

· 学科进展与展望 ·

国家自然科学基金重大项目 “金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”结题综述

卢柯*¹ 张哲峰¹ 卢磊¹ 刘庆² 陶乃榕¹ 曲绍兴³ 车成卫⁴

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

2 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045; 3 浙江大学航空航天学院, 杭州 310027;

4 国家自然科学基金委员会工程与材料科学部, 北京 100085)

[摘要] 国家自然科学基金重大项目“金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”经过4年的研究,在多尺度金属结构材料的设计、制备、性能、微观组织结构表征、强韧化机制和断裂规律以及跨尺度计算模拟方面取得了一系列原创性的成果。该重大项目的实施和完成,在破解金属材料强度-塑性倒置关系这一难题上迈出了实质性的步伐。在3种组织结构中,即多尺度、非均匀、多层次耦合结构,均发现强度-塑性关系显著区别于均匀体系。在取得丰硕学术成果的同时,该重大项目实施过程中对“贯通式”材料科学研究模式也进行了有益的尝试,有效缩短了解决问题的时间周期,并催生了创新性成果的产生。

[关键词] 重大项目,金属材料,强韧化

1 引言

近一个多世纪以来,金属材料强度水平的不断提高推动着相关工业技术的进步,也不断改善了我们的生活。轻质高强度铝合金的出现推动了飞机的诞生和发展,钢缆强度的不断提升使斜拉桥的跨度成倍增加,汽车的减重和降耗很大程度上依赖于高比强金属的发展和应用。强化金属材料是材料研究者不懈努力追求的目标,强度是材料科学与技术发展的一个重要标志。然而,在大多数情况下,伴随着强度升高,金属的塑性和韧性会下降,强度-塑性(或韧性)呈倒置关系。材料的强度愈高这种倒置就愈突出。随着现代工业技术的发展,越来越多的构件要求材料既有高的强度又具有良好的塑性和韧性,高强度金属的低塑性和低韧性在一定程度上削弱了其工业应用的潜力,成为金属材料科学发展的瓶颈问题之一。

过去,人们对材料强度-塑(韧)性关系及强韧化

规律的研究大多围绕相对简单的结构体系展开,材料的组织、相、成分等在空间上分布均匀,特征结构单元尺度单一且在微米以上。随着人们对自然界中很多天然生物材料认识的不断深入,发现具有优异综合力学性能和强韧性配合的天然生物材料往往具有比较复杂的结构要素特征,如不均匀几何形态及空间分布、多尺度、多相、非均匀成分分布、多层次耦合结构等。这些多层次多尺度的组织(或相)构筑为我们发展高强、高韧、耐损伤金属材料提供了有借鉴价值的线索。近年来对纳米结构材料研究的长足进步和各类纳米技术的迅猛发展,使人们在纳米-微米-宏观等不同尺度上对金属材料的结构设计与制备调控逐步成为可能,为金属材料强韧化研究提供了一个全新的契机。

基于以上认识,2007年工程与材料科学部金属材料学科组织了一次研讨会,以进一步挖掘和凝练相关的科学问题。经过反复讨论和提炼,最终学科和专家达成共识,并直接促成了重大项目建议书的形成和重大项目的最终立项。

* 中国科学院院士。

本文于2012年12月10日收到。

2 立项与实施

科学基金重大项目“金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”立项最早酝酿于 2005—2006 年间。当时的考虑是在“十一五”期间学科选择什么方向作为切入点,能够对学科未来一段时间的发展产生较大影响并能带动和促进学科产生更大的进步?在调研当时学科前沿发展现状与趋势的基础上,逐步认识到我国在金属材料的强韧化机制方面经过多年的研究和积累,有可能产生新的重要突破。而金属的强韧化问题,既能汇聚成点,展开后又能够体现学科交叉,还能符合学科前沿发展和满足国家需求。2007 年组织的研讨会,就相关问题进行了热烈而富有成效的讨论,进一步挖掘和凝练了科学问题,进一步丰富和明确了研究内涵。经过反复讨论和提炼,最终学科和专家达成共识,并在此基础上形成了重大项目建议书。建议书紧扣强度和韧性相互倒置这一科学问题,提出了多尺度结构设计与制备的新思路。该建议经过严格、规范的一系列遴选程序在 2008 年得以立项。

在项目组织过程中,学科和有关专家就课题设置以及研究队伍构成进行了充分的意见交换和讨论。在此基础上,形成了一支年轻的、不同研究背景相交叉的精干队伍,围绕总体科学目标设置了 4 个相关的课题,从微观结构的多尺度设计与制备、表征、强韧化机制、模拟等方面入手开展研究工作。项目经过评审获得资助后,在成立项目学术领导小组时,又请了 5 位项目之外的专家,其中两位海外专家,为确保项目的总体科学目标顺利实施奠定了组织基础。在项目组织实施过程中,学科充分发挥项目学术领导小组的作用,其中项目之外的 5 位专家的作用非常显著。在重要问题上学科和学术领导小组达成管理共识,这对保证重大项目始终围绕总体科学目标,有效推动课题的进行至关重要。另外,学科积极鼓励项目负责人大胆开展工作,就项目管理过程中的问题及时沟通和交换意见,也是保障课题能够顺利运行的一个要素。

值得称道的是,该重大项目在运行过程中,对“贯通式”材料科学研究模式进行了有益的尝试。材料的研究和开发过程中的环节非常复杂,材料学家们往往各自负责一小部分的内容,环节之间的衔接往往并不紧密。而该重大项目尝试将材料组织结构设计与制备与加工、结构表征、性能测试与分析、计算

模拟等研究环节和队伍有机地组合在一起,建立了有效的交流沟通机制。例如,围绕共同设定的“纳米孪晶强化问题”,该项目内部不同课题组之间进行了充分而有效的交流沟通,各课题组从制备、性能、分析、模拟等不同角度开展研究探讨,互相启发,互相补充,使各研究环节能够更加有的放矢。项目的顺利开展表明,该机制使科学问题得以有效地传递和解决,缩短了问题的解决周期,也有效地催生了创新性成果的产生。

3 研究进展与成果

科学基金重大项目“金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”经过将近 4 年的系统、交叉而深入地研究,取得了突出的进展和显著的成果。

3.1 孪晶促进强度和塑性的同时提高

如果两个相邻晶体(或同一晶体的两个部分)之间沿一个公共晶面形成镜面对称的位向关系,那么这两个晶体就互称为孪晶,公共晶面即为孪晶界面。一般说来,孪晶界面可以通过阻碍位错运动使材料得到一定程度的强化。但是,微米或亚微米尺度的孪晶,其强化效果并不显著,只有当孪晶片层细化至纳米量级时才开始表现出显著的强化效果和其他的特性。

纳米孪晶结构能够显著提高材料的强度而不损失其塑性与韧性。在脉冲电沉积制备的纳米孪晶铜中,随孪晶片层厚度减小,材料屈服强度的增加趋势与纳米晶体铜中强度随晶粒尺寸的变化趋势一致,均遵从 Hall-Petch 关系。当孪晶片层厚度减至 15 nm 时,材料强度达到极大值,随后强度逐渐下降,并出现软化现象。然而,随孪晶厚度减小,纳米孪晶铜的拉伸塑性、断裂韧性和加工硬化能力均单调增加,且表现出超高加工硬化能力。这提供了一种使强度与塑性/韧性同步提高的新途径,而传统的强化机理通常表现为强度-塑性/韧性的倒置关系。

纳米孪晶材料的高强度、高塑性和高加工硬化能力均源于位错与高密度孪晶界面的有效交互作用。塑性变形时,随孪晶片层减小,孪晶内部可塞积位错数量减少,位错穿过孪晶界所需外力提高(强化材料)。同时,位错与孪晶界反应在孪晶界上形成大量位错(可动或不可动)并在孪晶界上滑移、塞积、增殖,从而实现加工硬化,协调塑性变形(韧化材料),有效提高其综合力学性能。纳米孪晶铜中极值强度的出现是由于随孪晶片层减小,塑性变形机制从位错/孪晶界相互作用主导转变为由孪晶界处位错的

形核和运动主导所致。这种纳米孪晶结构独特变形机理导致的综合力学性能提高在本质上有异于晶界强化。

另外,常用的强化方式往往在提高材料强度的同时会造成其导电性能明显下降。然而,在纯铜中引入纳米尺度孪晶界后,其强度可提高一个数量级,但对导电性的影响却很小。这种高强度高导电性的结合源于孪晶界的电阻比普通晶界的电阻低近一个数量级,大量孪晶界的存在对电子的散射极小。同时,纳米孪晶结构还能降低电致原子迁移速率,导致的原子沿晶界输运降低了一个数量级。

孪晶是金属材料中的常见结构,但如何制备出高密度纳米尺度的孪晶结构却并非易事。目前纳米尺度孪晶结构可通过电解沉积、磁控溅射沉积、塑性变形或退火再结晶等制备技术在多种纯金属和合金中获得。如何发展纳米孪晶金属的制备方法和工艺,以及如何将纳米孪晶强化技术应用于更广泛的工程材料等方面依然面临挑战。

3.2 纳米孪晶存进强度和塑性的同时提高

梯度材料是指材料的组成结构和性能在厚度或长度方向连续或准连续变化,即材料的组成和结构从材料的某一方位以1维、2维或者3维向另一方位连续地变化,使材料的性能和功能也呈现出梯度变化的一种新型材料。结构梯度材料常常在自然界生物结构中看到,例如竹子、植物茎秆和动物骨骼,这些材料中最强的结构往往位于承受应力最大的地方。材料科学家从自然界这些材料的结构特点获得启发,开始有目的地设计梯度结构金属材料。

与均匀结构相比,梯度结构材料能够更有效地抵御材料的失效。利用纳米材料强度高,在金属材料表层形成纳米尺度晶粒,并随距表面距离的增加,晶粒尺寸梯度增加,形成所谓的梯度纳米结构(Gradient nano-grained, GNG)金属材料,将明显提高整体材料的摩擦磨损、疲劳和腐蚀等性能,从而延长材料的使用寿命或满足特殊环境的使用要求。

该重大项目通过自主发展的表面机械碾压处理(SMGT)技术,在多种纯金属及工程材料中成功制备出梯度纳米结构,自表及里晶粒尺寸由十几纳米梯度增大至微米尺度,材料芯部的晶粒尺寸为几十微米的粗晶结构,这种梯度纳米结构的厚度可达数百微米。SMGT技术制备的梯度材料纳米晶与粗晶基体结构梯度的过渡,有效避免了纳米材料与基体剥离的问题,从而为研究纳米材料拉伸实验本征力学性能提供了理想材料。研究表明梯度纳米

结构铜及不锈钢拉伸屈服强度都有大幅度提高,而拉伸延伸率并无明显下降。纳米梯度铜室温拉伸实验显示,具有梯度纳米结构的表层在拉伸真应变高达100%时仍保持完整,未出现裂纹,表明其拉伸塑性变形能力优于粗晶铜。这种优异的塑性变形能力源于梯度纳米结构独特的变形机制。微观结构研究表明,梯度纳米结构铜在拉伸过程中,其主导变形机制为机械驱动的晶界迁移,从而导致伴随的晶粒长大。梯度纳米结构铜及不锈钢表层硬度明显增加,使材料摩擦磨损性能显著提高,并可抑制裂纹的萌生。

梯度纳米材料不但推动了纳米金属材料本征力学性能的研究和认识,也为纳米金属材料的工业应用开辟了一条新途径,进一步的相关研究和探索正在进行中。

3.3 孪生界面具有优良的疲劳抗力

据统计,机械设备的各种断裂事故中,大约80%是属于疲劳破坏,而这些疲劳破坏主要起源于材料在交变载荷下,内部萌生裂纹和随后的扩展过程。大量研究表明,晶界是强化金属多晶体材料的重要界面,而它又是容易萌生疲劳裂纹的有利位置。因而,如何通过设计和控制金属材料的界面,进而提高材料的强度乃至疲劳强度是材料科学家一直以来的研究重点。

近年来,一种特殊的晶界——“孪晶界面”以其对材料强度和塑性的双重贡献进入了人们的视野。鉴于这种孪晶界面的特殊性,金属研究所卢柯院士曾提出了共格孪晶界面对金属材料的强韧化机制。然而,对孪晶界面在疲劳载荷下裂纹萌生机制的认识尚不清楚。该重大项目选择具有不同层错能的纯铜与铜合金作为研究对象,揭示了金属材料层错能大小和孪晶界面两侧晶体取向关系对孪晶界面疲劳裂纹萌生的影响。研究结果发现:孪晶界面相对于普通晶界更难于萌生疲劳裂纹,而其萌生裂纹的难易程度主要受晶体取向(施密特因子差)、层错能和滑移方式的影响。由于孪晶界面对位错既具有阻碍作用,也可允许部分位错穿过,因此,随施密特因子差减小、层错能升高以及滑移方式的转变,孪晶界面会允许更多的位错穿过,从而明显提高疲劳裂纹萌生的阻力。通过进一步比较几种不同晶界的疲劳开裂机制,进而确定了萌生裂纹的难易顺序为:小角晶界>孪晶界面>大角晶界,这表明孪晶界面不但可以提高金属材料的强度和塑性,同时也具有较高的抗疲劳裂纹萌生阻力,这为金属材料的抗疲劳设计

提供了新的可能,即通过对金属材料合金化与孪晶界面设计,可以获得最佳的强韧性与服役性能的匹配。

3.4 机械孪生促进高性能镁合金的开发

镁合金具有密度小、比强度和比刚度高、阻尼减振降噪性好、导热和导电性好、抗动态冲击载荷能力强、资源丰富等优点,是目前工程应用中最轻的金属结构材料,被誉为“用之不竭的轻质材料”、“绿色的工程材料”,与钢、铝及工程塑料等结构材料互补,为交通工具、电子通信、航空航天和国防军工等领域的材料应用提供了重要选择。

然而与钢、铝等立方结构金属相比,密排六方结构镁合金室温变形能力较差,这是限制其大规模使用的瓶颈问题。为了协调材料的宏观塑性变形,从微观上讲金属通常需要启动一定数量的位错滑移系,然而镁合金在室温下能启动的滑移系主要只有基面滑移,其他滑移系(如柱面、 $c+a$ 滑移)由于临界分切应力较大常温下不易启动。

除了位错滑移外,机械孪生是镁合金的另外一种重要的变形机制。镁合金中拉伸孪生由于其临界启动的剪切应力低,是镁合金常温下主要塑性变形模式之一。拉伸孪生可以倾转晶体取向,进一步影响位错滑移;可以分割晶粒,对组织进行细化,从而起到阻碍位错滑移,提高材料加工硬化的效果。

镁合金在塑性加工过程中易形成 c 轴平行于受力方向的基面织构,导致材料呈现强烈的各向异性,会显著降低板材沿厚度方向的变形能力。大量研究表明,弱化基面织构可以显著提高镁合金塑性变形能力,常用的方法有添加稀土合金元素、等通道角挤压加工和异步轧制等。稀土镁合金成本较高,难以大规模应用,等通道角挤压加工弱化织构效果较好,但其加工效率低,加工成本高,异步轧制对基面织构弱化效果有限,不能显著改善板材的加工变形能力。由于拉伸孪生对镁合金变形行为有显著影响,因此可以利用预变形诱导拉伸孪生来调控镁合金的织构和组织,进而改变其力学行为和性能。

该重大项目系统研究了镁合金在不同变形条件下(初始取向、温度、应变速及变形模式)的机械孪生行为与形成机理,重点探索了拉伸孪生对镁合金力学性能的影响规律。研究发现通过引入拉伸孪晶细化晶粒可以同时提高镁合金的强度和塑性,降低了镁合金的拉压不对称性,并且首次提出通过侧轧诱导拉伸孪生调控板材织构,从而大幅度提高镁合金板材的单道次轧制能力。采用商业AZ31镁合金板

材进行中试,发现采用侧轧新工艺的板材单道次轧制量可以提高一倍以上,大大提高了加工效率和成材率,有望在镁合金工业得到广泛应用。

3.5 原子尺度下机械孪生的模拟

强度和韧性是材料重要的力学特性,而传统的强化方法都以损失材料的韧性为代价。因此,如何在不损失材料韧性的前提下,尽可能地提高材料的强度,成为了人们关心的问题。纳米孪晶界是一种共格的晶体面缺陷。一方面,它们与一般的大角度晶界一样,可以有效地阻挡位错运动,在纳米孪晶界密度较高的情况下,可以大幅度提高材料的强度。另一方面,由于纳米孪晶界的对称性,使得位错可以沿着它运动,产生台阶。位错也可以在与纳米孪晶界反应后,穿越进入相邻的晶粒。所以说纳米孪晶界具有很强的容纳位错的能力,这样就可以提高材料塑性变形的能力,也就改善了材料的韧性。

该重大项目利用分子动力学方法,从纳米尺度上研究了纳米孪晶界对纳米金属的断裂韧性的影响。结果表明,纳米孪晶界密度越高,材料的断裂韧性越强。在主裂纹扩展过程中,裂尖前方的纳米孪晶界吸收了大量的位错,使得裂尖不断钝化。另外,在离主裂纹不远处还观察到子裂纹沿着孪晶界的扩展这一纳米尺度上的二级缺陷增韧机制。这种机制有效地缓解了主裂纹尖端(一级缺陷)附近的应力集中,使得裂纹扩展得以抑制。在纳米孪晶界密度较高的多晶试样中,观察到了裂纹偏折的现象,裂纹扩展的路径不同于没有纳米孪晶界的多晶试样。具体地说,由于纳米孪晶界具有多余的自由能,因此在纳米孪晶材料中,裂纹倾向于沿着或者切割纳米孪晶界在晶粒内部进行扩展,这样的扩展方式使得裂纹的路径呈现一种“之”字形的形状。这种扩展方式可以有效地提高材料的断裂韧性。此外,还考虑了纳米孪晶界的取向对材料断裂韧性的影响。当纳米孪晶界取向倾斜于裂纹方向时,断裂韧性的提高较垂直和平行的取向大。这种更高的韧化效果可以归因于两种韧化机制的共同作用,即主裂纹尖端区域容纳了更多数量的不全位错,和更容易发生裂纹偏折。最后,模拟中还首次观察到了纳米孪晶界的弯曲,发现在弯曲的纳米孪晶界上,存在着一系列几何必须位错和晶界台阶。这说明,弯曲纳米孪晶界的出现对应着大量的塑性变形,同时滑移面的弯曲和晶界台阶的存在使得位错沿纳米孪晶界滑移的阻力增大,因此弯曲的纳米孪晶界同时具有韧化和强化的作用。

通过原子尺度的计算模拟,该重大项目研究了纳米孪晶界对纳米金属晶体断裂韧性的影响,并由此提出了4种韧化机制:(1)纳米孪晶界容纳位错的韧化机制;(2)纳米孪晶界使得主裂纹发生偏转的韧化机制;(3)二级缺陷增韧机制;(4)弯曲孪晶界增韧机制。在这4种韧化机制的共同作用下,纳米结构材料的断裂韧性得到了大幅度的提高。这也为今后设计和制备具有高强度高韧性的纳米结构功能材料提供了思路和方法。

3.6 研究成果

在3种主流重要期刊 *Acta Materialia*, *Scripta Materialia*, *Materials Science and Engineering A* 上总计发表研究论文100余篇,在 *Science* 上发表论文3篇, *Nature* 上发表论文1篇, *PNAS* 上发表论文1篇,在 *Progress in Materials Science* 上发表长篇综述性论文1篇。研究工作所取得的进展和系统研究成果,应用到一些传统结构材料体系中,已经看

到明显的效果。

4 结语

这个项目迄今为止所取得的研究进展表明,该项目立项选题准确,研究方向具有前瞻性,研究结果已经产生了重要国际影响,并在纳米孪晶方向上有所引领。

金属材料作为人类很早就开发使用的材料,不仅有悠久的历史,而且仍然在不断发展进步之中。不仅国家基础设施建设对金属材料有量大面广的需求,航空航天和国防等尖端科技对高性能关键金属材料也提出了更高要求。金属材料的强韧性是所有材料中最高的,而且目前看无法被替代。金属材料的强韧性问题是其永恒的主题。“金属材料强韧化的多尺度结构设计与制备”重大项目的实施,顺应了这样的潮流,为古老的金属材料带来了新的面貌和生机。

SUMMARY AND OUTLOOK OF THE MAJOR PROJECT “DESIGN AND PREPARATION OF MULTI-SCALE STRUCTURE FOR STRENGTHENING AND TOUGHENING OF METALLIC MATERIALS”

Lu Ke¹ Zhang Zhefeng¹ Lu Lei¹ Liu Qing² Tao Nairong¹ Qu Shaoxing³ Che Chengwei⁴

(1 *Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;*

2 School of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045;

3 School of Aeronautics and Astronautics, Zhejiang University, Hangzhou 310027;

4 Department of Engineering and Materials Sciences, National Natural Science Foundation of China, Beijing 100085)

Abstract After four years of research, a major project of National Natural Science Foundation of China entitled “Design and Preparation of Multi-scale Structure for Strengthening and Toughening of Metallic Materials”, has released the final report about the design, preparation, mechanical properties, microstructure characterization, strengthening and toughening, fracture and modeling of multi-scale structure of metallic materials. The accomplishments of the major project make a solid progress towards the solution of the Strength vs Plasticity/stiffness Dilemma. It is found in the all three pre-selected structures, i. e., multi-scale, heterogeneous and multiple hierarchy, that the strength-plasticity relationship is notably different from that of homogeneous materials. Besides these rich scientific findings, the major project also tries to demonstrate the efficiency of their All-Through Mode for the administration of materials research projects, which can shorten the research period and catalyze the emergence of original ideas.

Key words major projects, metallic materials, strengthening and toughening