

纳米高强钢铁材料增塑研究进展

石玉¹, 李正宁², 盛捷¹, 喇培清¹✉

1 兰州理工大学有色金属先进加工与再利用省部共建国家重点实验室, 兰州 730050

2 兰州交通大学材料科学与工程学院, 兰州 730070

钢铁是制造业以及结构应用的主要材料, 这很大程度上是因为它们拥有良好的强度与塑性, 且价格低廉。材料工程界一直在不停研究更优越的强度和塑性相结合的材料。具有纳米晶/超细晶结构的纳米钢铁材料显示出优异的力学性能, 例如卓越的硬度和强度, 作为高强钢应用非常有吸引力。

然而, 超强纳米钢铁材料通常在环境温度下具有低塑性, 这极大地限制了它们的应用。由于晶粒细化方法提高强度受到塑性的限制, 新的高强度水平下增强塑性的方法成为钢铁材料高性能化的研究热点。

为了提高超细晶/纳米晶钢铁材料的塑性, 考虑通过调整微观组织结构来提高其加工硬化能力。通过对已经报道的同时具有高强度和良好塑性的纳米结构钢铁材料的实验数据、组织结构的归纳, 总结了优化纳米高强钢铁材料塑性的三种基本方法: 纳米第二相、微纳复合结构和多相不均匀复合结构。这些增塑方法的主要机理是利用组织结构的变化提高超细晶金属的加工硬化能力以维持其良好的均匀塑性变形, 以及利用组织相变提高金属的塑性。这些不均匀纳米结构类似于复合物, 具有共同的材料设计和力学原理。

本文归纳了钢铁材料常用的强化方法, 综述了纳米/超细晶高强钢铁材料提高塑性的方法, 尤其是通过突出介绍一些新颖的纳米结构设计来实现钢铁材料的高强高塑, 总结了高强高塑纳米钢铁材料的变形机制, 以为纳米晶金属增强塑性研究提供参考。

关键词 钢铁材料 强度 塑性 纳米晶/超细晶

中图分类号: TG142 文献标识码: A

Progress of High Strength and Enhanced Plasticity Steels with Nanostructure

SHI Yu¹, LI Zhengning², SHENG Jie¹, LA Peiqing¹✉

1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 School of Materials Science and Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070, China

Steels have been widely used in manufacturing industries and structural applications because of their high strength, good plasticity and low cost. A superior strength-plasticity synergy of steels has been pursued by material engineers and scientists. Nano/ultrafine-structured steels show excellent mechanical properties, such as excellent hardness and strength, which are attractive as a high-strength steel.

However, ultra-high strength steels with nano/ultrafine-grained structure usually have low plasticity at ambient temperature, which restrict their wide applications in many critical areas. Because grain refining results in low ductility of steels at high strength level, it has been a hot topic to develop new means for enhancing plasticity.

In order to improve the plasticity of nano/ultrafine grained steels, it is considered to improve the strain hardening ability by tailoring the microstructure. In recent years, many nanostructured steels with high strength and good plasticity have been reported. By summarizing the experimental data and microstructure characteristic of these reported high-strength nano-structured steels, it is concluded that the basic approaches for simultaneously optimizing the strength and ductility, such as second-phase nano-precipitate, micro/nanocrystalline composite structure, and multiple phase heterogeneous structure. The mechanism of these methods is to improve the strain hardening ability of nano/ultrafine grained steels by tuning the structure, so as to maintain uniform plastic deformation or improve the plasticity by phase transformation. These heterogeneous nanostructures are similar to composites, and share common material design and mechanical principles.

This review introduces the commonly used strengthening methods for steels. This article also summarizes the methods for improving the plasticity of nano/ultra-fine grained high-strength steels, especially by highlighting some novel nanostructured designs to achieve high-strength and high-plasticity of these steels, and discusses the deformation mechanism of these high performance steels. It is expected to provide inspiration for research on enhancing plasticity of the nano/ultra-fine grained high-strength steels.

Key words steel, strength, plasticity, nano/ultra-fine grain

0 引言

公元前1500年左右,人类就发明了制铁。工业革命推动了社会对钢铁需求量的增长。19世纪大规模液态冶金技术的出现进一步促进了钢铁材料的开发。这一时期国外开展了大量合金钢的研究工作,如英国的高锰钢和工模具钢等合金钢品种的出现。20世纪全球经济快速增长,在技术创新推动下,钢铁工业获得空前的大发展。这一时期人们对不锈钢的研发倾注了大量精力,同时,合金钢品种也不断涌现,在微合金化技术与连续退火技术的研究基础上,低合金钢和汽车钢层出不穷^[1]。21世纪,以钢铁为代表的金属材料仍是应

用最广泛、最重要的材料之一。钢铁、有色金属等重点基础材料的技术提升与产业化更是列入国家重点研发计划。重点研发先进钢铁材料,钢铁工业将继续发展,材料性能显著提高,并将对整个社会发展起到巨大的推动作用。先进钢铁材料的含义是:在环境性、资源性和经济性的约束下,以细晶为核心,采用先进制造技术生产的具有高洁净度和高均匀度特征的钢材,其强度和韧性比传统钢材高,且使用寿命延长,满足21世纪国家经济和社会发展的需求^[2-3]。

强度和塑性是钢铁材料设计的准则,决定材料整体服役性能。为了保护环境、降低能耗、节约资源,要求结构零部件轻量化,这就需要提高金属材料的强度。而为了避免灾难性

基金项目:国家自然科学基金项目(51561020;51911530119)

This work was financially supported by the National Natural Science Foundation of China (51561020, 51911530119).

✉ pqla@lut.edu.cn

07155

DOI: 10.11896/cldb.20010137

的脆性断裂,保证人民生命财产安全,又需要结构材料具有良好的塑性。可是,这两种性能通常被认为是相互排斥的,强度的增加不可避免地伴随着塑性的下降,导致强度-塑性之间的倒置关系。例如,均匀的纳米晶金属表现出大于 1 GPa 的超高强度,但塑性令人失望,往往小于 5%^[4-6]。因此,设计一种新颖的微结构使高强度金属具有可观的塑性,从而实现理想的强度与塑性协同效果是一个重大挑战。

近些年来,纳米科技得到了深入的研究和发展,纳米材料展现出高强度、高硬度等优异的力学性能。因此,笔者希望纳米科技的技术理论可以应用于新型高强高塑钢铁的设计开发中,利用纳米不均匀组织以及纳米级的强化析出相来大幅度提高钢铁材料的强度和韧性。

随着科学和工业技术的进步,钢铁材料高强度、高塑性的要求是其发展的必然趋势。新型高强高塑钢的设计必须充分考虑其制备、加工以及服役性能;在克服传统高强钢缺点的同时,还要考虑资源和环境问题,开发出新一代高强、高塑、环保、节能、价廉的新型钢铁材料^[7]。

1 钢铁材料的强化方法

目前,钢铁材料主要通过固溶强化、位错强化、析出强化和细晶强化四种方法实现强化。固溶强化是在固溶体中引入溶质原子导致晶格畸变,阻碍位错运动,另外,偏聚溶质原子形成“柯氏气团”,对位错起到钉扎作用;位错强化是通过相变或者塑性变形使钢铁材料微观组织中位错密度增加,加剧位错的相互作用,导致位错运动变得困难,从而使钢铁材料抵抗塑性变形的能力增强;析出强化是在形成过饱和固溶体的基础上,通过人工和自然过程析出或脱溶出细小的第二相颗粒弥散分布于基体内,阻碍位错运动而起到强化作用;细晶强化是由于当材料晶粒尺寸比较小时,晶界数量明显增加,位错运动变得困难,从而实现强化效果。总之,这四种强化方式都是通过增加材料中的缺陷数量,实现对位错运动的阻碍作用,增强材料抵抗变形的能力,从而实现强化的目的。从图 1 可以看到各种强化方法的具体效果,其中位错、固溶、析出强化效果有限,细晶强化可以使材料的屈服强度得到大幅度提升^[8-9]。一般的钢铁材料基本上都是多晶体,通过晶粒尺寸(d)可以划分为粗晶($d > 1000$ nm)、超细晶(100 nm $\leq d \leq 1000$ nm)和纳米晶($d < 100$ nm)。晶粒尺寸越

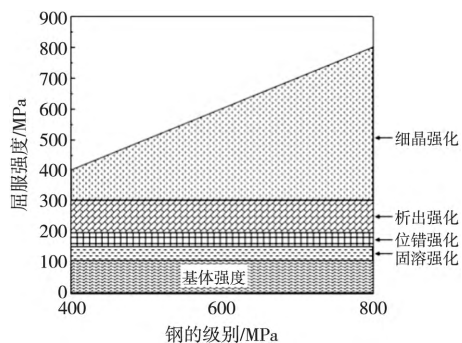


图1 固溶强化、位错强化、析出强化和细晶强化机制的强化效果示意图^[8]

Fig. 1 Schematic illustrations of the solid solution strengthening, dislocation strengthening, precipitation strengthening and fine grain strengthening effects^[8]

小,晶界数量增多,材料强度越高,并且其强度和晶粒尺寸满足 Hall-Petch 公式,即 $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。

众所周知,晶粒细化至微米级(1 μm 以上)时,不仅可以使钢铁材料强度明显提高,而且塑性和韧性也得到大幅度改善^[10]。同等载荷下,晶粒尺寸越小,不同晶粒之间的应变差变小,应力分布更加均匀,变形更加均匀,避免了应力集中,裂纹扩展时的阻碍增加,缓解了裂纹的扩展,使得材料断裂之前可以承受更大的变形,从而使塑性得到明显改善。但是,当晶粒尺寸细化到超细晶甚至纳米晶时,强度大幅度提高的同时,塑性也明显恶化^[11-13]。这是由于晶粒尺寸的细化导致晶粒内部存储位错的空间缩小,塑性变形时位错增殖,晶内位错很容易饱和,继而无法继续开动,导致塑性大幅度下降^[14]。近年来,通过等径角挤压(ECAP)、高压扭转(HTP)、累积轧制(ARB)、表面研磨(SMGT)等一系列大塑性变形和先进的形变热处理方法制备了超细晶/纳米晶晶粒尺寸的钢铁材料,实现了强度大幅度提高。例如,Valiev 等^[15]利用 ECAP 的方法使得含碳量为 0.1% 的低碳钢的抗拉强度达到 1 025 MPa; Wang 等^[16]利用 HTP 的方法获得了平均晶粒尺寸为 53 nm 的 316L 不锈钢,其抗拉强度达到 2 230 MPa; Shakhova 等^[17]通过 304 不锈钢室温轧制后退火的方法使得材料的屈服强度达到 2 050 MPa。然而,晶粒尺寸的细化往往伴随着加工硬化能力的减弱,即塑性的大幅度下降,限制了此类材料在实际工业生产中的应用。大量研究结果显示^[18],对 IF 钢、碳钢以及双相钢来说,如图 2 所示,当晶粒尺寸细化到 3 μm 以下时,其加工硬化能力就开始显著下降。当普碳钢的晶粒尺寸小于 2 μm 时,其强度可以大幅度提升,但屈强比将接近于 1,几乎完全丧失加工硬化的能力。同样在纳米晶铝合金、铜合金以及不锈钢材料中也发现了类似的实验规律。因此,金属材料晶粒尺寸纳米化导致塑性降低是一个普遍存在的现象。而高强度钢铁通常应用于建筑、汽车及国防等领域,这些应用条件下除了要求高强度外,还要求材料具备良好的塑性以满足材料的精准成型,并防止部件的断裂和意外失效。通常同时提高材料的强度和延展性非常困难,比如陶瓷、非晶等高硬度材料几乎没有塑性。因此如何改善高强度钢铁的塑性,成为科学界和工业界亟待解决的问题。

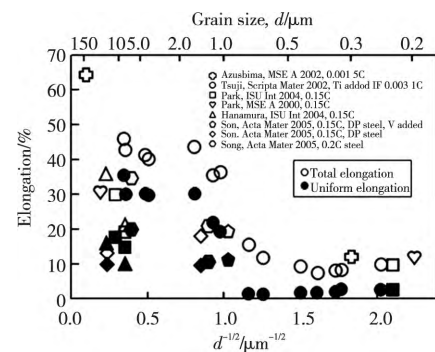


图2 几种 BCC 结构钢中晶粒尺寸与塑性的关系^[18]

Fig. 2 The relationship of grain size and plasticity for several BCC steels^[18]

2 高强度纳米钢铁材料的增韧方法

晶粒尺寸纳米化或超细晶化是提高钢铁材料强度的有

效方法 然而面对高强度、低塑性的问题,目前其塑性损失的理论主要有晶界对位错吸收理论、位错源缺失、位错运动湮灭理论以及高的起始位错密度等。这些理论都可以归结于超细晶/纳米晶金属材料的低或无加工硬化能力,从而导致塑性损失。因此,为了提高超细晶/纳米晶金属材料的塑性,可以考虑通过调整微观组织的组成来提高其加工硬化能力,比如通过形成纳米孪晶、利用第二相粒子、微米晶/纳米晶复合、利用相变获得多相复合结构等方法^[18]。

2.1 第二相纳米粒子增强塑性

近年来,对钢中第二相粒子的研究不断加深,传统的弥散强化牺牲塑性的观点得到了重新认识。对于可变形第二相粒子,它不能直接阻碍位错的运动,在变形过程中也不会产生大量的位错增殖,因此对加工硬化率的影响不大;但对于可变形第二相粒子,会在变形过程中产生大量位错圈,从而导致加工硬化率明显提高,能够有效改善高强度纳米钢铁的均匀塑性^[19]。北京科技大学吕昭平课题组通过高密度有序的 Ni(Al,Fe) 纳米颗粒增强作用设计了新型超高强度钢铁材料^[20],如图 3 所示,其屈服强度达到 2 GPa 以上,并且具备不低于 8% 的延伸率。这种新型钢铁材料主要是通过最低错配度的基础上获得最大程度的弥散析出和高剪切应力的方法实现材料强化。一方面,当点阵错配度最小时,析出相颗粒的形核势垒明显降低,使得析出相颗粒均匀分布,从而使析出相颗粒的体积密度和耐热性显著提高;另一方面,低错配度的共格界面使得增强相周围的弹性畸变有效缓解,从而增强材料的塑性变形能力;并且引入的第二相颗粒为不可变形颗粒,位错对第二相颗粒的切过作用减弱,从而获得了强度和塑性兼备的新型马氏体时效钢。

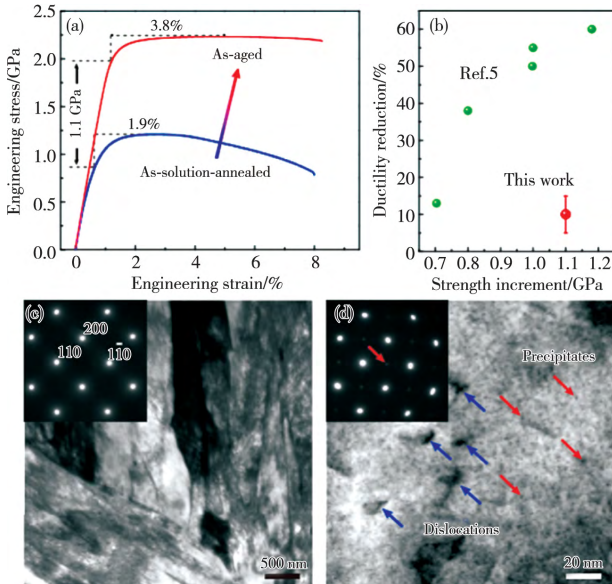


图 3 (a, b) 高性能新型马氏体时效钢的力学性能以及 (c) 退火态和 (d) 时效态的扫描透射电子显微镜 (STEM) 照片^[20]

Fig. 3 (a, b) Mechanical properties of the novel high-performance martensitic steel and STEM photographs for (c) annealed and (d) aging^[20]

另外,在铁素体或者类铁素体(如体心立方晶格的贝氏铁素体和马氏体)基体中复合马氏体、贝氏体、渗碳体和奥氏体等强化相的一种或者多种的复相组织也是一种广泛应用的解决超细晶钢强度-塑性搭配的方法^[21]。比如在超细晶碳

钢的铁素体基体中均匀弥散球状的渗碳体颗粒得到超细晶铁素体(α) + 纳米晶渗碳体(θ)的复相组织,这种组织已经被充分证明可以提高超细晶碳钢的加工硬化能力和均匀塑性变形的能力。此外,在纳米晶的铝合金^[22](体心立方晶格)和铝合金^[23](面心立方晶格)中加入硬质强化颗粒也可以改善其加工硬化能力和均匀延伸率。超细晶 α + 纳米晶 θ 的复相组织钢铁材料的化学成分和工艺路线简单,可以替代一部分低合金高强度钢^[24]。目前,制备超细晶 α + 纳米晶 θ 复相钢的方法主要有两类^[21]: 大塑性变形的的方法 (SPD), 常见的有等径角挤压、冷轧和累积叠轧等; 先进热机械工艺过程 (ATMCP), 主要以变形诱导相变和随后的退火的逆转变或者析出强化为指导思想开发的热轧/温轧工艺。这两种方法相比,前者需要的塑性变形比较大,后者的制备过程中涉及到复杂的相变过程。

东南大学方峰等^[25]研究发现,强塑性变形($\epsilon = 2.60$)后的珠光体钢丝 XRD 结果显示,强塑性变形引起珠光体钢中渗碳体回溶,部分碳原子溶入铁素体形成过饱和铁素体。强塑性变形钢丝再经过 200~300 °C 的低温退火后,大量纳米渗碳体颗粒弥散析出,并且变形过程中产生的非晶渗碳体晶化为纳米晶渗碳体,如图 4 所示,钢丝抗拉强度大幅度提高到 2 080 MPa。与传统的观点不同的是,低温退火处理可以同时提高冷拔钢丝的抗拉强度和延展性,通过对微观组织中溶质碳扩散和纳米渗碳体结构的研究发现,强度增加的原因主要是铁素体中溶质碳和纳米渗碳体颗粒对位错运动的阻碍作用,其塑性来源于纳米渗碳体颗粒对材料加工硬化能力的显著提高。Li 等^[26]将珠光体钢进行热机械加工获得超细晶铁素体 + 纳米渗碳体的结构,在变形过程中渗碳体颗粒对位错的阻碍导致摩擦应力的增加,从而使得材料的屈服强度显著提高。研究发现其力学性能不仅与铁素体的晶粒尺寸有关

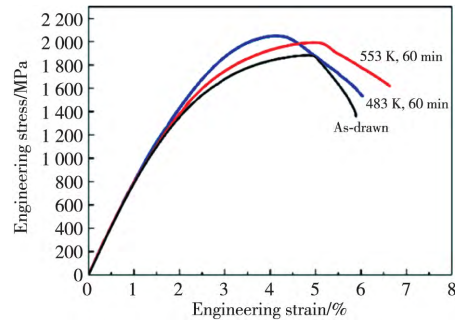


图 4 冷拔以及退火后的珠光体钢丝工程应力应变曲线^[25]

Fig. 4 Engineering stress-strain curves of wire pearlitic steel after cold drawing and annealing^[25]

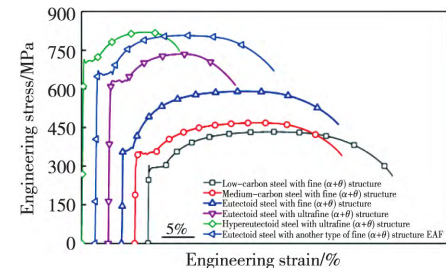


图 5 不同碳含量的($\alpha + \theta$)复相碳钢的工程应力应变曲线^[26]

Fig. 5 Engineering stress-strain curves of ($\alpha + \theta$) multiphase carbon steel with different carbon contents^[26]

系,如图5所示,渗碳体颗粒的尺寸、体积分数及分布也发挥着至关重要的作用,特别是对渗碳体含量较高的高碳钢而言。

2.2 形成微米晶/纳米晶复合组织增强塑性

除了加入第二相纳米粒子之外,国内外学者在单相金属中通过微米晶/纳米晶复合的方法来改善纳米晶/超细晶金属材料的塑性。纳米晶/超细晶基体的加工硬化能力较低,但是当复合低强度、高加工硬化能力的微米晶以后,其拉伸塑性就会显著提升^[27]。Wang等^[28]在液氮的低温条件下对纯铜进行了变形量为93%的冷轧,随后对轧制的材料进行200℃/3min的退火,最终获得了晶粒尺寸为纳米晶/微米晶双峰分布(BMS)的组织,其屈服强度和抗拉强度分别达到330MPa和420MPa,延伸率达到65%。Weertman等^[29]得到了同样的结果,纳米晶纯铜中存在一些微米晶时就会拥有一定的塑性,相反晶粒尺寸非常均匀的纳米晶纯铜就会表现出很差的塑性。Tellkamp等^[30]通过在低温下球磨后等静压挤压的方法获得了高强高塑的纳米纯铝,进行微观组织表征以后发现其纳米晶基体相中复合了一定量的微米晶。基于这一系列研究,Wang^[28]和Ma等^[31]提出了纳米晶或超细晶与微米晶双尺度复合的方法来实现金属材料的高强度和um高塑性,并且通过调控纳米晶和微米晶的比例以及存在形式、形态、两相界面等参数来调控材料的强度和塑性,最终达到强度和塑性优化组合的目的。

同样,在Fe-Cr-Ni合金中通过纳米晶/微米晶复合的方法获得了高强高塑不锈钢材料。Zheng等^[32]通过等角挤压后退火的方法获得了晶粒尺寸纳米晶/微米晶双峰分布(BMS)的304不锈钢,等角挤压后的304不锈钢材料在750℃退火30min后,其微观组织中晶粒尺寸为350nm的超细晶(UFG)的体积分数为62%,晶粒尺寸为1.4μm的粗晶

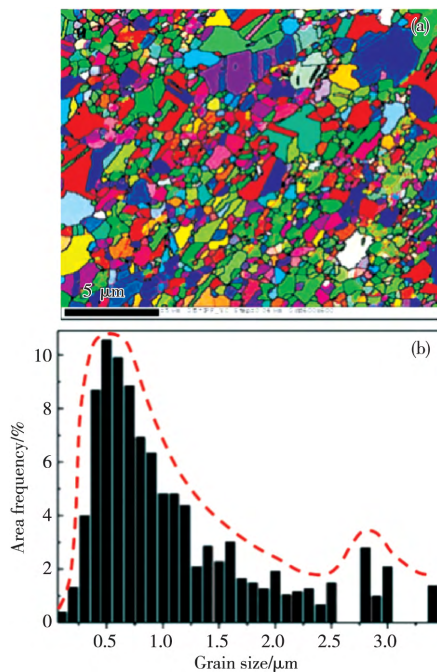


图6 晶粒尺寸双峰分布的304不锈钢的(a)EBSD和(b)晶粒尺寸分布统计^[32]

Fig.6 (a) EBSD orientation maps and (b) the bar chart representing the measured grain size bi-modal distribution of 304 stainless steel^[32]

表1 纳米晶、微米晶和晶粒尺寸双峰分布的不锈钢的力学性能

Table 1 Tensile properties of stainless steel mean grain sizes of the nano-grain, micro-grain and bi-modal grain

Samples	Grain size/nm	$\sigma_{0.2}$ /MPa	σ_{UTS} /MPa	ϵ_f /%	ϵ_u /%
MG	50 000	205	640	68	58
NG	80—100	1 130	1 160	8.5	1.5
NG	100—150	1 045	1 115	26.4	19.3
BMS	BMS	725	930	40.6	34.5
MG	2 500	550	910	42.3	35.6

(CG)的体积分数为38%,如图6和表1所示。在此微纳组织结构下,304不锈钢的抗拉强度为930MPa,屈服强度为725MPa,均匀延伸率达到34.5%。该材料具有较好塑性的主要物理机制是变形过程中初期萌生的裂纹在扩展至纳米晶/微米晶界面时发生钝化、偏转,从而改变裂尖应力分布,进而改善塑性。喇培清等^[27]通过铝热反应熔合法制备了304、316L不锈钢和碳钢材料,其微观组织为纳米晶/微米晶双相复合结构,相对应的力学性能表现出高强度和高塑性的优化组合,并且通过后期的退火处理就可以控制纳米晶和微米晶的体积分数及分布,进而实现强度和塑性的优化组合。

2.3 形成多相复合不均匀组织增强塑性

通过材料微观组织多相复合的方法也可以实现钢铁材料的高强高塑。调控各组元相的含量、形态以及分布就可以实现多相复合金属材料的强韧化,如上海交通大学张荻课题组提出“构型强韧化”^[33]的概念。国内外学者通过改变和调控各组元相的存在形态也可以使复合材料的性能得到进一步优化,如增强体或各组元相以梯度、层状、双联通、网状^[34-37]形态分布。中科院研究所张广平制备的复合铝合金材料通过层状结构有效提升了复合材料的塑性变形能力。日本东京大学Koseki通过轧制的方法制备了“软/硬”相分层复合的钢铁材料^[38],从图7可以看到其相关力学性能较好,因此多层复合的方法是一条实现钢铁材料强韧化切实可行的路径,并且这种复合钢铁材料已经实际应用于汽车工业零部件的生产中。这种复合结构具有层间尺寸配合、界面约束、组元相之间的力学性能耦合以及多种界面复合等多种效应,提高了层状复合金属材料的强度和韧性。

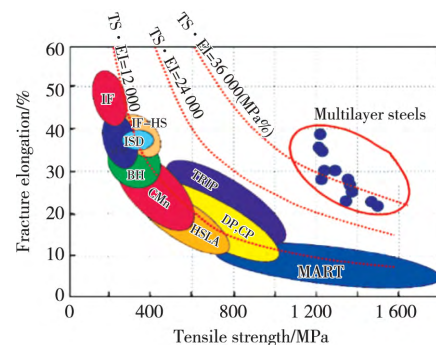


图7 层状复相钢与常用钢材力学性能比较^[38]

Fig.7 Mechanical properties of lamellar composite steel compared with conventional steels^[38]

Fang等^[39]通过梯度结构的设计提高了铜合金的综合力学性能。这种梯度纳米结构铜合金在强度提高一倍的同时

延伸率可以达到 60%。Wu 等^[40-41] 同样通过梯度结构的设计获得了高强高塑 IF 钢和 304 不锈钢。其优异的塑性来源于应变梯度和应力状态改变所带来的额外的加工硬化能力,这主要是几何必须位错(GNDs)的产生和位错林的增殖及相互作用导致的。最近,有研究者通过冷轧及随后退火的方法制备了具有高强度和高韧性的不均匀片层(HLS)结构的钛合金和 301 不锈钢^[42-43]。在拉伸过程中,在不均匀结构界面附近产生大量的几何必须位错,导致高的背应力硬化,从而实现材料高强度和高塑性的优化组合。南京理工大学李玉胜等^[44]对 316L 不锈钢进行了变形量为 85%的室温冷轧,然后在 750 °C 退火 10 min 得到了如图 8 所示的纳米孪晶、纳米晶、片层粗晶和再结晶晶粒的 HLS 复合结构,其屈服强度达到 1 GPa,延伸率为 20%。

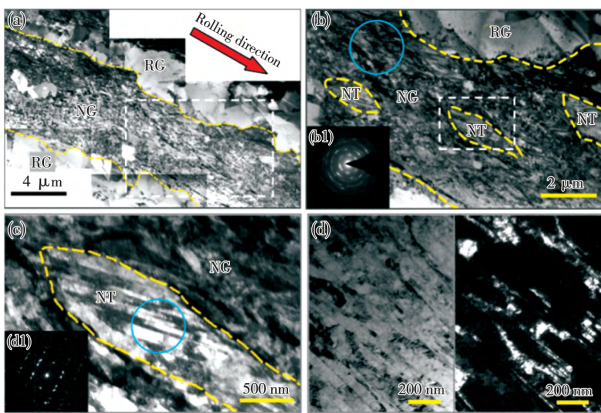


图 8 316L 室温冷轧后 750 °C 退火 10 min 的 TEM 照片^[39]
 Fig. 8 TEM images of 316L stainless steel annealed at 750 °C for 10 min after rolling at room temperature^[39]

Koyama 等^[45] 受到人骨骼具有优异断裂韧性的启发,开发了一种由 α' 应变诱导马氏体和 γ 奥氏体组成的纳米结构片层多相结构。如图 9 所示,通过调整界面结构、各相的组成分布,材料获得了极高的抗疲劳性。该研究主要探讨了亚稳定辅助多相钢的抗疲劳性。研究表明,当钢铁材料微观结构具有类似于骨结构一样的分级分层时,钢铁材料拥有优异的抗裂性。同时研究人员发现,要想获得比较明显的机械抗裂性能的提升,关键在于通过调整钢铁材料的界面结构、分布以及相稳定性来同时激活多个抵抗裂纹扩展的机制,其中主要有粗糙度导致裂纹终止机制和相变导致裂纹终止机制。

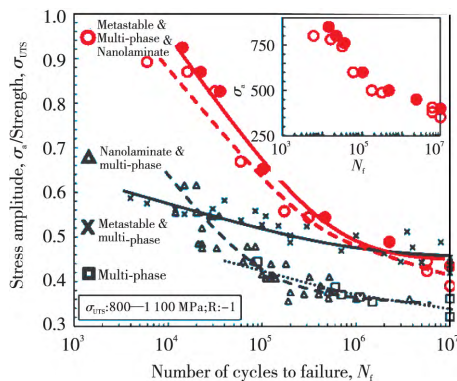


图 9 分级分层双相纳米结构钢与其他钢铁材料疲劳性能比较^[45]
 Fig. 9 Fatigue property comparison of hierarchical lamellar dual-phase nano-structured steel with other steels^[45]

另外,黄明欣团队^[46]通过新的成分体系以及利用多种制备工艺(均匀化+热轧+温轧+退火+冷轧+退火+水淬),获得了含有大量的可动位错的 α' 马氏体和 γ 奥氏体的双相(DP)组织,通过提高可动位错的密度和相变诱导塑性(TRIP)效应,同时提高了材料的强度和延展性。这种结构的 DP 超级钢屈服强度超过 2 GPa,并且均匀延伸率达到 16%,实现了钢铁材料高强度和优异延展性的良好结合。

3 高强高塑纳米钢铁材料的变形机制

对纳米晶/超细晶钢铁材料的加工硬化和塑性行为进行研究发现,塑性变形过程中,位错和晶界相互作用的动态回复效应使得位错密度下降,进而导致加工硬化能力下降,最终使得材料塑性下降。因此,相关学者^[47-49]提出了塑性失稳理论,认为超细晶/纳米晶金属材料的屈服强度很高,但加工硬化率低,使得颈缩以及剪切带比较容易发生,导致材料塑性失稳断裂而使塑性下降。经典的位错湮灭理论认为,晶界对位错的湮灭作用导致位错不能增殖,造成加工硬化率下降,进而导致材料的塑性下降。Wang 等^[50]对 SPD 方法制备的超细晶金属进行研究发现,由于初始位错密度很高,位错无法继续增殖,从而使加工硬化率和塑性变形能力下降。卢柯等^[51-52]同样认为导致超细晶/纳米晶金属材料塑性下降的主要原因是低加工硬化率造成局部应变的较早发生。他们通过表面机械研磨处理(SMGT)法制备了纳米梯度金属材料,其具备良好的拉伸塑性,这是由于中心粗晶的加工硬化能力有效抑制了表面纳米层的局部应变,从而提高了塑性。综上所述,超细晶/纳米晶材料塑性降低的原因有动态回复效应、位错湮灭、高的初始位错密度和应变局部化,但归根结底都是加工硬化能力的下降导致塑性降低。

在研究纳米晶/超细晶和微米晶多尺度的金属材料时,Ramtani 等^[53-54]将其看作复合材料来处理,也就是在纳米晶基体中复合了一定数量的微米晶,当应变比较小时,其塑性变形机制可以考虑为位错滑移。当塑性变形开始以后,微米晶会被首先拉长,在达到屈服强度以后发生塑性变形,当应力增加达到纳米晶的屈服强度时就会在纳米晶/超细晶和微米晶的界面或者纳米晶/超细晶区域出现裂纹或者孔洞;当应力继续增加时,裂纹会向前延伸扩展,裂纹扩展到微米晶区域时就会被抑制,裂纹尖端就会被钝化弥合,从而有效阻止材料的整体断裂。当应力增加到各个裂纹互相连接,微米晶区也无法抑制时,金属材料整体才会发生断裂^[27],与单纯的纳米晶/超细晶金属材料相比,纳米晶或超细晶和微米晶复合金属材料的强度较高,同时具备优异的塑性。

Lin 等^[55]研究发现,由纳米晶、粗晶和第二相颗粒组成的三元结构可以获得较好的强度和韧性匹配。其中纳米晶由于较多的晶界和晶体缺陷可以更好地阻碍位错移动,从而提高强度;而通过调控粗晶的尺寸、形态和分布可以改善材料的塑性,另外通过调节强化颗粒的分布也可以有效调控材料的力学性能。更重要的是,这三者之间的界面特性更能决定材料的性能,如图 10 所示,由于脆硬相中存在的晶体缺陷在变形过程中先萌生裂纹并沿着纳米晶界迅速扩展,当裂纹扩展到粗晶的界面时,裂纹必须调整其滑移面才能穿过更大

的韧性粗晶。在此变形过程中,裂纹遇到大而韧性的粗晶时发生钝化,并且扩展减慢。

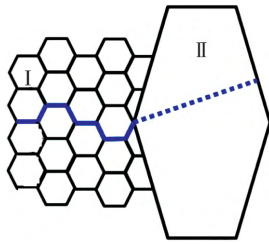


图 10 双峰结构裂纹尖端钝化机理图^[55]

Fig. 10 Passive mechanism of crack tip in bimodal structure^[55]

另外,对于单相均质材料,在塑性变形时其背应力硬化通常不明显,当在均质晶粒中复合硬质第二相粒子,或者在“硬相”中复合“软相”时,塑性变形的不均匀,为了保证变形的协调性就会产生几何必须位错。如图 11 所示,多晶体发生塑性变形时会在晶界或者晶界处出现几何必须位错以保证应力梯度的连续性^[56]。通常在“软/硬”相复合的不均匀材料中会产生几何必须位错,几何必须位错密度受材料微观组织结构影响,Ashby 认为几何必须位错是“软/硬”相复合金属材料塑性变形过程中加工硬化行为的主要影响因素。Ohmori 等^[57]通过几何必须位错从理论上讨论了超细晶铁素体(α) + 纳米晶渗碳体(θ) 复相碳钢的应变硬化行为,研究结果证明,渗碳体颗粒的尺寸、数量及分布对超细晶($\alpha + \theta$) 复相钢的加工硬化行为具有明显的影响。几何必须位错理论将组织参数和流变应力紧密结合起来,这对讨论高强高塑钢

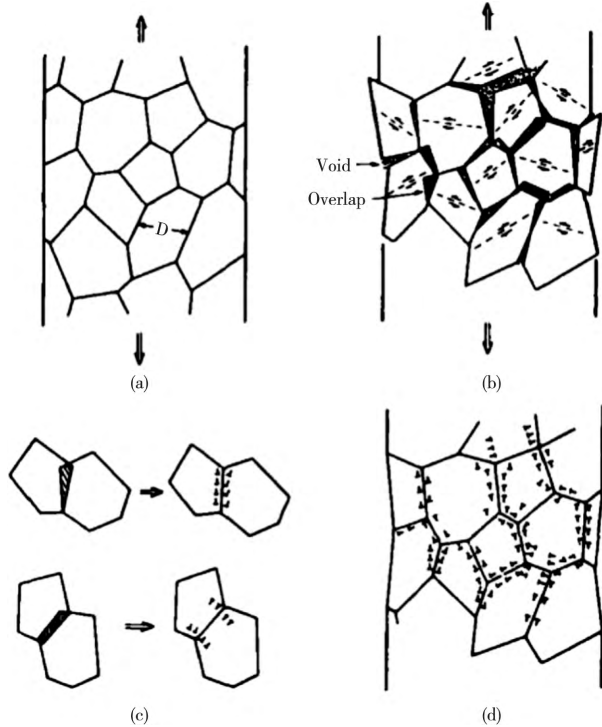


图 11 (a) 多晶体均匀塑性变形; (b) 如果不产生位错的话,晶粒间会相互重叠或出现微孔洞,这与事实不符; (c, d) 在晶界附近产生位错以保证应变的连续性^[57]

Fig. 11 (a) Uniform plastic deformation of polycrystals; (b) if dislocations do not occur, crystal grains will appear overlap or micro holes, which is inconsistent with the facts; (c, d) generate dislocations near the grain boundary to ensure continuity of strain^[57]

铁组织参数与加工硬化行为的关系十分有意义,对如何研究和开发高强高塑钢铁具有巨大的理论指导意义。

高应变硬化能力是高强纳米钢铁材料增塑的关键因素。在这方面,第二相纳米粒子、微纳复合和多相复合不均匀组织钢铁材料的共同特点是结构的不均匀性,其由强度差异显著的畴组成,畴的尺寸在纳米到微米的范围内变化,作为高强高塑的首要机制。在不均匀结构中,软区和硬区混合在一起。软区的塑性变形比硬区域大,因此建立了梯度变化的塑性变形。这种梯度的塑性变形需要存储几何必须位错,有助于加工硬化。这是一种非局部效应的强化方式。根据 Ashby 的理论,不均匀纳米结构能提供存储更多几何必须位错的能力,增强了应变硬化和强度-塑性的协同作用。

4 结语与展望

本文通过理论分析和变形机理的实验观察,讨论了提高具有纳米晶/超细晶结构钢铁材料的强度和塑性的策略。均匀纳米钢铁材料由于其非常小的晶粒和单位体积中很大的晶界面积,塑性变形方式由粗晶的位错主导地位转变为晶界调解的变形机制,通常表现出高强度、低塑性。

为了提高纳米钢铁材料的塑性而不损失其强度,综述了许多关键策略,这些策略主要涉及通过优化其制造、加工方式和参数在纳米级上调控其微观结构和相组成。根据拉伸试验期间流动稳定性的原理,可通过更高的应变硬化率来提高塑性。同时,要特别注意通过形成纳米第二相、微纳结构和多相不均匀晶粒复合纳米结构增加应变硬化来增强塑性的策略。尽管这些策略可以有效地在大量的纳米钢铁材料中同时提供高强度和塑性,但是对各种结构而言,大规模生产具有良好塑性的超强纳米钢铁材料仍然是一个挑战。实际上,目前关于纳米钢铁材料具有高强度、良好的塑性以及其他结构用途所需的其他使用性能的报道并不多,特别是疲劳强度、断裂和冲击韧性等。因此,在解决超高强度和增强塑性独特结合的现有方法的基础上,需要在这一领域进行新的研究。成功解决这些重要问题将对基础纳米钢铁材料产生重大影响,并促进具有良好塑性的超强纳米钢铁材料的制造/加工。

参考文献

- Dong H, Lian X T, Hu C D, et al. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(4), 558 (in Chinese).
董瀚, 廉心桐, 胡春东, 等. *金属学报*, 2020, 56(4), 558.
- Luo H W, Shen G H. *Acta Metallurgica Sinica*, 2020, 56(4), 494 (in Chinese).
罗海文, 沈国慧. *金属学报*, 2020, 56(4), 494.
- Gan Y, Dong H. *China Metallurgy*, 2004, 81(8), 1 (in Chinese).
干勇, 董瀚. *中国冶金*, 2004, 81(8), 1.
- Ovid'Ko I A, Valiev R Z, Zhu Y T. *Progress in Materials Science*, 2018, 94, 462.
- Ma E, Zhu T. *Materials Today*, 2017, 20, 323.
- Koch C C. *Nanostructured materials: processing, properties, and applications*, 2nd Ed, William Andrew Publishing, USA, 2006.
- Jiao Z B, Liu J C. *Materials China*, 2011, 30(12), 6 (in Chinese).
焦增宝, 刘锦川. *中国材料进展*, 2011, 30(12), 6.
- Zeng X J. Study on thermal treatment parameters and properties of bimodal structured 304 stainless steel. Master's Thesis, South China University of Technology, China, 2014 (in Chinese).

曾小军. 双尺度结构 304 不锈钢的热处理工艺及性能研究. 硕士学位论文, 华南理工大学, 2014.

9 Zhao Z Y, Li Z, Liu T Q, et al. *Engineering Science*, 2003, 5(9), 39 (in Chinese).

赵振业, 李志, 刘天琦, 等. *中国工程科学*, 2003, 5(9), 39.

10 Bregiozzi G, DiSchinob A, Ahmeda S I U, et al. *Wear*, 2005, 258, 503.

11 Jia D, Wang Y M, Ma E, et al. *Applied Physics Letters*, 2001, 79, 611.

12 Kim H S, Estrin Y. *Applied Physics Letters*, 2001, 79, 4115.

13 Koch C C. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 2003, 18, 9.

14 Zhu Y, Liao X Z. *Nature Materials*, 2004, 3, 351.

15 Valiev R Z, Zhilyaev A P, Langdon T G. *Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2013.

16 Shuro I. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2012, 556, 906.

17 Shakhova I, Dudko V, Belyakov A, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 545, 176.

18 Wang Y Q, Zhu G H, Chen Q W, et al. *Materials Reports A: Review Papers*, 2018, 32(10), 137 (in Chinese).

王永强, 朱国辉, 陈其伟, 等. *材料导报: 综述篇*, 2018, 32(10), 137.

19 Kim S H, Kim H, Kim N J. *Nature*, 2015, 518, 77.

20 Jiang S, Wang H, Wu Y, et al. *Nature*, 2017, 544(7651), 460.

21 Zheng C S. Micromechanical behavior of ferrite-cementite structures. Ph. D. Thesis, University of Science and Technology Beijing, China, 2015 (in Chinese).

郑成思. 铁素体/渗碳体复相组织的微观力学行为研究. 博士学位论文, 北京科技大学, 2015.

22 Liu G, Zhang G J, Jiang F, et al. *Nature Materials*, 2013, 12, 344.

23 Zhao Y H, Liao X Z, Cheng S, et al. *Advanced Materials*, 2006, 18, 2280.

24 Song R, Ponge D, Raabe D, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2006, 441, 1.

25 Zhou L, Fang F, Zhou X, et al. *Scripta Materialia*, 2016, 120, 5.

26 Zheng C, Li L, Yang W, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2014, 617, 31.

27 Wang H D, La P Q, Shi T, et al. *Journal of Materials Engineering*, 2013(4), 92 (in Chinese).

王鸿鼎, 喇培清, 师婷, 等. *材料工程* 2013(4), 92.

28 Wang Y M, Chen M W, Zhou F H, et al. *Nature*, 2002, 41, 912.

29 Weertman J R. *Materials Science and Engineering A*, 1993, 166, 161.

30 Tellkamp V L, Lavernia E J, Melmed A. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2001, 32, 2335.

31 Ma E. *Scripta Materialia*, 2003, 49, 663.

32 Zheng Z J, Liu J W, Gao Y. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 680, 426.

33 Zhang D, Zhang G D, Li Z Q. *Materials China*, 2010, 29(4), 1 (in Chinese).

张荻, 张国定, 李志强. *中国材料进展*, 2010, 29(4), 1.

34 Peng H X, Fan Z, Evans J R G. *Materials Science & Engineering A*, 2001, 303, 37.

35 Rodriguez-Castro R, Wetherhold R C, Kelestemur M H. *Materials Science & Engineering A*, 2002, 323, 445.

36 Huang L J, Wang S, Dong Y S, et al. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 545, 187.

37 Deville S, Saiz E, Nalla R K, et al. *Science*, 2006, 311, 515.

38 Inoue J, Nambu S, Ishimoto Y, et al. *Scripta Materialia*, 2008, 59, 1055.

39 Fang T H, Li W L, Tao N R, et al. *Science*, 2011, 331, 1587.

40 Wu X L, Yang M X, Yuan F P, et al. *Acta Materialia*, 2016, 112, 337.

41 Yang M X, Pan Y, Yuan F P, et al. *Materials Research Letters*, 2016, 4, 145.

42 Wu X L, Yang M X, Yuan F P, et al. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 2015, 112, 14501.

43 Xing J X, Yuan F P, Wu X L. *Materials Science & Engineering A*, 2017, 680, 305.

44 Li J, Cao Y, Gao B, et al. *Journal of Materials Science*, 2018, 53, 10442.

45 Koyama M, Zhang Z, Wang M, et al. *Science*, 2017, 355, 1055.

46 He B B, Hu B, Yen H W, et al. *Science*, 2017, 357, 1029.

47 Ma E. *Science*, 2004, 305, 623.

48 Cheng Y Q, Chen Z H, Xia W J, et al. *Materials Reports*, 2006, 20(S2), 245 (in Chinese).

程永奇, 陈振华, 夏伟军, 等. *材料导报* 2006, 20(专辑VII), 245.

49 Jia D, Wang Y M, Ramesh K T, et al. *Applied Physics Letters*, 2001, 79, 611.

50 Wang Y M, Ma E. *Acta Materialia*, 2004, 52, 1699.

51 Lu K. *Science*, 2014, 345, 1455.

52 Kumar K S, Swygenhoven H V, Suresh S. *Acta Materialia*, 2003, 51, 5743.

53 Zhao Yonghao, Topping Troy, Bingert John F, et al. *Advanced Materials*, 2008, 20, 3028.

54 Ramtani S, Dirras G, Bui H Q. *Mechanics of Materials*, 2010, 42, 522.

55 Jiang L, Ma K, Yang H, et al. *JOM*, 2014, 66, 898.

56 Ashby M F. *Philosophical Magazine*, 1970, 21, 399.

57 Ohmori A, Torizuka S, Nagai K. *ISIJ International*, 2004, 44, 1063.

(责任编辑 杨 霞)



Yu Shi received her M.S. degree in materials science from Liaoning Shihua University in 2009. She is currently pursuing her Ph.D. under the supervision of Prof. Peiqing La from Lanzhou University of Technology. Her research has focused on preparation and toughening mechanism of high performance metallic materials.

石玉 2007 年 6 月毕业于辽宁石油化工大学, 获得工学硕士学位。现为兰州理工大学材料学院博士研究生, 在喇培清教授的指导下进行研究。目前主要研究领域为高性能金属材料制备与强韧化机制。



Peiqing La received his Ph.D in Lanzhou Institute of Chemical Physics, University of Chinese Academy of Sciences in 2002. He joined as a visiting scholars at Oxford in 2004. In 2005 he moved to the Lanzhou University of Technology, where he got a position of professor and doctoral supervisor. He is also a director of the Chinese Academy of Nanotechnology and visiting professor at Nanyang Technology University in 2010, Singapore.

喇培清 2002 年 7 月在兰州化物所获理学博士学位。2004 年英国牛津大学材料系访问学者。2005 年 6 月起作为甘肃省高层次引进人才到兰州理工大学有色金属新材料国家重点实验室工作, 同年被评为研究员, 2008 年被评为博士研究生导师, 2010 年新加坡南洋理工大学访问教授。