

金属表面自纳米化及其复合改性技术研究进展

彭振军^{1,2}, 徐惠¹, 齐玉明², 梁军²

(1. 兰州理工大学 石油化工学院, 兰州 730050; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所
固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 结合国内外表面自纳米化的研究成果, 综述了表面纳米晶层产生的机理及表面自纳米化对材料表面硬度、摩擦磨损性能、抗疲劳性能以及耐腐蚀性能等的影响, 总结了表面纳米晶层的优势, 并针对表面纳米晶层性能及单一表面处理技术的不足, 详细介绍了金属表面自纳米化与等离子体扩渗、微弧氧化及化学镀等常规表面处理相结合的复合改性技术研究进展, 阐明了复合处理技术在材料性能提升上的巨大优势。最后, 指出了复合处理技术面临的挑战, 并从加强作用机理的研究、复合处理工艺系统性研究以及推进工业化应用等方向着手, 提出应充分发挥金属材料表面自纳米化这一普适性的表面处理手段与其他表面改性技术复合的优势。希望为实现金属材料结构功能一体化, 促进高性能新型材料和高性能复相表层的研究开发, 加快复合改性技术工业化应用的进程提供借鉴与支撑。

关键词: 表面自纳米化; 等离子体扩渗; 微弧氧化; 化学镀; 复合改性技术

中图分类号: TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0122-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.016

Research Progress of Metal Surface Self-nanocrystallization and Composite Modification Technology

PENG Zhen-jun^{1,2}, XU Hui¹, QI Yu-ming², LIANG Jun²

(1. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China; 2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

ABSTRACT: Combined with the research results of surface self-nanocrystallization at home and abroad, the generation mechanism of surface self-nanocrystallization layer, effects of self-nanocrystallization on surface hardness, friction and wear property, anti-fatigue property and corrosion resistance were overviewed and advantages and disadvantages of surface self-nanocrystallization were summarized. The latest progress of surface self-nanocrystallization and composite modification technology, which includes some conventional surface treatment methods such as the ion penetration and diffusion, micro-arc oxidation and electroless plating were introduced for the defects of surface nanocrystallization performance and single surface treatment technology. The great advantages of composite treatment technology in improving material properties were expounded. Finally, the challenges of duplex treatment were put forward. Starting from the research of strengthening mechanism, systematic research of composite treatment process and promotion of industrial application, the advantages of

收稿日期: 2018-12-28; 修订日期: 2019-03-02

Received: 2018-12-28; Revised: 2019-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51763015, 51503092)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51763015, 51503092)

作者简介: 彭振军 (1986—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为轻金属表面处理。

Biography: PENG Zhen-jun (1986—), Male, Doctoral candidate, Research focus: Surface treatment of light metals.

通讯作者: 徐惠 (1966—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为纳米复合材料。邮箱: xuhui@lut.cn

Corresponding author: XU Hui (1966—), Female, Doctor, Professor, Research focus: nanocomposite. E-mail: xuhui@lut.cn

self-nanocrystallization of metal surface as the universal surface treatment method and other surface modification technologies are fully brought into play, thus providing reference and support for realizing the structural and functional integration of metal materials, promoting the research and development of high-performance new materials and high-performance composite surface layers, and accelerating the process of industrial application of composite modification technologies.

KEY WORDS: surface self-nanocrystallization; ion penetration and diffusion; micro-arc oxidation; electroless plating; composite modification technology

通常认为金属材料的性能由材料的组织结构决定，而材料的破坏与失效（如腐蚀、磨损、断裂等）一般是从表面开始的，因而改变材料的表面结构是提高材料表面性能，延长材料使役寿命的一种行之有效的方式^[1]。金属表面自纳米化技术采用非平衡处理手段，在金属材料表面形成一定厚度的纳米晶结构层，使得材料表面具备纳米材料独特的结构特征（晶粒尺寸小，晶界体积比高等）以及良好的物理化学性能和力学性能，实现了金属材料整体性能的增强，并且避开了大块体金属材料整体纳米化制备的难题，是一种具有极强工业应用潜力的工艺技术。

迄今，国内外研究者通过高频冲击碾压、高能喷丸、激光冲击强化以及表面机械研磨处理等技术手段在一些金属材料上实现了表面自纳米化^[2-8]，有效地改善了金属材料的表面和整体性能，但表面自纳米化并不能赋予金属材料完全抵御环境作用的能力和某些特殊的表面功能属性。因此，结合其他表面改性技术，开展在金属材料表面制备具有良好环境适应性和特殊功能属性的表面复合改性层研究，提高金属材料的服役可靠性和使用寿命，具有极其重要的应用价值。

文中综述了表面自纳米化技术的基本原理、纳米晶层的组织结构及其对金属材料性能的影响，总结了其优势与不足。论述了近年来表面自纳米化与其他表

面改性技术复合处理的新进展，详细阐述了当前复合处理的国内外研究现状。最后对其存在的问题和发展前景进行了展望，为促进复合处理技术的工业化应用提供借鉴与支撑。

1 金属材料表面自纳米化技术

1.1 机理与组织结构

当前，金属材料表面自纳米化大部分是通过适当的机械处理加工技术，使材料表面产生往复剧烈塑性变形来实现的。主要分为表面机械研磨和喷丸两大类，其实质都是通过高速率的应变，使金属材料表面产生局部强烈塑性变形，从而产生大量的表面缺陷，如位错、层错、孪晶以及剪切带等。这些缺陷随处理时间的延长，不断发生湮灭、重组，最终在金属材料表面形成随机分布的具有纳米晶组织的表面纳米层。由于晶粒大小随金属材料表面深度的增加呈梯度增大，根据晶粒尺寸和应变的大小，可以将表面纳米层细分为四个层次：纳米晶层、细晶层、粗晶应变层、粗晶基体层，如图 1 所示。其中纳米晶层通常由晶体学取向呈随机分布的等轴纳米晶组成，一般厚度可达 10~50 μm；细晶层由亚微米晶粒组成，包含了大量塑性变形产生的高密度位错、纳米尺寸的剪切带和孪晶，厚度在 200 μm 左右；粗晶应变层和粗晶基体层

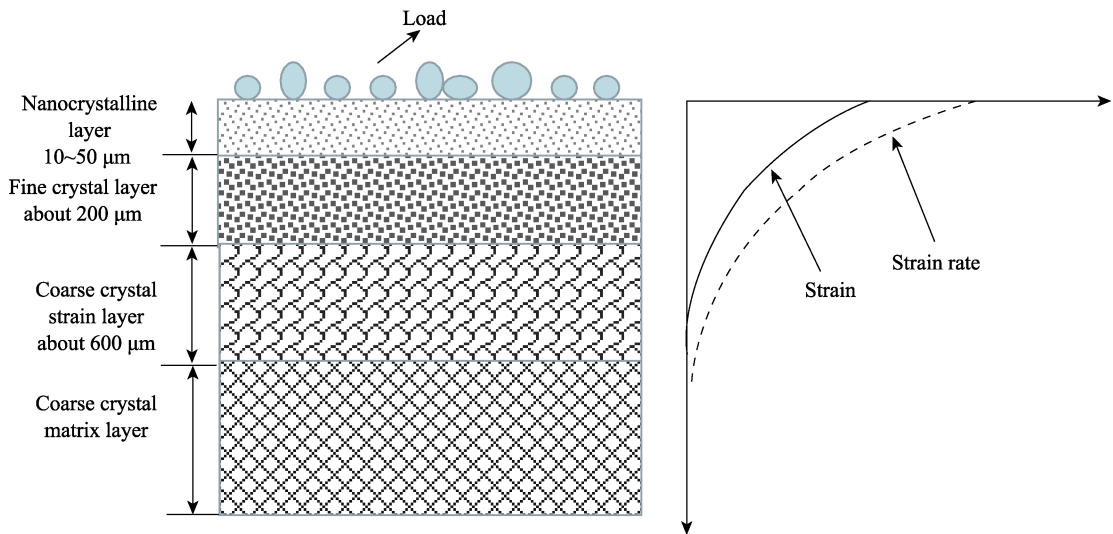


图 1 纳米层晶粒尺寸特征与应变量及应变速率分布
Fig.1 Grain size characteristics and distributions of strain and strain rate along depth in the surface nanocrystallization layer

之间的晶粒尺寸相差不大,两者之间的区别仅在于是否发生了应变和加工硬化现象,一般粗晶应变层厚度在 600 μm 左右,且两者的组织结构也较为相似。各层之间不存在明显的界面,也没有分离或者剥落的情况^[9-11]。金属材料的外形尺寸基本保持不变,这避开了大块体材料整体纳米化的技术难点,将为纳米技术与常规金属材料相结合的工业化应用提供了可能。

1.2 对金属材料性能的影响

表面自纳米化技术改变金属材料表面组织与结构的同时,相应地对金属材料的一系列性能也会产生影响。通常认为金属材料表层组织的晶粒细化对表层强化起主导作用,对于不同的材料,其强化的形式略有不同,但最终形成梯度分布的微观组织结构都能达到纳米量级,因而使得金属材料的表面硬度^[12-15]、摩擦磨损性能^[16-17]、疲劳性能^[18-20]以及耐腐蚀性能^[21-23]均发生变化。

1.2.1 表面硬度

金属材料的结构决定其性能。表面自纳米化技术使金属材料表层组织形态和结构明显细化,而金属材料的强度与硬度同晶粒尺寸之间的关系与 Hall-Petch 关系一致^[10]。表面自纳米化后的改性层明显地增加了金属材料的表面硬度,且表面硬度随改性层深度的增加依次减少,这与改性层晶粒尺寸的变化趋势一致。潘新民^[13]等在 7A04 铝合金表面采用旋转辊压塑性变形方法制备的纳米表层,其表面硬度由原始的 165HV 提升至 335HV,提高了 1 倍多。笔者认为,这可能是晶粒细化和加工硬化共同作用导致的。韩月娇^[24]等应用表面机械研磨技术在 304 不锈钢表面获得了厚约 436 μm 的变形层,纳米层晶粒尺寸约为 80 nm,表面硬度达到了 367.2HV。其表面硬度的提高归因于表面组织的细化和机械研磨过程中应变诱发的马氏体相变,使得表层组织由硬度较小的奥氏体向高硬度的马氏体相转变。

1.2.2 摩擦磨损性能

硬度的提高有助于增强金属材料的摩擦磨损性能,然而表面纳米化的同时也会造成材料表面粗糙度的增大和表面的累积损伤,这对材料的摩擦磨损行为有一定的负面影响。杨诗婷^[25]等研究表明,采用普通喷丸强化的方法使得 316L 不锈钢表面硬度增加了 34.1%,对其摩擦磨损性能测试表明,干摩擦系数降低了 28.8%,体积磨损量减少了 1/3,其磨损机制也发生了很大变化,由原来的粘着磨损转变为纳米化后呈现的疲劳磨损为主。这也不能简单地认为表面纳米化一定会提高材料的摩擦磨损性能,其摩擦磨损行为与纳米结构的表层厚度、表面粗糙度以及承受载荷均有关系。刘阳等^[17]研究表明,20 钢表面纳米化后,其最表面的粗糙层出现了软化,摩擦磨损性能出现了一定程度的降低,但抛光处理后,样品的硬度和耐磨

性都得到了一定的提升。

1.2.3 疲劳性能

通常认为,低周疲劳和高周疲劳的萌生裂纹均从表面开始,因而纳米化后的致密组织有利于提高材料的疲劳强度。汤世云等^[26]报道表明,表层组织均一的纳米晶层和细晶层组织能迅速有效地抑制疲劳裂纹的产生,心部的粗晶层组织又能阻止裂纹的扩展。同时表面纳米晶层组织形成的压应力能进一步抑制微裂纹的萌生,使得金属整体材料的抗疲劳性能明显提升。表面纳米化后的残余压应力也会提高材料的疲劳强度,尤其是在超高周疲劳时,残余压应力是疲劳寿命提高的重要因素。田峰等^[12]研究了高能喷丸处理对 40Cr 钢表层残余压应力的影响,分析测试表明,材料表面存在较高幅值的残余压应力,最大可达 -730 MPa,其压应力层深度达 0.9 mm,而其显微硬度提高了 68%,疲劳寿命也得到明显改善。材料表面纳米化后,其表层晶粒的纳米化和材料心部粗晶的良好塑性,使材料的整体力学性能也有较大提升。

1.2.4 耐腐蚀性能

表面自纳米化后,由于晶界的增多,导致金属材料的环境敏感性增强,而电化学稳定性能直接影响金属材料的使用寿命和安全性。传统的腐蚀理论认为,晶界是原子或离子的快速扩散通道,杂质原子或离子的进入容易引起晶界偏析,在晶界内、外产生腐蚀电位差,进而产生金属的电化学腐蚀活性区域。金属材料表面的晶粒细化,虽然会使金属材料表面的强度和塑性有所提高,但晶界增多及总比表面积增大也会导致腐蚀原电池数量增多,从而加速金属材料腐蚀,造成其耐蚀性能下降。吕爱强^[27]等对 316L 不锈钢进行机械研磨处理,在材料表面得到了 10~30 nm 左右的纳米晶层。在 0.5 mol/L 的 NaCl 腐蚀介质中的耐蚀性能评价表明,表面自纳米化后,试样的维钝电流密度增大了 1~2 个数量级,点蚀电位负移,耐蚀性能降低。

对于惰性金属材料,表面自纳米化后,其表面反应活性普遍提高,使得金属材料表层更易形成致密的钝化膜,反而可以提高其耐蚀性能。王天生等^[28]研究了喷丸处理后的 1Cr18Ni9Ti 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的动电位极化特性,结果表明:表面自纳米化后,不锈钢试样的极化行为有了明显改善,其阳极电流密度和钝化密度有较大的降低,显著提高了其抗氯离子的腐蚀性能。Liu 等^[29]研究了表面纳米化喷丸处理对 AZ31 和 AZ91 镁合金耐蚀性能的影响,研究表明,喷丸处理增加了两种合金的表面硬度。AZ31 镁合金表层的 α -Mg 晶粒组织得到了细化,加快了其表面钝化膜的形成速度,提高了钝化膜的致密性,显著增强了 AZ31 镁合金的耐蚀性能。对 AZ91 镁合金的耐蚀性能影响较小,主要原因在于喷丸处理对 AZ91 镁合金中 β 相(主要为 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 合金相)及 $\alpha+\beta$ 共晶相

晶粒大小和分布的改变并不明显。由此可见,对于侵蚀介质中有钝化特性的金属材料,表面纳米化后的高活性和高能晶界都能促进其表面钝化膜的形成速度和稳定性,有利于提高材料的耐蚀性能。如果表面纳米化处理时间较短,对耐蚀性能影响不明显;处理时间过长,在材料表面易产生沟壑,导致表面粗糙度和微裂纹增加,破坏了钝化膜的完整性和致密性,也会造成惰性金属材料耐蚀性能的下降。

2 基于表面自纳米化的复合处理技术

从以上对金属材料表面纳米化晶层性能的研究结果可知,金属表面自纳米化后的组织结构极大地改变了材料表面的状态,材料的表面硬度、摩擦磨损及抗疲劳等性能得到了提高,但材料的耐蚀性能则有可能下降。此外受金属基材自身特性的局限,表面纳米化层在材料表面成分不发生改变的情况下,并不具备完全抵御环境作用的能力和某些特殊的表面功能属性(如高的生物活性等)。因此,针对表面纳米化改性层性能的优点和不足,结合其他表面处理技术进行复合处理,这对于突破材料的性能局限,延长材料的服役寿命和扩大材料使用范围,具有促进作用。目前,基于表面自纳米化的复合处理技术主要有:表面自纳米化与等离子体表面扩渗复合处理技术、表面自纳米化与微弧氧化复合处理技术、表面自纳米化与化学镀等其他表面改性复合处理技术。

2.1 表面自纳米化与等离子体表面扩渗复合处理技术

表面自纳米化后,金属材料表面的化学性能能发生较大改变,其高体积分数的晶界为分子、原子等粒子提供了较为理想的扩散通道,可使金属材料化学处理层的性能得到进一步提高,这为利用廉价材料取代昂贵材料提供了一种途径。离子扩渗技术具有精度高、尺寸稳定性好、渗入元素和渗层深度可控、不受工件形状限制等优点,能有效提高钢铁等金属零件的耐磨性、疲劳强度、抗蚀性及抗烧蚀性等性能,是一种应用较为广泛的表面强化技术^[30-34]。由于离子扩渗过程存在周期长、能耗高以及效率低等不利因素,并且渗层较浅,表面层硬度梯度大,容易发生残余压应力的松弛,导致表面层剥落等问题,使其应用推广受到严重制约^[35]。材料表面自纳米化后,产生大量的位错、晶界等结构缺陷,为分子扩散提供了有利条件,能够显著改善分子、元素等在基体材料表层的扩散速度和深度。同时表面纳米化提高了材料表面的化学活性,有效地降低了离子渗氮的处理温度,缩短处理时间,有利于材料综合性能的增强^[36-38]。

Ma等^[30]在1Cr18Ni9Ti不锈钢低温渗硫处理前对其进行了表面纳米化预处理,研究发现,经预处理后

的试样,渗硫层组织成分的均匀性和结构的致密性都得到了明显的提升,而且渗硫层中的FeS相增多,降低了试样表面的摩擦系数。葛利玲等^[39]考察了超音速微粒轰击(SFPB)表面纳米化技术对20Cr钢低温气体渗氮的影响,研究结果表明:SFPB处理后的低温渗氮效果明显优于未处理表面,在450℃渗氮3h即获得了厚度6~10μm的化合物层,而渗氮6h后,化合物层增加到12~15μm,其氮化层深度达到250μm,表面硬度为1185HV,是基材硬度的5~6倍;未经SFPB处理的20Cr钢表面,在450℃渗氮6h后,化合物层厚度仅为2μm,扩散层厚度为50μm。王虎等^[40]研究了高能喷丸与等离子渗钛复合处理工艺对ST12钢表面组织与性能的影响,结果表明:相对于传统的渗钛温度(1000℃左右),纳米化预处理后渗钛温度可降低至500℃,保温3h即可得到5μm左右的渗钛层,其耐蚀性能得到大幅度提高。Ren^[41]等在Ti6Al4V合金表面采用超声滚压纳米化预处理结合离子渗氮的技术手段,极大地促进了成骨细胞MC3T3-E1的粘附和增生,显著提高了钛合金表面的生物活性和细胞相容性。

2.2 表面自纳米化与微弧氧化复合处理技术

微弧氧化是一种能在阀金属(如铝、镁、钛及其合金等)表面原位生成氧化物陶瓷膜的新技术。制备的氧化陶瓷膜具有良好的耐磨、耐蚀、绝缘等性能,并且由于是原位生成,与基体的结合力强,被广泛应用于各工业领域^[42-43]。随着服役工况对材料表面性能和可靠性要求越来越高,由于阀金属微弧氧化膜表面成分、组织结构以及微弧氧化过程作用机制的不同,微弧氧化技术也存在自身局限和缺陷^[44-47]。Xue等^[44]研究表明,微弧氧化处理会降低铝合金基材的力学性能,如抗拉强度、屈服强度及弹性模量会降低5%左右。A. L. Yerokhin等^[45]研究认为,微弧氧化处理使镁合金抗疲劳性能降低10%。表面自纳米化预处理引入的纳米晶层和残余应力可有效地消除微弧氧化处理对材料力学性能的负面影响,对提高材料表面微弧氧化陶瓷层的综合性能具有积极的促进作用^[48]。Wen等^[49]研究表明,通过表面机械研磨预处理,铝合金基材的抗拉强度和屈服强度分别提高了5%和8%,并对比了5、10、15μm表面自纳米化-微弧氧化复合涂层的抗拉强度和屈服强度,分别提高了1.5%~8.0%不等。同时表面自纳米化预处理对材料表面活性的提高能够强化微弧氧化过程中电化学和等离子体化学作用,有利于增强微弧氧化陶瓷膜的功能属性,如提高镁合金、钛合金表面微弧氧化陶瓷层的生物活性和细胞相容性等^[50-51]。表面自纳米化预处理对微弧氧化陶瓷层的微观组织结构也有正面改善效果,能提高微弧氧化膜的生长速率,减少氧化膜表面孔洞,增加氧化膜的致密性,可有效提高氧化陶瓷膜的耐蚀性能。

Gao 等^[52]在 ZK60 镁合金表面采用高能脉冲电子束加微弧氧化复合处理技术, 在 3.5%NaCl 溶液中的电化学测试表明, 复合处理膜层的腐蚀电流密度降低了 3 个数量级。

2.3 表面自纳米化与其他表面改性复合处理技术

化学镀具有良好的仿型性和工艺适应性等特点, 被广泛应用于金属材料的表面处理领域^[53], 但对施镀材料表面的杂质、缺陷等敏感, 而且其预处理过程复杂, 尤其是对于镁合金等活泼金属, 存在镀层微裂纹、孔隙率高等缺陷, 严重影响其耐蚀性能。如果将表面自纳米化技术和镀层制备工艺结合起来, 对改善金属材料表面的物相缺陷, 提高金属材料表面镀层处理效率和质量是有利的。贾妙洁等^[54]研究了机械研磨纳米化预处理对镁合金表面化学镀 Ni-P 的影响, 结果表明: 纳米化预处理减少了镁合金基体表面缺陷, 增加了其表面的活性位点, 提高了其镀层的致密性, 显著增强了 Ni-P 镀层的耐蚀性能。王锐坤等^[55]研究了 35 钢表面机械喷丸纳米化预处理对其真空蒸发镀铝层性能的影响, 通过锉削和骤冷骤热的测试手段, 结合涂层附着力自动划痕仪分析表明, 纳米化预处理增加了镀铝层与基体间的结合能, 提高了其抗粘附性能。

由此可见, 将表面自纳米化技术与其他表面改性技术相结合, 为更高、更好性能表面改性层的实现提供了途径。如果在进行表面自纳米化处理的同时能获得光滑的加工表面, 这对开拓和发展复合处理技术的应用是极其有利的。

3 结语

从当前的研究结果可以看出, 金属材料表面自纳米化的工艺技术相对简单, 处理成本较低, 而且采用常规的表面机械处理方法即可实现, 对于用途广、用量大的各种金属结构材料具有普适性。表面自纳米化后, 形成的纳米晶层具备纳米晶体的特殊性能优势, 明显改善了金属材料的表面和整体性能。通过进一步复合其他表面处理技术, 显著地提高了金属材料表面改性层的综合服役性能。这为开发高性能新型材料, 制备高性能复相表层提供了一种有效途径。值得关注的是, 对于制备具有高附加值的特殊金属表面功能改性层, 复合处理技术表现出了较大的应用潜力。

尽管如此, 表面自纳米化与表面改性复合处理技术的研究仍面临诸多挑战, 其未来的发展重点应主要关注以下几点:

1) 要加强基础理论的研究, 进一步探讨复合处理技术的协同作用机制, 明确复合处理过程与改性层结构及性能之间的关系规律。

2) 积极开发适宜的新复合处理体系, 完善复合

处理工艺的系统性研究, 以实现更多功能改性层的可控制备, 扩大复合处理技术的应用领域。

3) 探索工艺集成, 通过智能化制造发展工业化应用的连续复合处理设备及工艺。

参考文献:

- [1] 卢柯, 张哲峰, 卢磊, 等. 国家自然科学基金重大项目“金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”结题综述[J]. 中国科学基金, 2013(2): 70-74.
LU Ke, ZHANG Zhe-feng, LU Lei, et al. Summary and outlook of the major project "design and preparation of multi-scale structure for strengthening and toughening of metallic materials"[J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2013(2): 70-74.
- [2] ZHAO X H, CHEN C, CHEN F R. Effect of the precipitated phase of MgZn₂ on surface nanocrystallization of Al-Zn-Mg alloy based on high-frequency impacting and rolling[J]. Material letters, 2017, 188: 95-98.
- [3] BAGHERI H R, ALIOFKHAZRAEI M, GHEYTANI M, et al. Growth and internal microstructure of micro-arc oxidized MgO-based nanocomposite coating[J]. Surface and coating technology, 2015, 283: 1-9.
- [4] NOURI M, LI D Y. Maximizing the benefit of aluminizing to AZ31 alloy by surface nanocrystallization for elevated resistance to wear and corrosive wear[J]. Tribology international, 2017, 111: 211-219.
- [5] WANG X D, LI Y H, LI Q P, et al. Property and thermostability study on TC6 titanium alloy nanostructure processed by LSP[J]. Transactions of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2012, 9(1): 68-76.
- [6] SAGARADZE V V, GOSHCHITSKII B N, ARBUZOV V L, et al. Precipitation-hardening austenitic steel for fast neutron reactors[J]. Metal science and heat treatment, 2003, 45(7-8): 293-299.
- [7] HUANG J Y, ZHU Y T, JIANG H, et al. Abnormal strain hardening in nanostructured titanium at high strain rates and large strains[J]. Acta metall, 2001, 49(8): 1497-1502.
- [8] 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.
- [9] LU K, LU J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment[J]. Materials science and engineering: A, 2004, 375-377: 38-45.
- [10] 何柏林, 熊磊. 金属表面纳米化极其对材料性能影响的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2016, 39(2): 116-120.
HE Bo-lin, XIONG Lei. Research progress in effect of metal surface nanocrystallization on material properties[J]. Ordnance material science and engineering, 2016, 39(2): 116-120.

- [11] 吴建军, 李阳, 孙德明. 金属材料表面自纳米化研究进展[J]. 热处理技术与装备, 2013, 34(1): 41-45.
WU Jian-jun, LI Yang, SUN De-ming. Research progress of the metal surface self-nanocrystallization[J]. Heat treatment technology and equipment, 2013, 34(1): 41-45.
- [12] YANG L, TAO N R, LU K, et al. Enhanced fatigue resistance of Cu with a gradient nanograined surface layer[J]. Scripta mater, 2013, 68(10): 801-804.
- [13] 樊新民, 叶惠琼. 7A04 表面纳米化组织的热稳定性[J]. 材料热处理学报, 2007, 28(S1): 267-270.
FAN Xin-min, YE Hui-qiong. Thermal stability of surface nanocrystalline microstructure of 7A04 aluminum alloy[J]. Transaction of materials and heat treatment, 2007, 28(S1): 267-270.
- [14] 赵坤, 王敏, 蔺成效, 等. TC17 钛合金自表面纳米化机制及组织演化[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(10): 2048-2052.
ZHAO Kun, WANG Min, LIN Cheng-xiao, et al. Mechanism and nanostructure evolution of surface self-nanocrystallization of TC17[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(10): 2048-2052.
- [15] WANG T, WANG D P, LIU G, et al. Investigations on the nanocrystallization of 40Cr using ultrasonic surface rolling processing[J]. Applied surface science, 2008, 255: 1824-1829.
- [16] BA D M, MA S N, MENG F J, et al. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of chrome-silicon alloy steel[J]. Surface and coatings technology, 2007, 202(2): 254-260.
- [17] 刘阳, 吕晓仁, 张荣禄, 等. 超音速微粒轰击表面纳米化及其对耐磨性的影响[J]. 中国表面工程, 2006, 19(6): 20-24.
LIU Yang, LYU Xiao-ren, ZHANG Rong-lu, et al. Surface nanocrystallization using supersonic fine particles bombarding and its effect on the wear behaviors[J]. China surface engineering, 2006, 19(6): 20-24.
- [18] LIU G, WANG S C, LOU X F, et al. Low carbon steel with nanostructured surface layer induced by high-energy shot peening[J]. Scripta materialia, 2001, 44(8): 1791-1795.
- [19] 辛素敏. 316L 不锈钢表面纳米化后疲劳机理分析[D]. 贵州: 贵州大学, 2009.
XIN S M. Analysis on fatigue mechanism of 316L stainless steel surface nanocrystallization[D]. Guizhou: Guizhou University, 2009.
- [20] TRŠKO L, BOKUVKA O, NOVY F, et al. Effect of severe shot peening on ultra-high-cycle fatigue of a low-alloy steel[J]. Materials and design, 2014, 57: 103-113.
- [21] JIN L, CUI W F, SONG X, et al. Effects of surface nanocrystallization on corrosion resistance of β -type titanium alloy[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2014, 24(8): 2529-2535.
- [22] SONG D, MA A, SUN W, et al. Improved corrosion resistance in simulated concrete pore solution of surface nanocrystallized rebar fabricated by wire-brushing[J]. Corrosion science, 2014, 82: 437-441.
- [23] 李瑛, 王福会. 表面纳米化对金属材料电化学腐蚀行为的影响[J]. 腐蚀与防护, 2003, 24(1): 6-8.
LI Ying, WANG Fu-hui. Effects of surface nanocrystallization on the electrochemical corrosion behavior of metals[J]. Corrosion and protection, 2003, 24(1): 6-8.
- [24] 韩月娟, 韩靖, 张雪梅, 等. 304 不锈钢表面纳米化层的组织与性能[J]. 功能材料, 2016, 47(8): 84-88.
HAN Yue-jiao, HAN Jing, ZHANG Xue-mei, et al. Microstructure and properties of surface nanostructured layer of 304 stainless steel[J]. Journal of functional materials, 2016, 47(8): 84-88.
- [25] 杨诗婷, 邢永明, 姜爱峰, 等. 表面纳米化对 316L 不锈钢干摩擦性能的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(10): 70-76.
YANG Shi-ting, XING Yong-ming, JIANG Ai-feng, et al. Effect of surface nanocrystallization on dry friction properties of 316L stainless steel[J]. Surface technology, 2016, 45(10): 70-76.
- [26] 汤世云, 马子罡, 吕志宇, 等. 轻金属及其合金表面纳米化后的摩擦磨损行为[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(6): 114-120.
TANG Shi-yun, MA Zi-gang, LYU Zhi-yu, et al. Friction and wear behavior of light metal and its alloys after nanocrystallization[J]. Synthetic materials aging and application, 2016, 45(6): 114-120.
- [27] 吕爱强, 张洋, 李瑛, 等. 表面纳米化对 316L 不锈钢性能的影响[J]. 材料研究学报, 2005, 19(2): 118-124.
LYU Ai-qiang, ZHANG Yang, LI Ying, et al. Effects of surface nanocrystallization on the properties of 316L stainless steel[J]. Chinese journal of material research, 2005, 19(2): 118-124.
- [28] 王天生, 于金库, 董冰峰, 等. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的喷丸表面纳米化及其对耐蚀性的影响[J]. 机械工程学报, 2005, 41(9): 51-54.
WANG Tian-sheng, YU Jin-ku, DONG Bing-feng, et al. Surface nanocrystallization induced by shot peening and its effect on corrosion resistance of 1Cr18Ni9Ti stainless steel[J]. Chinese journal of mechanical engineering, 2005, 41(9): 51-54.
- [29] LIU C C, ZHENG H, GU X, et al. Effect of severe shot peening on corrosion behavior of AZ31 and AZ91 magnesium alloys[J]. Journal of alloys and compounds, 2019, 770: 500-506.
- [30] MA G Z, XU B S, WANG H D, et al. Effects of surface nanocrystallization pretreatment on low-temperature ion sulfurization behavior of 1Cr18Ni9Ti stainless steel[J]. Applied surface science, 2010, 257: 1204-1210.
- [31] GRAFEN W F, EDEMHOFFER B. New developments in thermo-chemical diffusion processes[J]. Surface and coatings technology, 2005, 200: 1830-1836.
- [32] KAUFMANN H. Industrial applications of plasma and ion surface engineering[J]. Surface and coatings technology, 1995, 74-75: 23-28.

- [33] RYUTA I, HIROKAZU N, YUTA Y, et al. Nitriding of steel surface by spraying pulsed-arc plasma jet under atmospheric pressure[J]. *Materials letters*, 2012, 71(11): 134-136.
- [34] UEDA M, GOMES G F, ABRAMOF E, et al. Grazing incidence X-ray diffraction of SS304 steel surfaces modified by high and low pressure ion nitriding processes[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 186(1/2): 291-294.
- [35] LI J C, YANG X M, WANG S K, et al. A rapid D. C. plasma nitriding technology catalyzed by pre-oxidation for AISI4140 steel[J]. *Materials letters*, 2014, 116(2): 199-202.
- [36] 余丁顺, 岳文, 付志强, 等. 超声波冷锻对 Cr12MoV 钢渗氮组织与性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(7): 129-135.
- SHE Ding-shun, YUE Wen, FU Zhi-qiang, et al. Microstructure and property of plasma nitrided Cr12MoV steel pretreated by ultrasonic cold forging technology[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2013, 34(7): 129-135.
- [37] LI Y, WANG L, ZHANG D D, et al. The effect of surface nanocrystallization on plasma nitriding behaviours of AISI 4140 steel[J]. *Applied surface science*, 2010, 257(3): 979-984.
- [38] WANG Z B, LV J, LU K. Chromizing behaviors of a low carbon steel processed by means of surface mechanical attrition treatment[J]. *Acta materialia*, 2005, 53: 2081-2089.
- [39] 葛利玲, 田娜, 卢正欣, 等. 表面纳米化对 20Cr 钢低温气体渗氮影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, 34(9): 177-182.
- GE Li-ling, TIAN Na, LU Zheng-xin, et al. Influence of surface nanocrystallization on low temperature gasnitriding for 20Cr steel[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2013, 34(9): 177-182.
- [40] 王虎, 詹肇麟, 吴云霞, 等. ST12 钢高能喷丸后表面等离子渗钛[J]. *材料热处理学报*, 2015, 36(1): 183-186.
- WANG Hu, ZHAN Zhao-lin, WU Yun-xia, et al. Plasma titanizing on ST12 steel after high-energy shot peening[J]. *Transactions of materials and heat treatment*, 2015, 36(1): 183-186.
- [41] REN K, YUE W, ZHANG H Y. Surface modification of Ti6Al4V based on ultrasonic surface rolling processing and plasma nitriding for enhanced bone regeneration[J]. *Surface and coatings technology*, 2018, 349: 602-610.
- [42] LU X P, MOHEDANO M, BLAWERT C, et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions[J]. *Surface and coatings technology*, 2016, 307: 1165-1182.
- [43] LI Q B, LIANG J, LIU B X, et al. Effects of cathodic voltages on structure and wear resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on aluminium alloy[J]. *Applied surface science*, 2014, 297: 176-181.
- [44] XUE W B, WANG C, LI Y L, et al. Effect of microarc discharge surface treatment on the tensile properties of Al-Cu-Mg alloy[J]. *Materials letters*, 2002, 56: 737-743.
- [45] YEROKHIN A L, SHATROV A, SAMSONOV V, et al. Fatigue peoperties of keronite coatings on a magnesium alloy[J]. *Surface and coatings technology*, 2004, 182: 78-84.
- [46] DARBAND G B, ALIOFKHAZRAEI M, HAMGHALAM P, et al. Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanism, properties and applications[J]. *Journal of magnesium and alloy*, 2017, 5: 74-132.
- [47] 刘忠德, 向正群, 张中元, 等. 电流密度对钛合金微弧氧化膜的影响[J]. *轻金属*, 2008(1): 48-51.
- LIU Zhong-de, XIANG Zheng-qun, ZHANG Zhong-yuan, et al. Effect of current density on titanium alloy micro-arc oxidation coating[J]. *Light metals*, 2008(1): 48-51.
- [48] GHEYTANI M, BAGHERI H R, MASIHA H R, et al. Effect of SMAT preprocessing on MAO fabricated nanocomposite coating[J]. *Surface engineering*, 2014, 30(4): 244-255.
- [49] WEN L, WANG Y M, JIN Y, et al. Design and characterization of SMAT-MAO composite coating and its influence on the fatigue property of 2024 Al alloy[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2014, 43(7): 1582-1587.
- [50] CHEN L L, GU Y H, LIU L, et al. Effect of ultrasonic cold forging technology as the pretreatment on the corrosion resistance of MAO Ca/P coating on AZ31B Mg alloy[J]. *Journal of alloy and compounds*, 2015, 635: 278-288.
- [51] WANG H Y, ZHU R F, LU Y P, et al. Effect of sandblasting intensity on microstructures and properties of pure titanium micro-arc oxidation coatings in an optimized composite technique[J]. *Applied surface science*, 2014, 292: 204-212.
- [52] GAO B, HAO Y, TU G F, et al. Compounded surface modification of ZK60 Mg alloy by high current pulsed electron beam+micro-plasma oxidation[J]. *Plasma science and technology*, 2010, 12(1): 67-70.
- [53] FEDOROV A A, GUTKIN M Y, OVID"KO I A. Triple junction diffusion and plastic flow in fine-grained materials[J]. *Scripta materialia*, 2002, 47: 51-55.
- [54] 贾妙洁. 纳米晶镁合金表面化学镀 Ni-P 合金镀层的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2012.
- JIA Miao-jie. Research on electroless plating of Ni-P alloys of nanocrystalline magnesium alloys[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2012.
- [55] 王锐坤, 揭晓华, 曾旭钊, 等. 35 钢表面微纳米化蒸发镀铝复合处理后的抗粘附性能[J]. *金属热处理*, 2013, 38(4): 97-100.
- WANG Rui-kun, JIE Xiao-hua, ZENG Xu-zhao, et al. Anti-adhesion performance of 35 steel surface after micro-nano structured composite treatment and evaporated aluminum plating[J]. *Heat treatment of metals*, 2013, 38(4): 97-100.