DOI: 10.12442/j.issn.1002-185X.20230127

异质梯度纳米结构金属的研究现状

赵燕春[1,2]，吕 志[1]，马虎文[1]，史亚鹏[1]，毛 丰[1]，寇生中[1,2]，段望春[3]，冯 力[1,2]

（1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，甘肃 兰州 730050）

（2. 兰州理工大学 温州泵阀工程研究院，浙江 温州 325105）

（3. 甘肃省机械工程研究院 增材制造与新材料事业部，甘肃 兰州 730000）

摘 要：强度-塑性倒置普遍存在于传统均匀或随机微观结构的金属材料，而梯度纳米结构材料由于其晶粒尺寸呈梯度变化，变形过程中不同特征尺寸的结构相互协调，使其具有优异的综合力学性能。近年来，由不同性质的非均质区域构成异质结构的设计理论、制备方法和变形机理逐步完善。本文总结了梯度结构、双峰结构、谐波结构、异质层状结构、分散纳米域和层状纳米孪晶结构等异质结构金属材料的分类及制备方法。结合梯度纳米结构金属在应力加载过程中非均匀塑性变形行为，总结其强塑性机制，包括梯度塑性、几何必须位错、机械驱动的晶粒粗化、表面残余应力和表面扰动和剪切带行为等，并讨论其未来发展所面临的挑战。

关键词：异质结构材料；梯度纳米结构；力学性能；制备方法

中图法分类号：TG135 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-185X(2024)04-1195-12

探索兼具高强度和塑韧性的高性能结构材料一直是金属材料领域的追求目标，但是由于其内部组织结构和变形机制的制约，材料强度提高的同时往往伴随着塑韧性的下降[1]。传统材料常用强化方式包括形变强化、沉淀析出、细晶强化、固溶强化、位错及亚晶强化等一种或多种强化方式的复合，其中晶粒细化能够提高强度的同时改善塑韧性，是目前最理想的强韧化方式。由于强度与晶粒尺寸之间存在 Hall-Petch 关系，随着晶粒尺寸的减小，晶界密度的增加阻碍了位错的滑移。通过结构纳米化可以使材料的强度提升至粗晶（coarse-grained, CG）材料的几倍甚至几十倍[2]。由于 Frank-Read 位错源难以在纳米尺度开动形成位错晶内塞积，亚微米尺度下屈服强度与有效晶粒尺寸的关系开始偏离 Hall-Petch 关系，而且这一趋势随着晶粒尺寸的减小而更加突出，随着晶粒尺寸减小到 20~30 nm 以下时，会出现反 Hall-Petch 现象，即随着晶粒的减小屈服强度会降低，这种软化是由于晶界的滑移和迁移导致的。纳米晶体的强度和硬度则主要取决于材料的界面缺陷结构、界面过剩能和过剩体积[2-3]。

异质梯度纳米结构材料作为新型多晶微结构材料，其结构单元尺寸（晶粒尺寸或层片厚度等）在空间上呈梯度变化，可避免由于尺寸突变而引起的性能突变，并且可以通过不同特征尺寸的结构相互协调，使材料的服役性能得到显著的优化和提升，为解决金属材料的强度-塑性倒置现象提供了新的方向和广阔应用前景[4-5]。研究表明，纳米材料的异质结构调控可以实现强度和塑性的优化[6-7]。Du 等[8]通过表面塑性变形，在 Cr-Co-Ni 中熵合金中引入梯度纳米层状结构，经过处理的孪晶诱发塑性钢拉伸强度可达 2.2 GPa，室温下的均匀伸长率为 13%。Fang 等[9]通过机械磨损处理（surface mechanical grinding treatment, SMGT）在纯铜表面制备出梯度纳米晶（gradient nano-grained, GNG）结构，使得材料在保持良好塑性的情况下，其强度同时提高了 2 倍。

本文介绍了现有异质结构材料，包括梯度结构材料、双峰结构材料、谐波结构材料、异质层状结构材料、分散纳米域材料和层状纳米孪晶结构材料，总结了异质结构材料的制备方法，结合当前的研究，讨论异质结构的强度-塑性关系和变形机制，分析其未来发展所面临的挑战。

1 异质结构材料的分类

目前，异质结构材料主要有梯度结构材料、双峰结构、谐波结构、异质层状结构和分散纳米域结构等。

收稿日期：2023-04-21

基金项目：甘肃省重点研发计划（22YF7GA155）；浙江省自然科学基金（LY23E010002）；国家自然科学基金（52061027）；甘肃省技术创新引导计划（22CX8GA109）

作者简介：赵燕春，女，1984 年生，博士，教授，兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室，甘肃 兰州 730050，E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn

梯度结构根据微观结构和化学成分在空间上呈梯度变化可分为结构梯度和化学梯度[5,10]。结构梯度有 4 种基本类型：以等轴晶粒为结构单元的梯度纳米晶结构、以孪晶为结构单元的梯度纳米孪晶结构、以二维层片状晶粒为结构单元的梯度纳米层片结构和以一维柱状晶粒为结构单元的梯度纳米柱状结构[11]；化学梯度有相梯度、固溶度梯度、化合物梯度、混合梯度，如图 1 所示[4,6]。

按照梯度结构变化的程度及快慢，即梯度率可分为类线性、下凹型和上凸型[12]。对于成分相同、晶粒尺寸范围一致的梯度结构材料，不同的梯度率产生不同的粗晶分布，导致它们的力学性能和变形机制的显著差异。当均质材料处于拉伸状态时，不同晶粒中的塑性变形几乎同时发生，但相邻晶粒无法协调变形，会产生晶间应力和应变局部化，在晶界处产生空洞或裂纹[13]。而异质结构材料是通过纳米晶或者超细晶的微观分布，将小尺寸晶粒附着或在大尺寸晶粒基体中析出，呈现出细晶区和粗晶区融合[14-15]。而结构异质性会产生应变梯度，从而增加了应变硬化，在高流动应力下实现了均匀的拉伸延展性，使其同时具有良好的强度和塑性。如图 2 所示，与传统材料相比，梯度纳米结构材料不仅强度高，塑性也大大提高[13]。随着应变的增加，异质结构材料的变形分为 3 个阶段，如图 3 所示[16]。在第 1 阶段中，与均质材料类似，软相和硬相均发生弹性变形。而在第 2 阶段中，软相首先开始由位错滑移产生塑性应变，而硬相仍在弹性变形阶段，即产生变形的不协调。为保持软相和硬性界面处的应变连续性，靠近界面的软相中需要呈现塑性应变梯度，而这种应变梯度需由几何必须位错来调控，因此使软相硬化，材料的强度提高。在第 3 阶段，软、硬相均发生塑性变形，但软相中的应变要比硬相高得多，产生了应变分配。当邻近区域承受不同的塑性应变时，在软、硬区域的边界附近都存在应变梯度。随着应变分配的增加，这些应变梯度将变大，导致背应力加工硬化。背应力加工硬化有助于在拉伸试验中防止颈缩，从而提高塑性。

双峰结构是指在纳米晶或超细晶基体中析出少量粗晶[14]。为了改善块体金属纳米晶材料的塑性，Wang

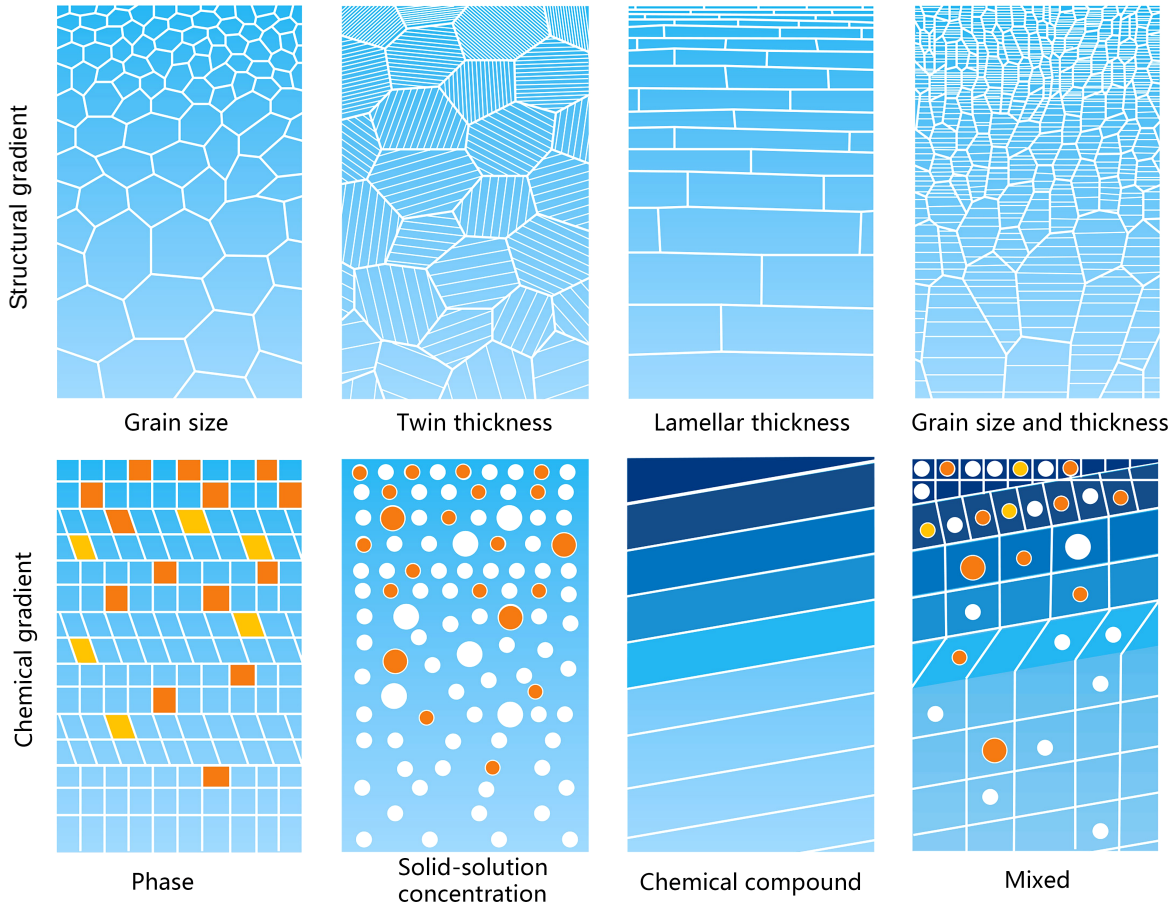

图 1　梯度结构材料的类型

Fig.1　Types of gradient structural materials[6]

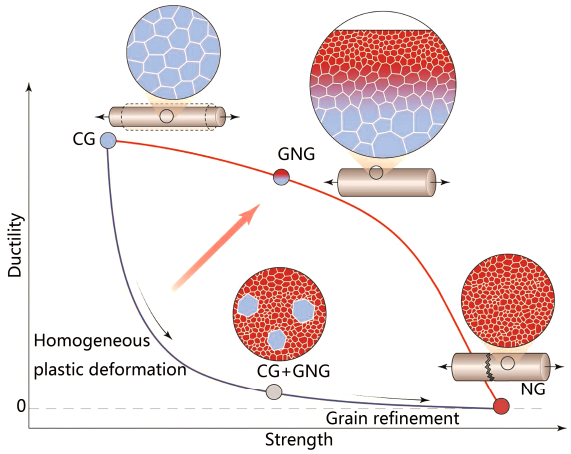

图 2　梯度晶粒和随机分布晶粒的强度与塑性的协同曲线

Fig.2　Synergistic curves of strength and plasticity of gradient grains and randomly distributed grains[13]

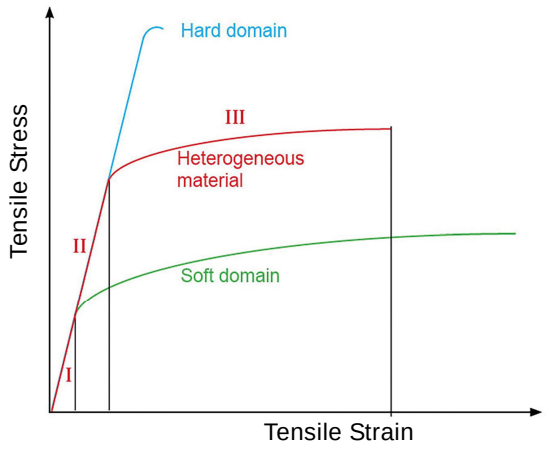

图 3　异质结构材料的 3 个变形阶段（红色的应力-应变曲线）

Fig.3　Three deformation stages of heterogeneous structure materials (stress-strain curves in red)[16]

等[17]将 Cu 进行低温轧制抑制动态恢复，后再进行退火和再结晶，使得多数晶粒控制在纳米晶和超细晶（<300 nm）范围内，而一些晶粒异常长大，产生微米晶（1~3 μm）和退火孪晶，即获得 Cu 晶粒尺寸的双峰分布，如图 4a 所示。具有双峰晶粒的试样与粗晶相比，保持了较高的应变硬化速率，这些额外的加工硬化能力归因于为了跨越超细晶-粗晶界面的大应变梯度而产生的几何必须位错。

谐波结构是由软的粗晶粒（核心）组成，这些粗晶在三维上被硬的超细晶区域（外壳）的连接网络所包围。在塑性变形过程中，这些核壳区域相互作用产生协同效应，从而产生优异的力学性能[14]。Sawangrat 等[18]采用机械铣削和放电等离子烧结相结合的方法，制备出了具有“谐波结构”的双峰晶粒的 Cu 试样，如图 4b 所示。与均相 Cu 试样相比，连续的超细晶骨架能够抑制应变局部化，从而提高均匀伸长率，使得谐波结构具有高强度和大延伸率的优异组合。

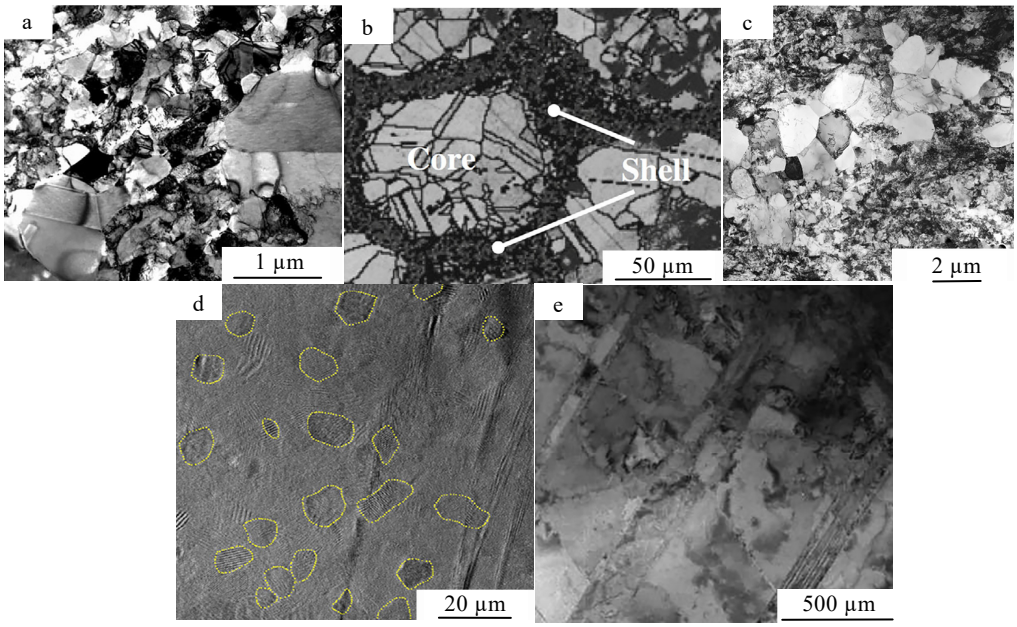

图 4　Cu 双峰结构；谐波结构；异质层状结构 Ti 的 TEM 照片；纳米域 Ni 的 TEM 照片；层状纳米孪晶微结构

Fig.4　Cu bimodal structure (a)[17]; harmonic structure (b)[18]; TEM image of heterogeneous layered Ti (c) [19]; TEM image of nanodomain Ni (d) [21]; layered nanotwin microstructure (e)[20]

异质层状结构的特征是较软的微晶片层嵌在较硬的纳米或者超细晶片层基质中，使其同时具有超细晶的强度和粗晶的延展性。如图 4c 所示，Wu 等[19]通过非对称轧制和部分再结晶在 Ti 中形成了一种异质层状组织，在拉伸加载中，软层首先开始产生塑性，而受到周围硬层的约束，使得软层中的位错堆积在片层界面上从而产生背应力，位错难以在晶粒片层中滑移，显著增强了软层的流动应力，使异质层状结构表现出高的屈服强度，同时背应力产生的硬化和位错硬化提高了材料的延展性。Liu 等[20]采用表面机械研磨处理技术和单轴预加载技术相结合的方法使材料形成层状纳米孪晶结构，如图 4e 所示。在 Cu、Ag 等层错能较低的金属中，在生长过程和变形过程中，都能形成纳米级孪晶片层，孪晶界是一种连贯而稳定的界面，因此能强烈阻碍位错的滑移。在加载-卸载过程中，应力集中区域被激活并移动，导致次生孪晶在原生孪晶区域内成核增殖。

分散纳米域结构即非均质纳米结构，如 Wu 等[21]通过脉冲电镀方法产生直径约为 7 nm 的 Ni 纳米结构域，占总体积的不到 3%但数量众多（因此距离较近），分散在更粗纳米级别的晶粒中，如图 4d 所示。大量的域界形成位错源，使得位错可以快速增殖，同时晶粒中也有足够的空间来存储积累这些位错，材料的加工硬化能力得以保持，从而保持较大的均匀延伸率。因此，通过纳米结构域对位错的运动的强烈阻碍作用，可实现无第二相的自分散强化。分散的纳米域结构可最大限度地发挥强度和延展性的协同作用，同时实现了强度、应变硬化率和塑性的提高。异质结构材料主要分为梯度结构材料、双峰结构、谐波结构、异质层状结构和分散纳米域结构，均对制备条件有较高要求。

2　梯度纳米结构材料的制备方法

根据梯度纳米结构金属材料制备的基本原理梯度纳米结构的制备方法可分为自上而下法和自下而上法两类[10,22]。自上而下法通过施加剧烈塑性变形，通过晶粒细化产生超细晶和纳米晶；自下而上法通过物理或化学方法，将原子或纳米颗粒逐个、逐层堆垛成晶体材料[10,23]。其中，自上而下方法包括表面机械处理方法、累积叠轧和激光冲击喷丸等，而自下而上的方法主要包括电化学沉积法、物理气相沉积法、化学气相沉积法、磁控溅射法和 3D 打印[6,11,24]。

表面机械处理方法是通过在材料表面引入大的塑性变形，特别是高速率的剪切变形，使材料表面晶粒细化。如图 5 所示，表面机械研磨处理（surface mechanical attrition treatment, SMAT）[25]、表面机械碾磨处理（surface mechanical grinding treatment, SMGT）[26]和表面机械滚压处理（surface mechanical rolling treatment, SMRT）[27]等表面机械处理方法常用于在大块金属材料的表面层中产生梯度纳米结构。SMAT 制备过程示意图如图 5a 所示[28]，SMAT 是将大量小球形钢球丸加到高速并冲击材料表面，使材料表面产生塑性变形，钢丸对材料冲击次数越多，积累应变越大[29]。SMGT 是将 WC/Co 压头压入高速旋转试样，然后沿轴向以一相对较低的速度滑动，使得材料表层在摩擦力的作用下产生塑性变形，积累的变形量随碾磨次数和压入深度的增大而不断增大，其原理示意图如图 5b 所示[30]。SMRT 是用滚珠代替 WC/Co 压头，使其梯度层厚度增大且粗糙度减小，结构更加均匀，图 5c 为 SMRT 的原理示意图[31]。SMAT 可以在材料表面产生的应变率可高达 10^2~10^3 s^{-1}，而 SMGT 和 SMRT 的应变速率为 10^3~10^4 s^{-1}。对材料进行表面机械处理时，随着应变量的增加，材料表面的晶粒越细，当位错的产生速度与结构回复导致位错的消失速度相当时，晶粒尺寸就会趋于稳定。晶粒细化的速度与变形温度和应变速率有关，温度越低、应变速率越快则晶粒细化越快，并且变形温度越低，晶粒长大也比较困难。当对试样进行表面机械处理时，表层的塑性应变比内部的大，塑性应变表现为梯度变化，导致晶粒尺寸呈梯度分布。表面机械处理可以比较容易地得到梯度结构试样，但梯度层的厚度只能达到微米量级，并且难以控制梯度率。

累积叠轧工艺由 Y. Saito 教授首次提出，采用 2 块薄板去除其表面的杂质并打磨，然后将薄板叠放在一起，在一定温度下进行轧制使 2 块薄板结合在一起[32]。样品每次轧制都会变薄，施加的额外剪切变形会使得晶粒细化，甚至形成梯度结构。轧制的次数越多，晶粒尺寸越小，梯度层越厚。相较于表面机械处理方法，累积叠轧更适合于加工大的板材和工业化生产。

激光冲击喷丸是一种表面强化技术。使用高功率短脉冲（几十纳秒）激光光斑作用于材料表面，涂层吸收层会很快地吸收激光能量，并迅速蒸发，形成高温高压的等离子体，等离子体继续吸收激光能量时会发生爆炸，产生远超过材料屈服强度的冲击压力[33]，材料会发生塑性变形。冲击波由工件表面扩散到内部会逐步衰减，产生具有梯度结构的表层。激光冲击喷丸处理后的工件表层中会存在残余压应力，这种残余应力的深度为数百微米，能减缓表面疲劳裂纹的形成，可以延长工件的疲劳寿命。与传统的表面处理技术相比，它具有非接触、无热影响区、可控性好等优点。

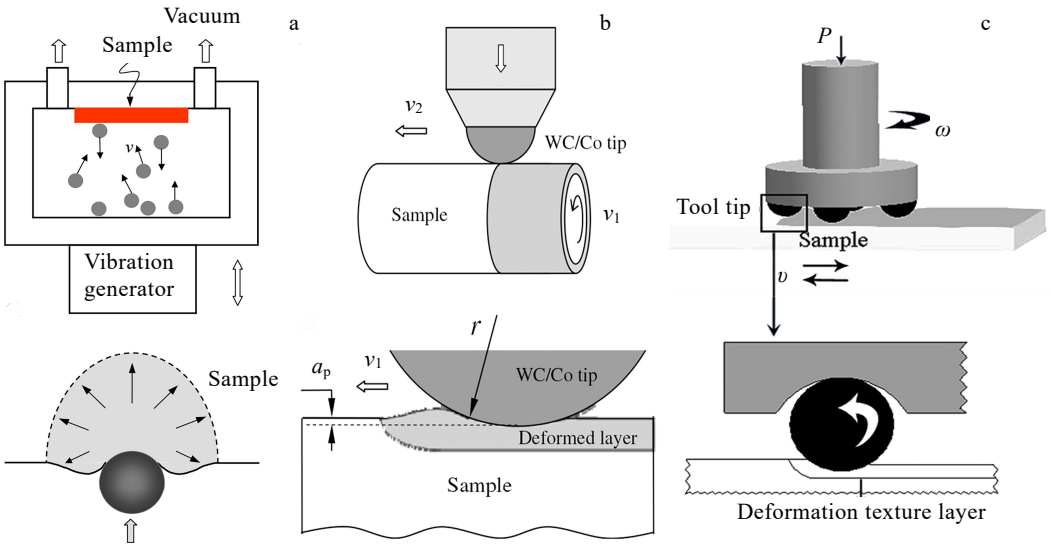

图 5　SMAT 和钢丸冲击样品示意图；SMGT 原理示意图；SMRT 原理示意图

Fig.5　Schematic diagrams of SMAT and steel shot impact sample (a)[28], SMGT principle (b)[30] and SMRT principle (c)[31]

物理或化学沉积方法，包括电沉积、磁控溅射和激光或电子束沉积等可通过改变沉积动力学和其他参数（如温度、电流密度和添加剂含量）精确控制微观结构[34]。如通过逐步改变直流电沉积的电解液温度制备了梯度纳米铜样品。这些样品在晶粒尺寸和孪晶厚度方面都表现出双重梯度，平均晶粒尺寸随深度从 2.5 μm 增加到 15.8 μm，平均孪晶厚度同时从 29 nm 增加到 72 nm[13]。通过磁控溅射交替沉积 Cu 和 Zr，制备了梯度纳米层压 Cu－Zr 样品，片层厚度从表面的 10 nm 逐渐增加到内部的 100 nm[35]。与上述其他技术相比，物理和化学沉积方法对于制备梯度纳米结构具有较大优势，因为它们通常能够精确控制晶粒、孪晶和相尺寸或成分中的梯度程度。因此，物理和化学沉积是设计和制备具有可控梯度微观结构和理想力学性能的梯度金属和合金的一种可行和有前途的方法。另外，随着增材制造的快速发展，基于激光或电子束沉积的 3D 打印技术已扩展到制造各种成分梯度的合金[36]。在 3D 打印过程中，可以通过改变粉末混合物的体积分数来控制成分梯度。通过调节冷却速度引入相位梯度[37]。

表面机械处理、累积叠轧、激光喷丸和物理或化学沉积方法都能制备梯度纳米结构材料，但这些制备方法加工的试样类型和制备出的梯度层厚度有较大差别[6,11,23]。SMAT 只适用于薄板的加工，梯度层的厚度小于 500 μm，加工后薄板表面较为粗糙。与 SMAT 相比，SMGT 和 SMRT 产生的梯度层更厚，表面也更加平滑。SMGT 适用于加工棒状试样，加工后试样表面产生的梯度层厚度通常小于 1000 μm。SMRT 加工后的试样不仅表面较为平滑，而且梯度层厚度最高可达 2 mm，是一种制备梯度纳米结构材料成本低效果好的方法。累积叠轧可以加工大型的板材，适用于工业化生产梯度纳米结构材料。相较于塑性变形的方法，物理或化学沉积法在精确调控材料微观结构（化学成分、晶粒大小和孪晶片层厚度等）方面有很大优势，对材料微观结构要求较高的可以使用这类方法。但物理或化学沉积法制备时间较长，制备一个试样需要几十个小时，制备出的梯度层厚度普遍小于 500 μm。此外，磁控溅射和 3D 打印等方法所需的设备复杂昂贵、可移植性差。

3　梯度纳米结构金属的强塑性机制

梯度纳米结构金属材料在应力加载过程中会激活一系列非均匀塑性变形机制，包括梯度塑性、几何必须位错、机械驱动的晶粒粗化、表面残余应力和表面扰动等，表现出与均质材料相当甚至更为优异的综合力学性能[38-39]。

3.1　梯度塑性

梯度纳米结构金属由于其从表面到内部晶粒尺寸具有空间梯度，晶粒尺寸由表面的纳米级过渡到内部微米级，屈服强度与晶粒尺寸存在 Hall-Petch 关系，因此梯度纳米晶粒金属和合金从表面到内部的屈服强度会依次降低。在拉应力加载过程中，塑性变形首先发生在内部的粗晶中，随着载荷的增加，塑性变形逐渐向表面小晶粒扩展。有序塑性变形释放不同尺寸相邻晶粒间的晶间应力，从而

抑制应变局部化和早期颈缩，有序塑性变形会产生应变梯度且已通过晶体塑性有限元模型得到验证，如 Zeng 等[40]通过晶体塑性有限元模型对梯度铜纳米晶结构进行了研究，如图 6a 所示，建立了二维的柱状晶粒模型，晶粒尺寸由表面的 20 nm 过渡到中心区域的 110 nm。图 6b 和 6c 二维梯度纳米颗粒样品横截面上的应力和应变分布图显示了应力和塑性应变的梯度。内部的 CG 塑性应变较大，表面的塑性应变较小。而应力梯度与应变梯度分布刚好相反，表面的应力较大，内部 CG 中的应力较小，应力梯度和应变梯度是由于梯度纳米晶粒材料在单轴拉伸下的结构梯度产生的均匀变形[41]。

3.2　几何必须位错与背应力和加工硬化

几何必须位错（geometrically necessary dislocations, GND）是存在不均匀塑性变形时需要适应晶格弯曲而产生的额外位错存储，即当金属材料经历不均匀变形时，产生的变形梯度和不相容性可以通过产生 GND 来调和。如图 7 所示，当金属杆发生塑性弯曲时，就会产生一定的位错来适应晶格曲率，这些 GNDs 对塑性应变没有贡献，但是它们会阻碍“统计存储”位错的运动，因此有利于材料的加工硬化[42]。

GND 的密度 ρ_{GND} 与应变梯度直接相关，它们之间的关系式为[43]：

$$\rho_{\mathrm{GND}}=\frac{1}{b}\cdot\frac{\partial\gamma}{\partial x} \tag{1}$$

式中，b 是 GNDs 的 Burgers 矢量的大小，γ 是位错滑移引起的剪切应变，x 表示滑移系统在 x 方向上的滑移梯度导致的 GND 堆积。对于单轴拉伸下的传统多晶体，晶粒中的 GND 密度可粗略估计为相邻晶粒之间的变形不相容性，关系为[43]：

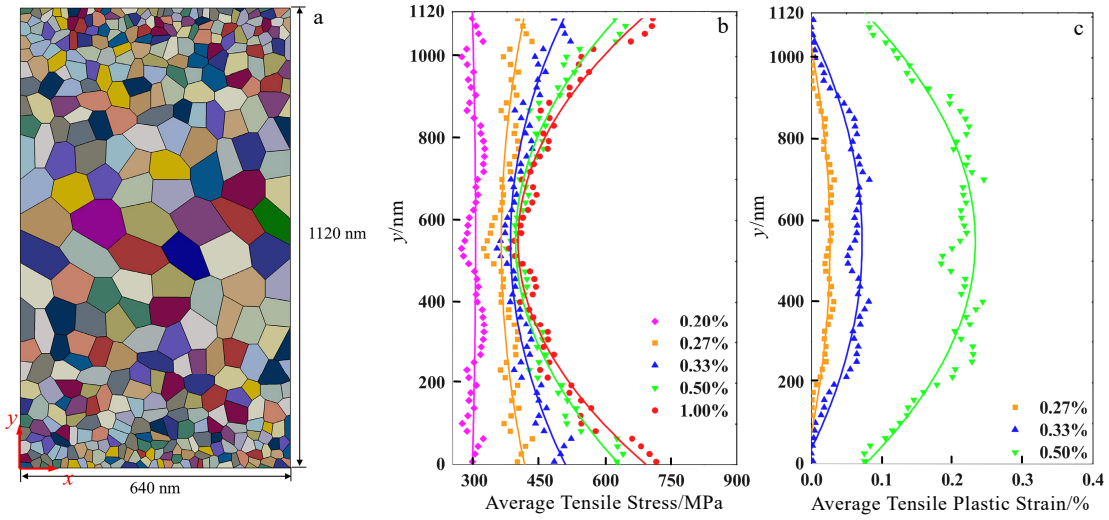

图 6　GNG Cu 的晶体塑性有限元模型；横截面上的轴向梯度应力分布；横截面上轴向梯度塑性应变分布

Fig.6　Crystal plasticity finite element model of GNG Cu (a); axial gradient stress distribution on cross section (b); axial gradient plastic strain distribution on the cross section (c)[40]

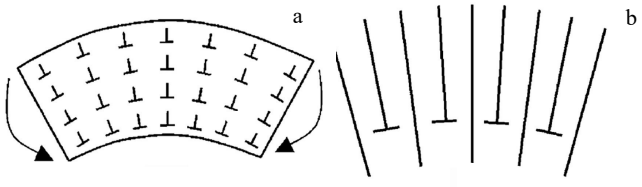

图 7　塑性弯曲金属杆中的 GNDs

Fig.7　GNDs in plastically bent metal rods: (a) bits of a dislocation interval L with a Burgers vector staggered periodic alignment produces lattice bending; (b) diagram of GNDs in a plastically bent lattice[42]

$$\rho_{\mathrm{GND}}=\frac{\bar{\varepsilon}}{4bD} \tag{2}$$

式中，D 是晶粒尺寸，$\bar{\varepsilon}$ 是塑性应变。对于塑性变形梯度纳米晶粒试样，在晶界附近也会产生 GND，以适应相邻晶粒之间的变形不相容性，如图 8 所示[40]。根据式（2），梯度纳米晶粒材料中的 GND 的密度取决于晶粒尺寸和塑性变形梯度。现有的应变梯度塑性理论表明，与 GNDs 相关的不均匀变形会导致非局部强化。由此可以知道，结构梯度诱导的 GND 对梯度纳米晶粒材料的强化有显著贡献。GNDs 对材料的强化可以从 3 个方面来理解。首先，GNDs 可以阻止其它位错的运动，因此，GNDs 的强化效应可以用泰勒硬

化定律来描述[44]：

$$\Delta\sigma = M\alpha\mu b\sqrt{\rho_{\mathrm{GND}} + \rho_{\mathrm{SSD}}} \tag{3}$$

式中，M 是泰勒因子，α 是材料常数（通常为 0.2~0.4），μ 是材料的剪切模量，b 是位错 Burgers 矢量的大小，ρ_{GND} 和 ρ_{SSD} 分别是 GND 和统计存储位错（statistically stored dislocation, SSD）的密度。其次，当 GND 堆积时，由于 GND 的自身应力和相互作用，会产生一个内部的长程应力。这种被称为背应力的长期应力会进一步阻碍位错的运动。当只考虑连续分布的 GNDs 的自应力时，背应力 σ_{b} 的比例式为[45]：

$$\sigma_{\mathrm{b}} \propto \mu b R^2 \frac{\partial \rho_{\mathrm{GND}}}{\partial x} \tag{4}$$

式中，R 是 GND 的积分半径，其通常与 GND 分布的长度在同一数量级上，$\frac{\partial \rho_{\mathrm{GND}}}{\partial x}$ 表示 ρ_{GND} 相对于分布位置的一阶导数。第三，GNDs 的形核加速了变形过程中统计存储位错的形成，这将会产生额外的硬化。

由于沿梯度深度不相容变形的演变，单轴拉伸下的晶粒尺寸梯度引起宏观应变梯度并将施加的单轴应力转换为多轴应力。从而促进位错的积累和相互作用，导致额外的应变硬化和明显的应变硬化率上升。这种异样的应变硬化是梯度结构所固有的，并不存在于均质材料中。

图 9a 显示了工程应力-应变曲线。梯度结构粗晶（GS/CG）试样不仅表现出较大的均匀伸长率，与 CG 试样相当，并且其屈服强度也比 CG 试样高出 2.6 倍，GS/CG 试样表现出很好的强度和塑性[46]。相反独立的梯度结构（gradient structure, GS）层在屈服后很快就变得不稳定。重要的是，GS/CG 试样在 2 个拐点之间的应变曲线显示了拉伸应变状态下的瞬时硬化（图 9b）。这导致应变硬化率不降反升，而且 GS/CG 试样的加工硬化率减小得更慢。相比之下，独立的 GS 层和 CG 心部没有表现出任何加工硬化翻转现象，表明只有当 GS 层和 CG 层结合在一起时才能产生。

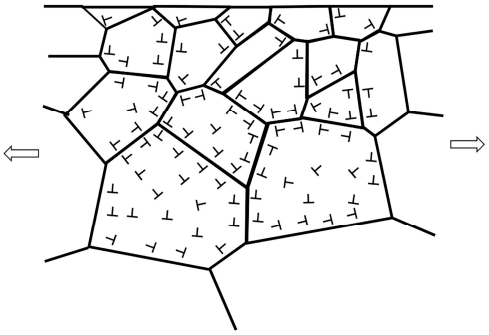

图 8　梯度纳米结构金属中 GND（由⊥表示）

Fig.8　GND in gradient nanostructured metals (denoted by ⊥) [40]

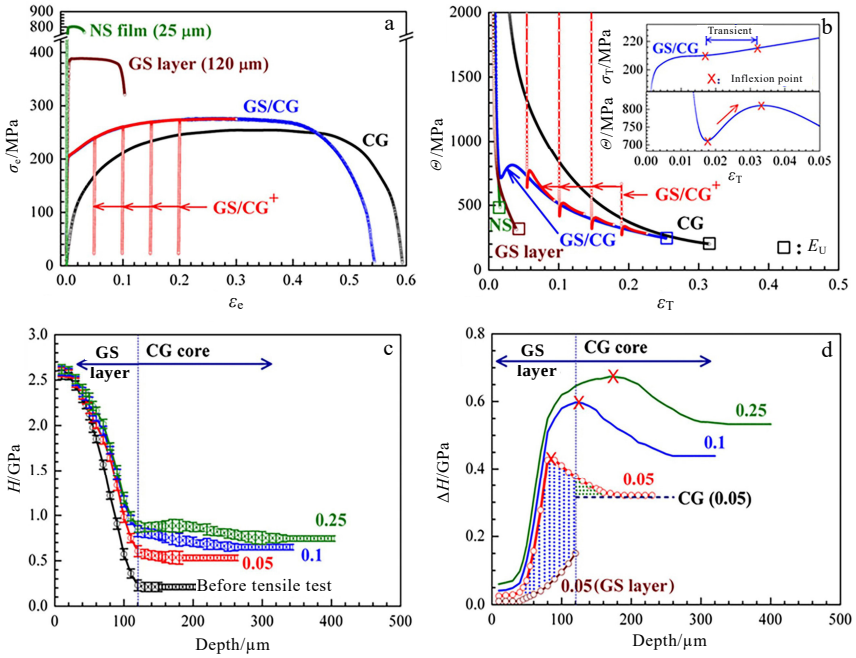

图 9　经 SMAT 处理后 IF 钢的工程应力-应变曲线；加工硬化率（Θ）与真应变（ε_{T}）曲线；不同拉伸应变后维氏硬度 H 与深度的关系；不同拉伸应变后硬度增量 ΔH 与深度的关系

Fig.9　Engineering stress-strain curve of IF steel treated by SMAT (a); work hardening rate (Θ) and true strain (ε_{T}) curves (b); relationship between Vickers hardness H and depth after different tensile strains (c); relationship between hardness increment ΔH and depth after different tensile strains (d)[46]

金属材料的加工硬化（也称为应变硬化）通过加工硬化率 Θ 进行量化，定义为 $\Theta=\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}\varepsilon$，其中 σ 和 ε 分别为真实应力和应变[47]。金属材料的延展性与其加工硬化率密切相关，加工硬化率受 Hart 准则关于塑性失稳（主要是颈缩）开始的标准的制约[48]：

$$\Theta+m\sigma\leqslant\sigma \tag{5}$$

其中，m 表示材料的应变率敏感性，对于速率不敏感材料（即 m=0）。为了在金属材料中获得良好的延展性，必须通过避免等式（5）中的不平等来推迟塑性失稳的开始。注意，对于许多金属材料 m 通常小于 0.05，在这种情况下，加工硬化率必须足够高，以承受不断增加的应力。因此，根据 Hart 准则，提高加工硬化率可以延缓材料颈缩的开始，从而确保稳定的塑性变形和良好的延展性。梯度结构材料这种加工翻转现象和更好的加工硬化保留则有效地延缓了颈缩的开始，使得梯度结构材料具有良好的延展性。如图 10 所示，加工硬化率提高，使得颈缩延迟，从而材料的延展性提高[49]。

3.3　表面晶粒粗化

在梯度纳米晶粒金属和合金的塑性变形过程中，观察到 2 种不同的变形机制。一种在梯度纳米晶粒层中发生的晶粒粗化，Fang 等[9]对梯度纳米晶粒铜进行拉伸，对真实应变为 24%、54%、127%下的表面梯度纳米晶粒层的晶粒尺寸进行观测，如图 11 中 B、C、D 所示，发现随着应变的不断增加，GNG 中晶粒变得更粗更长，并认为这种晶粒长大是由于机械驱动的晶界迁移过程。在梯度纳米晶粒试样的单轴拉伸过程中，随着施加应变的增加，晶粒逐渐均匀变粗，并在梯度纳米晶粒层中主导塑性变形。另一种是在 CG 心部中发生的常规位错活动，CG 心部会发生加工硬化，这会增强材料的整体强度。这 2 种变形机制协同作用，使梯度纳米晶粒材料具有较高的强度和良好的延展性。

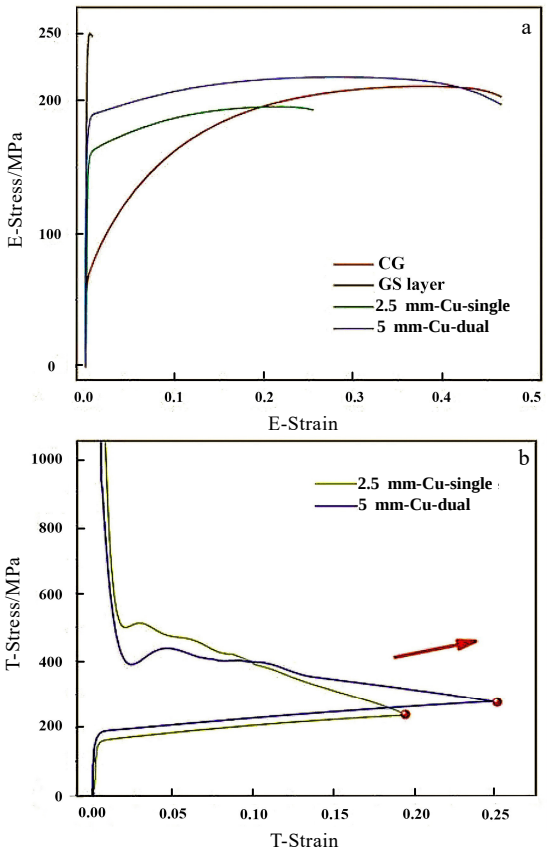

图 10　梯度结构样品的工程应力-应变曲线和加工硬化率

Fig.10　Engineering stress-strain curves (a) and work hardening rate (b) of gradient structure samples[49]

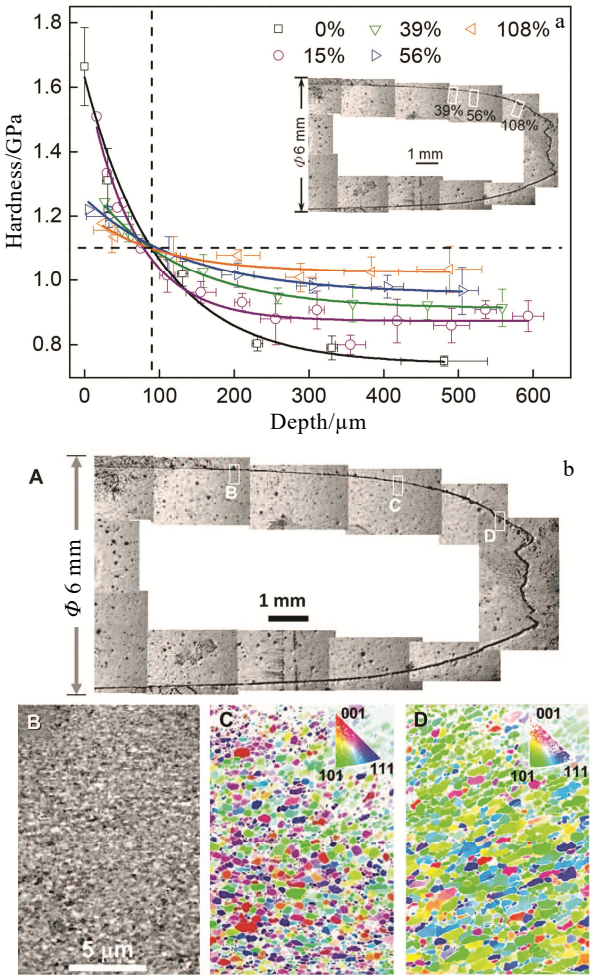

图 11　不同真应变下 GNG 表层显微硬度随深度变化曲线；GNG/CG 试样断后截面图（B、C、D 分别为图 A 中对应位置的 SEM 和 EBSD 图）

Fig.11　Variation curves of microhardness of GNG surface layer with depth under different true strains (a); post-break cross-section of GNG/CG specimen (B, C, and D are SEM image and EBSD maps of the corresponding positions in Fig.A) (b)[7]

3.4　表面残余应力

对于通过塑性变形和其它表面处理方法制备的梯度纳米金属和合金，由于晶粒的不均匀塑性变形，在制造过程中梯度纳米结构中会产生残余压应力，表面的残余压应力需要材料内部的拉应力与其平衡。因此，单轴拉伸变形时，材料内部的拉应力会率先高于屈服强度，发生塑性变形，而表面还处于弹性变形状态[50]。Moon 等[51]研究了残余应力对使用超声纳米晶表面改性处理的纯铜的性能影响。在超声纳米晶表面改性处理后通过低温退火产生了一个与超声纳米晶表面改性处理的具有相同微观结构的应力消除试样，使用纳米压痕实验估计的残余应力对硬化的贡献约为 30%，使用拉伸实验估计的残余应力对屈服强度的贡献约为 20%。Yang 等[52]报告了残余应力在提高由 SMAT 生产的梯度结构无间隙钢的屈服强度和延展性方面发挥了重要作用。随着应变的增加，试样首先发生弹性变形，由于残余压应力的存在会抵消一部分所施加的拉伸应变，因此残余压应力层保持弹性时间比其它层长，这直接导致了层内的应变硬化以及相邻拉伸层的位错硬化和异质形变诱导硬化，从而导致了高的屈服强度。

3.5　表面扰动和剪切带

梯度材料被认为是克服传统金属合金强度和塑性权衡的有效方法，大量研究工作都关注于梯度材料由于塑性应变梯度和背应力的增强而产生的独特强化机制，而对梯度材料的延展性研究相对较少，更多的局限于 Considère 颈缩的延迟。而 Wang 等[53]认为这是不完全正确的，因为颈缩的开始（均匀延展性）取决于材料表面初始扰动的振幅和波长。结合 Hutchinson-Neale 准则并扩展到不同振幅和波长的表面扰动，对图 12a 所示的梯度材料简化模型进行了详细的微观颈缩分析，发现梯度材料的均匀延展性与表面扰动波长（λ）有关，如图 12b 所示，当 kR（k 是波数，与波长 λ 有关，$k=2\pi/\lambda$）在 2~4 的范围时有较好的延展性。而当表面扰动振幅 δ 增大时，材料的均匀延展性会显著降低，如图 12c 所示。并且证明了在随机扰动下，均匀延展性的上限是由外层硬层表面的极短波长扰动决定的。Wang 等[54]研究了梯度纳米晶 Ni，通过数字图像相关技术对梯度纳米晶表面应变进行测量，在表层纳米梯度层中发现很多剪切带，剪切带越密集和越稳定试样的均匀延展性越好。Lu 等[55]研究的共晶高熵合金在较宽的温度范围内都具有良好的强度和塑性，在对共晶高熵合金拉伸过程中发现应变呈现出波浪形分布。然而，它们的表面应变扰动周期均落在 kR 为 2~4 的范围。

Wang 等[56]对梯度晶粒结构镍板表面的应变演化进行了测量发现：在拉伸变形过程中，表层纳米梯度层与心部粗晶层的弹性极限和应变硬化能力之间存在显著的不相容性，因此它们的横向收缩率不同，心部粗晶层对表层纳米梯度层会产生一个横向压应力。表层纳米结构层较低的应变硬化能力，通常在屈服后不久表面就会形成剪切带，如图 13a 所示。在心部粗晶层的约束和低应变硬化能力的条件下，梯度晶粒结构表层在变形过程中形成了高密度、均匀分布、并随塑性变形稳定演化的剪切带，而剪切带中的应变主要是由晶界迁移承担，使得表层纳米晶可以发生相当程度的塑性变形。Yuan 等[57]通过对梯度晶粒结构 IF 钢单拉变形过程中梯度表层的应变演化观测发现，如图 13b 所示在变形初期表层形成剪切带，随着变形量的增加，剪切带由于粗晶基体的约束而停止沿厚度方向扩展，而是沿着表面缓慢扩展，表层的应变局部化被有效抑制。在纳米结构中应变局部化是不可避免的，然而在梯度结构材料中剪切带可以被用来提高延展性。

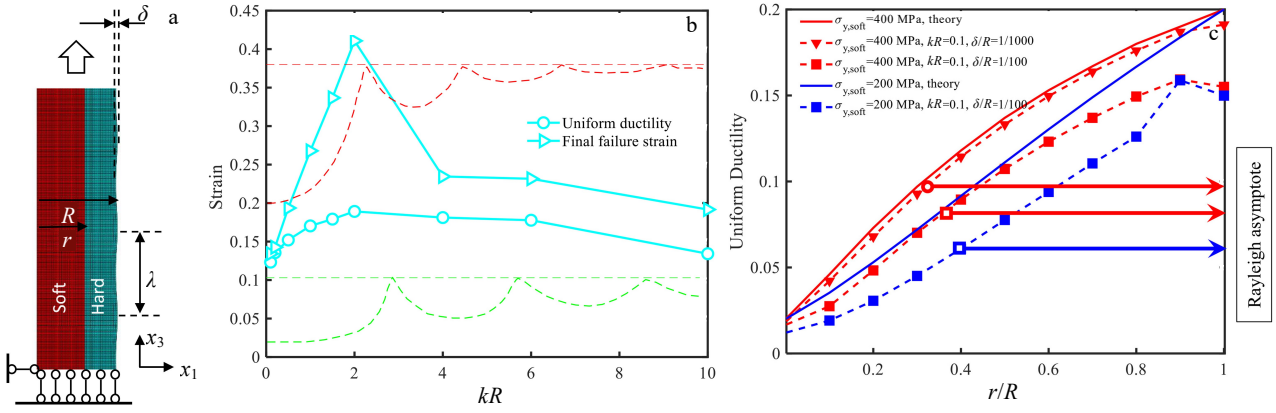

图 12　梯度材料简化模型；相对于 kR 的均匀延展性和最终破坏应变结果；不同振幅 δ 下均匀延展性随软层占比（r/R）变化曲线

Fig.12　Simplified model of gradient material (a); uniform ductility and ultimate failure strain results relative to kR (b); variation curves of uniform ductility with soft layer percentage (r/R) for different amplitudes δ (c)[53]

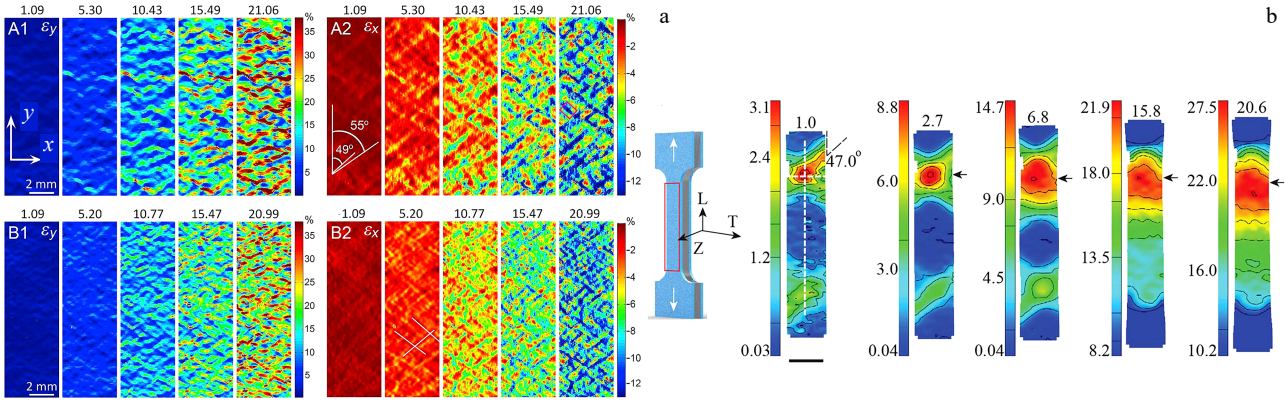

图 13　$Ni_{RASP\text{-}\varphi2}$（A1-A2）和 $Ni_{RASP\text{-}\varphi1}$（B1-B2）试样表面应变 ε_y（左列）和相应的 ε_x（右列）的分布；纳米结构表面轴向应变（ε_L）与外加拉伸应变（ε_{app}）的等值线图[57]

Fig.13　Distributions of strain ε_y (the left column) and corresponding ε_x (the right column) on the surface of $Ni_{RASP\text{-}\varphi2}$ (A1-A2) and $Ni_{RASP\text{-}\varphi1}$(B1-B2) sample (a) [56]; contour maps of axial strain (ε_L) on NS surface vs. applied tensile strain (ε_{app}) (b) [57]

4　结　语

随着对梯度纳米结构材料的广泛关注和研究，异质结构的设计、制备和变形机理方面有一定的进展，但还存在许多问题和挑战，如梯度纳米结构与成分梯度的精准调控、力学模型与结构预测的定量模型以及跨学科研究和新领域应用等。

1）目前的加工技术还不能精确控制梯度纳米结构材料的梯度结构，制备的纳米结构梯度范围和分布通常在有限的范围内，并且所制备的试样成分也相对固定，没有形成成分梯度。实现梯度纳米结构与成分梯度相结合，将有望开发性能更优异的材料。

2）虽然知道梯度纳米结构材料的力学性能取决于结构梯度，但通过设计梯度以实现最佳的力学性能仍然非常困难。需要进一步阐明力学性能与微观结构之间的演化规律，如梯度纳米结构与力学物理及化学性能之间的内在联系，梯度材料中各层次间的应力传导及塑性变形特征，应变梯度模型与晶粒长大机制等。由于梯度纳米结构材料的梯度结构与力学性能之间的关系仍然主要是定性的，亟待开发新的理论和模型以量化微观结构与梯度纳米结构材料力学性能之间的相关性、发展机器学习来设计和优化结构梯度[58]。

3）梯度纳米结构材料其综合力学性能优异，可用于航空航天、汽车和微电子等行业。有的梯度复合材料拥有非常好的生物相容性，可以应用于医疗行业[59-60]。而探索梯度纳米结构材料的耦合物理和化学特性，进一步拓展梯度纳米结构材料的应用前景也是以后研究的重要方向之一，亟待材料科学与力学、数学、凝聚态物理等相关学科的交叉融合，对跨学科研究提出了新的挑战。

参考文献　　References

[1] Ritchie R O. *Nature Materials*[J], 2011, 10(11): 817

[2] Cao Penghui. *Nano Letters*[J], 2020, 20(2): 1440

[3] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. *Progress in Materials Science*[J], 2006, 51(4): 427

[4] Li Yi(李　毅). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2016, 35(9): 658

[5] Lu Ke(卢　柯). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2015, 51(1): 1

[6] Li Xiaoyan, Lu Lei, Li Jianguo *et al*. *Nature Reviews Materials*[J], 2020, 5(9): 706

[7] Wang Y F, Huang C X, Wang M S *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2018, 150: 22

[8] Du X H, Li W P, Chang H T *et al*. *Nature Communications*[J], 2020, 11(1): 1

[9] Fang T H, Li W L, Tao N R *et al*. *Science*[J], 2011, 331(6024): 1587

[10] Ovid'Ko I A, Valiev R Z, Zhu Y T. *Progress in Materials Science*[J], 2018, 94: 462

[11] Yan Jiahe(闫佳鹤), Du Yifei(杜一飞), Feng Yunli(冯运莉). *Journal of Plasticity Engineering*(塑性工程学报)[J], 2022, 29(5): 1

[12] Lin Y, Pan J, Zhou H F *et al*. *Acta Materialia*[J], 2018, 153: 279

[13] Lu K. *Science*[J], 2014, 345(6203): 1455

[14] Ma E, Zhu T. *Materials Today*[J], 2017, 20(6): 323

[15] Liu Yanfen, Cao Yang, Mao Qingzhong *et al*. *Acta Materialia* [J], 2020, 189: 129

[16] Wu Xiaolei, Zhu Yuntian. *Materials Research Letters*[J], 2017, 5(8): 527

[17] Wang Yinmin, Chen Mingwei, Zhou Fenghua *et al*. *Nature*[J], 2002, 419(6910): 912

[18] Sawangrat Choncharoen, Kato Shota, Orlov Dmitry *et al*. *Journal of Materials Science*[J], 2014, 49: 6579

[19] Wu Xiaolei, Yang Muxin, Yuan Fuping *et al*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2015, 112(47): 14501

[20] Liu Xiaolei, Sun Ligang, Zhu Linli *et al*. *Acta Materialia*[J], 2018, 149: 397

[21] Wu Xiaolei, Yuan Fuping, Yang Muxin *et al*. *Scientific Reports*[J], 2015, 5(1): 1

[22] Estrin Y, Vinogradov A. *Acta Materialia*[J], 2013, 61(3): 782

[23] He Qiongyao(贺琼瑶), Wu Guiln(吴桂林), Liu Cong(刘 聪) *et al*. *Surface Technology*(表面技术)[J], 2021, 50(1): 267

[24] Liu Yun(刘 云), Guo Ziao(郭子傲), Wang Hang(王 行) *et al*. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2021, 45(4): 484

[25] Ren Hongwei(任宏伟), Ning Jiangli(宁江利), Xu Bo(徐 博) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(7): 2577

[26] Ma Yuanjun(马元俊), Ding Yutian(丁雨田), Yan Kang(闫 康) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(9): 3289

[27] Xin Chao(辛 超), Xu Wei(徐 魏), Sun Qiaoyan(孙巧艳) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(7): 1954

[28] Lu K, Lu J. *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 375: 38

[29] Lu Ke, Lu Jian. *Journal of Materials Science and Technology* [J], 1999, 15(3): 193

[30] Li W L, Tao N R, Lu K. *Scripta Materialia*[J], 2008, 59(5): 546

[31] Chui Pengfei, Sun Kangning, Sun Chang *et al*. *Materials & Design*[J], 2012, 35: 754

[32] Liu Guohuai(王国怀), Li Tianrui(李天瑞), Xu Mang(徐 莽) *et al*. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(9): 1038

[33] Xu Yujie, Du Zhenying, Ruan Liang *et al*. *Journal of Laser Applications*[J], 2016, 28(2): 022508

[34] He Bo(何 波), Wang Chen(王 晨), Sun Changqing(孙长青) *et al*. *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2021, 45(1): 19

[35] Li Jianjun, Lu Wenjun, Gibson James *et al*. *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 16216

[36] Lu Yunzhou, Su Shuang, Zhang Shengbiao *et al*. *Acta Materialia*[J], 2021, 206: 116632

[37] Li Ning(李 宁), Huang Xin(黄 信). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2021, 57(4): 529

[38] Zhao Jianfeng(赵建锋). *Deformation Mechanism Based Constitutive Modeling of Gradient Structured Materials*(基于变形机理的梯度晶粒结构材料的本构模型研究)[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2020

[39] Moering Jordan Alexander. *Unraveling Deformation Mechanisms in Gradient Structured Metals*[D]. Raleigh: North Carolina State University, 2016

[40] Zeng Zhi, Li Xiaoyan, Xu Dongsheng *et al*. *Extreme Mechanics Letters*[J], 2016, 8: 213

[41] Yin Zhe(殷 喆). *Study on Plastic Deformation Mechanism and Mechanical Behavior of Gradient Structure Copper and Copper Alloy*(梯度结构铜及铜合金的塑性变形机理及力学行为研究)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017

[42] Gao Huajian, Huang Yonggang. *Scripta Materialia*[J], 2003, 48(2): 113

[43] Ashby M F. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*[J], 1970, 21(170): 399

[44] Mughrabi H. *Acta Materialia*[J], 2006, 54(13): 3417

[45] Bayley C J, Brekelmans W A M, Geers M G D. *International Journal of Solids and Structures*[J], 2006, 43(24): 7268

[46] Wua Xiaolei, Jiang Ping, Chen Liu *et al*. *PNAS*[J], 2014, 111(20): 7197

[47] Liu Tianzeng, Zhao Yanchun, Feng Li *et al*. *Materials*[J], 2022, 15(20): 7304

[48] Yasnikov I S, Vinogradov A, Estrin Y *et al*. *Scripta Materialia*[J], 2014, 76: 37

[49] Gao Hongliang(高洪亮). *Synergistic Strengthening Effect and Deformation Mechanism of Gradient Structural Materials-Copper and Copper-Zinc Alloys*(梯度结构材料协同强化效应及变形机理研究—铜及铜锌合金)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020

[50] Tian J W, Dai K, Villegas J C *et al*. *Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 493(1-2): 176

[51] Moon Jihyun, Baek Seungmi, Lee Seokgyu *et al*. *Materials Research Letters*[J], 2019, 7(3): 97

[52] Yang Muxin, Li Runguang, Jiang Ping *et al*. *Materials Research Letters*[J], 2019, 7(11): 433

[53] Wang Xue, Li Teng, Gao Yanfei. *Extreme Mechanics Letters* [J], 2021, 48: 101413

[54] Wang Yanfei, Huang Chongxiang, Li Zhongkai *et al*. *Extreme Mechanics Letters*[J], 2020, 37: 100686

[55] Lu Yiping, Gao Xuzhong, Jiang Li *et al*. *Acta Materialia*[J], 2017, 124: 143

[56] Wang Yanfei, Huang Chongxiang, Li Yusheng *et al*. *International Journal of Plasticity*[J], 2020, 124: 186

[57] Yuan Fuping, Yan Dingshun, Sun Jiangda *et al*. *Materials Research Letters*[J], 2019, 7(1): 12

[58] Han Baohong(韩保红), Lu Mingyuan(鲁明远), He Wanheng (赫万恒) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(2): 689

[59] Jiang Weiyan, Wang Jingfeng, Yu Wenzhou *et al*. *Surface and Coatings Technology*[J], 2019, 361: 255

[60] Shi Zhiliang(石志良), Ruan Pengcheng(阮鹏成), Gao Jie(高杰) *et al*. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2023, 52(3): 1155

Research Status of Heterogeneous Gradient Nanostructured Metals

Zhao Yanchun[1,2], Lv Zhi[1], Ma Huwen[1], Shi Yapeng[1], Mao Feng[1], Kou Shengzhong[1,2], Duan Wangchun[3], Feng Li[1,2]

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. Wenzhou Pump and Valve Engineering Research Institute, Lanzhou University of Technology, Wenzhou 325105, China)

(3. Additive Manufacturing and New Materials Division, Gansu Institute of Mechanical Science, Lanzhou 730000, China)

Abstract: The strength-plastic inversion generally exists in the traditional metals with uniform or random microstructure, while the gradient nanostructured metals exhibit excellent comprehensive mechanical properties due to the gradient change of grain size and the coordination of different characteristic sizes during deformation. In recent years, the design theory, preparation method and deformation mechanism of the heterostructures composed of heterogeneous regions with different properties have been gradually improved. In this paper, the classification and preparation methods of heterostructure metals, such as gradient structure, bimodal structure, harmonic structure, heterogeneous layered structure, dispersed nano-domain and layered nano-twin structure, were summarized. Combined with the non-uniform plastic deformation behavior of gradient nanostructured metal during stress loading, the strengthening and toughening mechanisms of gradient nanostructured metal were summarized, including gradient plasticity, geometrically necessary dislocation, mechanically driven grain coarsening, surface residual stress, surface disturbance and shear band behavior, and the challenges of its future development were discussed.

Key words: heterogeneous structure materials; gradient nanostructures; mechanical properties; preparation methods

Corresponding author: Zhao Yanchun, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: zhaoyanchun@edu.lut.cn