

金属表面形变纳米化对渗氮行为影响研究进展

刘 丹, 刘道新, 张晓化, 刘成松, 赵伟东, 徐星辰

(西北工业大学, 陕西 西安 710072)

摘 要: 表面形变纳米化技术通过外力作用使金属表面发生强烈塑性变形, 形成梯度纳米-亚微米结构改性层, 此独特的组织结构既能促进氮化过程, 又益于形成优异的渗氮层, 使金属材料整体综合性能和服役寿命显著提升, 在诸多工业领域展示出良好的应用前景。表面形变纳米化因在促进渗氮中的学术和工业应用价值, 已得到国内外学者广泛的关注。本文较全面地总结了表面形变纳米化对氮化促进行为方面的研究进展, 并指出了存在的问题及未来发展趋势。

关键词: 表面形变纳米化; 渗氮行为; 塑性变形

中图分类号: TG178

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1352-09

工程装备在服役中承受各种复杂载荷和环境的影响, 腐蚀、疲劳、磨损及其耦合作用会大大降低其使用寿命甚至引发灾难性事故。由此给我国每年所带来的经济损失可达数万亿元^[1]。材料和装备的失效大多源于表面, 因此为了提高装备的使用寿命或满足一些特殊需求, 研究者发展了多种表面改性技术, 包括: 渗氮、喷丸、气相沉积、喷涂、电镀等, 其通过改善材料表面的组织结构和应力状态等, 从而有效地提高材料的服役寿命^[2,3]。渗氮作为化学热处理工艺技术中应用最广的一项技术, 已成为不可或缺的一种表面处理工艺, 应用于多种材料。

渗氮是指在一定温度下、一定介质中, 使氮原子渗入工件表层的一种化学热处理工艺, 一般包括 3 个过程: 活性氮原子的产生、表面的吸收和氮原子的扩散^[4]。经渗氮处理的工件表面通常具有硬度高、耐磨性好、疲劳强度高及耐蚀性优等特点^[5,6]。然而, 传统的渗氮处理温度较高, 并且渗氮时间长, 不仅浪费了能源, 增加了工件制造成本, 而且会引起工件某些性能的降低, 如: 不锈钢的渗氮温度过高会引起基体的贫铬, 造成耐蚀性能的退化^[7]。此外, 对于铝合金工件而言, 渗氮温度过高, 基体组织结构会产生显著变化, 由此会导致其固有性能的劣化。在渗氮过程中, 温度的高低影响着渗氮速度、渗氮介质的分解效率以及渗氮层的组织结构。如何在低的温度下进行渗氮, 成为国内外研究的热点。

一般来说, 在位错或晶界处, 氮原子所需要的扩

散激活能较小, 在金属工件表面进行塑性变形后, 可细化晶粒、增加短路扩散途径, 进而能明显地降低渗氮温度, 提高氮原子的渗入速率^[8]。而表面机械形变纳米化能够在工件表面形成梯度纳米组织结构, 对促进金属材料表面氮化过程有显著的效果, 并且表面机械形变纳米化工艺简单、方便, 已经被应用于零部件渗氮的预处理。自卢柯院士提出表面形变纳米化改进低温氮化技术后, 引起了国内外学者的广泛关注和探索^[9], 并将其应用于各种离子渗工艺的预处理中。本文较全面地梳理和讨论金属表面机械形变纳米化方法及其对氮化过程的影响研究进展, 并指出未来的发展方向, 拟为促进本领域的研究及工程应用提供参考。

1 金属表面形变纳米化

1.1 表面形变纳米化方法

表面形变纳米化是指采用机械加工方法在金属材料表面产生强烈的塑性变形, 增加表面的自由能, 使金属材料表面的晶粒尺寸细化至纳米级, 从而形成表面纳米化的处理工艺方法。表面形变纳米化, 由于其简单的工艺、较大的经济效益及良好的力学性能被广泛应用于零部件的表面保护领域。此外, 由于工件表层与内部的化学成分完全相同, 无明显界面, 因此应用过程中具有不易脱落、分离等优点^[10]。

目前, 国内外已经采用多种加工手段实现了金属材料表面的形变纳米化, 例如: 表面机械研磨处理法 (surface mechanical attrition treatment, SMAT)^[11]、超

收稿日期: 2018-04-10

基金项目: 国家自然科学基金 (51771155, 51171154, 51101127)

作者简介: 刘 丹, 女, 1991 年生, 博士生, 西北工业大学航空学院腐蚀与防护研究所, 陕西 西安 710071, E-mail: liudansmile@mail.nwpu.edu.cn

音速微粒轰击法 (supersonic fine particle bombarding, SFPB)^[12]、超声喷丸 (ultrasonic shot peening, USSP)^[13]、超声表面滚压法 (ultrasonic surface rolling pressure, USRP)^[14]、强喷丸 (severe shot peening, SSP)^[15]、低温深滚 (low temperature deep rolling, LTDR)^[16]及超声冷锻法 (ultrasonic cold forging treatment, UCFT)^[17]等。

1.2 表面形变纳米化机理

虽然表面形变纳米化的制备方法有所不同, 但是其表面晶粒细化及强化机理基本相同。均是采用特定的机械方法增加金属材料表面的自由能, 使得材料的表面以高的应变速率发生强烈的塑性变形, 从而在晶粒内部形成亚晶界、小角度晶界、位错及孪晶等, 且之间发生交互作用对金属表面大晶粒进行分割, 从而细化晶粒, 实现表面层的纳米化^[10]。基于微观结构观察发现, 金属材料发生形变产生晶粒细化时, 一般会发生如下过程: (1) 原始晶粒中形成高密度位错墙 (DDWs) 和位错缠结 (DTs); (2) 高密度位错墙和位错缠结转变为小角度晶界分离的单晶或亚晶; (3) 亚晶界演变为大角晶界^[18,19]。晶粒细化的机理如图 1 所示。

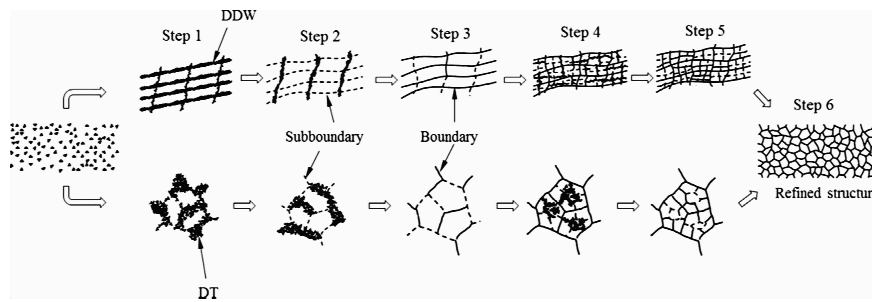


图 1 晶粒细化机理图

Fig.1 Schematic illustration of grain refinement (DDW: dense dislocation wall, DT: dislocation tangle)^[18]

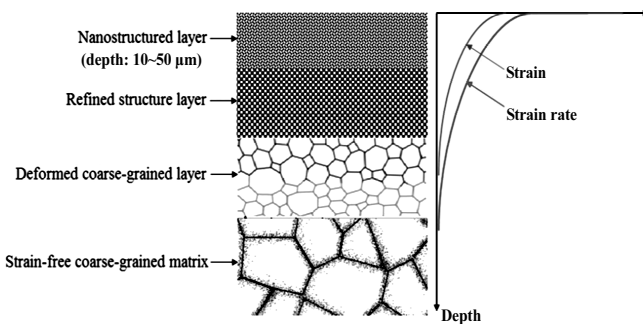


图 2 材料显微组织与应变、应变速率的关系示意图

Fig.2 Schematic illustration of microstructure characteristics and distributions of strain and strain rate with respect to depth in the surface layer^[18]

采用机械方法处理金属表面时, 会在材料表面形成一定的应力场, 且距离表面深度越远, 应变量及应变速率越小。因而, 金属材料表层可获得组织依次为纳米晶、亚微米晶层、微米晶层及塑性变形粗晶过渡层, 晶粒尺寸随着深度方向呈现逐步增大的梯度变化规律, 通过塑性变形粗晶向细晶演变的过程分析, 可揭示内在机理^[10]。金属材料经表面形变纳米化处理后的组织如图 2 所示。这种表面纳米层的形成及压应力的引入能改善材料的耐蚀、摩擦磨损、疲劳性能并对其他表面处理 (如化学热处理、喷涂等) 工艺或界面结合问题有良好的改善作用^[20]。

2 金属表面形变纳米化对氮化行为的影响

金属材料进行表面形变纳米化处理后, 其表面状态、显微结构及化学特性发生改变。这种表面附近区域高密度晶界的存在, 往往扮演着“短路扩散”的角色, 为渗入原子进入材料表面及扩散提供了理想的通道, 有助于显著地改进材料的渗氮工艺^[8]。目前, 主要采用机械研磨、强喷丸、滚压等表面形变纳米化方

法改善金属材料的渗氮工艺与渗氮层性能。

2.1 机械研磨对氮化行为的影响

机械研磨 (SMAT) 是一种有效的表面塑性变形方法, 在外加接触载荷的反复作用下, 使得金属材料在不同方向上发生强烈的塑性变形 (产生大的应变和高的应变速率), 从而在表面形成纳米尺度的晶粒, 而金属材料内部无杂质污染^[21]。机械研磨纳米化已被成功地应用于多种金属材料, 包括铝、铜、钛、铁、不锈钢等^[22]。

2003 年, 卢柯团队首次在《Science》杂志上发表了表面形变纳米化促进低温氮化的文章, 为选择性表面反应工艺提供了一种新的方法。Tong^[9]等在 300 °C 的 NH₃ 环境下, 对 SMAT 和未处理的铁板 (组织为 α-Fe, 晶粒为 100 μm) 进行 9 h 渗氮。结果发现, 渗

氮处理后 SMAT 样品表面的 α -Fe 相晶粒仍维持纳米尺寸，约为 13 nm。SMAT 处理的样品表层存在厚度约为 10 μm 的氮化层，氮含量（质量分数）高达 10%，由超细的多晶 ϵ - $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 和 γ' - Fe_4N 混合相，及少量的 α -Fe 相组成，而未处理的试样仅由氮化物和 α -Fe 相混合组成。此外，与未处理的相比，处理试样的表层硬度增加，摩擦系数降低，耐磨性和耐蚀性提高。这主要是由于表面纳米晶的存在，提供了大量的晶界和其他冶金组织缺陷，有效促进氮原子的扩散；与晶内扩散相比，Fe 纳米晶体的晶界活化能仅约为晶内的一半，更有利于氮原子的扩散。此外，机械研磨诱发表面纳米化后，在晶界和晶内形成了大量的储存能，为氮化过程提供了额外的驱动力，促进了氮化物的形成及低温氮化的进行。

此后，卢柯团队在形变纳米化影响金属材料的氮化方面进行了诸多研究。对纯铁的研究中发现^[23,24]，采用 SMAT 作为预处理工艺时，处理试样的渗层厚度提高 2 倍，且渗氮质量明显提高。SMAT 渗氮试样具有更厚的化合物层，独特的过渡区和更少针状氮化物的扩散层，如图 3 所示，这种优异的氮化层构成使得 SMAT 渗氮试样表现出更加优异的耐磨性能、拉伸强度和塑性，这与低的扩散活化能的大量晶界的存在有效地促进了氮原子的扩散有关。另外，研究 SMAT 对钢材渗氮行为的影响发现^[25,26]，与纯铁类似，SMAT 处理也能提高钢材的渗层厚度，加速氮化物的生成速率。且对于含 Cr 钢而言，SMAT 渗氮试样形成了少量的 Fe_4N 相，这是由于高温诱发氮化物形核所致。此外，Sun^[27]等人采用表面研磨处理在 Ti/Al 复合片表面制备

纳米 Ti 层发现，与传统渗氮工艺相比，SMAT 试样的氮化处理温度明显降低；与粗晶渗氮试样相比，SMAT 渗氮试样在钛层和铝层界面处生成更厚的过饱和 ϵ -TiN 和 γ - Ti_2N 氮化层（4 μm ），试样的耐磨性和耐蚀性也明显提高。

国内外其他学者对机械研磨促进氮化行为的研究也相继展开。研究表明，SMAT 预处理能够使氮化渗层厚度提高 2~3 倍，这与 SMAT 表面形成了自由能高的纳米晶，增加了非平衡界面的体积分数，促进了孪晶界和高密度位错的形成，有效地促进氮原子的扩散速率有关。然而，不同的 SMAT 处理工艺参数会导致晶粒细化程度的不同，从而会影响渗氮的促进程度。Chemkhi^[28]等发现，当晶粒尺寸为 50 nm 时，425 $^{\circ}\text{C}$ 、20 h 渗氮处理后，SMAT 试样的氮化层由 26 μm 增加至 40 μm 。王泉^[29]等研究发现，1800 s 机械研磨处理 304 不锈钢能够得到最优的渗氮组织和性能。对于奥氏体不锈钢而言，SMAT 处理后不锈钢中马氏体含量也会对渗氮行为产生影响。Balusamy^[30]等人发现，马氏体含量的升高和表面粗糙度的降低都有利于氮原子的扩散，促进 Cr 元素的析出，形成更高的 CrN，且生成厚度为 60~120 nm 钝化层，这类钝化层的形成必然会对试样的耐蚀性能产生很大的影响。此外，SMAT 预处理增加了渗氮层和梯度扩散层的形成，使得 SMAT 渗氮试样具有更高的硬度和承载能力。Lin^[31]和 Zhang^[32]等人研究发现，与未处理渗氮试样（单一 S 相）相比，SMAT 处理渗氮试样（S 相+扩散层）的耐磨寿命为未处理试样的 3~10 倍。除了对不锈钢研究外，研究人

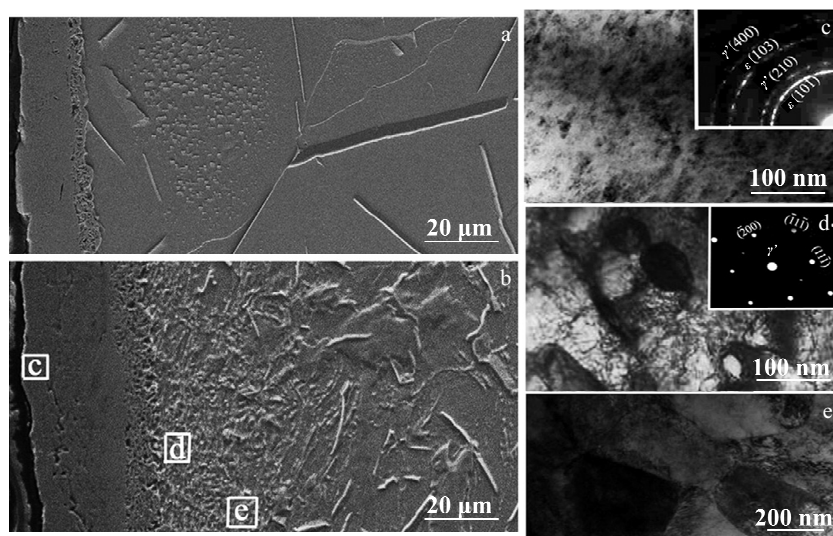


图 3 粗晶渗氮试样和 SMAT 渗氮试样的 SEM 截面形貌及所选区域的 TEM 照片

Fig.3 Cross-sectional SEM images of the coarse grained nitride sample (a) and SMAT nitride sample (b); TEM images of indicated region c (c), region d (d), and region e (e) in Fig.3b^[23]

员也对其他材料进行了调查研究。李杨^[33]等对表面机械研磨处理 42CrMo 前后试样进行离子渗氮处理。研究发现,在低温下,与 SMAT 未处理试样相比,处理试样获得较厚致密的化合物层,并且 ϵ 和 γ' 相的含量提高;试样的表面硬度和耐腐蚀性也提高。

表面机械研磨处理能够有效提高金属材料的渗氮层厚度,降低渗氮温度,提高材料硬度、耐磨及耐腐蚀性能。SMAT 工件形成表面纳米晶,再经合适工艺渗氮处理后工件表面晶粒尺寸几乎未发生改变,仍为纳米晶,这有利于渗氮过程的进行。然而,当机械研磨处理表层粗糙度较大时,则会使材料的渗氮层厚度降低。因此,需要增加抛光等中间处理工艺来解决 SMAT 引起的粗糙度增大问题,增加了处理工序。另外,机械研磨处理设备对加工材料的尺寸有一定的要求,使其仅能应用于一些几何形状较简单的小尺寸构件或者实验室研究方面。因此,寻求有效降低表面粗糙度的机械处理工艺成为机械研磨促进氮化的一个发展方向。

2.2 喷丸对氮化行为的影响

喷丸是采用高速运动的弹丸撞击金属材料,使金属表面发生塑性变形,改变表面的组织结构,引入表面残余压应力,从而影响材料表面状态和性能的一种表面加工工艺^[34]。喷丸所用弹丸材料包括钢丸、陶丸、玻璃丸等。按照喷丸的方式,可以分为传统喷丸、高能喷丸、微粒喷丸、超声喷丸、超音速微粒轰击等。传统喷丸虽不能实现表面纳米化,但合理的工艺依然可有效地提高氮化效率。因此,为了全面认识喷丸处理工艺对氮化行为的影响,本文也对其进行讨论。

2.2.1 传统喷丸对氮化行为的影响

在压缩空气的作用下,大量的弹丸(直径通常在 0.2~1.2 mm)以高速向工件表面进行连续轰击,使表面发生塑性变形,晶粒破碎、产生高密度错位和晶格扭曲,并在表面引入残余压应力,从而有效地改善材料的物理、化学和机械性能。

Hashemi^[35,36]等人研究了喷丸处理对奥氏体不锈钢渗氮层的影响,结果表明,与单纯渗氮试样相比,

喷丸+渗氮复合处理试样具有较厚的渗氮层,较高的硬度和较好的耐蚀性。这是因为高密度位错和细晶能够为氮原子提供短路扩散通道,促进氮原子的扩散;且喷丸处理引起马氏体含量的增加,氮原子在马氏体中扩散更快。Mochtar^[37]等人探讨了预喷丸处理对 H13 钢气体渗氮动力学的影响。结果表明,喷丸处理对渗氮具有明显促进作用,不仅使渗氮层加深,而且使扩散层固溶氮浓度和氮化物沉淀相含量提高。

然而,喷丸处理并不一定总能够增加渗氮层厚度,处理参数不恰当时,反而会降低渗氮过程。Manfridini^[38]等人研究发现,当喷丸处理表面粗糙度增加到一定值时,反而会减缓氮原子扩散动力学过程,阻碍渗氮工艺的进行,降低化合物层的厚度。为了改善粗糙度所带来的不利影响,可采用抛光处理喷丸试样。然而,对于一些机械强度低的铁基合金来说,抛光处理方法会造成过多塑性变形层移除,也不易使用。

2.2.2 强喷丸对氮化行为的影响

一般情况下,传统喷丸形成的表层晶粒尺寸均为微米级,然而,采用强喷丸(SSP)处理后,可使表面晶粒的尺寸细化至纳米级,所谓强喷丸即采用过高强度或高能量的喷丸处理方法^[39]。

采用 SSP 作为预处理工艺处理不锈钢时,能够使渗氮试样的渗层厚度增加 3~45 倍,且可显著改善低温渗氮行为,这主要与 SSP 处理试样高应变诱发表面形成高密度位错、晶界、孪晶和马氏体(机理如图 4 所示)促进氮原子的扩散有关^[40]。SSP 处理渗氮试样能够显著地降低渗氮时间,提高试样的机械性能。Hassani-Gangaraj^[41]等人研究发现采用强喷丸(SSP)作为渗氮预处理工艺,能够在不降低疲劳寿命的同时,显著缩短渗氮时间。另外,SSP 处理工艺参数会对渗层中 CrN 相的含量有明显影响。Ranaware^[42]等人研究发现,随着喷丸速度的增加,CrN 沉淀相增加,但存在最优的喷丸工艺使得试样具有最优的渗氮层性能,且不存在 CrN 沉淀相。

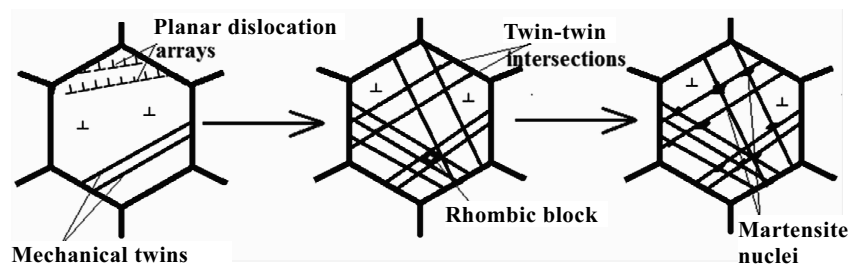


图4 马氏体形成机理图

Fig.4 Schematic diagram of formation of martensite^[40]

2.2.3 微粒喷丸对氮化行为的影响

微粒冲击 (fine particle peening, FPP) 是近年来兴起的表面处理方法, 采用粒径为 10~200 μm 的丸粒, 以极高的动能反复轰击工件表面, 使得表面与次表层发生强烈塑性变形, 引入高的残余应力, 同时保持较低的表面粗糙度, 提高表层耐磨性和疲劳性能, 从而延长工件使用寿命^[43]。微粒冲击对氮化的影响研究也被关注。

FPP 处理工艺能够显著地增加金属材料的渗氮层厚度, 提高表面硬度, 引入一定的残余压应力, 细化组织, 降低化合物层中裂纹和孔洞的形成, 从而有效地提高渗氮试样的疲劳性能, 降低摩擦系数, 改善耐磨性能^[44]。一般来说, 材料表面钝化层的形成会阻碍渗氮过程中氮原子的扩散。然而, Kikuchi^[45]等人研究发现, FPP 处理 AISI316 不锈钢钝化后, 氮原子仍然能够扩散至基材中, 这与 FPP 处理试样后形成高密度的位错缺陷和塑性变形出现的层状结构 (优先扩散区域), 促进氮原子扩散有关, 如图 5 所示。此外, FPP 处理时间越长, 试样表面越能够形成均匀的纳米层状结构, 使得渗氮层厚度越均匀化。

2.2.4 超声喷丸对氮化行为的影响

超声喷丸 (USSP) 是通过设备容器超声振荡将弹

丸以不同的速度朝各个方向冲击工件金属材料表面, 短时间内工件表面被反复冲击, 产生严重的塑性变形, 从而获得具有比传统喷丸更深的纳米层和更大的残余压应力层的形变强化方法^[13,46]。

USSP 处理能够显著提高材料的渗氮速率, 增加渗氮层厚度, 降低渗氮温度, 提高硬度。Maire^[47]等人研究发现, USSP 处理后渗氮, 试样表层的奥氏体渗氮层厚度增加 8 倍, 维氏硬度由 8500 MPa 增加至 12 000 MPa。USSP 处理能够提高氮原子在基材中的反应传递系数和扩散系数, 降低氮化物生成所需的氮势门槛值, 从而增加渗层厚度。然而, 当渗氮温度高于 560 °C 时, 随着渗氮时间的增长, USSP 处理对氮化的促进作用会逐步降低, 这归因于高温环境导致表层纳米化晶粒长大^[48]。

此外, 对 USSP 处理试样进行渗氮研究发现^[49], USSP 处理后试样氮化层的生长规律及渗氮过程发生了明显地改变。USSP 处理试样氮化层的生长符合抛物线规律, 渗氮过程仅由扩散控制; 而未处理试样氮化层的生长则表现为第 1 阶段直线规律和第 2 阶段抛物线规律, 渗氮过程由界面反应和扩散共同控制, 如图 6 所示。

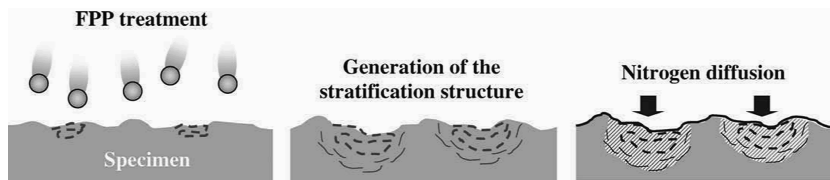


图 5 FPP 处理对试样表面显微结构和随后氮原子扩散过程影响的示意图

Fig.5 Schematic illustration of the effect of FPP treatment on the surface microstructure and subsequent nitrogen diffusion process^[45]

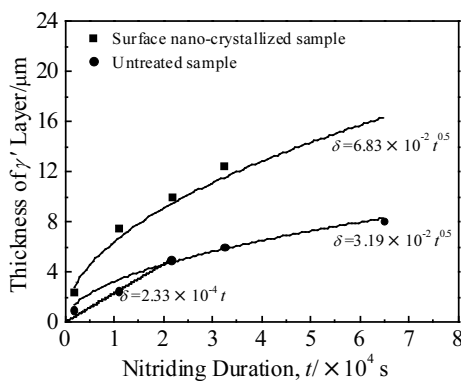


图 6 560 °C 渗氮时间与渗氮层厚度函数图

Fig.6 Thickness as function of nitridation duration at 560 °C^[49]

2.2.5 超音速微粒轰击对氮化行为的影响

超音速微粒轰击 (SFPB) 是以气-固双相流为基本原理, 利用超音速 (340~1200 m/s) 气流为载体, 携带大量的固体微粒以极高的动能连续轰击工件表面, 使工件表面发生强烈塑性变形, 形成纳米组织, 从而赋予工件特殊的性能, 并可促进渗氮、渗碳过程, 改善渗层质量, 提高工件耐磨和抗疲劳性能等^[50,51]。

葛利玲^[52]等人采用 SFPB 轰击 0Cr18Ni9 不锈钢后进行低温气体渗氮处理, 研究发现, 在 450 °C 渗氮处理后, SFPB 处理试样表面未出现晶粒粗化现象, 仍保持纳米晶组织, 表现出良好的稳定性。与未处理试样相比, SFPB 处理试样渗氮速度快, 形成了厚度更大、硬度更高的渗氮层 (如图 7 所示), 这与表面晶粒细化、

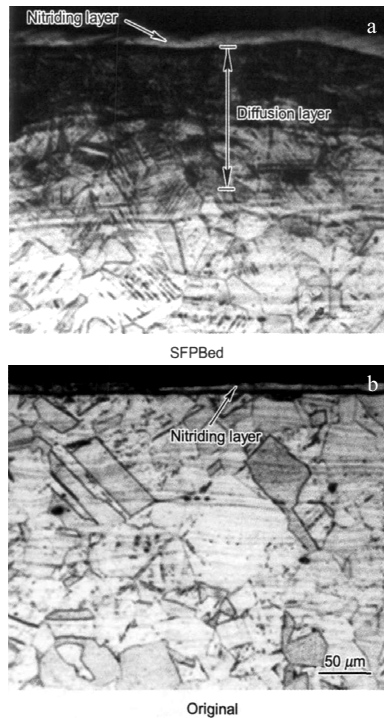


图7 SFPB处理与未处理0Cr18Ni9不锈钢450 °C
渗氮层截面组织形貌

Fig.7 Cross-sectional SEM images of nitriding layer of 0Cr18Ni9 stainless steel at 450 °C with (a) and without (b) SFPB treatment^[52]

形变马氏体的形成有直接关系。Ge^[53]等人研究了SFPB对Ti6Al4V钛合金气体渗氮的影响,结果表明,未处理试样需要温度高于780 °C才能形成氮化层,而SFPB处理试样在650 °C渗氮即可形成厚度为10 μm的渗氮层,表面硬度显著提高,原因归于SFPB处理诱发表层组织细化和位错密度增大,提高了钛合金表面化学活性,促进了氮原子的扩散和氮化物的形成。

采用SFPB轰击钢材后渗氮研究发现^[54],SFPB处理试样表面形成约10 nm的细晶组织,低温渗氮后能够形成致密的氮化物层,且渗氮层厚度和扩散层厚度成倍增加,这与SFPB处理层中大量界面的存在提高了氮原子的扩散速度,晶界和晶内缺陷处存在的高能量为氮化物的形核和长大提供了额外的驱动力有关。葛利玲^[55]等人研究发现,SFPB处理20Cr钢在450 °C渗氮6 h后,化合物层厚度比未处理试样提高5~7倍,扩散层厚度提高4倍,表层维氏硬度提高了2400 MPa。

综上所述,喷丸处理能够细化金属材料表面组织、增加位错等缺陷密度、导致相转变、增大表面活性及氮化反应面积等,因而可有效改善氮化的动力学和热力学,提高氮原子的扩散速度,降低渗氮温度和缩短

氮化时间,增加氮化物形核和长大速率,形成更厚的渗氮层,进而获得更加优异的表面性能。目前有学者认为,晶粒细化程度可能影响化合物层的生长方向,且晶粒尺寸越细小,形成的渗氮层越均匀,厚度越厚。然而,表面形变纳米化并非对所有温度下的表面渗氮过程均有益,当渗氮温度较高、渗氮处理时间较长时,形变纳米化层晶粒明显长大,此时形变纳米化处理对渗氮过程的促进效果显著降低。

喷丸处理工艺不同,形变纳米化改性层的表面特征与组织结构不同,因而对后续氮化行为的影响也有所不同。超声喷丸、高能喷丸或强喷丸处理能够获得层深大的纳米化层,同时引入较深的残余压应力场,对表层的活化作用也显著,故当保持较低的表面粗糙度和低损伤的前提下与后续氮化复合能够形成耐磨性能好,抗疲劳性能优的改性层。然而,过高强度的喷丸处理会造成金属材料表面粗糙度显著增大,甚至导致表面开裂损伤,此时不仅对渗氮无明显有益影响,而且会导致表层疲劳性能的劣化,故需要十分重视^[56]。有效的解决方法之一是喷丸处理后进行抛光处理,也可以考虑进行低强度二次喷丸处理或者采用微粒喷丸进行整平处理,这样会增加工艺环节,并且对于强度低的金属材料后处理会去除部分形变纳米化层。采用超音速微粒喷丸可以形成粗糙度较低的形变纳米化改性层,且省去了抛光后处理工序,因而优势较为突出。另外,常规弹丸喷丸由于存在喷丸死角、喷丸强度不足等缺陷,因而对于复杂几何形状的工件的应用受到限制。超声喷丸则能够对形状较为复杂的内腔结构进行均匀化处理,故该方面有突出的优点,但需要采取合适的方法避免表面粗糙度的显著增大。超音速微粒轰击预处理可用于大尺度工件的预处理,但存在噪声大、粉尘污染等缺点。因此,研究开发高效、低耗、环保、适用于复杂构件的喷丸预处理技术,是喷丸形变纳米化与氮化复合技术研究中一个亟待解决的重要问题。

2.3 其他表面形变纳米化对氮化行为的影响

近几年来,将大功率超声技术与滚压、冷锻及挤压等传统表面形变强化技术相结合,实现了优势互补,应用于表面形变纳米化处理,取得了良好的效果,并获得了优异的表面结构^[57]。这种独特的表面必然会对工件的氮化行为及性能产生良好的影响,故已引起国内外学者的关注。

采用超声冷锻处理(UCFT)金属材料后,能够形成纳米晶及大的塑性变形层,再经离子渗氮试样表面的氮化物增多,尺寸降低大约50%,渗氮层厚度增加1倍以上,维氏硬度提高3000 MPa以上^[58,59]。UCFT处理工艺因强塑性变形,从而在金属材料表面形成大

量的晶界缺陷和位错, 不仅增加了离子渗氮的扩散通道, 而且提高了材料表面的化学活性, 降低了氮化物 (γ' -Fe₄N 和 ϵ -Fe_{2.3}N 等) 形成的活化能, 从而加速氮化物的形成, 抑制了氮化物晶粒的长大, 提高渗氮层中氮化物数目, 增加氮化层的厚度。

此外, 超声滚压 (USRP) 作为优势较为突出的一种表面处理方法正在逐渐引起人们的关注。超声滚压处理不仅能够形成纳米晶, 而且可降低试样的表面粗糙度, 这对于渗氮行为及渗氮后试样的耐腐蚀性能、摩擦学性能及疲劳性能具有重要的意义^[60,61]。Wu^[62,63]等人采用 USRP 预处理 S45C 钢后, 在 500 °C 分别渗氮处理 8 和 48 h。研究发现, 复合处理试样表层呈 3 个区域: 化合物层、氮化细晶区和氮化粗晶区; 随着滚压次数或渗氮时间的增加, 渗氮化合物层越厚, 且化合物层相组成均未发生变化, 但晶粒尺寸的大小会影响渗氮化合物层的生长方向和均匀性, 这与晶粒细化为氮原子扩散提供更多的扩散通道和反应面积有关。另外, 8 h 渗氮试样的疲劳极限提高 125 MPa, 而 48 h 渗氮试样的疲劳极限降低, 这与渗氮后试样化合物层缺陷有关。

上述分析可以看出, 多种表面形变纳米化处理技术均能够有效促进金属材料表面的渗氮过程, 使渗氮温度降低, 渗氮层厚度增加, 氮化物结晶尺寸减小, 氮化物含量增大, 复合改性层性能得到改善。表面形变纳米化与渗氮后处理复合改性层由氮化物层、伴随塑性变形的扩散层和未变形的扩散区构成。表面形变纳米化促进氮化过程的机理主要包括: (1) 形变处理试样表面发生剧烈塑性变形导致晶粒细化至纳米级, 增加了晶界体积分数和位错等缺陷密度, 为氮原子的扩散提供了更多的通道, 这种活性通道在较高的温度下仍保持良好的稳定性; (2) 形变纳米化层内高密度晶界的存在提高了氮化物的形核率; (3) 剧烈塑性形变处理使表面化学活性提高, 进而促进了渗氮过程中化学反应的进行; (4) 表面剧烈形变引发表层相变, 促进了氮原子的扩散。

然而, 要达到表面形变纳米化促进氮化作用的最佳发挥, 需要关注以下几个问题: (1) 表面粗糙度不易过大, 否则会抑制氮化过程进行, 并造成表面完整性劣化, 进而影响表层性能; (2) 表面形变纳米化预处理工艺和渗氮工艺需要达到最佳匹配; (3) 根据表层服役性能的需求合理设计表面复合改性层结构, 并选择恰当的形变纳米化技术方法和渗氮工艺有机结合。目前, 表面形变纳米化处理有很多, 但研究人员往往忽视了处理试样的表面完整性。超声滚压作为能改善表面状态的方法具有明显的优势, 其与渗氮

工艺有机结合后, 优势也会更加突显, 因而值得开展深入系统的研究工作。

3 结 语

现有研究表明, 表面形变纳米化作为渗氮预处理工艺, 将纳米表层改性技术与渗氮工艺技术有机结合, 为改善工程材料及其装备的服役性能提供了良好的技术途径, 不仅能够获得更为优异的强化层性能, 而且可以提高渗氮效率、降低渗氮温度和能耗, 因而展示出良好的应用前景。为了实现表面形变纳米化预处理与渗氮工艺技术的有机结合, 以获得更好的复合改性层性能, 该领域的研究工作需关注以下关键问题:

1) 表面形变预处理工艺参数、梯度纳米化组织及分布特征、应力状态、表面形态对渗氮工艺的影响需进一步系统研究, 以确定主要控制因素及规律。

2) 表面形变纳米化促进氮化行为的热力学和动力学需进行深入研究, 结合理论建模和计算机模拟, 深入揭示形变纳米化促进渗氮过程的内在机理, 并用于指导形变纳米化与其他表面处理方法有机复合。

3) 形变纳米化预处理与氮化工艺复合改性研究中需要高度关注表面改性层的完整性及其对服役性能的影响。

4) 为了使形变纳米化预处理与氮化工艺复合改性技术能够得到广泛的工程应用, 需要依据工程应用背景开发高效、实施性强、性价比高、环保型好的形变纳米化预处理技术, 并与优势突出的氮化技术有机结合。

5) 加强形变纳米化预处理与氮化工艺复合改性技术的工程化研究, 使该技术在提升工业制造水平和工程装备服役性能方面发挥更大作用。

参考文献 References

- [1] Moon H Y, Shin K J. *Cement and Concrete Research*[J], 2006, 36(3): 521
- [2] Liu Gang(刘刚), Mo Chenggang(莫成刚), Wu Baolin(武保林) et al. *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2011, 23(8): 1
- [3] Liu Gang(刘刚), Yong Xingping(雍兴平), Lu Ke(卢柯). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2001(3): 1
- [4] Wang B, Fu W T, Dong F et al. *Materials & Design*[J], 2015, 85: 91
- [5] Sokolowska A, Rudnicki J, Beer P et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2001, 142-144: 1040
- [6] Basu A, Majumdar J D, Alphonsa J et al. *Materials Letters*[J], 2008, 62(17-18): 3117
- [7] Zhao Y H, Yu B H, Dong L M et al. *Surface and Coatings*

- Technology*[J], 2012, 210: 90
- [8] Chen Ming(陈明), Zhou Xiying(周细应), Shao Jiajia(邵佳佳) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2013, 42(22): 23
- [9] Tong W P, Tao N R, Wang Z B *et al. Science*[J], 2003, 299(5607): 686
- [10] Hu Guoxiong(胡国雄), Sheng Gunagmin(盛光敏), Han Jing(韩靖). *Materials Review*(材料导报)[J], 2007, 21(4): 117
- [11] Liang Y L, Wang Z B, Zhang J *et al. Applied Surface Science* [J], 2016, 385: 341
- [12] Lin X P, Dong Y, Wang Z P *et al. Chinese Journal of Mechanical Engineering*[J], 2011, 24(5): 911
- [13] Singh V, Pandey V, Kumar S *et al. Transactions of the Indian Institute of Metals*[J], 2016, 69(2): 295
- [14] Liu Y, Wang L J, Wang D P. *Advanced Materials Research*[J], 2011, 189-193: 2112
- [15] Trško L, Bokůvka O, Nový F *et al. Materials & Design*[J], 2014, 57: 103
- [16] Yutanorm W, Juijerm P. *Kovové Materiály-Metallic Materials* [J], 2016, 54(4): 227
- [17] Li Dong(李东), Pei Guangyu(裴广玉). *Material Review*(材料导报)[J], 2013, 27(S2): 5
- [18] Azadmanjiri J, Berndt C C, Kapoor A *et al. Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*[J], 2015, 40(3): 164
- [19] Bahl S, Suwas S, Ungar T *et al. Acta Materialia*[J], 2017, 122: 138
- [20] Ba Dema(巴德玛), Ma Shining(马世宁). *Material Review*(材料导报)[J], 2006, 20(11): 92
- [21] Li D, Chen H N, Xu H. *Applied Surface Science*[J], 2009, 255(6): 3811
- [22] Huang L, Lu J, Troyon M. *Surface & Coatings Technology*[J], 2006, 201(1-2): 208
- [23] Sun J, Tong W P, Zhang H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2016, 286: 279
- [24] Tong W P, Liu C Z, Wang W *et al. Scripta Materialia*[J], 2007, 57(6): 533
- [25] Sun J, Tong W P, Zhang H *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 213: 247
- [26] Tong W P, Han Z, Wang L M *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(20): 4957
- [27] Sun J, Tong W P, Zuo L *et al. Materials & Design*[J], 2013, 47: 408
- [28] Chemkhi M, Reirant D, Roos A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 221: 191
- [29] Wang Xiao(王杲), Fu Tianlin(付天琳), Zhang Ling(张玲) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(S1): 182
- [30] Balusamy T, Narayanan T S N S, Ravichandran K *et al. Materials Characterization*[J], 2013, 85: 38
- [31] Lin Y M, Lu J, Wang L P *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(20): 5599
- [32] Zhang H W, Wang L, Hei Z K *et al. Zeitschrift Fur Metallkunde*[J], 2003, 94(10): 1143
- [33] Li Yang(李杨), Xu Jiujuun(徐久军), Wang Liang(王亮). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2010, 23(3): 60
- [34] Bagherifard S, Pariente I F, Ghelichi R *et al. Procedia Engineering*[J], 2010, 2(1): 1683
- [35] Hashemi B, Yazdi M R, Azar V. *Materials & Design*[J], 2011, 32(6): 3287
- [36] Shen L, Wang L, Wang Y Z *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2010, 204(20): 3222
- [37] Mochtar M A, Aldila R. *Advanced Materials Research*[J], 2013, 789: 313
- [38] Manfridini A P A, Godoy C, Wilson J C A B *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2014, 260: 168
- [39] Dai K, Shaw L. *International Journal of Fatigue*[J], 2008, 30(8): 1398
- [40] Jayalakshmi M, Huilgol P, Bhat B R *et al. Materials & Design*[J], 2016, 108: 448
- [41] Hassani-Gangaraj S M, Moridi A, Guagliano M *et al. Materials & Design*[J], 2014, 55: 492
- [42] Ranaware P G, Rathod M J. *Surface and Coatings Technology* [J], 2016, 302: 265
- [43] Zhang Jiwang(张继旺), Lu Liantao(鲁连涛), Zhang Weihua(张卫华). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(11): 1378
- [44] Kikuchi S, Komotori J. *Materials Transactions*[J], 2015, 56(4): 556
- [45] Kikuchi S, Nakahara Y, Komotori J. *International Journal of Fatigue*[J], 2010, 32(2): 403
- [46] Chattopadhyay K, Pandey V, Srinivas N C S *et al. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*[J], 2014, 63: 012 017
- [47] Maire L, Faure L, Philippon S *et al. Procedia Engineering*[J], 2015, 114: 621
- [48] Bei Duohui(卑多慧), Lv Jian(吕坚), Gu Jianfeng(顾剑锋) *et al. Transactions of Metal Heat Treatment*(金属热处理学报) [J], 2002, 23(1): 19
- [49] Gu J F, Bei D H, Pan J S *et al. Materials Letter*[J], 2002,

- 55(5): 340
- [50] Wang Xiaoming(王晓明), Ma Shining(马世宁), Li Changqing(李长青) *et al. Journal of Academy of Armored Force Engineering*(装甲兵工程学院学报)[J], 2008, 22(3): 74
- [51] Xiong Tianying(熊天英), Liu Zhiwen(刘志文), Li Zhichao(李智超) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2003, 17(3): 69
- [52] Ge Liling(葛利玲), Lu Zhengxin(卢正欣), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2009, 45(5): 566
- [53] Ge L L, Tian N, Lu Z X *et al. Applied Surface Science*[J], 2013, 286: 412
- [54] Ge Liling(葛利玲), Lu Caihong(路彩虹), Jing Xiaotian(井晓天) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2008, 29(5): 155
- [55] Ge Liling(葛利玲), Tian Na(田娜), Lu Zhengxin(卢正欣) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(9): 177
- [56] Zhang Xiaohua(张晓化), Liu Daoxin(刘道新), Gao Guangrui(高广睿). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1985
- [57] Zhu Youli(朱有利), Wang Yanli(王燕礼), Bian Feilong(边飞龙) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2014, 50(20): 35
- [58] She D S, Yue W, Fu Z Q *et al. Materials & Design*[J], 2013, 49: 392
- [59] She Dingshun(余丁顺), Yue Wen(岳文), Fu Zhiqiang(付志强) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2013, 34(7): 129
- [60] Tian Bin(田斌), Yue Wen(岳文). *China Surface Engineering*(中国表面工程)[J], 2016, 19(1): 103
- [61] Wang B Y, Zhou S N, Wang J J *et al. Journal of Nanoscience and Nanotechnology*[J], 2014, 14(10): 8079
- [62] Wu B, Wang P P, Pyoun Y S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 216: 191
- [63] Wu B, Wang P P, Pyoun Y S *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2012, 213: 271

Research Progress in Effect of Surface Deformation Nano-crystalline on Nitriding Behavior of Metallic Materials

Liu Dan, Liu Daoxin, Zhang Xiaohua, Liu Chengsong, Zhao Weidong, Xu Xingchen

(Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: A gradient nano-submicro-structure was obtained in metal surface via surface deformation nano-crystalline technology, which can provide severe plastic deformation on metal surface by external force. This unique gradient structure can not only be used to promote nitriding process of metallic materials, but also significantly be beneficial to form excellent nitriding layer, which can improve the comprehensive properties and service life. Therefore, it shows good application prospect in many fields. Recently, more and more investigations were focused on improving nitriding via surface deformation nano-crystalline pre-treatment, due to the academic and industrial application value. In the present article, the effect of surface deformation nano-crystalline on nitriding behavior is summarized in detail. Finally, the problems existed on the enhancement of nitriding are pointed out and it is also predicted what should be made in the future.

Key words: surface deformation nano-crystalline; nitriding behavior; plastic deformation

Corresponding author: Liu Daoxin, Ph. D., Professor, School of Aeronautical, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, E-mail: liudaox@nwpu.edu.cn