

纳米金属结构材料的韧化

赵永好 毛庆忠

(南京理工大学 材料科学与工程学院 纳米异构材料中心 南京 210094)

摘要 金属结构材料因其独特性能(高强韧、耐高温等)在航空、航天、航海、军工、核电、化工、建筑和桥梁等领域具有广泛的工业应用,当前金属结构材料面临着挑战和发展机遇,而我国金属结构材料行业亦面临发展优势和不足。纳米金属结构材料因其高强度而在有节能减重要求的领域(如交通运输)具有工业应用前景,但其低的断裂延伸率限制了工业应用。纳米金属低的拉伸塑性是由其低的应变硬化率导致,而低的应变硬化率进一步由纳米金属过小的晶粒尺寸难以积累位错所致。经过 20 多年的研究,纳米金属低的断裂延伸率可通过纳米析出、孪晶界、多尺度晶粒分布、孪生、相变、降低位错密度、纳米梯度结构、异构等组织调控得以改善,这些韧化方案提高了纳米金属位错积累能力和应变硬化率,并最终提高了韧性。纳米金属结构材料的拉伸性能除了与其微观结构密切相关,还与变形温度、应变速率、拉伸样品尺寸、加载应力状态相关。

关键词 纳米金属结构材料, 强度, 断裂延伸率, 应变硬化, 韧化

中图分类号 TG113, TG14

文章编号 0412-1961(202×)×-××-×

Toughening of Nanostructured Metals

ZHAO Yonghao, MAO Qingzhong

Nano and Heterogeneous Materials Center, School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Correspondent: ZHAO Yonghao, professor, Tel: (025)84315304, E-mail: yhzha@njjust.edu.cn

Supported by National Key Research and Development Program of China (No.2021YFA1200203), National Natural Science Foundation of China (No.51971112), and Fundamental Research Funds for the Central Universities (No.30919011405)

Manuscript received 2022-04-24, in revised form 2022-07-28

ABSTRACT Metallic structural materials have a wide range of industrial applications (including in the aviation, aerospace, navigation, military industry, nuclear power, chemical industry, construction, and bridge-building fields) due to their unique properties (such as heat resistance and high strength and toughness). At present, there are development opportunities for metallic structural materials, but these materials are also facing challenges due to the gradual substitution of carbon fiber composites and the increasing shortage of metal mineral resources. China's metallic structural material industry is facing development roadblocks and opportunities. Nanostructured metals and alloys have a wide range of potential industrial applications in the field of aviation, aerospace, navigation, military industry with requirements for energy conservation and weight reduction due to their high strength, but their low fracture elongation is a major limitation. The low ductility of nanostructured metals is caused by their low strain hardening rate; the strain hardening rate is caused by the difficulty of dislocation accumulation. This is because the small grain size limits dislocation propagation and reaction. After more than 20 years of research, the low ductility of nanostructured metals has been improved by tailoring the metal microstructures, such as by introducing nano-precipitation, twin boundaries, multi-scale grain distribution, twinning, or phase transformation, nano-gradient structure, and heterogeneous structure, or by lowering dislocation density, etc. These toughening schemes improve the dislocation accumulation capacity and

资助项目 国家重点研发计划项目 No.2021YFA1200203, 国家自然科学基金项目 No.51971112, 中央高校基本科研业务费专项资金项目 No. 30919011405

收稿日期 2022-04-24 **定稿日期** 2022-07-28

作者简介 赵永好, 男, 1971 年生, 教授, 博士

通讯作者 赵永好, yhzha@njjust.edu.cn, 主要从事块体纳米金属和高熵合金的制备、力学行为、变形机理、热稳定性、相变和工业化应用等研究

DOI 10.11900/0412.1961.2022.00191

strain hardening rate of nanostructured metals, and ultimately improve their toughness. The tensile properties of nanostructured metals are closely related to their microstructures and deformation temperature, strain rate, tensile sample size, and loading state.

KEY WORDS nanostructured metal, strength, ductility, strain hardening, toughening

金属结构材料是国防军工和国民经济建设的基材，在交通运输、楼宇桥梁、三航武器、核电化工、医疗器械等领域均有不可替代的重要应用，其力学性能指标的优异性和服役过程中的稳定性决定了上述工业领域的先进性和安全性。比如，上海中心高 632 m，用钢 10 万吨，是由钢结构撑起的摩天大楼。2018 年开通的港珠澳大桥有 15 km 是全钢结构钢箱梁，是世界最长、最重的钢铁大桥；主体桥梁总用钢量达到了 42 万吨，相当于 10 座“鸟巢”或 60 座埃菲尔铁塔的用钢量。

与陶瓷和有机高分子材料相比，金属结构材料具有最高的断裂韧性和较高的强度(图 1^[1])、失效强度可预测性、在中高温范围内良好的综合力学性能以及可回收性等，因此，金属结构材料在很多工业领域，尤其是对高可靠性和高持久性有严格要求的应用领域是不可替代的材料。

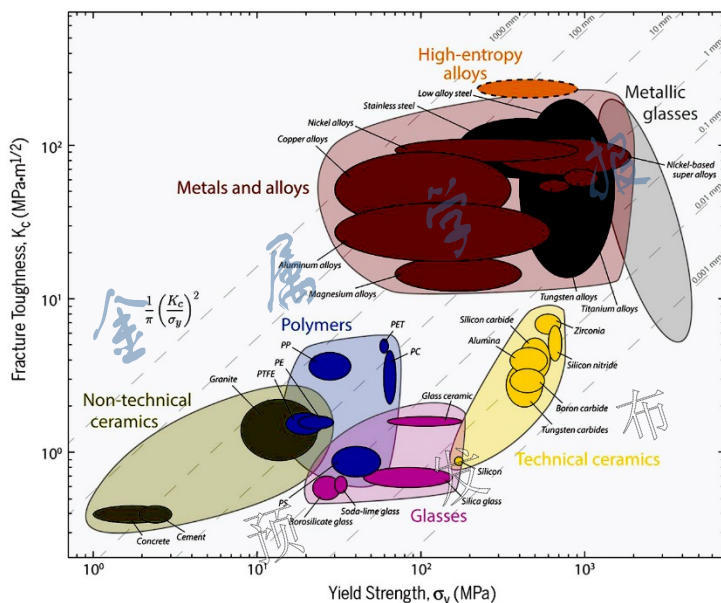


图 1 金属、陶瓷和有机高分子材料的断裂韧性-强度对比^[1]

Fig.1 Comparison of fracture toughness-strength of metallic, ceramic and organic polymer materials^[1]

目前我国金属结构材料行业中优势与不足并存。我国的钢铁、Al、Mg、Ti 等有色金属以及稀土金属多年来产量世界第一，但是金属行业多而不精、大而不强、多量少质，具体表现为低端产品和产量严重产能过剩，而高端金属产品却严重不足、多依赖进口。先进钢材(高端轴承钢、高强耐蚀不锈钢和超高强韧航空用钢)和高温合金是我国“卡脖子”的金属材料。同时，我国钢材、铝材等金属在中美贸易战中被首批加征关税。

目前我国的年钢铁产量近 9 亿吨(实际产能 12.5 亿吨，人均近 1 吨)，占世界钢铁年产量的一半以上，连续 13 年居世界第一位；尽管如此，我国每年仍需要进口特种钢近 1 千万吨。我国电解铝产量近 4 千万吨，占世界产量 60%，多年位居全球第一。此外，我国同时是世界上稀土资源最丰富的国家，稀土储量超过全球总储量的一半，提供了全球稀土需求量的 90%；但仍需要拓展具有高附加值的高科技稀土产业链。我国 Mg 年产量(100 万吨)占世界 80%，Ti (近 10 万吨)、Au(400 吨)、Ag (近万吨)、In (400 吨)、W (储量世界第一、年产数百吨)等稀有金属产量均连续 10 年以上位居世界第一。

尽管如此，我国金属行业低端产品严重产能过剩、高端产品却严重不足。以金属 Ti 为例，我国的钛工业处于高低端供需状况迥异的结构失衡状态。我国是钛矿资源的储量大国，但纯度较高的钛精矿仍需依赖进口；我国海绵钛产量已位列全球第一，海绵钛总体供给量远远大于需求，但航空航天级高端海绵钛产能仍然不足；在钛材加工领域，高端钛材产能相对匮乏，民用用钛几乎全部来自进口，而较为低端的工业用钛竞争亦日益激烈。

1 金属结构材料面临的挑战、机遇和新要求

当前, 传统金属结构材料的发展面临着 2 大挑战和 2 大机遇。

挑战(一): 来自高分子材料和陶瓷材料的崛起。近年来, 高分子材料(尤其是工程塑料)原料丰富、价格便宜、产量以惊人的速度增长; 先进陶瓷材料也崭露头角。材料领域从以往的金属材料“一统天下”的局面转变为金属、陶瓷、高分子材料“三足鼎立”的新格局。比如, 美国波音 787 客机所用有机高分子复合材料比重为 50%, 而波音 777 复合材料比重仅为 12%; 金属结构材料的比重为 45%, 其中轻质铝合金占比为 20%, 而波音 777 铝合金占比达 50%。大量轻质、高强韧复合材料的使用使波音 787 燃油效率提高了 20% (图 2)。

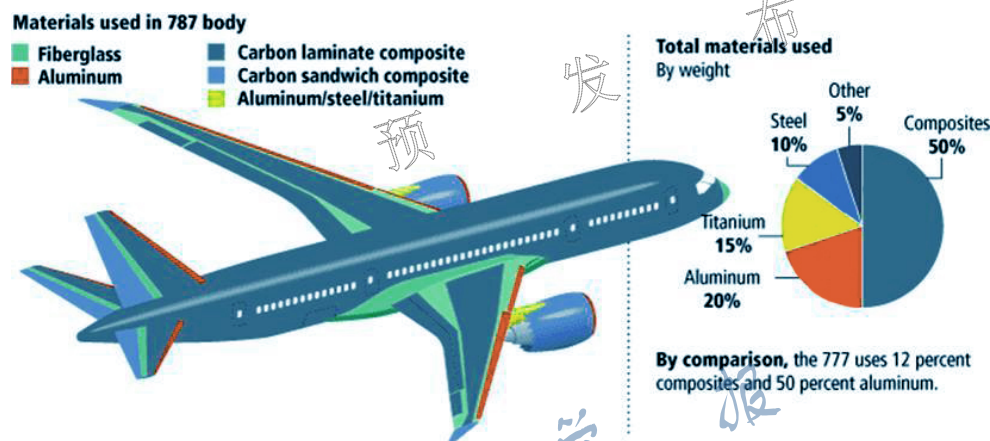


图 2 美国波音 787 客机所用复合材料和金属结构材料的比例

Fig.2 Proportion of composite and metallic structural materials used in the U.S. Boeing 787 airliner

挑战(二): 来自金属结构材料自身的不足。主要是能源、资源和环境 3 个方面: 金属材料经过近百年的大力发展, 致使多种金属矿产资源日渐紧张; 同时, 金属工业是能源的重要消耗者, 也是环境的污染者。

机遇(一): 新型高端金属结构材料的出现给传统金属结构材料的发展带来了机遇。近年来出现的块体纳米金属、非晶和高熵合金具有更高的强度、耐磨性等优异力学性能, 可大幅提高金属结构材料的比强度, 从而节省资源、节约能源、减少污染。因此, 发展高端金属结构材料及其制备技术是解决我国金属行业存在问题的关键, 也是衡量国家科技水平和综合国力的重要标志, 更是我国突破相关领域技术壁垒的保证。

机遇(二): 国际和国内对金属结构材料的支持政策给传统金属结构材料的发展带来了机遇。国际上, 欧盟“欧洲冶金计划”、俄罗斯“2030 年前材料与技术发展战略”等相继出台; 同时, 我国的“十四五”国家战略与新兴产业发展规划等均制定了高端金属结构材料的制造和研究计划。国家科技中长期发展规划明确把“新材料、高技术改造提升电子信息、航空航天、能源设施、船舶舰艇、交通运输等传统产业”列入重点发展的技术产业, 而这些关键产业的发展不但与先进金属结构材料的发展密不可分, 同时对金属结构材料的综合性能提出了更高的要求。比如, 航空航天和交通运输领域需要更高比强度和比刚度的金属材料来节约能源和资源。

我国国防工业及国民经济建设主战场对新型金属结构材料提出了轻、刚、强的需求。新型轻质、高强金属结构材料是支撑各类高性能武器装备的“骨骼”: 轻, 是指材料被动抵抗地球引力的能力(比强度)要大; 刚, 是指材料在外力作用下抵抗变形的能力(弹性模量和屈服强度)要大; 强, 是指材料在外力作用下抵抗破坏的能力(韧性)要大。因此, 纳米金属结构材料韧化具有重大意义。

航天和航空发动机、电力和原子能等能源领域用燃气轮机(简称“两机”)是国家高新技术水平及科技实力的重要标志, 也是一个国家综合实力的体现。现阶段, 我国内燃机应用市场基本被美国通用、德国西门子、日本三菱等国外燃机机组所垄断。未来“两机”对其高温核心部件(如工作叶片、涡轮盘、轴承、燃烧室等)用高温材料更是提出了轻质、高强韧、耐疲劳、抗冲击、耐高温、高可靠性等的迫切需求。在航空航天领域, 随着高性能发动机对提高推重比(推力/重量, thrust weight ratio, TWR)和降低耗油率(单位耗油量, specific fuel consumption, SFC)的持续要求, 发动机涡轮前燃气温度(turbine inlet temperature, TIT)已由 20 世纪 40 年代的~800°C 发展到现在的~1700°C, 未来推重比~20 的发动机将会超过 1900°C。涡轮盘合金的承温要求也由~550°C 提高至现在的~700°C, 未来将会超过 800°C。在蒸汽和燃气轮机领域, 随着对提高热机效率及减少污染排放物(PM_{2.5/10}, SO₂)的强烈需求, 发电机组的核心部件的温度要求也由现在的~560°C 提升至~760°C。未来的高温环境要求超出了目前高温合金的使用极限, 比如, 镍基合金承温能力由于 γ' 析

出相的粗化和回溶而无法跨越 750°C，多晶 TiAl 合金因在 700°C、3000 h 组织分解而只能用于 700°C 以下的服役环境。这让人们不得不寻找和研制新一代耐高温材料，显然，新一代耐高温材料是国家“卡脖子”的核心材料，也是每个国家的关键战略材料。

除了上述航空航天和能源领域对高温材料的迫切需求，火炮等身管武器对身管材料也提出了高强、高韧、耐烧蚀、抗冲击、耐高温、抗疲劳、耐磨损、抗氧化等极其苛刻的要求，这是因为弹药的发射对身管产生了高温、高压、高速冲击、磨损、烧蚀、疲劳、氧化等极端环境和条件，是热学、力学、化学、材料、机械、工程等多个学科的复杂耦合。目前，制备高寿命身管仍然是国际性难题和现代战争的迫切需求。我国身管武器的寿命和西方发达国家相比仍然落后，某些关键型号仅为西方发达国家的一半。

2 金属结构材料的强韧化

2.1 概念

金属的强度是指金属抵抗永久变形的能力，而位错是金属的主要变形方式，所以对金属的强化始终围绕着位错进行：要么彻底避免位错的发生而使金属的强度接近其理论断裂强度，比如晶须强化；要么通过增加位错密度(加工硬化)、晶界分数(细晶强化)、析出相和弥散相分数(析出、弥散强化)、固溶原子浓度(固溶强化)来增加位错滑移阻力、实现金属的强化(图 3)。

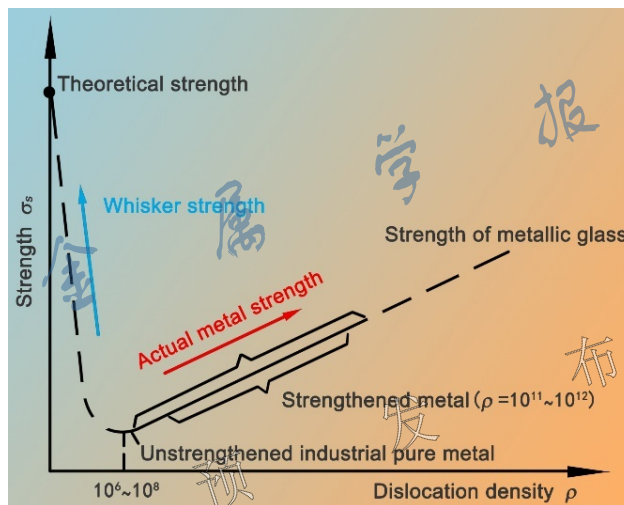


图 3 金属强度和位错密度的关系

Fig.3 Relationship between metal strength and dislocation density

金属的韧性是指金属抵抗断裂的能力，可以用材料在断裂过程中吸收的能量来度量，主要包括断裂韧性、冲击韧性和静态韧性。其中，静态韧性是材料准静态拉伸曲线所包含的面积。如图 4 所示，静态韧性和金属的强度、断裂延伸率和加工硬化率密切相关，单一地增强、增塑未必能增韧。

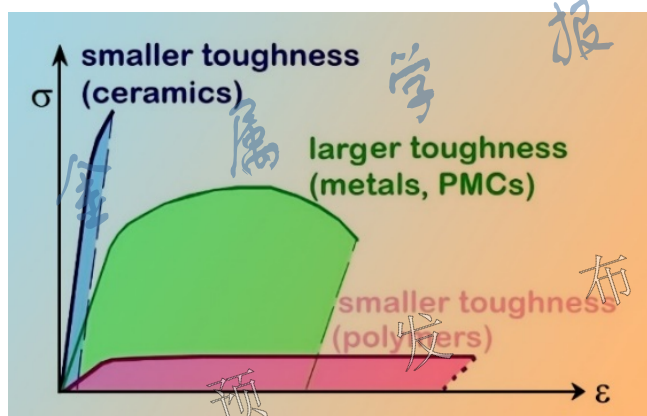


图 4 陶瓷、金属和有机高分子材料拉伸曲线示意图以及静态韧性和强度、断裂延伸率、加工硬化率的关系

Fig.4 Schematic of tensile curves of ceramics, metals and organic polymers and the relationship between static toughness and strength, fracture elongation, and work hardening rate (ϵ —strain, σ —stress)

2.2 块体纳米金属结构材料及其增韧

20 世纪 80 年代德国材料科学家 Gleiter^[21]提出，如果将粗晶金属材料的晶粒尺寸降低到纳米尺度(100 nm 以下，即纳米晶体材料或纳米结构材料)或者微米以下(100~1000 nm 之间，超细晶结构材料)，材料强度将

可大幅度提高。纳米金属的强化仅通过细化材料的微观结构来实现，并不改变材料的成分，从而大大减少对合金元素的依赖。因此，纳米结构材料因其具有高比强度而有着潜在的工业应用前景，并很快在全世界范围内掀起了研究热潮。经过 40 余年的深入研究，人类在纳米/超细晶金属结构材料的制备、结构特征、力学性能及物理化学性能等方面取得了重要进展。

目前制备块体纳米/超细晶金属材料的方法按形成顺序大致分为 2 类：利用“自下而上(bottom-up)”原理的两步法和利用“自上而下(top-down)”原理的一步法^[2-4]。Bottom-up 两步法包括惰性气体冷凝法^[2]、机械合金化法(球磨粉末冶金)^[5]等，即用小的结构单元(纳米颗粒或包含纳米颗粒的微米颗粒)堆积成宏观块体的方法，通常将目标金属先细化成微小粉末，然后采用热压将微小单元致密化并形成大块。此类方法可用于合成晶粒尺寸小于 100 nm 的块体纳米材料，但是样品尺寸相对较小，而且压制过程会在样品内部留有残余孔隙、杂质及微裂纹等制备缺陷，进而引起服役过程中的应力集中和脆性断裂。top-down 一步法是将粗大的晶粒单元利用剧烈塑性变形(severe plastic deformation, SPD)^[6]直接细化成细小晶粒单元的方法，此类方法能够制备密度高、界面清洁的大块纳米晶或超细晶金属。目前常用的 SPD 技术包括高压扭转技术(high-pressure torsion, HPT)^[7]、等径角挤压技术(equal-channel-angular pressing, ECAP)^[6]、累积叠加轧制(accumulative roll bonding, ARB)^[8]、动态塑性变形(dynamic plastic deformation, DPD)^[9]、表面纳米化(Surface nanocrystallization, SNC)^[10-12]和旋锻技术(rotary swage, RS)^[13]等。

尽管纳米/超细晶金属结构材料拥有诸多制备方法，但由于其拉伸塑性差、热稳定性低、制备成本高等数个瓶颈难题，目前仍不能大规模工业应用。首先，纳米金属结构材料虽然强度高，但其拉伸塑性很低(通常小于 5%)，强度-塑性的“倒置”关系仍然存在^[14]；其次，纳米金属材料的结构稳定性和热稳定性低，在形变和加热条件下晶粒倾向长大；最后，目前可制备的纳米/超细晶金属结构材料样品宏观尺寸有限(仅为毫米和厘米量级)、结构和缺陷可控性差、制备技术工艺复杂、制备成本高。因此，解决上述限制纳米金属结构材料工业化瓶颈难题的关键在于：通过微观结构设计以增加塑性和韧性^[15-21]；通过成分和结构设计以增加热稳定性^[22-31]；发展先进制备技术以降低制备成本^[32-46]。

早期研究^[47]发现，纳米金属低的断裂延伸率是因惰性气体冷凝法制备过程中引入的纳米孔所致。后续研究揭示，即使剧烈塑性变形法制备的纳米金属致密无孔，其断裂延伸率仍然很低(图 5^[48])。根据 Hart 拉伸颈缩判据^[49]，金属颈缩在满足下列条件时发生^[49]：

$$\theta \leq \sigma(1 - m) \quad (1)$$

$$\theta = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}, \quad m = \left(\frac{\partial \ln \sigma}{\partial \ln \dot{\varepsilon}_p} \right)_\varepsilon \quad (2)$$

式中， θ 为应变硬化率， m 为应变速率敏感因子， σ 、 ε 、 $\dot{\varepsilon}_p$ 为真应力、真应变和真应变速率。根据式(1)，金属大的应变硬化率和应变速率敏感因子都有利于提高拉伸过程中的均匀塑性变形和断裂延伸率、延迟颈缩的发生。对于纳米金属，其过小的晶粒尺寸难以积累位错^[50-52]，因此 $\theta \approx 0$ 。应变速率敏感因子与金属位错滑移的热激活机制相关，fcc 和 hcp 纳米金属虽然比其粗晶态具有增大的 m 值，但 m 仍然远小于 0.1^[53]；bcc 纳米金属的 m 值则低于其粗晶态，亦远小于 0.1^[53]。因此，纳米金属在拉伸屈服后即满足颈缩判据，过早发生颈缩而断裂(图 5^[48])。相比于纳米晶粒，粗晶晶粒因具有微米量级的尺度而有足够大的空间进行位错积累，进而产生大的应变硬化率和断裂延伸率(图 5^[48])。因此，纳米金属低的断裂延伸率的本质原因是其低的应变硬化率，而纳米金属增韧/增塑的指导思路是增加其应变硬化能力和位错积累能力。

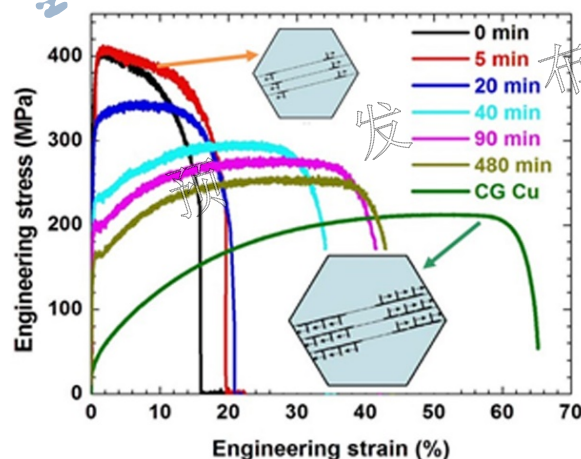


图 5 粗晶铜和退火纳米、超细晶铜的拉伸曲线^[48]

Fig.5 Tensile curves of coarse-grained copper (CG Cu) and annealed nano/ultrafine-grained copper (Insets are the corresponding dislocation accumulation)^[48]

2.2.1 增韧方案(一): 纳米析出相增韧

合金中的纳米析出相按其强度、大小以及与基体的位相关系, 可同位错产生“切过(cut-through)”和“绕过(pass-by)”交互反应, 2种反应机制均会迟滞位错滑移、增大位错积累。在析出过程的初期, 析出相尺寸较小, 与基体间为共格界面。在合金达到峰值时效状态前, 共格强化机制起到重要作用, 其作用机理为析出相与基体间保持共格或半共格的关系, 使析出相的周围产生弹性应力场, 应力场与位错产生交互作用, 能够阻碍位错运动, 提高基体强度。当析出相足够小且与基体有足够的共格性时, 位错能够切过析出相使其随基体发生协调变形, 即 Kelly-Nicholson 机制^[54]。首先, 原子序强化所提供的屈服强度($\Delta\sigma_{OS}$)为^[54]:

$$\Delta\sigma_{OS} = 0.81M \frac{\gamma_{APB}}{2b} \cdot \left(\frac{3\pi\varphi}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

式中, γ_{APB} 为析出相的反相边界能, φ 为析出相的体积分数, M 为 Taylor 因子, b 为 Burgers 矢量模。其次, 共格弥散强化提供的屈服强度($\Delta\sigma_{CS}$)为^[54]:

$$\Delta\sigma_{CS} = M\alpha_{\varepsilon}(G\varepsilon)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{r\varphi}{0.5Gb}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

式中, α_{ε} 为常数, ε 为析出相与基体的晶格错配度, G 为剪切模量, r 为析出相的半径。此外, 析出相与基体模量的错配也会引起强化作用 $\Delta\sigma_{MS}$ ^[54]:

$$\Delta\sigma_{MS} = 0.0055M\Delta G^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{2\varphi}{Gb^2}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot b\left(\frac{r}{b}\right)^{\left(\frac{3\alpha}{2}-1\right)} \quad (5)$$

式中, ΔG 为基体与析出相的剪切模量错配度, α 为常数。

当析出相在时效过程中长大到一定程度后, 析出相粒子的半径超过临界值或与基体不共格, 位错线不能切过析出相, 则析出相将通过 Orowan 机制^[55]强化基体。此时, 当位错在运动过程中受到析出相的阻碍时, 会围绕析出相发生弯曲, 在外加应力的持续作用下, 位错线的弯曲程度逐渐加剧, 直至围绕析出相的位错线左右部分相遇。此时, 这 2 部分正负位错彼此抵消, 在沉淀相的周围留下一个位错环, 位错线的其余部分在外力作用下继续向前运动。在这种方式下, 运动位错需要克服较大的阻力才能绕过沉淀相继续运动, Orowan 机制起主要强化作用, 提供的强化效果($\Delta\sigma_0$)服从下列等式^[55]:

$$\Delta\sigma_0 = \frac{0.4M}{\pi} \frac{Gb}{\sqrt{1-\nu}} \frac{\ln\left(\sqrt{\frac{2}{3}} \frac{r}{b}\right)}{L} \quad (6)$$

其中, ν 为 Poisson 比, L 为析出相间距。

因此, 如果保持析出相的体积分数不变, 析出相对屈服强度的贡献与其半径的平方根成正比。当粒子半径达到临界值时, 强化效果达到峰值, 超过该值后, 强化效果呈下降趋势(图 6)。基于此, 2006 年 Zhao 等^[56]提出了在超细晶晶粒里引入纳米析出相的增韧方案, 并在 7075 铝合金中率先得以实现(图 7^[56])。作者首先将经过固溶处理的 7075 铝合金在液氮中淬火, 得到 Zn、Mg、Cu 等溶质原子在 Al 中的过饱和固溶体(屈服强度 145 MPa, 断裂延伸率为 34%), 进而通过液氮轧制制备出超细晶 7075 铝合金(屈服强度 550 MPa, 断裂延伸率 4%), 最后低温时效析出高密度的纳米析出强化相, 同时增加了强度(615 MPa)和断裂延伸率(10%)。对比分析发现, 拉伸变形后析出相周围积累了高密度的位错, 从而增加了应变硬化率和断裂延伸率。该增韧方案随后在超细晶 2024 铝合金、6061 铝合金、镁合金、铝合金、钒钼合金、碳锰钢以及高熵合金中得以证实^[57-68]。除了原位析出, 纳米强化相还可以通过机械混合、变形碎化等方法引入。

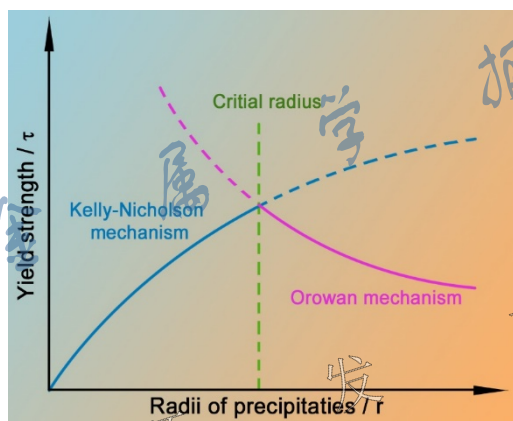


图 6 析出相半径对屈服强度的影响

Fig.6 Dependence of the strengthening effect on the radii of precipitates

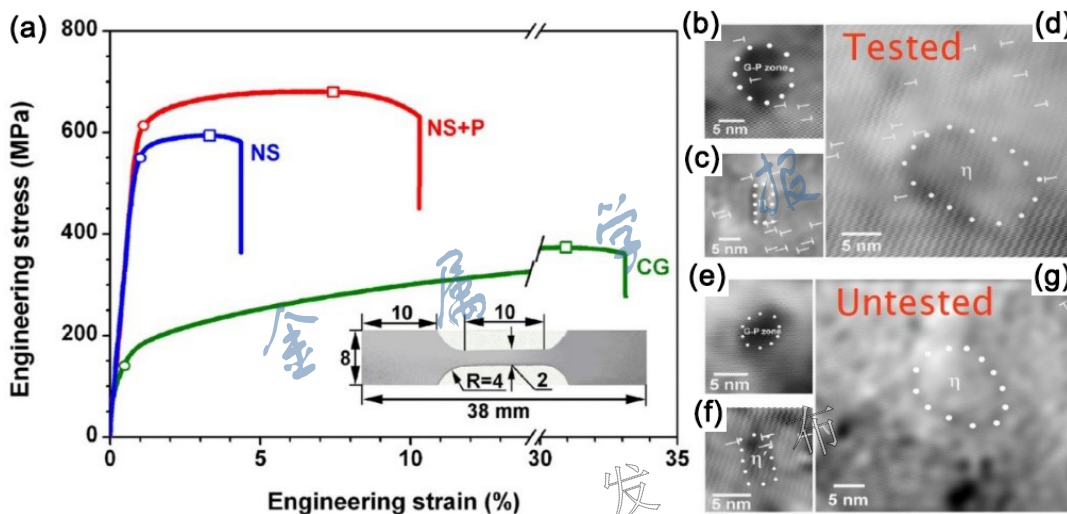


图 7 粗晶(CG)固溶、液氮轧制(NS)、低温时效(NS+P)7075 铝合金的拉伸曲线，拉伸后析出相附近的位错积累，及拉伸前的纳米析出相^[56]

Fig.7 Tensile curves of CG solid solution, liquid nitrogen rolling (NS), and low-temperature aging (NS+P) 7075 aluminum alloys (a), dislocation accumulation near the precipitated phase after tension (b-d), and nano-precipitated phase before tension (e-g)^[56]

2.2.2 增韧方案(二)：孪晶界增韧

孪晶界可以与位错发生反应，进而积累和增殖位错^[69-78]。2004 年，Lu 团队^[79]通过电解沉积技术制备出了纳米孪晶铜(在粗晶铜的晶粒里分布着纳米生长孪晶层片)，其屈服强度高达 980 MPa，断裂延伸率为 13%，导电率为粗晶铜的 98%，这是因为孪晶界对自由电子的散射作用较小的缘故^[80,81]。电镜观察揭示了拉伸变形后的孪晶界处积累了大量位错，从而增加了应变硬化能力和断裂延伸率^[56]。电解沉积纳米孪晶铜样品厚度处于微米量级，难以满足大规模工业化应用需求。2006 年，Zhao 等^[63]提出引入纳米孪晶界来增韧超细晶金属的方案，并运用 SPD 技术制备出了大块纳米孪晶铜线。首先在室温通过 ECAP 技术制备晶粒尺寸为数百纳米的超细晶铜(屈服强度 410 MPa，断裂延伸率 6%)，随后通过液氮拉拔和轧制(ECAP + D + R)在超细晶铜的晶粒里引入层片间距为数十纳米的变形孪晶(屈服强度 500 MPa，断裂延伸率为 12%)，同时提高了强度和断裂延伸率(图 8^[82])。

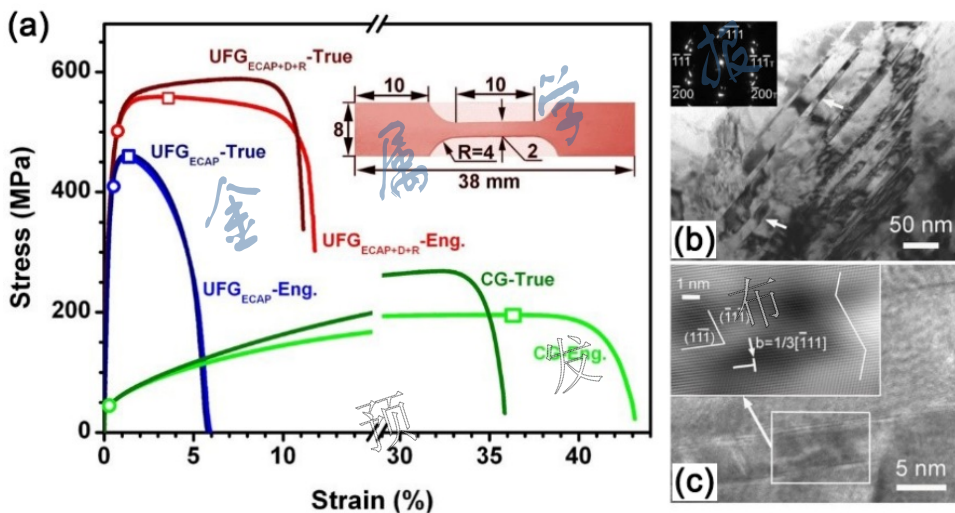


图 8 等角角挤压(ECAP)和随后液氮拉拔、轧制(ECAP + D + R)超细晶铜的拉伸曲线, 液氮变形引入的纳米形变孪晶, 及孪晶界和位错的反应^[82]

Fig.8 Tensile curves of equal channel angular pressing (ECAP) and subsequent liquid nitrogen drawing and rolling (ECAP + D + R) of ultrafine grained (UFG) copper (a), nano deformation twins introduced by liquid nitrogen deformation (b), and interaction of twin boundaries and dislocations (c)^[82]

2.2.3 增韧方案(三): 多尺度晶粒增韧

由图 5^[48]可知, 粗晶晶粒有足够的空间积累位错而产生应变硬化, 那么, 在纳米晶金属里引入一定比例的粗晶晶粒, 应该会有增韧效果。根据晶粒尺寸的多尺度分布特点, 称之为“双模(bi-modal)”和“多模(multi-modal)”晶粒尺寸分布^[83], 前者为纳米晶或超细晶和粗晶的双峰混合, 后者是从纳米晶到粗晶尺度的连续分布。Zhao 等^[83]给出了两者的具体定义。

2000 年, Legros 等^[84]在温压惰性气体冷凝技术制备纳米 Cu 颗粒时发现, 一定量的纳米晶粒会异常长大成粗晶晶粒(1~5 μm), 进而将断裂延伸率从 1%提高至 3%, 遂提出 bi-modal 概念及其增韧方案。2001 年, Lavernia 团队^[85]运用液氮球磨和热挤压技术制备了超细晶和粗晶混合的 5083 铝合金(屈服强度高于 400MPa, 断裂延伸率为 9%), 并从断裂机理角度阐明了粗晶晶粒对微观裂纹扩展的迟滞作用。2002 年, Wang 等^[86]运用退火处理, 在液氮轧制的超细晶铜基体里引入了 25% (体积分数)微米粗晶晶粒, 其屈服强度高于 300 MPa, 断裂延伸率和粗晶铜相当。2008 年, Zhao 等^[87]运用 Ceracon 技术制备了高纯(>99.7%)、致密(>99.6%)的 bi-modal 和 multi-modal 镍(图 9^[87]), 其屈服强度-断裂延伸率组合优于文献值。

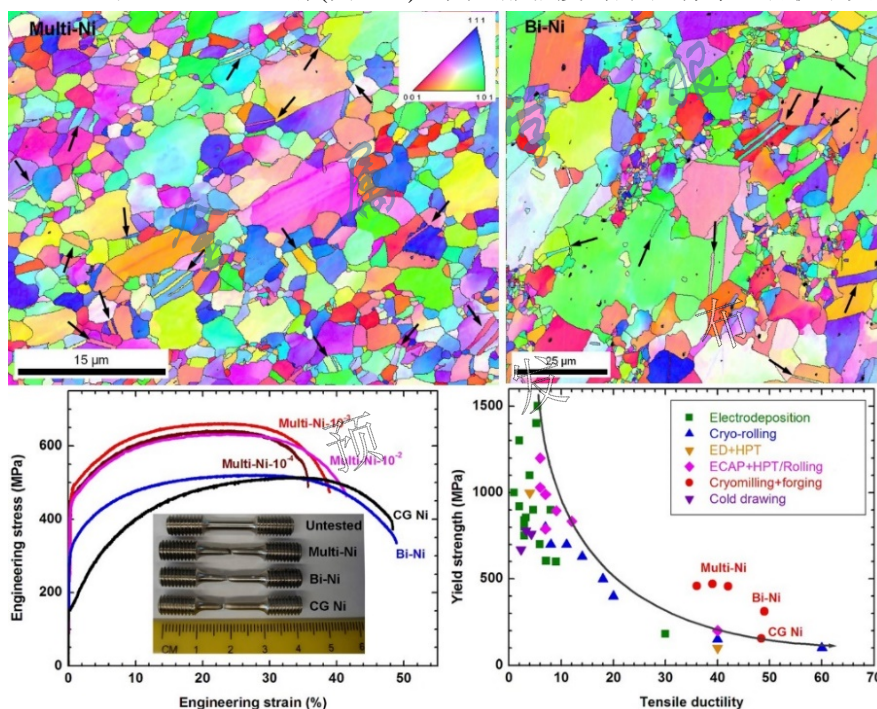


图9 高纯、致密 bi-modal 和 multi-modal 镍的微观结构和拉伸曲线以及屈服强度-断裂延伸率对比^[87]

Fig.9 Microstructures and tensile curves of high-purity and dense bi/multi-modal nickel and review of yield strength-tensile ductility of nickel^[87] (ED—electro-deposition, HPT—high pressure torsion)

2.2.4 增韧方案(四): TWIP/TRIP 增韧

孪生诱发塑性(twinning-induced plasticity, TWIP)和相变诱发塑性(transformation-induced plasticity, TRIP)在高锰钢和不锈钢中有 40 余年的研究历史^[88]。在拉伸过程中, 单纯的位错滑移使应变硬化率单调下降, 与之不同, 孪生和相变可动态地引入孪晶界和相界, 从而使应变硬化率先升高后下降, 增加了材料的应变硬化能力和断裂延伸率。同理, 孪生和相变也会增加纳米金属的应变硬化率和拉伸塑性, 如超细晶 Fe-Mn 合金^[89]、纳米密排六方结构 Co^[90]、Cu-Zn 合金^[91]等。图 10^[89]为超细晶高锰钢的拉伸曲线, 同粗晶相比, 屈服强度提高 10 余倍, 而断裂延伸率没有降低。X-射线衍射分析表明超细晶奥氏体相在拉伸过程中产生了马氏体相变, 提高了应变硬化率^[89]。

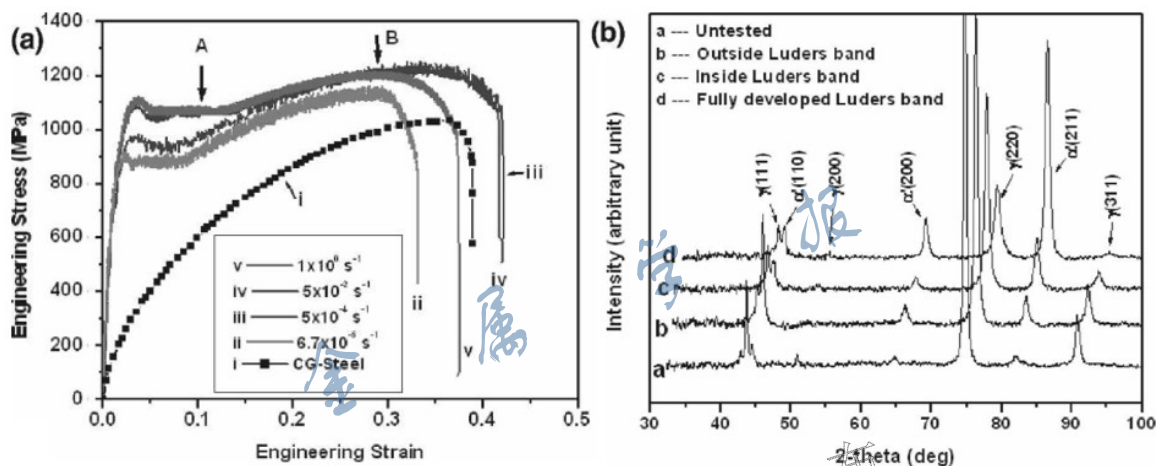


图 10 超细晶高锰钢的拉伸曲线和 X-射线衍射谱^[89]

Fig.10 Tensile curves (a) and X-ray diffraction spectra (b) of ultrafine grained Fe-Mn alloy^[89]

2.2.5 增韧方案(五): 降低位错密度增韧

对于剧烈塑性变形制备的超细晶金属, 其晶粒内部的位错积累达到饱和, 难以在后续的拉伸过程中进一步积累位错。因此, 通过退火降低位错密度成为超细晶金属行之有效的增韧方法; 这是因为退火恢复了位错重新积累的能力。这一方案在超细晶 Al^[92]、Cu^[93]、Ti^[94]等合金中被广泛证实。

2.2.6 增韧方案(六): 纳米梯度结构和异构增韧

2011 年, Lu 团队^[95]利用滚压技术在铜棒表面引入了纳米梯度结构(图 11^[95]), 从样品表面到芯部 700 μm 的距离内, 晶粒尺寸从 20 nm 增大到微米量级。拉伸实验表明该纳米梯度层同芯部粗晶同步变形至断裂, 而不产生剥落现象; 证明了纳米梯度结构的增韧效果。

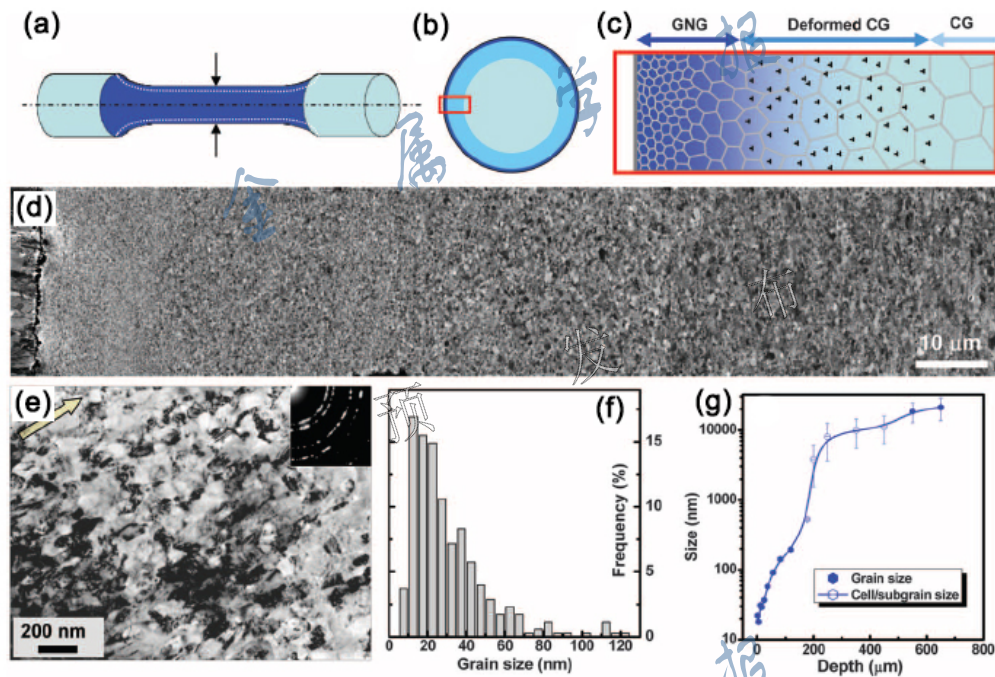


图 11 滚压技术制备纳米梯度结构铜^[95]

Fig.11 Gradient nano-grained (GNG) structured copper prepared by surface mechanical grinding treatment^[95]

2014 年, Wu 等^[96]运用翔实的力学实验揭示出纳米梯度金属的优异强韧性组合(图 12a^[96])源于其额外的加工硬化能力(图 12b~d^[96])。纳米层和粗晶层在变形过程中因相互不匹配而产生了复杂的三向应力、应变(图 12e 和 f^[96])，进而造成额外的位错积累和加工硬化。2015 年, Wu 等^[97]制备出了高强韧层状钛; 2017 年, 研究者将纳米梯度材料^[97]、异质层状材料^[98]、双峰晶粒尺寸分布材料^[83]和核壳结构材料^[99]四大类材料归纳为“异构”材料(Heterogeneous materials)^[100]，并于 2019 年提出异变硬化(hetero-deformation induced (HDI) hardening)的概念及其位错塞积模型^[101,102]。

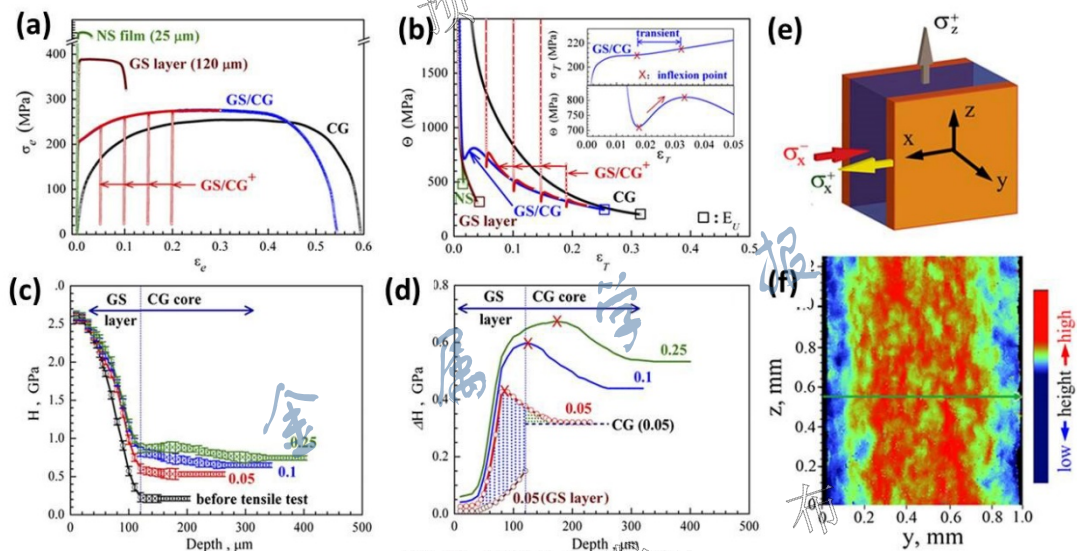


图 12 纳米梯度不锈钢的拉伸曲线、应变硬化曲线及复杂应力状态^[96]

Fig.12 Tensile engineering stress-strain (σ_e - ϵ_e) curves (a), strain hardening curves (b-d), and complex stress states (e, f) of nano-gradient stainless steel^[96] (GS—gradient-structured, NS—nanostructured; θ —strain hardening rate, ϵ_T —true strain, H —microhardness, ΔH — H increment)

2.2.7 增韧方案(七): 改变变形条件增韧

金属结构材料的拉伸性能除了与其微观结构密切相关, 还与变形温度、应变速率、拉伸样品尺寸、加载应力状态相关。

fcc 结构金属不存在韧脆转变温度, 因此, 降低温度可以增大位错滑移阻力和位错积累。实验结果表

明, 超细晶 Cu^[103,104]、Al^[105]、Ti^[106,107]在液氮温度下的应变硬化率和断裂延伸率明显大于在室温下的数值。提高应变速率可提高应力水平, 使多个位错源同时开动, 并增大位错的运动速率, 抑制单晶体中易滑移阶段的产生与发展。因此, 提高应变速率增加了位错密度和滑移系数目, 减小了位错运动平均自由行程长度, 增加了点缺陷浓度。实验结果表明, 纳米 NiFe 的塑性在冲击载荷作用下远大于准静态加载^[108]。

Zhao 等^[109,110]发现, 超细晶 Cu 的拉伸曲线与拉伸样品的几何尺寸密切相关(图 13^[109]), 短而厚的拉伸样品会放大断裂延伸率。有限元模拟表明, 薄拉伸样品发生双剪切带断裂, 随着拉伸样品厚度增加, 双剪切带逐渐弥散, 倾向于正面断裂^[109,110]。因此, 拉伸样品的尺寸要符合国际标准。

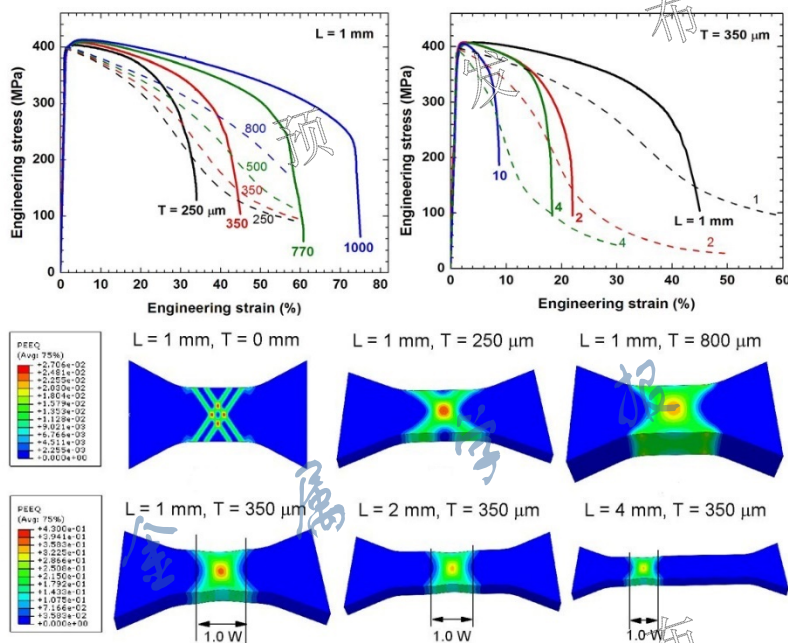


图 13 超细晶 Cu 拉伸样品厚度(T)和长度(L)对拉伸曲线和变形机理的影响^[109]

Fig.13 Effects of thickness (T) and length (L) of ultrafine grained Cu tensile samples on tensile curves and deformation mechanisms^[109]

最近, 对超细晶 Al 和 Ti 颈缩过程的图像数字关联技术(digital image correlation, DIC)研究^[111,112]表明, 超细晶 Al 和 Ti 在颈缩过程中仍有明显的应变硬化能力和塑性变形能力。有限元模拟则表明超细晶 Al 和 Ti 在颈缩过程中处于三向复杂应力状态, 阻碍了位错滑移, 增加了位错积累和应变硬化率。

3 小结与展望

纳米金属结构材料因其高强度而具有工业应用前景, 但其低的断裂延伸率限制了工业应用。纳米金属低的拉伸塑性是由其低的应变硬化率导致, 可通过纳米析出、孪晶界、多尺度晶粒分布、孪生、相变、降低位错密度、纳米梯度结构、异构等组织调控得以改善。这些强韧化策略当中, 多尺度晶粒分布、降低位错密度、纳米梯度结构、异构等具有普适性, 适用于所有金属; 而纳米析出、孪晶界、孪生、相变等具有特殊性, 仅适用于失效强化合金和低层错能金属和合金。因此, 本综述归纳的强韧化方案应该根据材料的物理特性和实际工艺有针对性地选择, 例如低层错能的金属可以适当提高孪晶界的引入, 中高层错能也能够通过增加应变速率或者降低变形温度来引入孪生, 但是对于具有低温脆性的材料, 低温无法发挥作用; 溶质原子在基体中溶解度较高时, 很难实现纳米析出强韧化, 此时应以其他强韧化策略为主。纳米金属结构材料的拉伸性能除了与其微观结构密切相关, 还与变形温度、应变速率、拉伸样品尺寸、加载应力状态相关。

尽管上述金属的强韧化方案可以或多或少改善纳米/超细晶金属结构材料低的断裂延伸率, 但其低的热稳定性和高的制备成本目前仍然限制着大规模工业应用。因此, 近年来很多研究试图提高纳米金属的热稳定性和发展先进制备技术以降低制备成本。对于前者, 研究表明通过引入小角度晶界和孪晶界以及层片状晶粒来降低储存能、纳米晶界析出或反应来钉扎晶界迁移可以有效提高热稳定性, 此外, 最近的研究表明纳米高熵合金因为迟滞扩散效应而具有极高的热稳定性, 这为纳米高熵合金在高温环境的应用提供了可能。

SPD 方法已经被证明是一种有效的制备超细晶乃至纳米晶结构材料的方法, 已广泛应用于各种金属材料

料的制备。但目前多数 SPD 方法可加工的工件尺寸往往很小, 并且需要大功率的设备及昂贵的模具, 以致于难以广泛应用于工业生产中, 如 ECAP 和 HPT 工艺。对于纳米金属工业化的迫切需求, 各种制备方法的工艺参数和材料参数对最终材料组织和性能的影响仍需系统化研究。此外, 开发大块材料的 SPD 变形模具和工艺以获得更高应变量、提高细化晶粒的效率也是促进 SPD 工业化的途径之一。最后, 除了现有的 SPD 方法, 开发新的先进纳米金属制备技术以降低其制备成本也是解决目前纳米金属制备瓶颈难题的方法之一, 如 ARB 技术和旋锻技术等。

纳米材料的塑性变形理论还有待进一步研究。首先, 到目前为止, 科学界的研究使用了大量的纯金属和商用合金。而这些合金往往是为粗晶材料设计和优化的, 可能还不是实现纳米结构材料的最佳性能的分配比。因此, 目前最重要的方向是从底层出发, 设计纳米结构材料, 从微观组织的角度激活金属材料高强度和高延性的机制, 以获得最佳的力学、磁学以及电学等诸多性能。其次, 针对小尺寸纳米结构金属需要规范新的力学行为测试方法, 譬如小/微型狗骨拉伸测试标准, 以适用于整个材料科学界和新兴行业。再者, 需要开发新的方法来提高纳米结构材料的强度和延性, 需要更基础的研究来更好地理解延性-微观结构的本构关系。

参考文献

- [1] Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications [J]. *Science*, 2014, 345: 1153
- [2] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 1989, 33: 223
- [3] Suryanarayana C, Koch C C. Nanocrystalline materials—current research and future directions [J]. *Hyperfine Interact.*, 2000, 130: 5
- [4] Valiev R Z, Langdon T G. Principles of equal-channel angular pressing as a processing tool for grain refinement [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2006, 51: 881
- [5] Lin Y J, Wen H M, Li Y, et al. Erratum to: stress-induced grain growth in an ultra-fine grained Al alloy [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2014, 45B: 1948
- [6] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2000, 45: 103
- [7] Zhilyaev A P, Langdon T G. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2008, 53: 893
- [8] Saito Y, Utsunomiya H, Tsuji N, et al. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process [J]. *Acta Mater.*, 1999, 47: 579
- [9] Li Y S, Tao N R, Lu K. Microstructural evolution and nanostructure formation in copper during dynamic plastic deformation at cryogenic temperatures [J]. *Acta Mater.*, 2008, 56: 230
- [10] Lu K, Lu J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials—presentation of the concept behind a new approach [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 1999, 15: 193
- [11] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Acta Mater.*, 2002, 50: 4603
- [12] Liu X C, Zhang H W, Lu K. Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel [J]. *Science*, 2013, 342: 337
- [13] Mao Q Z, Liu Y F, Zhao Y H. A review on mechanical properties and microstructure of ultrafine grained metals and alloys processed by rotary swaging [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 896: 163122
- [14] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2006, 51: 427
- [15] Koch C C. Optimization of strength and ductility in nanocrystalline and ultrafine grained metals [J]. *Scr. Mater.*, 2003, 49: 657
- [16] Ma E. Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-grained metals [J]. *Scr. Mater.*, 2003, 49: 663
- [17] Koch C C, Youssef K M, Scattergood R O, et al. Breakthroughs in optimization of mechanical properties of nanostructured metals and alloys [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2005, 7: 787
- [18] Ma E. Eight routes to improve the tensile ductility of bulk nanostructured metals and alloys [J]. *JOM*, 2006, 58(4): 49
- [19] Koch C C. Structural nanocrystalline materials: an overview [J]. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42: 1403

- [20] Zhao Y H, Zhu Y T, Lavernia E J. Strategies for improving tensile ductility of bulk nanostructured materials [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2010, 12: 769
- [21] Ovid'ko I A, Valiev R Z, Zhu Y T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials [J]. *Prog. Mater. Sci.*, 2018, 94: 462
- [22] Darling K A, VanLeeuwen B K, Koch C C, et al. Thermal stability of nanocrystalline Fe-Zr alloys [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2010, 527A: 3572
- [23] Atwater M A, Scattergood R O, Koch C C. The stabilization of nanocrystalline copper by zirconium [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2013, 559A: 250
- [24] Fu H L, Zhou X, Xue H T, et al. Breaking the purity-stability dilemma in pure Cu with grain boundary relaxation [J]. *Mater. Today*, 2022, 55: 66
- [25] Chauhan M, Mohamed F A. Investigation of low temperature thermal stability in bulk nanocrystalline Ni [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, 427A: 7
- [26] Tao J M, Zhu X K, Scattergood R O, et al. The thermal stability of high-energy ball-milled nanostructured Cu [J]. *Mater. Des.*, 2013, 50: 22
- [27] Liang N N, Liu J Z, Lin S C, et al. A multiscale architected CuCrZr alloy with high strength, electrical conductivity and thermal stability [J]. *J. Alloys Compd.*, 2018, 735: 1389
- [28] Liang N N, Zhao Y H, Li Y, et al. Influence of microstructure on thermal stability of ultrafine-grained Cu processed by equal channel angular pressing [J]. *J. Mater. Sci.*, 2018, 53: 13173
- [29] Tang L L, Zhao Y H, Islamgaliev R K, et al. Microstructure and thermal stability of nanocrystalline Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by high pressure torsion [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 721: 577
- [30] Zhang Y S, Zhang W, Wang X, et al. Microstructure and mechanical property evolutions of bulk core-shell structured Ti-N alloys during annealing [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 710: 418
- [31] Liang N N, Xu R R, Wu G Z, et al. High thermal stability of nanocrystalline FeNi₂CoMo_{0.2}V_{0.5} high-entropy alloy by twin boundary and sluggish diffusion [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2022, 848A: 143399
- [32] Liu X R, Wei D J, Zhuang L M, et al. Fabrication of high-strength graphene nanosheets/Cu composites by accumulative roll bonding [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2015, 642A: 1
- [33] Liu X R, Zhuang L M, Zhao Y H. Microstructure and mechanical properties of ultrafine-grained copper by accumulative roll bonding and subsequent annealing [J]. *Materials*, 2020, 13: 5171
- [34] Xu R R, Liang N N, Zhuang L M, et al. Microstructure and mechanical behaviors of Al/Cu laminated composites fabricated by accumulative roll bonding and intermediate annealing [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2022, 832A: 142510
- [35] Wan Y C, Tang B, Gao Y H, et al. Bulk nanocrystalline high-strength magnesium alloys prepared via rotary swaging [J]. *Acta Mater.*, 2020, 200: 274
- [36] Mao Q Z, Zhang Y S, Liu J Z, et al. Breaking material property trade-offs via macrodesign of microstructure [J]. *Nano Lett.*, 2021, 21: 3191
- [37] Mao Q Z, Zhang Y S, Guo Y Z, et al. Enhanced electrical conductivity and mechanical properties in thermally stable fine-grained copper wire [J]. *Commun. Mater.*, 2021, 2: 46
- [38] Mao Q Z, Chen X, Li J S, et al. Nano-gradient materials prepared by rotary swaging [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 2223
- [39] Yang Y, Chen X, Nie J F, et al. Achieving ultra-strong Magnesium-lithium alloys by low-strain rotary swaging [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2021, 9: 255
- [40] Mao Q Z, Wang L, Nie J F, et al. Enhancing strength and electrical conductivity of Cu-Cr composite wire by two-stage rotary swaging and aging treatments [J]. *Composites*, 2022, 231B: 109567
- [41] Chen Y Y, Nie J F, Wang F, et al. Revealing hetero-deformation induced (HDI) stress strengthening effect in laminated Al-(TiB₂+TiC)_p/6063 composites prepared by accumulative roll bonding [J]. *J. Alloys Compd.*, 2020, 815: 152285
- [42] Nie J F, Liu M X, Wang F, et al. Fabrication of Al/Mg/Al composites via accumulative roll bonding and their mechanical properties [J]. *Materials*, 2016, 9: 951
- [43] Yang Y, Nie J F, Mao Q Z, et al. Improving the combination of electrical conductivity and tensile strength of Al 1070 by rotary swaging deformation [J]. *Results Phys.*, 2019, 13: 102236

- [44] Lu F H, Nie J F, Ma X, et al. Simultaneously improving the tensile strength and ductility of the AlN_p/Al composites by the particle's hierarchical structure with bimodal distribution and nano-network [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2020, 770A: 138519
- [45] Chen X, Liu C M, Wan Y C, et al. Grain refinement mechanisms in gradient nanostructured AZ31B Mg alloy prepared *via* rotary swaging [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2021, 52A: 4053
- [46] Nie J F, Lu F H, Huang Z W, et al. Improving the high-temperature ductility of Al composites by tailoring the nanoparticle network [J]. *Materialia*, 2020, 9: 100523
- [47] Sanders P G, Youngdahl C J, Weertman J R. The strength of nanocrystalline metals with and without flaws [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 1997, 234-236A: 77
- [48] Zhao Y H, Topping T, Li Y, et al. Strength and ductility of Bi-modal Cu [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2011, 13: 865
- [49] Hart E W. Theory of the tensile test [J]. *Acta Metall.*, 1967, 15: 351
- [50] Budrov Z, Van Swygenhoven H, Derlet P M, et al. Plastic deformation with reversible peak broadening in nanocrystalline nickel [J]. *Science*, 2004, 304: 273
- [51] Yamakov V, Wolf D, Phillpot S R, et al. Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular-dynamics simulation [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 43
- [52] Van Swygenhoven H, Derlet P M, Frøseth A G. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals [J]. *Nat. Mater.*, 2004, 3: 399
- [53] Wei Q, Cheng S, Ramesh K T, et al. Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, 381A: 71
- [54] Kelly A, Nicholson R B. *Strengthening Methods in Crystals* [M]. Amsterdam: Elsevier, 1971
- [55] Luan B F, Wu G H, Hansen N, et al. High strength $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{6061 Al}$ composites: effect of particles, subgrains and precipitates [J]. *Mater. Sci. Technol.*, 2007, 23: 233
- [56] Zhao Y H, Liao X Z, Cheng S, et al. Simultaneously increasing the ductility and strength of nanostructured alloys [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 2280
- [57] Shanmugasundaram T, Murty B S, Sarma V S. Development of ultrafine grained high strength Al-Cu alloy by cryorolling [J]. *Scr. Mater.*, 2006, 54: 2013
- [58] Cheng S, Zhao Y H, Zhu Y T, et al. Optimizing the strength and ductility of fine structured 2024 Al alloy by nano-precipitation [J]. *Acta Mater.*, 2007, 55: 5822
- [59] Takata N, Ohtake Y, Kita K, et al. Increasing the ductility of ultrafine-grained copper alloy by introducing fine precipitates [J]. *Scr. Mater.*, 2009, 60: 590
- [60] Hu C M, Lai C M, Du X H, et al. Enhanced tensile plasticity in ultrafine-grained metallic composite fabricated by friction stir process [J]. *Scr. Mater.*, 2008, 59: 1163
- [61] Kuwabara T, Kurishita H, Hasegawa M. Development of an ultra-fine grained V-1.7 mass% Y alloy dispersed with yttrium compounds having superior ductility and high strength [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2006, 417A: 16
- [62] Kim W J, Sa Y K. Micro-extrusion of ECAP processed magnesium alloy for production of high strength magnesium micro-gears [J]. *Scr. Mater.*, 2006, 54: 1391
- [63] Hassan S F, Gupta M. Enhancing physical and mechanical properties of Mg using nanosized Al_2O_3 particulates as reinforcement [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2005, 36A: 2253
- [64] Song R, Ponge D, Raabe D. Improvement of the work hardening rate of ultrafine grained steels through second phase particles [J]. *Scr. Mater.*, 2005, 52: 1075
- [65] Liu G, Zhang G J, Jiang F, et al. Nanostructured high-strength molybdenum alloys with unprecedented tensile ductility [J]. *Nat. Mater.*, 2013, 12: 344
- [66] Zhao Y H. In situ thermomechanical processing to avoid grain boundary precipitation and strength-ductility loss of age hardening alloys [J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 2021, 31: 1205
- [67] Yang T, Zhao Y L, Tong Y, et al. Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys [J]. *Science*, 2018, 362: 933
- [68] Lei Z F, Liu X J, Wu Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. *Nature*, 2018, 563: 546

- [69] Jin Z H, Gumbsch P, Albe K, et al. Interactions between non-screw lattice dislocations and coherent twin boundaries in face-centered cubic metals [J]. *Acta Mater.*, 2008, 56: 1126
- [70] You Z S, Li X Y, Gui L J, et al. Plastic anisotropy and associated deformation mechanisms in nanotwinned metals [J]. *Acta Mater.*, 2013, 61: 217
- [71] Cheng S, Zhao Y H, Wang Y M, et al. Structure modulation driven by cyclic deformation in nanocrystalline NiFe [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 255501
- [72] Gu L, Liang N N, Chen Y Y, et al. Achieving maximum strength-ductility combination in fine-grained Cu-Zn alloy via detwinning and twinning deformation mechanisms [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 906: 164401
- [73] Shi S J, Dai L J, Zhao Y H. Ternary relation among stacking fault energy, grain size and twin nucleation size in nanocrystalline and ultrafine grained CuAl alloys [J]. *J. Alloys Compd.*, 2022, 896: 162953
- [74] Jiang W, Gao X Z, Cao Y, et al. Charpy impact behavior and deformation mechanisms of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy at ambient and cryogenic temperatures [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2022, 837A: 142735
- [75] Gao X Z, Dai L J, Zhao Y H. Twin boundary-dislocation interactions in nanocrystalline Cu-30% Zn alloys prepared by high pressure torsion [J]. *J. Mater. Res. Technol.*, 2020, 9: 11958
- [76] Li Y S, Dai L J, Cao Y, et al. Grain size effect on deformation twin thickness in a nanocrystalline metal with low stacking-fault energy [J]. *J. Mater. Res.*, 2019, 34: 2398
- [77] Gao X Z, Lu Y P, Liu J Z, et al. Extraordinary ductility and strain hardening of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ TWIP high-entropy alloy by cooperative planar slipping and twinning [J]. *Materialia*, 2019, 8: 100485
- [78] Jiang W, Gao X Z, Guo Y Z, et al. Dynamic impact behavior and deformation mechanisms of $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ high-entropy alloy [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2021, 824A: 141858
- [79] Lu L, Shen Y F, Chen X H, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. *Science*, 2004, 304: 422
- [80] Andrews P V, West M B, Robeson C R. The effect of grain boundaries on the electrical resistivity of polycrystalline copper and aluminium [J]. *Philos. Mag.*, 1969, 19: 887
- [81] Callister W D Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction* [M]. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007: 674
- [82] Zhao Y H, Bingert J F, Liao X Z, et al. Simultaneously increasing the ductility and strength of ultra-fine-grained pure copper [J]. *Adv. Mater.*, 2006, 18: 2949
- [83] Whang S H. *Nanostructured Metals and Alloys* [M]. Oxford: Woodhead Publishing, 2011: 375
- [84] Legros M, Elliott B R, Rittner M N, et al. Microsample tensile testing of nanocrystalline metals [J]. *Philos. Mag.*, 2000, 80A: 1017
- [85] Tellkamp V L, Lavernia E J, Melmed A. Mechanical behavior and microstructure of a thermally stable bulk nanostructured Al alloy [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2001, 32A: 2335
- [86] Wang Y M, Chen M W, Zhou F H, et al. High tensile ductility in a nanostructured metal [J]. *Nature*, 2002, 419: 912
- [87] Zhao Y H, Topping T, Bingert J F, et al. High tensile ductility and strength in bulk nanostructured nickel [J]. *Adv. Mater.*, 2008, 20: 3028
- [88] Bouaziz O, Allain S, Scott C P, et al. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: a review of the microstructure properties relationships [J]. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 2011, 15: 141
- [89] Cheng S, Choo H, Zhao Y H, et al. High ductility of ultrafine-grained steel via phase transformation [J]. *J. Mater. Res.*, 2008, 23: 1578
- [90] Wang Y M, Ott R T, Hamza A V, et al. Achieving large uniform tensile ductility in nanocrystalline metals [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 215502
- [91] Zhao Y H, Zhu Y T, Liao X Z, et al. Tailoring stacking fault energy for high ductility and high strength in ultrafine grained Cu and its alloy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 89: 121906
- [92] Zhao Y H, Bingert J F, Topping T D, et al. Mechanical behavior, deformation mechanism and microstructure evolutions of ultrafine-grained Al during recovery via annealing [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2020, 772A: 138706
- [93] Zhao Y H, Bingert J F, Zhu Y T, et al. Tougher ultrafine grain Cu via high-angle grain boundaries and low dislocation density [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92: 081903

- [94] Meng A, Chen X, Nie J F, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of commercial pure titanium subjected to rotary swaging [J]. *J. Alloys Compd.*, 2021, 859: 158222
- [95] Fang T H, Li W L, Tao N R, et al. Revealing extraordinary intrinsic tensile plasticity in gradient nano-grained copper [J]. *Science*, 2011, 331: 1587
- [96] Wu X L, Jiang P, Chen L, et al. Extraordinary strain hardening by gradient structure [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2014, 111: 7197
- [97] Wu X L, Yang M X, Yuan F P, et al. Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2015, 112: 14501
- [98] Ma X L, Huang C X, Moering J, et al. Mechanical properties of copper/bronze laminates: role of interfaces [J]. *Acta Mater.*, 2016, 116: 43
- [99] Zhang Y S, Zhao Y H, Zhang W, et al. Core-shell structured titanium-nitrogen alloys with high strength, high thermal stability and good plasticity [J]. *Sci. Rep.*, 2017, 7: 40039
- [100] Wu X L, Zhu Y T. Heterogeneous materials: a new class of materials with unprecedented mechanical properties [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2017, 5: 527
- [101] Yang M X, Pan Y, Yuan F P, et al. Back stress strengthening and strain hardening in gradient structure [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2016, 4: 145
- [102] Zhu Y T, Wu X L. Perspective on hetero-deformation induced (HDI) hardening and back stress [J]. *Mater. Res. Lett.*, 2019, 7: 393
- [103] Wang Y M, Ma E, Valiev R Z, et al. Tough nanostructured metals at cryogenic temperatures [J]. *Adv. Mater.*, 2004, 16: 328
- [104] Wang Y M, Ma E. Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal [J]. *Acta Mater.*, 2004, 52: 1699
- [105] Yu C Y, Kao P W, Chang C P. Transition of tensile deformation behaviors in ultrafine-grained aluminum [J]. *Acta Mater.*, 2005, 53: 4019
- [106] Jia D, Wang Y M, Ramesh K T, et al. Deformation behavior and plastic instabilities of ultrafine-grained titanium [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 611
- [107] Stolyarov V V, Valiev R Z, Zhu Y T. Enhanced low-temperature impact toughness of nanostructured Ti [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88: 041905
- [108] Cheng S, Zhao Y H, Guo Y Z, et al. High plasticity and substantial deformation in nanocrystalline NiFe alloys under dynamic loading [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21: 5001
- [109] Zhao Y H, Guo Y Z, Wei Q, et al. Influence of specimen dimensions on the tensile behavior of ultrafine-grained Cu [J]. *Scr. Mater.*, 2008, 59: 627
- [110] Zhao Y H, Guo Y Z, Wei Q, et al. Influence of specimen dimensions and strain measurement methods on tensile stress-strain curves [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2009, 525A: 68
- [111] Zhao Y H, Gu Y L, Guo Y Z. Plasticity and deformation mechanisms of ultrafine-grained Ti in necking region revealed by digital image correlation technique [J]. *Nanomaterials*, 2021, 11: 574
- [112] Zhao Y H, Gu Y L. Deformation mechanisms and plasticity of ultrafine-grained Al under complex stress state revealed by digital image correlation technique [J]. *Nanotechnol. Rev.*, 2021, 10: 73