

超声冲击纳米化的研究现状与进展

曹小建^{1,2}, 吴昌将¹, 顾镇媛¹, 陈强³, 福岛良博³, 刘永杰², 王清远²

(1.南通大学 交通与土木工程学院, 江苏 南通 226019; 2.四川大学 建筑与环境学院, 成都 610065; 3.九州大学 大学院工学府, 日本 福岡 819-0395)

摘要: 首先介绍了超声冲击金属表面致纳米化的原理、强塑性变形诱导形成纳米晶的机理及纳米晶尺寸和晶粒取向的分析手段, 然后结合表面静压力、振幅、单位面积冲击次数等参数变化, 总结了超声冲击对金属硬度、粗糙度、残余应力及疲劳性能的影响。超声冲击后, 材料表面硬度会大幅提升, 表面形貌规则且平整度得到改善。超声冲击诱导产生的纳米晶和残余压应力对提高材料疲劳强度有积极作用。统计认为, 超声冲击表面强化对弯曲疲劳试件疲劳性能的提升更大, 且试件 10^7 周次以上的疲劳极限在 $(0.50\sim 0.65)\sigma_b$ 内。对于处理后产生相变的材料, 硬度和强度更高的相甚至能将表层硬度和疲劳极限提高到 2 倍。最后, 综合阐述了超声冲击表面强化与等离子氮化、TiN 生物覆膜、常规喷丸及激光喷丸等复合处理方式对材料性能的影响, 并提出了基于超声冲击纳米化进行混合表面处理需注意的事项: 工艺参数和处理顺序要恰当; 考虑环境腐蚀时, 要对纳米表面进行二次保护, 从而提高材料的综合性能; 纯机械方式复合处理要根据技术特点来筛选。

关键词: 超声冲击; 纳米化; 腐蚀; 植入物; 疲劳; 复合表面处理

中图分类号: TG663 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0113-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.015

Research Status and Progress on Ultrasonic Impact Nanocrystallization

CAO Xiao-jian^{1,2}, WU Chang-jiang¹, GU Zhen-yuan¹, CHEN Qiang³,
Fukushima Yoshihiro³, LIU Yong-jie², WANG Qing-yuan²

(1.School of Transportation & Civil Engineering, Nantong University, Nantong 226019, China;

2.School of Architecture & Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

3.Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395, Japan)

ABSTRACT: The principle of ultrasonic impact nanocrystallization (UIN), the generation mechanism of nano-crystal induced by severe plastic deformation, and the methods to analyze size & grain orientation of nano-crystal were introduced firstly. Secondly, the influences of ultrasonic impacts on the hardness, roughness, residual stress and the fatigue properties were summarized according to the variation of static load, amplitude, impact numbers per unit area and other parameters. After the

收稿日期: 2019-03-23; 修订日期: 2019-06-23

Received: 2019-03-23; Revised: 2019-06-23

基金项目: 国家自然科学基金 (11802145 & 51808298); 江苏省政府留学奖学金 (JS-2018-197); 四川省科技支撑项目 (2016HH0037); 江苏省自然科学基金 (BK20180954)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (11802145 & 51808298), Jiangsu Government Scholarship for Overseas Studies (JS-2018-197), Sichuan Science & technology Program (2016HH0037), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180954)

作者简介: 曹小建 (1983—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为生物材料、表面工程。

Biography: CAO Xiao-jian (1983—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: biomaterials, surface engineering.

通讯作者: 王清远 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面改性及疲劳断裂。邮箱: wangqy@scu.edu.cn

Corresponding author: WANG Qing-yuan (1965—), Male, Doctor, Professor, Research focus: surface modification, fatigue & fracture. E-mail: wangqy@scu.edu.cn

ultrasonic impacts, the surface hardness increased substantially, the surface topography was inerratic and the flatness was better. Normally, nano-crystal and residual stress generated by ultrasonic impact had a positive role on improvement of material fatigue strength. According to statistical data, after surface strengthening by ultrasonic impact, the fatigue performance of bending fatigue specimens was improved even more and the fatigue limit of treated specimens for more than 10^7 cycles was within $(0.50\sim 0.65)\sigma_b$. For materials with phase change after treatment, surface hardness and the fatigue limit could be improved to be twice of the original due to the phase with higher hardness and intensity. Finally, the effects of the hybrid surface treatments on the properties of materials were comprehensively expounded, such as UIN+plasma nitriding, UIN+TiN film coating, and UIN+short peening or laser peening. Three suggestions about ultrasonic impact based hybrid treatment are put forward: 1) Processing parameters and sequence should be appropriate; 2) To improve the overall performance of materials in corrosion environment, secondary protection should be given on the nano-grained surface; 3) Double reinforcement by pure mechanical methods should be chosen according to characteristics.

KEY WORDS: ultrasonic impact; nanocrystallization; corrosion; implant; fatigue; hybrid surface treatment

金属材料表面获得纳米晶的主要方法有涂层、镀膜、表面自纳米化等。涂层或沉积层具有较好的可控性,获得的纳米层晶粒分布均匀且尺寸统一,但其与基底材料存在明显异质界面,易造成应力和变形不连续。表面自纳米化经中科院金属所卢柯院士提出后^[1],成为近二十多年材料科学研究的热点之一。金属材料表面自纳米化技术主要依赖外加高能量,通过机械冲击、压研、摩擦、激光照射等方式,将金属粗晶组织逐步细化至纳米量级,由表面至一定深度产生晶粒尺寸梯度变化的渐变层。表面自纳米化技术包括常规喷丸^[2]、激光喷丸^[3]、表面机械研磨^[4]、超声辊压^[5]、超声喷丸^[6]、超声表面冷锻^[7]和超声冲击^[8]等。喷丸及表面机械研磨均可处理复杂表面,但球丸方向的随机性会造成工件表面冲击点不均匀,易导致表面畸变和粗糙度提升。激光喷丸对材料的疲劳强度几乎没有影响,需要二次修饰^[9],但该技术能耗较大。压研法被证实是较好的制备单晶材料的方法之一,处理后一般得到薄片构件^[10]。超声辊压、超声喷丸、超声冷锻和超声冲击是原理统一的方法,通过超硬冲击头对金属表面进行均匀超声冲击,其特点是易于处理杆轴且处理后表面形貌规律,因而近些年被广泛研究。为了既获得纳米晶和残余压应力,又维持较好的平整度和耐腐蚀耐磨性,探寻不同材料的合适工艺参数,是超声冲击致纳米化技术面临的主要问题,也推动了复合表面处理方向的研究。

1 超声纳米表面改性技术

研究者起初借助超声冲击来提高材料焊接后的疲劳性能和耐海水腐蚀性能^[11-12],并没有意识到会引入纳米晶。超声冲击致金属表面纳米化技术早年曾有过知识产权纠纷, Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM)^[13]后来成为超声纳米表面改性的代表性方法。本文也基于 UNSM 技术调研超声冲击纳米化的研究现状与进展,其设备简图及设备照

片可参考文献[14]。天津大学及个别企业进行了自主创新^[15],伊朗卡尚大学和美国阿克伦大学也分别拥有了类似的技术^[16-17],但都部分受限于 UNSM 相关专利。UNSM 技术通过压电陶瓷换能器产生纵向振动,频率 $f=20\text{ kHz}$,从而对金属表面每单位平方毫米施加数万次的正弦波冲击动荷载。另外通过空压机施加静荷载,试件表面所受总荷载为动荷载与静荷载之和。球形冲击头采用碳钨化合物(硬度接近金刚石),冲击时产生的热量通过高压空气冷却,并辅助煤油润滑。杆轴试件随车床转动,转速为 $S(\text{r/min})$,冲击头行进速度为 $V(\text{mm/r})$,则可通过公式(1)计算试件表面单位面积受冲击的次数 N 。

$$N = \frac{60 \cdot f}{V \cdot S} \quad (1)$$

2 超声纳米表面改性技术对材料性能的影响

2.1 超声冲击处理后的强塑性变形层

金属自纳米化概念被提出后,卢柯院士课题组对工程材料经机械方式诱导自纳米化机理进行了大量研究,得到学界赞许。研究认为,基体材料晶粒碎化后形成纳米晶主要是位错运动、机械孪生或两者共同作用的结果,影响因素包括材料的层错能、晶体结构、晶粒取向及微观相组分等^[18-19]。对于 48 组滑移系的体心立方结构(bcc)材料和 12 组滑移系的面心立方结构(fcc)材料,层错能高的材料一般是位错运动引起塑性变形,层错能低材料则主要是孪晶方式,处于中间水平的材料,两种方式均可能作用。密排六方结构(hcp)由于对称性低且滑移面少,强塑性变形过程中位错运动会同时伴随机械孪生。卢柯等将自纳米化后的材料由表及里分为了纳米层、晶粒细化层、粗晶变形层和基体^[18],其中纳米层厚度在几十微米内(基本与显微镜下强塑性变形层一致),晶粒细

化层深度可达 200 μm 。当参数一定时，冲击应力场能影响的深度基本就限定了，塑性变形和纳米层厚度不会向基体无限延伸。数值模拟方面，Khan 等^[20]研究了单参数冲击应力场下的变形，Wu 等^[21]结合群论分析了多参数耦合冲击应力场下材料的变形，Hu 等^[22]利用三维动态有限元分析了超声冲击下残余应力场。他们的研究对于超声冲击工艺参数的制定具有很好的指导意义，在跨尺度研究方面还有拓展空间。图 1 展示了扫描电子显微镜和光学显微镜下超声冲击处理后两种材料表层的微观形貌。由于超声冲击引起的强塑性变形，通过非金属化合物或第二相可见明显的流变趋势，Ti6Al4V 表层固溶后的层片状 β 相和 S45C 表层珠光体已经破碎，呈零星点状分布。

研究者们通过透射电子显微镜（TEM）、EBSD 极图技术、XRD 特征峰半高宽理论（Debye-Scherrer 公式），分析了超声冲击处理后的强塑性变形层。结

果表明，材料表面超声冲击后获得了尺寸低于 100 nm 且取向随机的纳米晶，纳米晶层的特征峰变宽且强度增大^[23-24]，纳米层晶粒点阵表现为同心圆^[25]。图 2 中 2.5 维极图 ODF 分析铝合金 A6061 的 $\{311\}$ 面显示，超声冲击纳米化处理 A6061 后，表层为无织构结构^[26]。Zhang 等^[27]对不锈钢超声处理后也有同样结论。部分材料会发生相变，形成更稳定的相，如奥氏体不锈钢经超声冲击处理后常出现马氏体相变^[25]。马氏体的产生对于提高钢材硬度和强度极为重要，结合纳米晶和渐变层可同时提高材料强度和韧性。上述三种方法均可辅助分析强塑性变形层的细晶尺寸和晶粒取向。利用 XRD 测得超声冲击纳米化处理后的表面纳米层衍射峰，对小于 100 nm 的晶粒，一般认为应力引起的宽化远小于晶粒尺度引起的宽化，扣除仪器宽化后推算出的尺寸较准确。Amanov 等^[28]对 AISI304 钢 $\gamma(111)$ 半带宽计算结果表明，UNSM 处理后表层晶粒已达到 66 nm。

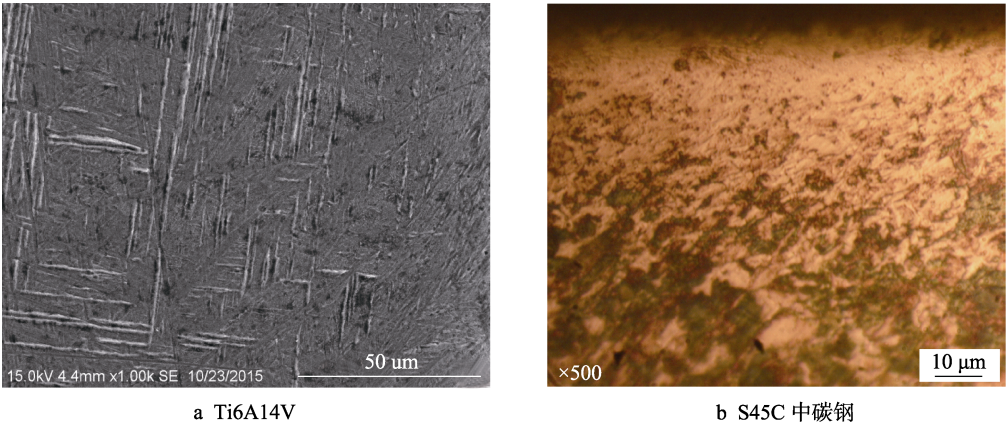


图 1 超声冲击处理后的表层观察
Fig.1 Observation of surface layers after ultrasonic impact treatment: (b) S45C medium carbon steel

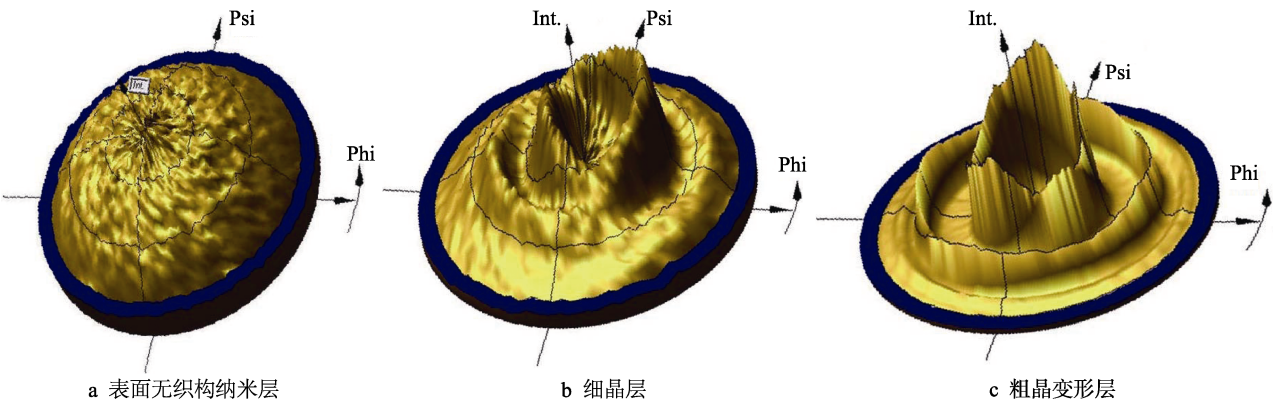


图 2 UNSM 处理后表层 2.5 维极图
Fig.2 2.5D pole figure of A6061 after UNSM: (a) untextured surface, (b) refined structured layer, (c) deformed coarse-grained layer

2.2 超声冲击纳米化对材料性能的影响

经过十多年的研究，超声冲击纳米化被证实可以提高材料的表层硬度、表面残余压应力、耐磨性等。

表 1 中列出了部分材料在 UNSM 定参数处理后的表面特征因数。影响超声冲击处理效果的工艺参数主要有静荷载^[25]、单位面积冲击次数^[29]、振幅^[30]等。由公式（1）可见，步进、试件转速、超声发生器频率

决定了冲击次数,操作时配合适当的静荷载、超声振幅及冲击头,可以对材料表面拓扑形貌进行调控。表1显示,材料处理参数虽不同,但超声冲击普遍提高了材料的表层硬度和残余压应力。由于材料本身硬度的差异,冲击处理后粗糙度增大或减小的规律并不统一。平均粗糙度一栏括号里面的 up 和 down 表示粗糙度增加还是减小,横线表示未提及。硬度较低的材料在超声冲击处理后,表面平整度一般会大幅改善,引人注目的是 3D 打印材料的粗糙度会明显减小。根据 Hall-Petch 理论,超声冲击后,材料硬度随晶粒尺寸的增大逐渐降低;表层硬度的提升幅度因材料而异,304 不锈钢由于相变甚至能达到基体硬度约 2 倍以上。残余压应力的规律与其他表面强化技术一致,由表及里逐渐减小,并在粗晶变形层与基体交汇处附近转变为拉应力;较大的静荷载、较多的单位面积冲击次数,可以获得更大的表面残余压应力。另外,Amanov 等^[31]与 Qin 等^[32]均认为摩擦和磨损性能的提升主要归功于硬度的增加、粗糙度和表面孔隙的降

低、残余压应力的提高以及波浪状的表面形貌。Lee 等^[33]发现在超声冲击头(碳钨化合物)中加入钴元素,可降低球头 21% 的摩擦系数,并大幅提高球头的摩擦性能,同时可减小超声冲击对材料表面的损伤。Shin 等^[34]对低碳钢板材两侧超声冲击处理后的拉伸性能进行了研究,结果显示,表面形成纳米晶后,屈服强度提升约 1/3,延伸率下降幅度小于 4%,说明强度提升时不会明显降低韧性。金属材料通常面临强度提升的同时塑性和韧性降低的问题,主要是由于单一作用下塑性变形不均匀所致。Ma 等^[35]提出通过冷轧和低温短时退火能在一定程度上改善此问题,这种处理方式可以给喷丸类表面纳米化工艺提供新思路。

对于工程材料,服役过程中常常由表面萌生裂纹进而引起疲劳断裂。研究表明,粗大晶粒可以有效延缓裂纹扩展,纳米细晶可以有效抑制裂纹萌生。自纳米化技术可在材料表面形成纳米晶,并获得尺寸梯度分布的功能结构,还可产生外加的表层残余压应力,是提高工程材料寿命的有效方法。表2中列出了部分

表 1 超声冲击对材料表面性能的影响
Tab.1 Influence of ultrasonic impact on the surface properties of materials

Material	Static load/N	Amplitude/ μm	Strikes per mm^2/times	Hardness improvement/%	Residual stress/MPa	Average roughness/ μm
ATI 718plus alloy ^[36]	20	8	40 000	34.6	-1209	0.21(up)
Inconel 718 alloy ^[31]	15	60	106 000	19.3	-1860	—
SKD61 ^[37]	80	—	10 000	62.5	-800	0.19(down)
SCM435 ^[38]	100	—	—	14.3	-686	2.90(down)
S45C ^[29]	30	30	68 000	85.5	-367	1.00(down)
SUS304 ^[25]	130	30	80 000	116.0	-43	1.05(up)
A6061-T6 ^[39]	30	20	—	37.7	-175	0.17(down)
Ti6Al4V ^[40]	25	30	36 000	16.2	520	0.58(up)
3D printed AISI H13 ^[41]	70	30	8500	8.3	—	0.454(down)
3D printed Ti6Al4V ^[42]	30	24	1200	13.4	x direction-1100 y direction-640	x direction 6.50(down) y direction 6.00(down)
Vit 1b Zr-based bulk metallic glass ^[43]	30	24	80 000	22.2	-1100	—

表 2 超声冲击对材料疲劳性能的影响
Tab.2 Effect of ultrasonic impact on the fatigue strength of materials

Material	Heat treatment	Yield strength $\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	Tensile strength σ_b/MPa	Fatigue test	Fatigue limit/MPa	
					Before UNSM	After UNSM
S45C ^[29]	Annealed	490	690	RB	300	400
SUS304 ^[25]	Hot rooling	205	520	RB	280	520
SCM435 ^[38]	770 °C×3 h+680 °C×10 h	836	991	RB	500	650
ATI 718plus alloy ^[36]	788 °C×8 h+704 °C×8 h	1200	—	RB	740	850
Inconel 718 alloy ^[31]	Annealed 954 °C×30 m	829	1117	RB	—	≈ 700
A6061 ^[39]	T6	276	310	RB	130	180
Ti6Al4V ^[40]	Annealed 650 °C×4 h	850	925	TC	540	610
Ti6Al4V ^[40]	980 °C×1 h+580 °C×8 h	1180	1230	TC	600	660

Notes: RB—Rotating bending fatigue; TC—Tension compression fatigue; stress ratio $r = -1$

材料经 UNSM 处理后的疲劳强度与未处理前这些材料屈服强度和拉伸强度的对照, 疲劳极限值均为大于 10^7 周次的数据。实验表明, 在长寿命疲劳领域, 超声冲击对于旋转弯曲试件可提升疲劳强度极限 30% 以上, 对轴向拉压试件可增加疲劳强度 10% 左右。拉压疲劳状态下, 截面应力均匀, 产生内部裂纹的原因主要还是夹杂、缺陷或冲击诱导产生的近表面硬化相; 旋转弯曲因为对表面状态更敏感, 表层纳米晶的引入有效改善了表面性能, 从而弯曲疲劳试验中的提升幅度更大。内部裂纹通常在 $100\sim 250\ \mu\text{m}$ 的粗晶变形层内, 残余压应力在此区域迅速减小, 塑性和韧性同时降低。大部分材料经超声冲击处理后的疲劳极限应力区间为 $(0.50\sim 0.65)\sigma_b$, 而表 2 中未作冲击处理试件的疲劳极限在 $(0.42\sim 0.54)\sigma_b$ 内。对奥氏体不锈钢, 疲劳强度极限几乎与拉伸强度相当, 说明超声冲击过程中产生了强度更高的相。

由于超声冲击纳米化基于机械处理方式, 表面重

塑过程中不可避免会产生冲击痕迹和轻微的塑性堆积。利用原子力显微镜 (AFM)、覆膜法和扫描电子显微镜 (SEM) 对超声冲击处理过的金属表面进行观察, 由图 3 可见表面冲击微坑规则排列, 且粗糙度在数百纳米内, 这样的状况也有助于通过表面调控来提高植入物材料的生物学性能^[44]。试件在旋转过程中的周向表面冲击与冲击头横向步进共同作用下, 材料表面生成了与轴向角度约 45° 的非连续微裂纹; 进刀后塑性堆积覆盖处因未受到连续冲击, 也会带来分割纹, 两个纹理交汇处常常成为表面裂纹源或引导裂纹在表面快速扩展。正是这个现象的存在, 使得超声冲击处理后, 材料的疲劳强度、耐腐蚀性能等不能获得更好的效果^[45]。截至目前, 学界已有的研究几乎覆盖了纳米晶形成机理分析、单一处理变参数对性能的影响研究、自纳米化技术之间的比较研究。超声冲击致纳米化技术能够提高金属材料的综合性能是毋庸置疑的, 但仍不够完美。

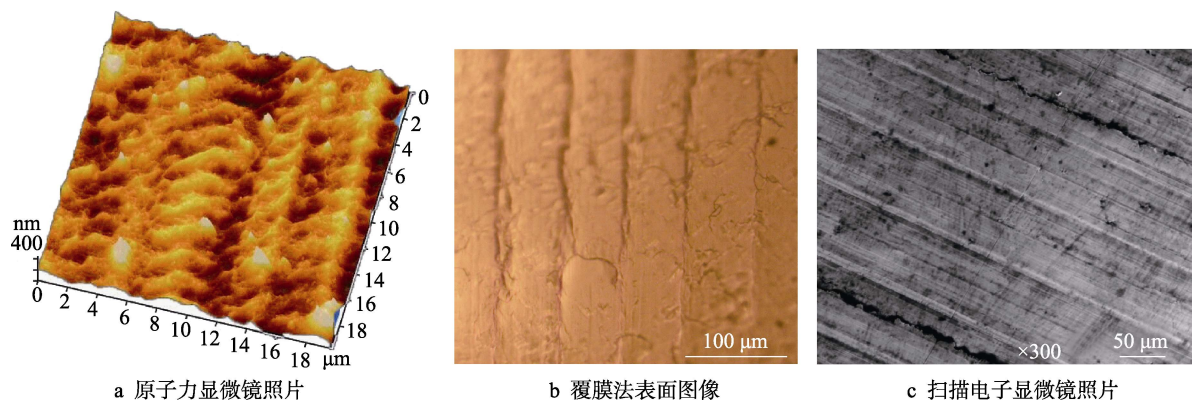


图 3 超声冲击处理后的表面观察

Fig.3 Observation of surfaces after ultrasonic impact treatment: (a) atomic force microscope image, (b) laminating method image, (c) scanning electron microscope image

3 超声冲击复合表面处理

21 世纪初, 已有研究者对复合表面纳米化处理进行了探索^[46]。纯铁和 304 不锈钢表面通过超声表面研磨获得纳米晶后, 进行常规氮气环境下的渗氮处理, 可以获得更深的氮化层, 且表层氮浓度几乎接近 Fe-N 理论值。一般认为纳米层对其他处理的影响主要来自纳米晶的高化学活性和纳米晶界的加速作用。纳米晶的存在提高了材料表面能, 可以有效提高微观粒子相互结合的动力学过程; 细晶之间的晶界以及纳米晶内由范德华力产生的空隙, 会为渗透原子提供快速通道; 机械方式进行表面纳米化处理造成的凹凸表面, 也增加了微观接触表面积。因此可以通过引入纳米晶来获得更深的渗层, 降低处理能耗。目前, 除了前述气体氮化与超声表面研磨的复合处理, 研究者们还研究了激光冲击+喷丸^[47]、喷丸+氮化^[48]、UNSM+Pt 改良的铝化物涂层^[49]、UNSM+激光照射^[50]、UNSM+

热喷涂^[51]、超声冷锻+微弧氧化^[52]、UNSM+等离子氮化^[53-54]、UNSM+喷丸^[28]、UNSM+生物覆膜^[55]等。超声冲击纳米化技术由于具有良好的表面控制性, 其参与的复合表面处理近十年内被广泛研究, 也获得了许多有价值的结论。大体上可将超声冲击参与的复合处理分为再渗透、再覆膜或二次再强化 (包括机械强化或高能冲击波强化等) 三种。

3.1 超声冲击纳米化与等离子渗氮复合处理

等离子渗氮技术具有效率高、成本低等特点, 且加工后对表面损伤小, 无需二次磨削或去钝处理, 耐磨抗蚀性能优于气体渗氮和渗碳, 因而获得了广泛应用。工厂实际生产时保温时间一般不超过 10 h, 而氮气环境下的气体渗氮时间也控制在 20 h 以内, 经验认为更长的保温时间不会使材料性能大幅提升, 但实验表明疲劳强度仍会有巨大提升^[29]。Wu 等^[53-54]研究了 UNSM 与等离子氮化的组合, 并按两种工序的先后顺序, 分别研究了 UNSM+等离子氮化、等离子氮

化+UNSM 对中碳钢性能的影响。在 S45C 表面先通过 UNSM ($34\,000\text{ 次/mm}^2$) 诱导产生纳米晶后, 等离子氮化保温 8 h 或保温 48 h 均可加深氮化层深度。UNSM 处理时, 单位面积冲击次数提高 1 倍后, 强塑性变形层从 $30\text{ }\mu\text{m}$ 增加到约 $80\text{ }\mu\text{m}$, 在此基础上的氮化层厚度再次提高。在渗氮层中氮含量会接近 8% 这一极限, 并会随渗透层迅速衰减到跟芯部母材同样的 0.4% 左右。细晶层直到粗晶变形层, 经超声冲击纳米化处理过的试样中的氮含量比未处理过的试样略高, 说明晶粒细化对离子或原子渗透有促进作用。先引入纳米层再氮化处理后, 45 钢表面硬度无论 UNSM 处理参数如何变化, 保温时间相同时, 数值几乎一致。当对 45 钢先渗氮再进行超声冲击处理时, 更大的超声冲击参数会提高表面硬度, 但数值上比相同参数先超声冲击处理再氮化的低。纳米层较厚的试件保温 8 h 可获得更高的疲劳强度, 但保温 48 h 的试件, 由于表面硬化层局部脱落, 会略微降低疲劳极限 (如图 4a)。等离子氮化保温 8 h 后对 45 钢表面进行超声冲击, 疲劳强度可提升约 11%~17%; 而超声冲击对先氮化保温 48 h 的试样疲劳强度没有提升, 说明超声冲击纳米化与渗透作用两者进行混合处理时, 需要合适的工艺参数及顺序来组合。

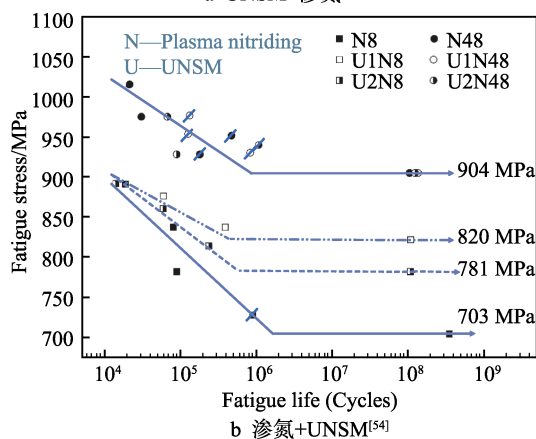
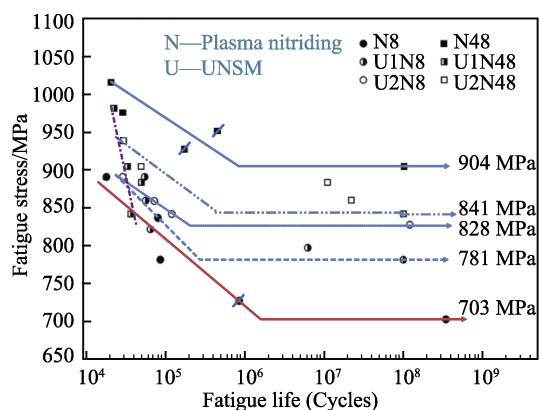
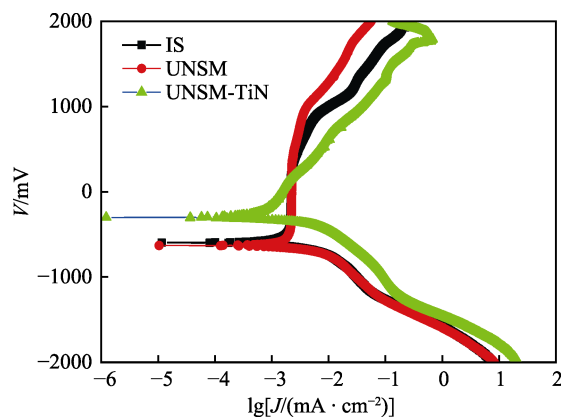


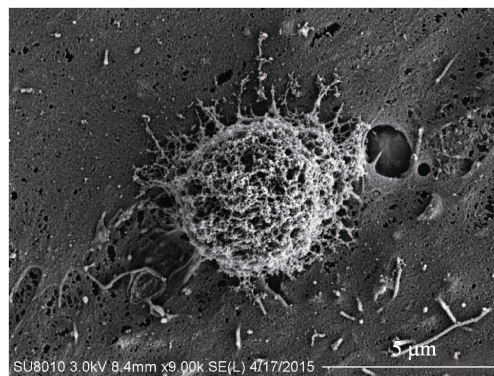
图4 超声冲击与等离子渗氮复合处理后的疲劳 S-N 曲线
Fig.4 Fatigue S-N curves of S45C with hybrid treatment of UNSM and plasma nitriding: (a) UNSM+nitriding^[53], (b) nitriding+UNSM^[54]

3.2 超声冲击纳米化与 TiN 生物覆膜复合处理

覆膜和涂层一般用来提高材料的抗腐蚀性能、摩擦性能, 如海水中的构件和体液环境下的植入物等都会采取这些工艺。超声冲击处理获得纳米晶后, 表面能和表面积的增加, 降低了 TC4 在模拟体液 (Simulated body fluid, SBF) 中的自腐蚀电位 E_{corr} 和点腐蚀电位 E_b , 使得纳米表面更易发生点腐蚀, 且自腐蚀电流 I_{corr} 也因纳米晶而提高, 说明加快了 TC4 在模拟体液中的腐蚀速度。尽管如此, 体液干扰下, 超声冲击处理依然提升了 TC4 的疲劳强度^[55]。在纳米表面覆 TiN 薄膜后, 可显著提升自腐蚀电位和点腐蚀电位并降低自腐蚀电流, 从而对纳米活性表面进行保护 (图 5)。另外, TiN 生物镀膜提高了金属植入物表面 Ca 和 P 元素的沉积, 纳米表面及再生物镀膜均可增强细胞的早期粘附, 从而促进金属植入物的体内融合来加速受体康复^[56]。超声冲击纳米化与 TiN 覆膜复合处理, 既提高了植入物强度, 又促进了生物相容性, 为金属植入物材料的临床应用提供了新思路, 也可启迪其他腐蚀环境与应力耦合下的材料处理。



a TCA在模拟体液中的腐蚀极化曲线



b 纤维软骨细胞在UNSM+TiN处理表面1 h后的粘附

图5 超声冲击与 TiN 膜复合处理后的腐蚀极化曲线及纤维软骨细胞粘附^[56]

Fig.5 Corrosion polarization curve & early cell adhesion after TiN film with UNSM+TiN: (a) polarisation curves of TC4 in SBF, (b) fibrochondrocyte inoculated on TC4 for 1 h

3.3 超声冲击纳米化参与二次强化

激光喷丸是通过高能激光束照射材料表面, 利用光束冲击波提高金属抗疲劳、耐磨损和抗腐蚀能力的一种技术。当冲击波峰值压力超过材料动态屈服强度时, 会诱导产生强塑性变形和残余压应力。常规喷丸、激光喷丸的作用结果与超声表面冲击相似。Amanov等^[27]研究了超声冲击纳米化与常规喷丸复合处理对AISI304 不锈钢疲劳性能的影响。喷丸会大幅增加表面粗糙度, 而复合处理可以明显改善表面平整度, 获得比两种技术单独作用更高的硬度。复合处理后, 表面的残余压应力和 10^8 周次下的疲劳强度数值介于喷丸和超声冲击单独作用之间, 说明喷丸的不均匀性会削弱超声冲击对材料机械性能的提升效应。Tripathi等^[50]研究了超声冲击与激光喷丸复合处理对球墨铸铁耐摩擦磨损性能的影响, 结果表明, UNSM+激光喷丸复合处理后的表面摩擦系数最低, 摩擦性能最好, 而且这种混合处理提高了表面粗糙度和表层硬度, 优点突出但也缺点鲜明。这些研究说明超声冲击纳米化参与的二次强化复合处理要针对各技术的特色及不同使用目的加以筛选, 不可随意配对。

4 展望

1) UNSM 与机床的配合可轻松处理杆轴状构件, 目前已有企业尝试将超声冲击装置与四轴联动三维运动机械臂结合来处理复杂构件, 这开拓了超声冲击纳米化的适用范围, 但仍需要综合评价处理后的效果及技术要素。另外, 需要尽快开发表面自适应冲击头。

2) 增材制造是当前的科技前沿, 但是大构件残余应力的控制是一大难题^[57]。相比于其他表面自纳米化技术, 超声冲击纳米化技术易于通过工艺参数的组合来获得目标性能, 因此对于 3D 打印后的简单界面可采用该技术来获得理想表面和残余压应力。

3) 为研究微纳尺度下材料的力学响应, 结合纳米压痕法建立的多尺度位错动力学二维及三维模型已有报道^[58]。金属自纳米化后的疲劳断裂也展现出固有特征。如何结合塑性变形建立跨尺度材料裂纹萌生和裂纹扩展的动力学模型仍有难度, 值得深入探讨。

4) 在知识产权方面, 韩国占了先机, 超声纳米表面改性专利还有数年时效。国内面向对象的应用仍处于起步状态, 应加快前期预研, 争取解禁后早日将其推向商业应用并建立相应的应用标准。超声冲击纳米化可在海洋工程、交通工程、生物工程、化学工程等领域获得广泛的应用。

参考文献:

[1] LU K, LU J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a

new approach[J]. Journal of material science & technology, 1999, 15(3): 193-197.

- [2] HITOSHI S. Comparison between the improvements made to the fatigue strength of stainless steel by cavitation peening, water jet peening, shot peening and laser peening[J]. Journal of materials processing technology, 2019, 269: 65-78.
- [3] KALENTICS N, HUANG K, ORTEGA M, et al. Laser shock peening: A promising tool for tailoring metallic microstructures in selective laser melting[J]. Journal of materials processing technology, 2019, 266: 612-618.
- [4] DU H, AN Y, WEI Y, et al. Experimental and numerical studies on strength and ductility of gradient-structured iron plate obtained by surface mechanical-attrition treatment[J]. Materials science & engineering A, 2019, 744: 471-480.
- [5] AO N, LIU D, XU X, et al. Gradient nanostructure evolution and phase transformation of α phase in Ti-6Al-4V alloy induced by ultrasonic surface rolling process[J]. Surface & coatings technology, 2019, 742: 820-834.
- [6] MALAKI M, DING H. A review of ultrasonic peening treatment[J]. Materials & design, 2015, 87: 1072-1086.
- [7] SHE D, YUE W, FU Z, et al. The effect of nitriding temperature on hardness and microstructure of die steel pretreated by ultrasonic cold forging technology[J]. Materials & design, 2013, 49: 392-399.
- [8] MEHDI K, SEYED F, LEE J, et al. Significant improvement in cell adhesion and wear resistance of biomedical β -type titanium alloy through ultrasonic nanocrystal surface modification[J]. Journal of alloys & compounds, 2018, 762: 941-949.
- [9] 佐々木龍介, 松村隆, 越智保雄, 等. チタン合金 Ti6Al4V の回転曲げ疲労特性に及ぼすレーザピーニング処理の影響[C]//日本材料学会学術講演会講演論文集. 东京: 日本材料学会, 2010: 379-380.
SASAKI R, MATSUMURA T, OCHI Y, et al. The effects of laser peening treatment on rotating bending fatigue property of titanium alloy Ti6Al4V[C]//Transactions of the Materials Research Society of Japan. Tokyo: The Materials Research Society of Japan, 2010: 379-380.
- [10] AN J, WANG Y, WANG Q, et al. The effect of reducing specimen thickness on the mechanical behavior of cryo-rolled ultrafine-grained copper[J]. Materials science & engineering A, 2016, 651: 1-7.
- [11] TRYFYAKOV V, MIKHEEV P, KUDRYAVTSEV Y, et al. Strengthening treatment of welded joints to improve their fatigue resistance[M]. Cambridge: Paton Institute, 1993.
- [12] 王东坡, 霍立兴, 张玉凤, 等. 提高焊接接头疲劳强度的超声波冲击法[J]. 焊接学报, 1999, 20(3): 158-163.
WANG D P, HUO L X, ZHANG Y F, et al. Ultrasonic peening method to improve fatigue strength of welded joint[J]. Transactions of the China welding institution, 1999, 20(3): 158-163.
- [13] PYUN Y, PARK J, KIM C, et al. Compiler: US,

- 8782902B2[P]. 2010-02 -04.
- [14] KIM H, LEE Y, LIM E. Design and manufacturing of an ultrasonic waveguide for nano-surface treatment[J]. Journal of the Korean society for precision engineering, 2014, 31(12): 1115-1119.
- [15] WANG T, WANG D, LIU G, et al. Investigations on the nanocrystallization of 40Cr using ultrasonic surface rolling processing[J]. Applied surface science, 2008, 255(5): 1824-1829.
- [16] KARIMI A, AMINI S. Steel 7225 surface ultrafine structure and improvement of its mechanical properties using surface nanocrystallization technology by ultrasonic impact[J]. International journal of advanced manufacturing technology, 2016, 83(5-8): 1127-1134.
- [17] YE C, ZHOU X, TELANG A, et al. Surface amorphization of NiTi alloy induced by ultrasonic nanocrystal surface modification for improved mechanical properties[J]. Journal of mechanical behavior of biomedical materials, 2016, 53: 455-462.
- [18] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Materials science & engineering A, 2004, 375-377: 38-45.
- [19] HU J, SHI Y, SAVAGE X, et al. Grain boundary stability governs hardening and softening in extremely fine nano-grained metals[J]. Science, 2017, 355(6331): 1292-1296.
- [20] KHAN M, FITZPATRICK M, WANG Q, et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on residual stress and fatigue cracking in engineering alloys[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2018, 41(4): 844-855.
- [21] WU B, ZHANG L, ZHANG J, et al. An investigation of ultrasonic nanocrystal surface modification machining process by numerical simulation[J]. Advances in engineering software, 2015, 83: 59-69.
- [22] HU S, GUO C, WANG D, et al. 3D dynamic finite element analysis of the nonuniform residual stress in ultrasonic impact treatment process[J]. Journal of materials engineering & performance, 2015, 25(9): 4004-4015.
- [23] SONNTAG R, REINDERS J, GIBMEIER J, et al. Fatigue performance of medical Ti6Al4V alloy after mechanical surface treatments[J]. Plos one, 2015, 10(3): 1-15.
- [24] AMANOV A, URMANOV B, AMANOV T, et al. Strengthening of Ti6Al4V alloy by high temperature ultrasonic nanocrystal surface modification technique[J]. Materials letters, 2017, 196: 198-201.
- [25] YASUOKA M, WANG P, ZHANG K, et al. Improvement of the fatigue strength of SUS304 austenite stainless steel using ultrasonic nanocrystal surface modification[J]. Surface & coatings technology, 2013, 218: 93-98.
- [26] LEE C. Fatigue properties of aluminum alloy(A6061-T6) with ultrasonic nano-crystal surface modification[D]. Japan: The university of Tokushima, 2010.
- [27] ZHANG Q, HU Z, SU W, et al. Microstructure and surface properties of 17-4PH stainless steel by ultrasonic surface rolling technology[J]. Surface & coatings technology, 2017, 321: 64-73.
- [28] AMANOV A, KARIMBAEV R, MALEKI E, et al. Effect of combined shot peening and ultrasonic nanocrystal surface modification processes on the fatigue performance of AISI 304[J]. Surface & coatings technology, 2019, 358: 695-705.
- [29] WU B, ZHANG J, ZHANG L, et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on surface and fatigue properties of quenching and tempering S45C steel[J]. Applied surface science, 2014, 321: 318-330.
- [30] AMANOV A, PYUN Y, KIM J, et al. Ultrasonic fatigue performance of high temperature structural material Inconel 718 alloys at high temperature after UNSM treatment[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2015, 38(11): 1266-1273.
- [31] AMANOV A, PYUN Y, SASAKI S. Effects of ultrasonic nanocrystalline surface modification(UNSM) technique on the tribological behavior of sintered Cu-based alloy[J]. Tribology international, 2014, 72: 187-197.
- [32] QIN H, REN Z, ZHAO J, et al. Effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the wear and micropitting behavior of bearing steel in boundary lubricated steel-steel contacts[J]. Wear, 2017, 392-393: 29-38.
- [33] 이승철, 김준형, 김학두, 등. UNSM 기술을 이용한 초경의 기계적 특성변화[J]. 한국윤활학회지, 2015, 31(4): 157-162.
- LEE S, KIM J, KIM H, et al. Changes in mechanical properties of WC-Co by ultrasonic nanocrystal surface modification technique[J]. Journal of the Korean Society of Tribologists & Lubrication Engineers, 2015, 31(4): 157-162.
- [34] SHIN D, SEO C, KIM J, et al. Microstructures and mechanical properties of equal-channel angular pressed low carbon steel[J]. Scripta materialia, 2000, 42: 695-699.
- [35] MA Y, YUAN F, YANG M, et al. Dynamic shear deformation of a CrCoNi medium-entropy alloy with heterogeneous grain structures[J]. Acta materialia, 2018, 148: 407-418.
- [36] KATTOURA M, TELANG A, MANNAVA S, et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on residual stress, microstructure and fatigue behavior of ATI 718plus alloy[J]. Materials science & engineering A, 2018, 711: 364-377.
- [37] SUH C, SONG G, SUH M, et al. Fatigue and mechanical characteristics of nano-structured tool steel by ultrasonic cold forging technology[J]. Materials science & engineering A, 2007, 443(1-2): 101-106.
- [38] SUH C, YOON S, JANG J, et al. Very high cycle fatigue characteristics of SCM435 under load variation by ultrasonic nanocrystal surface modification treatment[J]. The Korean society of mechanical engineers, 2009, 11: 66-71.
- [39] LEE C, MURAKAMI R, SUH C. Fatigue properties of

- aluminum alloy(A6061-T6) with ultrasonic nano-crystal surface modification[J]. International journal of modern physics B, 2010, 24(15-16): 2512-2517.
- [40] CAO X, XU L, XU X, et al. Fatigue fracture characteristics of Ti6Al4V subjected to ultrasonic nanocrystal surface modification[J]. Metals, 2018, 8(1): 77.
- [41] CHO I, LEE C, CHOI C, et al. Effect of the ultrasonic nanocrystalline surface modification(UNSM) on bulk and 3D-printed AISI H13 tool steels[J]. Metals, 2017, 7(11): 510.
- [42] ZHANG H, CHIANG R, QIN H, et al. The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue performance of 3D-printed Ti64[J]. International journal of fatigue, 2017, 103: 136-146.
- [43] MA C, QIN H, REN Z, et al. Increasing fracture strength in bulk metallic glasses using ultrasonic nanocrystal surface modification[J]. Journal of alloys & compounds, 2017, 718: 246-253.
- [44] LIANG Y, QIN H, MEHRA N, et al. Controllable hierarchical micro/nano patterns on biomaterial surfaces fabricated by ultrasonic nanocrystalline surface modification [J]. Materials & design, 2018, 137: 325-334.
- [45] KHAN M, LIU Y, WANG Q, et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on the characteristics of ALSL310 stainless steel up to very high cycle fatigue[J]. Fatigue & fracture of engineering materials & structures, 2016, 39: 427-438.
- [46] TONG W, TAO N, WANG Z, et al. Nitriding iron at low temperatures[J]. Science, 2003, 289: 686-688.
- [47] 曹子文, 张杰, 车志刚, 等. 激光冲击与喷丸复合强化 TC17 钛合金表层残余应力研究[J]. 表面技术, 2018, 47(10): 80-84.
- CAO Z W, ZHANG J, CHE Z G, et al. Residual stresses of compound strengthening case on TC17 titanium alloy by laser peening and shot peening[J]. Surface technology, 2018, 47(10): 80-84.
- [48] HASSANI-GANGARAJ S M, MORIDI A, GUAGLIANO M, et al. The effect of nitriding, severe shot peening and their combination on the fatigue behavior and microstructure of a low-alloy steel[J]. International journal of fatigue, 2014, 62: 67-76.
- [49] HONG S, KIM Y, LEE G, et al. The effects of ultrasonic nanocrystal surface modification (UNSM) on pack aluminizing for the fabrication of Pt-modified aluminide coatings at low temperatures[J]. Intermetallics, 2014, 46: 65-71.
- [50] TRIPATHI K, GUAWALI G, AMANIV A, et al. Synergy effect of ultrasonic nanocrystalline surface modification and laser surface texturing on friction and wear behavior of graphite cast iron[J]. Tribology transactions, 2017, 60(2): 226-237.
- [51] AMANOV A, PYUN Y. A preliminary study on hybrid use of thermal spray coating and ultrasonic nanocrystalline surface modification technique on the tribological properties of yttria-stabilized zirconia coating[J]. Journal of tribology, 2016, 138(3): 032002.
- [52] GU Y, MA H, YUE W, et al. Microstructure and corrosion model of MAO coating on nano grained AA2024 pretreated by ultrasonic cold forging technology[J]. Journal of alloys & compounds, 2016, 681: 120-127.
- [53] WU B, WANG P, PYOUN Y, et al. Study on the fatigue properties of plasma nitriding S45C with a pre-ultrasonic nanocrystal surface modification process[J]. Surface & coatings technology, 2013, 216: 191-198.
- [54] WU B, WANG P, PYOUN Y, et al. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on the fatigue behaviors of plasma-nitrided S45C steel[J]. Surface & coatings technology, 2012, 213: 271-277.
- [55] CAO X, XU X, WANG C, et al. Effect of ultrasonic surface impact on the fatigue behavior of Ti-6Al-4V subject to simulated body fluid[J]. Metals, 2017, 7(10): 400.
- [56] 曹小建, 王宠, 王清远. 超声表面冲击对 Ti6Al4V 的生物相容性的影响[J]. 工程科学与技术, 2018, 50(1): 196-202.
- CAO X J, WANG C, WANG Q Y. Effect of ultrasonic surface impact on the biocompatibility of Ti6Al4V[J]. Advanced engineering sciences, 2018, 50(1): 196-202.
- [57] 杜畅, 张津, 袁孝民, 等. 激光增材制造残余应力研究现状[J]. 表面技术, 2019, 48(1): 200-207.
- DU C, ZHANG J, YUAN X M, et al. Research progress on residual stress in laser additive manufacturing[J]. Surface technology, 2019, 48(1): 200-207.
- [58] LU S, ZHANG B, LI X, et al. Grain boundary effect on nanoindentation: A multiscale discrete dislocation dynamics model[J]. Journal of the mechanics and physics of solids, 2019, 126: 117-135.