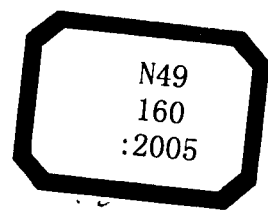


2005 中国科学院 优博论丛

白春礼◎主编



科学出版社
www.sciencep.com



中国科学院优博论丛 2005

白春礼 主编

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书是在 2005 年评选出 50 篇中国科学院优秀博士论文的基础上整理而成,内容涉及数理化、生物、资环、工程等学科的一些最新、最前沿的研究热点,是对这些研究方向的综合论述,内容比较具有代表性,文章整体水平较高,充分体现了各学科相关领域发展的前沿性和创新性。本书可供相关研究领域的科研人员、研究生等检索和参考,对于正在攻读博士学位的研究生具有很好的参考意义,也可作为相关人员了解学科发展的参考资料。

图书在版编目 (CIP) 数据

中国科学院优博论丛 2005/白春礼主编. —北京:科学出版社, 2006

ISBN 7-03-017034-2

I. 中… II. 白… III. 自然科学—文集 IV. N49

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 022447 号

责任编辑: 庞在堂 张 静 袁 琦 李 悦 韩 鹏 耿建业

责任校对: 包志虹 / 责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 3 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2006 年 3 月第一次印刷 印张: 18 3/4

印数: 1—2 500

字数: 450 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

《中国科学院优博论丛·2005》

编委会名单

主 编：白春礼

副主编：郭传杰 刘 毅 邓 勇

编 委：（按姓氏汉语拼音排序）

樊建平 高 福 韩兴国 侯建国 林 鹏

卢 柯 谭铁牛 魏一鸣 徐 涛 杨长春

姚建年 袁亚湘 张 杰 朱 敏

编辑部：（按姓氏汉语拼音排序）

庞在堂 石 磊 胥伟华 张少华

序

中国科学院建院 50 多年来，在党和国家高度重视和大力支持下，经过几代人的不懈努力，为我国科技事业的发展做出了历史性的重要贡献。在取得了一大批重大科技成果的同时，也为国家培养了一大批高级科技人才。其中，研究生培养是出人才的重要方面。

中国科学院的办院宗旨、办院方针和管理理念，始终是把科学研究与人才培养结合起来，出成果和出人才并重。从国际比较的角度来看，中国科学院是世界上最早独立从事研究生教育并具有学位授予权的科学研究机构之一，其研究生教育模式在世界范围内独具鲜明特色。1958 年，中科院依靠全院丰富的科技和人才资源，创办了中国科学技术大学。确定了“全院办校、所系结合”的基本方针。开展知识创新工程以来，为了进一步加强人才培养和高水平研究工作的结合，在国务院学位委员会和教育部的支持下，我们改革了研究生教育体系，成立了中国科学院研究生院，统一招生，统一教育管理，统一学位授予。在保证质量的前提下，规模也得到了较大发展，形成了“一院一校”的教育体系。中国科学院的研究生教育从高级科技人才成长规律出发，将教育与科研实践密切结合，依托国家科学研究机构，瞄准国际科技前沿和国家战略需求，注重研究生创新能力培养，利用科学研究优势资源大规模培养科技后备力量，所有这些对中国乃至世界高等教育事业和科研事业都具有开拓和创新意义。

回顾历史，成绩斐然。我们必须同时看到，当今世界，发达国家在经济科技上占优势的压力将长期存在，我国与发达国家的根本差别，在于创新能力的差距，在于创新人才的差距。在竞争激烈的国际环境下，在经济全球化和科学技术迅猛发展的时代潮流中，在一个受制于人口、资源和环境多重压力的国情基础上，必须认清形势，把握机遇，迎接挑战，要立足科学发展，着力自主创新，构建和谐社会，建设创新型国家，不断培养和造就大批高素质的科技创新人才。要冲破一切束缚创新能力培养的体制、机制及观念，推进以培养创新能力为中心的研究生教育改革，为创新人才的成长提供良好的条件。要营造优良的创新环境与文化，改变只注重知识的传授，不注重人的创造性发挥的教育方式，鼓励和支持研究生对科学问题富于想像，大胆创新，勇于探索，在有科学根据的基础上对已有的知识体系进行理性质疑。以创新能力与创新水平作为研究生教育评价的重要标准，促进创新人才的不断涌现。

作为提高研究生培养质量，加强研究生创新能力培养的举措之一，中科院自 2004 年起开展了评选“中国科学院优秀博士学位论文”的工作，每年评选出 50 篇优秀博士学位论文。这些论文在一定程度上代表了中科院博士生的培养质量和水平。《中国科学院优博论丛·2005》一书是在 2005 年度“中国科学院优秀博士学位论文”的基础上编辑整理而成的。书中通过对获奖者本人及其主要研究工作的介绍，为我们展示了一批优秀博士生刻苦钻研、勇于创新所取得的成绩。希望《中国科学院优博论丛·2005》的出版能为广大研究生、青年科技人员提供一本很好的业务参考书，同时也为提高研究生的培养质量，加强创新能力培养起到示范和推动作用。

中国科学院常务副院长

白长让

前 言

《中国科学院优博论丛》是一套面向公众、面向广大科研人员和研究生的参考丛书。

中国科学院成立于1949年11月，作为国家战略科技队伍，在科研创新、科技人才培养和高科技成果产业化方面承担着重要的使命。中国科学院的教育事业在我国高级科技人才培养方面一直起着生力军的作用。中国科学院研究生教育是与新中国的研究生教育同步发展起来的，参与了全国研究生教育事业发展的各个重要阶段和重大改革，是新中国研究生教育的创始单位和见证者。1951年6月，中国科学院率先开始招收研究生，1958年创办了中国科学技术大学，1978年3月经国务院批准，创建了中国第一所研究生院——中国科学技术大学研究生院，2000年更名成立了中国科学院研究生院；中国科学院培养了我国第一名理学博士、第一名工学博士、第一名女博士、第一名双学位博士。中国科学院的研究生培养，为我国的科技、教育、经济和社会发展造就了一大批骨干人才。自1978年以来的20多年间，中国科学院已累计为国家培养和输送了6万余名博士和硕士研究生。

自1998年实施知识创新工程试点工作以来，中国科学院的研究生教育进入到一个新的发展阶段。目前，中国科学院已成为全国在学研究生人数最多的机构，截止到2005年9月，全院在校研究生人数已达3.8万多人，约占全国研究生的4.2%。其中在读博士研究生1.6万人，约占全国博士生总数的10%；中国科学院在历年全国百篇优秀博士论文评选中位居获奖总数第一，占获奖总数的18.1%，占理工科优秀博士论文获奖总数的25.7%。

为把中国科学院建成国家高级科技人才的培养基地，创建具有中国科学院特色的研究生教育品牌，加强高层次人才创造能力的培养，提高中国科学院博士研究生的培养质量，激励博士研究生开展原创性的研究工作，中国科学院自2004年开始，开展了中国科学院优秀博士学位论文的评选工作。每年由国内各学科知名专家组成的评审委员会投票评选出不超过50篇优秀博士学位论文，获奖论文还将参加全国优秀博士学位论文的评选。

为了更好的宣传中国科学院优秀博士学位论文的评选工作，展示中国科学院研究生教育的特色，同时也为了让更多的科研人员和研究生进一步了解有关学科领域的研究情况，中国科学院人事教育局会同中国科学院团委，在中国科学院研究生院和中国科学技

术大学的协助下，在每年度评选出的中国科学院优秀博士学位论文的基础上，编辑出版《中国科学院优博论丛》。

《中国科学院优博论丛·2005》是该系列丛书的第一部，收录了2005年度荣获中国科学院优秀博士学位论文的38名获奖作者根据自己博士学位论文的研究内容以及学科的最新发展整理出的综述性文章，并对每位获奖者的基本情况做了简单介绍。

我们相信这套丛书的出版，将有助于广大科研工作者和研究生了解中国科学院研究生的科研工作情况，同时对中国科学院博士研究生的培养工作有更深入的认识，成为大家了解中国科学院研究生教育和科研工作的一个窗口。

在本书的编辑出版过程中，得到了有关单位和专家的大力支持和帮助，在此一并致谢。

编 者
2006年3月

目 录

序

前言

纳米结构纯铁和 38CrMoAl 钢的气体渗氮行为研究	佟伟平 (1)
光子纠缠态操纵的实验研究进展	黄运锋 (8)
随机表面对连续与超快相干光波的散射及其随机光场研究	程传福 (13)
高安全级操作系统安全核技术和理论的研究进展	季庆光 (21)
团簇及单分子隧道结的理论研究	赵 瑾 (37)
星系的形成和演化: 暗晕模型	杨小虎 (42)
零维和一维半导体纳米结构	万 青 (48)
叶轮机械内部流动数值计算研究进展	陈海生 (62)
关于半线性椭圆型方程及方程组的研究进展	韩丕功 (71)
不动点指标理论及其在 K 型单调和竞争动力系统中的应用	梁 兴 (74)
光学微腔的研究	国伟华 (82)
纳米结构界面组装及电化学 SPR 研究	金永东 (91)
Pseudo-C ₃ -对称噁唑啉配体的合成及其在一些不对称反应中的应用研究	周 剑 (98)
配位化学在一维纳米结构的液相合成与组装中的应用	熊宇杰 (109)
反应性嵌段共聚物和星状聚合物的合成及自组装研究	杜建忠 (118)
功能分子的设计、合成及原理性的分子尺寸器件的研究	郭雪峰 (132)
基于多孔阳极氧化铝模板的有序纳米结构阵列的构筑与性能研究进展	郭玉国 (136)
自组装导电聚合物微米/纳米结构的研究	魏志祥 (145)
柴油机尾气氮氧化物催化净化技术	余运波 (152)
菠菜主要捕光复合物 2.72Å 分辨率的晶体结构	柳振峰 (160)
精神分裂症分子遗传学研究进展	樊金波 (165)
五味子科药用植物化学成分及生物活性研究	李蓉涛 (170)
中生代滑体两栖类研究的现状与最新进展	王 原 (176)
三氧化二砷诱导细胞凋亡的分子机制	郑艳华 (182)
老年痴呆相关药物作用靶标结构与功能关系的分子动力学模拟研究	许叶春 (190)
显花植物中基于 S-RNase 的自交不亲和性分子机理研究进展	乔 红 (195)
生物膜弹性理论的研究进展	涂展春 (202)
土壤—植被—大气系统水、热传输试验和模拟模型	张永强 (212)

利用超导重力仪观测资料检测地球深内部结构 雷湘鄂 (220)

太阳风低速流研究进展 陈 耀 (226)

海底天然气水合物类型与微生物作用和冷泉碳酸盐岩 陈多福 (233)

陆内裂谷型含油气系统的类型和特征 窦立荣 (240)

非线性优化方法在厄尔尼诺-南方涛动可预报性研究中的应用..... 段晚锁 (248)

可加工层状三元碳氮化物陶瓷 $T_{n+1}AX_n$ ($n=1, 2, 3$) 王晓辉 (254)

交通瓶颈及其诱导的交通流状态复杂特性研究进展 贾 斌 (262)

步态分析与识别 王 亮 (273)

新材料物性的第一性原理研究 李震宇 (277)

冻土区灌注桩基础的非线性分析 吴亚平 (282)

纳米结构纯铁和 38CrMoAl 钢的气体渗氮行为研究

佟伟平

(中国科学院金属研究所)

作者简介



佟伟平,男,1966年9月生,现任东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室教授。2004年1月在中国科学院金属研究所获博士学位。2003年获中国科学院金属研究所师昌绪奖学金一等奖,同年获中国科学院院长特别奖,博士论文被评为2005年中国科学院优秀博士论文。攻读博士期间在卢柯研究员的指导下,与合作者一起采用表面机械研磨技术实现了金属材料的表面纳米化,并首次发现了纳米纯铁的低温氮化现象,这一成果显示出纳米技术对传统产业技术升级改造的推动作用。该项研究成果发表在2003年1月31日出版的 *Science* 上。

E-mail: wptong @epm. neu. edu. cn

1 引言

表面化学热处理是目前应用最广泛的表面强化技术之一。然而,由于反应动力学方面的限制,一些表面化学热处理往往进行的比较缓慢。比如,气体渗氮技术可以有效提高钢材表面的硬度、耐磨性和抗腐蚀能力^[1],但这一过程需要较高的温度($>500^{\circ}\text{C}$)、较长的时间(40~80h),并且经常引起工件的微小变形。

我们认为表层晶粒细化是加速化学处理过程的重要方法之一。众所周知,纳米材料中拥有丰富的晶界、位错等结构缺陷,这些缺陷可以充当原子扩散的快速通道^[2]。大量的实验结果证实,在纳米材料中其原子的扩散速度远远快于相应的粗晶材料。另外,这些晶体缺陷也使纳米材料中的储能能增加很大,这对化学反应和相变的进行十分有利^[3]。在机械球磨实验中就可以观察到,随着晶粒尺寸的减少和结构缺陷的增加,体系的化学反应(或相变)速度随之增加的例子。比如铁在含氮气氛中通过室温球磨可以被渗氮^[4],这主要是由于球磨过程可以形成瞬时的温度升高(大约几百摄氏度)和可以增加化学反应活性的结果。

在论文中,我们研究了纳米纯铁和 38CrMoAl 钢样品在低温的反应动力学增加过程。实验显示,纯铁的表面纳米化可以有效提高其渗氮能力,这为传统材料的表面改性技术提供了新的途径。

2 研究进展

2.1 表面机械研磨技术 (SMAT)

通过使用最近发展起来的表面机械研磨技术 (SMAT)^[5,6], 可以在样品表面产生一个纳米结构表层。这一技术的基本原理是通过高速运动的钢球反复的多方向的撞击样品表面, 使其表层产生严重的塑性变形, 并且产生很高的应力、应变, 进而导致晶粒尺寸被细化至纳米量级。如图 1 所示, 大量的钢球 (直径 8 mm) 被放置在真空震动罐的底部, 通过高频震荡 (50 Hz) 不断撞击罐顶部的样品, 在样品表层产生严重的塑性变形, 结果表层 (大约 10~50 μm) 晶粒成功地被细化至纳米量级。

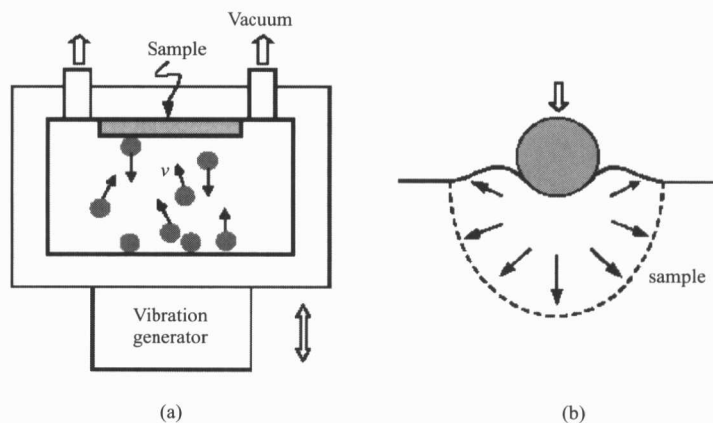


图 1 (a) SMAT 设备示意图; (b) 钢球撞击样品在表层形成的塑性变形区示意图

对于纯铁 (纯度为 99.9 wt%) 和 38CrMoAl 钢板状样品 (7 mm $\times$ 100 mm $\times$ 100 mm), 经过表面机械研磨处理后其表层晶粒平均晶粒尺寸能被细化到大约 10 nm (图 2)。处理前首先将其在 910 $^{\circ}\text{C}$ 进行 120 min 的真空退火以去除应力并使其组织均匀化 (晶粒尺寸为 100 μm), 而后在高纯氩气的保护下进行表面机械研磨处理。经 60 min 处理后可

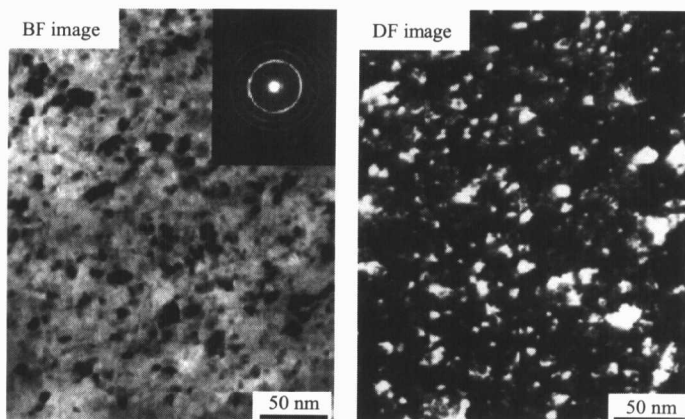


图 2 SMAT Fe 样品表层组织的 TEM 暗场像和明场像

以获得表面光亮无裂纹的样品(表面粗糙小于 $1\mu\text{m}$)。正电子湮没实验显示样品的被处理层为无空洞层。该层微观结构的细节研究以及 SMAT 技术的进一步描述可参阅文献[5]。

实验研究显示采用 SMAT 技术制备的纳米结构层具有很好的热稳定性,其发生明显晶粒长大的退火温度在 500°C 以上。比如,SMAT 纯铁样品在 450°C 退火 9 h 后,通过 X 射线衍射分析和透射电镜观测都表明其表层晶粒尺寸只发生轻微的长大。对于表面机械研磨 38CrMoAl 钢样品,其热稳定性优于纯铁样品。

2.2 纳米结构层对气体渗氮行为的影响

2.2.1 SMAT 铁的低温渗氮

将经过表面机械研磨处理的样品和未被处理的样品同时在流动的纯氨气(NH_3)中进行气体渗氮,渗氮温度为 300°C ,时间为 9h。

表面机械研磨处理样品渗氮后,在扫描电镜下观察,可见到表面存在一层大约 $10\mu\text{m}$ 厚的暗灰色渗氮层(图 3b),但在未处理样品中没有观察到该层(图 3a)^[7,8]。氮浓度测量显示(图 3c),在该层中存在较高的氮浓度(大约 10 wt%),且随着深度的增加,氮浓度逐渐降低。在未处理样品中,表层的氮浓度极低,几乎可以忽略不计。通过透射电镜(TEM)并结合 X 射线衍射分析表明,该渗氮层是由 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 相和 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 相构成。这些相组成与粗晶铁在较高温度渗氮所形成的渗氮层相似。在渗氮层下面是由氮化物和氮在铁中形成的固溶体混合组成的次表层结构。实验证据显示在该层中有大量的氮化物沿晶界或三叉晶界析出。随着深度的增加,氮化物在该层中的体积分数不断降低。X 射线分析也显示 SMAT 样品渗氮后表层存在大量的氮化物,而未处理样品没有氮化物的存在。

纳米压痕实验(Nanoindenter XP)表明 SMAT 样品的渗氮层有比基体更高的硬度(图 3d),可达 5.0 GPa,与传统渗氮在较高温度所形成的渗氮层硬度接近^[1,9]。该硬度随深度的增加而降低,这与不同深度层的结构分析的结果相一致。在相同温度渗氮的未处理样品中没有测量到硬度沿层深的变化。两种样品的摩擦性能研究也通过纳米压痕仪(标准纳米刮擦实验)进行。所使用的压头为金刚石 Berkovich 压头,直径为 200 nm,刮擦距离为 $400\mu\text{m}$,实验载荷为 400 mN。实验结果表明,SMAT 渗氮样品的表层摩擦系数为 0.38 ± 0.06 ,这明显小于未处理样品渗氮后的摩擦系数 0.52 ± 0.03 (接近于未渗氮纯铁的摩擦系数)。刮擦曲线显示,SMAT 渗氮样品的刮擦深度大约为 $1\mu\text{m}$,而未处理样品渗氮后在相同载荷下的刮擦深度为 2.5 ± 0.5 。纳米刮擦实验进行多次,所得结果基本类似,这说明 SMAT 渗氮样品表层的耐磨性被明显增强。

通过测量两种渗氮样品的腐蚀速度(电流)随侵蚀时间的变化,可以表征其抗腐蚀能力。实验参数为:弱极化电流 $\pm 40\text{mV}$,腐蚀介质为 3.5 wt%NaCl 的溶液,腐蚀温度为室温。未处理样品渗氮后的腐蚀电流测量值(侵蚀时间 120h)始终保持在 $0.11\pm0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 。但 SMAT 渗氮样品腐蚀电流测量值在化合物层只有 $0.03\pm0.01\text{mA}/\text{cm}^2$,当样品腐蚀 65h 后,化合物层被腐蚀掉,腐蚀电流开始明显增加,并达到与未经 SMAT 处理的渗氮样品的腐蚀电流相接近的程度。

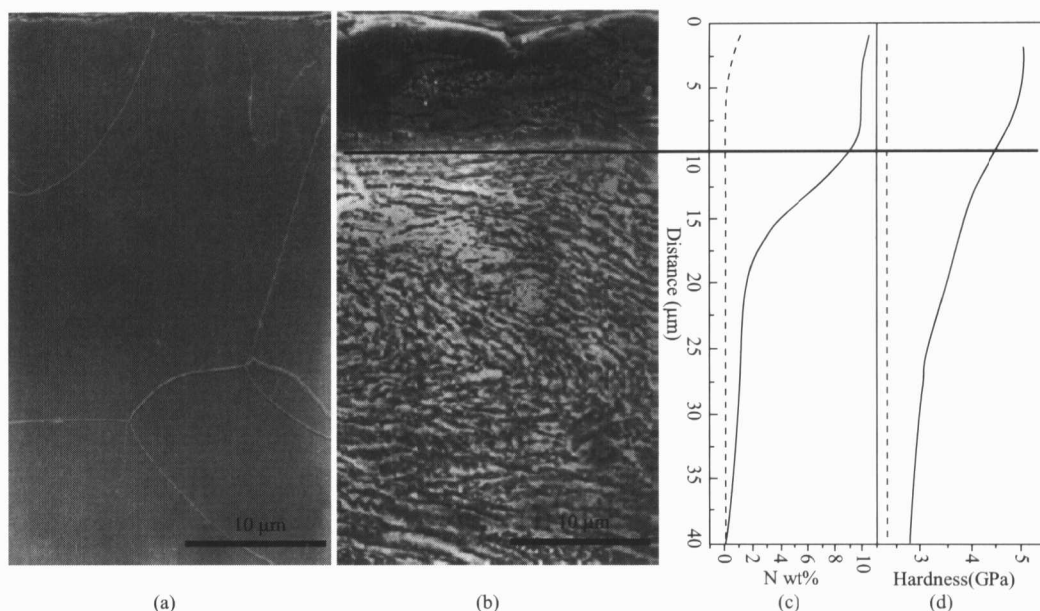


图3 原始粗晶 Fe(a)和 SMAT Fe 样品(b)在 300℃氮化 9 小时后表层截面组织照片以及该层的氮浓度(c)和硬度(d)随深度的变化

2.2.2 SMAT 38CrMoAl 钢的低温渗氮

38CrMoAl 钢是典型的工业渗氮用钢,其化学成分为:0.37 C、0.32 Mn、1.80 Cr、0.20 Mo、0.98 Al 和 Fe。将原始粗晶的和表面纳米化处理的两种 38CrMoAl 钢样品切割成小块状,经认真清洗后立即进行气体渗氮。渗氮气氛仍为高纯氨气,压力为 1 atm,氨分解率为 10%~15%,渗氮温度选为 400℃,时间为 30 h。低温气体渗氮后将样品取出进行仔细的分析。

图 4 是两种样品渗氮 30 h 后的截面组织照片。扫描电镜的观察显示 SMAT 处理样品渗氮后表面氮化物层的厚度大约为 30~40 μm 左右,并明显可见氮化物层沿强塑性变形区向内层生长的痕迹。将氮化物层进一步放大后,可以观察到其细微结构明显的分为两层,在最表面大约 10~20 μm 厚为第一层,该层在扫描电镜下成均一的深灰色,这主要是由于该层的氮化物尺寸非常细小,而扫描电镜的分辨率又无法显示这样细小结构的结果;在第二层为向内层不均匀生长的氮化物层,在该处明显可见 SMAT 处理留下的强塑性变形的痕迹,这说明氮化物的生长是沿着滑移线进行的,所以原有的强塑性变形的痕迹才能被遗留下来。对于原始粗晶样品同样处理后没有观察到连续氮化物层的形成,在表面只有断断续续的氮化物存在,但在次表层可见明显的针状氮化物析出。而在 SMAT 样品中由于塑性变形区域的存在使针状氮化物的析出被抑制,故在扫描电镜下未见明显的氮化物出现。

图 5(a)为经过和未经过表面机械研磨处理的两种渗氮样品的显微硬度分布曲线(采用 MVK-H300 型显微硬度仪,载荷 50 g)。图中可见,SMAT 渗氮样品的硬度值在样品表面最高,达到了 13.40 GPa 左右,随着到表面距离的增加,其硬度值明显降低,但在距表面 50 μm

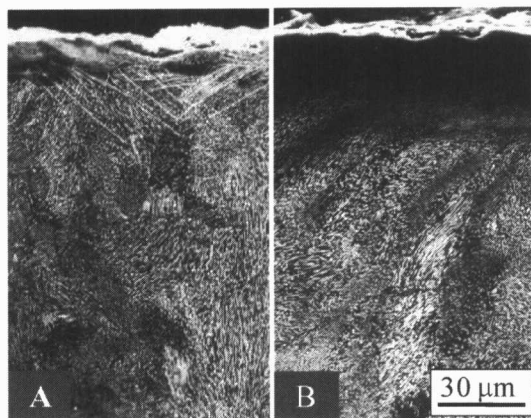


图4 粗晶(A)和 SMAT38CrMoAL 样品(B)在 400℃氮化 30h 后表层截面组织照片

范围内始终保持着较高硬度,在距表面 100 μm 时,渗氮 30 h 的 SMAT 样品的硬度仍然高达 5 GPa,再向内层测量,硬度值随深度的增加缓慢下降至基体硬度。原始粗晶样品渗氮后的硬度曲线也被显示在图 5(a)中,这条曲线中硬度下降较快,在大约 50 μm 时已基本降至基体硬度。其表层硬度远低于 SMAT 渗氮样品,但仍然较高,可达到 10 GPa 左右。

在磨损实验(SRV 往复式磨损机,采用直径 10 mm 的 WC 球,滑动速度 0.1 m/s,载荷 50 N)中不同的渗氮样品表现出不同的耐磨特性。图 5(b)为 SMAT 低温渗氮样品、粗晶低温渗氮样品和粗晶未渗氮样品的磨损体积随磨损时间的变化曲线。可以看到,不管是否经过表面机械研磨,38CrMoAl 钢样品气体渗氮后耐磨性均有很大提高,但 SMAT 低温渗氮样品提高得更显著。在整个磨损过程中,前 10 min 内尽管 SMAT 低温渗氮样品表现得更耐磨,但实际上两种渗氮样品的磨损量均不是很大;在磨损时间超过 20 min

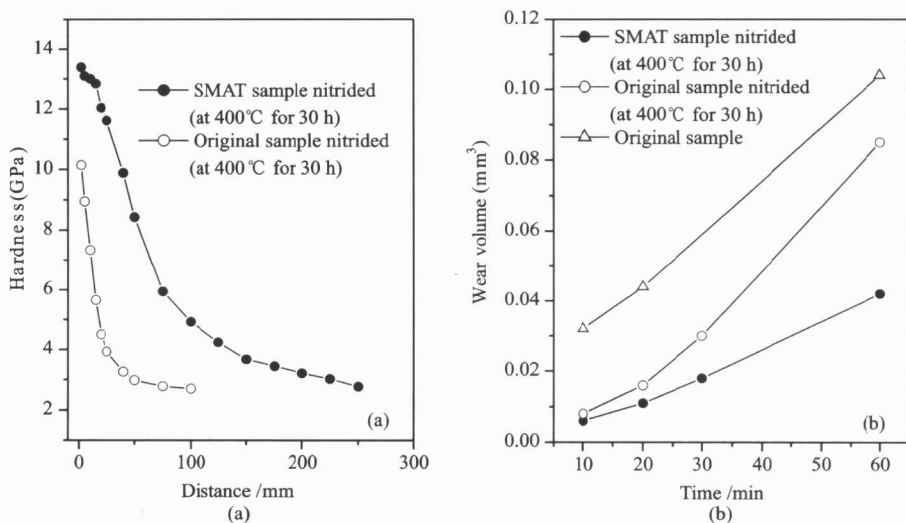


图5 (a) 原始粗晶和 SMAT 处理的 38CrMoAL 样品氮化层的显微硬度沿深度的变化;
(b) 不同样品的磨损量随滑动时间的变化

后粗晶低温渗氮样品的磨损量变化开始迅速增加,而 SMAT 低温渗氮样品的磨损量随时间的增加速度和前 10 min 相比没有明显变化。摩擦系数的测量也显示粗晶低温渗氮样品在磨损时间超过 20 min 后,摩擦系数突然增加,而 SMAT 低温渗氮样品没有类似的变化。这种磨损量和摩擦系数的突然增加实际上对应着硬度和磨损机制的变化,这一点在进一步的研究中被证实。SMAT 渗氮样品摩擦磨损性能的提高主要是由于渗氮层硬度的提高和深度的增加。

2.3 讨论

氮原子在纳米材料中扩散速度的增加是渗氮温度大幅度下降的重要原因。传统粗晶铁的渗氮,氮原子以点阵扩散为主,但在纳米铁中,由于晶界处的扩散激活能较低(大约是点阵扩散激活能的一半),所以氮原子主要沿大量的晶界扩散。根据文献[10],氮原子在 500℃ 的点阵扩散系数为 $3.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$,比在 300℃ 的点阵扩散系数 ($5.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) 高两个数量级。如果认为晶界扩散的激活能大约为点阵扩散激活能的 0.6 倍,可以估计氮在 300℃ 时沿晶界扩散的扩散系数大约为 $3.3 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$,这比同温度下氮原子的点阵扩散系数大三个数量级,相当于 500℃ 的点阵扩散系数。显然,由于表面层晶粒细化,引入了大量的晶界(和其他缺陷),使氮原子的扩散能力有了大幅度的提高。

从热力学的观点来看,纯铁的表面纳米化提高了氮化物形成反应进行的驱动力。对于粗晶铁,在 500℃ 时,形成 γ 和 ϵ 相的标准自由能变化分别为 -8.22 kJ/mol 和 -1.69 kJ/mol 。但在 300℃ 时,形成这两相的自由能变化为正值,这使得相关氮化物难于形成。使用机械变形方法制备的纳米材料,在其晶界和晶粒内部存在大量的非平衡缺陷,这些缺陷一般处于较高的能量状态,这部分能量可为氮化物的形成提供额外的驱动力。对于球磨法制备的纳米铁,当晶粒尺寸为 10 nm 时,其晶界储能大约为 2.3 kJ/mol 。通过计算可知,这部分储能可有效增加纳米铁形成氮化物时反应的驱动力,并且使氮化物形成反应的标准自由能变化在 300℃ 时变为负值(即在该温度下氮化物有可能形成)。我们的实验证据显示,通过机械变形方法在纯铁表层制备的纳米结构带有较高的储存能,这部分储存能为氮化物的低温形成提供了额外的驱动力。

与气体渗氮相似,在工业生产中通过异类原子扩散的方法提高材料表面性能的一些其他化学热处理过程(例如渗铬和渗铝)也能通过 SMAT 技术进行改进。我们发现在 350℃,铬在 SMAT 铁中有很大的扩散系数,这一温度比工业上常用的处理温度低 300℃ 到 400℃^[11]。

3 总结

在论文中我们首先采用表面机械研磨技术在纯铁和 38CrMoAl 钢样品表层获得了 10~20 μm 厚的纳米结构层,而后又对该样品进行了气体渗氮行为研究。实验结果显示表面纳米化大幅度地提高了金属材料的气体渗氮能力,渗氮温度被显著降低。对于纯铁和 38CrMoAl 钢,有效的渗氮温度分别被降低到 300℃ 和 400℃ 左右,远低于传统的气体渗氮温度。SMAT 样品渗氮温度的大幅度降低主要是由于纳米材料中大量晶界的贡献。这些晶体缺陷的存在为氮化物的异质形核提供了大量的位置,同时也大大提高了氮原子

的扩散速度。

表面纳米化处理与气体渗氮技术的有机结合是材料表面处理工艺的重要进展。纳米化后渗氮温度的降低使得原有普通渗氮方法无法处理的材料和零件可以有效地实现低温渗氮,这为该工艺的发展提供了广阔的前景。

参 考 文 献

- 1 Bell T. Source Book on Nitriding. ASM, Metals Park, OH, 1977; 266
- 2 Gleiter H. Nanocrystalline materials. Prog. Mater. Sci, 1989, 33; 223
- 3 Fecht H J. In Nanophase Materials. (Hadjipanayis G C and Siegel R W eds.) The Netherlands; Kluwer, 1994
- 4 Calka A, Nikolov J I, Williams J S. Mater. Sci. Forum, 1996, 527; 225
- 5 Tao N R, Wang Z B, Tong W P, Sui M L, Lu J, Lu K. An investigation of surfacenano-crystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. Acta Mater. 2002, 50; 4603
- 6 Lu K, Lu J J. Mater. Sci. Tech., 1999, 15; 193
- 7 Tong W P, Tao N R, Wang Z B, Lu J and Lu K. Nitriding iron at lower temperatures. Science, 2003, 299; 686
- 8 Tao N R, Tong W P, Wang Z B, Wang W, Sui M L, Lu J, Lu K. Mechanical and wear properties of nanostructured surface layer in iron induced by surface mechanical attrition treatment. Journal of Materials Science and Technology, 2003, 19; 563
- 9 Tong W P, Tao N R, Wang Z B, Zhang H W, Lu J, Lu K. The formation of ϵ -Fe₃₋₂N phase in a nanocrystalline Fe. Scripta Materialia, 2004, 50; 647
- 10 Fast J D, Verrijp M B. Diffusion of nitrogen in iron. J. Iron Steel Ins, 1954, 176; 24
- 11 Wang Z B, Tao N R, Tong W P, Lu J, Lu K. Diffusion of chromium in nanocrystalline iron produced by surface mechanical attrition treatment. Acta Materialia, 2003, 51; 4319