

中国兵工学会压力加工专委会 2017 年学术年会专栏

纳米晶 304 不锈钢板材的深度轧制技术及其力学 与腐蚀性能研究进展

王胜刚，孙淼，龙康

(沈阳材料科学国家(联合)实验室 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要:介绍了采用深度轧制技术制备的纳米晶 304 不锈钢板材的力学与腐蚀性能。与普通 304 不锈钢相比, 纳米晶 304 不锈钢的屈服和抗拉强度同时提高, 且延伸率 30%以上, 拉伸性能提高。相同变幅度条件下, 纳米晶 304 不锈钢应变疲劳的疲劳寿命和疲劳强度同时提高, 抗应变疲劳性能提高。在 650 °C下、NaCl-Na₂SO₄混合熔盐和不同浓度盐酸溶液中, 纳米晶 304 不锈钢局部腐蚀阻力提高、腐蚀速度减少并形成致密氧化膜, 耐腐蚀性能提高。从纳米晶和普通 304 不锈钢的价电子结构以及氧化膜电子结构的角度, 分析了纳米晶 304 不锈钢耐腐蚀性能提高的本征因素。

关键词:深度轧制技术; 304 不锈钢; 力学性能; 腐蚀性能

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2017.03.001

中图分类号: TG335 文献标识码: A 文章编号: 1674-6457(2017)03-0001-07

The Progress on Mechanical and Corrosion Properties of Nanocrystalline 304 Stainless Steel Plate Produced by Severe Rolling Technique

WANG Sheng-gang, SUN Miao, LONG Kang

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

ABSTRACT: The mechanical and corrosion properties of nanocrystalline 304 stainless steel (BN-SS304) plate produced by severe rolling technique are introduced in this paper. Compared with conventional polycrystalline 304 stainless steel (CP-SS304) counterparts, the yield and tensile strengths of BN-SS304 are higher than those of CP-SS304 respectively, and the elongation of BN-SS304 is larger than 30%, these results indicate that the tensile properties of BN-SS304 is improved. Under the same strain amplitude, the fatigue life and strength of BN-SS304 were simultaneously enhanced during strain fatigue at room temperature, which means that the strain fatigue resistance of BN-SS304 is improved. In 650 °C NaCl-Na₂SO₄ mixed molten salt and different-concentration HCl solutions, the enhanced localized corrosion resistance, the decrement of corrosion rate and formation of compact oxide film, can demonstrate that the corrosion resistance of BN-SS304 is enhanced at these corrosion cases. In this work, authors understand the intrinsic factors responsible for the enhanced corrosion resistance of BN-SS304 at the angle of its valence electron structures and electronic structures of oxide film.

KEY WORDS: severe rolling technique; 304 stainless; mechanical properties; corrosion properties

自 20 世纪 80 年代以来, 人们提出了很多纳米晶金属材料的制备方法, 在纳米晶金属材料制备技术

收稿日期: 2017-04-03

基金项目: 国家自然科学基金 (51171199)

作者简介: 王胜刚 (1970—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为深度轧制技术制备纳米晶金属板材及其相关性能。

性能方面开展了大量的研究工作^[1]。纳米粉体和薄膜材料的制备方法和相关研究结果很多,文中不予涉及。自20世纪90年代开始,人们提出了不同塑性变形技术制备纳米晶金属材料,如等通道挤压^[2]、高压扭转^[3]和累积叠轧^[4],通过挤压技术也可以获得微晶材料,晶粒尺寸至9 μm^[5],同时开展了这些纳米晶金属材料的力学^[6]、腐蚀^[7]、摩擦磨损^[8]以及其他物理与化学性能^[9]等方面的工作。由于目前现有技术制备的纳米晶金属材料的尺寸较小,而且材料的许多性能(如力学、腐蚀和摩擦磨损等)与表面状态有关。因此,近年来,人们又发展了材料表面纳米化技术,如表面机械研磨^[10]、表面机械碾压^[11]和动态塑性变形技术^[12],这些表面纳米化技术可以在金属表面形成梯度纳米结构材料。通过材料表面纳米化改性,能够改变金属材料的相关性能。到目前为止,还没有看到真正的块体纳米晶金属材料(薄膜除外)的产业化应用。笔者自2001年起,开展了块体纳米晶金属材料制备技术和相关物理与化学性能的研究工作^[13],提出深度轧制技术制备纳米晶金属板材,并开展了不同纳米晶金属板材的力学(拉伸与疲劳)、腐蚀(化学和电化学)、摩擦磨损和表面润湿等方面的工作。文中介绍了由深度轧制技术制备的纳米晶304不锈钢板材的力学和腐蚀性能的研究进展。

1 深度轧制技术简介

大量研究结果表明,现有块体纳米晶材料制备技术得到的纳米晶金属材料在力学性能方面具有共同特点:①抗拉和屈服强度较高,延伸率显著较小,很多纳米晶金属材料的延伸率介于5%~10%,从工程应用的角度,这样的材料具有明显潜在的危险性^[14];②制备的纳米晶金属材料样品尺寸较小,不能满足某些实验要求(如标准尺寸的力学和腐蚀实验样品),制备成本高,制备条件比较苛刻,产业化程度有待提高^[15];③腐蚀性能方面,有的技术制备的纳米晶金属材料耐腐蚀能力较高,有的纳米晶金属材料耐腐蚀能力恶化^[16~17]。块体纳米晶金属材料的产业化应用,必须至少满足2个条件:①纳米化制备技术不能以材料的某种性能为代价提高其他性能;②块体纳米晶金属材料的制备(生产)工艺能够实现产业化,通过大批量生产,降低纳米晶金属材料的生产成本。深度轧制技术能够制备多种纳米晶金属板材,如304不锈钢、工业纯铁、工业纯铝、1Cr13和3003铝合金等。对于不同种类和尺寸的普通粗晶金属材料以及最终得到的不同尺寸纳米晶金属板材,其深度轧制工艺及其相关参数不同。深度轧制技术制备纳米晶金属材料主要包括金属材料的轧前热处理、轧制过程和轧后热处理,文献^[12,18]详细介绍了深度轧制技术工艺。工

程化的块体纳米晶金属材料需要有相应的产业化制备(生产)技术,一方面有利于降低成本,另一方面能够满足不同工况对纳米晶金属材料的尺寸要求。材料的尺寸大,可以进行相关切割或者切削工艺等加工;材料的尺寸小,则不能拼接成要求的大尺寸。

2 纳米晶304不锈钢板材的力学性能

纳米晶和普通304不锈钢的晶粒尺寸分别约为150 nm和100 μm。纳米晶和普通304不锈钢在室温下,拉伸速率分别为10 mm/s和10⁻⁴ mm/min,其应力-应变曲线见图1。由图1a可知,高应变速率拉伸后,纳米晶304不锈钢的屈服强度和抗拉强度分别为671和758 MPa,延伸率为30.6%,弹性应变为4.32%;普通304不锈钢的屈服强度和抗拉强度分别为301和637 MPa,延伸率为66%,弹性应变为1.20%。从图1b可知,低应变速率拉伸后,纳米晶304不锈钢的屈服强度和抗拉强度分别为2442和2766 MPa,延伸率为30.4%,纳米晶304不锈钢的弹性应变为4.21%;普通304不锈钢的屈服和抗拉强度分别为922和2308 MPa,延伸率为61.2%,弹性应变为2.14%。图1表明,无论是高应变速率还是低应变速率的拉伸,纳米晶304不锈钢的弹性应变大于普通304不锈钢1倍以上,延伸率都大于30%,屈服强度和抗拉强度都分别高于普通304不锈钢的屈服强度和抗拉强度。纳米晶304不锈钢在保持一定的延伸率(大于30%)的基础上,屈服强度和抗拉强度以及弹性应变同时增加。这表明,与普通304不锈钢相比,纳米晶304不锈钢室温拉伸性能、力学稳定性(弹性应变)同时提高。纳米晶304不锈钢30%的延伸率能够满足多数实际工程需要。

室温时,应变幅为0.2%和0.4%的纳米晶和普通304不锈钢应变疲劳曲线见图2。图2a表明,应变幅为0.2%时,纳米晶和普通304不锈钢的疲劳强度分别约为440和200 MPa,纳米晶和普通304不锈钢的疲劳寿命分别约为3×10⁴和1.5×10⁴周次。应变疲劳过程中,纳米晶304不锈钢的强度在最初的7个疲劳周期内几乎不变,约为370 MPa;从第8周次到100周次的疲劳过程中,强度从370 MPa增加到440 MPa,并逐渐增加;从100周次直至断裂,强度几乎不变。普通304不锈钢应变疲劳过程中,0至7周次内,强度略微降低;第8到20周次时,强度从220 MPa升高到270 MPa;然而,从第9周次直至断裂,强度从270 MPa降低到210 MPa。图2b可以看出,应变幅度为0.4%时,纳米晶和普通304不锈钢的疲劳强度分别约为520和300 MPa,纳米晶和普通304不锈钢的疲劳寿命分别为6532和3947周次。应变幅为0.2%和0.4%时,纳米晶304不锈钢疲劳强度和疲劳寿命

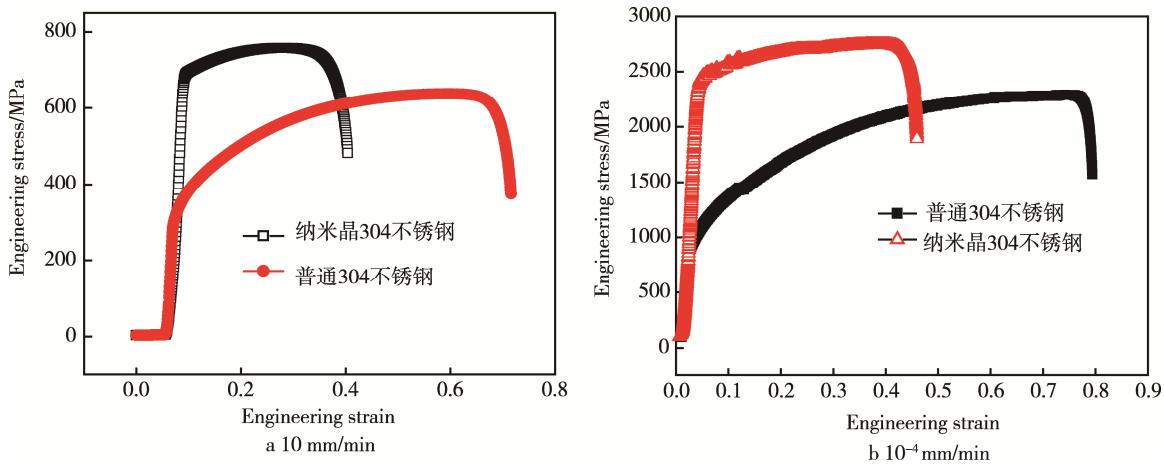


图1 不同拉伸速率下纳米晶和普通304不锈钢的应力-应变曲线
Fig.1 The stress-strain curves of BN-SS304 and CP-SS304 when tensile rate is different

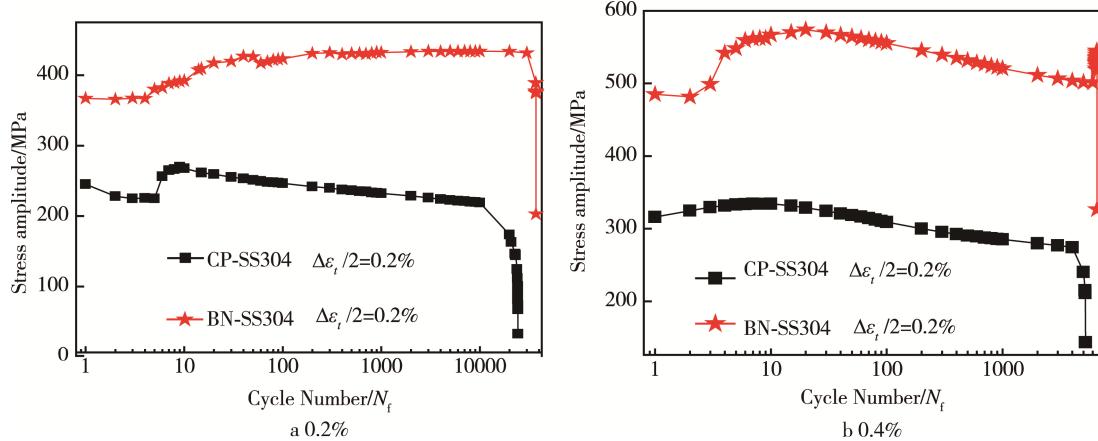


图2 不同应变幅下纳米晶和普通304不锈钢的应变疲劳曲线
Fig.2 The strain fatigue curves of BN-SS304 and CP-SS304 at different strain amplitude

都分别高于普通304不锈钢, 纳米晶304不锈钢的疲劳强度和疲劳寿命同时提高。在应变幅为0.2%的应变疲劳过程中, 纳米晶304不锈钢强度逐渐增加, 而普通304不锈钢应变过程中强度逐渐降低。在应变幅为0.4%的应变疲劳过程中, 纳米晶304不锈钢强度先增加后缓慢减少, 而普通304不锈钢应变过程中强度略有增加后逐渐减少。这体现了纳米晶304不锈钢应变疲劳过程中的力学稳定性提高, 不会出现应变疲劳过程中突然断裂的情况, 对材料失效具有可控性。图2的实验结果表明, 室温时纳米晶304不锈钢的抗应变疲劳性能优于普通304不锈钢。

3 纳米晶304不锈钢腐蚀性能

普通304不锈钢具有良好的力学性能、加工性能和耐腐蚀性能(无卤素离子)。在含有卤素离子的溶液中发生局部腐蚀, 是材料科学和腐蚀科学中的常识。表面积相同的纳米晶和普通304不锈钢在0.5 mol/L盐酸溶液中浸泡20 d后的表面腐蚀形貌见图3a和

3b, 纳米晶和普通304不锈钢在0.5 mol/L盐酸溶液中浸泡25 d后的表面腐蚀形貌见图3c和3d。从图3可以看出, 深度轧制技术制备的纳米晶304不锈钢在0.5 mol/L盐酸溶液中室温浸泡20和25 d, 腐蚀表面形成致密的氧化膜, 几乎无局部腐蚀发生; 而普通304不锈钢浸泡20和25 d后, 腐蚀表面的局部腐蚀现象非常严重。纳米晶304不锈钢浸泡20和25 d后失重分别为17.2和22.9 mg, 普通304不锈钢浸泡20和25 d后失重分别为24.0和26.0 mg。因此, 纳米晶304不锈钢在0.5 mol/L溶液中的腐蚀速度小于普通304不锈钢。两者腐蚀溶液中金属离子浓度的电感耦合等离子体光谱分析表明^[19], 纳米晶304不锈钢中的Fe, Cr, Ni这3种金属原子的腐蚀速率均低于普通304不锈钢中相应金属的腐蚀速度。因此, 纳米晶304不锈钢腐蚀速度的降低是3种金属原子腐蚀速率都降低的结果, 并不是有的金属原子腐蚀速率降低很多, 而其他金属原子腐蚀速率增加的此消彼涨的结果。图3表明, 纳米晶304不锈钢在0.5 mol/L的HCl溶液中耐均匀腐蚀和局部腐蚀阻力同时提高。

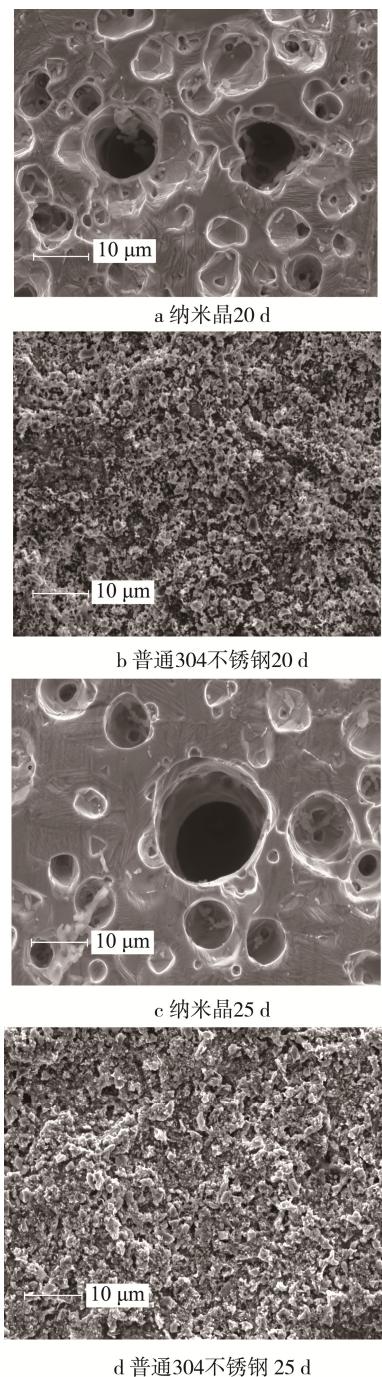


图 3 纳米晶和普通 304 不锈钢在 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡不同天数后的腐蚀表面形貌

Fig.3 The corrosion surface morphology of BN-SS304 and CP-SS304 in 0.5 mol/L HCl solution for different days immersion

纳米晶和普通 304 不锈钢在 650 °C, 质量分数为 45% 的 NaCl 和质量分数为 55% 的 Na₂SO₄ 混合的条件下, 热腐蚀 50 h 之后的增重曲线见图 4。20 h 之前, 随着时间的增加, 纳米晶和普通 304 不锈钢的增重都一直上升, 两者的腐蚀情况越来越严重, 为加速热腐蚀阶段; 纳米晶和普通 304 不锈钢腐蚀增重分别为 21.8 和 28.7 mg/cm², 说明普通 304 不锈钢腐蚀速率明显大于纳米晶 304 不锈钢。20 h 之后, 两者的增重

缓慢, 纳米晶和普通 304 不锈钢腐蚀增重分别在 25 和 31 mg/cm² 后趋于平稳, 普通 304 不锈钢热腐蚀速率同样大于纳米晶 304 不锈钢。由图 4 可以得出, 在 650 °C, 质量分数为 45% 的 NaCl 和质量分数为 55% 的 Na₂SO₄ 混合的条件下, 纳米晶 304 不锈钢的耐热腐蚀性能要优于普通 304 不锈钢。

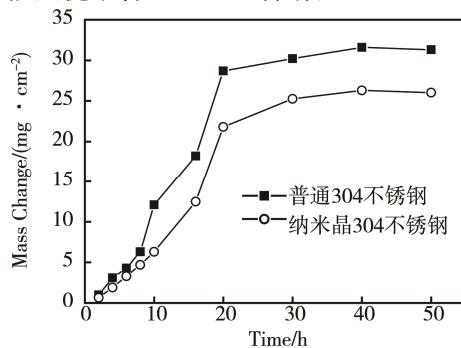


图 4 纳米晶和普通 304 不锈钢在 650 °C 下 NaCl-Na₂SO₄ 混合熔盐腐蚀 50 h 后的增重与时间关系

Fig.4 The weight loss of BN-SS304 and CP-SS304 in NaCl-Na₂SO₄ mixed molten salt at 650 °C during 50 h

纳米晶和普通 304 不锈钢在 650 °C 下 NaCl-Na₂SO₄ 混合熔盐腐蚀后的表面形貌见图 5。图 5a 表明, 腐蚀 2 h 时, 普通 304 不锈钢表面未形成完整的氧化膜, 表面的氧化颗粒不均匀, 有明显的裂纹和突起出现; 从图 5b 可以看出, 纳米晶 304 不锈钢表面的氧化膜较为完整, 氧化颗粒较小且比较均匀, 无裂纹产生; 腐蚀 30 h 时, 普通 304 不锈钢表面膜出现较为明显的裂纹(见图 5c); 腐蚀 50 h 时, 普通 304 不锈钢的氧化膜能够全部脱落, 内层氧化膜则出现 Fe 的氧化物呈针状结构(见图 5e); 腐蚀 50 h 时, 纳米晶 304 不锈钢的氧化膜也出现明显裂纹现象(见图 5f)。随着热腐蚀时间的增加, 普通 304 不锈钢的氧化膜也会较为完整, 虽然普通 304 不锈钢的氧化膜厚度大于纳米晶 304 不锈钢, 但是氧化膜不稳定, 较为疏松, 且容易脱落。图 4 和图 5 的实验结果具有一致性, 因此, 与普通 304 不锈钢相比, 650 °C 下 NaCl-Na₂SO₄ 混合熔盐热腐蚀时, 纳米晶 304 不锈钢的耐热腐蚀性能提高。

纳米晶和普通 304 不锈钢在 0.5 mol/L 的 HCl 溶液中, 恒电位为 0.25 V、极化 250 s 时的恒电位极化曲线见图 6a。普通 304 不锈钢恒电位极化的初始腐蚀电流密度高达 2.6×10^{-3} A/cm², 而纳米晶 304 不锈钢仅为 2.5×10^{-4} A/cm², 说明普通 304 不锈钢表面电化学反应速度快, 表面化学活性显著高于纳米晶 304 不锈钢。纳米晶 304 不锈钢在恒电位极化过程中, 腐蚀电流密度变化幅度较小, 说明其表面与内部的微观结构和化学活性的差别都明显小于普通 304 不锈钢, 且纳米晶 304 不锈钢内部的微观结构没有因厚度变化而发生显著的改变。虽然形成了腐蚀表面氧化膜,

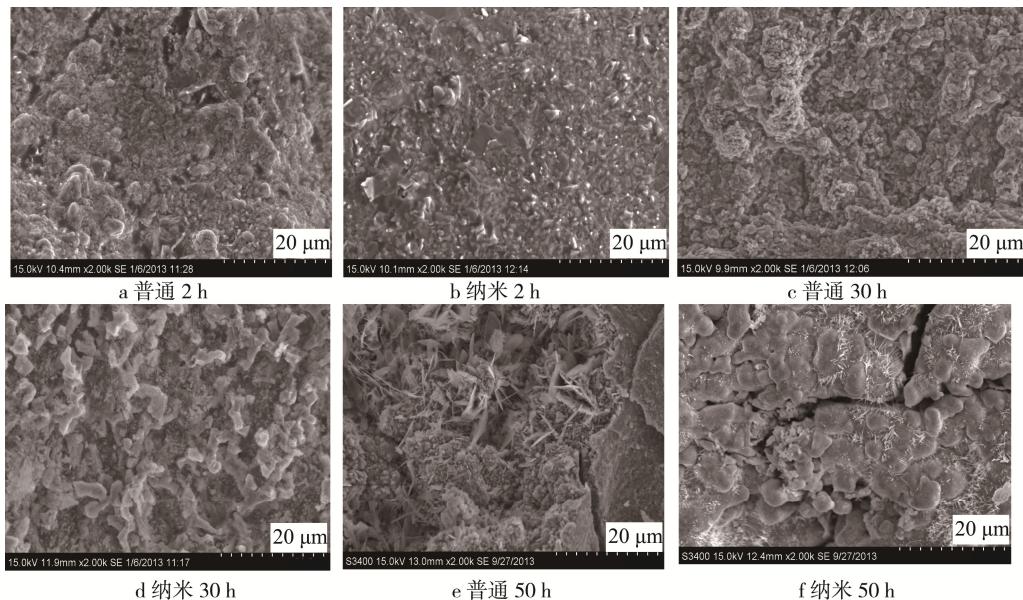


图5 纳米晶和普通304不锈钢在650 °C下的NaCl-Na₂SO₄混合熔盐腐蚀后的表面形貌

Fig.5 The corrosion surface morphology of BN-SS304 and CP-SS304 in NaCl-Na₂SO₄ mixed molten salt at 650 °C

但是普通304不锈钢的腐蚀电流密度仍然高于纳米晶304不锈钢。

纳米晶和普通304不锈钢在0.1 mol/L的HCl溶液中, 恒电位为0.25 V、极化250 s时的恒电位极化曲线见图6b。虽然普通304不锈钢在0.5 mol/L的HCl

溶液中, 初始的腐蚀电流密度大于在0.10 mol/L的HCl溶液中, 但在恒电位极化稳定后, 0.5 mol/L的HCl溶液中的腐蚀电流密度小于0.1 mol/L的HCl溶液中的腐蚀电流密度。这可能是由于材料的耐腐蚀性能不仅与材料本身和腐蚀外加条件(如恒电位和动电位等)有关, 还与腐蚀表面氧化膜的成分和微观结构有关。纳米304不锈钢在0.5 mol/L的HCl溶液中的腐蚀电流密度小于在0.1 mol/L的HCl溶液中。从图6可以发现, 纳米晶和普通304不锈钢的腐蚀电流密度并不正比例于盐酸浓度, 这些腐蚀实验结果体现了金属材料腐蚀过程的复杂性。

4 讨论

通过纳米晶和普通304不锈钢力学与腐蚀的实验结果(图1—6)可以看出, 深度轧制技术制备的纳米晶304不锈钢力学性能(拉伸与疲劳)和耐腐蚀性能(电化学和热腐蚀)同时提高。从材料科学的角度, 纳米晶304不锈钢力学性能的提高是由于晶粒尺寸的减少和相应的微观结构改变。对于其他纳米晶金属材料的延伸率明显低于相应普通金属材料的事实而言, 深度轧制技术制备的纳米晶304不锈钢板材的延伸率并没有显著减少(大于30%), 抗拉和屈服强度同时提高, 因此, 晶粒尺寸和位错等传统的材料微观结构参量无法解释力学性能的变化规律及其机理。本质上, 金属材料的力学性能是通过金属原子的价电子的相互作用实现。因此, 金属材料的力学性能与其价电子结构有关, 材料科学中的晶粒尺寸、位错、应变和化学成分等微观结构参量只是金属材料的不同

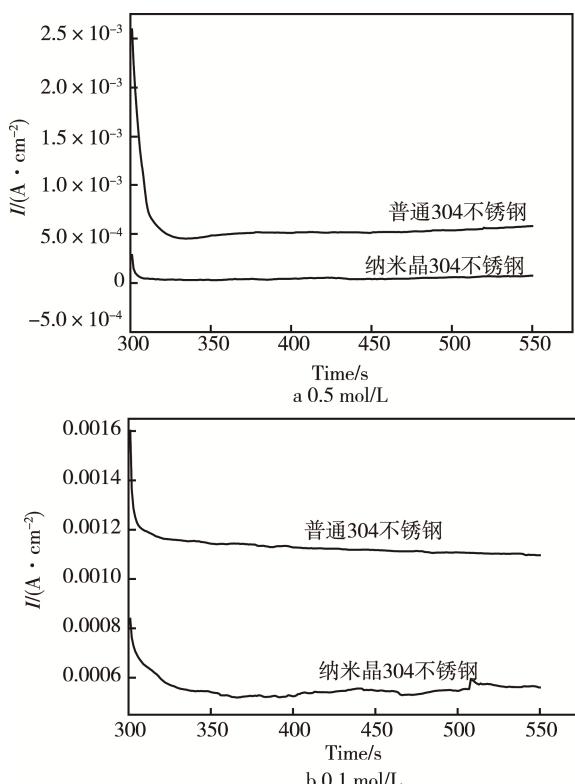


图6 不同HCl溶液中纳米晶和普通304不锈钢的恒电位极化曲线

Fig.6 Potentiostatic polarization curves of BN-SS304 and CP-SS304 in different HCl solution

价电子结构的外在表现，具有相同微观结构参量的金属材料，其价电子结构可能不同。这会导致具有相同微观结构参量的金属材料（如晶粒尺寸），其某种性能（如力学性能）可能会不同。笔者认为，纳米晶 304 不锈钢应变疲劳性能的提高与其弹性应变高于普通 304 不锈钢有关，弹性应变的大小直接决定了材料在疲劳过程中的力学稳定性。如果金属材料的弹性应变过少，疲劳过程中容易出现不可恢复性损伤状态，导致疲劳寿命和强度同时减少。目前，表征金属材料损伤过程中价电子结构的变化规律是非常困难和复杂的问题。笔者相信，随着科学和技术的发展，这个问题会得到解决。材料科学中许多问题的理解随着对金属价电子理解的不断深入，会变得越来越清晰。

人们通常从传统的微观结构参量（晶粒尺寸、位错和残余应变等）、电化学参量（腐蚀电流密度、腐蚀电位和钝化电流密度等）和氧化膜的致密性理解金属材料腐蚀性能及其机理。实际上，晶粒尺寸和位错等微观结构参量与腐蚀性能之间不存在本征关系。材料的电化学参量和氧化膜的致密性是腐蚀性能的外在表现和结果，这些参量无法解释金属材料腐蚀性能变化的本征因素。因此，如果从这些参量的角度理解材料的腐蚀性能与机理，在逻辑关系上是不严密的。事实上，金属材料腐蚀（电化学和化学腐蚀）过程本质上是金属价电子与溶液或者腐蚀介质中离子或者原子的交换、氧化膜形成、氧化产物在氧化膜的输运和氧化膜与腐蚀介质的交互作用。对于腐蚀而言，金属材料价电子结构和腐蚀表面氧化膜电子结构对材料的腐蚀性能同时产生影响。因此，金属材料的腐蚀性能及其机理与金属材料的价电子结构有关，也与氧化膜电子结构有关。关于这方面的工作，笔者开展了金属材料价电子结构和氧化膜电子结构的表征，研究了不同金属材料在不同环境中的腐蚀性能与其价电子结构和氧化膜电子结构的关系^[20~26]。笔者前期的工作表明，金属材料的力学和腐蚀性能与金属材料价电子结构有关，金属材料的价电子结构能够同时影响材料的力学和腐蚀性能。因此，金属材料的价电子结构研究对于从原子尺度上理解金属材料的力学与腐蚀性能及其相关机理显得尤为必要。

由于纳米晶 304 不锈钢的高强度和耐腐蚀性能提高，纳米晶 304 不锈钢替代原有的普通 304 不锈钢，能够在不影响其机械强度、抗疲劳性能和耐腐蚀性能的同时，可以减少相关产品或者设备对 304 不锈钢的用量，因此，深度轧制技术制备的纳米晶金属板材，对于大型设备和重型产品的轻量化方面能够发挥一定作用。产品或者设备的轻量化会带来节能降耗、提高效率和降低成本等优势。

5 结论

深度轧制技术制备的纳米晶 304 不锈钢板材的抗拉和屈服强度、疲劳寿命和强度同时提高，纳米晶 304 不锈钢的延伸率高于 30%，纳米晶 304 不锈钢的弹性应变高于普通 304 不锈钢 1 倍以上。浸泡实验中，纳米晶 304 不锈钢在盐酸溶液中的耐局部腐蚀阻力显著提高，腐蚀速率减少。恒电位极化过程中，纳米晶 304 不锈钢的腐蚀电流密度始终低于普通 304 不锈钢。纳米晶 304 不锈钢的力学和耐腐蚀性能同时提高。纳米晶 304 不锈钢力学和腐蚀性能同时提高与其价电子结构有关。价电子结构为金属材料力学和腐蚀性能的本征参量之一。

参考文献：

- [1] GLEITER H. Nanocrystalline Materials[J]. Progress in Materials Science, 1989, 33: 223—315.
- [2] VALIEV R Z, IVANISENKO Y V, RAUCH E F, et al. Structure and Deformation Behaviour of Armco Iron Subjected to Severe Plastic Deformation[J]. Acta Materialia, 1996, 44: 4705—4712.
- [3] ZHILYAEV A P, NURISLAMOVA G V, KIM B K, et al. Experimental Parameters Influencing Grain Refinement and Microstructural Evolution during High-pressure Torsion[J]. Acta Materialia, 2003, 51: 753—765.
- [4] SAITO Y, TSUJI N, UTSUNOMIYA H, et al. Ultra-fine Grained Bulk Aluminum Produced by Accumulative Roll-bonding (ARB) Process[J]. Scripta Materialia, 1998, 39: 1221—1227.
- [5] 李捷帆, 马莹, 惠增哲, 等. 铸态和挤压态 AZ31 镁合金在 3.5% 的 NaCl 溶液中的腐蚀性能比较[J]. 精密成形工程, 2016, 8(2): 26—29.
LI Jie-fan, MA Ying, HUI Zeng-zhe, et al. Comparison of Corrosion Performance of AS-cast and Extruded AZ31 Alloy in 3.5% Sodium Chloride Water Solution[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2016, 8(2): 26—29.
- [6] 贾俊豪, 梁伟, 韩富银, 等. 等通道挤压 Mg2Si 增强 ZK60 镁合金的显微组织及力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(6): 1268—1273.
JIA Jun-hao, LIANG Wei, HAN Fu-yin, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Mg2Si Reinforced ZK60 Magnesium Alloy Deformed by ECAP[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 42(6): 1268—1273.
- [7] 张喆, 周生刚, 竦培显, 等. 等通道转角挤压法对 Pb-Ag 合金电极组织及电化学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(19): 34—37.
ZHANG Zhe, ZHOU Sheng-gang, ZHU Pei-xian, et al. Effects of Equal Channel Angular Pressing Method on

- Microstructure and Electrochemical Properties of Pb-Ag Alloy Electrode[J]. *Hot Working Technology*, 2016, 45(19): 34—37.
- [8] ZHILYAEV A P, MOROZOVA A, CABRERA J M, et al. Wear Resistance and Electroconductivity in a Cu-0.3Cr-0.5Zr Alloy Processed by ECAP[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52: 305—313.
- [9] JIA H L, BJORGE R, MARTHINSEN K, et al. The Deformation and Work Hardening Behaviour of a SPD Processed Al-5Cu Alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 697: 239—248.
- [10] TAO N R, SUI M L, LU J, et al. Surface Nanocrystallization of Iron Induced by Ultrasonic Shot Peening[J]. *Nanostructured Materials*, 1999, 11: 433—440.
- [11] LI W L, TAO N R, LU K. Fabrication of a Gradient Nano-micro-structured Surface Layer on Bulk Copper by Means of a Surface Mechanical Grinding Treatment[J]. *Scripta Materials*, 2008, 59: 546—549.
- [12] ZHAO W S, TAO N R, GUO J Y, et al. High Density Nano-scale Twins in Cu Induced by Dynamic Plastic Deformation[J]. *Scripta Materials*, 2005, 53: 745—749.
- [13] WANG S G, SHEN C B, LONG K, et al. Preparation and Electrochemical Corrosion Behavior of Bulk Nanocrystalline Ingot Iron in HCl Acid Solution [J]. *J Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109: 2499—2503.
- [14] KUMAR B R, SHARMA S, MAHATO B. Formation of Ultrafine Grained Microstructure in the Austenitic Stainless Steel and Its Impact on Tensile Properties[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2011, 528: 2209—2216.
- [15] 冯瑞华. 纳米结构钢制造工艺与产业化现状研究[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 2—5.
- FENG Rui-hua. Nano Structural Steel Manufacturing Process and the Present Condition of the Industrialization of Research[J]. *Materials Review*, 2012, 26(19): 2—5.
- [16] 尹晓桐, 王奕丹, 李昌蔚, 等. 纳米晶Cu-20Ag-20Cr合金在H₂SO₄溶液中的腐蚀电化学行为[J]. 材料导报, 2015, 29(12): 68—72.
- YIN Xiao-tong, WANG Yi-dan, LI Chang-wei, et al. Corrosion Electrochemical Behavior of Nanocrystalline Cu-20Ag-20Cr Bulk Alloy in H₂SO₄ Solutions[J]. *Materials Review*, 2015, 29(12): 68—72.
- [17] 吕博, 何亚荣, 郑春雷, 等. 纳米高锰钢在海水腐蚀介质中的耐蚀性能研究[J]. 燕山大学学报, 2016, 40(1): 9—15.
- LYU Bo, HE Ya-rong, ZHENG Chun-lei, et al. Corrosion Behaviors of Nanocrystalline Hadfield Steel in Seawater[J]. *Journal of Yanshan University*, 2016, 40(1): 9—15.
- [18] 王胜刚, 龙康, 龙期威. 深度轧制细化工业纯铁晶粒[J]. 金属学报, 2003, 39(12): 1247—1250.
- WANG Sheng-gang, LONG Kang, LONG Si-wei. Refinement of Pure Iron by Severe Rolling Technique[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, 39(12): 1247—1250.
- [19] WANG Sheng-gang, HUANG Y J, SUN M, et al. The Electrochemical Corrosion of Bulk Nanocrystalline Aluminum in Acidic Sodium Sulfate Solutions at Room Temperature[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 9851—9859.
- [20] WANG Sheng-gang, SUN M, LONG K. The Enhanced Even and Pitting Corrosion Resistances of Bulk Nanocrystalline Steel in HCl Solution[J]. *Steel Research International*, 2012, 83: 800—807.
- [21] WANG Sheng-gang, HUANG Y J, HAN H B, et al. The Electrochemical Corrosion Characterization of Bulk Nanocrystalline Aluminium by X-ray Photoelectron Spectroscopy and Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 724: 95—102.
- [22] WANG Sheng-gang, SUN M, LONG K, et al. The Electronic Structure Characterization of Oxide Film on Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel in Hydrochloric Acid Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 112: 371—377.
- [23] WANG Sheng-gang, SUN M, HAN H B, et al. The High-temperature Oxidation of Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel in Air[J]. *Corrosion Science*, 2013, 72: 64—72.
- [24] WANG Sheng-gang, SUN M, LONG K. The Enhanced Even and Pitting Corrosion Resistances of Bulk Nanocrystalline Steel in HCl Solution[J]. *Steel Research International*, 2012, 83: 800—807.
- [25] XU S N, WANG Sheng-gang, HAN H B, et al. XPS and UPS Characterization for Cr and Mn in High-temperature Oxide Films of Bulk Nanocrystalline 304 Stainless Steel[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33: 834—837.
- [26] 王胜刚, 孙森, 龙康. 紫外光电子能谱和X射线光电子能谱表征在金属材料腐蚀中的应用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2016, 36(4): 287—294.
- WANG Sheng-gang, SUN Miao, LONG Kang. Progress in Characterization of Metallic Materials Corrosion by Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36(4): 287—294.
- [27] 余晓毅, 常炜, 胡丽华, 等. 海底管道腐蚀产物对缓蚀剂效率的影响[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 62—66.
- YU Xiao-yi, CHANG Wei, HU Li-hua, et al. Influence of Corrosion Scales on the Corrosion Inhibitor Efficiency in Submarine Pipelines[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(5): 62—66.
- [28] 王胜刚, 孙森, 龙康, 等. 深度轧制技术制备的纳米晶金属板材腐蚀性能研究进展[J]. 表面技术, 2015, 44(3): 81—88.
- WANG Sheng-gang, SUN Miao, LONG Kang, et al. Research Progress in Corrosion Performance of Bulk Nanocrystalline Metal Materials Prepared by Severe Rolling Technique[J]. *Surface Technology*, 2015, 45(3): 81—88.