

特约专栏

钢铁材料中第二相颗粒强韧化的研究进展

王 舟^{1,2}, 李亦庄^{1,2}, 何斌斌^{1,2}, 黄明欣^{1,2}

(1. 香港大学机械工程系, 香港 999077)

(2. 香港大学深圳研究院, 广东 深圳 518057)

摘 要: 第二相颗粒是钢材强韧化的重要方法, 可以同时兼顾钢材的强度、韧性以及其他服役性能。随着近年来对钢材强度要求的提高, 研究人员开发出了一大批新型钢铁材料, 第二相颗粒强韧化在这些新型钢材中亦发挥了重要作用。但与此同时, 在这些新型钢铁材料中, 第二相颗粒强韧化也面临着诸多挑战与机遇: 纳米尺度颗粒的表征与调控、第二相颗粒与多相微观组织的相互作用以及钢材服役性能的优化等等。通过汽车轻量化用钢、超高强度马氏体时效钢、核反应堆用钢、高模量钢等不同钢材, 总结了第二相颗粒对新型钢铁材料的强度、韧性、焊接性、成形性、抗氢致延迟断裂、蠕变、抗辐射损伤等性能的影响, 并结合这些新型钢铁材料独特的微观组织、制备工艺、服役环境等特点, 分析了其第二相颗粒强韧化的机理以及尚待解决的问题, 旨在为钢中第二相颗粒强韧化领域的进一步研究与发展提供参考。

关键词: 第二相颗粒; 强韧化; 汽车轻量化用钢; 马氏体时效钢; 核反应堆用钢; 高模量钢

中图分类号: TG142.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)03-0223-08

Research Progress on Second Phase Strengthening and Toughening of Advanced Steels

WANG Zhou^{1,2}, LI Yizhuang^{1,2}, HE Binbin^{1,2}, HUANG Mingxin^{1,2}

(1. Department of Mechanical Engineering, University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

(2. Shenzhen Institute of Research and Innovation, University of Hong Kong, Shenzhen 518057, China)

Abstract: Second phase strengthening plays an important role in the strengthening and toughening of steels, which could improve simultaneously strength, toughness as well as other in-use properties. Recently, with the increasing demands for higher strength steels, second phase strengthening has been utilized in many newly-developed steels to improve strength and toughness. Despite the promising properties, second phase strengthening should overcome many difficulties in those advanced steels before practical application. Among these challenges are nanoscale characterization and control, interaction between multiphase structure and second phase particles, and optimization of in-use properties. This review focuses on the second phase strengthening and their influences on the strength, toughness, weldability, formability, delayed fracture resistance, creep strength and irradiation resistance of advanced steels. In particular, automotive steels for weight lightening, ultra-high strength maraging steels, fission and fusion reactor steels and high modulus steels are discussed here. Based on the special microstructures, manufacture techniques and applications of the different advanced steels, the strengthening and toughening mechanisms are analyzed, and the research gaps are proposed. The aim of this review is to provide a reference for further research and development of advanced steels with second phase strengthening.

Key words: second phase particles; strengthening and toughening; automotive steels for weight lightening; ultra-high strength maraging steels; fission and fusion reactor steels; high modulus steels

1 前 言

在钢铁的研发过程中, 一直都存在高强与高韧难以兼容的问题^[1]。第二相颗粒强韧化则是克服该难题的有效方案之一。在产生析出强化的同时, 第二相颗粒还能发挥晶粒细化等效果, 保证钢材的韧性。此外, 第二相颗粒强韧化还具有工艺流程相对简单等优点, 因而一直

收稿日期: 2018-08-18 修回日期: 2018-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1764252, U1560204); 国家重点研发计划项目(2017YFB0304401); 香港研究资助局项目(17255016, 17203014, C7025-16G)

第一作者: 王 舟, 男, 1994年生, 博士研究生

通讯作者: 黄明欣, 男, 1979年生, 副教授, 博士生导师,

Email: mxhuang@hku.hk

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.03.04

以来都是钢材强韧化的重要方法^[2, 3]。

但是, 钢中第二相颗粒强韧化的研究目前仍面临诸多问题与挑战。首先, 为充分发挥第二相颗粒的增强效果, 需要在纳米尺度上对第二相颗粒的尺寸、密度、分布等参数进行表征、分析与调控。近年来, 透射电子显微镜(TEM)、原子探针(APT)、小角中子散射(SANS)等技术不断发展, 研究人员在纳米析出强化领域取得了很多重要成果, 但该领域的很多科学、工程问题仍有待解决^[4]。第二, 随着新型高强度钢的不断涌现, 钢材的微观组织越来越复杂, 第二相颗粒对力学性能的影响随之更加复杂。例如许多新型汽车钢中同时包含了铁素体、马氏体、亚稳奥氏体等多种组成相, 不同相之间的碳化物析出过程存在差异, 碳化物析出对多相组织强度、变形机制的影响也非常复杂^[5]。第三, 在提升钢材强度的同时, 研究人员还需要解决钢材在服役过程中的其他问题, 比如高强钢中的氢致延迟断裂^[6]、核电用钢中的辐射损伤^[7]等问题, 这些服役性能问题比强度问题难度更大。

本文旨在对新型钢材中第二相颗粒强韧化的研究进展进行综述。第二小节主要解释了第二相颗粒的增强机理, 第三小节主要围绕汽车轻量化用钢、超高强度马氏体时效钢、核反应堆用钢与高模量钢, 总结了新型钢材中第二相颗粒对强度、韧性、焊接性、成形性、抗氢致延迟断裂、蠕变、抗辐射损伤等性能的影响。第三小节也涉及新型钢材中引入第二相颗粒的不同方式, 以及在纳米尺度上对颗粒尺寸、密度与分布的调控方式。最后, 本文对钢中第二相颗粒强韧化研究进行了展望。

2 钢中第二相颗粒的增强机理

钢中的第二相颗粒可以阻碍位错运动、孪生等变形过程, 实现强化。以对位错运动的阻碍作用为例, 第二相颗粒增强机制主要分为切过机制与 Orowan 机制^[3]。

当第二相颗粒为可变形微粒时, 增强机制为切过机制, 即位错可以切过颗粒, 使其与基体一起变形。在切过机制中, 位错与第二相颗粒间的相互作用非常复杂, 包括化学强化、堆垛层错强化、模量强化、共格强化、有序强化等, 位错的临界分切应力可以表示为 $\tau_c = A\Delta^{3/2} \cdot (rf/2T)^{1/2}$, Δ 包含了上述 5 种相互作用, r 为第二相颗粒半径, f 为第二相颗粒体积分数, T 为位错线张力, A 为常数^[3]。由上式可见, 第二相颗粒半径越大或体积分数越大, 切过机制的增强作用也越明显。

当第二相颗粒不可变形时, 增强机制为 Orowan 机制

(也称绕过机制, 如图 1)。在位错的运动过程中, 位错受颗粒阻挡而发生弯曲, 产生反向应力 $\tau = T/bR$, b 为伯氏矢量大小, R 为位错线的曲率半径^[3]。当 $R = \lambda/2$ 时(λ 为颗粒间距), 反向应力最大, 此时的临界分切应力为 $\tau_c = T/2b\lambda$ 。在实际材料中, 常常通过减小颗粒尺寸或提高颗粒体积分数的方法来减小颗粒间距 λ , 从而获得更好的强化效果^[4]。在位错绕过第二相颗粒后, 会形成位错环包围第二相颗粒, 进一步阻碍其他位错在该滑移面上的运动, 如图 1b。

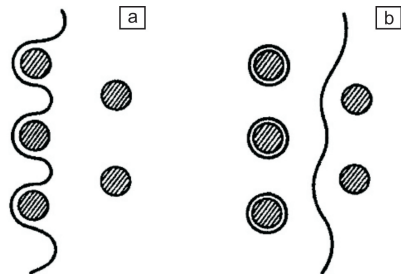


图 1 第二相颗粒增强的 Orowan 机制: (a) 位错绕过颗粒之前, 发生弯曲; (b) 位错绕过颗粒后, 形成位错环^[3]

Fig. 1 The Orowan mechanism of second phase strengthening: (a) dislocation bows between particles before bypassing; (b) the dislocation loops form after the bypassing process^[3]

第二相颗粒通常还存在细化晶粒的作用^[8]。根据霍尔-佩奇公式^[8], 晶粒半径越小, 材料的强度越高。另外, 细晶强化一般不会造成材料韧性的下降。许多含第二相颗粒的钢材都利用了这种强化机制。

3 第二相颗粒强韧化在新型钢材中的应用

3.1 汽车轻量化用钢

3.1.1 低合金高强度钢

低合金高强度钢(HSLA 钢)^[2]是指利用 Nb, Ti, V 等微合金化元素产生的析出强化与晶粒细化作用, 获得的具有较高强度的低碳钢。HSLA 钢在汽车减重、节能等方面发挥了重要作用, 至今仍广泛应用于车辆的底盘、车身加强件等场合。

HSLA 钢的强化主要来自微合金化元素所形成的碳氮化物沉淀, 强化机制包括了以 Orowan 机制为主的析出强化作用^[9]与热机械轧制过程中的晶粒细化作用。具体而言, 在热机械轧制过程中, 碳氮化合物能够抑制奥氏体晶粒长大、再结晶等过程, 在形变奥氏体中积累更多的变形带、位错等铁素体形核位置, 使铁素体晶粒得到细化^[2]。终轧过后, HSLA 钢中固溶态的微合金元素会在冷却、卷取等过程中继续析出, 其析出方式包括在奥氏体冷却过程中析出、在奥氏体-铁素体界面处相间析

出、在铁素体中均匀析出等等。相间析出(图2^[10])形成的析出物尺寸与析出物间距通常都很小,析出强化效果优异,是近几年的研究热点之一^[9]。研究发现,要想获得最佳的相间析出强化效果,应提升碳化物形成驱动力,并降低奥氏体-铁素体界面移动速度^[10]。

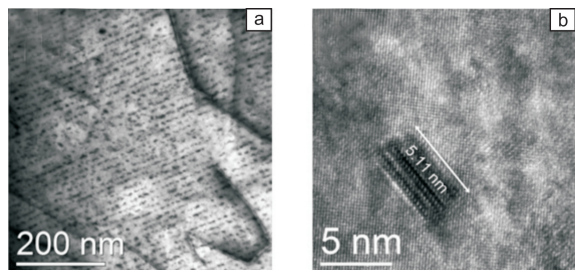


图2 相间析出的细小弥散碳化物:(a)TEM照片,(b)高分辨TEM照片^[10]

Fig.2 Small and dispersed carbides formed by interphase precipitation: (a) TEM image and (b) high resolution TEM image^[10]

尽管 Nb, Ti, V 都能起到细晶强化与析出强化作用,但由于在奥氏体中溶解度的不同,这些元素及其析出物在 HSLA 钢中的主要作用也不同。例如, Ti 的氮化物主要用于避免奥氏体重新加热过程中的晶粒粗化, Nb 的碳氮化物主要用于控制未再结晶区温度范围与 A_3 转变温度, V 的碳氮化物主要用于产生析出强化效果^[2]。在实际生产中,结合不同微合金化元素的优势(例如 Nb 的细晶强化与 V 的析出强化),可以获得更好的强化效果。但也有研究指出, Ti 的加入会消耗大量 Nb, V, N 等元素,形成强化作用较弱的大颗粒,对 Nb, V 的析出强化效果造成不利影响^[11, 12]。

HSLA 钢中的第二相颗粒与焊接性能、低温韧性等也有着重要关系。首先,由于第二相颗粒提升了 HSLA 钢的强度, HSLA 钢可适当采用较低的碳含量与总合金元素含量,防止脆性相的形成,从而保证焊接性能与低温韧性^[2]。同时,氮化钛等析出物可以成为针状铁素体在晶内的形核点,这些细小的针状铁素体能够减小有效晶粒尺寸,提升 HSLA 钢的焊接性能与低温韧性^[13, 14]。

3.1.2 先进高强度钢

随着汽车轻量化要求的不断提升,研究人员开始探索强度更高的先进高强度钢(AHSS 钢)。其中,第一代 AHSS 钢(例如双相钢)已经广泛应用到了汽车制造行业,第二、三代 AHSS 钢的研发则仍是近几年的热点。

双相钢(DP 钢)属于第一代 AHSS 钢,其微观组织主要由铁素体与马氏体两相组成,其中,马氏体保证了钢材较高的拉伸强度,铁素体则保证了钢材较好的韧性。目前,商业化生产的 DP 钢强度最高达 1180 MPa,延伸

率仍保持在 5% 以上,可用于车辆的保险杆等部件。

DP 钢中的第二相颗粒强韧化主要也依靠 Nb, V 等微合金元素。据报道,国内外大多数双相钢的 Nb 含量在 0.03% 左右, V 含量通常不超过 0.1%^[15]。通过优化热处理工艺,一方面,可以使大多数弥散的碳氮化物颗粒在铁素体中析出,提升微观组织中铁素体的屈服强度,从而提升材料的屈服强度;另一方面,少量相对较大的碳氮化物颗粒在马氏体中析出,可以降低马氏体碳含量,提高马氏体韧性,同时也可以减小铁素体与马氏体间的强度差别,降低界面处的应变不协调性,从而减小铁素体-马氏体界面处形成微裂纹的风险,提升 DP 钢的韧性^[16]。此外,DP 钢中常常存在扩孔性能与高延伸率不匹配的问题,主要就是马氏体与铁素体间的应变不协调性导致的,上述第二相颗粒强韧化机制可以有效降低应变不协调性,从而提升 DP 钢的扩孔性能^[17]。

第二代 AHSS 钢中的孪晶诱发塑性钢(TWIP 钢)同时具备高抗拉强度(可达 1000 MPa)与高延伸率(可达 50%),有望实现高强度复杂汽车零部件的室温成形^[18]。通过添加一定量的 C 与 Mn 元素(Mn 含量(质量分数,下同)通常为 15%~25%), TWIP 钢具有室温稳定的奥氏体组织,在变形过程中,奥氏体内部形成大量孪晶,阻碍位错滑移,产生动态霍尔-佩奇效应,从而使 TWIP 钢拥有非常高的加工硬化率^[18]。尽管如此, TWIP 钢存在低屈服强度、高氢致延迟断裂风险等缺点,限制了其实际应用。

第二相析出颗粒强化可以有效提升 TWIP 钢的屈服强度。需要注意的是, TWIP 钢中的 Mn 含量很高,这可能会使碳氮化物的性质发生改变,比如增大钒碳化物在奥氏体中的溶解度^[8, 18], TWIP 钢中的最佳碳化物形成元素与热处理工艺也因此变得难以确定。Scott 等^[19]发现,在 TWIP 钢中, Nb, Ti, V 等元素主要以 Orowan 机制产生强化,而这些元素对屈服强度的贡献则各不相同(图3)。由图可知,在合金元素含量小于 0.1% 时, Ti 的强化效果最佳,但如果继续增加 Ti 含量,钢材中就会形成大的碳化钒夹杂物,强化效果也因此达到饱和,约 150 MPa;在 3 种元素中, V 元素可以将屈服强度提升约 250 MPa,提升幅度最大。此外,由于 TWIP 钢在变形过程中会形成大量孪晶与堆垛层错,这些缺陷与碳化物之间的相互作用也值得深入研究。Yen 等^[20]研究了含 V_4C_3 析出物的 TWIP 钢,发现不全位错与变形孪晶都能以类似于 Orowan 机制的方式绕过碳化物,同时,碳化物对孪晶移动的阻力会随孪晶厚度的减小而增大。

由于 TWIP 钢的强度与延伸率都很高,其冷成形零

件的残余应力非常大,因而 TWIP 钢零部件的氢致延迟断裂风险也往往很大^[21]。添加 Al 元素可以缓解 TWIP 钢的延迟断裂风险,但往往会降低 TWIP 钢的屈服强度^[21]。研究表明,钒碳化物等第二相颗粒可以作为 TWIP 钢中的有效氢陷阱,有望在提升 TWIP 钢屈服强度的同时,降低延迟断裂风险^[22]。不过,也有研究发现,在含 Ti 的 TWIP 钢中,一旦存在尺寸较大的氮化钛颗粒,材料的抗氢致延迟断裂能力反而会出现下降^[6]。

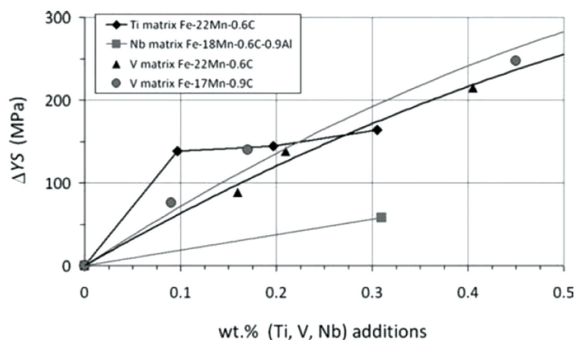


图3 TWIP 钢中不同合金元素对屈服强度的增强效果^[19]

Fig. 3 Yield strength improvements by different alloying elements in TWIP steels^[19]

淬火-配分钢(Q&P 钢)属于第三代 AHSS 钢,综合了低合金成分、高强度、高延展性的特点,受到广泛关注^[23]。在热处理过程中,Q&P 钢需要先淬火(Q)至马氏体开始转变温度(M_s)与转变终了温度(M_f)之间,随后在该温度或高于该温度的条件下保温,进行配分(P)处理,在配分过程中,碳原子从过饱和马氏体中向未转变的奥氏体中扩散,提高了奥氏体稳定性,因而在冷却至室温后,Q&P 钢中通常可以保留 10%~20%的亚稳残余奥氏体,在变形过程中,这些残余奥氏体逐渐转变为马氏体,产生相变诱发塑性(TRIP 效应),从而实现高强度与高延伸率的结合^[23, 24]。

在上述 Q&P 热处理工艺的基础上,上海交通大学的徐祖耀院士提出了 Q-P-T 工艺^[25],即在配分处理的同时或之后进行回火(T)处理,从 Q&P 钢基体中析出第二相强韧化颗粒。在 Fe-0.485C-1.195Mn-1.185Si-0.98Ni-0.21Nb 等化学成分的基础上,徐祖耀院士团队利用 Q-P-T 工艺,成功开发出了抗拉强度 2000 MPa 以上、延伸率 10%以上的新型先进高强度钢^[25]。

不过,Q&P 钢的配分处理本身已经涉及多个过程,例如碳原子扩散、铁碳化物析出、贝氏体转变、相界面移动、位错的回复等等^[24],这些过程都会对奥氏体稳定性以及钢材的最终力学性能产生影响,加入回火工艺与第二相颗粒后,这些微观组织演化过程将会更加复杂。

例如,在残余奥氏体中,过渡金属碳化物的析出会消耗奥氏体中的碳含量,降低残余奥氏体的稳定性。另一方面,Q&P 钢的最终组织通常由铁素体、马氏体、亚稳残余奥氏体等复相组织构成,其变形与断裂机理仍是目前研究的热点之一,第二相颗粒对其变形与断裂机理的影响也值得深入探讨。

3.2 马氏体时效钢

马氏体时效钢主要依靠纳米金属间化合物析出强化。类似的超高强钢还包含合金碳化物强化的二次强化钢^[26]、过渡碳化物强化的低合金钢^[26]、纳米析出强化的铁素体钢^[4]。本小节主要介绍其中的马氏体时效钢。

马氏体时效钢具有合金含量高、碳含量极低的成分特点,其主要强化来源就是无碳/超低碳马氏体高位错密度以及基体中纳米金属间化合物析出相。其韧性主要源于其无碳/超低碳马氏体基体。值得指出的是,在高碳马氏体中,碳原子引起马氏体晶格严重畸变,导致位错滑移体系大量减少。位错很难在高碳马氏体裂纹尖端产生和滑动,引起脆性断裂。不同于高碳马氏体,无碳/超低碳马氏体的位错的滑移系同一般铁素体并无太大区别,只是其位错密度比一般铁素体要高,位错增殖能力不强,导致拉伸时加工硬化率和均匀延伸率都比铁素体低。但是,位错可以在无碳/低碳马氏体的裂纹尖端产生及运动,引起裂纹钝化及提高韧性。所以,在具备高强度的同时,马氏体时效钢也兼顾了高韧性,在飞机起落架等关键场合发挥着重要的作用^[27]。

马氏体时效钢的热处理工艺主要包含了固溶处理和时效处理两部分^[26]。在高温固溶处理过程中,各析出相全部溶解在奥氏体中。在快速淬火过程中,母相奥氏体切变形成含高位错密度的板条马氏体,在时效处理中,这些高密度位错可以作为形核点,促进高密度纳米析出物的形成。在典型的 18Ni 马氏体时效钢中,通过调整 Co, Mo, Ti 的合金含量,可以改变其主要纳米析出物 Ni_3Ti 与 Ni_3Mo 颗粒的尺寸与密度,得到屈服强度范围在 1400~2400 MPa 的马氏体时效钢^[26]。其中,Co 的主要作用是降低 Mo 在基体中的溶解度,促进 Ni_3Mo 纳米颗粒的析出,充分提升马氏体时效钢的强度^[27]。

不过,马氏体时效钢也存在一些缺点。一方面, Ni_3Ti 与 Ni_3Mo 等纳米析出物与马氏体基体间形成半共格或非共格界面,所以更倾向于在位错、晶界等缺陷处非均匀形核,其尺寸、密度、分布的优化受到限制;另一方面,为保证非均匀形核时的纳米析出物密度,马氏体时效钢中必须添加较高含量的 Co 元素,这样一来,马氏体时效钢的成本非常昂贵^[4, 27]。

近几年, 新型无 Co 马氏体时效钢的研究取得了较好的进展。北京科技大学吕昭平教授团队^[28]通过析出物点阵错配最小化的设计思路, 开发出了价格低廉、抗拉强度 2.2 GPa、延伸率 8.2% 的无 Co 马氏体时效钢 (图 4)。这种新型钢材主要以 Ni (Al, Fe) 共格纳米析出物进行强化, 通过合金成分调节, 该析出物与马氏体基体间的点阵错配度仅为 $0.03\% \pm 0.04\%$, 可以在马氏体中均匀形核, 实现极高密度 (10^{24} m^{-3})、极细小 (2.7 nm) 且均匀分布的纳米析出强化, 强化效果优异。与此同时, 由于该合金不再依赖 Ni_3Ti 与 Ni_3Mo 强化, 采用廉价的 Al 取代了昂贵的 Co 与 Ti 元素, 其生产成本大大降低。

此外, 共析出纳米强化^[4]也有望用于改进马氏体时效钢非均匀形核、成本昂贵的缺点。共析出纳米强化同时采用多种共格析出物, 例如 bcc-Cu、B2-NiAl、 $\text{L}_{21}\text{-Ni}_2\text{AlTi}$ 等, 以获得高密度、小尺寸、均匀分布的纳米析出物, 不同析出物之间也会产生相互作用, 使材料具备更优异的力学性能^[4]。以 Cu/NiAl 共析出纳米强化钢为例, 其抗拉强度可达 1.9 GPa, 延伸率达 10%, 断面收缩率达 40%。随着合金成分的变化, Cu/NiAl 的共析出机制也会随之发生变化^[29]: 当 Cu 含量较高时, 基体中先形成富 Cu 纳米析出物, 在其生长过程中, Ni 与 Al 元素会偏聚到析出物与基体的界面上, 进而抑制富 Cu 纳米析出物的生长, 同时, NiAl 纳米析出物会在界面处不均匀形核; 当 Cu 含量较低时, 先形成 NiAl 基纳米析出物, 在析出物生长过程中, 其内部的 Cu 也会偏聚至析出物与基体的界面, 在界面处形成 Cu 纳米析出物。通过合金成分的调节, Cu/NiAl 共析出强化钢中可以获得尺寸小于 5 nm 的析出物。

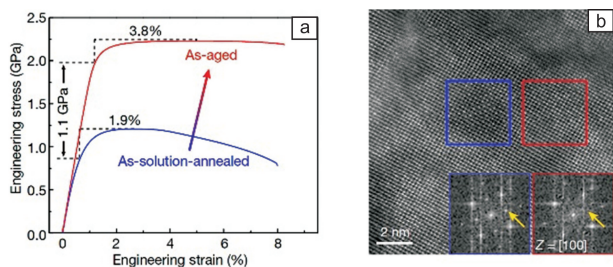


图 4 新型无 Co 马氏体时效钢: (a) 应力-应变曲线, (b) 共格纳米析出物的高分辨 TEM 照片^[28]

Fig. 4 Stress-strain curve (a) and high resolution TEM image of the coherent nanoprecipitate (b) of the new cobalt-free maraging steel^[28]

3.3 核反应堆用钢

为应对全球气候变化问题, 核电站的发展日益受到关注, 核电安全也始终是大众的关注焦点。核反应堆服

役时, 结构材料需要经受高温、高应力、高辐射、化学腐蚀环境等非常恶劣的条件, 可靠的结构材料在核电安全中起到了至关重要的作用^[7, 30]。目前来看, 钢材在核电用结构材料中占有重要地位^[30]。同时, 研究发现, 钢材中的第二相析出颗粒不但有望提升材料的抗蠕变性能, 而且能够增强材料的抗辐射损伤性能。本章将主要介绍在氧化物弥散强化铁素体钢 (ODS 钢) 基础上进一步开发出的纳米结构铁素体合金 (NFA 合金)。

ODS 钢的主要特点就在于利用 Y_2O_3 颗粒, 同时提升钢材的抗蠕变与抗辐射损伤性能。不过, 受到溶解度限制, 传统的熔炼技术无法在钢材中引入 Y 元素, 即便引入 Y 之后, 钢材中的 Y 原子也很难形成氧化物, 无法发挥预期作用^[31]。20 世纪 80 年代, Fisher 等发现, 通过 Y_2O_3 粉末与富铁合金粉末的机械合金化 (MA) 与热固结处理, 可以获得具有纳米尺度析出物的 ODS 钢, 这种 ODS 钢同时具备了高准静态强度、高蠕变强度与高抗辐射损伤性能^[7]。目前, 机械合金化是 ODS 钢 (与 NFA 合金) 的主要制备手段。最近的研究发现, 在机械合金化时, 高能球磨可以使 Y_2O_3 溶于富铁合金粉末, 在随后的热固结处理中再析出细小的氧化物纳米团簇, 相比于传统 ODS 钢中尺寸较大的氧化物颗粒, 此类氧化物纳米团簇对蠕变强度、抗辐射损伤性能的增强效果更加明显^[31]。通过调整合金成分与工艺参数, 可以获得高密度的氧化物纳米团簇, 为区别于传统 ODS 钢, 此类钢材称作 NFA 合金。目前, 除 Y_2O_3 外, NFA 合金中还会添加一定量的 Ti, 以降低氧化物纳米团簇尺寸。

氧化物纳米团簇对 NFA 合金抗蠕变性能的增强机制主要有以下几个方面。首先, NFA 合金中的氧化物纳米团簇具有非常高的热稳定性, 例如, 在 1200 °C 保存 24 h 后, 14YWT 合金中氧化物纳米团簇的密度仍未发生明显改变^[32]。第二, 在高温下, 这些细小的、高密度的、稳定的氧化物纳米团簇能够阻碍位错的滑移、攀移, 减缓位错的回复过程, 抑制位错蠕变机制^[7]。第三, 晶界处大量弥散的氧化物纳米团簇还可以提升 NFA 合金的扩散蠕变强度^[32]。

中子或带电粒子的辐射会引起辐射硬化/软化、辐射脆性、辐射肿胀、与蠕变寿命下降等现象, 导致钢材性能恶化。图 5 对比了 NFA 合金与回火马氏体钢中的辐射损伤机制^[7]。回火马氏体钢的抗辐射损伤性能较差, 首先, 辐射会在微观组织中形成大量自间隙原子位错环与细小析出物, 导致辐射硬化与辐射脆性; 辐射还会在微观组织中形成孔洞, 导致辐射肿胀; 此外, 辐射所产生的 He 会在晶界处积累, 促进蠕变孔洞的形成, 降低材料

的蠕变寿命。相比之下, NFA 合金中存在大量细小且稳定的氧化物纳米团簇, 可以作为辐射缺陷的湮灭位置, 有效抑制辐射肿胀等现象; 同时, 氧化物纳米团簇保证

了钢材在高温高辐射的环境下仍具有高位错密度, 高密度纳米团簇与位错能够将 He 分散到细小的气泡中, 避免晶界处 He 聚集而导致沿晶断裂。

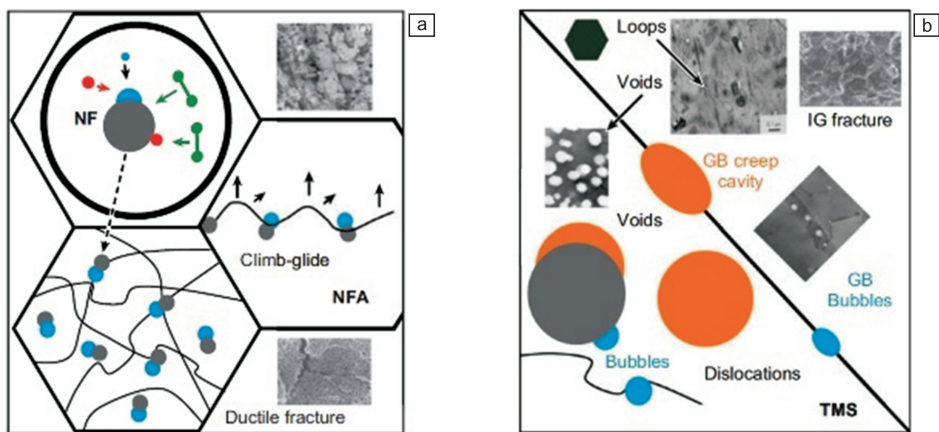


图 5 NFA 合金(a)与回火马氏体钢(TMS)(b)中的辐射损伤机制^[7]

Fig. 5 Irradiation damage mechanisms in NFA (a) and tempered martensite steels (TMS) (b)^[7]

研究人员采用 TEM、APT、SANS 等先进表征手段, 对 NFA 合金中氧化物纳米团簇的具体成分与结构进行了探索^[33], 但目前为止, 仍未得到广泛的共识。此外, 添加 Y_2O_3 颗粒时采用的机械合金化技术的成本也明显高于传统熔炼技术^[7]。这些问题都有待进一步研究。

3.4 高模量钢

为实现钢结构件的轻量化, 必然要减小结构件的厚度。然而, 结构件的刚度对其厚度十分敏感, 为避免由几何失稳所导致的灾难性屈曲(buckling), 钢材的杨氏模量需要得到进一步提高。常规的钢材强韧方法, 包括固溶强化、析出强化、晶界强化等, 并不能有效提高材料整体的杨氏模量。现今唯一有效增强钢材杨氏模量的方法则是将某种陶瓷作为增强相加入到钢材中, 引入的方法既可从外部引入(*ex-situ*), 例如采用粉末冶金方法, 也可在钢材内部由化学反应原位生成(*in-situ*)。这样制备出的陶瓷增强钢, 又叫做高模量钢, 具有传统金属材料所欠缺的诸多优点, 例如高模量、低密度、高硬度以及良好的耐磨性, 同时钢本身作为基体亦使其具有可靠的塑性及延伸率。因此高模量钢既可以被用于需要耐热耐磨的发动机或刹车部件, 例如活塞和刹车盘等, 又可作为高强度高模量部件的材料, 例如底盘、曲轴、连杆等。对陶瓷种类的选择, 主要依据其是否具有高强度、高模量、低密度、高耐磨以及高熔点等属性, 因而常见的陶瓷材料主要是 C, O, B 等的化合物, 包括 TiC、TiB₂、SiC、WC、SiO₂、Al₂O₃、NbC 等^[34, 35]。此外, 所选取的陶瓷不能与钢材本身发生化学反应生成新的组织,

因为该组织极有可能会影响该复合材料的力学性质。

高模量钢的强化机理可分为直接强化和间接强化。前者主要通过负荷转移的方式来实现, 亦即材料整体所承担的负荷会由基体经过钢/陶瓷界面而转移到强度更高的陶瓷。这种方式使得增强相分担了大部分的外加载荷, 从而使得材料整体具有更高的强度。直接强化的效率不仅受增强相的体积分数或形貌(较高长宽比通常优于球形颗粒)的影响, 还主要取决于界面的强度, 因为界面充当了负荷由基体向陶瓷颗粒转移的介质。据此分析, 传统粉末冶金方法不仅会导致非共格界面(较弱)的形成, 还可能使得界面处形成孔隙, 严重影响界面的整体强度。这样制备出的高模量钢在形变过程中会率先发生界面脱粘并导致直接强化模式的失效^[36]。相比之下, 在铸造凝固过程中通过共晶反应可以原位生成新的增强相, 据此制备出的原位高模量钢(例如铁基 TiB₂ 增强钢)具有更高的界面强度(共格界面)以及负荷转移效率^[37, 38], 其拉伸性能会优于粉末冶金所制备的相同(成分、微观组织形貌)材料。

间接强化则由两相的热膨胀系数的差异导致。由于钢的热膨胀系数通常远大于陶瓷, 在冷却过程中(例如淬火、退火降温)基体将产生更大程度的收缩而对陶瓷产生挤压。由于基体和陶瓷模量的差异, 基体冷却产生的形变无法有效传递至陶瓷, 导致两相界面处(基体一侧)发生明显的形变梯度, 该梯度必将导致几何必需位错的形成并伴随新的残余应力。换句话说, 高模量钢的间接强化的直接原因是界面处的几何必需位错。实验发现陶

瓷增强材料的屈服强度在压缩过程中明显高于其在拉伸过程^[39]，证明了残余应力的存在。然而与直接强化相比，间接强化更难进行定量分析，主要原因在于几何必需位错的不均匀分布及其对材料整体强度贡献的机理尚不成熟。

原位析出法制备高模量钢能够极大降低成本，并适

用于工业化生产模式。然而铸造过程中的降温速率会对陶瓷相的形态、大小及分布产生至关重要的影响，该影响必将改变高模量钢的内部残余应力以及在变形的过程中的应力应变分配行为(如图6)，从而显著影响材料整体的力学性能。目前对这方面的研究尚不成熟，仍有待进一步研究。

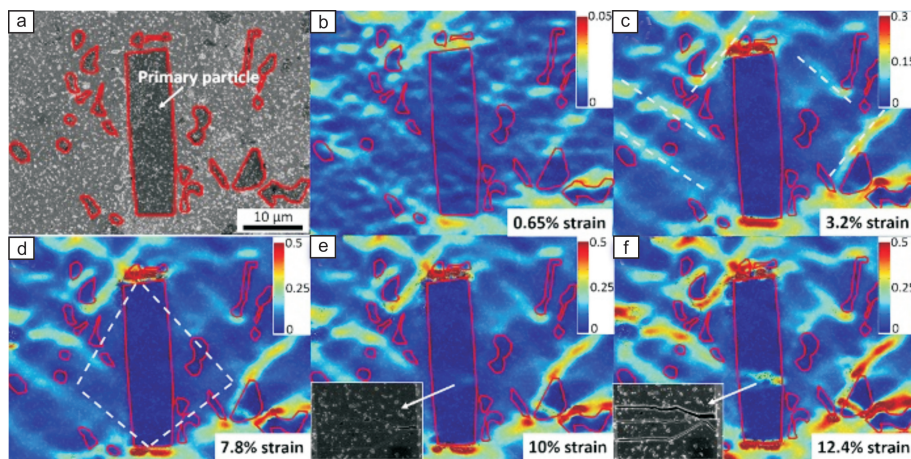


图6 原位 TiB_2 增强高模量钢在不同宏观应变下的局部应变分配，采用数字图像相关(DIC)技术测量得到

Fig. 6 The localized strain partitions of the *in-situ* TiB_2 reinforced high modulus steel at various global strains. Images are captured by digital image correlation (DIC) technique

4 结 语

作为同时提升强度与韧性的有效方法，第二相颗粒强韧化在各类钢材中都起到了至关重要的作用，而在新型钢材中，更高的性能要求与复杂的微观组织也给第二相颗粒强韧化带来了更大的发挥空间与更多的挑战。以汽车用钢为例，很多新型钢材已经在钢厂实现量产，却因为焊接性能、低温韧性、抗氢致延迟断裂性能等方面的限制，无法在汽车产业推广。第二相颗粒强韧化不但能够保证新型钢材的强度与韧性，也为改进这些实际服役性能提供了有效方法。同时，新型钢材中涉及的复相组织析出物、氢与第二相颗粒的相互作用、纳米共析出强化等研究课题也对科研人员提出了更高的要求。未来，随着原子尺度实验表征技术、模拟技术的不断发展，人们对第二相颗粒强韧化认识的不断深入，第二相颗粒有望更好地发挥其强韧化作用，推动更多新型钢材走向实际应用。

参考文献 References

[1] He B B, Hu B, Yen H W, *et al. Science*[J], 2017, 357(6355): 1029–1032.
[2] Garcia C I. *High Strength Low Alloyed (HSLA) Steels: Automotive*

Steels: Design, Metallurgy, Processing and Applications [M]. Duxford-Cambridge-Kidlington: Woodhead Publishing, 2016: 145–167.
[3] Martin J W. *Precipitation Hardening* [M]. Oxford-Woburn: Butterworth-Heinemann, 1998.
[4] Jiao Z B, Luan J H, Miller M K, *et al. Materials Today*[J], 2017, 20(3): 142–154.
[5] Li Y, Li W, Liu W, *et al. Acta Materialia*[J], 2018, 146: 126–141.
[6] Park I, Jo S Y, Kang M, *et al. Corrosion Science*[J], 2014, 89: 38–45.
[7] Odette G R, Alinger M J, Wirth B D. *Annual Review of Materials Research*[J], 2008, 38(1): 471–503.
[8] Gwon H, Kim J, Shin S, *et al. Materials Science and Engineering A* [J], 2017, 696: 416–428.
[9] Altuna M A, Iza-Mendia A, Gutiérrez I. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2012, 43(12): 4571–4586.
[10] Chen M Y, Gouné M, Verdier M, *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 64: 78–92.
[11] Hong S G, Kang K B, Park C G. *Scripta Materialia*[J], 2002, 46(2): 163–168.
[12] Li Y, Crowther D N, Mitchell P S, *et al. ISIJ International*[J], 2002, 42(6): 636–644.
[13] Bhole S D, Nemade J B, Collins L, *et al. Journal of Materials Pro-*

- cessing Technology[J], 2006, 173(1): 92–100.
- [14] Beidokhti B, Koukabi A H, Dolati A. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2009, 209(8): 4027–4035.
- [15] Sun Yaozu(孙耀祖), Wang Xu(王 旭), WangYunling(王运玲), et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 6(34): 475–481.
- [16] Samei J, Zhou L, Kang J, et al. *International Journal of Plasticity* [J], 2018.
- [17] Senuma T. *ISIJ international*[J], 2001, 6(41): 520–532.
- [18] Bouaziz O, Allain S, Scott C P, et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2011, 15(4): 141–168.
- [19] Scott C, Remy B, Collet J, et al. *International Journal of Materials Research*[J], 2011, 102(5): 538–549.
- [20] Yen H, Huang M, Scott C P, et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(12): 1018–1023.
- [21] Koyama M, Akiyama E, Lee Y, et al. *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2017, 42(17): 12706–12723.
- [22] Malard B, Remy B, Scott C, et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 536: 110–116.
- [23] Wang L, Speer J G. *Metallography, Microstructure, and Analysis*[J], 2013, 2(4): 268–281.
- [24] Edmonds D V, He K, Rizzo F C, et al. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 438–440: 25–34.
- [25] Hsu T Y (Xu Zuyao). *International Heat Treatment and Surface Engineering*[J], 2008, 2(2): 64–67.
- [26] Malakondaiah G, Srinivas M, Rao P R. *Progress in Materials Science* [J], 1997, 42(1): 209–242.
- [27] Jiao Z, Liu C T. *Science Bulletin*[J], 2017, 62(15): 1043–1044.
- [28] Jiang S, Wang H, Wu Y, et al. *Nature*[J], 2017, 544(7651): 460–464.
- [29] Jiao Z B, Luan J H, Miller M K, et al. *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 21364.
- [30] Zinkle S J, Was G S. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 735–758.
- [31] Alinger M J, Odette G R, Hoelzer D T. *Acta Materialia*[J], 2009, 57(2): 392–406.
- [32] Schneibel J H, Liu C T, Miller M K, et al. *Scripta Materialia*[J], 2009, 61(8): 793–796.
- [33] Marquis E A, Hyde J M, Saxey D W, et al. *Materials Today*[J], 2009, 12(11): 30–37.
- [34] Sheikhzadeh M, Sanjabi S. *Materials & Design*[J], 2012, 39: 366–372.
- [35] Nahme H, Lach E, Tarrant A. *Journal of Materials Science* [J], 2009, 44(2): 463–468.
- [36] Needleman A. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1990, 38(3): 289–324.
- [37] HuangMX, HeBB, WangX, et al. *Scripta Materialia*[J], 2015, 99: 13–16.
- [38] Li Y Z, Luo Z C, Yi H L, et al. *Metallurgical and Materials Transactions E*[J], 2016, 3(3): 203–208.
- [39] Arsenault R J, Taya M. *Acta Metallurgica*[J], 1987, 35(3): 651–659.

(编辑 惠 琼)