

引用格式: 赖伟强, 丁方林, 胡斌, 等. Cu/Ni 合金化钢析出强化机制研究[J]. 材料工程, 2026, 54(2): 268-276.
LAI Weiqiang, DING Fanglin, HU Bin, et al. Precipitation strengthening mechanisms in Cu/Ni alloyed steel[J]. Journal of Materials Engineering, 2026, 54(2): 268-276.

Cu/Ni 合金化钢析出强化机制研究

赖伟强, 丁方林, 胡斌*, 罗海文*
(北京科技大学 冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘要: 通过电子背散射衍射 (EBSD)、透射电子显微镜 (TEM) 及其能谱 (EDS) 分析和力学性能测试, 系统对比 Cu、Ni 及 Cu/Ni 复合添加中锰钢在 500 °C 时效后的显微组织演变与屈服强度变化, 并深入揭示其析出强化机理。结果表明: 含 Cu 钢、含 Ni 钢和含 Cu/Ni 钢经 500 °C 时效处理因析出强化使屈服强度分别增加了 125、540 MPa 和 575 MPa 左右, 含 Ni 和含 Cu/Ni 钢的析出强化显著高于含 Cu 钢, 主要是因为前两者中析出的纳米颗粒数量远大于 Cu 钢。虽然加入 Cu 可促进 NiAl 相析出, 使得 Cu/Ni 钢中的 Cu-NiAl 复合析出相尺寸和数量均大于 Ni 钢中的单一 NiAl 相, 但 Cu-NiAl 复合析出相析出强化效果并没有显著高于单一 NiAl 相。这是因为后者单一析出的尺寸小于临界尺寸, 通过位错剪切机制实现强化, 而前者复合析出相尺寸超过临界尺寸, 从而通过位错绕过机制强化, 导致析出强化效果减弱, 因此 Cu/Ni 钢的时效析出强化效果并未高于 Ni 钢。

关键词: 中锰钢; 时效; 析出相; 复合析出; 剪切机制; Orowan 机制

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2024.000179 **CSTR:** 32421.14.j.issn.1001-4381.2024.000179

中图分类号: TG142; TB31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2026)02-0268-09

Precipitation strengthening mechanisms in Cu/Ni alloyed steel

LAI Weiqiang, DING Fanglin, HU Bin*, LUO Haiwen*

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: The microstructural evolution and yield strength changes of medium-Mn steels with Cu, Ni, and Cu/Ni composite additions after aging at 500 °C are systematically compared using electron backscatter diffraction (EBSD), transmission electron microscopy (TEM) with energy-dispersive spectroscopy (EDS), and mechanical property tests. The precipitation strengthening mechanism is further revealed. The results show that aging at 500 °C increases the yield strength by approximately 125, 540 MPa, and 575 MPa for the Cu, Ni, and Cu/Ni alloyed steels, respectively, due to precipitation strengthening. The strengthening effect in the Ni and Cu/Ni alloyed steels is much greater than that in the Cu alloyed one, mainly because the number of precipitated nanoparticles in the former two steels is much greater than that in the Cu alloyed steel. Although Cu addition promotes the precipitation of NiAl phases, leading to larger size and higher number of Cu-NiAl composite precipitates in the Cu/Ni alloyed steel compared with the single NiAl precipitates in the Ni alloyed steel, the precipitation strengthening effect of the Cu-NiAl composite precipitates is not significantly higher than that of the single NiAl precipitates. This is because the latter, with its single precipitate sizes below the critical size, strengthen through the dislocation shearing mechanism, whereas the former, with its composite precipitates exceeding the critical size, strengthen *via* the dislocation Orowan mechanism, resulting in weakened precipitation strengthening. Consequently, the aging precipitation strengthening effect of Cu/Ni steel is not higher than that of the Ni steel.

Key words: medium Mn steel; aging; precipitate; composite precipitate; shearing mechanism; Orowan mechanism

析出强化是指材料通过在基体中析出弥散细小的纳米颗粒,从而提高强度的强化方式。根据纳米析出相的物理特性、分布特征及其与位错滑移之间的交互作用,分为两种不同的强化机制:一种是位错直接切过纳米析出相的剪切机制;另一种为位错绕过纳米析出相并留下环绕纳米相位错环的Orowan绕过机制^[1-2]。析出强化作为提高强度最有效的方法之一,已广泛应用于钢铁材料^[3-6],如Hu等^[7]研究发现,富Cu相的析出使钢的屈服强度提高了267 MPa;Ping等^[8]通过时效析出纳米NiAl相使得钢的强度提升到1400 MPa以上。

随着汽车、航空等行业的持续发展,对材料强度的要求不断提升,促使越来越多的研究人员关注通过多种析出相协同作用来进一步提升钢材强度的可行途径^[9-10]。与单一析出相强化相比,不同析出相析出时,由于析出相成分和晶体结构存在差异,其强化作用可能具有某种叠加作用,从而可超过单一纳米相的析出强化。如有学者研究发现富Cu纳米相和NiAl纳米相在钢中共同析出时,其叠加强化作用非常明显^[11-13]。Kapoor等^[14]利用NiAl相和富Cu相的复合析出,使钢的屈服强度提高到1600 MPa;梁恩溥等^[15]研究发现,富Cu相和NiAl相复合析出时钢的强度相比于单一NiAl相的钢提高了150 MPa;Shen等^[16]在对Fe-Ni-Cu合金的研究中也发现富Cu相和NiAl相复

合析出的强化效果大于单一Cu相的析出,但析出相与位错的相互作用不仅受到析出相种类和数量的影响,还与析出相的尺寸以及强化机制密切相关。由于不同类型、尺寸的析出相与位错的交互作用相对复杂,其复合析出相的强化作用是否必然优于单一析出相,目前尚未有明确结论。基于此,本工作研究了经时效处理后析出不同类型析出相的钢材显微组织和力学性能,对比了单一析出与复合析出等不同类型的析出强化增量,并结合不同强化机制下计算得到的强化增量进行对比分析,从而明确不同类型析出相的强化机制。

1 实验材料与方法

实验所采用的Cu、Ni、CuNi三种合金化的中锰钢化学成分如表1所示。三种钢均在50 kg真空感应炉中进行熔炼,铸锭热锻为60 mm厚锻坯,之后将锻坯加热至1150 °C均匀化2 h,经八道次热轧成3.5 mm厚的热轧板,控制每道次的压下量小于33%且终轧温度在850 °C左右。轧后油淬至室温(记为热轧样品,工艺记为HR)。已有大量研究表明Cu或NiAl等时效析出温度在450~600 °C范围内^[11,13],因此将三种钢的热轧板在峰值时效温度500 °C时效2 h,然后空冷至室温(记为时效样品,工艺记为500-2 h)。

表1 实验钢的化学成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical compositions of experimental steels(mass fraction/%)

Steel	C	Mn	Al	Cu	Ni	V	Mo	Fe
Cu steel	0.30	3.00	1.10	2.00		0.33	0.52	Bal.
Ni steel	0.30	3.00	2.05		5.09	0.37	0.55	Bal.
CuNi steel	0.28	3.00	1.98	1.61	4.94	0.31	0.54	Bal.

沿轧制方向加工出标距为25 mm的板状拉伸试样,在室温下以 10^{-3} s^{-1} 应变速率进行单向拉伸实验用以检测实验钢的拉伸性能。通过ULVAC-PHI710扫描俄歇纳米探针配合EDAX OIM6.0探头及D8 DISCOVER A25型X射线衍射(XRD)仪、JEM-2200FS透射电子显微镜(TEM)和能谱仪(EDS)等对样品组织进行表征。其中XRD和EBSD样品经过标准磨抛后,在20%(体积分数,下同)高氯酸酒精溶液中、20 V电压下进行电解抛光以去除残余应力;TEM样品经机械抛光成50 μm 厚的薄片,然后在5%高氯酸和95%乙醇溶液中、约-20 °C温度下进行双射流穿孔。将XRD测得的 $(200)_{\gamma}$ 、 $(200)_{\alpha}$ 、 $(220)_{\gamma}$ 、 $(211)_{\alpha}$ 、 $(311)_{\gamma}$ 衍射峰的综合积分强度按照式(1)计算得到各样品中的残余奥氏体(retained austenite, RA)体积分数:

$$V_A = \frac{1}{1 + G(I_{\alpha}/I_{\gamma})} \quad (1)$$

式中: V_A 为样品的残余奥氏体体积分数; I_{α} 和 I_{γ} 分别为奥氏体和铁素体所对应晶面的衍射峰积分强度; G 为与奥氏体和铁素体晶面强度比值相关的因子。析出相尺寸是在TEM观察中随机选取10个区域进行STEM-EDS检测,对检测结果中析出相的尺寸和数量进行统计,将统计的平均尺寸和体积分数代入 $N = 3\pi R^2/4f$ 求出数量密度。

2 结果与分析

2.1 实验结果

2.1.1 力学性能

实验钢的拉伸应力-应变曲线如图1所示,其强度

和伸长率特征值列于表2。三种钢的热轧样品均表现出相近的屈服强度与伸长率,其中屈服强度介于1310~1390 MPa之间,伸长率约为10%(图1(a)),表现为典型的马氏体钢力学行为^[17],具有高屈服强度、高加工硬化能力。经时效处理后,三种钢的屈服强度

均得到提升,但抗拉强度降低,其中Cu钢经时效处理后,屈服强度提高了125 MPa左右,抗拉强度下降了335 MPa左右;而Ni钢和CuNi钢经时效处理后,屈服强度均提高了560 MPa左右,强化增量相近;Cu钢的屈服增量远小于Ni钢和CuNi钢(图1(b))。

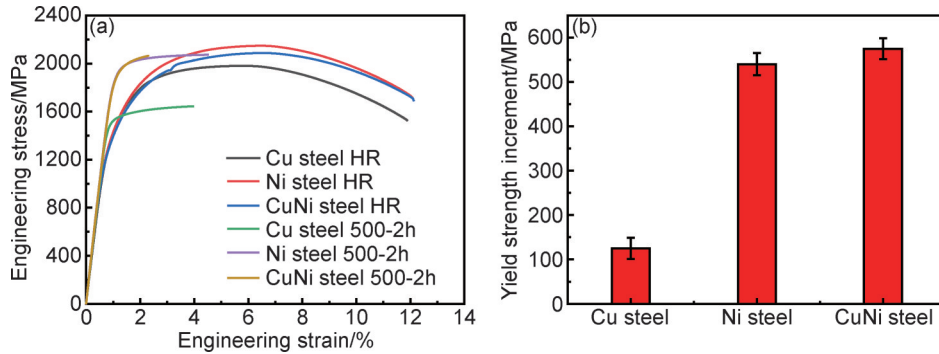


图1 三种合金钢时效处理前后的工程应力-应变曲线(a)以及时效后的屈服强度增量(b)

Fig.1 Engineering stress-strain curves of three alloyed steels before and after aging treatment(a), and the corresponding yield strength increments after aging(b)

表2 三种实验钢时效处理前后的拉伸性能对比

Table 2 Comparison of tensile properties of three experimental steels before and after aging treatment

Steel	Process	Yield strength/MPa	Ultimate tensile strength/MPa	Total elongation/%
Cu steel	HR	1390±12.8	1980±9.7	11.87±0.41
	500-2 h	1515±11.3	1645±7.6	3.96±0.28
Ni steel	HR	1350±15.4	2150±6.5	12.09±0.35
	500-2 h	1890±9.5	2075±8.4	4.50±0.32
CuNi steel	HR	1310±13.6	2085±10.1	12.12±0.38
	500-2 h	1885±10.2	2065±9.9	2.30±0.20

2.1.2 微观组织

图2与图3分别为实验钢显微组织的EBSD和XRD表征结果。从图2的EBSD表征结果可以看出,三种钢热轧样品和时效样品的显微组织主要由马氏体和少量残余奥氏体组成。根据图3的XRD谱图计算结果,三种钢热轧样品在时效处理后其残余奥氏体体积分数的变化很小,均不超过1.5%。另外,对残余奥氏体的晶粒尺寸进行统计,发现三种钢时效处理前后的残余奥氏体晶粒尺寸也均在100 nm左右,即时效处理对残余奥氏体尺寸和体积分数均影响较小。

图4、图5与图6分别为Cu钢、Ni钢和CuNi钢时效样品的显微组织及其对应的STEM-EDS分析结果。通过图4可以发现,Cu钢时效后在位错附近弥散析出纳米颗粒,尺寸在7.0 nm左右,EDS分析为富Cu相。而Ni钢时效后可发现NiAl纳米粒子的弥散析出,尺寸在4.0 nm左右(图5)。CuNi钢时效后可发现基体中有Cu和NiAl的弥散析出,且它们的析出位置

高度重合,应为Cu-NiAl的复合析出相,尺寸约5.8 nm(图6),较Ni钢中单一NiAl相尺寸更大。此外,在三种钢的EDS分析中并未发现V的析出相,说明时效时没有含V碳化物析出,这是因为VC析出温度在600~650℃左右^[18],而时效温度远低于此温度。进一步对析出相的数量密度进行统计,如表3所示,可以看出Ni钢和CuNi钢经时效处理后其纳米粒子的数量密度明显大于Cu钢。

2.2 分析讨论

2.2.1 时效处理对显微组织的影响

对比三种钢时效前后的残余奥氏体体积分数的变化,可以发现时效处理对残余奥氏体含量的变化影响很小,且根据EBSD显微组织中的统计结果,时效前后残余奥氏体晶粒尺寸变化也不明显。这是因为时效温度过低,并未达到奥氏体的逆转变温度,使得奥氏体晶粒不能有效长大,导致时效前后残余奥氏体的体积分数及尺寸基本不变。

透射电镜的观察表明,三种钢时效后分别析出了

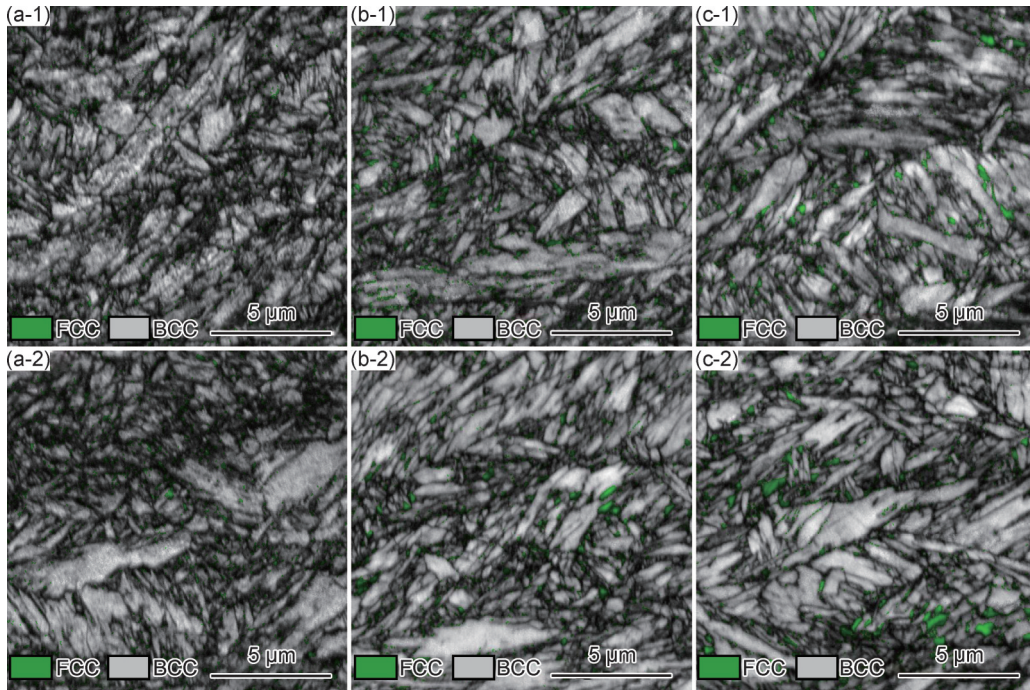


图 2 三种钢热轧(1)和时效(2)样品EBSD表征结果 (a)Cu钢;(b)Ni钢;(c)CuNi钢

Fig.2 EBSD characterization results of hot-rolled(1) and aged(2) samples for three types of steel (a)Cu steel;(b)Ni steel;(c)CuNi steel

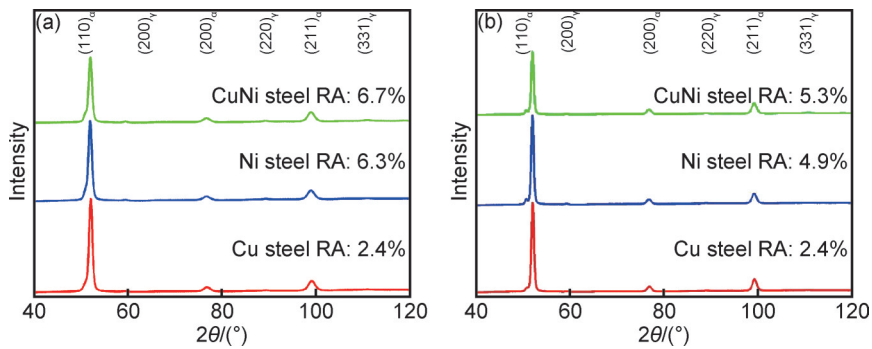


图 3 三种钢热轧(a)和时效(b)样品XRD谱图

Fig.3 XRD patterns of hot-rolled(a) and aged(b) samples for three types of steel

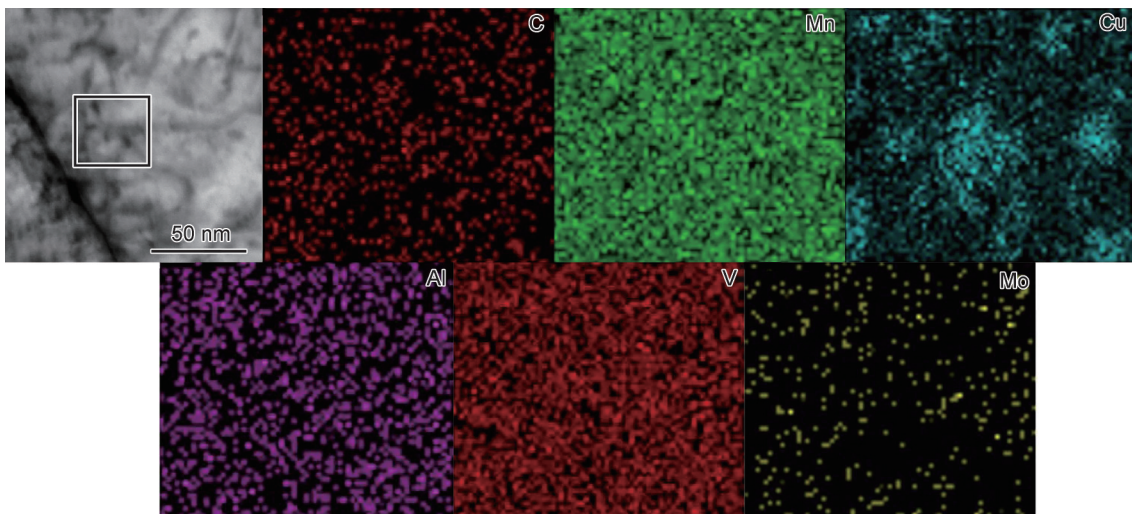


图 4 Cu钢时效样品的显微组织及其对应的STEM-EDS分析结果

Fig.4 Microstructure and corresponding STEM-EDS analysis results of aging samples of Cu steel

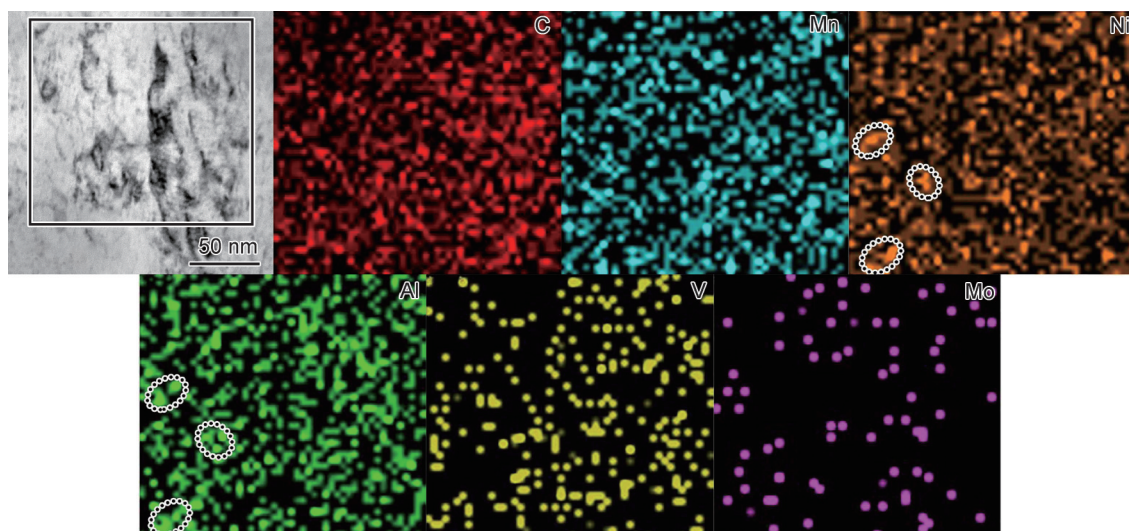


图5 Ni钢时效样品的显微组织及其对应的STEM-EDS分析结果

Fig.5 Microstructure and corresponding STEM-EDS analysis results of aging samples of Ni steel

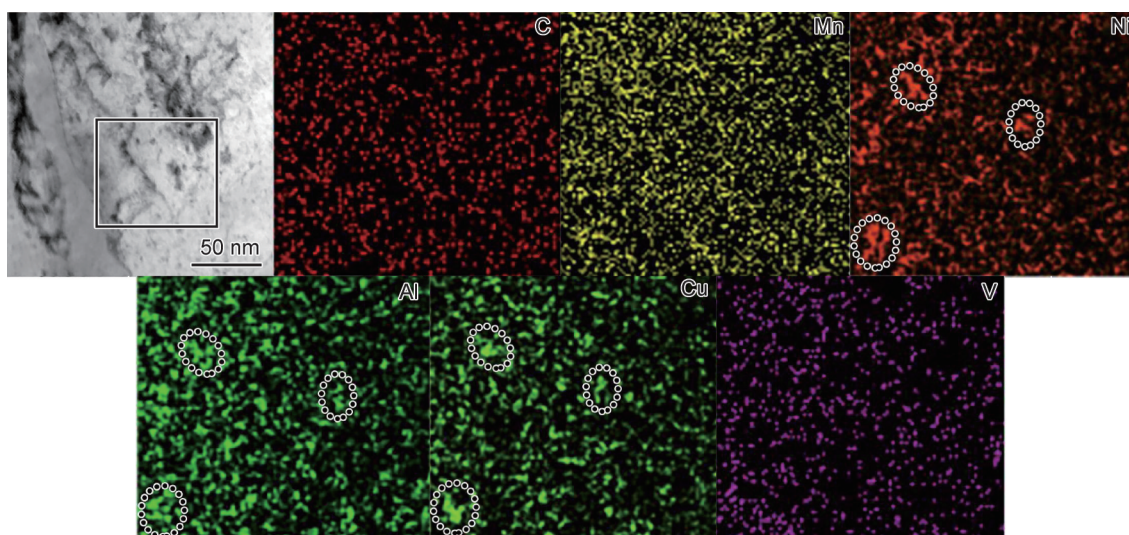


图6 CuNi钢时效样品的显微组织及其对应的STEM-EDS分析结果

Fig.6 Microstructure and corresponding STEM-EDS analysis results of aging samples of CuNi steel

表3 三种钢时效样品中析出颗粒的尺寸、数量密度和体积分数

Table 3 Diameter, number density and volume fraction of precipitated particles in three alloyed steels after aging

Steel	Particle	Diameter/nm	Number density/ m^{-3}	Volume fraction/%
Cu steel	Cu-rich	7.0 ± 1.9	2.34×10^{22}	0.42
Ni steel	NiAl	4.0 ± 1.3	1.44×10^{23}	1.06
CuNi steel	Cu-NiAl	5.8 ± 2.2	2.10×10^{23}	1.93

富Cu相、NiAl相、Cu-NiAl复合相。Cu钢中析出的富Cu相的数量密度和体积分数远小于Ni钢、CuNi钢析出的纳米颗粒,一方面是由于Ni钢中加入的Ni含量较高,在500℃时效析出的相平衡体积分数NiAl相(2.0%)大于富Cu相(1.7%);另一方面是因为Mn元素容易在NiAl相中偏聚,占据了NiAl相中Al元素的位置^[19-20],减少其弹性应变能,从而促进NiAl相的析

出,显著增加了NiAl相的密度^[21-22]。而CuNi钢中时效析出的Cu-NiAl相的尺寸大于Ni钢中的NiAl相,这主要归因于富Cu相和NiAl相复合析出的相互作用,并且Cu元素的加入促进了NiAl相的析出和长大,具体可从以下两方面进行阐述。首先Cu与Mn在NiAl相中的作用相似^[21-22],在析出过程中,由于Cu原子的原子半径小于Al原子,Cu取代NiAl相中Al元素

可使 NiAl 相与 α -Fe 基体之间的晶格失配应变显著降低^[22], 从而降低 NiAl 相形核的临界能。另外, 由于 NiAl 相与基体共格难以粗化, 但 CuNi 钢中富 Cu 相和 NiAl 相复合析出时, 一方面富 Cu 相能够作为 NiAl 相形核核心促进析出, 另一方面 Cu 取代 NiAl 相中 Al 时造成晶格畸变形成缺陷, 这会加速 Ni、Al 元素的扩散, 从而促进 NiAl 相的长大和粗化^[23]。因此, CuNi 钢中纳米析出相的尺寸和数量密度均大于 Ni 钢。Schnitzer 等^[24-25]在研究 Cu 元素对 Fe-Cr-Ni-Al-Ti 马氏体时效钢析出相演变过程的影响中, 也发现了同样的现象, 证实 Cu 元素的添加加速了 NiAl 相的析出。

2.2.2 时效处理对力学性能和强化机制的影响

根据图 1 和表 2 可以发现, 热轧样品中, 相较于 Ni 钢 (1350 MPa) 和 CuNi 钢 (1310 MPa), Cu 钢具有更高的屈服强度 (1390 MPa), 这主要是由于 Cu 钢中不含 Ni 元素, 其较高的马氏体相变开始温度 (M_s 点) 有助于降低组织内的残余应力, 从而提升了材料的屈服强度^[26]。经时效处理后, Ni 钢和 CuNi 钢的屈服强度与屈服强度增量均显著高于 Cu 钢, 但 Ni 钢和 CuNi 钢的屈服强度与强化增量相近, CuNi 钢并未表现出预期中更高的强化增量。此外, 时效处理后三种钢的抗拉强度均出现下降, 这是马氏体钢回火后的典型特征, 主要归因于时效处理释放了因马氏体相变导致的内应力和位错回复, 显著降低了材料中的位错密度^[17], 导致加工硬化率下降。

经时效处理后, 三种钢中残余奥氏体的体积分数和尺寸变化甚微, 不会对其屈服强度的增加产生显著影响^[27-28], 但三种钢中分别有大量富 Cu 相、NiAl 相、Cu-NiAl 复合相析出, 因此, 其屈服增量 ($\Delta\sigma$) 主要来源于析出强化 σ_p 和时效处理时位错回复导致的屈服强度降低 $\Delta\sigma_d$, 即

$$\Delta\sigma = \sigma_p - \Delta\sigma_d \quad (2)$$

而 $\Delta\sigma_d$ 可根据以下公式计算^[29-30]:

$$\rho = \beta^2 / (4.35 \times b^2) \quad (3)$$

$$\sigma_d = M\alpha Gb \sqrt{\rho} \quad (4)$$

$$\Delta\sigma_d = \sigma_{dHR} - \sigma_d \quad (5)$$

式中: ρ 为位错密度; β 为 XRD 谱图的半峰全宽 (full width at half maximum, FWHM); M 为 Taylor 因子, $M=3$; α 为比例系数; G 是基体的剪切模量, 约为 80 GPa^[31]; b 为 Burgers 矢量, $b=0.25$ nm; σ_{dHR} 和 σ_d 分别为热轧样品和时效样品的位错强化增量。通过计算得到, 时效处理后 Cu 钢、Ni 钢和 CuNi 钢因位错回复所导致的屈服强度下降值分别为 57、51 MPa 和

52 MPa, 即三种钢因位错回复所导致的软化幅度相差很小, 因此析出强化对三种钢屈服强度的变化起主导作用。

NiAl 相和 Cu-NiAl 复合相的时效析出强化效果远大于富 Cu 相, 而 CuNi 钢中的 Cu-NiAl 复合析出相强化效果并未显著高于 Ni 钢中的 NiAl 相。根据析出相的物理特性、分布特征及其与滑移位错的交互作用, 析出强化分为切过机制和绕过机制两种不同的强化机制^[1-2]。钢中的强化增量与第二相尺寸变化如图 7 所示, 随着析出颗粒的长大, 当颗粒尺寸超过临界尺寸 d_c 后, 强化机制会由切过机制转变为 Orowan 绕过机制, 此时析出相提供的强化增量将会减小; 而只有位于临界尺寸 d_c 时, 析出强化才达到最大值。对于剪切机制的强化增量 σ_{shear} , 屈服强度的提高主要源于有序强化 σ_{order} 、共格强化 σ_{coh} 和模量强化 σ_{mod} ^[32], 分别按照以下公式进行计算:

$$\sigma_{shear} = \sigma_{coh} + \sigma_{order} + \sigma_{mod} \quad (6)$$

$$\sigma_{coh} = 4.1MG\epsilon^{3/2}f^{1/2}\left(\frac{R}{b}\right)^{1/2} \quad (7)$$

$$\sigma_{order} = M\left(\frac{\gamma_{apd}^{3/2}}{b}\right)\left(\frac{4r_s f}{\pi T}\right)^{1/2} \quad (8)$$

$$\sigma_{mod} = M\frac{Gb}{\lambda}\left[1 - \left(\frac{E_p}{E_m}\right)^2\right]^{3/4} \quad (9)$$

式中: ϵ 为约束晶格参数失配, $\epsilon = 2/3(\Delta a/a)$, $\Delta a/a$ 为纳米相与基体之间的晶格参数失配, 约为 0.002^[33]; f 为 NiAl 相的体积分数; γ_{apd} 为纳米相的反相边界平均能^[34], $\gamma_{apd} = 0.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$; r_s 为滑动平面内的平均粒子半径^[35], $r_s = (2/3)^{1/2}R$; T 为位错的线张力, $T = Gb^2/2$ ^[35]; λ 为位错滑移面的平均粒子间距^[35], $\lambda = 0.866 \cdot (rN)^{-1/2}$; E_p 和 E_m 分别为析出相和基体的位错线能量, E_p/E_m 的比值取决于析出相的半径 R ^[36], 取 0.983。

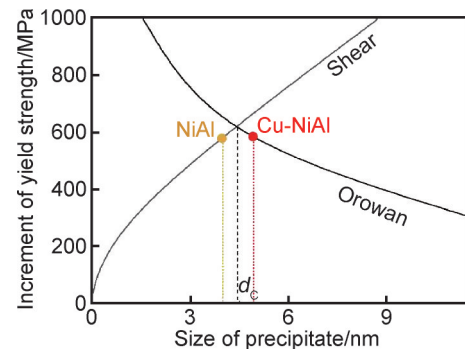


图 7 钢的屈服强度增量与第二相尺寸变化示意图
Fig.7 Schematic diagram of yield strength increment versus second phase size in steel

当析出相通过 Orowan 机制强化时,其强化增量可由式(10)计算^[37]:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = 0.84M \left(\frac{1.2Gb}{2\pi\lambda} \right) \ln \left(\frac{L}{2b} \right) \quad (10)$$

式中: L 表示外截止距离, $L = 2(2/3)^{1/2} R$ 。

当富 Cu 相与 NiAl 相的尺寸较小时,两者分别呈 BCC 结构^[38]与 B2 有序结构。而 B2 有序 NiAl 相的晶格常数与 BCC 基体接近^[15],因此二者均能与基体形成共格界面^[38],并通过剪切机制实现强化;其中富 Cu 相以共格强化和模量强化为主要机制^[39],而 NiAl 相以有序强化和模量强化为主^[32],相似尺寸及分布的富 Cu 相和 NiAl 相析出强化的贡献并不一致。随着析出相的长大,其难以与基体保持共格关系,当尺寸超过某个临界值时,位错不再切过而是绕过析出相,并留下位错环,强化机制随之转变为绕过机制。相关研究^[10,27]发现含 Cu/Ni 钢中析出的富 Cu 相和 NiAl 相极易以 B2 结构团簇方式复合析出,且复合析出的 Cu-NiAl 相根据添加化学元素成分的不同通常有两种结构,一种为 NiAl 相与富 Cu 相紧密接触的邻近结构,另一种是以富 Cu 相为核心、NiAl 相为外壳的核壳结构。而无论复合团簇以何种结构析出,在计算时均应将其视为一个整体单元与位错发生相互作用。根据表 3 统计的析出相尺寸和数量密度以及上述公式进行计算,结果如表 4 所示。可以看出,当分别采用不同强化机制公式计算平均尺寸为 4.0 nm 的 NiAl 相析出强化增量时,切过机制的析出强化增量小于绕过机制;而平均尺寸为 5.8 nm 的 Cu-NiAl 相对应的切过机制和绕

过机制计算的强化增量分别为 798 MPa 和 586 MPa,绕过机制强化小于切过机制。对于 Cu 钢和 Ni 钢而言,富 Cu 相和 NiAl 相按剪切机制计算出的强化增量分别为 189 MPa 和 576 MPa,而绕过机制强化增量的计算值分别为 210 MPa 和 615 MPa;通过实测屈服强度增量推算出 Cu 钢和 Ni 钢的析出强化增量分别为 182 MPa 和 591 MPa,这与剪切机制计算值较吻合,由此可见,两种钢中富 Cu 相和 NiAl 相更倾向于按剪切机制进行强化;而 CuNi 钢推算出的时效析出强化增量为 627 MPa,这明显与 Cu-NiAl 相的复合析出通过绕过强化机制的计算值 586 MPa 更接近。因此,综合图 7 所示的强化增量与第二相尺寸及强化机制间的关系,并结合三种实验钢屈服强度增量的实测结果,说明位错与平均尺寸为 7.0 nm 的 Cu 粒子相互作用以剪切机制为主导,这与文献中报道的富 Cu 相粒子临界尺寸约为 8 nm^[38]的结论相吻合;位错与 4.0 nm 的 NiAl 粒子的主要作用机制同样为剪切,而对于尺寸为 5.8 nm 的 Cu-NiAl 复合析出粒子,位错则主要以绕过机制通过,说明 NiAl 相强化由切过向绕过机制转变的临界尺寸在 4.0~5.8 nm 之间,这与文献中报道的 NiAl 相临界尺寸约为 5 nm^[21,32-33]的结果相吻合,Cu 与 NiAl 的复合并未对该临界尺寸产生显著影响。需要指出,析出相的实际尺寸呈一定分布,上述分析并非指所有粒子均以单一机制与位错相互作用。当平均尺寸小于临界尺寸时,大部分粒子以切过机制为主;反之,则以绕过机制为主。然而,当平均尺寸接近临界尺寸时,切过与绕过两种机制在实际材料中往往并存,由此导致计算的强化增量与实测值之间出现偏差。

表 4 Cu 钢、Ni 钢和 CuNi 钢采用不同强化机制计算的强化增量与实测增量

Table 4 Calculated strengthening increments and measured increments for Cu steel, Ni steel, and CuNi steel by different strengthening mechanisms

Steel	Particle	Size/nm	$\sigma_{\text{shear}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{Orowan}}/\text{MPa}$	$\Delta\sigma_d/\text{MPa}$	Measured $\Delta\sigma/\text{MPa}$	$\sigma_p = \Delta\sigma + \Delta\sigma_d/\text{MPa}$
Cu steel	Cu-rich	7.0±1.9	189	210	57	125	182
Ni steel	NiAl	4.0±1.3	576	615	51	540	591
CuNi steel	Cu-NiAl	5.8±2.2	798	586	52	575	627

Note: σ_{shear} and σ_{Orowan} are the increments of yield strength calculated by the shear mechanism and Orowan mechanism, respectively. $\Delta\sigma$ is the measured increment of yield strength determined from the stress-strain curve.

Shen 等^[40]在相关研究中发现富 Cu 相和 NiAl 相复合析出的强化效果大于单一 NiAl 相,主要归因于复合析出的数量密度大于单一析出相,但并未考虑到纳米颗粒尺寸的变化可导致强化作用机制的转变。本研究中尺寸较小的 NiAl 相通过剪切机制强化,而 CuNi 钢中的 Cu-NiAl 相尽管数量密度较高,但其尺寸大于临界尺寸,位错无法切过析出相而只能通过绕过

机制强化;这导致后者的强化效果并没有高于前者,两者的屈服强度增幅相近,即复合析出并未表现出比单一析出更高的析出强化效果。

3 结论

(1) 含 Cu、含 Ni 和含 Cu/Ni 钢经 500 °C 时效处理

析出纳米相后,其屈服强度分别增加了125、540 MPa和575 MPa左右,这是由于在三种钢中时效时分别析出了平均尺寸为7.0 nm的富Cu相、4.0 nm的NiAl相和5.8 nm的Cu-NiAl相纳米粒子。含Ni钢与含CuNi钢的屈服强度增量显著高于含Cu钢,这是由于二者中时效析出的纳米相与含Cu钢中的富Cu相在晶体结构上存在差异,且其数量远大于后者,从而产生了更为显著的析出强化效果。

(2)CuNi钢时效析出的Cu-NiAl相的尺寸、数量密度均大于Ni钢时效析出的NiAl相,这主要是因为CuNi钢中,Cu元素能够促进NiAl的形核和长大,形成Cu-NiAl复合析出相。

(3)NiAl相强化机制由切过机制向绕过机制转变的临界尺寸在4.0~5.8 nm之间,而时效后Ni钢中的NiAl相平均尺寸约为4.0 nm,其强化机制为切过机制,CuNi钢中的Cu-NiAl相平均尺寸为5.8 nm,大于临界尺寸,其强化机制转变为绕过机制,这导致强化效果相对减弱,因此,尽管CuNi钢中纳米粒子的尺寸与数量均大于Ni钢,但两者的析出强化效果相近,即复合析出相较于单一析出并未表现出更加显著的析出强化效果。

参考文献

- [1] 李晓林,蔡庆伍,孙林,等. Ti-Mo微合金钢中第二相临界转换尺寸研究[J]. 热加工工艺, 2015, 44(22): 219-223.
LI X L, CAI Q W, SUN L, et al. Study on critical transition size of second phase in Ti-Mo micro-alloyed steel[J]. Hot Working Technology, 2015, 44(22): 219-223.
- [2] 翟乾坤,肖亚姣,李嘉宝,等. Cu对Fe-NiAlMn合金析出强化过程的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(10): 87-92.
ZHAI Q K, XIAO Y J, LI J B, et al. Effect of Cu on precipitation strengthening process in Fe-NiAlMn alloy[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(10): 87-92.
- [3] TENG Z K, MILLER M K, GHOSH G, et al. Characterization of nanoscale NiAl-type precipitates in a ferritic steel by electron microscopy and atom probe tomography[J]. Scripta Materialia, 2010, 63(1): 61-64.
- [4] VAYNMAN S, ISHEIM D, PRAKASH KOLLI R, et al. High-strength low-carbon ferritic steel containing Cu-Fe-Ni-Al-Mn precipitates[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(2): 363-373.
- [5] 梁丰瑞,苏航,柴锋,等. 含Cu低合金高强钢时效Cu析出研究进展[J]. 中国冶金, 2023, 33(11): 29-38.
LIANG F R, SU H, CHAI F, et al. Advance in Cu precipitation during aging treatment of Cu-bearing low-alloy high-strength steel[J]. China Metallurgy, 2023, 33(11): 29-38.
- [6] 耿如明,崔永恩,吴冰,等. 3 GPa超高强度马氏体时效钢组织性能[J]. 航空材料学报, 2024, 44(2): 151-158.
GENG R M, CUI Y E, WU B, et al. Characteristics of microstructures and mechanical properties of 3 GPa ultrahigh strength maraging steel[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2024, 44(2): 151-158.
- [7] HU B, RONG X Q, TIAN C, et al. Nanoscale precipitation and ultrafine retained austenite induced high strength-ductility combination in a newly designed low carbon Cu-bearing medium-Mn steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2021, 822: 141685.
- [8] PING D H, OHNUMA M, HIRAKAWA Y, et al. Microstructural evolution in 13Cr-8Ni-2.5Mo-2Al martensitic precipitation-hardened stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2005, 394(1/2): 285-295.
- [9] 焦增宝,刘锦川. 新型纳米强化超高强度钢的研究与进展[J]. 中国材料进展, 2011, 30(12): 6-11.
JIAO Z B, LIU C T. Research and development of advanced nano-precipitate strengthened ultra-high strength steels[J]. Materials China, 2011, 30(12): 6-11.
- [10] 罗海文,沈国慧. 超高强高韧化钢的研究进展和展望[J]. 金属学报, 2020, 56(4): 494-512.
LUO H W, SHEN G H. Progress and perspective of ultra-high strength steels having high toughness[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2020, 56(4): 494-512.
- [11] 阙立辉,叶其斌,田勇,等. Cu-NiAl纳米复合析出强化钢回火工艺[J]. 钢铁, 2021, 56(2): 105-109.
KAN L Y, YE Q B, TIAN Y, et al. Tempering process of Cu-NiAl nano co-precipitation strengthened steel[J]. Iron and Steel, 2021, 56(2): 105-109.
- [12] LIU Q D, SONG H, ZHANG J, et al. Strengthening of Ni-Mn-Cu-Al-Co steel by nanoscale Cu and β -NiAl co-precipitated couples[J]. Materials Characterization, 2021, 171: 110754.
- [13] 王晓姣,沈琴,严菊杰,等. 沉淀强化钢中两相区NiAl相和富Cu相的析出特点[J]. 金属学报, 2014, 50(11): 1305-1310.
WANG X J, SHEN Q, YAN J J, et al. Precipitation characterization of NiAl and Cu-rich phases in dual-phase region of precipitation strengthening steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2014, 50(11): 1305-1310.
- [14] KAPOOR M, ISHEIM D, GHOSH G, et al. Aging characteristics and mechanical properties of 1600 MPa body-centered cubic Cu and B2-NiAl precipitation-strengthened ferritic steel[J]. Acta Materialia, 2014, 73: 56-74.
- [15] 梁恩溥,徐乐,王毛球,等. NiAl和Cu在40CrNi3MoV钢中的析出行为及其对力学性能的影响[J]. 金属学报, 2024, 60(2): 201-210.
LIANG E P, XU L, WANG M Q, et al. Precipitation behavior of NiAl and Cu in 40CrNi3MoV steel and its effect on mechanical properties[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2024, 60(2): 201-210.
- [16] SHEN Q, XIONG X Y, LI T, et al. Effects of co-addition of Ni and Al on precipitation evolution and mechanical properties of Fe-Cu alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 723: 279-286.
- [17] 王明明,魏晨阳,郭广顺,等. 超高强度马氏体基钢强韧化及疲劳性能研究进展[J]. 材料热处理学报, 2023, 44(3): 17-27.
WANG M M, WEI C Y, GUO G S, et al. Research progress on strengthening, toughening and fatigue properties of ultra-high-strength martensitic-based steel[J]. Transactions of Materials and

- Heat Treatment, 2023, 44(3):17-27.
- [18] ZHU Y S, HU B, LUO H W. Influence of Nb and V on microstructure and mechanical properties of hot-rolled medium Mn steels[J]. Steel Research International, 2018, 89(9):1700389.
- [19] FU C L, ZOU J. Site preference of ternary alloying additions in FeAl and NiAl by first-principles calculations[J]. Acta Materialia, 1996, 44(4):1471-1478.
- [20] SONG Y, GUO Z X, YANG R, et al. First principles study of site substitution of ternary elements in NiAl[J]. Acta Materialia, 2001, 49(9):1647-1654.
- [21] JIAO Z B, LUAN J H, MILLER M K, et al. Effects of Mn partitioning on nanoscale precipitation and mechanical properties of ferritic steels strengthened by NiAl nanoparticles[J]. Acta Materialia, 2015, 84:283-291.
- [22] BOZZOLO G, MOSCA H O, WILSON A W, et al. Atomistic modeling of quaternary alloys: Ti and Cu in NiAl[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2002, 33(2):265-284.
- [23] YANG X C, DI X J, WANG J S, et al. The co-precipitation evolution of NiAl and Cu nanoparticles and its influence on strengthening and toughening mechanisms in low-carbon ultra-high strength martensite seamless tube steel[J]. International Journal of Plasticity, 2023, 166:103654.
- [24] LEITNER H, SCHÖBER M, SCHNITZER R. Splitting phenomenon in the precipitation evolution in an Fe-Ni-Al-Ti-Cr stainless steel[J]. Acta Materialia, 2010, 58(4):1261-1269.
- [25] SCHNITZER R, SCHÖBER M, ZINNER S, et al. Effect of Cu on the evolution of precipitation in an Fe-Cr-Ni-Al-Ti maraging steel[J]. Acta Materialia, 2010, 58(10):3733-3741.
- [26] HUTCHINSON B, BATE P, LINDELL D, et al. Plastic yielding in lath martensites—an alternative viewpoint[J]. Acta Materialia, 2018, 152:239-247.
- [27] JIAO Z B, LUAN J H, MILLER M K, et al. Precipitation mechanism and mechanical properties of an ultra-high strength steel hardened by nanoscale NiAl and Cu particles[J]. Acta Materialia, 2015, 97:58-67.
- [28] RAABE D, PONGE D, DMITRIEVA O, et al. Nanoprecipitate-hardened 1.5 GPa steels with unexpected high ductility[J]. Scripta Materialia, 2009, 60(12):1141-1144.
- [29] HU B, HE B B, CHENG G J, et al. Super-high-strength and formable medium Mn steel manufactured by warm rolling process[J]. Acta Materialia, 2019, 174:131-141.
- [30] WU D Y, HAN X L, TIAN H T, et al. Microstructural characterization and mechanical properties analysis of weld metals with two Ni contents during post-weld heat treatments[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(5):1973-1984.
- [31] HUTCHINSON C R, GOUNÉ M, REDJAÏMIA A. Selecting non-isothermal heat treatment schedules for precipitation hardening systems: an example of coupled process-property optimization[J]. Acta Materialia, 2007, 55(1):213-223.
- [32] JIAO Z B, LUAN J H, MILLER M K, et al. Precipitate transformation from NiAl-type to Ni₂AlMn-type and its influence on the mechanical properties of high-strength steels[J]. Acta Materialia, 2016, 110:31-43.
- [33] TAILLARD R, PINEAU A, THOMAS B J. The precipitation of the intermetallic compound NiAl in Fe-19wt.%Cr alloys[J]. Materials Science and Engineering, 1982, 54(2):209-219.
- [34] POVODEN-KARADENIZ E, KOZESCHNIK E. Simulation of precipitation kinetics and precipitation strengthening of B2-precipitates in martensitic pH13-8 Mo steel[J]. ISIJ International, 2012, 52(4):610-615.
- [35] CAHN R W. Strengthening methods in crystals[J]. International Materials Reviews, 1972, 17(1):147.
- [36] JIAO Z B, LUAN J H, ZHANG Z W, et al. Synergistic effects of Cu and Ni on nanoscale precipitation and mechanical properties of high-strength steels[J]. Acta Materialia, 2013, 61(16):5996-6005.
- [37] ZHOU B C, YANG T, ZHOU G, et al. Mechanisms for suppressing discontinuous precipitation and improving mechanical properties of NiAl-strengthened steels through nanoscale Cu partitioning[J]. Acta Materialia, 2021, 205:116561.
- [38] 王晓姣. Fe-Cu-Ni-Al-Mn 钢中强化相复合析出机制的研究[D]. 上海:上海大学, 2016.
- WANG X J. Mechanism research of nanoscale composite precipitates in Fe-Cu-Ni-Al-Mn steel[D]. Shanghai: Shanghai University, 2016.
- [39] HOLZER I, KOZESCHNIK E. Computer simulation of the yield strength evolution in Cu-precipitation strengthened ferritic steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(15):3546-3551.
- [40] SHEN Q, CHEN H, LIU W Q. Effect of Cu on nanoscale precipitation evolution and mechanical properties of a Fe-NiAl alloy[J]. Microscopy and Microanalysis, 2017, 23(2):350-359.

基金项目:国家自然科学基金项目(52233018,51831002)

收稿日期:2024-03-12;录用日期:2024-04-22

通讯作者:罗海文(1972—),男,教授,博士,主要从事先进钢铁材料的设计与制备方向的研究工作,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学冶金与生态工程学院(100083),E-mail:luohaiwen@ustb.edu.cn;胡斌(1988—),男,副教授,博士,主要从事先进钢铁材料的组织性能调控方面的研究工作,联系地址:北京市海淀区学院路30号北京科技大学冶金与生态工程学院(100083),E-mail:hubin@ustb.edu.cn

(本文责编:寇凤梅)