

体心立方金属韧脆转变机制研究进展

韩卫忠 卢岩 张雨衡

(西安交通大学 材料科学与工程学院 金属材料强度国家重点实验室 西安 710049)

摘要体心立方(bcc)金属具有高熔点、良好的高温力学性能、抗辐照、耐液态金属腐蚀等优点,被广泛应用于核反应堆、卫星、飞行器、火箭、发动机等的结构部件。然而,bcc金属普遍具有低温脆性和温度依赖的韧脆转变特性,极大地限制了其应用范围。因此,深入研究bcc金属的韧脆转变机理并发展调控策略具有重要意义。本文以bcc金属的韧脆转变现象为例,回顾了金属材料韧脆转变行为的研究历史,介绍了韧脆转变行为的最新研究进展,探讨了调控韧脆转变温度的新方法和未来的研究重点。

关键词 韧脆转变,体心立方,金属,位错,裂纹

中图分类号 TG111.91

文章编号 0412-1961(2023)03-0335-14

Mechanism of Ductile-to-Brittle Transition in Body-Centered-Cubic Metals: A Brief Review

HAN Weizhong, LU Yan, ZHANG Yuheng

State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

Correspondent: HAN Weizhong, professor, Tel: (029)82664630, E-mail: wzhanxjtu@mail.xjtu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.51971170 and 51922082) and Programme of Introducing Talents of Discipline to Universities (No.BP0618008)

Manuscript received 2022-08-18, in revised form 2022-09-23

ABSTRACT Body-centered-cubic (bcc)-structured metals have excellent physical properties, such as high melting points, high strength and excellent creep resistance, radiation tolerance, and good compatibility with liquid metals, which are widely used in high-tech fields, such as nuclear reactors, satellites, aircraft, rockets, and engines. However, their low-temperature brittleness and ductile-to-brittle transition characteristics limit their applications. Therefore, a deep understanding of the ductile-to-brittle transition mechanism is of great significance for regulating the ductile-to-brittle transition behavior of bcc-structured metals. In this review, taking bcc-structured metals as an example, the history of the ductile-to-brittle transition investigations in bcc metals was retrospected, the main research progress on this topic was introduced, the newly developed methods to tune the ductile-to-brittle transition temperature of metals was discussed, and the key points to be focused on in the future was listed.

KEY WORDS ductile-to-brittle transition, body-centered cubic, metal, dislocation, crack

韧脆转变(ductile-to-brittle transition,DBT)是指 固体材料的韧性随着温度的降低而突然减小,由韧 性断裂向脆性断裂转变的过程。韧脆转变具有突发

性,即从韧性转变为脆性的温度区间很窄,通常在 10~20℃范围内^[-3]。固体材料发生韧脆转变时的温 度称为韧脆转变温度(DBTT)。在韧脆转变温度之

DOI 10.11900/0412.1961.2022.00400

资助项目 国家自然科学基金项目Nos.51971170和51922082,以及高等学校学科创新引智计划项目No.BP0618008

收稿日期 2022-08-18 定稿日期 2022-09-23

作者简介 韩卫忠,男,1981年生,教授,博士

通讯作者 韩卫忠,wzhanxjtu@mail.xjtu.edu.cn,主要从事高性能金属结构材料的设计、制备和使役行为机理研究

上,固体材料呈现韧性状态,具有良好的变形能力; 在韧脆转变温度之下,固体材料丧失全部塑性变形 能力,在加载过程中,发生脆性断裂。具有韧脆转变 特性的固体材料主要分为4类:第1类是半导体材 料,如Si^[4-6]、Ge^[7]、Al₂O₃^[8]等;第2类是体心立方(bcc) 金属,如钢铁^[9-11]、V^[12,13]、Cr^[14-16]、Mo^[17,18]、W^[3,19-34]等;第 3类是部分密排六方(hcp)金属,如金属Zn^[35]等;第4 类是金属间化合物,如TiAl金属间化合物^[36]、NiAl金 属间化合物^[37,38]、FeAl金属间化合物^[39,40]等;此外,金属 Sn、一些矿物和岩石也具有韧脆转变特性。本文主要 对 bcc 金属的韧脆转变现象进行分析,探究韧脆转变 行为的本源,寻找调控韧脆转变温度的有效策略。

难熔金属材料的韧脆转变特性对深空、深海、极 地探索、核能、国防军工、航空航天、电子工业、辐射 屏蔽等领域有重要影响。难熔金属具有高熔点、高 硬度、高温强度、抗蠕变、抗辐照、耐液态金属腐蚀等 优异性能,是国家重大工程和武器装备亟需的关键 材料,广泛用于核反应堆、卫星、飞行器、火箭、发动 机、武器系统等高科技领域[41,42]。随着前沿科学技术 的不断发展,材料的服役环境变得更加苛刻,这对材 料的性能也提出了更高的要求。例如,W被誉为最 有潜力的聚变核反应堆第一壁材料,是实现核聚变 能的关键核心材料[43-46]。然而,聚变堆第一壁材料 需要承受高能中子和离子辐照、热循环载荷、高温等 离子体侵蚀等极端服役环境的考验。W的低温脆性 和高的韧脆转变温度极大地限制了它的加工和应 用,尽快发展调控W等难熔金属韧脆转变行为的新 原理和新技术,是突破其可加工性差,满足核反应堆 等极端服役环境的关键。金属材料韧脆转变机理的 研究对我国开发极地战略资源也有重要的意义。南 极和北极地区的自然资源非常丰富,包括各类不可 再生的矿产资源与化学能源、可再生的生物资源、水 力以及风力等[47-49]。由于北极和南极地区长时间严 酷的低温环境,对金属材料的低温服役性能提出了 新的需求。为了有效开发利用极地资源,发展低温 高强高韧先进金属结构材料是重要保障。

科研人员早在19世纪60年代就发现韧脆转变 现象并且开始探究韧脆转变机制,然而,百年来韧脆 转变机制长期存在争议,难以达成一个定论。有学 者^[50,51]认为位错形核是主导金属韧脆转变的关键机 制,有学者^[5,52]指出位错运动能力对韧脆转变行为有 更大的影响,2种机制长期争论,没有达成统一认 识。因此,韧脆转变机制仍然是一个未解之谜。此 外,除温度外,诸多内外因素都对金属材料的韧脆转 变行为有显著影响,如微观缺陷、材料纯度、合金元 素、晶粒尺寸、表面质量、材料织构、试样形状和加载 速率等^[53],而每种因素对金属韧脆转变行为的影响 存在显著差异。研究^[29]发现,一些方法可以降低金 属材料的韧脆转变温度,例如,通过冷轧处理后的钨 板,其韧脆转变温度可以从600℃降低到-65℃,但 是韧脆转变温度降低的原因并不清楚。所以,金属 材料的韧脆转变机制仍需开展深入研究。

为了深入理解韧脆转变现象,本文简要综述了 一百多年来金属材料韧脆转变的相关研究。首先, 回顾了韧脆转变的研究历史,介绍了测试韧脆转变 的常用实验方法;其次,介绍了bcc金属的特性及其 韧脆转变行为;再次,介绍了韧脆转变机制的认识和 争议,归纳了影响韧脆转变的因素及调控韧脆转变 行为的方法。最后,面向bcc金属韧脆转变的实际 需求,对韧脆转变的未来研究进行了展望。

1 韧脆转变现象的发现

1861年,研究者发现韧性良好的熟铁有时候会 呈现脆性断裂,这是文献记载的最早的关于Fe的韧 脆转变现象^[2],在当时被误认为是Fe内部结构晶化 所致。随着金属材料的大量使用和突然失效事故的 发生,韧脆转变现象逐渐被人们熟知。1906年 Mesnager提出材料韧脆转变的首个解释,认为试样 缺口前沿的三轴拉应力是造成材料韧脆转变的主要 原因^[2]。这是从外因的角度解释材料的韧脆转变现 象,还未触及材料内部组织结构。

20世纪早期若干重大灾难性事件的发生引起 了社会各界对金属材料韧脆转变现象的广泛关注。 泰坦尼克号沉没事件影响巨大,而金属的低温脆性 是导致其沉没的重要原因之一。造船工程师为了增 加钢的强度,向炼钢原料中添加了大量的硫化物,虽 然钢的强度得以提升,但也大大降低了钢的韧性^[54], 使韧脆转变温度升高,在遭受冰山撞击时钢板、螺栓 等部件发生脆断,船体进水导致灾难发生。此外, 1954年的"世界协和"号、1966年的"丹尼尔•j•莫雷 尔"号和1979年的"库尔德斯坦"号都因金属部件脆 性断裂造成了重大事故。

事实上,金属材料的韧脆转变特性自1861年发现以来,得到了学术界和工业界的广泛关注和重视,稍有不慎,就会造成灾难性事故。为了避免韧脆转变现象造成的破坏,金属材料的韧脆转变机制得到了系统的研究。为了适应低温等极端服役环境,也开发了一系列能满足低温服役环境的新材料,金属材料的韧脆转变也逐渐发展成凝聚态物理、材料学和力学共同关心的科学问题。

2 韧脆转变行为的测试方法

2.1 Charpy冲击实验

Charpy冲击实验是检测韧脆转变行为的常用实 验方法^[55,56]。Charpy冲击实验主要是通过落锤对U 形和V形缺口的标样进行冲击变形,测试时缺口朝 左放在底座支架上,随后用负载的重锤对试样进行 冲击。在不同温度下进行冲击实验后,绘制冲击吸 收功随温度的变化趋势。结果表明,随着温度降低, 冲击吸收功出现了急剧降低的现象,标志着材料发 生了韧脆转变,相应的温度为韧脆转变温度,如图 1a^[50]所示。Charpy冲击试样加工简便、测试时间短, 对试样内部的微观缺陷和组织结构十分敏感,但需 要的标准试样尺寸较大,不适合小尺寸样品的测试。

2.2 拉伸实验

拉伸实验也是检测韧脆转变行为的常用实验方法^[57]。拉伸实验通过对样品进行恒定加载速率的变

形得到相应的载荷-位移曲线,通过计算得到应力-应变曲线,进而得到试样的弹性模量、屈服强度、延 伸率、断面收缩率、抗拉强度等性能指标。塑性材料 在拉伸过程中,达到屈服强度后,延伸率进一步增加 直至"颈缩"后断裂;脆性材料在拉伸断裂前不会产 生明显的塑性变形或只能承载很小的塑形变形量, 达到断裂强度时突然断裂。对标准试样进行不同温 度的拉伸实验,绘制延伸率或断面收缩率随温度的 变化关系,进而得到韧脆转变温度。拉伸实验是最 常用的材料力学测试方法之一,具有明确的测试 标准。

2.3 其他测试方法

除了以上实验方法,其他一些测试方法也可以 检测金属材料的韧脆转变行为,如三点弯曲实验、四 点弯曲实验^[57]、冲杆实验^[34]等,分别如图1b^[3]和c^[24]所 示。不同的实验方法具有不同的优缺点。弯曲试样 形状简单,适用于测定加工不方便的脆性材料,可以



图1 韧脆转变温度(DBTT)的测试方法^[3,16,34,56]

Fig.1 Different methods for measuring the ductile-to-brittle transition temperature (DBTT)

- (a) DBTT measured by Charpy test^[56] (L is longitudinal, T is long transverse, and S is short transverse. The first letter (L or T) designates the direction normal to the crack plane, and the second letter (S) the expected direction of crack propagation)
- (b) DBTT measured by bending test^[3] (Filled symbols represent fracture toughnesses (left axis-*K*), and open symbols represent stresses at failure, which are normalized by crack length (*a*) for compatibility with the fracture toughness scale (right axis- $\sigma f(a)$)

(c) DBTT measured by small-punch (SP) test (T_{SP})^[34]
 (d) DBTT measured by nanoindentation^[16]

温度下的纳米压痕实验也能测试金属材料的韧脆转变温度,图1d¹⁶¹为通过硬度随温度的阶段性变化评估韧脆转变行为,纳米压痕实验对试样损伤小,可以无损检测材料的力学性能,不过纳米压痕实验对样品表面形貌敏感,对样品表面质量要求较高。

3 bcc 金属的变形特性

1926年, Taylor和 Elam^[58]发现 bcc 结构的 α-Fe 具有完全不同的滑移变形机制。研究人员对多种 bcc 金属的变形过程开展全面研究后,总结了 bcc 金 属独特的变形特征^[1,59,60]:(1) bcc 金属中滑移面具有 不唯一性,位错可以在{110}、{112}和{123}面滑移; (2) bcc 金属中位错运动的晶格阻力很大,往往在 (10⁻²~10⁻³)µ范围内(µ为剪切模量),比面心立方(fcc) 金属和hcp 金属高2~3个数量级;(3) bcc 金属滑移变 形中不严格遵守 Schmid 定律;(4) 随着温度的降低, bcc 金属从韧性急剧转变为脆性,具有韧脆转变特 性;(5) bcc 金属变形具有很强的应变速率敏感性。

bcc 金属具有如此与众不同的变形特性和韧脆转变行为,与bcc 金属特殊的螺位错核心结构和滑移行为相关。大量模拟研究^[61-63]表明,bcc 金属的螺位错具有三维核心结构,图2^[61]是通过标准微分位移图表示的bcc 金属中的螺位错核心。沿着螺位错Burgers 矢量<111>方向进行投影观察螺位错核心,其中每一个圆都表示一列原子,箭头表示相邻两列原子垂直于纸面方向的位移差,且箭头线段的长度与位移差的大小成正比,可见bcc 金属螺位错具有



图 2 体心立方(bcc)金属螺位错核心结构^[61] Fig.2 The atomic core structures of the *a*' / 2[111] screw dislocation in body-centered cubic metals^[61] (*a'*—lattice constant)

三维立体、非平面的核心结构,同时第V副族金属 (V、Nb、Ta)和第VI副族金属(Cr、Mo、W)螺位错的核 心结构存在差别^[61]。有计算表明不同bcc金属的螺 位错核心能量显著不同^[64],其螺位错在应力状态下 运动的路径也有所区别^[65],螺位错行为的差异是导 致第V副族和第VI副族bcc金属韧脆转变温度差异 较大的重要原因。

正是由于这种特殊的螺位错核心,低温下,螺位 错的运动速率比刃位错慢很多。将位错从一个局部 势能最小值移动到邻近的最小值区域所需克服的阻 力称为派纳力(Peierls-Nabarro stress),可表达为^[30]:

$$\sigma_{\rm p} = \frac{2\mu}{1-\nu} \exp\left(-\frac{4\pi\omega}{b}\right) \tag{1}$$

式中,σ_p为Peierls-Nabarro力,ν为poisson比,ω为位 错在滑移面内的有效宽度,b为Burgers矢量模。式 (1)表明了阻碍位错运动的关键因素:即位错核心的 有效宽度对Peierls-Nabarro力的影响很大。由于 bcc金属特殊的螺位错核心结构,模拟计算表明常温 下启动螺位错所需的Peierls-Nabarro力要比刀位错 至少大一个数量级^[59,667]。因此,相对于刃位错而 言,螺位错的运动比较困难,需要热激活,一般认为 bcc金属的塑性变形主要由螺位错行为主导。

通常情况下,螺位错运动通过双扭折形核及扩展的方式实现滑移^[28,68],其过程如图3^[30]所示。图中 黄色部分为能量起伏,通常位错位于能量较低的波



Color online

图 3 热激活条件下螺位错的迁移^[30] Fig.3 Double-kink assisted migration of screw dislocation under thermal activation^[30] (U_p —Peierls barrier, τ_g —time constant for generating a kink pair, τ_m —time constant for moving the kinks to the extent of the dislocation line, v_s —screw dislocation velocity) 谷,而螺位错运动需要跨过能量较高的波峰。在热激活作用下,部分位错段优先跳跃到相邻波谷,形成双扭折对结构。在切应力的作用下,扭折沿着位错线方向不断扩展,最终使得整根位错跨过波峰,完成向前迁移的过程。螺位错的运动速率与温度密切相关,温度较低时,螺位错扭折对的形核速率很低,其运动速率远小于刃位错;随着温度升高,螺位错的运动速率逐渐增加,到达某个温度时,螺位错与刃位错运动速率接近相等,这一温度通常被称为临界温度(T_c)^[69]。

bcc 金属中特殊的三维螺位错核心结构导致其 形核及运动都很困难,只能靠热激活形成扭折对的 运动来实现滑移。正是由于bcc 金属螺位错的复杂 性,导致科研人员对韧脆转变行为的认识存在争议, 到底是位错形核,还是位错运动主导了韧脆转变行 为,亦或是存在其他的机制?

4 韧脆转变机制之争议

为什么Fe、Cr、Mo、W等bcc金属具有如此特殊的"韧脆转变"特性呢?自1861年以来,材料的低温脆性机制一直困扰着几代研究者,是一个百年难题。

4.1 韧脆转变机制的早期探索

事实上,金属材料的韧脆转变特性早在1861年 就被发现了,Kirkaldy指出,尽管熟铁以韧性著称, 但它偶尔也会发生脆性断裂,并且认为纯Fe失效过 程与缺口及应变速率有关[2]。1906年, Mesnager针 对钢中的韧脆转变现象提出了解释,认为材料表面 的缺口在韧脆转变中扮演着重要的角色四。金属在 加工过程中表面会形成微小的刻痕,这种刻痕在变 形时特别容易开裂,造成了材料的脆性。1909年, Ludwik提出了新的看法,认为材料发生断裂的应力 是一个固定的值,如果材料承受的应力超过特定值 就会发生断裂,反之,材料就可以很好地变形四。自 此以后,科研人员展开了对韧脆转变的探索,随后相 继发现其他金属的韧脆转变现象^[70]:1919年Jefffries 发现金属W的韧脆转变现象;1920年Sykes发现Mo 的韧脆转变现象;1927年Goerens发现Zn的韧脆转 变现象;1953年Wain发现Cr的韧脆转变现象。韧 脆转变的研究自此拉开了序幕。

随着科技手段的进步以及断裂力学的发展,人 们观察到了变形过程中更细致的材料微观结构变 化,随后研究人员逐渐将研究焦点放在裂纹形核和 扩展上。

1952年,Yokobori^{^[71]对拉应力下金属裂纹的形核及断裂失效情况展开了研究,通过理论分析和计}

算,提出了裂纹形核控制韧脆转变的观点,认为屈服 强度、极限强度和断裂的发生分别与位错或裂纹的 形核、增长及传播过程相关。而裂纹形核的过程在 断裂中需要的时间最长,过程相对较为缓慢,比裂纹 增长和传播过程慢得多,认为裂纹形核控制着屈服 强度及脆性断裂。裂纹形核过程由加载速率控制, 进而提出了加载速率与韧脆转变温度的关系^[71]:

$$\lg \nu = C - Q/(RT) \tag{2}$$

式中,v为加载速率,C是常数,Q为激活能,R为气体 常数,T为热力学温度。加载速率控制裂纹形核过 程,而裂纹形核能力决定了材料脆性断裂的发生,进 而决定了韧脆转变温度。

1958年,Petch等^[72,73]对α-Fe中的韧脆转变开展 了一系列研究,并且提出了裂纹扩展控制韧脆转变 行为的观点,当拉应力达到扩展裂纹所需要的临界 应力时,裂纹就会扩展,发生解理断裂。该研究利用 裂纹开裂时表面能的增加以及Hell-Petch公式得到 了韧脆转变温度的计算方法,并且认为,韧脆转变与 温度的关系更多地依赖于移动一个自由位错所需要 的Peierls-Nabarro力,而不是启动位错源所需的力。

以上是早期科研人员对材料初脆转变的看法, 主要从宏观的角度进行分析。随着凝聚态物理的发展,1934年,位错的概念首次提出,1956年,位错在 透射电镜原位实验中得到了证实,科学家才意识到 位错是协调材料变形的关键,位错行为与金属材料 的韧脆转变密切相关,这再次引发了研究人员对韧 脆转变机制研究的兴趣。关于韧脆转变机制的解 释,科学家逐渐分为2个阵营:位错形核机制和位错 运动机制。

4.2 位错形核主导的韧脆转变机制

1974年,Rice和Thomson¹⁵⁰通过计算研究了多种 bcc金属裂纹尖端的钝化过程。评估了二维空间中 发射位错钝化裂纹,同时也计算了三维空间中裂纹尖 端形成稳定位错环的能量¹⁵⁰,提出了钝化裂纹尖端的 模型。材料在变形过程中形成的微裂纹会导致应力 集中,如果不能有效地钝化裂纹,裂纹继续扩展导致 脆性断裂;如果可以钝化裂纹,那材料就会表现出较 好的塑性变形能力。而钝化裂纹尖端的过程是需要 位错不断形核来完成。并且进一步指出,材料的塑性 或脆性与位错发射相关,对于那些可以有效发射位错 的材料,就会表现出较好的塑性;而对于位错发射需 要克服很大能量壁垒的材料就表现出脆性。

1986年,Kameda⁷⁴¹对回火脆性钢的韧脆转变现 象进行研究,认为金属材料在变形过程中会形成微 裂纹,裂纹尖端应力较大,而位错形核可以有效地消 除应力集中,位错形核速率与应变速率成正比,位错 形核控制裂纹扩展过程,进而控制韧脆转变。认为 裂纹存在2种不同的类型,分别为拉伸裂纹和剪切 裂纹,拉伸裂纹的扩展会导致材料脆断,剪切裂纹的 扩展导致材料塑性断裂。产生拉伸或者剪切裂纹的 概率与温度的关系如图4^[74]所示,交点处的温度定义 为韧脆转变温度。

1988年,Samuels等^[4]建立了一个动态裂纹尖端 钝化模型来描述材料在恒定应变速率中的韧脆转变 现象^[4,5],认为位错是由裂纹尖端离散发射的,在发生 韧脆转变时,位错被发射出来,并且以足够快的速率 运动去钝化裂纹尖端。研究^[4,5]计算了发射每个位错 需要的强度因子:

$$K_{N} = \beta \mu b \left(\frac{2\pi}{x_{c}}\right)^{1/2}$$
(3)

式中,K_N为发射第N根位错所需的强度因子,β为线 拉伸应力系数,x_c为形核位错在相应应力状态下运 动最远的临界距离。研究发现脆性断裂的临界强度 因子(K_{ic})刚好与第一根位错发射所需的强度因子相 同,据此认为韧脆转变过程是由位错形核来控制的。

4.3 位错运动主导的韧脆转变机制

1991年,Hirsch和Roberts^[75]通过实验及计算模 拟的方法以Si为模型研究了材料的韧脆转变行为, 表明Si的韧脆转变由位错运动控制,当位错能够及 时地运动到裂纹尖端时,能够形成位错源调控韧脆 转变行为。这种位错源主要有2类,第一类是样品



图4通过温度与断裂概率判断韧脆转变温度的示意图^[74]

Fig.4 Determination of DBTT according to variation of ductile and brittle fracture probabilities with respect to the inverse of temperature^[74]

中预先存在的位错可以运动到裂纹尖端转化为位错 源,阻碍裂纹的扩展。在这个过程中,位错是否能够 及时运动到裂纹尖端,即位错的运动速率以及分布 决定了Si的韧脆转变过程。当预先存在的位错远 离裂纹尖端时,就无法起到位错源的作用,这时韧脆 转变过程由一些特殊位置能否作为形核点发射位错 控制。随后又提出材料的韧脆转变行为及应变速率 敏感性受到位错运动的激活能控制,当位错能够足 够快地(应力强度因子小于K_{ic})运动到裂纹尖端时, 可以在裂纹尖端作为稳定的位错源形核位错,钝化 裂纹尖端,阻碍裂纹扩展,实现材料的韧化。

1998年,Gumbsch等¹³通过三点弯曲实验研究 了裂纹体系及应变速率对单晶W初脆转变行为的 影响。在低温时由于缺少活跃的位错源,位错形核 在变形过程中起到重要的作用。当温度升到足够高 之后,材料内部可以产生充足的活跃位错源,位错运 动能力决定了位错源形核的速率,位错运动越快,就 可以形核越多的位错,是否发生韧性变形取决于位 错形核速率的快慢,而形核速率的快慢取决于位错 运动的快慢。虽然强调了位错形核在变形中的重要 性,但是认为韧脆转变本质是由位错运动来控制的。

2000年起,Brunner等^[76]和Giannattasio等^[22-24]研 究了单晶W和多晶W的韧脆转变行为,分析了加载 速率对韧脆转变的影响。计算了韧脆转变所需的激 活能^[23]:

$$\dot{\varepsilon} = A \cdot \exp\left(\frac{Q_{\text{DBT}}}{k_{\text{B}}T_{\text{DBT}}}\right) \tag{4}$$

式中, \dot{e} 为加载速率,A为系数, Q_{DBT} 为发生韧脆转变的激活能, k_{B} 为Boltzmann常数, T_{DBT} 为韧脆转变温度。螺位错扭折对的有效形成焓可表达为^[23]:

$$H_{\rm kp} = 2H_{\rm k} - 2\sqrt{\sigma^*} \left(\frac{d^3 b \gamma_0}{2}\right)^{1/2}$$
(5)

式中, H_{kp} 为扭折对有效形成焓, H_k 为应力状态为0时 扭折对的形成焓, σ *为临界切应力,d为扭折对中相 邻波谷之间的距离, γ_0 为与位错线张力有关的因子。 发现对于金属W,韧脆转变所需的能量为1.05 eV, 刚好与扭折对有效形成焓接近,据此认为韧脆转变 是由螺位错运动主导的。

2015年,Németh等¹⁷⁷研究了超细晶W和粗晶W 韧脆转变行为的不同,并且提出了刃位错的运动主 导超细晶W 韧脆转变的观点。对化学成分完全相 同的超细晶W 和粗晶W进行四点弯曲实验,发现粗 晶W 的韧脆转变温度在 350~450 K,认为螺位错的 迁移率控制粗晶W 韧脆转变。但是超细晶W 在相 对较低的 77 K才发生韧脆转变,此温度下螺位错的 运动可以忽略不计,同时发现超细晶W 韧脆转变与 应变速率无关,因此,提出了刃位错的滑移控制着超 细晶W 的韧脆转变机理。

2021年, Zhang和Han^[34]利用小冲杆实验研究了 轧制态W的韧脆转变机制,发现随着温度的升高, 失效模式由解理断裂向分层断裂转变,标志着轧制 态W的韧脆转变。通过表征断裂形貌发现在断口 处产生了大量的{001}平面三角形剪切唇。剪切唇 的数量、密度和分布表现出明显的温度和方向依赖 性。对剪切唇上滑移迹线夹角分析表明,在发生韧 脆转变后, {110}、 {112} 和 {123} 平面上有大量的位 错活动。温度和取向相关的位错滑移是控制韧脆转 变的决定性因素。如图5¹³⁴所示,通过分析不同状态 下材料的位错结构发现,在低温下,少量自由移动的 刃位错快速滑动后在样品内部留下滑动速率较慢的 长直螺位错,这种位错运动状态不足以钝化裂纹,材 料表现出脆性特征。一旦超过韧脆转变温度,螺位 错的运动能力增加,位错以弯曲的混合位错形态进 行运动,大量的混合位错滑移可以有效抑制裂纹形



Color online

图5 轧制 W 板在韧脆转变前后的位错结构^[34] Fig.5 Dislocation structures in rolled tungsten at different testing temperatures^[34] (*b*—Burgers vecter) (a) pre-existing dislocations before testing (b) below DBTT (c) at DBTT (d) above DBTT

核和扩展,实现韧脆转变。同时,随着温度的进一步 升高,更多的滑移系被激活,处于多个滑移系统的混 合位错大量滑移后为材料提供了良好的韧性。

4.4 螺/刃位错相对运动速率控制韧脆转变

初脆转变是位错形核主导还是运动主导,相较 于这种非此即彼的争议,Lu等¹¹⁶认为位错形核和位 错运动是相辅相成的,并不矛盾,完全可以合二为 一,统一成一种全面的初脆转变机制,于是提出了 螺/刃位错相对运动速率控制初脆转变的新解释。 通过高温纳米压痕实验,测定硬度、蠕变速率等随温 度的变化规律,从而确定了金属Cr在纳米压痕下的 初脆转变温度在70℃附近。实验对金属Cr在初脆 转变温度前后的压痕形貌和位错结构进行了详细表 征,发现螺/刃位错的相对运动速率随温度升高而逐 渐增加,当螺/刃位错相对运动速率比值达到0.7时金 属Cr发生初脆转变。在初脆转变温度之下,由于螺 位错与刃位错运动速率差异较大,位错不能有效地自 增殖,导致协调变形的位错数量偏少,金属Cr呈现脆性;在韧脆转变温度之上,螺位错与刃位错速率相当, 位错线可以转化为高效的位错源,源源不断地产生大量位错协调变形,使金属Cr呈现韧性特征。具体的量化方法和相应的物理机制如图6^[16]所示。

研究¹¹⁰提出,可以通过位错弓出形貌来判断螺/ 刃位错的相对运动速率,这将极大简化通过原位等 实验测量螺/刃位错相对运动速率的步骤。首先,当 螺位错和刃位错速率相等时,刃位错向前弓出形成 半径为r的半圆,一旦超过半圆这个临界形状,螺位 错扫过的面积将大于刃位错扫过的面积,即马上转 变为高效的Frank-Read错源,如图6c¹¹⁰所示。然而, 由于 bcc 金属特殊的螺位错三维核心结构,它的运 动是一个热激活的过程,运动速率往往显著小于刃 位错。现假设螺位错运动速率为零,刃位错具有良 好的可动性,这时位错的弓出形貌如图6d¹¹⁰所示,当 刃位错弓成半圆时,不能形成高效位错源,需继续向



Color online

图6螺/刃位错相对运动速率控制韧脆转变的物理机制^[16]

Fig.6 Mechanism of the relative mobility of the screw versus edge dislocations controls the DBT in metals^[16] (a) dislocation relative mobility determines the efficiency of dislocation source (T_c —critical temperature, v_e —edge dislocation velocity, α_{DBT} —the α value at DBTT, α —velocity ratio of screw dislocation and edge dislocation, t_0 —time before dislocation bow out, t_1 —time after dislocation bow out)

(b) relative mobility of screw versus edge dislocations with temperature for Cr, Al, W, and Fe

- (c) bowing out an edge dislocation to form a half loop (*r*—dislocation source radius)
 - (d) bowing out the half loop if $v_s = 0$ (*x*—distance moved by edge dislocation)
- (e) bowing out the half loop with side glide ($v_s > 0$) (y—distance moved by screw dislocation, A_{edge} —region swept by the edge dislocation, A_{screw} —region swept by the screw dislocation)

前运动一定距离x,形成一个半椭圆,浅粉色部分为 刃位错扫过的面积A_{cdec}。即使在这种情况下,半椭 圆位错环仍然不能形成Frank-Read位错源,需继续 向前滑动。也就是说,这种情况下刃位错弓出过程 只相当于一次性位错源。实际情况下,螺位错具有 一定的可动性,也会向侧面运动距离y,则形成如图 6e^[10]所示的较宽的半椭圆,螺位错扫过的面积为浅 绿色部分Asserve,只有当螺位错扫过的面积大于刃位 错扫过的面积时,位错才可以转变为Frank-Read位 错源。此时,螺/刃位错的相对运动速率决定了临界 半椭圆的形状。根据几何关系,螺/刃位错的相对运 动速率比值为[16]:

$$\alpha = \frac{\nu_s}{\nu_e} = \frac{y}{x} = \frac{r}{r+x} \tag{6}$$

式中,α为螺/刃位错相对运动速率比值,ν,为螺位错 运动速率,v,为刃位错运动速率,y为螺位错运动的 距离,x为刃位错运动的距离,r为位错源半径。该 物理模型建立了通过位错弓出形貌判断α的方法。 α 决定了Frank-Read位错源的有效性, α 越小,位错 源效率越低,α越大,位错源效率越高。通过统计 Fe、Al、Cr和W在不同温度下的位错几何形貌,可以 获得它们的α与韧脆转变行为之间的关系,如图 66临所示。研究发现金属材料若要呈现韧性,至少 需要满足α>0.5(在转化成位错源前刃位错的最大 位移要小于r)。也就是说,宏观观察到的bcc金属的 韧脆转变温度对应于一个特殊的位错源效率,只有 满足这一特殊的临界位错源效率(特定螺/刃相对运 动速率),金属材料才能实现良好韧性变形。例如, 对于金属Cr在高温纳米压痕实验中, α 需要达到 0.7,才能发生韧脆转变。

5 韧脆转变行为的调控

5.1 杂质/合金元素调控

金属材料内部的杂质或者合金元素对韧脆转变 影响极大。研究表明,N、C、O、S等杂质元素会导致 韧脆转变温度显著升高[78.79],对于不同纯度的钨合 金,其韧脆转变温度可以相差400 K以上^[3,80-82]。而 添加某些合金元素又可以降低韧脆转变温度,比如 Re 元素常作为韧化元素添加到 Cr、Mo、W 等 bcc 金 属中用来改善韧性^[83,84]。Klopp等^[85]研究了Re元素 对金属W韧脆转变的影响,发现相比于纯W的韧脆 转变温度113℃,添加Re元素可以降低韧脆转变温 度,W-1.9Re和W-24Re合金的韧脆转变温度分别为 -59和-190℃,Re元素的添加量越多,韧脆转变温度 的降低越明显。

bcc金属中的"固溶软化"现象与螺位错核心结 构的改变密切相关[86,87]。研究[86,87]表明,在W中加入 Re元素后,W位错核心结构的对称性发生了变化, 促进了螺位错扭折对的形核及扩展,导致合金软化。 此外,也有研究[88]表明合金元素的加入可以捕获晶 格中的O原子,因此会降低O原子在晶界的富集,提 高晶界强度,也可实现材料的韧化。因此,从杂质/ 合金元素的角度考虑,降低韧脆转变温度可以从2 个方面考虑。第一:提高材料的纯度,降低杂质元素 的含量,进而改善塑韧性;第二:加入特定的合金元 素,如金属W中加入Re元素促进位错滑移,来改善 韧性,达到降低韧脆转变温度的目的。然而,合金元 素影响韧脆转变行为的微观机制较复杂,需要开展 深入探究。

5.2 晶粒尺寸和位错调控

韧脆转变行为受到材料微观组织结构,包括材 料的晶粒尺寸、变形织构、位错密度、晶粒形态等的 调控。例如,不同晶粒尺寸的样品具有不同的韧脆 转变温度[89,90]。研究[89,90]发现,随着晶粒尺寸的减小, 韧脆转变温度也随之降低。而 Hwang 和 Kim^[91]通过 研究不同晶粒尺寸(59、80和173 µm)高含N量奥氏 体钢的韧脆转变行为,发现随着晶粒尺寸的增加,韧 脆转变温度反而降低。以上研究表明晶粒尺寸对韧 脆转变的影响比较复杂,需要进行系统研究。

此外,不同于传统金属材料的"加工硬化"现象, 对 bcc 金属进行预变形后,材料的韧性可以大幅度 提升,从而降低韧脆转变温度。Bonnekoh等[29]通过 冷轧工艺将金属W的韧脆转变温度从烧结态的 600℃降低至-65℃, Rupp等^[92]通过三点弯曲实验研 究了轧制W性能的各向异性,结果表明,垂直于轧 制方向的断裂韧性较高。

bcc金属的"加工韧化"现象与显微结构的变化 密不可分[29,92~95]。预变形后不仅晶粒尺寸细化,而且 得到的层状组织晶界强度更高,对提升材料的断裂 韧性具有重要意义[29,34]。同时,预变形工艺使材料中 储存了大量的可动位错,这些位错可以很好地协调 金属材料的低温变形,降低韧脆转变温度[20,34]。但 是,在不同初始位错密度的Fe-3%Si单晶样品中,韧 脆转变行为并未表现出明显的差异,研究1%1表明,多 晶变形样品的韧脆转变温度大幅度下降主要是由于 晶粒尺寸等因素的变化所致,而不是位错密度的 变化。

虽然大量研究报道了预变形可以降低金属的韧 脆转变温度[20,93-97],但是预变形工艺改变了材料多个 组织结构参量,如晶粒尺寸、晶粒形貌、织构和位错 密度等,都会影响韧脆转变温度。如何实现单一变 量对金属韧脆转变行为的调控还需进一步研究。

5.3 第二相颗粒调控

为了降低韧脆转变温度,提高材料的塑韧性,常 常采用加入TiC、ZrC、TaC和稀土氧化物Y₂O₃、La₂O₃ 等第二相颗粒的方法实现强韧化的目标^[98-103]。Tan 等^[104]在W中加入1%TaC(质量分数),对比其与纯W 在热冲击中的变形特点,发现纯W表面存在明显网 状裂纹,而加入TaC的复合材料表面无明显裂纹,认 为第二相颗粒可以实现W的韧化。研究认为,第二 相颗粒的韧化机制主要有以下几个方面:(1)在材料 烧结过程中,第二相颗粒可以阻碍晶粒长大,达到细 化晶粒的目的^[98];(2)在基体内弥散分布的第二相不 仅可以作为位错源发射位错,而且可以通过拖拽将 位错固定在晶粒内部,提高晶粒的变形能力^[104];(3) 分布在晶界上的第二相可以钉扎晶界,阻碍晶界的 滑动,实现材料的强韧化^[105]。

5.4 纳米氦泡调控

Ding等^[106]研究发现,在亚微米尺寸的Cu中,通 过离子注入引入的纳米氦泡可以显著增加Cu的室 温变形能力,特别是与塑性不稳定的纯Cu相比,含 有纳米氦泡的样品在室温变形过程中表现出更好的 强韧性。通过进一步表征发现,纳米氦泡不仅可以 作为剪切变形的障碍,而且可以作为位错源,减少位 错的平均自由程,从而增加了材料的塑性和变形稳 定性。通过原位力学实验,在氦离子注入的金属W 和Nb中也观察到了氦泡作为位错源发射位错的现 象^[107,108]。这种通过引入氦泡作为位错源来提高材料 韧性的方法为调控金属材料的韧脆转变行为提供了 新的思路。

6 总结与展望

总体来说,金属材料的韧脆转变现象从发现至 今已经有近200年的历史。随着研究人员的不断探 索,逐渐揭开韧脆转变的神秘面纱。随着位错理论 的提出,研究人员对韧脆转变机理的认识不断深入, 逐渐形成了位错形核主导韧脆转变和位错运动主导 韧脆转变的2大学派,2种机制长期争议,难以形成 定论。基于全新的研究方法和思路,近期研究人员 提出了螺/刃位错相对运动速率控制韧脆转变行为 的新理论。该理论将位错形核和位错运动的2种机 制完美地统一起来,提出螺/刃位错的相对运动能力 决定位错源的效率,从而影响金属材料的变形能力。 只有达到特定的位错源效率,金属材料的韧脆转变 机理的同时,也不断发展出调控韧脆转变行为的一些方法。虽然有些方法可以显著降低韧脆转变温度,但是其微观作用机理仍需阐明。金属材料的强韧脆化机理研究,既面向世界学术前沿,又面向国家重大需求,实现金属材料韧脆转变行为的精准调控是科学家追求的一个目标。

未来关于金属材料韧脆转变行为的研究应当注 重以下方面。

首先需要深入理解bcc金属螺位错的核心结构,现有的结论基本是通过模拟计算得到,虽然有研究通过球差电镜观察到螺位错结构^[109,10],但仍需进一步研究。第V副族金属(V、Nb、Ta)和第VI副族金属(Cr、Mo、W)虽然同为bcc金属,但是韧脆转变温度相差较大,第V副族金属往往比第VI副族金属韧脆转变温度低很多,科研人员将此归因于不同的螺位错核心结构,然而为什么都是非平面核心结构,它们的韧脆转变行为却有如此大的差异?是否可以通过某种方法调整螺位错核心结构?在这方面仍有很多问题值得继续深入研究与讨论。因此,深入理解bcc金属中螺位错的结构和滑移特性是有效阐明金属韧脆转变行为的关键之一。此外,韧脆转变涉及到大量位错的协同运动,如何描述位错群与韧脆转变行为之间的关系也是未来的努力方向。

其次,影响韧脆转变温度的因素有很多,包括纯 度、杂质元素、合金元素、析出相、晶界、预存位错密 度、织构、应变速率、表面质量等。虽然研究人员对 这些因素影响韧脆转变的现象提出了相应解释,但 是缺少一个统一的、全面的机制将这些变量都包容 进去。因此,需要先对单一因素影响下的韧脆转变 行为进行系统的研究,然后对多变量组合再展开深 入分析,构建一个系统的、完整的韧脆转变物理图 像。早期,我国研究人员通过数学拟合的方法,在铁 素体不锈钢中提出了韧脆转变的数学模型。该模型 不仅提供了一种定量分析的数学方法,而且综合考 虑了外部形状、试样条件等宏观因素的影响[111,112]。 近期,Zhang等^[113]基于位错源效率控制位错增殖的 思路,提出一种理论模型。该模型从微观角度分析 了位错行为对韧脆转变的决定性作用,并且定量预 测了晶粒尺寸、初始位错密度、位错源数量变化对韧 脆转变温度的影响。然而,如何实现宏观和微观的 联动,提出有效的理论,构建一个系统的、完整的韧 脆转变物理图像仍需进一步研究。此外,如何预测 金属材料在特定工况工作条件下的韧脆转变行为仍 面临巨大的挑战。

最后,应该探究有效降低韧脆转变温度的新方

法。研究韧脆转变机制的目的就是为了可以有效地 降低韧脆转变温度,让bcc金属发挥其优点,得到更 广泛的应用。探究降低韧脆转变温度的方法十分重 要,开发多种有效且工艺成本低廉的降低韧脆转变 温度的方法是未来的重中之重。

参考文献

- Christian J W. Some surprising features of the plastic deformation of body-centered cubic metals and alloys [J]. Metall. Trans., 1983, 14A: 1237
- [2] Finnie I, Mayville R A. Historical aspects in our understanding of the ductile-brittle transition in steels [J]. J. Eng. Mater. Technol., 1990, 112: 56
- [3] Gumbsch P, Riedle J, Hartmaier A, et al. Controlling factors for the brittle-to-ductile transition in tungsten single crystals [J]. Science, 1998, 282: 1293
- [4] Samuels J, Roberts S G, Hirsch P B. The brittle-to-ductile transition in silicon [J]. Mater. Sci. Eng., 1988, A105–106: 39
- [5] Hirsch P B, Roberts S G, Samuels J. The brittle-ductile transition in silicon. II. Interpretation [J]. Proc. Roy. Soc., 1989, 421A: 25
- [6] Brede M. The brittle-to-ductile transition in silicon [J]. Acta Metall. Mater., 1993, 41: 211
- [7] Serbena F C, Roberts S G. The brittle-to-ductile transition in germanium [J]. Acta Metall. Mater., 1994, 42: 2505
- [8] Franco A, Roberts S G, Warren P D. Fracture toughness, surface flaw sizes and flaw densities in Al₂O₃ [J]. Acta Mater., 1997, 45: 1009
- [9] Ortner S R. The ductile-to-brittle transition in steels controlled by particle cracking [J]. Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct., 2006, 29: 752
- [10] Sharma T, Kumar N N, Mondal R, et al. Ductile-to-brittle transition in low-alloy steel: A combined experimental and numerical investigation [J]. J. Mater. Eng. Perform., 2019, 28: 4275
- [11] Li L, Jia Z W, Zhang Y F, et al. Ductile-brittle transition temperature of a grain-oriented silicon steel and its influencing factors [J]. Heat Treat. Met., 2021, 46(12): 214
 (李 莉, 贾志伟, 张一凡等. 取向硅钢韧脆转变温度及影响因素
 [J]. 金属热处理, 2021, 46(12): 214)
- [12] Joseph T D, Tanaka M, Wilkinson A J, et al. Brittle-ductile transitions in vanadium and iron-chromium [J]. J. Nucl. Mater., 2007, 367–370: 637
- [13] Zhang J, Han W Z. Oxygen solutes induced anomalous hardening, toughening and embrittlement in body-centered cubic vanadium [J]. Acta Mater., 2020, 196: 122
- [14] Henderson F, Quaass S T, Wain H L. The fabrication of chromium and some dilute chromium-base alloys [J]. J. Inst. Met., 1954, 83: 4400440
- [15] Gilbert A, Reid C N, Hahn G T. Observation on the fracture of chromium [J]. J. Inst. Met., 1963, 92: 351
- [16] Lu Y, Zhang Y H, Ma E, et al. Relative mobility of screw versus edge dislocations controls the ductile-to-brittle transition in metals [J]. Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 2021, 118: e2110596118
- [17] Passmore E M. Correlation of temperature and grain size effects in

the ductile-brittle transition of molybdenum [J]. Philos. Mag., 1965, 11A: 441

- [18] Cox B L, Wiffen F W. The ductility in bending of molybdenum alloys irradiated between 425 and 1000°C [J]. J. Nucl. Mater., 1979, 85–86: 901
- [19] Johnson A A. The ductile-brittle transition in body-centred cubic transition metals [J]. Philos. Mag., 1962, 7A: 177
- [20] Gumbsch P. Brittle fracture and the brittle-to-ductile transition of tungsten [J]. J. Nucl. Mater., 2003, 323: 304
- [21] Tarleton E, Roberts S G. Dislocation dynamic modelling of the brittle-ductile transition in tungsten [J]. Philos. Mag., 2009, 89: 2759
- [22] Giannattasio A, Tanaka M, Joseph T D, et al. An empirical correlation between temperature and activation energy for brittle-toductile transitions in single-phase materials [J]. Phys. Scr., 2007, 2007: 87
- [23] Giannattasio A, Roberts S G. Strain-rate dependence of the brittleto-ductile transition temperature in tungsten [J]. Philos. Mag., 2007, 87: 2589
- [24] Giannattasio A, Yao Z, Tarleton E, et al. Brittle-ductile transitions in polycrystalline tungsten [J]. Philos. Mag., 2010, 90: 3947
- [25] Rieth M, Hoffmann A. Influence of microstructure and notch fabrication on impact bending properties of tungsten materials [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2010, 28: 679
- [26] Xie Z M, Liu R, Miao S, et al. Extraordinary high ductility/ strength of the interface designed bulk W–ZrC alloy plate at relatively low temperature [J]. Sci. Rep., 2015, 5: 16014
- [27] Shen T L, Dai Y, Lee Y. Microstructure and tensile properties of tungsten at elevated temperatures [J]. J. Nucl. Mater., 2016, 468: 348
- [28] Ren C, Fang Z Z, Koopman M, et al. Methods for improving ductility of tungsten—A review [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2018, 75: 170
- [29] Bonnekoh C, Hoffmann A, Reiser J. The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten: On the decrease of the brittle-toductile transition by 600 K to -65°C [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2018, 71: 181
- [30] Butler B G, Paramore J D, Ligda J P, et al. Mechanisms of deformation and ductility in tungsten—A review [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2018, 75: 248
- [31] Bonk S, Hoffmann J, Hoffmann A, et al. Cold rolled tungsten (W) plates and foils: Evolution of the tensile properties and their indication towards deformation mechanisms [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2018, 70: 124
- [32] Bonnekoh C, Jäntsch U, Hoffmann J, et al. The brittle-to-ductile transition in cold rolled tungsten plates: Impact of crystallographic texture, grain size and dislocation density on the transition temperature [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2019, 78: 146
- [33] Geng X, Luo G N, Wang W J, et al. Measurement of ductile-brittle transition temperature of tungsten materials by four-point bending method and its comparison with other methods [J]. Rare Met. Mater. Eng., 2021, 50: 4089

(耿祥,罗广南,王万景等.四点弯曲法测量钨材料韧脆转变温 度及其与其他测试方法的比较研究 [J].稀有金属材料与工程, 2021,50:4089)

- [34] Zhang Y H, Han W Z. Mechanism of brittle-to-ductile transition in tungsten under small-punch testing [J]. Acta Mater., 2021, 220: 117332
- [35] Pszonka A. On the ductile-brittle transition of polycrystalline zinc [J]. Scr. Metall., 1974, 8: 81
- [36] Booth A S, Roberts S G. The brittle–ductile transition in γ-TiAl single crystals [J]. Acta Mater., 1997, 45: 1045
- [37] Ebrahimi F, Hoyle T G. Brittle-to-ductile transition in polycrystalline NiAl [J]. Acta Mater., 1997, 45: 4193
- [38] Ebrahimi F, Shrivastava S. Brittle-to-ductile transition in NiAl single crystal [J]. Acta Mater., 1998, 46: 1493
- [39] Li L L, Su Y Q, Beyerlein I J, et al. Achieving room-temperature brittle-to-ductile transition in ultrafine layered Fe-Al alloys [J]. Sci. Adv., 2020, 6: eabb6658
- [40] Li L L, Beyerlein I J, Han W Z. Interface-facilitated stable plasticity in ultra-fine layered FeAl/FeAl₂ micro-pillar at high temperature [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2021, 73: 61
- [41] Nikolaev Y V, Kolesov V S, Zubarev P V, et al. Molybdenum and tungsten single crystal alloys with abnormally high creep strength for space nuclear power and propulsion systems [A]. Proceedings of 10th Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion [C]. Albuquerque: American Institute of Physics Press, 1993: 267
- [42] Zee R H, Xiao Z, Chin B A, et al. Processing of single crystals for high temperature applications [J]. J. Mater. Process. Technol., 2001, 113: 75
- [43] Davis J W, Barabash V R, Makhankov A, et al. Assessment of tungsten for use in the ITER plasma facing components [J]. J. Nucl. Mater., 1998, 258–263: 308
- [44] Linke J, Du J, Loewenhoff T, et al. Challenges for plasma-facing components in nuclear fusion [J]. Matter Radiat. Extremes, 2019, 4: 056201
- [45] Philipps V. Tungsten as material for plasma-facing components in fusion devices [J]. J. Nucl. Mater., 2011, 415: S2
- [46] Abernethy R G. Predicting the performance of tungsten in a fusion environment: A literature review [J]. Mater. Sci. Technol., 2017, 33: 388
- [47] Sloan E D. Clathrate Hydrates of Natural Gases [M]. 2nd Ed., New York: Marcel Dekker Inc., 1998: 1
- [48] Collett T S, Lee M W, Agena W F, et al. Permafrost-associated natural gas hydrate occurrences on the Alaska North Slope [J]. Mar. Peroleum Geol., 2011, 28: 279
- [49] Huang X, Wang P K, Pang S J, et al. Future utilization of gas hydrate resources in polar regions [J]. Mar. Geol. Front., 2017, 33(11): 18

(黄霞,王平康,庞守吉等.极地天然气水合物资源利用前景[J]. 海洋地质前沿,2017,33(11):18)

- [50] Rice J R, Thomson R. Ductile versus brittle behaviour of crystals[J]. Philos. Mag., 1974, 29A: 73
- [51] Khantha M, Pope D P, Vitek V. Dislocation screening and the brittle-to-ductile transition: A Kosterlitz-Thouless type instability

[J]. Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 684

- [52] Hartmaier A, Gumbsch P. On the activation energy for the brittle/ ductile transition [J]. Phys. Stat. Solidi, 1997, 202B: R1
- [53] Gu Y F, Harada H, Ro Y. Chromium and chromium-based alloys: Problems and possibilities for high-temperature service [J]. JOM, 2004, 56(9): 28
- [54] Garzke W H, Foecke T, Matthias P, et al. A marine forensic analysis of the RMS TITANIC [A]. Proceedings of the OCEANS 2000 MTS/IEEE Conference and Exhibition [C]. Providence: IEEE, 2000
- [55] Li W J, Li Q, Wei L. Application of Charpy impact test on metallic materials [J]. Value Eng., 2018, 37(4): 121
 (李卫军,李庆,魏磊.金属材料夏比冲击试验的应用研究 [J]. 价值工程, 2018, 37(4): 121)
- [56] Reiser J, Hoffmann J, Jäntsch U, et al. Ductilisation of tungsten (W): On the shift of the brittle-to-ductile transition (BDT) to lower temperatures through cold rolling [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2016, 54: 351
- [57] Ding H L. Study on the internal friction and magnetic nondestructive testing method of DBTT for metal materials [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018
 (丁慧丽. 金属材料韧脆转变温度的内耗和磁性无损检测方法研 究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018)
- [58] Taylor G I, Elam C F. The distortion of iron crystals [J]. Proc. Roy. Soc., 1926, 112A: 337
- [59] Weinberger C R, Boyce B L, Battaile C C. Slip planes in bcc transition metals [J]. Int. Mater. Rev., 2013, 58: 296
- [60] Cho H, Bronkhorst C A, Mourad H M, et al. Anomalous plasticity of body-centered-cubic crystals with non-Schmid effect [J]. Int. J. Solids Struct., 2018, 139–140: 138
- [61] Duesbery M S, Vitek V. Plastic anisotropy in b.c.c. transition metals [J]. Acta Mater., 1998, 46: 1481
- [62] Vitek V. Core structure of screw dislocations in body-centred cubic metals: Relation to symmetry and interatomic bonding [J]. Philos. Mag., 2004, 84: 415
- [63] Mrovec M, Gröger R, Bailey A G, et al. Bond-order potential for simulations of extended defects in tungsten [J]. Phys. Rev., 2007, 75B: 104119
- [64] Hu X S, Huang M S, Li Z H. Nonplanar core structure of 1/2<111> screw dislocations: An anisotropic Peierls-Nabarro model [J]. Mech. Mater., 2021, 156: 103794
- [65] Dezerald L, Rodney D, Clouet E, et al. Plastic anisotropy and dislocation trajectory in BCC metals [J]. Nat. Commun., 2016, 7: 11695
- [66] Schoeck G. The Peierls model: Progress and limitations [J]. Mater. Sci. Eng., 2005, A400–401: 7
- [67] Monnet G, Terentyev D. Structure and mobility of the 1/2<111>
 {112} edge dislocation in BCC iron studied by molecular dynamics [J]. Acta Mater., 2009, 57: 1416
- [68] Marian J, Cai W, Bulatov V V. Dynamic transitions from smooth to rough to twinning in dislocation motion [J]. Nat. Mater., 2004, 3: 158
- [69] Schneider A S, Kaufmann D, Clark B G, et al. Correlation between

critical temperature and strength of small-scale bcc pillars [J]. Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 105501

- [70] Magnusson A W, Baldwin W M. Low temperature brittleness [J]. J. Mech. Phys. Solids, 1957, 5: 172
- [71] Yokobori T. Failure and fracture of metals as nucleation processes [J]. J. Phys. Soc. Jpn., 1952, 7: 44
- [72] Petch N J. The ductile-brittle transition in the fracture of α-iron: I[J]. Philos. Mag., 1958, 3A: 1089
- [73] Heslop J, Petch N J. The ductile-brittle transition in the fracture of α-iron: II [J]. Philos. Mag., 1958, 3A: 1128
- [74] Kameda J. A kinetic model for ductile-brittle fracture mode transition behavior [J]. Acta Metall., 1986, 34: 2391
- [75] Hirsch P B, Roberts S G. The brittle-ductile transition in silicon [J]. Philos. Mag., 1991, 64A: 55
- [76] Brunner D, Glebovsky V. Analysis of flow-stress measurements of high-purity tungsten single crystals [J]. Mater. Lett., 2000, 44: 144
- [77] Németh A A N, Reiser J, Armstrong D E J, et al. The nature of the brittle-to-ductile transition of ultra fine grained tungsten (W) foil[J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2015, 50: 9
- [78] Solie K E, Carlson O N. Effect of nitrogen on the brittle-ductile transition of chromium [J]. Trans. Metall. Soc. AIME, 1964, 230: 480
- [79] Cairns R E, Grant N J. The effects of carbon, nitrogen, oxygen and sulfur on the ductile-brittle fracture temperature of chromium [J]. Trans Metall. Soc. AIME, 1964, 230: 1150
- [80] Farrell K, Schaffhauser A C, Stiegler J O. Recrystallization, grain growth and the ductile-brittle transition in tungsten sheet [J]. J. Less-Common Met., 1967, 13: 141
- [81] Grujicic M, Zhao H, Krasko G L. Atomistic simulation of Σ 3 (111) grain boundary fracture in tungsten containing various impurities [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 1997, 15: 341
- [82] Pan Z L, Kecskes L J, Wei Q M. The nature behind the preferentially embrittling effect of impurities on the ductility of tungsten [J]. Comput. Mater. Sci., 2014, 93: 104
- [83] Klopp W D. A review of chromium, molybdenum, and tungsten alloys [J]. J. Less-Common Met., 1975, 42: 261
- [84] Mutoh Y, Ichikawa K, Nagata K, et al. Effect of rhenium addition on fracture toughness of tungsten at elevated temperature [J]. J. Mater. Sci., 1995, 30: 770
- [85] Klopp W D, Witzke W R, Raffo P L. Mechanical properties of dilute tungsten-rhenium alloys [R]. Washington: NASA, 1966
- [86] Romaner L, Ambrosch-Draxl C, Pippan R. Effect of rhenium on the dislocation core structure in tungsten [J]. Phys. Rev. Lett., 2010, 104: 195503
- [87] Hu Y J, Fellinger M R, Butler B G, et al. Solute-induced solidsolution softening and hardening in bcc tungsten [J]. Acta Mater. 2017, 141: 304
- [88] Setyawan W, Kurtz R J. Effects of transition metals on the grain boundary cohesion in tungsten [J]. Scr. Mater., 2012, 66: 558
- [89] Tsuji N, Okuno S, Koizumi Y, et al. Toughness of ultrafine grained ferritic steels fabricated by ARB and annealing process [J]. Mater. Trans., 2004, 45: 2272
- [90] Takaki S, Kawasaki K, Kimura Y. Mechanical properties of ultra

fine grained steels [J]. J. Mater. Process. Technol., 2001, 117: 359

- [91] Hwang B, Kim S J. Grain size dependence of ductile-to-brittle transition temperature of a high-nitrogen Cr-Mn austenitic steel [J]. Mater. Sci. Eng., 2012, A531: 182
- [92] Rupp D, Mönig R, Gruber P, et al. Fracture toughness and microstructural characterization of polycrystalline rolled tungsten [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2010, 28: 669
- [93] Aleksandro I V, Raab G I, Shestakova L O, et al. Refinement of tungsten microstructure by severe plastic deformation [J]. Phys. Met. Metallogr., 2002, 93: 493
- [94] Vorhauer A, Pippan R. Microstructure and thermal stability of tungsten based materials processed by means of severe plastic deformation [J]. Mater. Sci. Forum, 2003, 426–432: 2747
- [95] Li P, Wang X, Xue K M, et al. Microstructure and recrystallization behavior of pure W powder processed by high-pressure torsion [J]. Int. J. Refract. Met. Hard Mater., 2016, 54: 439
- [96] Ha K F, Yang C, Bao J S. Effect of dislocation density on the ductile-brittle transition in bulk Fe-3%Si single crystals [J]. Scr. Metall. Mater., 1994, 30: 1065
- [97] Zhao M Y, Zhou Z J, Zhong M, et al. Effect of hot rolling on the microstructure and fracture behavior of a bulk fine-grained W– Y₂O₃ alloy [J]. Mater. Sci. Eng., 2015, A646: 19
- [98] Zhang T Q, Wang Y J, Zhou Y, et al. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of ZrC particles reinforced tungsten-matrix composites [J]. Mater. Sci. Eng., 2009, A512: 19
- [99] Kurishita H, Matsuo S, Arakawa H, et al. Development of recrystallized W-1.1%TiC with enhanced room-temperature ductility and radiation performance [J]. J. Nucl. Mater., 2010, 398: 87
- [100] Fukuda M, Hasegawa A, Tanno T, et al. Property change of advanced tungsten alloys due to neutron irradiation [J]. J. Nucl. Mater., 2013, 442: S273
- [101] Miao S, Xie Z M, Zeng L F, et al. Mechanical properties, thermal stability and microstructure of fine-grained W=0.5 wt.% TaC alloys fabricated by an optimized multi-step process [J]. Nucl. Mater. Energy, 2017, 13: 12
- [102] Lang S T, Yan Q Z, Sun N B, et al. Effects of TiC content on microstructure, mechanical properties, and thermal conductivity of W-TiC alloys fabricated by a wet-chemical method [J]. Fusion Eng. Des., 2017, 121: 366
- [103] Deng H W, Xie Z M, Wang Y K, et al. Mechanical properties and thermal stability of pure W and W-0.5 wt%ZrC alloy manufactured with the same technology [J]. Mater. Sci. Eng., 2018, A715: 117
- [104] Tan X Y, Li P, Luo L M, et al. Effect of second-phase particles on the properties of W-based materials under high-heat loading [J]. Nucl. Mater. Energy, 2016, 9: 399
- [105] Blagoeva D T, Opschoor J, van der Laan J G, et al. Development of tungsten and tungsten alloys for DEMO divertor applications via MIM technology [J]. J. Nucl. Mater., 2013, 442: S198
- [106] Ding M S, Du J P, Wan L, et al. Radiation-induced helium nanobubbles enhance ductility in submicron-sized single-crystalline copper [J]. Nano Lett., 2016, 16: 4118

- [107] Zheng R Y, Jian W R, Beyerlein I J, et al. Atomic-scale hidden point-defect complexes induce ultrahigh-irradiation hardening in tungsten [J]. Nano Lett., 2021, 21: 5798
- [108] Li J T, Beyerlein I J, Han W Z. Helium irradiation-induced ultrahigh hardening in niobium [J]. Acta Mater., 2022, 226: 117656
- [109] Yang H, Lozano J G, Pennycook T J, et al. Imaging screw dislocations at atomic resolution by aberration-corrected electron optical sectioning [J]. Nat. Commun., 2015, 6: 7266
- [110] Song K P, Liu J K, Lu N, et al. Direct atomic-scale imaging of a screw dislocation core structure in inorganic halide perovskites [J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2022, 24: 6393
- [111] Chu F, Zhong Q P. The essence and relation of ductile-brittle

evaluate criterions of metals [J]. J. Beijing Univ. Aeronaut. Astronaut., 1992, (2): 120

(初飞,钟群鹏.金属韧脆转移评定标准的本质及其相互关系 [J].北京航空航天大学学报,1992,(2):120)

- [112] Zhong Q P, Zhang Z, Li J, et al. Mathematical simulation and experimental mark of ductile-brittle transition process for materials
 [J] J. Beijing Univ. Aeronaut. Astronaut., 1993, (2): 16
 (钟群鹏,张 峥,李 洁等. 材料韧脆转移过程的数学模拟和实验标定 [J]. 北京航空航天大学学报, 1993, (2): 16)
- [113] Zhang Y H, Ma E, Sun J, et al. A unified model for ductile-tobrittle transition in body-centered cubic metals [J]. J. Mater. Sci. Technol., 2022, 141: 193

(责任编辑:肖素红)