



钛及钛合金表面自纳米化行为研究进展

徐圣航, 沈凯杰, 张惠斌, 曹华珍, 郑国渠

(浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014)

摘 要: 表面自纳米化因可赋予钛及钛合金优异的综合性能而广受关注, 该工艺可显著提高材料表面的强度、硬度与耐磨性, 同时还可优化材料的耐蚀性、疲劳性能。介绍了几种表面自纳米化工艺, 如表面机械研磨、喷丸强化、激光冲击、超声冲击等, 阐明在这些工艺下钛与钛合金表面自纳米化的显微组织演变及其变形机理, 如位错、层错、孪晶、第二相等, 其滑移与攀移、孪生、形核与长大等行为及其相互作用规律。同时, 梳理了表面纳米化组织对材料硬度、强塑性、耐磨性、疲劳性以及耐蚀性等影响规律, 阐述各表面自纳米化工艺适用的钛合金类型及其应用背景。本文综述了钛与钛合金表面自纳米化工艺以及显微组织的演变规律, 并对纳米化后钛与钛合金的特征力学性能以及关键变形机制开展了深入的探讨。

关键词: 钛; 表面纳米化; 显微组织; 变形机制; 力学性能

文章编号: 1004-0609(2021)-11-3141-20

中图分类号: TG146.2

文献标志码: A

引文格式: 徐圣航, 沈凯杰, 张惠斌, 等. 钛及钛合金表面自纳米化行为研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3141–3160. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42167

XU Sheng-hang, SHEN Kai-jie, ZHANG Hui-bin, et al. Research progress in self-surface nanocrystallization of titanium and titanium alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(11): 3141–3160. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-42167

钛及钛合金具有较高的比强度、优异的耐蚀性、良好的生物相容性、无磁性等众多性能优势, 被誉为是 21 世纪的“光明材料”^[1]。航空航天、生物医用等领域是推行钛及钛合金深化应用的重要发展方向^[2], 而传统钛及钛合金俨然难以满足日益严苛的服役环境, 如飞机起落架所需的抗高速冲击及硬度, 航空转子在高温循环载荷下所需的抗氧化及抗疲劳性能等。常规的钛及钛合金性能优化工艺, 譬如合金化、塑性加工变形以及热处理等方式虽可在一定程度上提供服役环境所必需的高强、高韧、耐蚀等性能, 但成本高、加工困难以及尺寸限制等问题制约了其深化应用。因此, 有必要寻求一种更高效的加工工艺改善钛合金的综合性能。

1999 年, 卢柯教授和吕坚教授等人将纳米化和

表面工程有机结合, 提出了表面纳米化(Surface nanocrystallization, SNC)这个全新的概念^[3], 即利用物理或化学方法将材料表面的粗晶组织逐渐细化至具有一定厚度的纳米层结构, 其基体部分仍然保持原有的粗晶组织结构。表面纳米化技术的显著优势在于不改变金属材料的化学成分, 即可实现其性能的大幅改善, 如硬度、耐磨性、疲劳性能、耐蚀性能等。通过表面纳米化的方法在钛及钛合金表面引入梯度纳米结构, 有望解决钛合金硬度、耐磨性和疲劳性能不足等问题, 使其更适应于日益苛刻的服役环境。本文立足于钛及钛合金的表面自纳米化行为, 综述其纳米化工艺及适用范围, 着重分析和探讨钛及各类钛合金在表面自纳米化的变形机理及其力学性能的影响规律。

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(LQ21E040004); 中国博士后基金资助项目(2020M681910); 浙江省博士后择优资助项目(ZJ2020122)

收稿日期: 2021-08-08; **修订日期:** 2021-10-09

通信作者: 徐圣航, 助理研究员, 博士; 电话: 13575790031; E-mail: shenghangxu@zjut.edu.cn

1 钛及钛合金表面自纳米化工艺及其强化机理

表面纳米化工艺可构建金属材料表面纳米层, 主要通过表面涂覆或沉积、表面自纳米化和混合纳米化这三种途径实现^[4]。其中, 表面自纳米化无需考虑纳米晶层与基体间的结合问题, 并可依托于传统的表面加工技术, 具有较高的应用价值, 是本文着重综述的方法。近年来, 新技术、新工艺不断涌现, 使钛及钛合金的表面自纳米化技术得到了很大的拓展。在此, 介绍了几种典型的表面自纳米化的工艺, 并阐明了不同工艺下的强化机理。

1.1 表面机械研磨

表面机械研磨 (Surface mechanical attrition treatment, SMAT)^[5-8]是通过高频的偏心轮系统旋转带动容器中的弹丸进行无规则的反弹和持续振动, 从而使弹丸以不同角度连续、高速地撞击金属表面, 使材料表层产生剧烈的塑性变形, 并形成稠密的位错、孪晶等非平衡缺陷; 同时, 材料表层的温度在持续的机械加工作用下逐渐升高, 位错过度积累形成的高度畸变组织会发生再结晶, 两者共同作用使晶粒逐渐细化到微米或纳米级^[5,9]。

当弹丸直径和振动频率固定时, 单个弹丸撞击的能量取决于试件下表面和容器底部之间的距离, 因此难以处理形状复杂的试件。此外, 表面机械研磨的弹丸直径较大(一般为 8 mm 或 3 mm), 在处理时对试样表面造成的损伤较小, 材料表面质量较好, 该方法在表面自纳米化研究中应用最为广泛^[5]。

在表面机械研磨过程中, 高速弹丸从各方向不断的冲击、碰撞样品表面, 样品受到的冲击剪切力与表面深度的规律可以总结为^[9]:

$$\tau = \frac{10Gb}{L} \quad (1)$$

式中: τ 为样品某一位置所承受的剪切应力; b 表示材料的柏氏矢量; G 代表剪切模量; L 为该位置距样品表面的距离。由式(1)可知, 试样内部的组织的受力情况沿深度方向呈现梯度变化, 这种晶粒尺寸呈梯度分布的结构称为梯度结构层, 如张聪惠等^[7]利用表面机械研磨技术实现了工业纯钛表层纳米晶的梯度分布。同时, 梯度结构层对材料的力学

性能有一定的贡献, 如庞彦召^[9]发现, 低温下机械研磨后的工业纯钛屈服强度和抗拉强度显著提高, 其强化机理在于梯度结构层带来的强化效果, 其符合混合定律^[9]:

$$\sigma = \sigma_{gs} V_{gs} + \sigma_{cs} V_{cs} \quad (2)$$

式中: σ_{gs} 和 σ_{cs} 分别表示梯度结构层和粗晶基体层的屈服强度; V_{gs} 和 V_{cs} 分别表示梯度结构层和粗晶基体层的体积分数。此外, 还可以依据梯度结构的平均硬度值与屈服强度的经验公式来计算梯度结构层的屈服强度^[9]:

$$H_v = 3\sigma_y \quad (3)$$

不可忽视的是, 梯度结构层与粗晶基体层之间还存在“协同强化”效应^[10]。粗晶基体层的屈服强度较低, 率先开始塑性变形, 而梯度结构层的屈服强度较高, 仍处于弹性变形阶段。因此, 梯度结构层会阻碍基体层的塑性变形, 使基体层中的位错沿着特定滑移面运动, 并在基体层与梯度结构层的界面处囤积。位错的积累使局部可动位错密度降低, 当材料要以恒定应变速率进行塑性变形时, 则需要更大的外加应力, 这使得基体-梯度结构组织中产生额外的加工硬化, 进一步提升了强度。此外, 在拉伸过程中梯度结构组织之间的协调变形, 可有效地抑制表层纳米晶粒变形产生的应变集中和早期颈缩, 从而延迟了表面纳米晶粒结构的变形局域化和裂纹萌生, 因此表现出了良好的拉伸性能。这种“协同强化”效应在非均质材料中也有较多的报道^[11]。

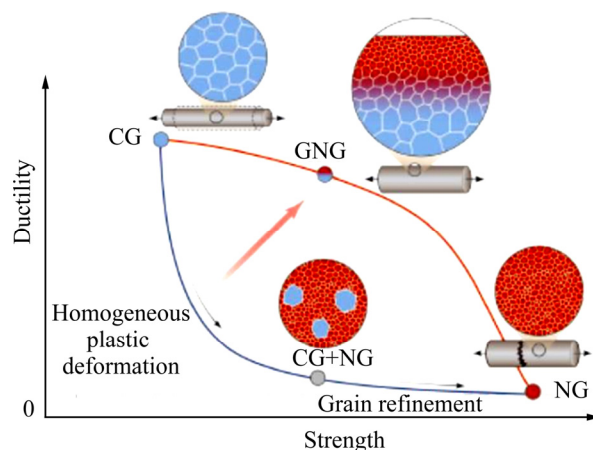


图1 表面纳米化后强度-延性协同效应示意图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram of strength-ductility synergy after surface nanocrystallization^[10]

经表面机械研磨后, 弹性模量降低, 这是因为表层的纳米晶使表层组织保持较高的残余压应力以及较稠密的位错密度。此外, ECKERT 等^[12]认为钛合金经表面纳米化后, 组织细化而出现了大量的晶界、三叉晶以及稠密位错胞, 晶界占比多, 原子排布不具有规律性, 原子间距也较大, 原子间的吸引力比晶体内部的组织更小, 这是材料弹性模量降低的重要原因。具有该梯度结构组织的弹性模量可用下述关系式表示^[9]:

$$E = E_{nc} V_{nc} + E_{interf} V_{interf} \quad (4)$$

式中: E_{nc} 为纳米晶的弹性模量; V_{nc} 为纳米晶的体积分数; E_{interf} 和 V_{interf} 分别为三叉晶界的弹性模量和体积分数。

1.2 喷丸强化

喷丸强化发展于 20 世纪 20 年代, 又被称为喷丸处理, 其工作原理是借助高压气流将弹丸高速喷射到材料表面, 使材料表面产生强烈的塑性变形, 从而形成了由表面纳米细晶逐渐过渡到基体粗晶的组织结构^[13]。喷丸强化中弹丸与样品表面碰撞接触的时间很短, 产生的瞬时应力将以碰撞点为中心向样品的内部传播, 并逐步减小, 导致沿表面向内部方向变形不均匀。当碰撞点附近的应力达到或超过屈服极限时, 便会形成永久性的凹坑, 凹坑内部区域则为流线形塑性变形层^[14]。工业上常用的喷丸技术, 由于时间短、覆盖率低, 导致在表面产生的应变量小、应变速率低, 难以获得纳米组织。近些年, 喷丸强化技术呈现多样化、自动化的发展趋势, 出现了更先进、高效的新型喷丸强化技术, 如高能喷丸(High energy shot peening, HESP)、超音速微粒轰击(Supersonic fine particles bombarding, SFPB)、湿喷丸、超声喷丸等。

1.2.1 高能喷丸

高能喷丸与传统的喷丸相似, 但工艺有所不同, 通常采用高压气流将直径约为 0.5~2 mm 的铸钢弹丸喷射至试样表面, 使材料表面在大应变能下形成纳米组织^[15]。高能喷丸可以采用工业上常用的喷丸设备, 弹丸速度可以通过控制电机转速调节, 可由以下公式进行估算^[15]:

$$V_a \approx W_L (2R_1^2 - R_2^2) \quad (5)$$

式中: V_a 为弹丸抛出叶片时的速度; W_L 为叶片角速度; R_1 为叶片外径; R_2 为叶片内径。在喷丸过程中, 只有当喷丸强度和表面覆盖率符合要求时, 零部件的表面才能够实现纳米化。覆盖率是定义为在被喷丸工件表面的规定部位上, 弹痕占据的面积与要求喷丸的面积之间的比值。普通喷丸的覆盖率一般只能达到 300%, 而高能喷丸处理 30~240 min 后, 覆盖率可达 3000%~24000%。

高能喷丸的表面纳米化效果可通过调控工艺参数来实现。马光^[15]深入研究了弹丸参数对高能喷丸表面纳米化效果的影响, 发现弹丸尺寸过大(2~3 mm)易导致叶片磨损和表面粗糙度增大, 弹丸直径为 1 mm 时较为合适。当弹丸抛出叶片的速度为 45 m/s, 工业纯钛经喷丸 30 min 后表层晶粒尺寸已达到纳米量级, 约为 64 nm; 且晶粒会随着喷丸时间的延长而进一步细化, 在 240 min 后晶粒尺寸可低至 44 nm, 纳米晶层的厚度可达到 60 μm。罗钦豪^[14]研究了工艺参数对纳米层厚度的影响规律, 发现 TB6 合金表面变形层厚度随喷丸时间延长呈现先增大后趋于平稳的趋势。变形层的厚度与喷丸时弹丸动能相关, 当弹丸尺寸为 1 mm、2 mm 和 4 mm 时, 变形层厚度的最大值分别为 600 μm、800 μm 和 1600 μm。此外, 当弹丸尺寸较小时, 可以促进 TB6 中 β 相向 α'' 相转变, 这是由于弹丸与试样表面的接触面积小, 局部应力较大, 达到马氏体转变的临界应力值更容易。

1.2.2 超音速微粒轰击

超音速微粒轰击(Supersonic fine particles bombarding, SFPB)的基本原理是利用气-固双相流将超音速(300~1200 m/s)的压缩气流带动直径约为 50 nm~200 μm 的硬质固体微粒以极高的动能轰击试样表面, 使试样表面发生大塑性变形, 晶粒逐渐细化而实现表面纳米化^[16]。超音速微粒轰击具有表面纳米化效率高、可处理形状复杂和大平面零件等优点, 但其引入的应变量较小, 难以获得较厚的纳米层, 且对试件表面的损伤较大。

王敏等^[17]利用超音速微粒轰击处理 Ti-6Al-4V 合金发现, 试样表面至 50 μm 深度之间为纳米晶粒塑性变形层, 该区域内的纳米晶粒尺寸约为 20~100 nm。赵坤等^[18]用同样的方法处理 Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Mo-4Cr(TC17)合金, 在 TC17 表面获得了约 30 μm 厚的纳米晶层, 其中纳米晶粒尺寸为 5~100 nm。葛

利玲等^[19]利用超音速微粒轰击对纯钛(TA2)表面进行了5、15、30和60 min的纳米化处理,并研究了其热稳定性。结果表明:试样表面的晶粒尺寸随超音速微粒轰击处理时间的延长而逐渐减小,并在30 min后趋于稳定,此时表层的纳米晶组织厚度为20~30 μm ,平均晶粒尺寸约为20 nm。

1.2.3 湿喷丸

湿喷丸技术又称为液体喷丸技术,是一种新型的喷丸强化技术。该技术是在液体(水或磨液油)中加入弹丸(石英丸或陶瓷丸),通过泵体将混合液体输送到喷嘴的腔体内,通过高压气流将混合液体快速喷射到材料表面,达到冷加工表面强化处理的目的。与干喷丸相比,湿喷丸技术中可在材料表层形成均匀的液膜,起到润滑、降温的作用,减少弹丸在轰击表面产生的干摩擦,不仅延长弹丸寿命,而且可有效降低表面粗糙度,但其形成的强化层深度较小^[20]。目前德国罗斯勒有限公司已将湿喷丸技术应用于航空制造生产线中。

李康^[21]提出了强化层分层模型,由于局部屈服强度的提高,湿喷丸引入的残余应力值高于基体材料屈服强度。强化层分层模型假设湿喷丸强化层为多层板材复合,每层具有不同的晶粒尺寸。为此,他定量分析了局部屈服强度随深度的变化规律,并与测得的残余应力值进行对比,发现在距表层0~80 μm 的范围内,局部屈服强度的提高可以增加材料对残余应力的“容纳”程度,即提高了残余压应力的上限值。在湿喷丸处理下,合金表层可达到一种近似“饱和”的现象,即出现残余应力约等于基体屈服强度。

1.2.4 超声喷丸

1960年,KRYLOV等^[22]以大功率超声作为驱动能量开发出了超声喷丸技术(Ultrasonic shot peening, USP),并通过超声换能器输出的振动将能量传递给小球,从而驱使密闭腔体内的小球撞击零件表面实现强化。目前超声喷丸已经在斯奈克玛、沃尔沃、法国空客、雷诺等集团、以及一些能源工业和美国空军的项目中得到应用,如美国Alabama州Avion公司已经将SONATS的超声喷丸技术用于美国空军直升机结构完整性和延寿计划中。

目前,超声喷丸技术在材料表面改性领域受到了越来越广泛的关注,尤其在超声喷丸自纳米化、自纳米化机理及数值模拟等领域^[23-24]。朱立

华^[25]研究发现超声喷丸在工业纯钛表面并没有产生纳米层,而是纳米晶-非晶(NC-A)复合层,其中纳米晶粒尺寸约为3~10 nm,NC-A复合层厚度可达100 μm 。此外,不同的超声喷丸参数对纯钛表面的NC-A复合层晶粒尺寸影响不大,但对NC-A复合层的厚度具有显著的影响。之前,朱立华^[26]还研究了超声喷丸工艺参数对纯钛表面粗糙度的影响,发现喷丸时间间隔越小,表面粗糙度越大,在达到某极限值后(接近6 μm)趋于稳定。此外,丸粒直径的增大、冲击振幅的增大和喷丸距离的减小均会导致表面粗糙度增大,并且提出了表面粗糙度与工艺参数之间的关系式:

$$Ra = k_1 A \exp\left(-k_2 \frac{l-d}{d}\right) \left[1 - \exp\left(-k_3 \sqrt[3]{\frac{Pt^3}{\rho d^5}}\right)\right] + Ra_i \quad (6)$$

式中: d 为喷丸直径; A 为超声振幅; l 为喷丸距离; t 为喷丸持续时间; ρ 为喷丸密度; P 为超声喷丸设备功率; k_1 、 k_2 、 k_3 为常数系数; Ra_i 为样品原始粗糙度。

在数值模拟方面,MAJZOBI等^[27]分别使用Johnson-Cook本构方程和Cowper-Symonds本构方程对单个喷丸和1、4、6、8、9、13及25个喷丸的冲击过程进行LS-DYNA数值模拟,并将仿真结果与实验进行对比,验证其可行性。结果表明,随着喷丸数量的增加,材料表面能获得均匀的应力分布,而最大残余压应力则在喷丸数量较少时出现。此外,残余应力随喷丸的冲击速度的增加而增加,当速度超过某一值(90 m/s)后,残余应力值反而逐渐降低。Johnson-Cook本构方程和Cowper-Symonds本构方程如式(7)和(8)所示:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n)(1 + C \ln \varepsilon^*)(1 - T^{*m}) \quad (7)$$

$$\sigma = \sigma_0 \left[1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{C}\right)^{1/p}\right] \quad (8)$$

式中: ε 为材料应变; $\dot{\varepsilon}$ 为实际应变率; A 、 B 、 C 、 n 、 σ_0 、 p 是材料常数。

1.3 激光冲击

Batelle实验室于1965年最先发明了激光冲击(Laser shock peening, LSP)^[28]。该方法是利用高功

率(10^9 W/cm^2 级)、短脉冲(10^{-9} s 级)激光束透过吸收层和约束层照射材料表面,吸收层受热瞬间汽化的等离子体发生爆炸,形成高压冲击波在材料表面产生机械“冷作”作用,使其塑性变形^[13,29-30]。吸收层一般选用黑漆或铝箔,可以提高能量吸收率,同时还可防止金属材料表面的烧蚀。约束层分为流体约束层(如蒸馏水等)和非流体约束层(如固体玻璃、弹性体硅胶等),其作用是阻碍等离子体的膨胀,增强与激光能量耦合和冲击波的相互作用。因此,约束层结构能有效提高激光诱导的冲击波峰值,增宽冲击波的脉宽^[31]。由于吸收层和约束层的存在,激光束在材料表面的加热效应很低,在冲击过程中材料表面处于“微锻”状态。激光冲击的应变速率可达到 $10^6 \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$, 相比于常规喷丸($10^4 \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$)要高出 2~3 个量级,应变影响区大,材料表面可在短时间内发生剧烈塑性变形,形成残余应力场,并形成位错、孪晶等缺陷,以此提高材料表面的硬度和强度,并大幅提高材料的疲劳性能^[32]。激光参数的选取对于激光冲击成形效果有很大的影响,其相互关系式为:

$$I_0 = \frac{4E}{\pi d^2 \tau} \quad (9)$$

式中: I_0 为激光功率密度; τ 为激光脉宽; E 为激光束能量; d 为光斑尺寸。激光功率密度大小应根据材料的物理性能来选择,同时需考虑吸收保护层材料对冲击波压力的衰减作用。自 20 世纪 90 年代开始,激光冲击先后应用于 F110、遄达 800、F119 等发动机中,增加钛合金风扇叶片耐用性和增强其抗外物损坏性能。此外,激光冲击可以通过调整工艺参数使零件不同区域达到不同的残余应力强度和深度,从而实现不同的抗疲劳性能,赋予飞机和航空发动机设计师更宽广的零件设计空间。

ZHOU 等^[28]利用激光冲击技术对 Ti-6.0Al-2.5Mo-1.5Cr-0.5Fe-0.3Si(TC6)合金进行表面纳米化处理,发现经单次激光冲击处理后,TC6 表面形成了深度为 200 μm 的严重塑性变形层,其表面纳米晶粒尺寸约为 100 nm; 经过五次激光冲击处理后,表面的纳米晶厚度约为 1 μm , 晶粒尺寸细化为 30~60 nm, 并且在表面形成了深度为 10 nm 的非晶层,如图 2 所示。在一些剧烈塑性变形诱发晶粒细化的研究中,也出现了纳米晶/非晶的镶嵌结构^[33]。ZHOU

等^[28]假定非晶组织是由许多位错和高密度层错相互作用形成的: 位错使周围的晶格发生严重的畸变,内部原子在高密度层错的作用下紊乱排列,由此形成非晶相。

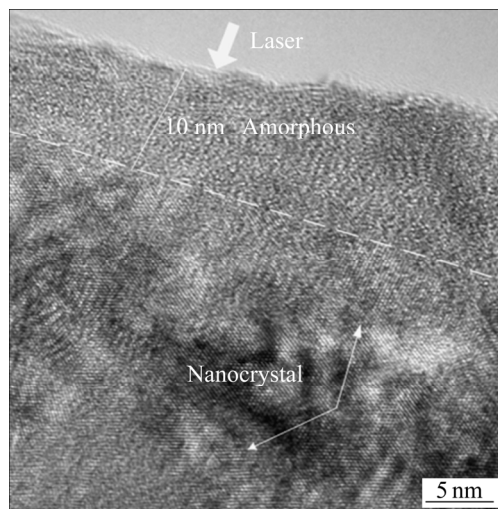


图 2 TC6 钛合金激光冲击表面非晶层和纳米晶层的 HRTEM 横截面图像^[28]

Fig. 2 Cross-sectional HRTEM image of amorphous and nanocrystal-line layers at shock surface of TC6 titanium alloy^[28]

在激光冲击中,位错运动是晶粒细化的主要机制,其作用机理可以由位错形变的均匀形核理论来解释: 当冲击表面的偏向弹性应力达到临界值时,会诱发高密度位错的萌生,而高密度的位错同时也会松弛弹性扭曲原始晶格的偏应力,以此抵消位错的进一步生成。因此,要产生均匀的位错,冲击压力需要满足以下条件:

$$\frac{\tau_h}{G} = 0.054 \quad (10)$$

式中: τ_h 和 G 分别是产生均匀位错所需的剪切应力和剪切模量,当冲击波引起的最大剪切应力 ($\tau = 6Gp(1-2\nu)/E$) 大于 τ_h 时,将产生均匀的位错。对于 TC6 钛合金($E=133 \text{ GPa}$)而言,其临界压力约为 2.99 GPa。根据 Fabbro 冲击波压力计算模型和 PVDF 压电薄膜实验^[34]可知,当激光功率密度为 6 GW/cm^2 时,激光诱导的冲击波压力为 4 GPa,大于临界压力。而在深度为 1 μm 时,冲击波压力衰减到 2.9 GPa,形成的变形层厚度约为 5 μm ,如图 3 所示。

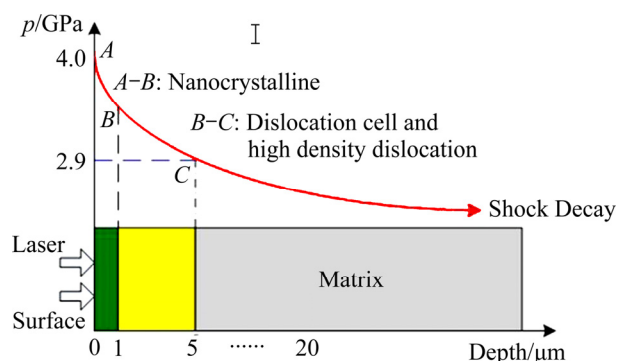


图3 激光诱导的冲击波在 TC6 材料内部衰减^[28]

Fig. 3 Laser-induced shock decay inside material^[28]

ZHAO 等^[35]引用应力波前方位错密度模型解释了表层的高密度位错结构:

$$\rho_d = \frac{2\pi^2}{0.8(1-\nu)k^3b_0^2} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-1/3} \right]^3 \quad (11)$$

式中: ρ_d 为应力波前方位错密度; k 为取向参数; b_0 为柏氏矢量; ν 为泊松比; V 和 V_0 分别代表受压前后体积。可以看出, 表层某深度位错密度与局部体积压缩率 V/V_0 呈反比, 表面受应力波影响最大, 体积压缩最严重, 位错密度最高; 随着深度的增加, 体积压缩程度逐步降低, 位错密度也随之下降。

周建忠教授^[36]团队在激光喷丸强化试样数值模拟方面取得了较大进展, 为激光喷丸工艺优化设计和试样疲劳寿命预测提供了有力支撑。由于激光冲击过程时间极短, 一般忽略脉冲冲击波的热效应, 模拟中可将经典 Johnson-Cook 模型^[37]简化为:

$$\sigma = (A + B\varepsilon^n) \left[1 + C \ln \left(1 + \frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0} \right) \right] \quad (12)$$

式中: ε 为材料应变; $\dot{\varepsilon}$ 为实际应变率; $\dot{\varepsilon}_0$ 为参考应变率, 这里取 $\dot{\varepsilon}_0 = 1$; A 、 B 、 C 、 n 是与材料有关的常数。

1.4 超声冲击

大功率超声技术和表面强化工艺相结合的超声辅助加工工艺已成为表面自纳米化领域的一个新兴研究方向。在 20 世纪 50 年代, MUKHANOV 等^[38]发明了超声冲击技术(Ultrasonic impact treatment, UIT), 它是以大功率超声作为驱动能量, 通过压电陶瓷或磁致伸缩换能器将电能转化为机

械能, 并由变幅器放大/聚能后, 以约 20 kHz 的频率驱动冲击头撞击材料表面, 使材料表面发生局部塑性变形和组织细化。超声冲击技术最初用于提高焊接接头的疲劳强度, 目前也逐渐应用于表面自纳米化技术。如在 TC4 表面进行超声冲击处理, 在 1、2、4、6 和 8 道次下, 试样表面变形层的平均厚度约为 3 μm 、10 μm 、30 μm 、72 μm 及 79.2 μm ^[13]。结果表明, 试样表面最开始受到冲击时, 塑性变形层形成速度较慢, 这是滑移系开启较少的缘故。随着冲击道次的增加, 引入变形层的能量增加, 滑移系由单滑移变成多滑移, 变形受位错-孪晶所协调, 变形层的厚度急剧增大。当变形层厚度达到一定程度后, 表面晶粒细化显著, 由于晶粒内部已存在大量的位错, 材料表面进一步塑性变形的阻力增大, 变形层的形成速度减缓。当超声冲击 6 道次后, 材料表面塑性变形组织非常均匀, 晶粒取向呈随机分布, 且平均晶粒尺寸约为 60 nm。值得注意的是, 部分研究发现 Ti-6Al-4V 合金经过超声冲击处理后, 初生连续 β 相发生破碎, 且 β 相的密度从初始状态开始逐渐下降^[39], 如图 4 所示。PANIN 等^[40]

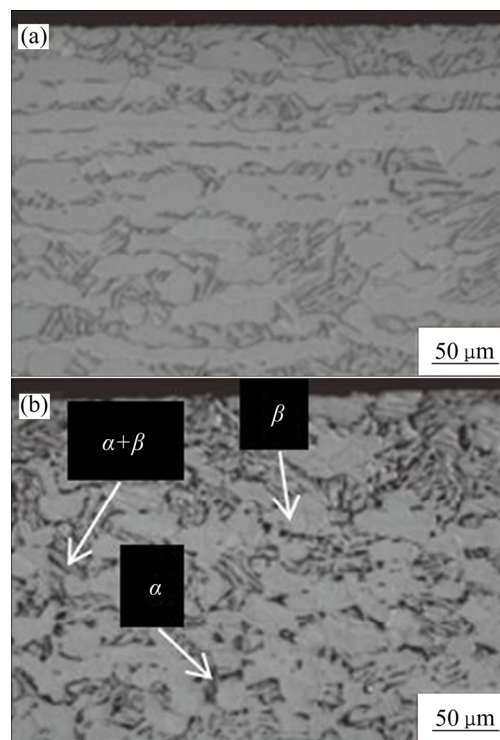


图4 Ti-6Al-4V 合金横截面扫描电镜图: (a) 未处理 Ti-6Al-4V 合金; (b) 超声冲击处理后 Ti-6Al-4V 合金^[39]

Fig. 4 Cross-sectional SEM micrographs untreated Ti-6Al-4V alloy (a) and UNSM-treated Ti-6Al-4V alloy (b) specimens^[39]

则利用超声冲击技术对工业纯钛进行表面纳米化处理, 在试样表面得到了厚度为 5~10 μm 的 α -Ti 纳米晶层, 平均晶粒尺寸为 100~200 nm, 图 5 所示为超声冲击处理后工业纯钛的 EBSD 图。

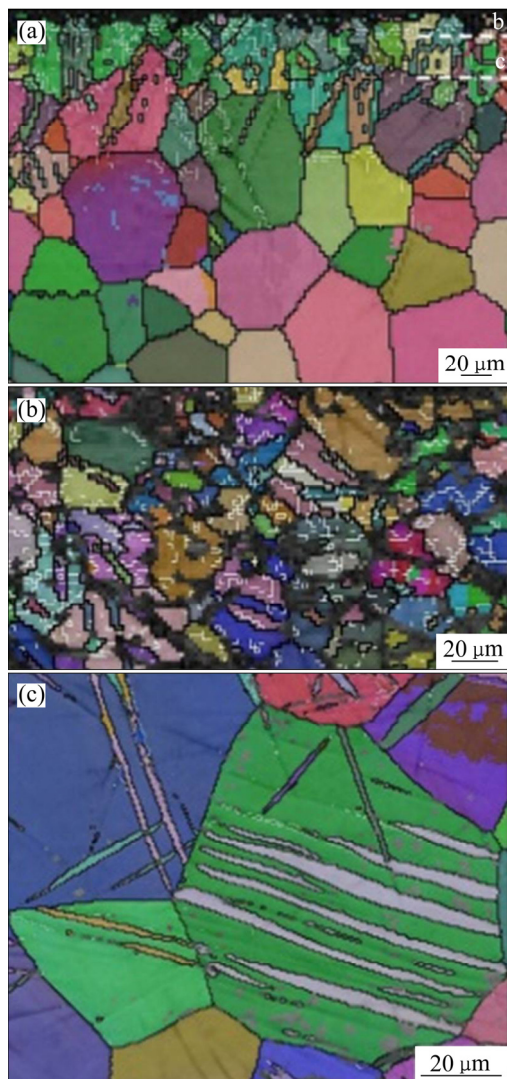


图 5 超声冲击处理后工业纯钛的显微结构^[40]

Fig. 5 Microstructure of ultrasonically hardened CP-Ti specimen^[40]: (a) Cross-sectional EBSD map; (b), (c) Respective plan-view EBSD maps obtained at depths of 20 and 50 μm below surface

王斌^[41]、贾翠玲等^[42]采用有限元研究了冲击振幅、冲击头速度、冲击时间等参数对表面纳米层结构及残余应力场的影响。结果表明: 试件与冲击头在超声冲击过程中受应变硬化和应变硬化速率的影响较大, 并且超声冲击过程处于高应变速率状态, 因此以 Cowper-Symonds 模型为材料本构方程, 其公式如下:

$$\sigma_y = \left[1 + \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{C} \right)^{1/p} \right] (\sigma_0 + \beta E_p \xi_p^{\text{eff}}) \quad (13)$$

式中: E_p 表示塑性硬化模量, 如式(14):

$$E_p = \frac{E_{\tan} E}{E = E_{\tan}} \quad (14)$$

在塑性变形过程中, 试样表面凹坑受到的平均压应力可由 Johnson 理论算出, 其表达式为^[41]:

$$\bar{P} = \sigma_0 \left(0.6 + \frac{2}{3} \ln \frac{Ea}{\sigma_0 R} \right) \quad (15)$$

$$\frac{1}{E} = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \quad (16)$$

式中: $\bar{P}$ 为平均压应力; σ_0 为试样的静态屈服强度; a 为凹坑半径; R 为针头半径; E 为等效弹性模量; E_1 、 E_2 和 ν_1 、 ν_2 分别为试样及针头的弹性模量和泊松比。

根据固体动力学相关理论可知, 材料的屈服强度随着应变率的增加而提高。唐志平^[43]在《冲击相变》一书中引用了 STEINBERG 提出的高压塑性本构模型, 该模型表明: 在一维应变状态下, 材料的初始屈服及后继屈服强度满足以下关系:

$$Y = Y_0 [1 + \beta(\varepsilon + \varepsilon_i)]^n \left[1 + \frac{Y'_p}{Y_0} \right] \frac{p}{\eta^{1/3}} + \frac{G'_T}{G_0} (T - 300) = Y_0 [1 + \beta(\varepsilon + \varepsilon_i)]^n \frac{G}{G_0} \quad (17)$$

式中: $\eta = \frac{V_0}{V}$, V_0 为初始比容; $G=(p, T)$ 为剪切模量; Y_0 为初始屈服强度; β 、 n 为硬化参数; ε_i 为初始等效应变, 通常取 0; $\frac{Y'_p}{Y_0}$, $\frac{G'_T}{G_0}$ 为材料参数。

钛及钛合金经不同表面自纳米化后具有多样的纳米梯度结构, 其展现的优异综合性能有望实现多领域应用。因此, 表 1 总结了钛及钛合金中不同表面自纳米化方法的特点、重要工艺参数、微观组织、样品尺寸及特定性能的优化。

2 钛及钛合金表面纳米化变形机理

钛及钛合金在表面自纳米化的过程中, 无论采用何种工艺, 从宏观尺度和微观尺度上来说本质都

表 1 表面自纳米化方法的比较

Table 1 Comparison of self-surface nanocrystallization methods

Method	Driving mode	Deformation-Inducing medium	Critical processing parameter	Nanocrystalline microstructure	Sample shape	Performance optimization
SMAT	Pivoting eccentric	Shot with diameter of 3–8 mm	Peening strength, shape and dimension of chamber, treating time or temperature, etc	The grain size is about 10 nm. The thickness of nanocrystalline is 15 μm or so	Flat metal components, dimensions limited by chamber	Improving the bioactivity and corrosion resistance of medical titanium-based metals
HESP	Air blast	Shot with diameter of 0.5–2 mm	Air pressure, shots material, peening strength, coverage	The grain size is about 44 nm. The thickness of nanocrystalline is 60 μm	Large flat metal components with complicated shape	Improving fatigue resistance and weldability of titanium alloy materials
SFPB	Air blast	Rigid particles with diameter of 50 nm–200 μm	Air pressure, rigid particles material, peening strength, coverage	The grain size is about 20 nm. The thickness of nanocrystalline is 20–30 μm	Large flat metal components with complicated shape	Improving the thermal stability and hardness of titanium alloy materials
WSP	Air blast	Quartz or ceramic Shot with diameter of 125–600 μm	Air pressure, grinding liquid ratio, shots material, peening strength, coverage	The grain size is about 20 nm and nanocrystalline thickness is 10 μm	Large flat metal components with complicated shape	Improving the fatigue resistance and stress cracking resistance of materials
USP	Ultrasonic transducer	Rigid particles or ceramic Shot with diameter of 2–4 mm	Peening strength, shots material, ultrasonic amplitude, rated power	The minimum grain size can be refined to 3–10 nm, the thickness of NC-A composite layer can reach 100 μm	The special shot peening circulation cavity is machined according to the specific structure of the parts	While realizing the dieless forming of sheet metal, the surface and overall properties of the material are strengthened at the same time
LSP	Laser shock	Plasma shock wave	Laser wavelength, pulse width, pulse duration	The grain size is less than 50 nm, the thickness of nanocrystalline is 1 μm, an amorphous layer 10 nm thick is formed	Shape and dimensions of components being out of limitation	Improving the fatigue performance, durability and foreign damage resistance of engine blades, shells and other key parts.
UIT	Ultrasonic transducer	Ultrasonic impact gun	Rated power, ultrasonic amplitude, impact needle diameter, impact pass	The grain size is 100 nm, the thickness of nanocrystalline layer is 5–10 μm	Shape and dimensions of components being out of limitation	Improving the fatigue strength of the welded joint and calibrate the integral wall plate of the welding fuselage

是压缩和剪切的共同作用。因此，其纳米化的机理可归纳为：大尺寸晶粒在剪切力的作用下不断被分

割成多个细小晶粒，并逐步形成纳米晶。这个过程需要一定的宏观塑性变形条件，并以孪晶、位错等

作为基本变形方式, 逐渐在大尺寸晶粒内引入小角度晶界, 小角晶界逐渐演变为大角度晶界并细化为自由取向的小晶粒, 如此反复直至形成纳米晶^[44]。由此可见, 表面纳米化的晶粒细化的难易程度取决于塑性变形方式, 如孪生、位错滑移等, 并与晶体结构和层错能有一定的关联。因此, 不同类型的钛合金的表面纳米化机理会有差异。钛及钛合金表面纳米化的机理主要分为孪晶切割细化机理、位错切割细化机理以及复合变形机理。本节重点讨论不同类型钛合金主要的纳米化机制及其应用领域。

2.1 纯钛/ α 钛合金的细化机理及其应用领域

工业纯钛的表面纳米化研究较为深入, 其原始晶粒细化过程可分为以下过程: 1) 孪晶开动并发生孪晶系交割; 2) 形成具有高密度位错的小取向差薄片组织; 3) 薄片组织分割成具有小角度取向差的块状组织, 并逐渐演变为多边亚微米晶粒; 4) 亚微米晶粒进一步分割成随机取向的纳米晶粒^[45]。工业纯钛中密排六方结构的 α 相主要发生孪生变形, 根据 Von-Mises 准则可知, 多晶材料塑性变形时为了保证均匀滑移运动, 每个晶粒必须要有 5 个独立的滑移系才能开动, 而 α 相的对称结构性较低, 只有 4 个独立的滑移系, 因此只能通过孪生保证变形的连续性。此外, 钛及钛合金的孪晶系统与滑移系统非共面, 在低应变水平下也能进行孪生变形。以 α 相为主的 α 型钛合金纳米化机理与工业纯钛相似, 如韩靖等^[46]发现在高能喷丸处理下 TA17 钛合金中的组织演变行为与纯钛相近, 低应变速率下以孪晶分割为主, 随应变速率的增大孪晶内出现位错滑移。由此可见, 以 α 相为主的钛合金中孪晶切割对晶粒细化的贡献较大, 其纳米化机理可以称为孪晶切割机理。

纯钛/ α 钛合金具有许多优异性能, 其在普通海水环境中具有较高的耐腐蚀性能, 目前已成为首选的舰船结构材料之一。但是, 纯钛/ α 钛合金在海洋工程应用过程中仍存在以下两个问题: 1) 硬度较低, 耐磨性能差, 难以满足实际应用要求; 2) 在苛刻环境中(如高温、高酸性、高 Cl^- 浓度、低氧含量环境)仍有一定腐蚀倾向。针对这些问题, 研究人员采用表面自纳米化工艺同步提高工业纯钛的耐磨性和耐蚀性。工业纯钛经纳米化后, 由于晶粒细化和应变硬化, 表层组织的硬度显著提高, 如经过

SMAT、SFPB 处理后纯钛的最表层硬度可提高 1.6~3 倍^[19, 47], 抗摩擦磨损性能也得以优化。工业纯钛的耐蚀性与其致密、具有自修复能力的保护性钝化膜有关, 而采用纳米化工艺一方面可以提高纯钛的腐蚀电位, 促进钝化膜的形成^[47]; 另一方面, 钝化膜通常优先生长在表面活性部位, 纳米化后纯钛表面恰好能提供大量具有高活性的位错和晶界, 它们可以作为钝化膜的优先形核点从而提高成膜速率^[48], 提高耐蚀性并减少腐蚀介质中的离子释放; 此外, 均匀分布的晶界可以有效降低晶界与晶内组织吉布斯自由能的差异, 有利于缓解局部腐蚀^[49]。与粗晶钛相比, 纳米晶钛比表面积和表面自由能较大, 更丰富的晶界也提供了更多的氧化通道和活性位点, 所以表面可形成较厚的钝化膜, 可延迟纳米晶表面的电子迁移和电化学反应速率, 以此具有更好的耐蚀性^[49-50], 如图 6 所示。

但纳米化对材料腐蚀性能的影响具有双刃性, 如在 3.5%NaCl(质量分数)溶液中, 纯钛经过短时间表面机械碾磨处理后耐蚀性能较原始纯钛增强, 但随着处理时间的增长, 纯钛表面出现了凹坑、裂缝等表面损伤, 成为腐蚀的活性区^[51]。而在还原性较强的 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中, 虽然表层纳米化提高了纯钛钝化膜的生成能力, 但晶界体积分数增加导致参与腐蚀反应的活性原子数增加, 钝化膜溶解速度提高, 耐蚀性能变差。此外, 在工业纯钛表面进行 60~90 s 的超声喷丸处理能提高其耐蚀性能, 但当处理时间超过 90 s 后会出现过钝化现象, 耐腐蚀性能降低^[48]。此外, α 型钛合金是焊接的理想材料, 其焊接性能取决于合金成分和显微组织, α 相体积分数的提高可进一步优化其焊接性能。然而, 焊接接头处常存在焊接缺陷、应力集中与残余拉应力等问题, 易诱发焊接结构的提前失效。疲劳失效是焊接接头失效的重要原因, 多数疲劳裂纹始于接头表面, 优化接头表面质量是提高焊接质量的关键所在。超声冲击不仅能够引入残余压应力, 降低焊接接头应力集中, 提高该部位的强度和疲劳性能, 并使焊缝与母材之间的过渡更加平滑; 同时, 超声冲击诱发的塑性变形可以减少接头处气孔、缩松、咬边、微裂纹等表面微缺陷; 晶粒细化则使得接头表层的晶界增多, 抗拉强度和屈服强度提高, 不容易发生塑性变形, 从而改善焊接接头的力学性能^[52]。此外, 焊接接头经过高能喷丸处理后, 表层纳米晶

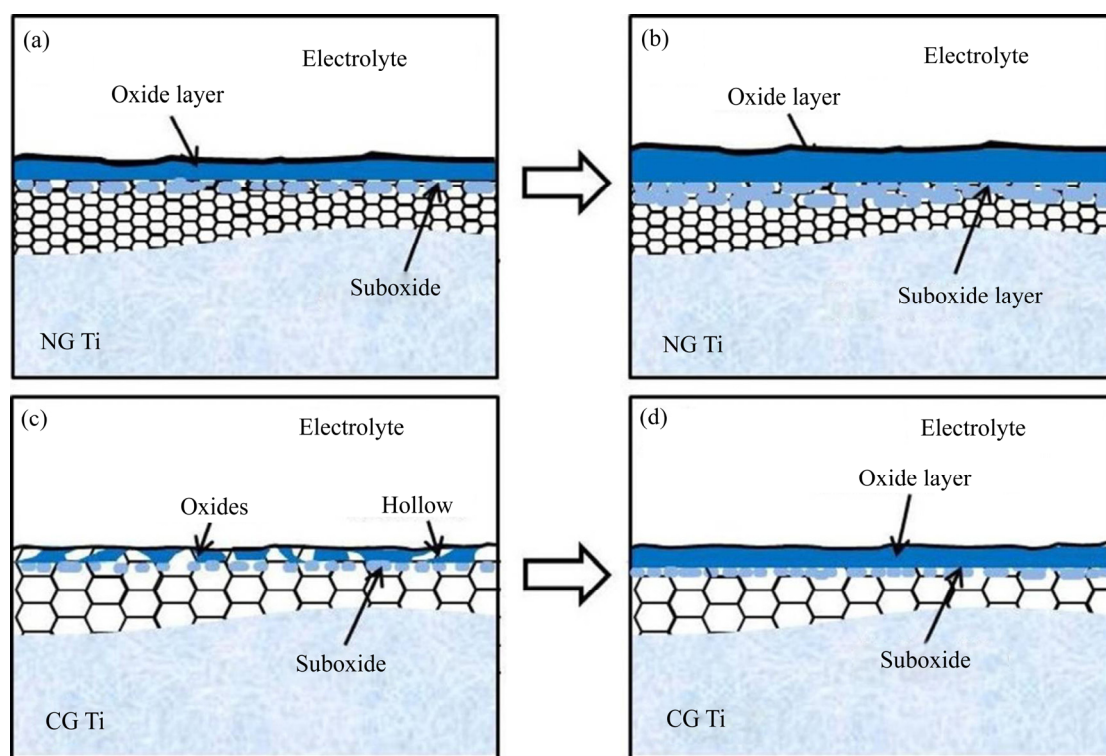


图6 NG Ti 和 CG Ti 钝化工艺示意图^[49]

Fig. 6 Schematic diagrams of passivation process for NG Ti ((a), (b)) and CG Ti ((c), (d))^[49]

具有较高的原子活性且金属内部的晶界、位错、空位等非平衡缺陷的数量急剧增加,使其扩散速率增高,可降低充分扩散所需的温度,加快被焊偶件的接触进程,从而缩短焊接时间^[53]。值得一提的是,纳米化工艺还能提高 α 型钛合金的热稳定性,在较高的温度下仍能使表层组织保持明显的梯度结构,如TA17经过表面机械研磨处理后,可在850℃下实现与不锈钢之间的扩散焊接^[54]。但是不同的纳米化工艺对 α 型钛合金的焊接性能影响不同,如利用激光冲击对Ti834合金进行处理时,由于激光冲击在Ti834合金表面形成高密度缺陷,使Ti834合金的热稳定性下降,合金的塑性和强度在600℃/100h热处理后均出现显著下降^[55]。

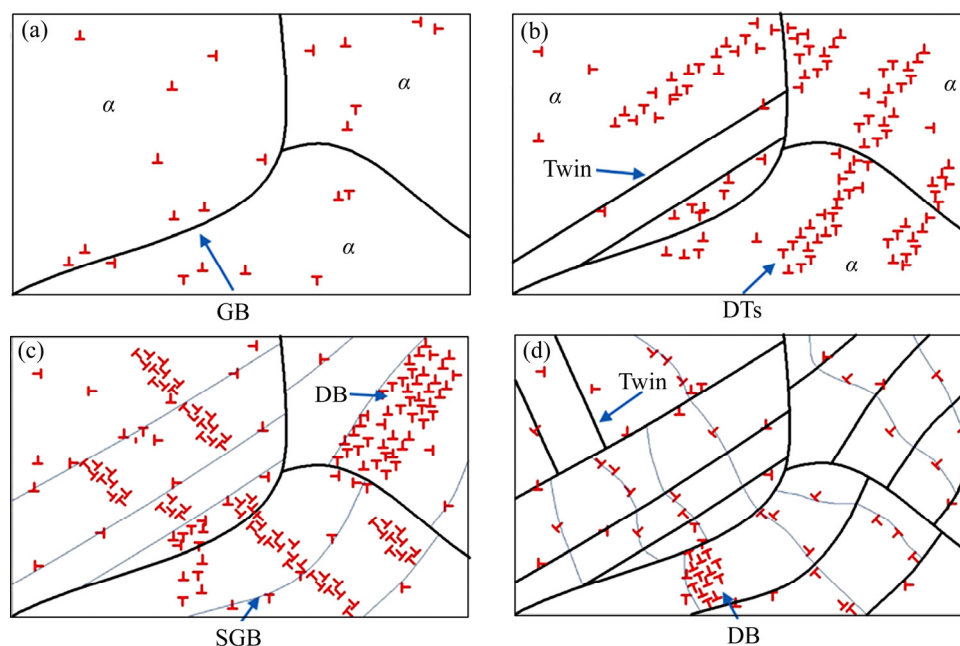
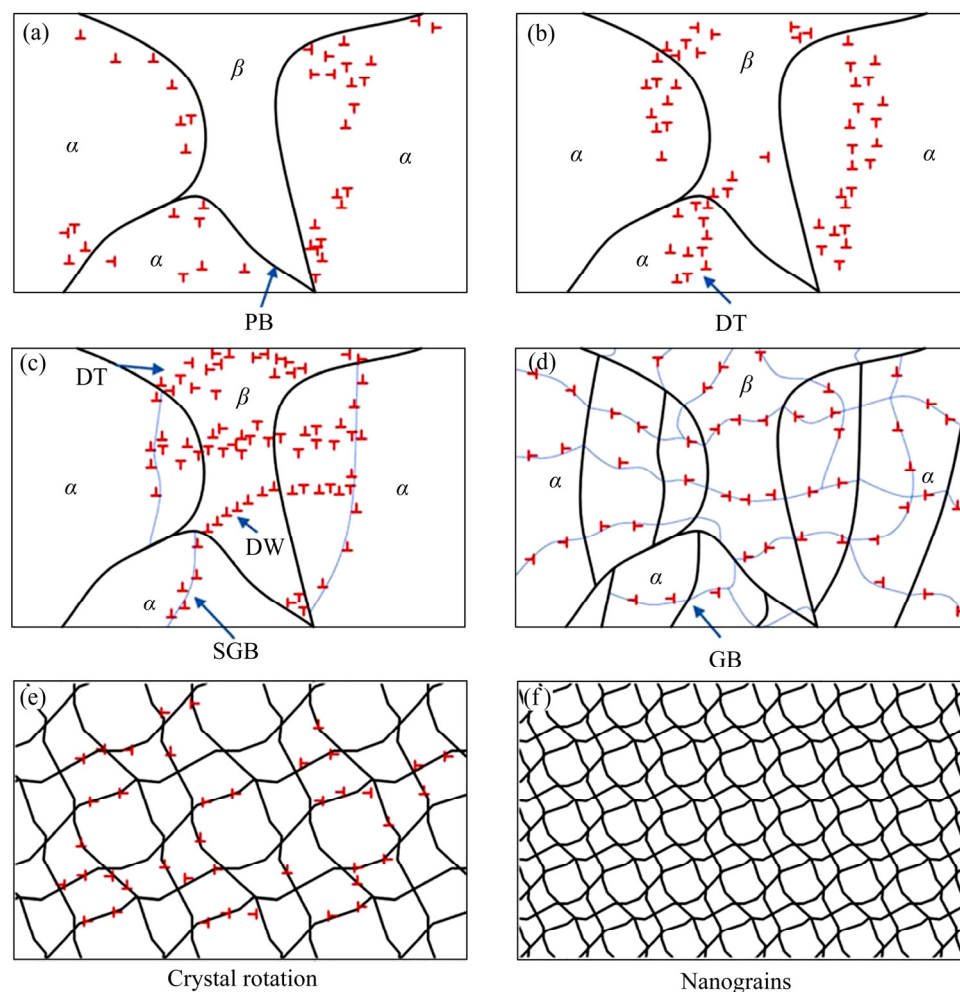
2.2 $\alpha+\beta$ 钛合金的细化机理及其应用领域

α 相和体心立方结构的 β 相塑性变形机理不同^[51],所以 $\alpha+\beta$ 型钛合金的变形机制较单相钛及钛合金更为复杂。以Ti-6Al-4V为例,早期研究认为其表面纳米化机理与变形量有关^[56],当变形量较小时,塑性变形以位错滑移为主;当变形量逐渐增大时,孪晶与位错滑移同时进行;而当晶粒尺寸在亚

微米级时塑性变形又以位错滑移为主,最后则通过动态再结晶变成等轴纳米晶。

然而, α 相和 β 相在表面纳米化作用下的变形机制截然不同,有研究者主张将 α 相和 β 相分开讨论^[57]。对于 α 相而言,在变形初期,多系滑移开动形成位错缠结与单系孪晶,如图7(b)所示;随着应变量和应变速率的增加,位错缠结会进一步吸收位错形成位错带,位错缠结、位错带和孪晶将 α 原始晶粒分割为拉长超细晶,如图7(c)所示;当应变量和应变速率进一步增大时,在 α 拉长超细晶内部沿晶粒短轴方向重复上述过程,使其被分割为等轴超细晶,如图7(d)所示。孪生对 α 相纳米晶形成的贡献随着 α 相晶粒尺寸的减小而显著减小,CHICHILI等^[58]研究 α 相在小应变量和低应变速率的塑性流动时指出,孪生对其应变的贡献不足0.2%。

对于 β 相而言,由于 α 相形成的位错易在相界处堆积和形核,会造成局部应力集中,因而变形初期位错在 α 相高密度位错结构(如位错缠结)与相界交割处或附近区域的 β 晶内进行滑移,如图8(b)所示;随着应变量和应变速率的增大, β 晶内位错大量增殖形成位错缠结和位错墙,如图8(c)所示;当

图 7 Ti-6Al-4V 合金喷丸时 α 相纳米晶形成机制示意图^[57]Fig. 7 Schematic illustration of nanocrystallization mechanism of α phase in Ti-6Al-4V alloy subjected to SP^[57]图 8 Ti-6Al-4V 合金喷丸时 β 相纳米晶形成机制示意图^[57]Fig. 8 Schematic illustration of nanocrystallization mechanism of β phase in Ti-6Al-4V alloy subjected to SP^[57]

α 相晶粒细化至与 β 相接近时, β 晶内位错滑移大量开动, 先前形成的位错缠结和位错墙会发生位错湮灭和重排, 逐渐演变为具有小角度取向差的亚晶界, 如图 8(d)所示; 随后, 在较大应变量和较高应变速率下, 亚晶界不断吸收滑移的位错而使两侧亚晶的取向差不断增大, 并最终转变为大角晶界, 从而将 β 原始晶粒分割为等轴超细晶, 如图 8(e)所示。最终, α 等轴超细晶和 β 等轴超细晶都通过亚晶转动发生动态再结晶, 形成随机取向的等轴纳米晶, 如图 8(f)所示。与单一 β 相钛合金相比, 孪生并未参与 Ti-6Al-4V 合金 β 相的塑性流动, 位错滑移是 Ti-6Al-4V 塑性流动的主要机理。

TC4 具有高层错能, 其中的 β 相尺寸较小、溶质含量较高, 可强烈抑制孪晶系统的开动。此外, 国内外学者对 TC6^[59]、TC11^[60]、TC17^[61]和 TC21^[62]等 $\alpha+\beta$ 型钛合金的纳米晶形成机制研究中也发现了位错运动主导纳米化过程, 而孪生受到抑制。如在 TC11 合金表面进行激光冲击时, 其表面纳米化机理包括三个主要步骤: 1) 高密度位错的形成; 2) 位错堆积到位错单元中; 3) 通过连续能量注入和非晶化形成亚晶界和表面纳米晶体^[63]。TC17 钛合金经高能喷丸后, 其表面纳米化机理也存在类似的现象^[64], 值得注意的是, 在 TC17 钛合金中变形

会诱导少量 α 等轴超细晶发生相转变, 形成 FCC-Ti, 进而通过孪晶与孪晶或孪晶与位错间的交互作用而形成等轴纳米晶, 其纳米化机理如图 9 所示。

综上所述, $\alpha+\beta$ 型钛合金的塑性变形机理主要建立在位错滑移基础上, 位错的产生、移动以及相互作用都有效地促进了大晶粒的细化, 其可归纳为位错切割机制: 1) 在低应变量时, 变形晶粒内部形成高密度的位错墙和位错缠结; 2) 随着应变量的增加, 位错墙和位错缠结转化为小角度的亚晶界; 3) 亚晶界演变成具有高度位向差的晶界。即变形过程中位错界面不断形成并持续分割晶粒。

BCC 结构的 β 相比 HCP 结构的 α 相更容易滑移, 因此 β 相更容易变形。然而, 在实际纳米化进程中, Ti-6Al-4V 中 β 相的纳米化速度要比 α 相慢, 这是原始 α 相和 β 相的晶粒尺寸差异造成的^[65]。基于 α 相和 β 相的尺寸比研究, 提出了两相协调变形机理^[57], 即当 $10 < d\alpha/d\beta \leq 30$ 时, 软质 β 相可开动的独立滑移系较 α 相多, 但由于 β 相初始晶粒尺寸较 α 相小很多, 且其形态呈细长纤维状, 变形抗力较大, 致使晶粒尺寸较大的 α 相首先发生塑性流动, 并且较小晶粒尺寸的 β 相显著促进了较大晶粒尺寸 α 相的位错增殖。当 $3 < d\alpha/d\beta \leq 10$ 时, 剧烈加工硬化的 α 相显著促进了较小晶粒尺寸 β 相的位错增殖。

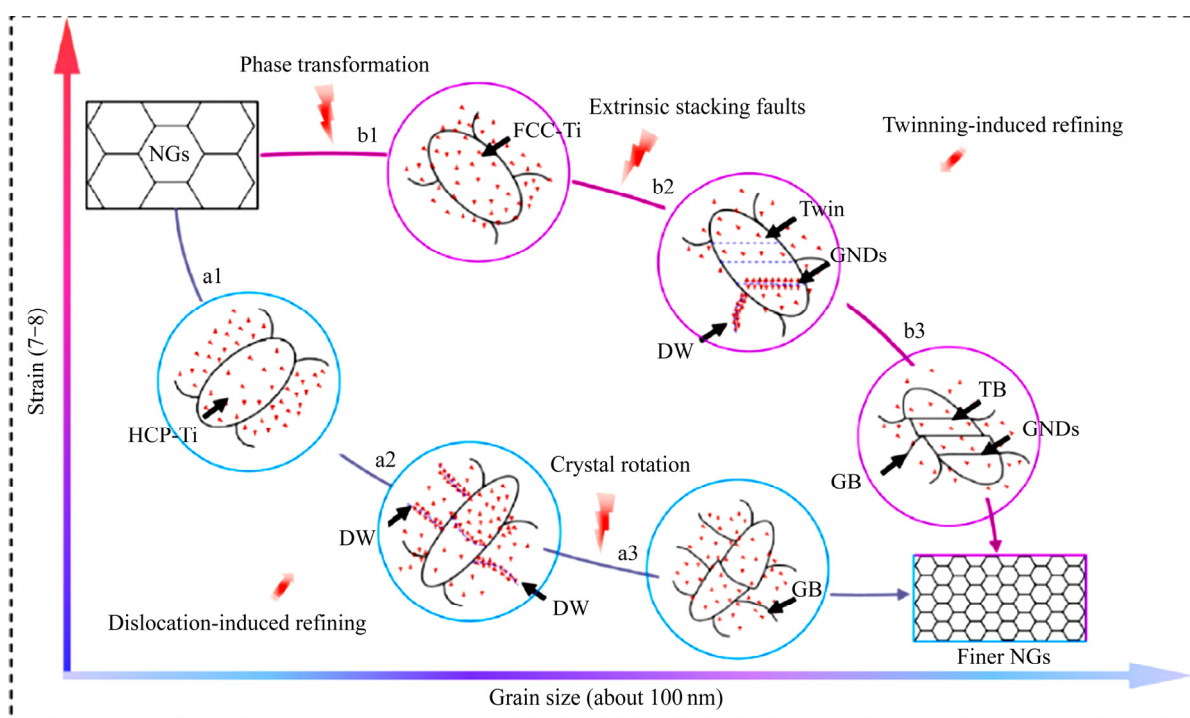


图9 表面自纳米化后 TC11 进一步细化纳米颗粒的示意图^[64]

Fig. 9 Schematic illustration of further refinement of nanograins by TC11 after self-surface nanocrystallization^[64]

当 $da/d\beta \leq 3$ 时,处于有利取向的 α 相或 β 相都能优先发生塑性流动,并显著促进了相界面处另一相的位错增殖,进而促进了两相等轴超细晶的亚晶转动和等轴纳米晶的晶粒细化。

$\alpha+\beta$ 型钛合金的综合力学性能十分突出,广泛应用于航空航天领域。疲劳性能是工程材料一个重要参数,为了满足苛刻的服役环境,研究者们对 $\alpha+\beta$ 型钛合金提出了的更高要求。表面自纳米化有望实现其疲劳性能的优化。首先,纳米化可通过闭合表面孔隙来缓解表面应力集中,抑制疲劳裂纹萌生,如超声冲击可实现粉末冶金 Ti-6Al-4V 合金表面的纳米化^[66],闭合表面孔隙,其疲劳性能提高近 60%。而当材料经纳米化形成梯度纳米晶结构时,纳米晶界中存在的大量空位会通过空位迁移-补偿机制遏制位错迁移,抑制位错塞积效应^[10]。如在 TC11 表面进行激光冲击处理后,晶粒的细化可以增加裂纹扩展的晶界阻力,残余压应力则可以提高裂纹的门槛应力强度因子,两者共同作用导致疲劳裂纹难以在表面萌生,致使裂纹源转至次表层,延缓疲劳裂纹的萌生,使疲劳极限由 483.2 MPa 上升至 593.6 MPa,提高了 22.8%。在疲劳试验中,残余应力松弛时结构变化是影响 HCF 性能的主要因素^[60]。此外,表面硬度的提高可以减少裂纹源的个数,改变裂纹源的位置,从而抑制裂纹扩展,如 Ti-6Al-4V 经过喷丸处理 5 min 后材料表面硬度提高了约 35%^[67]。

2.3 β 钛合金的细化机理及其应用领域

材料的塑性变形除了受晶体结构的影响,还与堆叠层错能密切相关,层错能愈低,位错愈容易分解为层错,孪晶变形愈容易。亚稳 β 型钛合金在室温变形时,除发生位错滑移外,还可能出现应力诱发斜方 α'' 相的马氏体相变^[68]。因此,在低层错能和含有亚稳相的单一 β 相型钛合金中存在复合变形机理,即应变诱导的相变、形变孪晶以及位错运动的结合。如 TB6 合金经高能喷丸后的变形机制及晶粒细化的过程可分为三个部分^[14],如图 10 所示:1) 形变孪晶的形成。当应变变量增加时,位错密度增加,位错进一步滑移受到阻碍,产生应力集中。当应力集中达到孪生临界分切应力时,便产生了形变孪晶。2) 晶粒分割与马氏体相变。形变孪晶最初是相互平行且方向单一的单系孪晶。高密度的单系孪晶

有效地将粗晶分割成呈平行分布的细小层片状结构,如图 10(A)所示。随着应变量的增加,更多孪晶系开动并形成多系孪晶,孪晶间的相互交割使孪晶界面间距的减小,初始粗晶分割成细小的结构单元,如图 10(B1)所示。形成的马氏体产生大量的相界面,会进一步细化 TB6 合金的结构。3) 小角度晶界、取向随机的纳米晶粒形成。当形变孪晶变形困难时,被孪晶分割的块体内位错活动加强以协调进一步的塑性变形。为了减小应变能,位错聚集形成位错墙,如图 10(B2)所示。当应变进一步增加时,位错墙逐步转变为小角度的亚晶界,如图 10(C)所示,亚晶界将孪晶片分割成尺寸为纳米级别的块体结构单元。同时,当晶粒尺寸达到纳米级别时,晶粒的旋转以及晶界的滑移都更加容易。在弹丸多方向的重复撞击下,粗晶最终细化成随机取向的纳米晶,如图 10(D)所示。在超声喷丸处理下的 Ti-13Nb-13Zr 合金也具有类似的表面纳米化机理^[69]: 1) 形成高密度位错和形变孪晶; 2) 孪晶相交,在单个晶粒内形成新的晶界; 3) 形成随机取向的纳米晶。

当 β 相稳定元素含量增加时, β 相的稳定性得到提高,应力诱发相变受到抑制,塑性变形机制逐渐转向以滑移为主导。如对 β 型 TiNbZrFe 钛合金进行 SMAT 处理时^[70],孪晶只出现在距表面 200~700 μm 处,该区域应变较小,部分位错不易滑移,孪晶则能协调位错变形。值得注意的是,纳米晶区不存在孪晶,可认为纳米晶区不受形变孪晶的控制。此外也有研究认为,变形孪晶与基体的一致性可能会随着应变的增加而降低^[71]。

β 型钛合金是一种先进的生物医用金属,其生物相容性好,弹性模量最接近于人体骨组织,在骨科、齿科和心血管等领域具有巨大的应用潜力。经表面纳米化后, β 型钛合金的生物相容性提高,其原因在于纳米晶样品上氧化膜的特殊电子性能,其具有较高的载流密度,可降低氧化物的电子功函数。研究结果表明:表面自纳米化处理能显著改善驱动细胞行为中的电子性能^[72]。纳米晶可以增加比表面积、微观粗糙度和润湿性,从而增强材料的生物活性^[71]。此外,纳米结构表面具有更高的表面能,可表现出更好的亲水性和蛋白吸附能力,表面的微孔也有利于营养物质的吸附和交换,吸附的锚定蛋白能与细胞的整合素受体结合,诱发更多应力纤维的形成,促进细胞的铺展,从而促进其上成骨细胞

的黏附、增殖与早期分化^[73-75]。

3 展望

2.4 小结

表面纳米化机理受晶体结构和堆叠层错能的影响，因此不同类型的钛合金的表面纳米化机理有所不同，图 11 总结了表面纳米化工艺处理下不同钛合金晶粒尺寸及变形机理。

表面自纳米化的概念被提出后，其在梯度纳米结构金属材料的制备领域取得了惊人的进展。钛及钛合金可利用表面自纳米化大幅提高材料的硬度、耐磨性能、抗疲劳性能、耐腐蚀性能和生物活性等，

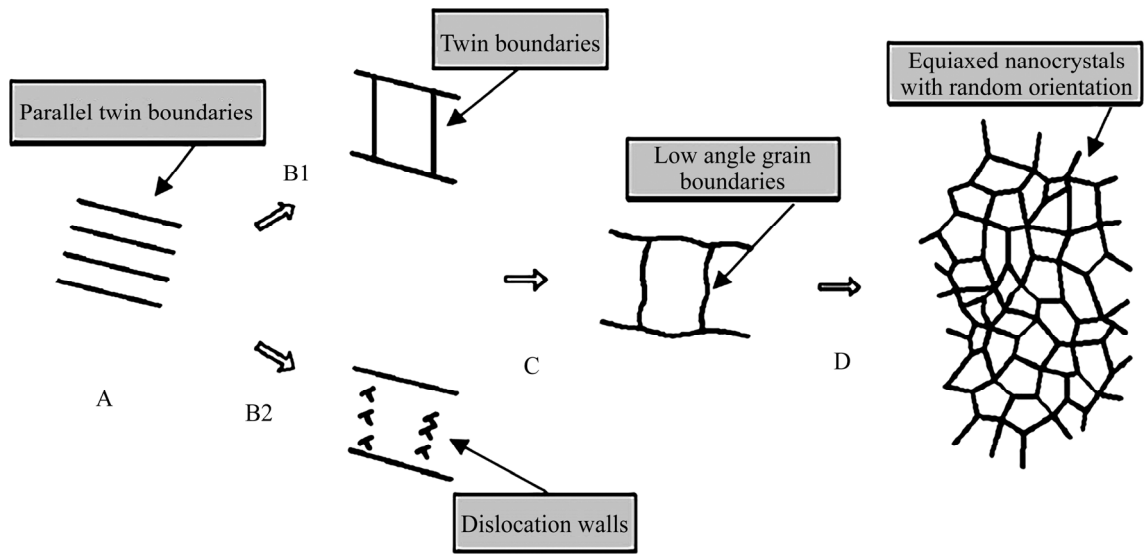


图 10 TB6 钛合金在喷丸过程中由孪晶和位错主导的晶粒细化示意简图^[14]
Fig. 10 Schematic diagram of grain refinement dominated by twins and dislocations in TB6 titanium alloy during shot peening^[14]

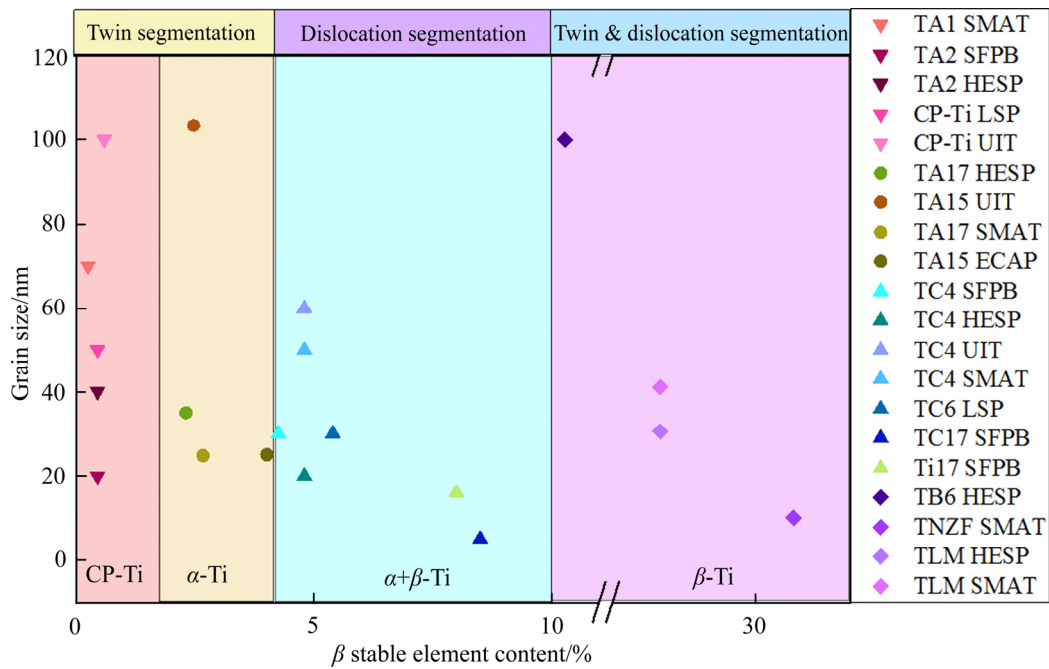


图 11 表面自纳米化工艺处理下不同钛合金晶粒尺寸及变形机理图
Fig. 11 Grain size and deformation mechanism of different titanium alloys treated by self-surface nanocrystallization

从而实现在航天航空、海洋船舶、生物医用等诸多领域的综合应用。值得注意的是,钛合金表面纳米化机制较为复杂,其取决于许多内在和外在因素,如晶体结构、层错能、应变速率、应变强度、变形温度等,其中内在因素主要由钛及钛合金的类型决定,而外在因素主要为表面自纳米化工艺。因此,本文通过阐述钛合金类型与加工工艺对表面自纳米化行为及其变形机理的作用规律,阐明表面纳米化加工工艺及相应的变形机制对纳米化表面组织的影响机理,并进一步探讨不同纳米化组织对材料性能的构效关系。目前表面自纳米化领域对于不同尺度下的变形机理及其微观结构演变的构效关系研究较少,此外还面临着缺乏高通量的表征技术、精准的梯度尺寸控制工艺等挑战,因此本文归纳总结了以下几个有望深化研究和发展的方向:

1) 建立和完善表面自纳米化理论与技术,系统地研究钛及钛合金在不同表面自纳米化工艺下的变形机理,探明不同工艺下性能特点及其微观结构演变的构效关系。

2) 创立表面自纳米化材料梯度纳米组织的微观结构及其性能的表征方法,实现定量分析纳米化过程中相组成和位错密度的变化,孪晶和晶体取向的分布等,系统研究纳米化后钛及钛合金的整体性能。

3) 将表面自纳米化的实验设计与力学、数值模拟等多学科进行交叉与融合,对各种工艺进行理论分析,建立仿真模型,验证有限元仿真对纳米化工艺分析的可行性和有效性并对工艺参数对纳米化效果的影响进行预测。

4) 将表面自纳米化工艺与其他表面处理工艺如涂层、离子束增强沉积、离子渗氮等相结合,利用表面纳米层提高其他工艺的处理效率,进一步优化材料的性能。

REFERENCES

- [1] 高 鹏. 表面自纳米化对钛及钛合金性能影响的研究现状[J]. 西部皮革, 2016, 38(20): 29–32.
GAO Peng. Research status of effect of surface self-nanocrystallization on properties of titanium and titanium alloys[J]. The Western Leather, 2016, 38(20): 29–32.
- [2] 张小红, 姬国栋. 2021 中国钛年会暨钛产业高峰论坛在宝鸡举行[J]. 中国有色金属, 2021(9): 16–18.
ZHANG Xiao-hong, JI Guo-dong. 2021 China titanium annual conference and titanium industry summit forum was held in Baoji[J]. China Nonferrous Metals, 2021(9): 16–18.
- [3] 张 鹏, 尚晓敏, 刘晓秋, 等. 表面纳米化的研究进展[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2014, 30(3): 73–75.
ZHANG Peng, SHANG Xiao-min, LIU Xiao-qiu, et al. The research progress of surface nanocrystallization[J]. Journal of Jilin Teachers Institute of Engineering and Technology, 2014, 30(3): 73–75.
- [4] LU K, LU J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach[J]. Journal of Materials Science & Technology, 1999, 15(3): 193–197.
- [5] 何晓梅, 赵西成, 刘晓燕, 等. 机械加工方式实现表面自身纳米化设备[J]. 腐蚀与防护, 2007, 28(9): 491–494.
HE Xiao-mei, ZHAO Xi-cheng, LIU Xiao-yan, et al. Overview of equipment for mechanically induced surface self-nanocrystallization[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(9): 491–494.
- [6] 贺琼瑶, 吴桂林, 刘 聪, 等. 表面纳米化技术制备梯度纳米结构金属材料的研究进展[J]. 表面技术, 2021, 50(1): 267–276, 295.
HE Qiong-yao, WU Gui-lin, LIU Cong, et al. Research progress on gradient nanostructured metals prepared by surface nanocrystallization technique[J]. Surface Technology, 2021, 50(1): 267–276, 295.
- [7] 张聪惠, 何晓梅. 表面机械研磨工业纯钛表面纳米化研究[J]. 稀有金属, 2009, 33(6): 769–773.
ZHANG Cong-hui, HE Xiao-mei. Mechanism of surface nanocrystallization of titanium during surface mechanical attrition[J]. Chinese Journal of Raremetals, 2009, 33(6): 769–773.
- [8] 黄 润, 潘成岭, 张 兰. 表面机械研磨对医用钛合金生物活性的影响[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(4): 522–529.
HUANG Run, PAN Cheng-ling, ZHANG Lan. Effect of surface mechanical attrition treatment on bioactivity of biomedical titanium alloy[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2017, 38(4): 522–529.
- [9] 庞彦召. 大塑性变形工业纯钛力学性能的研究[D]. 昆明:

- 昆明理工大学, 2016: 49–71.
- PANG Yan-zhao. Study on mechanical properties of industrial pure titanium during severe plastic deformation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016: 49–71.
- [10] LU K. Making strong nanomaterials ductile with gradients[J]. *Science*, 2014, 345(6203): 1455–1456.
- [11] SUN B, LU W, GAULT B, et al. Chemical heterogeneity enhances hydrogen resistance in high-strength steels[J]. *Nature Materials*, 2021, 20: 1629–1634.
- [12] HE G, ECKERT J, LÖSER W, et al. Processing dependence of Young's modulus of Ti-base nanostructured alloys[J]. *Solid State Communications*, 2004, 129(11): 711–715.
- [13] 王 锦. TC4 钛合金超声冲击表面纳米化及高温退火组织与性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2018: 1–34.
- WANG Jin. The study of nanocrystallization and properties on the surface of TC4 titanium alloy after ultrasonic impact treatment and high temperature annealing[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018: 1–34.
- [14] 罗钦毫. TB6 钛合金表面纳米化层的组织与性能研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2015: 16–42.
- LUO Qin-hao. Structure and properties of surface nanometer layer in TB6 alloy[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2015: 16–42.
- [15] 马 光. 通用抛丸机喷丸表面纳米化研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2004: 24–58.
- MA Guang. Surface nanocrystallization by shot peening in commercial shotblasting machine[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2004: 24–58.
- [16] 熊天英, 刘志文, 李智超, 等. 超音速微粒轰击金属表面纳米化新技术[J]. *材料导报*, 2003, 17(3): 69–71.
- XIONG Tian-ying, LIU Zhi-wen, LI Zhi-chao, et al. Supersonic fine particles bombarding: A novel surface nanocrystallization technology[J]. *Materials Review*, 2003, 17(3): 69–71.
- [17] 王 敏, 蔺成效, 马彩霞. Ti-6Al-4V 钛合金表面纳米化机制研究[J]. *稀有金属*, 2011, 35(5): 633–638.
- WANG Min, LIN Cheng-xiao, MA Cai-xia. Mechanism of surface nanocrystallization of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2011, 35(5): 633–638.
- [18] 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.
- [19] 葛利玲, 袁战伟, 井晓天, 等. 纯钛(TA2)表面纳米化及其热稳定性研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, 40(7): 1239–1242.
- GE Li-ling, YUAN Zhan-wei, JING Xiao-tian, et al. Study of pure titanium (TA2) surface nanocrystallization and its thermal stability[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, 40(7): 1239–1242.
- [20] 田唐永. TC4 钛合金喷丸强化组织与性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012: 6–12.
- TIAN Tang-yong. Microstructures and properties of TC4 titanium alloy treated by shot peening[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012: 6–12.
- [21] 李 康. 湿喷丸强化 Ti-6Al-4V 合金的微动磨损和微动疲劳行为及其机理研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016: 41–43.
- LI Kang. Investigation on the fretting wear and fretting fatigue mechanism of Ti-6Al-4V strengthened by wet peening treatment[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016: 41–43.
- [22] KRYLOV N, POLISCHUK A. The use of ultrasonic equipment for metal structure stabilization[J]. *Basic Physics of Industrial Ultrasonic Applications*, 1970, 1: 70.
- [23] VASYLYEV M A, CHENAKIN S P, YATSENKO L F. Ultrasonic impact treatment induced oxidation of Ti₆Al₄V alloy[J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 761–774.
- [24] KUMAR S, CHATTOPADHYAY K, SINGH V. Effect of ultrasonic shot peening on LCF behavior of the Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 724: 187–197.
- [25] 朱立华. 纯钛板材超声喷丸表面处理实验与建模研究[D]. 济南: 山东大学, 2019: 40–47.
- ZHU Li-hua. Experimental and modeling study of surface treatment on pure titanium plate by ultrasonic shot peening[D]. Jinan: Shandong University, 2019: 40–47.
- [26] ZHU L, GUAN Y, WANG Y, et al. Influence of process parameters of ultrasonic shot peening on surface roughness and hydrophilicity of pure titanium[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 317: 38–53.
- [27] MAJZOobi G H, AZIZI R, ALAVI NIA A. A three-

- dimensional simulation of shot peening process using multiple shot impacts[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2005, 164/165: 1226–1234.
- [28] ZHOU L C, LI Y H, HE W F, et al. Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 578: 181–186.
- [29] 焦清洋, 韩培培, 陆莹, 等. 激光冲击强化对TA15钛合金残余应力和力学性能的影响[J]. *塑性工程学报*, 2021, 28(3): 146–152.
- JIAO Qing-yang, HAN Pei-pei, LU Ying, et al. Effect of laser shock peening on residual stress and mechanical properties of TA15 titanium alloy[J]. *Journal of Plasticity Engineering*, 2021, 28(3): 146–152.
- [30] 杨启, 付雪松, 周文龙. 激光喷丸表面强化技术的研究综述[J]. *航空制造技术*, 2020, 63(12): 14–22.
- YANG Qi, FU Xue-song, ZHOU Wen-long. Research status and application progress of laser shot peening surface strengthening technology[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2020, 63(12): 14–22.
- [31] 赵恒章, 杨英丽, 洪权, 等. 激光冲击强化技术研究及其在钛合金中的应用[J]. *钛工业进展*, 2011, 28(6): 34–38.
- ZHAO Heng-zhang, YANG Ying-li, HONG Quan, et al. Study on laser shock processing and its application for titanium alloys[J]. *Titanium Industry Progress*, 2011, 28(6): 34–38.
- [32] 刘世伟. 激光冲击处理技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2000: 1–9.
- LIU Shi-wei. Research on laser shock processing[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2000: 1–9.
- [33] 袁兴栋, 王泽力, 许斌. 快速多重旋转碾压对碳钢表面组织结构及渗硼的影响[J]. *表面技术*, 2019, 48(3): 112–117.
- YUAN Xing-dong, WANG Ze-li, XU Bin. Effect of rapid multiple rotating rolling on surface structure and boronizing of carbon steel[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(3): 112–117.
- [34] FABBRO R, FOURNIER J, BALLARD P, et al. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry[J]. *Journal of Applied Physics*, 1990, 68(2): 775–784.
- [35] ZHAO S, HAHN E N, KAD B, et al. Amorphization and nanocrystallization of silicon under shock compression[J]. *Acta Materialia*, 2016, 103: 519–533.
- [36] YANG J, ZHOU J Z, HUANG S, et al. Numerical study on fatigue property of TC4 titanium alloy by laser shock peening[J]. *Applied Laser*, 2013, 33(2): 131–138.
- [37] 舒畅, 程礼, 许煜. Johnson-Cook 本构模型参数估计研究[J]. *中国有色金属学报*, 2020, 30(5): 1073–1083.
- SHU Chang, CHENG Li, XU Yu. Research on parameter estimation of Johnson-Cook constitutive model[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2020, 30(5): 1073–1083.
- [38] MORDVINTSEVA A. Ultrasonic treatment of welded joints[J]. *Ultrasonic Applications in Welding Engineering*, 1959, 11: 35.
- [39] AMANOV A, CHO I S, KIM D E, et al. Fretting wear and friction reduction of CP titanium and Ti-6Al-4V alloy by ultrasonic nanocrystalline surface modification[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2012, 207: 135–142.
- [40] PANIN A V, KAZACHENOK M S, KOZELSKAYA A I, et al. The effect of ultrasonic impact treatment on the deformation behavior of commercially pure titanium under uniaxial tension[J]. *Materials & Design*, 2017, 117: 371–381.
- [41] 王斌. 超声冲击16MnR表面纳米化过程的数值模拟[D]. 南昌: 华东交通大学, 2013: 30–31.
- WANG Bin. The numerical simulation process of 16MnR ultrasonic impacting surface nano-crystallization[D]. Nanchang: East China Jiaotong University, 2013: 30–31.
- [42] 贾翠玲, 陈芙蓉. 材料力学参量对焊后超声冲击处理应力应变影响的有限元模拟[J]. *焊接学报*, 2016, 37(10): 105–108, 135.
- JIA Cui-ling, CHEN Fu-rong. FE simulation of effect of material mechanical parameters of welding stress and strain treated by ultrasonic impact [J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2016, 37(10): 105–108, 135.
- [43] 唐志平. 冲击相变[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 1–332.
- TANG Zhi-ping. Impact phase transition[M]. Beijing: Science Publishing House, 2008: 1–332.
- [44] 李慧敏, 李淼泉, 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.

- [45] 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.
- [46] 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.
- [47] 张聪惠, 宋薇, 解钢, 等. 表面纳米化工业纯钛组织性能研究[J]. *稀有金属*, 2016, 40(10): 982–989.
ZHANG Cong-hui, SONG Wei, XIE Gang, et al. Microstructure and properties of surface nanocrystallization CP-Ti[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2016, 40(10): 982–989.
- [48] AGRAWAL R K, PANDEY V, BARHANPURKAR-NAIK A, et al. Effect of ultrasonic shot peening duration on microstructure, corrosion behavior and cell response of cp-Ti[J]. *Ultrasonics*, 2020, 104: 106110.
- [49] LU J, ZHANG Y, HUO W, et al. Electrochemical corrosion characteristics and biocompatibility of nanostructured titanium for implants[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 434: 63–72.
- [50] GARBACZ H, KRÓLIKOWSKI A. Corrosion resistance of nanocrystalline titanium[M]//*Nanocrystalline Titanium*. Amsterdam: Elsevier, 2019: 145–173.
- [51] 何晓梅. 机械研磨工业纯钛表面纳米化与组织性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2008: 7–29.
HE Xiao-mei. Microstructure and properties of surface nanocrystallized CP-Ti processed by SMAT[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2008: 7–29.
- [52] 宿月, 陈芙蓉, 张博友. 超声冲击处理对TA15钛合金焊接接头组织和性能的影响[J]. *机械制造文摘(焊接分册)*, 2020(1): 8–12.
SU Yue, CHEN Fu-rong, ZHANG Bo-you. Effect of ultrasonic impact treatment on microstructure and properties of TA15 titanium alloy welded joints[J]. *Welding Digest of Machinery Manufacturing*, 2020(1): 8–12.
- [53] 周小玲, 盛光敏, 韩靖, 等. 表面自纳米化对钛合金与不锈钢的扩散焊接的影响[J]. *核动力工程*, 2009, 30(1): 80–83.
ZHOU Xiao-ling, SHENG Guang-min, HAN Jing, et al. Effect of surface self-nanocrystallization on diffusion bonding between titanium alloy and stainless steel[J]. *Nuclear Power Engineering*, 2009, 30(1): 80–83.
- [54] 颜婧. 0Cr₁₈Ni₉Ti不锈钢与TA17钛合金表面自纳米化后的热稳定性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008: 63–66.
YAN Jing. Study on thermal stability of 0Cr₁₈Ni₉Ti stainless steel and TA17 titanium alloy after surface self nano-crystallization[D]. Chongqing: Chongqing University, 2008: 63–66.
- [55] JIA W, ZHAO H, HONG Q, et al. Research on the thermal stability of a near α titanium alloy before and after laser shock peening[J]. *Materials Characterization*, 2016, 117: 30–34.
- [56] 郭周强, 葛利玲, 袁航, 等. 钛合金TC4表面纳米化及其热稳定性[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(3): 114–118.
GUO Zhou-qiang, GE Li-ling, YUAN Hang, et al. Surface nano-crystallization of TC4 titanium alloy and its thermal stability[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(3): 114–118.
- [57] 刘印刚. 喷丸法制备TC4合金表层纳米晶及机制研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2016: 45–80.
LIU Yin-gang. Nanocrystalline structure and its formation mechanism in surface layer of TC4 alloy via shot peening[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2016: 45–80.
- [58] CHICHILI D R, RAMESH K T, HEMKER K J. The high-strain-rate response of alpha-titanium: Experiments, deformation mechanisms and modeling[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(3): 1025–1043.
- [59] ZHOU L, LI Y, HE W, et al. Deforming TC6 titanium alloys at ultrahigh strain rates during multiple laser shock peening[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2013, 578: 181–186.
- [60] NIE X, HE W, ZANG S, et al. Effect study and application to improve high cycle fatigue resistance of TC11 titanium alloy by laser shock peening with multiple impacts[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 253: 68–75.
- [61] LI H, LIU Y, LI M, 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.
- [62] 宋颖刚, 高玉魁, 陆峰, 等. TC21钛合金喷丸强化层微观组织结构及性能变化[J]. *航空材料学报*, 2010, 30(2): 40–44.
SONG Ying-gang, GAO Yu-kui, LU Feng, et al. Evolution of

- microstructure and properties of surface layer after shot peening of TC21 titanium alloy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2010, 30(2): 40–44.
- [63] LUO S, ZHOU L, WANG X, et al. Surface nanocrystallization and amorphization of dual-phase TC11 titanium alloys under laser induced ultrahigh strain-rate plastic deformation[J]. Materials, 2018, 11(4): 563.
- [64] YANG C, LI M Q, LIU Y G. Further refinement mechanisms of nanograins in nanocrystalline surface layer of TC17 subjected to severe plastic deformation[J]. Applied Surface Science, 2021, 538: 147941.
- [65] 邱诗龙. $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ 和工业纯钛表面纳米化与性能研究[D]. 大连: 大连交通大学, 2005: 23–33.
- QIU Shi-long. Surface nanocrystallization and properties of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ and commercially pure Ti[D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2005: 23–33.
- [66] DEKHTYAR A I, MORDYUK B N, SAVVAKIN D G, et al. Enhanced fatigue behavior of powder metallurgy Ti-6Al-4V alloy by applying ultrasonic impact treatment[J]. Materials Science and Engineering A, 2015, 641: 348–359.
- [67] YILDIRAN AVCU Y, YETIK O, GUNEY M, et al. Surface, subsurface and tribological properties of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ alloy shot peened under different parameters[J]. Materials, 2020, 13(19): 4363.
- [68] 赖敏杰, 李金山. 亚稳 β 钛合金的变形孪晶和应力诱发相变[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2185–2191.
- LAI Min-jie, LI Jin-shan. Deformation twinning and stress-induced phase transformation in metastable β titanium alloys [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2185–2191.
- [69] KUMAR P, MAHOBIA G S, CHATTOPADHYAY K. Surface nanocrystallization of β -titanium alloy by ultrasonic shot peening[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 28: 486–490.
- [70] JIN L, CUI W, SONG X, et al. The formation mechanisms of surface nanocrystallites in β -type biomedical TiNbZrFe alloy by surface mechanical attrition treatment[J]. Applied Surface Science, 2015, 347: 553–560.
- [71] KHERADMANDFARD M, KASHANI-BOZORG S F, LEE J S, 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 and Compounds, 2018, 762: 941–949.
- [72] BAHL S, SHREYAS P, TRISHUL M A, et al. Enhancing the mechanical and biological performance of a metallic biomaterial for orthopedic applications through changes in the surface oxide layer by nanocrystalline surface modification[J]. Nanoscale, 2015, 7(17): 7704–7716.
- [73] 贺 刚, 陈治清, 盛祖立. 纯钛种植体表面纳米含氟磷灰石涂层的构建和表征[J]. 中国口腔种植学杂志, 2007, 12(2): 51–54, 64.
- HE Gang, CHEN Zhi-qing, SHENG Zu-li. The construction and characterization of nano-FHA bio ceramic coating on titanium surface[J]. Chinese Journal of Oral Implantology, 2007, 12(2): 51–54, 64.
- [74] BAHL S, MEKA S R K, SUWAS S, et al. Surface severe plastic deformation of an orthopedic Ti-Nb-Sn alloy induces unusual precipitate remodeling and supports stem cell osteogenesis through Akt signaling[J]. ACS Biomaterials Science & Engineering, 2018, 4(9): 3132–3142.
- [75] 黄 润, 张 兰, 黄 雷, 等. 钛合金表面纳米化对成骨细胞生物学行为的影响[J]. 中国表面工程, 2017, 30(5): 81–88.
- HUANG Run, ZHANG Lan, HUANG Lei, et al. Effects of surface nanocrystallization of titanium alloy on biological behavior of osteoblast[J]. China Surface Engineering, 2017, 30(5): 81–88.

Research progress in self-surface nanocrystallization of titanium and titanium alloys

XU Sheng-hang, SHEN Kai-jie, ZHANG Hui-bin, CAO Hua-zhen, ZHENG Guo-qu

(College of Material Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Self-surface nanocrystallization of titanium and its alloys has attracted more and more attentions because of the enhanced comprehensive properties. Self-surface nanocrystallization can not only significantly optimize the strength, hardness and wear resistance of material surface, but also have a profound impact on corrosion resistance and fatigue property. This paper introduced various self-surface nanocrystallization methods, such as surface mechanical attrition treatment, shot peening, laser shock peening, ultrasonic impact treatment, etc. The microstructure of self-surface nanocrystallization of titanium and its alloys, such as dislocation, stacking fault, twin and secondary phase were expound. Besides, deformation mechanisms, such as dislocation slip and climb, twinning, nucleation and growth and their interaction were systemically studied. At the same time, the relationship among the microstructure of self-surface nanocrystallization and hardness, strength and plasticity, wear resistance, fatigue and corrosion resistance of materials were clarified, illustrating the different application background. In this paper, the self-surface nanocrystallization methods and microstructural evolution of titanium and its alloys were reviewed, and the mechanical properties and key deformation mechanism of nanocrystallized titanium and its alloys were deeply discussed.

Foundation item: Project(LQ21E040004) supported by the Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China; Project(2020M681910) supported by the Postdoctoral Science Foundation of China; Project(ZJ2020122) supported by the Research Projects for Postdoctoral of Zhejiang Province, China

Received date: 2021-08-08; **Accepted date:** 2021-10-09

Corresponding author: XU Sheng-hang; Tel: +86-13575790031; E-mail: shenghangxu@zjut.edu.cn

(编辑 何学锋)