under severe conditions also affect their application. The work summarized the conditions and causes of crevice corrosion of titanium alloys and the effects of normal plasma nitriding on their wear resistance and corrosion resistance and mainly discussed the effects of surface nanocrystallization on corrosion resistance and adhesion of plasma nitriding of titanium alloys. It was found that the crevice corrosion of titanium alloys occurred in a harsh environment of high temperature (above 65 °C), high acidity (low pH), high Cl^- concentration and low oxygen concentration. Oxygen concentration cell and self-catalytic acidification were the main mechanisms for the crevice

收稿日期: 2019-05-08; 修订日期: 2019-07-15

Received: 2019-05-08; Revised: 2019-07-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51871099)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51871099)

作者简介: 张乘玮 (1995—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为钛合金局部腐蚀与表面改性。

Biography: ZHANG Cheng-wei (1995—), Male, Master, Research focus: localized corrosion and surface modification of titanium alloys.

通讯作者: 高岩 (1962—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为钝态金属局部腐蚀与表面改性。邮箱: meygao@scut.edu.cn

Corresponding author: GAO Yan (1962—), Female, Doctor, Professor, Research focus: localized corrosion and surface modification of passive metals. E-mail: meygao@scut.edu.cn

corrosion of titanium alloys, and the formation of brittle TiH_2 by hydrogen absorption accelerated the process of crevice corrosion. The TiN and Ti_2N layers with high hardness formed by normal plasma nitriding on the surface of titanium alloys could improve their wear resistance and uniform corrosion resistance. However, the large hardness difference between nitriding layer and titanium matrix lead to a weak bonding force, and the nitriding layer was easy to exfoliate during corrosion process. The surface gradient nanocrystalline structure prepared by surface nanocrystallization technology is expected to obtain nitrided layer structure with good binding force through plasma nitriding and can effectively reduce nitriding temperature.

KEY WORDS: titanium alloys; crevice corrosion; plasma nitriding; surface nanocrystallization

钛及其合金由于具有比强度高、耐蚀性能优异、生物相容性好等优势,在航空航天、生物医用、核能、化工等领域已经获得广泛应用^[1-3]。近年来,随着我国海洋战略的大力实施,与海洋特别是南海有关的海军装备、海洋安全保障装备和海洋基础设施发展迅速,钛合金凭借其优异的耐蚀性能成为海洋战略中的热点研发材料之一。

但是,钛合金在海洋工程领域应用中存在以下两个问题:1) 硬度比较低,在 200~400HV 之间,塑性剪切抗力、加工硬化率以及表面氧化物的保护作用都较低,导致其耐磨性能差,在很多情况下不能满足实际应用要求^[4-5],当作为滑动部件时,易与对磨材料产生粘着磨损^[4];2) 虽然耐腐蚀性能极其优异,但是在高温(65℃以上)、高酸性(低 pH 值)、高 Cl^- 浓度、低氧含量的苛刻环境中,依然有一定的腐蚀倾向^[6-7]。而钛合金在海洋应用过程中,往往由于自然原因(如微生物附着、化合物沉淀等)或人工原因(作为结构件进行搭接和铆接)等,与其他材料相接触而构成缝隙,若缝隙内部是高温工况,加上缝隙内氧含量较少、高 Cl^- 浓度及自催化引起的低 pH 值的苛刻腐蚀环境,易在该位置诱发钛合金的缝隙腐蚀。

针对这些问题,研究人员通过表面改性手段,如物理气相沉积、化学气相沉积、热氧化、激光熔覆、离子渗氮等^[8],来改善钛合金的性能。其中,离子渗氮技术因其渗层组织可控、渗层硬度高、摩擦系数低、耐腐蚀性能好等优点获得了广泛应用^[9]。但是,普通离子渗氮处理的温度较高,时间较长,在处理过程中容易导致钛合金变形及晶粒长大。虽然渗氮层可以提高钛合金的表面硬度,但是氮化物自身是脆性相,并且渗氮层各层之间以及渗氮层和基体之间的力学性能差别较大,导致渗氮层对裂纹的萌生和扩展非常敏感,严重影响钛合金渗氮层的使用寿命^[10]。因此,降低钛合金离子渗氮的温度与时间、改善渗氮层的组织结构就显得迫在眉睫。

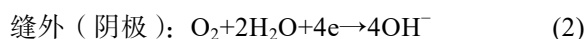
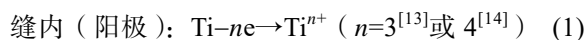
表面纳米化技术可以在材料表面制备出梯度纳米晶结构。该结构中的晶粒尺寸在横截面上呈现从纳米晶尺寸到微米晶尺寸的梯度变化,而且表面纳米晶结构的众多晶界可以为表面合金化提供原子的快速扩散通道^[11]。因此,可以将表面纳米化技术和离子渗

氮工艺相结合,利用表面纳米化和离子渗氮在钛合金表面形成梯度纳米晶结构渗氮层。一方面,表面纳米晶结构有助于降低渗氮温度,缩短渗氮时间;另一方面,梯度结构渗氮层可以改善渗氮层与基体的结合力。同时,表面纳米晶结构还可以改善渗氮层的致密度,提高其耐腐蚀性能。

针对钛合金耐磨性差、苛刻环境下易发生缝隙腐蚀等问题,预期采用表面纳米化后离子渗氮的方式可以解决。因此,本文将对钛合金在缝隙腐蚀、离子渗氮以及表面纳米化三个方面的国内外研究进展进行综述。

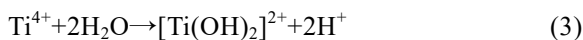
1 钛合金的缝隙腐蚀

缝隙腐蚀是钛合金这类自钝化能力较强的金属容易发生的腐蚀形式。腐蚀过程中缝隙内 O_2 被消耗完毕,由于狭窄缝隙(缝隙宽度范围 0.02~0.1 mm^[12])的制约,外界 O_2 不能及时扩散进入缝隙内,导致缝隙内与缝隙外 O_2 浓度不同,构成了缝内小阳极、缝外大阴极的氧浓差电池,缝隙内钛合金发生阳极溶解,缝隙口处腐蚀产物沉积,逐渐形成闭塞电池。缝隙内外的电极反应如下:

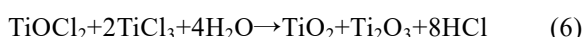


当钛合金作为连接件或搭接件在海洋环境中使用时,海水中普遍存在的 Cl^- 对钛合金的缝隙腐蚀有加速作用。Yan 等人^[14]发现, Cl^- 会缩短钛合金发生缝隙腐蚀的孕育期,且随 Cl^- 浓度的增加,钛合金损伤总量及最大腐蚀深度均明显增加。Nishimura 等人^[15]在采用微电极监测钛及其合金缝隙腐蚀的过程中发现,纯钛在 10%NaCl 溶液中浸泡 96 h 后,缝隙内 pH 值由 7 下降至 2.3,而 Cl^- 浓度升高超过 20%。在这种无氧的高酸度、高 Cl^- 浓度条件下,缝隙内钛金属的活化-钝化特征发生了显著变化。产生上述现象的原因是,随着缝隙内钛合金基体发生阳极溶解, Ti^{n+} 增多,导致缝隙外 Cl^- 向缝隙内迁移以保持电荷平衡, Ti^{n+} 与 Cl^- 形成氯化物。 Ti^{n+} 及其氯化物会发生水解,使得缝隙内酸度增加,称为自催化酸化作用。对于自催化酸化过程中所发生的具体反应,国内外学者有不

同的看法。Noël^[16]认为 Ti^{n+} 水解主要是 Ti^{4+} 的水解, Ti^{4+} 可以发生不同的水解反应 (见式(3)–(4)), 提高缝隙内的酸度。



Schutz^[17]指出, 钛与缝隙内的 HCl 反应可得到 $TiCl_3$ 与 $TiOCl_2$ 两种含 Cl^- 的物质, $TiCl_3$ 与 $TiOCl_2$ 再通过水解生成 HCl, 降低缝隙内溶液的 pH 值, 见式(5)–(6)。



余存焜^[13]指出, Cl^- 与 OH^- 会在钛表面先吸附并形成 $[TiCl(OH)(H_2O)_4]^+$ 络合物离子, 络合物离子再发生水解。主要反应过程为: $[Ti(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [TiCl_2(H_2O)_4]^+ \rightarrow [TiCl(OH)(H_2O)_4]^+ \rightarrow [Ti(OH)_2((H_2O)_4)]^+ \rightarrow$ 多核络合物 $\rightarrow Ti_2O_3 \cdot nH_2O \rightarrow TiO_2$ 。

上述自催化酸化反应中, H^+ 增多, 但 Cl^- 并未被消耗, Cl^- 扮演了“搬运与转换”的角色, 这也是腐蚀产物是 TiO_2 而不是钛的氯化物的原因。

钛合金缝隙腐蚀的影响因素除了与缝隙尺寸、低氧/无氧、高 Cl^- 以及低 pH 值介质有密切关系外, 温度的影响也不可忽视。一般来说, 钛合金存在发生缝隙腐蚀的温度阈值^[18]。Yan 等人^[14]认为温度在 70 °C 以上, 纯钛开始发生缝隙腐蚀。He 等人^[19]的研究则表明, 在 65 °C 左右, 纯钛的缝隙腐蚀就已经比较严重了。Leyens 等人^[20]给出的纯钛发生缝隙腐蚀的温度阈值则是 80 °C。由此可见, 对于不同的钛合金, 发生缝隙腐蚀的温度阈值是不同的。因此, 对不同牌号钛合金的缝隙腐蚀温度阈值的测量, 可以给不同工作环境下钛合金的选取提供参考, 是有效减少钛合金缝隙腐蚀发生的手段之一。

此外, 钛与氢有着很强的亲和力, 但是常温下, 氢在 α -Ti 中的固溶度只有 20 $\mu g/g$ ^[21], 所以当 α -Ti 的吸氢量超过 80 $\mu g/g$ 时, 会在钛基体的晶界和滑移面上沉淀出针状脆性 TiH_2 ^[21]。由于 TiH_2 和 α -Ti 晶体结构不同, 会导致相变应力的产生, 从而导致 TiH_2/α -Ti 界面上产生微裂纹。微裂纹在应力作用下扩展会引发氢脆。对于 α -Ti 而言, 发生氢脆的临界吸氢量为 10 000 $\mu g/g$ ^[6]。而在缝隙腐蚀过程中, 除了发生 O_2 的还原反应以外, 还可能在缝隙的内表面发生 H^+ 的还原反应:



缝隙内的钛合金表面由于失去了钝化膜的阻挡作用而变得极易吸附氢气, 同时缝隙内还处在一个低 pH 值 (pH<3) 环境中, 如果缝隙内温度较高 (θ 70 °C), 这将对 H_{abs} 的产生以及钛的吸氢有极大的促进作用。一旦吸氢量超过临界值, 氢脆便可发生。综上所述, 钛合金发生缝隙腐蚀的过程示意于图 1。

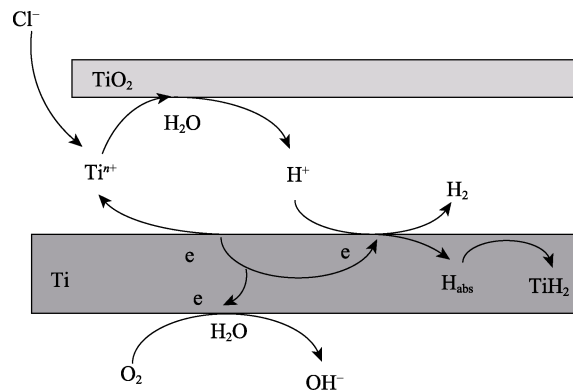


图1 钛合金缝隙腐蚀的腐蚀过程^[16]

Fig.1 Crevice corrosion process of titanium alloys^[16]

2 钛合金离子渗氮

虽然可通过选取不同的钛合金来抑制不同温度工作环境下缝隙腐蚀的问题, 但是实际工作环境往往要兼顾成本问题, 还有其他性能 (比如耐磨性), 因此仅仅通过改变合金成分很难顾及全面。而离子渗氮是利用辉光放电将含氮气体电离成为氮离子后轰击工件, 对工件进行加热并进行渗氮的化学热处理工艺^[9], 它成本相对低廉, 并且获得的渗氮层可以兼顾耐磨、耐蚀的性能需求, 是一种非常有效的表面强化手段。离子渗氮可以在 α -Ti 合金表面形成最外层是 δ -TiN, 中间层是 ϵ -Ti₂N (两层合称为化合物层 CL 层, Compound layer), 内层是 α -Ti(N)扩散层 (Diffusion zone, DZ) 的复合结构渗氮层, 渗层结构示意图于图 2^[22]。对于 Ti-6Al-4V (中国牌号 TC4) 等 $\alpha+\beta$ 双相钛合金而言, 由于 N 元素是 α -Ti 稳定元素, 所以渗氮后可能会在化合物层与扩散层之间出现一个连续的不含 β 相的层, 称为 α -Case 层^[23], 其形貌如图 3 所示。

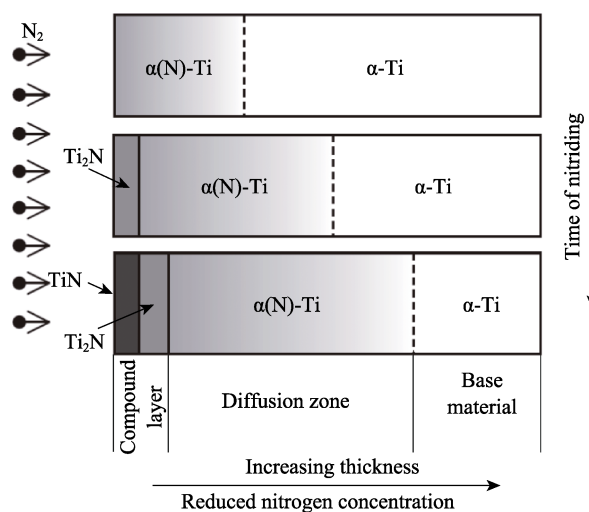


图2 α -Ti 离子渗氮层的结构示意图^[22]

Fig.2 Schematic diagram of the α -Ti plasma nitriding layer^[22]

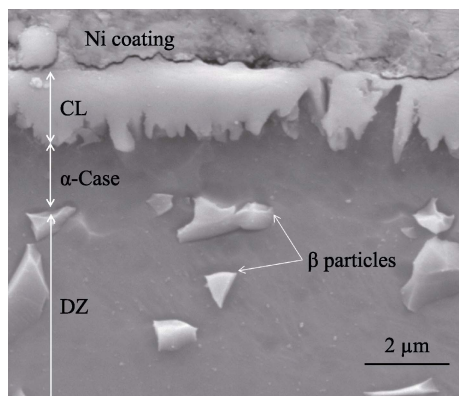


图 3 Ti-6Al-4V 离子渗氮层的截面形貌^[23]
Fig.3 Cross-sectional morphology of the Ti-6Al-4V plasma nitriding layer^[23]

2.1 钛合金离子渗氮后的耐磨性能

离子渗氮层中 TiN 的硬度为 1300~2000HV, Ti₂N 的硬度为 1000~1500HV, α-Case 的硬度为 800~1000HV^[23], 因此在该复合结构中的渗氮层具有较高的硬度, 可以改善钛合金的耐磨性, 延长其使用寿命。如 Li 等人^[24]发现, 经过 850 °C、4 h 渗氮后, 纯钛表面硬度达到 977HV_{0.05}, 能有效抵抗空泡磨蚀。She 等人^[25]的实验结果表明, TA2 在 850 °C 下离子氮化 8 h 后, 表现出最优的耐磨性能和最低的摩擦系数, 并且当氮化温度从 650 °C 升至 850 °C 时, 氮化 TA2 的耐磨性呈上升趋势。

2.2 钛合金离子渗氮后的耐腐蚀性能

离子渗氮层还可以提高钛合金的耐腐蚀性能。Galvanetto E 等^[10]研究了 TC4 钛合金经过 900 °C 离子渗氮后在 4 mol/L HCl 中的腐蚀性能, 发现渗氮后样品相较未渗氮样品的自腐蚀电位升高, 自腐蚀电流下降, 在 90 °C 4 mol/L HCl 溶液中的腐蚀失重试验表明, 随化合物层厚度的增加, 耐腐蚀性增加。Fossati A 等^[26]发现, TC4 钛合金经过 700、900 °C 离子渗氮后, 在 4 mol/L HNO₃ 中的腐蚀性能有所改善, Ti₂N 层具有比 TiN 更高的耐腐蚀性能。Scerri A 等^[27]对比了 Ti-6Al-4V 钛合金表面离子渗氮、氮氧共渗和 PVD 的 TiN 薄膜在酸性氯化物溶液中的耐腐蚀性能, 发现三种方法都可以有效提高 Ti-6Al-4V 的耐蚀性能, 其中离子渗氮的效果最好。Razavi R S 等^[28]则认为, TC4 钛合金氮化后腐蚀抗性提高是因为形成的 TiN 可以与水反应生成连续的 TiN_xO_y 膜, 阻止 Cl⁻ 进入基体, 并保持恒定的较低腐蚀电流密度。正是由于钛合金离子渗氮之后具有优异的耐均匀腐蚀性能, 所以它对钛合金缝隙腐蚀抗性是否也有改善作用是值得期待的, 只是目前尚未有人尝试相关研究。

2.3 钛合金离子渗氮的缺陷

离子渗氮层对钛合金性能的影响并不一定是积

极的。Fossati A 等^[26]发现, 900 °C 渗氮的样品在 4 mol/L HNO₃ 中浸泡 7 d 后, TiN 层出现脱落情况; 30 d 后整个化合物层完全脱落。Galvanetto E 等人^[10]也关注到 TC4 渗氮后在 90 °C、4 mol/L HCl 中浸泡 8 h 发生渗氮层脱落的现象, 发现渗氮层的局部溶解主要发生在渗层表面的缺陷处, 例如微裂纹、气孔等处, 这些区域可以作为腐蚀介质存留的通道, 这些位置表面的非均匀性导致 TiN 层上易形成点蚀坑, 如图 4a 所示。随后, 点蚀坑周围裂纹的萌生、扩展, 向深部延伸至钛基体, 此时暴露出来的钛基体与表面 TiN 层构成大阴极小阳极的腐蚀电偶, 加速腐蚀, 如图 4b、c 所示。渗氮层 δ-TiN、ε-Ti₂N、α-Ti(N) 的硬度与基体差异较大, 影响了渗氮层与基体的结合力, 而且 δ-TiN 和 ε-Ti₂N 均为脆性相, 容易因为裂纹的萌生与扩展使得渗氮层全部脱落, 如图 4d 所示。该过程中, 局部腐蚀坑内部发生 H⁺ 的还原反应, 生成活性 H 并随之形成 TiH₂, 易引发氢致开裂。

研究还发现, 渗氮层若超过一定厚度, 其疲劳强度、耐磨性能等也会变差。Batory D 等人^[29]比较了 TC4 在 580 °C/4 h、800 °C/8 h 离子渗氮后抵抗水侵蚀的能力, 发现只有 580 °C/4 h 离子渗氮样品才能有效抵抗水侵蚀, 而 800 °C/8 h 离子渗氮样品的抵抗能力和未处理的样品差不多。这主要是因为低温短时渗氮获得的脆硬渗氮层略薄, 相对于高温长时间处理获得的厚渗氮层有更好的抵抗裂纹萌生与扩展的能力。Nolan D 等人^[30]提出, 高硬度氮化物表层需要相对低硬度的氮原子扩散层来支撑, 否则由于基体塑性变形, 容易在硬脆表层形成裂纹, 将导致表层局部剥落, 最终演化为严重的磨损现象。Li 等人^[24]发现当纯钛的渗氮温度超过 850 °C, 渗氮时间超过 4 h 后, 其抵抗空蚀的能力开始下降, 此时表面化合物层里开始出现微裂纹, 当把化合物层去除, 只留下扩散层后, 扩散层内间隙原子产生的压应力可以有效抑制裂纹的萌生和扩展, 其抵抗空蚀的能力较之前有所提升。这也为渗氮提供了新的思路: 在某些工作环境中, 对钛合金进行渗氮不必拘泥于一定要获得化合物层, 扩散层的性能也许也能达到所需的效果。

Farokhzadeh K 等人^[23,31]对 TC4 钛合金离子渗氮后耐磨性能和疲劳性能的测试表明, 化合物层和 α-Case 虽然具有高硬度, 但是由于两者都是脆性相, 一旦化合物层表面萌生裂纹, 裂纹的扩展不能及时得到抑制, 疲劳性能和耐磨性均会下降。最优的渗氮层组织应该是表面是较薄的化合物层、中间是 α-Case 层、内部是较厚的扩散层, 而且扩散层中 α-Ti 晶界上有 β 相颗粒。这是因为薄的化合物层和 α-Case 层可以使表面脆性破坏程度最小化; 厚的扩散层则可以减少化合物层与基底刚度不匹配的问题, 并为化合物层提供足够的机械支撑; 而裂纹在扩展过程中若遇到 α-Ti 晶界上的 β 相颗粒, 其扩展则会受到阻碍。但是, 较薄的化合物层和较厚的扩散层只是一个笼统的说

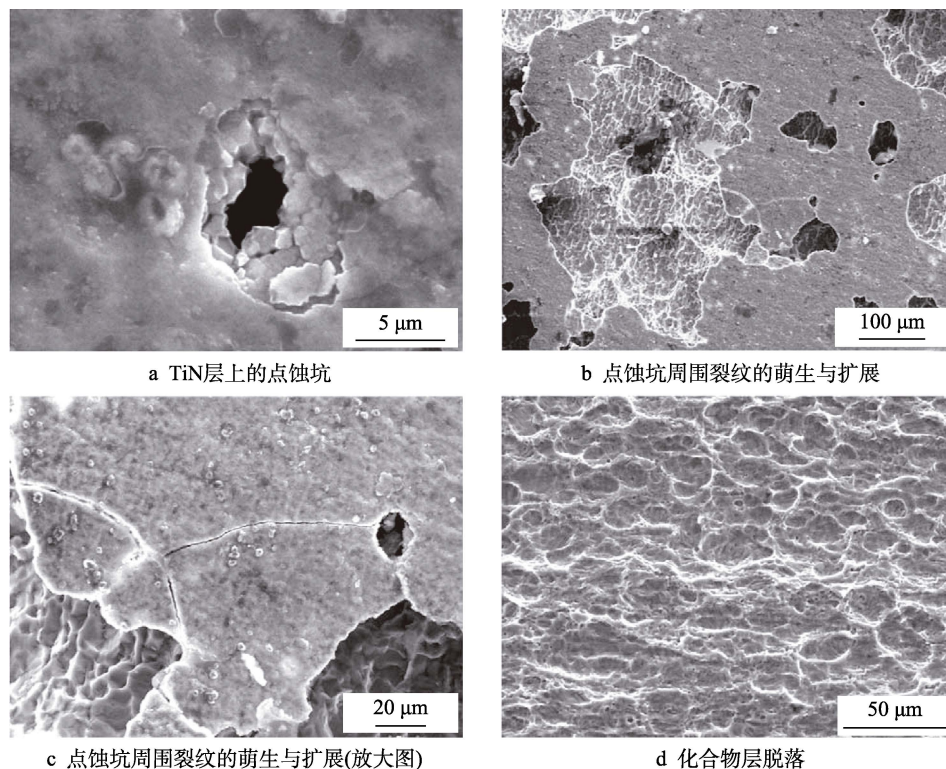


图4 渗氮后的TC4在90 °C、4 mol/L HCl中浸泡8 h后渗层脱落的演变过程与形貌^[10]

Fig.4 SEM micrographs of nitriding layer after 8 h of immersion in 4 mol/L HCl solution at 90 °C^[10]:

(a) pit on the TiN layer; (b, c) initiation and propagation of cracks at pit border; (d) removal of compound layer

法,作者并未给出两层具体的厚度范围或者两层所占的比例。由此可见,一味追求较厚的渗氮层并不可取,只有化合物层与扩散层具有良好的厚度匹配,才能最大程度地发挥出渗氮层的优良性能。

钛合金常规的离子渗氮温度范围是800~1000 °C,时间是24~80 h^[23]。高温和长时间不但能耗大,而且渗氮层的性能也较差。以使用最多的工业纯钛和TC4为例,若渗氮温度控制不当导致工业纯钛在相变温度882 °C以上渗氮,基体很容易由等轴 α 晶粒转变为层片状 $\alpha+\beta$ 的组织,而TC4也会在900 °C发生组织形态转变^[32]。此外,钛合金基体的晶粒在高温下会长大,造成强度降低。因此,低温短时渗氮是优化渗氮工艺的方向。

目前,人们在传统离子渗氮的基础上开发出了活性屏离子渗氮、等离子体源离子渗氮^[33-36]等新技术。由于这些新技术产生等离子体的方式不依赖于工件本身,而是依赖金属屏^[33]或者等离子体发生器^[34-35],所以样品不会出现打弧、边缘效应等现象,渗氮后样品的表面状态以及渗层质量都有显著提高。此外,这些技术会在样品上施加对含氮粒子有吸引加速作用的负偏压,使粒子拥有更大动能轰击样品表面,加快渗氮的速度^[33-36]。此外的一些技术,例如电子束等离子体源渗氮,还可以降低N原子在金属(例如奥氏体不锈钢)中的扩散激活能,同时N的有效扩散系数也与不锈钢在高温下离子渗氮的扩散系数相近,因此这些技术可以降低渗氮的温度与时间^[34]。目前的技

术已经可以实现钢铁渗氮工业化生产,但是运用在钛合金渗氮处理上的工艺仍处于研究阶段。因此,改造渗氮设备、革新渗氮技术对实现钛合金低温渗氮乃至工业化生产是必要的。

3 钛合金表面纳米化

虽然渗氮温度的降低可以通过改造设备来实现,但是渗层与基体之间硬度差别过大的问题依旧存在。因此,为了实现低温短时渗氮,克服渗氮层与基体由于硬度差别过大而结合力不强的问题,可以尝试在样品表面引入梯度纳米晶结构。梯度纳米晶结构是指材料的晶粒结构单元尺寸从表面纳米尺度到基体微米尺度的梯度变化^[11]。渗氮层如果能拥有此结构,不仅晶粒尺寸上有梯度变化,还可以具有化学成分和相组成的梯度变化,使得渗氮层的各层之间、层与基体之间平缓过渡,避免由于尺寸和结构突变而引起的性能突变。

3.1 表面纳米化方法

目前,利用表面纳米化制备梯度纳米晶结构的方法有两类:第一类是表面PVD、CVD工艺,通过控制PVD、CVD的动力学过程,实现沉积材料的梯度变化^[11];第二类是机械诱发表面剧烈塑性变形方法^[37],利用外加载荷的重复作用,使得材料表面发生剧烈塑性变形而细化至纳米晶结构。随着变形深度的

增加, 塑性变形的影响减弱, 晶粒细化程度减小, 从而得到梯度纳米晶结构。这种表面机械纳米化的方法是目前制备梯度纳米晶结构使用最多的方法。

表面机械纳米化的方法主要包括表面机械研磨^[38-40] (Surface mechanical attrition treatment, SMAT)、喷丸^[41-45] (Shot peening, SP)、超音速微粒轰击^[46] (Supersonic fine particles bombardment, SFPB)、激光脉冲喷丸法^[47] (Laser shock processing, LSP)、超声纳米表面改性^[48] (Ultrasonic nanocrystal surface modification, UNSM) 等。研究人员利用这些方法已成功在 Fe^[49]、Al^[50]、Ni^[51]、Cu^[52]、304 不锈钢^[53]等金属的表面制备出梯度纳米晶结构。

对于钛合金来说, Sun 等人^[38]利用 SMAT 方法成功在纯钛表面制备出表面剧烈塑性变形层 (Severe plastic deformation, SPD) 15 μm 、总塑性变形层 (Plastic deformation, PD) 200 μm 的梯度纳米晶结构, 表面晶粒尺寸在纳米级别; 随着深度的增加, 靠近低应变区主要由机械孪晶构成。刘印刚等人^[42-43]利用 SP 方法对 TC4 进行了表面纳米化处理, 在经过压力 0.25 MPa、时间 60 min 的 SP 处理后, 获得了 40 μm 厚的纳米晶层和 160 μm 厚的 PD 层, 梯度纳米晶结构由表及里的结构变化为: 最表面等轴纳米晶层 \rightarrow 等轴超细晶层 \rightarrow 拉长超细晶层 \rightarrow 低应变基体。Ge^[46]与 Liu^[48]等分别对 TC4 使用 SFPB 与 UNSM 方法获得了 SPD 层为 30 μm 和 15 μm 的梯度结构。

3.2 表面纳米化后的性能

3.2.1 力学性能

根据 Hall-Petch 公式, 材料的强度与晶粒尺寸成反比, 因此当材料的晶粒尺寸达到纳米级别时, 其强度与硬度将会有大幅提升, 表面硬度也会提高, 表明提高硬度可提高表面的耐磨性^[54-57]。表层高强度的纳米晶在循环载荷作用下不易生成裂纹, 而粗晶基体的较高塑性则可以缓解裂纹的扩展, 而且表面纳米化还可以在金属表面引入压应力, 使材料的疲劳强度增强^[11,57]。

钛合金经过表面纳米化后, 力学性能遵循同样规律。有文献报道, 钛合金表面纳米化后的硬度可以达到基体硬度的 1.5~1.8 倍^[58-59], 并且由表及里呈现出梯度变化。高硬度表层的出现, 对钛合金的耐磨性有积极影响。例如, 纯钛在经过 SMAT 之后, 摩擦系数较未处理的样品下降了 66%, 而磨损率最多也可降至原值的 60%^[60]。此外, 钛合金经过表面纳米化后, 疲劳性能有所改善。Zhang^[61]等人的研究结果证明, 对 TC4 钛合金进行激光喷丸处理, 表面引入的压应力以及梯度结构的双重作用使 TC4 的疲劳强度提高了 41.7%。

3.2.2 耐腐蚀性能

纳米化后钝化金属的腐蚀性能有所改变, 该变化

与纳米晶制备工艺有密切关系。R K Gupta^[62]综述了不同纳米化方法对纳米晶不锈钢耐腐蚀性能的影响, 例如溅射法^[63-65]、高能球磨法^[66]、等径角挤压法^[67-70]、深度冷轧法^[63,71]等, 都能提高纳米晶不锈钢的耐蚀性能, 主要原因是纳米晶结构中大量的晶界可以作为 Cr 等元素的快速扩散通道, 使 Cr 更易于扩散到表面参与成膜, 膜的生长速度、致密性以及化学稳定性都有所提高。而 SMAT、SP 等表面机械纳米化方法除了细化晶粒外, 还会产生明显的表面缺陷以及残余应力等, 这些因素都会对金属的耐腐蚀性能产生一定影响。例如, Wang^[72]和 Hao^[73]等对 304 不锈钢与 316 不锈钢表面机械纳米化后耐蚀性能的研究得出, 表面机械纳米化对材料耐腐蚀性的影响是双向的^[62]: 一方面, 表面剧烈塑性变形引入的裂纹等缺陷会成为腐蚀的活性区, 降低材料腐蚀抗性; 另一方面, 表面纳米晶大量的晶界加快 Cr 扩散到金属表面的速度, 同时也加快了钝化膜形核与生长的速度。

对于具有强烈自钝化特性的钛合金, 其纳米化后腐蚀性能的变化规律与不锈钢有相似之处。Garbacz^[74]研究了静水挤压制备的块体纳米晶纯钛的耐蚀性能, XPS 结果表明, 纳米晶钛与粗晶钛表面钝化膜的厚度与成分并无差别, 但电化学实验则显示纳米晶钛具有更好的耐蚀性, 主要归因于纳米晶的大量晶界作为钝化膜的优先形核点提高了成膜速率。Jelliti^[75]的研究发现, 经过 SMAT 15 min 和 20 min 的 TC4 在 Ringer's 溶液中的耐蚀性有所提高, 原因是经过 SMAT 的 TC4 表面氧含量明显升高, 证明 SMAT 加快了表面氧化膜的成膜速率。Sanjeev K^[76]进行了超声喷丸时间对 TC4 表面纳米晶在 Ringer's 溶液中耐蚀性能影响的研究, 结果显示, 超声喷丸控制在 1 min 内可显著降低 TC4 表面纳米晶的腐蚀速率, 喷丸 1 min 时腐蚀速率达到最小值, 之后随着喷丸时间的延长, 腐蚀速率开始增加, 当喷丸时间超过 15 min 时, TC4 的耐蚀性比未处理样品还要差。这是因为长时间喷丸导致金属表面出现凹坑、裂缝等表面损伤, 耐腐蚀性能下降。由此可见, 一定强度的表面纳米化对提升钛合金的耐蚀性能是有益的, 但表面纳米化的持续时间和强度不宜过大, 以避免表面缺陷增加而抵消表面晶粒细化以及残余压应力对耐蚀性能的益处。

4 钛合金表面纳米化后离子渗氮

4.1 渗氮工艺的优化

表面梯度纳米晶往往存在大量的晶界、三叉晶界以及其他缺陷, 这些缺陷尤其是晶界能够为渗氮过程中氮原子扩散提供快速通道, 加速扩散进程^[54]; 而且大量晶界的存在可以为化学反应提供额外的形核驱动力, 也提供了大量的形核位置, 这使得低温短时间渗氮成为可能^[39]。卢柯等人^[77-78]研究了表面纳米化对

材料表面合金化的影响,发现无论是体扩散,还是晶界扩散,原子在梯度纳米晶结构内的扩散系数始终要高于粗晶内的扩散系数。在对纯铁进行 300 ℃、9 h 的气体渗氮处理后^[79],发现表面纳米化的纯铁表面可以获得 40 μm 的渗氮层,而粗晶纯铁样品则没有形成任何氮化物(普通纯铁的气体渗氮一般在 500 ℃,时间数十小时),说明表面纳米化确实可以明显降低

渗氮温度,缩短渗氮时间。

表 1 汇总了目前纯钛与 TC4 渗氮的一些研究数据。由表 1 可见,无论是离子渗氮,还是气体渗氮,表面纳米化钛合金的渗氮温度与时间都低于未处理的钛合金,表面纳米化后进行低温短时间渗氮可以得到一定厚度的渗氮层,而未处理的样品若进行低温短时渗氮基本上没有渗层生成,除非提高温度和时间。

表 1 纯钛与 TC4 表面纳米化与渗氮工艺参数^[38, 44-46, 48]

Tab.1 Surface nanocrystallization and nitriding parameters of CP-Ti and TC4^[38,44-46,48]

Material	Surface nanocrystallization		Nitriding				
	Process	Thickness	Atmosphere	Pressure	Temperature	Time	Thickness
CP-Ti ^[38]	SMAT 20 kHz 30 min	SPD: 15 μm PD: 200 μm	NH ₃	500 Pa	550 °C	4 h	CL: 10 μm
	No surface nanocrystallization						Invisible
CP-Ti ^[44]	MSP	SPD: 10 μm PD: 200 μm	NH ₃	1 atm	550 °C	5 h	NL: 15 μm
	No surface nanocrystallization						NL: <1 μm
TC4 ^[45]	SP 0.6 MPa 30 s	SPD: 5 μm PD: 45 μm	6%N ₂	67 Pa	600 °C	24 h	CL: 1.1 μm DZ: 30 μm
	No surface nanocrystallization						CL: 0.7 μm DZ: 25 μm
TC4 ^[46]	SFPB 0.18 MPa 60 min	SPD: 30 μm PD: 150 μm	NH ₃	Not mentioned	650, 700, 750, 800 °C	6 h	650 °C: 10 μm 700 °C: 20 μm 750 °C: 30 μm 800 °C: 45 μm
	No surface nanocrystallization						650 °C: 0 μm 700, 750 °C: thinner 800 °C: 45 μm
TC4 ^[48]	UNSM	SPD: 15 μm	NH ₃	Not mentioned	700, 800 °C	6 h	700 °C CL: 0.264 μm 800 °C CL: 1.353 μm
	No surface nanocrystallization						700 °C CL: 0 μm 800 °C CL: 1.075 μm

4.2 渗氮层性能的优化

表面纳米化钛合金由于能够在低温短时间内获得渗氮层,所以渗层的硬度和耐磨性都要优于同等工艺下未渗上氮的粗晶样品^[38,44-46]。此外,余丁顺^[80]还对比了粗晶 TA2 上的渗氮层与经过超声表面滚压(Ultrasonic surface rolling processing, USRP)TA2 上渗氮层的硬度与耐磨性,发现同一渗氮温度下经过 USRP 的 TA2 上获得的渗氮层更厚、更硬,并且经过 USRP 的 TA2 在 750 ℃渗氮后,其真空摩擦性能要优于 850 ℃下渗氮的粗晶样品;但是当渗氮温度超过 750 ℃,USRP 样品表面氮化层的性能开始变差,主要是 750 ℃后 USRP 的 TA2 表面晶粒长大成为大尺寸柱状晶,易于裂纹扩展的缘故。

在渗层与基体的结合力方面,Liu^[48]将经过 UNSM 处理的 TC4 与粗晶样品在 800 ℃渗氮后进行研究发

现,尽管渗氮温度较高,UNSM 处理的 TC4 表面纳米晶稳定性降低,但是其渗氮层依旧厚于同等工艺下原始对照样品的渗氮层,而且纳米化 TC4 表面的渗氮层具有更高的划痕硬度以及更浅的划痕深度,显示出该渗层更优的强度以及结合力。因此,即便表面纳米梯度结构在高温下稳定性降低,但是在一定温度区间内渗氮获得的渗层性能更好,可能是由于依旧保留了一定梯度结构的缘故。研究人员若是能够对比同等厚度下保持热稳定性的纳米梯度渗氮层与普通渗氮层之间性能的差异,这将是纳米梯度结构对渗氮层性能是否有提升更直接和可信的证据。

此外,目前的研究结果表明,低温离子渗氮得到的渗氮层都比较薄,这在实际应用中将很难满足耐磨的需求。所以纳米化后低温离子渗氮的复合工艺目前依旧是不成熟的,需要进一步的优化。而且在耐蚀性能方面,目前还没有看到有关纳米化后渗氮层对钛合

金耐蚀性能影响的文献报道,这也是后续需要重点关注的问题。

总之,对钛合金表面纳米化后进行离子渗氮处理,可以降低渗氮温度,从而节约能耗和成本。更重要的是,若表面纳米化的钛合金渗氮后能够保持梯度结构,那么对渗层的硬度、耐磨性和结合力都会有更大幅度的提升。此外,若能控制表面纳米化工艺,保持样品较好的表面状态,利用渗氮过程中的加热过程消除一部分变形缺陷,加之表面纳米晶结构相对致密,可以预期纳米晶梯度渗氮层相较于普通渗氮层会表现出更好的耐蚀性,只是目前此种工艺离实际应用还有一定距离。

5 结语

本文综述了有关钛合金缝隙腐蚀、离子渗氮以及表面纳米化三方面的研究进展,希望能利用纳米化后低温离子渗氮的方法调整渗氮层结构,解决钛合金耐磨性差且在苛刻条件下易发生缝隙腐蚀的缺点。纳米化前处理是实现钛合金低温离子渗氮的有效手段之一,但是目前利用此种前处理方法获得的化合物层都比较薄,较薄的化合物层即使能够提高硬度和耐磨性,但能够承受实际工程应用所施加载荷的能力还有限。目前,较薄的化合物层加上较厚的扩散层是很多研究人员认可的最优渗氮层结构,但是对两层的厚度范围、所占比例并没有系统具体的研究。因此,未来改善钛合金渗氮工艺的方向应以调整化合物层与扩散层的厚度、优化渗氮层结构为目标,这样的渗氮层可以预期对提高渗氮层的耐磨性、耐均匀腐蚀性能,甚至是耐缝隙腐蚀性能,有非常有效的作用和实际意义。

参考文献:

- [1] 赵永庆,葛鹏.我国自主研发钛合金现状与进展[J].航空材料学报,2014,34(4):51-61.
ZHAO Yong-qing, GE Peng. Current situation and development of new titanium alloys invented in China[J]. Journal of aeronautical materials, 2014, 34(4): 51-61.
- [2] 金和喜,魏克湘,李建明,等.航空用钛合金研究进展[J].中国有色金属学报,2015,25(2):280-292.
JIN He-xi, WEI Ke-xiang, LI Jian-ming, et al. Research development of titanium alloy in aerospace industry[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(2): 280-292.
- [3] 陈军,王廷询,周伟,等.国内外船用钛合金及其应用[J].钛工业进展,2015,32(6):8-12.
CHEN Jun, WANG Ting-xun, ZHOU Wei, et al. Domestic and foreign marine titanium alloy and its application[J]. Titanium industry progress, 2015, 32(6): 8-12.
- [4] LIU Y, YANG D Z, HE S Y, et al. Microstructure developed in the surface layer of Ti-6Al-4V alloy after sliding wear in vacuum[J]. Materials characterization, 2003, 50(4-5): 275-279.
- [5] ZHECHEVA A, MALINOV S, SHA W. Titanium alloys after surface gas nitriding[J]. Surface and coatings technology, 2006, 201(6): 2467-2474.
- [6] PANG J, BLACKWOOD D J. Corrosion of titanium alloys in high temperature near anaerobic seawater[J]. Corrosion science, 2016, 105: 17-24.
- [7] 杨专钊,刘道新,张晓化.钛及钛合金的缝隙腐蚀行为[J].腐蚀与防护,2013,34(4):295-297.
YANG Zhuan-zhao, LIU Dao-xin, ZHANG Xiao-hua. Crevice corrosion behavior of titanium and titanium alloys[J]. Corrosion & protection, 2013, 34(4): 295-297.
- [8] SARMA B, CHANDRAN K S R. Recent advances in surface hardening of titanium[J]. JOM, 2011, 63(2): 85-92.
- [9] 崔振铎,刘华山.金属材料及热处理[M].长沙:中南大学出版社,2010.
CUI Zheng-duo, LIU Hua-shan. Metal materials and heat treatment[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [10] GALVANETTO E, GALLIANO F P, FOSSATI A, et al. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in hydrochloric acid solutions[J]. Corrosion science, 2002, 44: 1593-1606.
- [11] 卢柯.梯度纳米结构材料[J].金属学报,2015,51(1):1-10.
LU Ke. Gradient nanostructured materials[J]. Acta metallurgica sinica, 2015, 51(1): 1-10.
- [12] 王保成.材料腐蚀与防护[M].北京:北京大学出版社,2012.
WANG Bao-cheng. Material corrosion and protection[M]. Beijing: Peking University Press, 2012.
- [13] 余存焯.钛制化工设备缝隙腐蚀探讨[J].化工设备与管道,2010,47(5):61-65.
YU Cun-ye. Discussion of crevice corrosion occurred in chemical titanium equipment[J]. Process equipment & piping, 2010, 47(5): 61-65.
- [14] YAN L, NOËL J J, SHOESMITH D W. Hydrogen absorption into grade-2 titanium during crevice corrosion[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(4): 1810-1822.
- [15] NISHIMURA T. Corrosion resistance of molybdenum-containing titanium alloy for overpack in simulating underground environment[J]. Journal of nuclear materials, 2009, 385(3): 495-503.
- [16] NOËL J J, EBRAHIMI N, SHOESMITH D W. Corrosion of titanium and titanium alloys[J]. Encyclopedia of interfacial chemistry, 2018, 56: 192-200.
- [17] RAJENDRAN N, NISHIMURA T. Crevice corrosion monitoring of titanium and its alloys using microelectrodes[J]. Materials & corrosion, 2015, 58(5): 334-339.
- [18] SHOESMITH D W, NOËL J J. Corrosion of titanium and its alloys[J]. Shreirs corrosion, 2010: 2042-2052.
- [19] HE X, NOËL J J, SHOESMITH D W. Crevice corrosion damage function for grade-2 titanium of iron content 0.078wt% at 95 °C[J]. Corrosion science, 2005, 47(5): 1177-1195.
- [20] LEYENS C, PETERS M. Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications[M]. Germany: Wiley, 2003.
- [21] 余存焯.钛腐蚀氢脆及其防止措施[J].全面腐蚀控制,2002,16(1):7-10.
YU Cun-ye. Corrosion and hydrogenation embrittlement

- of titanium and its prevention measures[J]. Total corrosion control, 2002, 16(1): 7-10.
- [22] ZHECHEVA A, SHA W, MALINOV S, et al. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods[J]. Surface & coatings technology, 2005, 200(7): 2192-2207.
- [23] FAROKHZADEH K, EDRISY A, PIGOTT G, et al. Scratch resistance analysis of plasma-nitrided Ti-6Al-4V alloy[J]. Wear, 2013, 302: 845-853.
- [24] LI H, CUI Z, LI Z, et al. Surface modification by gas nitriding for improving cavitation erosion resistance of CP-Ti[J]. Applied surface science, 2014, 298: 164-170.
- [25] SHE D, YUE W, FU Z, et al. Effects of nitriding temperature on microstructures and vacuum tribological properties of plasma-nitrided titanium[J]. Surface & coatings technology, 2015, 264: 32-40.
- [26] FOSSATI A, BORGIOLI F, GALVANETTO E, et al. Corrosion resistance properties of plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy in nitric acid solutions[J]. Corrosion science, 2004, 46: 917-927.
- [27] SCERRI A, BUHAGIAR J, BANFIELD S, et al. Corrosion behaviour of triode plasma diffusion treated and PVD TiN-coated Ti-6Al-4V in acidified aqueous chloride environments[J]. Surface & coatings technology, 2015, 280: 185-193.
- [28] RAZAVI R S, SALEHI M, RAMAZANI M, et al. Corrosion behaviour of laser gas nitrided Ti-6Al-4V in HCl solution[J]. Corrosion science, 2009, 51: 2324-2329.
- [29] BATORY D, SZYMANSKI W, PANJAN M, et al. Plasma nitriding of Ti6Al4V alloy for improved water erosion resistance[J]. Wear, 2017, 374-375: 120-127.
- [30] NOLAN D, HUANG S W, LESKOVSEK V, et al. Sliding wear of titanium nitride thin films deposited on Ti-6Al-4V alloy by PVD and plasma nitriding processes[J]. Surface and coatings technology, 2006, 200(20-21): 5698-5705.
- [31] FAROKHZADEH K, EDRISY A. Fatigue improvement in low temperature plasma nitrided Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials science & engineering A, 2015, 620: 435-444.
- [32] RAHMAN M, REID I, DUGGAN P, et al. Structural and tribological properties of the plasma nitrided Ti-alloy biomaterials: Influence of the treatment temperature[J]. Surface & coatings technology, 2007, 201(9): 4865-4872.
- [33] 罗铸, 崔怀玲, 李敏. 钛合金精密零件的活性屏离子渗氮[J]. 航天制造技术, 2012(5): 23-27.
LUO Zhu, CUI Huai-ling, LI Min. Active screen plasma nitriding for titanium alloy precision part[J]. Aerospace manufacturing technology, 2012(5): 23-27.
- [34] 龙发进, 周祎, 康光宇, 等. 离子渗氮新技术的研究现状[J]. 热加工工艺, 2007, 36(6): 61-65.
LONG Fa-jin, ZHOU Yi, KANG Guang-yu, et al. Review of recently developed plasma nitriding technologies[J]. Hot working technology, 2007, 36(6): 61-65.
- [35] 朱振中. 低温离子氮化及其对双重处理 H13 模具钢性能的影响[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
ZHU Zhen-zhong. Low temperature plasma nitriding (LTPN) technology and its effect on the properties of duplex treatment of H13 die steel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [36] GARBACZ H, WIECIŃSKI P, KUCZYŃSKA D, et al. The effect of grain size on the surface properties of titanium grade 2 after different treatments[J]. Surface and coatings technology, 2017, 335: 13-24.
- [37] 李慧敏, 李森泉, 刘印刚, 等. 钛合金表层机械处理的纳米化组织、力学性能与机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2015, 25(3): 641-651.
LI Hui-min, LI Miao-quan, LIU Yin-gang, et al. Research progress in nanocrystalline microstructure, mechanical properties and nanocrystallization mechanism of titanium alloys via surface mechanical treatment[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2015, 25(3): 641-651.
- [38] SUN J, TONG W P, ZUO L, et al. Low-temperature plasma nitriding of titanium layer on Ti/Al clad sheet[J]. Materials & design, 2013, 47(9): 408-415.
- [39] ZHU K Y, VASSEL A, BRISSET F, et al. Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT[J]. Acta materialia, 2004, 52(14): 4101-4110.
- [40] SUN J, YAO Q T, ZHANG Y H, et al. Simultaneously improving surface mechanical properties and in vitro, biocompatibility of pure titanium via, surface mechanical attrition treatment combined with low-temperature plasma nitriding[J]. Surface & coatings technology, 2017, 309: 382-389.
- [41] 韩靖, 盛光敏, 胡国雄. 高能喷丸 TA17 近 α 钛合金晶粒细化机制[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 799-804.
HAN Jing, SHENG Guang-min, HU Guo-xiong. Mechanism of grain refinement for TA17 near α Ti alloy by high energy shot peening[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2008, 18(5): 799-804.
- [42] LIU Y G, LI M Q, LIU H J. Surface nanocrystallization and gradient structure developed in the bulk TC4 alloy processed by shot peening[J]. Journal of alloys and compounds, 2016, 685: 186-193.
- [43] LIU Y G, LI M Q, LIU H J. Nanostructure and surface roughness in the processed surface layer of Ti-6Al-4V via shot peening[J]. Materials characterization, 2017, 123: 83-90.
- [44] YAO Q, SUN J, SHEN D, et al. Large-scale synthesis of nanostructured nitride layer on Ti plate using mechanical shot peening and low-temperature nitriding[J]. Advanced engineering materials, 2017, 19(11): e201700157.
- [45] FAROKHZADEH K, QIAN J, EDRISY A. Effect of SPD surface layer on plasma nitriding of Ti-6Al-4V alloy[J]. Materials science & engineering A, 2014, 589(1): 199-208.
- [46] GE L, TIAN N, LU Z, et al. Influence of the surface nanocrystallization on the gas nitriding of Ti-6Al-4V alloy[J]. Applied surface science, 2013, 286(4): 412-416.
- [47] LU J Z, WU L J, SUN G F, et al. Microstructural response and grain refinement mechanism of commercially pure titanium subjected to multiple laser shock peening impacts[J]. Acta materialia, 2017, 127: 252-266.
- [48] LIU J, SUSLOV S, VELLORE A, et al. Surface nanocrystallization by ultrasonic nano-crystal surface modification and its effect on gas nitriding of Ti6Al4V alloy[J]. Materials science & engineering A, 2018, 736: 335-343.
- [49] TAO N R, WANG Z B, TONG W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Acta materialia, 2002, 50(18): 4603-4616.

- [50] WU X, TAO N, HONG Y, et al. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al-alloy subjected to USSP[J]. *Acta materialia*, 2002, 50(8): 2075-2084.
- [51] LIU X C, ZHANG H W, LU K. Formation of nano-laminated structure in nickel by means of surface mechanical grinding treatment[J]. *Acta materialia*, 2015, 96: 24-36.
- [52] WANG K, TAO N R, LIU G, et al. Plastic strain-induced grain refinement at the nanometer scale in copper[J]. *Acta materialia*, 2006, 54(19): 5281-5291.
- [53] ZHANG H W, HEI Z K, LIU G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta materialia*, 2003, 51(7): 1871-1881.
- [54] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Materials science & engineering A*, 2004, 375-377(1): 38-45.
- [55] ZHENG Z J, LIU J W, GAO Y. Achieving high strength and high ductility in 304 stainless steel through bi-modal microstructure prepared by post-ECAP annealing[J]. *Materials science and engineering a*, 2017, 680(1): 426-432.
- [56] WANG Z B, TAO N R, LI S, et al. Effect of surface nanocrystallization on friction and wear properties in low carbon steel[J]. *Materials science & engineering a*, 2003, 352(1-2): 144-149.
- [57] ROLAND T, RETRAINT D, LU K, et al. Fatigue life improvement through surface nanostructuring of stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment [J]. *Scripta materialia*, 2006, 54(11): 1949-1954.
- [58] KUMAR S A, RAMAN S G S, NARAYANAN T S N S, et al. Influence of counterbody material on fretting wear behaviour of surface mechanical attrition treated Ti-6Al-4V [J]. *Tribology international*, 2013, 57(4): 107-114.
- [59] LI H M, LIU Y G, LI M Q, et al. The gradient crystalline structure and microhardness in the treated layer of TC17 via high energy shot peening[J]. *Applied surface science*, 2015, 357: 197-203.
- [60] CHAMGORDANI S A, MIRESMAEILI R, ALIOFKH-AZRAEI M. Improvement in tribological behavior of commercial pure titanium (CP-Ti) by surface mechanical attrition treatment (SMAT)[J]. *Tribology international*, 2018, 119: 744-752.
- [61] ZHANG X C, ZHANG Y K, LU J Z, et al. Improvement of fatigue life of Ti-6Al-4V alloy by laser shock peening [J]. *Materials science & engineering A*, 2010, 527(15): 3411-3415.
- [62] GUPTA R K, BIRBILIS N. The influence of nanocrystalline structure and processing route on corrosion of stainless steel: a review[J]. *Corrosion science*, 2015, 92: 1-15.
- [63] PAN C, LIU L, LI Y, et al. Passive film growth mechanism of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by magnetron sputtering and deep rolling techniques[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(22): 7740-7748.
- [64] MENG G, LI Y, WANG F H. The corrosion behavior of Fe-10Cr nanocrystalline coating[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 51(20): 4277-4284.
- [65] YE W, LI Y, WANG F H. Effects of nanocrystallization on the corrosion behavior of 309 stainless steel[J]. *Electrochimica acta*, 2006, 51(21): 4426-4432.
- [66] GUPTA R K, RAMAN R K S, KOCH C C, et al. Effect of nanocrystalline structure on the corrosion of a Fe20Cr alloy[J]. *International journal of electrochemical science*, 2013, 8(5): 6791-6806.
- [67] ZHENG Z J, GAO Y, GUI Y, et al. Corrosion behaviour of nanocrystalline 304 stainless steel prepared by equal channel angular pressing[J]. *Corrosion science*, 2012, 54: 60-67.
- [68] ZHENG Z J, GAO Y, GUI Y, et al. Studying the fine microstructure of the passive film on nanocrystalline 304 stainless steel by EIS, XPS, and AFM[J]. *Journal of solid state electrochemistry*, 2014, 18(8): 2201-2210.
- [69] GUI Y, ZHENG Z J, GAO Y. The bi-layer structure and the higher compactness of a passive film on nanocrystalline 304 stainless steel[J]. *Thin solid films*, 2016, 599(1): 64-71.
- [70] GUI Y, MENG X B, ZHENG Z J, GAO Y. Critical temperature determination of detectable Cr diffusion enhancement by nanostructure through structure evolution analysis of the oxide films at 25~450 °C on 304 stainless steel[J]. *Applied surface science*, 2017, 419: 512-521.
- [71] WANG S G, SUN M, LONG K. The enhanced even and pitting corrosion resistances of bulk nanocrystalline steel in HCl solution[J]. *Steel research international*, 2012, 83(8): 800-807.
- [72] WANG X Y, LI D Y. Mechanical, electrochemical and tribological properties of nano-crystalline surface of 304 stainless steel[J]. *Wear*, 2003, 255(7-12): 836-845.
- [73] HAO Y W, DENG B, ZHONG C, et al. Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion behavior of 316 stainless steel[J]. *Journal of iron and steel research, international*, 2009, 16(2): 68-72.
- [74] GARBACZ H, KRÓLIKOWSKI A. Nanocrystalline titanium[M]. Netherlands: Academic Press, Elsevier, 2019: 145-173.
- [75] JELLITI S, RICHARD C, RETRAINT D, et al. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V titanium alloy[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 224(224): 82-87.
- [76] KUMAR S, CHATTOPADHYAY K, SINGH V. Effect of surface nanostructuring on corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Materials characterization*, 2016, 121: 23-20.
- [77] WANG Z B, TAO N R, TONG W P, et al. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by means of surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta materialia*, 2003, 51(14): 4319-4329.
- [78] WANG Z B, LU K, WILDE G, et al. Interfacial diffusion in Cu with a gradient nanostructured surface layer[J]. *Acta materialia*, 2010, 58(7): 2376-2386.
- [79] TONG W P, TAO N R, WANG Z B, et al. Nitriding iron at lower temperatures[J]. *Science*, 2003, 299(5607): 686-688.
- [80] 余丁顺. 纯钛纳米化/离子渗氮复合表面减阻耐磨防护技术研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- SHE Ding-shun. Study on duplex surface techniques enhancing reducing-friction and anti-wear performances of titanium via nanocrystallization and plasma nitriding[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2017.