

①2000,36(8)785-789

金属纳米材料力学性能的研究进展*

卢柯 卢磊

(中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘要 金属纳米块体材料具有独特的力学性能, 如高强度、超高延展性等, 近年来得到了广泛深入的研究. 在对其新进展进行简要评述的基础上, 讨论了它的强度、塑性、弹性模量、应变强化、超塑性、蠕变及变形机理等相关问题.

关键词 纳米材料, 金属, 力学性能, 变形机理

中图分类号 TG383, TG113.25 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2000)08-0785-05

研究进展

TG113.25
TG14

PROGRESS IN MECHANICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE MATERIALS

LU Ke, LU Lei

State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: LU Ke, professor, Tel: (024)23843531-55833, E-mail: kelu@imr.ac.cn

Manuscript received 2000-04-18, in revised form 2000-04-27

ABSTRACT The bulk nanocrystalline (nc) metals are expected to have unique mechanical properties, such as high strength and more ductility. Extensive investigations in recent years have been done on this field. The current status of research and development on the mechanical properties of nc metals has been summered in this article, including strength, ductility, elasticity coefficient, strain hardening effect, superplasticity, creep and the deformation mechanism.

KEY WORDS nanocrystalline material, metal, mechanical property, deformation mechanism

晶粒大小是影响传统金属多晶材料(晶粒尺寸在微米以上量级)力学性能的重要因素. 随晶粒减小, 材料的强度和硬度增大. 但当晶粒小至纳米(1 nm=10⁻⁹ m)量级时, 它的力学性能如何? 80年代初 Gleiter 率先探索了这一问题^[1,2], 在随后的十余年中, 纳米晶体材料(晶粒尺寸通常小于 100 nm)的力学性能(尤其是金属纳米材料)成为学者们的研究热点. 通过大量的实验测试、计算模拟及理论分析, 证明金属纳米材料具有非常独特的力学性能及结构-性能关系, 同时发现了一些新的现象和规律, 这些结果不但深化了对金属多晶材料变形机理和力学性能的认识, 而且对发展新材料和改善传统材料的性能具有强有力的推动作用.

本文将结合近年来进行的实验测试、计算模拟及理论分析结果着重评述金属纳米材料的力学性能, 包括强度、塑性、弹性模量、应变强化效应、超塑性行为、蠕变及变

形机制等. 至于疲劳性能、摩擦磨损性能及冲击韧性等方面的实验研究报道很少, 故本文不予涉及.

1 金属材料的力学性能

1.1 强度

普通多晶材料的强度(或硬度) σ 随晶粒尺寸 d 的变化通常服从 Hall-Petch 关系^[3]

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

其中, σ_0 为一强度常数, k 为一正常数. 即随晶粒细化, 材料的强度(或硬度)按 $d^{-\frac{1}{2}}$ 关系线性增大. 显然, 按此理论推断纳米材料的强度应远高于普通多晶材料. 但是, 纳米晶粒的尺寸已接近点阵中位错间的平衡距离, 也就是说晶粒内仅可容纳少量(甚至没有)位错(实验观察已证实纳米材料中位错极少). 那么, 纳米材料的变形过程是否仍由位错机制主导? 经典的 Hall-Petch 关系是否适用于纳米材料?

早期测试一些纳米材料的硬度结果表明, 随晶粒减小, 有些材料的硬度升高($k > 0$), 如 Fe 等^[4,5]; 有些硬度降低($k < 0$), 如 Ni-P 等^[6,7]; 还有些硬度先升高再降低(k 值由正变负), 如 Fe-Si-B 和 TiAl 等^[8,9], 部分结

* 国家自然科学基金委员会、中国科学院及科技部资助项目
G1999064505

收到初稿日期: 2000-04-18, 收到修改稿日期: 2000-04-27

作者简介: 卢柯, 男, 1965年生, 博士, 研究员

果如图 1 和 2 所示^[10]，可以看出，对于同成分的单质或合金纳米材料，不同作者给出的硬度结果不尽相同。这是因为除了晶粒大小外，影响强度的因素还有：(1) 不同的制备与处理方法获得的材料中，应力状态和微观结构(如界面结构，微观应变等) 截然不同，即使晶粒尺寸相同，也可表现出不同的力学性能；(2) 样品的致密度是影响强度的重要因素，致密度减小会导致材料强度显著下降^[11]；(3) 合金及化合物材料的相组成、成分分布及界面组态与力学性能密切相关，在样品制备及处理过程中，为改变晶粒尺寸而调整工艺参量，会引起相组成及其他微观结构参量改变；(4) 纳米材料的强度对样品表面状态十分敏感，不同的处理条件引起的性能变化很大^[11]。

除上述原因外，也有人从变形机制方面加以分析。Siegel 等^[10]认为，单质纳米材料的变形过程仍然由位错运动主导，因而呈现出硬化效应 ($k > 0$)；合金和化合物

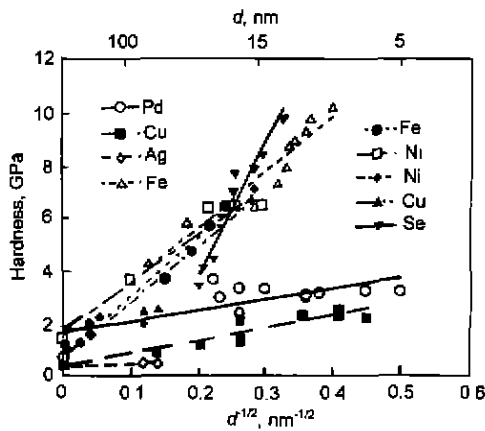


图 1 纳米单质材料的室温硬度同晶粒尺寸的关系^[10]

Fig.1 Room temperature hardness vs grain size for pure nanophase elements^[10]

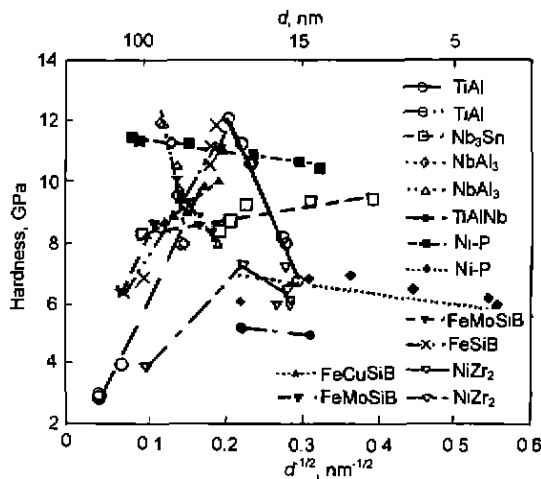


图 2 合金纳米材料的室温硬度同晶粒尺寸的关系^[10]

Fig.2 Room temperature hardness vs grain size for a variety of nanophase alloys^[10]

纳米材料的位错运动受到抑制，从而不再主导变形过程，变形由晶界行为控制，因而呈现出软化效应 ($k < 0$)。Nieh 等^[12]通过分析计算发现，临界位错间距因材料而异，所以纳米材料表现出不同的硬化(软化)效应。Schiøtz 等人^[13,14]利用分子动力学计算模拟，发现在 0 及 300 K，纳米 Cu (晶粒尺寸在 6—13 nm 范围) 屈服强度和流变强度均表现出反常 Hall-Petch 关系，即 $k < 0$ ，表明“理想”纳米材料(无污染、全致密、完全弛豫态、细小均匀晶粒)的性能可能与常规多晶材料完全不同，但是“理想”纳米材料实验上难以获得，因此纳米材料强度与晶粒尺寸的内在联系有待于深入系统的实验研究和理论探索。

过去几年中，金属纳米材料力学性能的实验测试主要集中在用超细微粉冷压合成法制备的以纳米 Cu 为代表的块状样品上^[15]。拉伸实验表明，纳米金属的屈服强度和断裂强度均远高于同成分粗晶材料。例如纳米 Cu(晶粒尺寸为 25—50 nm) 的屈服强度高达 350 MPa，而冷轧态粗晶 Cu 的强度为 260 MPa，退火态粗晶 Cu 仅 70 MPa，而纳米样品的延伸率只有近 2%^[15]。用纳米 Pb, Au, Ni 等样品也得到类似结果^[11]，应该指出，金属纳米材料的拉伸实验结果受到样品的致密度^[15]、纯净度、拉伸样品的尺寸、形状及表面处理(抛光)状态^[11]等因素的影响。例如大多数实验结果是用微型样品(长度约 10 mm)测得，存在着与常规宏观样品测试结果的可比性问题。还有，制备方法及热历史将直接影响样品的微观结构及应力状态，因此，用其它技术制备的纳米金属样品的拉伸性能值得重视。最近对电解沉积技术制备的全致密纳米 Cu 块状样品进行拉伸实验得到了不同的结果^[16]。纳米 Cu, Pd 和 Fe 样品的压缩实验表明^[17,18]，其屈服强度高达 GPa 量级，断裂应变可达 20%，说明纳米材料的压缩塑性较大。

1.2 塑性

材料的塑性是指它承受塑性变形而不断裂的能力，通常用拉伸试样的长度、延伸率或截面积减小率来表征。多晶材料塑性随晶粒减小而提高，将晶粒细化至纳米量级，通常几乎不能变形的陶瓷或金属间化合物将可能表现出相当大的塑性^[19,20]。这种推断的理论基础是纳米材料的特殊结构和变形机理为晶界扩散蠕变，晶界扩散蠕变变形速率与晶粒尺寸的立方成反比，当晶粒减小至纳米量级时，变形速率大幅度提高。

然而，迄今为止实验结果表明绝大多数纳米材料的塑性很小，例如，纳米 Cu 的(晶粒尺寸小于 25 nm) 延伸率低于 10%^[21]，比粗晶 Cu 小得多。而且塑性随晶粒的减小而减少(见图 3)，图中不同符号所示的纳米 Cu 样品摘自不同文献。这种现象与样品中的缺陷密切相关，尤其是在压制纳米粉粒时引入的空隙等缺陷会大幅度降低塑性。在保持样品中缺陷状态不变时，同成分纳米材料的塑性随晶

粒的减小而增大, 例如, 用非晶完全晶化法制备的纳米 Ni-P 合金 [22], 当晶粒尺寸从 100 nm 减小到 7 nm 时, 样品的断裂应变提高 2 倍。全致密无污染 Cu(晶粒尺寸为 30 nm) 的延伸率高达 30% 以上 [16], 与粗晶 Cu 相当(但前者的强度是后者的 2 倍)。这充分说明缺陷状态与杂质是影响纳米材料塑性的一个主要因素。

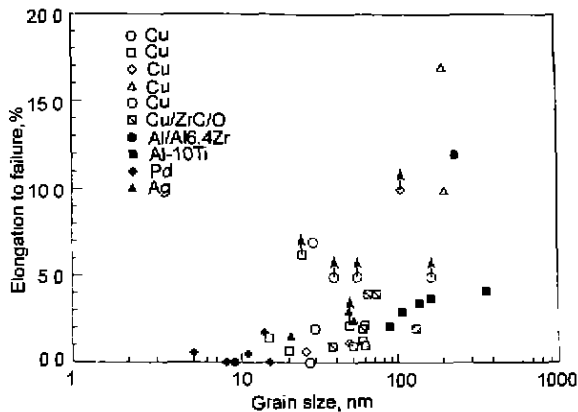


图3 纳米材料拉伸延伸率同晶粒尺寸的关系 [21]

Fig.3 Tensile elongation to failure vs grain size of nanocrystalline materials [21]

1.3 弹性模量

弹性模量是反映材料内原(离)子键合强度的重要参量。早期的实验结果显示纳米材料的弹性模量比多晶材料低 15%—50% [11], 后来查明是样品中微孔隙造成的。Sanders 等 [15] 的实验结果表明, 弹性模量随样品中的微孔隙增多而线性下降。

对纳米 Fe, Cu 和 Ni 等无微孔隙样品的测试结果显示 [23], 其弹性模量比普通多晶材料略小 (<5%), 并且随晶粒减小, 弹性模量降低。在分子动力学计算模拟中也得到了同样的结论 [14]。这主要是因为其中有大量的晶界和三甲晶界等缺陷。根据纳米材料弹性模量实验结果, 推算出其中晶界和三甲晶界的弹性模量约为多晶材料的 70%—80%, 与同成分非晶态固体的弹性模量相当 [24]。这说明晶界的原键合状态可能与非晶态原子的键合状态相近。

1.4 应变强化

应变强化效应是指材料在塑性变形过程中强度升高的现象。对于普通多晶材料, 它源于运动位错的塞积。由应力(σ)-应变(ϵ)曲线可计算应变强化因子 $n(=\partial \ln \sigma / \partial \ln \epsilon)$, n 在一定程度上反映材料本质变形过程。

用分子动力学模拟计算理想纳米 Cu 的 σ - ϵ 曲线显示 [14], 应变强化效应几乎不存在, 这与模拟计算得到的变形过程中无位错行为相吻合, 形变过程由晶界滑移主导。超细微粉冷压合成纳米 Cu(晶粒尺寸为 25 nm) 的拉伸实验表明 [11], 其 n 值为 0.15, 远低于普通粗晶 Cu 的 0.3—0.35。测得电解沉积纳米 Cu(晶粒尺寸为 30 nm)

的 n 值为 0.22 [16]。这说明纳米材料的应变强化效应很弱, 但仍存在一些位错行为, 这可能与实际样品中存在较大的晶粒有关。在压缩实验中, 纳米 Fe 的应变强化效应消失 [18], 而纳米 Cu 和 Pd 仍存在应变强化效应 [17]。可见, 由于纳米材料晶粒细小、位错行为对变形过程的贡献减小, 故表现出较小的应变强化效应。在特定的应力条件下或对于理想纳米材料, 应变强化效应可能消失。

1.5 超塑性

材料在特定条件下可产生非常大的塑性变形而不断裂的特性被称为超塑性(通常在拉伸情况下)或超延展性(轧制条件下)。对于金属或陶瓷多晶材料, 其产生条件是高温(通常高于熔点的一半)和稳定的细晶组织。由于超塑性和超延展性对材料的制备与加工, 尤其是复杂形状工件的加工具有重要价值, 超塑性研究已成为当今一个十分活跃的领域, 其中降低超塑变形温度是一大难题。

材料超塑变形基本上是晶界在高温下滑移造成的。根据晶界滑移的理论模型, 如 Coble 晶界扩散蠕变模型, 其形变速率 $\dot{\epsilon}$ 可表述为 [25]

$$\dot{\epsilon} = \frac{B\Omega\sigma\delta D_{gb}}{d^3kT}$$

其中 σ 为拉伸应力, Ω 为原子体积, d 为平均晶粒尺寸, B 为常数, D_{gb} 为晶界扩散率, δ 为晶界厚度, k 为 Boltzmann 常数。可见提高形变速率的有效途径是细化晶粒、升高温度以及增大界面能。由于升高温度会导致晶粒长大和其他组织变化, 因此细化晶粒、阻止晶粒长大是提高扩散蠕变速率的主要手段, 也是大多数超塑材料的晶粒必须细小的原因。若将晶粒尺寸从微米量级降至纳米量级, 形变速率会提高几个量级, 则可在较低温度下实现超塑变形。也就是说, 应变速率恒定的条件下, 减小晶粒尺寸可降低超塑变形温度; 当晶粒细化至纳米量级时, 可能获得室温超塑性 [19]。

但是, 迄今为止尚未获得纳米材料室温超塑性的实例, 其原因可能是在样品制备过程中引入的各种缺陷, 如微空隙、界面弱连接、气体污染等。它们可能成为变形过程中的裂纹源。因此, 改进现有纳米材料的制备工艺和发展新的制备技术将是实现纳米材料室温超塑性的突破口。

最近, McFadden 等 [26] 利用电解沉积技术制备出全致密纳米 Ni(晶粒尺寸为 50 nm), 发现其拉伸超塑变形温度仅 350 °C, 约为熔点的 36%, 远低于粗晶 Ni 的超塑变形温度。他们还利用严重塑性变形法制备出高质量 Al 合金和 Ni₃Al 纳米材料, 发现其拉伸超塑变形温度大幅度下降。利用电解沉积技术制备出晶粒尺寸为 30 nm 的全致密 Cu 块状样品 [27], 在室温轧制获得了高达 5100% 的延伸率(见图 4)。且在超塑延伸过程中, 样品中未表现明显的加工硬化现象(见图 5), 其中缺陷密度基本不变。



图4 室温条件下,不同变形量的轧态纳米晶Cu样品的宏观照片^[27].

Fig.4 The photos of nc Cu specimens before and after cold rolling at room temperature with different amounts of deformation degree (ϵ) as indicated^[27]

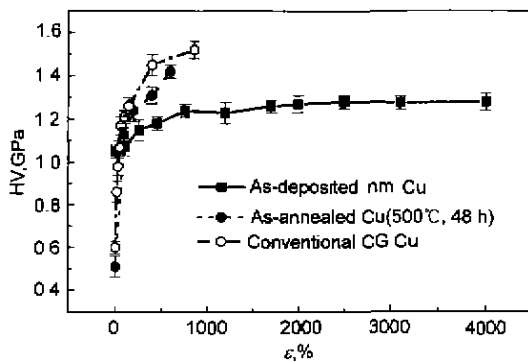


图5 电解沉积纳米Cu样品、退火态粗Cu样品及普通粗Cu样品的微观硬度随冷轧变形量的变化趋势^[27]

Fig.5 Microhardness variation with the deformation degree of cold rolling for the as-deposited nc Cu specimen, the conventional coarse-grained polycrystalline Cu and the as-annealed coarse-grained Cu as indicated. Cracks were formed at sample edges when $\epsilon \approx 800\%$ for the coarse-grained Cu sample^[27]

说明变形过程是由晶界行为主导的。

上述事实说明,通过控制制备工艺获得高质量的纳米材料样品,实现其室温超塑性是有希望的。

1.6 蠕变

迄今为止,对金属纳米材料的蠕变特性研究较少,仅有的几例报道结果远不一致,这与样品的制备方法和微观结构有关。利用电解沉积技术制备的致密纳米Ni^[28]和Cu^[29]在室温下表现出明显的蠕变特性。利用非晶态合金晶化法^[30]制备的样品(致密的纳米Ni-P合金^[31])也表现蠕变速率增大、蠕变激活能减小的现象,这与其中的微细晶粒组织有关。而用纳米微粉冷压合成的样品的蠕变速率很小,与理论预测值相差几个量级^[32]。可见,样品的制备方法及其微观结构对蠕变性能有重要影响。最近, Wolf等利用分子动力学计算模拟研究了纳米晶体的蠕变

行为,结果在纳米晶体Si^[33]和Pd^[34]中发现均匀的稳态扩散蠕变,且蠕变速率与Coble晶界扩散蠕变速率相当。关于纳米材料蠕变行为的研究(包括实验与计算模拟)有待进一步深入。蠕变速率是反映材料力学性能的一个基本参量,因此,纳米材料的蠕变性能测试和计算模拟研究值得重视。

2 变形机理

目前研究纳米材料变形机理主要途径有三种:(1)用TEM和HRTEM直接观察变形过程中微观组织结构演变;(2)通过测试力学性能特征参量,以推断其变形机理;(3)利用计算机模拟演示“理想”纳米材料的变形过程。尽管三者各有其局限性,但它们的有机结合将提供有价值的信息。

关于纳米材料的变形机理,近年来得到如下二个重要结果:

(i) 纳米晶体变形过程中少有(甚至没有)位错行为。多项计算模拟工作均演示了这一特征^[13,35],它与实验中观察到的无加工硬化效应(或加工硬化效应明显降低)相吻合,亦得到了TEM直接观察(在晶粒尺寸为10—20 nm的Au薄膜中)的支持^[36]。

(ii) 金属单质样品的变形过程主要由晶粒转动或晶界滑动完成,这一从计算模拟研究(在单质Ni和Cu中)得出的结论与用TEM直接观察结果^[36]相一致。纳米Ni和Cu的室温蠕变速率较高亦支持这一结论^[28,29]。但是晶粒转动或晶界滑移的机理尚不够清楚。

应该指出,研究变形机理的最大困难在于难以从实验获得可靠的本征力学性能参量。目前纳米材料样品制备技术上存在的问题以及纳米材料本身的结构稳定性,使准确测量纳米材料本征力学性能数据十分困难。

3 结语

经过十余年的研究,初步认识了金属纳米材料的一些

基本力学性能, 对纳米材料本征力学的进一步理解在很大程度上取决于两大难题的解决:

(1) 用于本征力学性能测试的“理想纳米材料”样品的制备。只有获得全致密、无污染、完全弛豫态、三维大尺寸块状纳米材料样品才有可能准确测量各力学性能参量;

(2) 纳米晶体材料变形理论模型的建立。用于普通多晶材料变形的传统位错理论显然不适用于纳米晶体材料的变形过程, 通过进一步理解纳米材料的微观结构特征和力学性能, 建立适用于纳米材料变形过程的模型及理论至关重要。

因此, 对纳米材料力学性能的深入研究需要多学科交叉集成, 涉及到材料的制备科学、微观结构表征、性能测试、理论及计算模拟等诸多方面。

参考文献

- [1] Birringer R, Herr U, Gleiter H. *Suppl Trans Jpn Inst Metall*, 1986; 27: 43
- [2] Gleiter H. *Prog Mater Sci*, 1989; 33: 223
- [3] Hall E O. *Proc Phys Soc London*, 1951; B64: 747, Petch N J. *J Iron Steel Inst*, 1953; 174: 25
- [4] Jang J S C, Koch C C. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 1599
- [5] Brun P Le, Gaffet E, Froye L, Delay L. *Scr Metall Mater*, 1992; 26: 1743
- [6] Chokshi A H, Rosen A, Karch J, Gleiter H. *Scr Metall Mater*, 1989; 23: 1679
- [7] Lu K, Wei W D, Wang J T. *Scr Metall Mater*, 1990; 24: 2319
- [8] Wang J T, Hu Z Q, Ding B Z. *Mater Sci Eng*, 1993; A169: 117
- [9] Chang H, Altstetter C J, Averback R S. *J Mater Res*, 1992; 7: 2962
- [10] Siegel R W, Fougere G E. *Nanostr Mater*, 1995; 6: 205
- [11] Nieman G W, Weertman J R, Siegel R W. *J Mater Res*, 1991; 6: 1012
- [12] Nieh T G, Wadsworth J. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 955
- [13] Schiøtz J, Di Tolla F D, Jacobsen K W. *Nature*, 1998; 391: 561
- [14] Schiøtz J, Vegge T, Di Tolla F D, Jacobsen K W. *Phys Rev*, 1999; B60: 11971
- [15] Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. *Acta Mater*, 1997; 45: 4019
- [16] Lu L, Wang L B, Ding B Z, Lu K. *J Mater Res*, 2000; 15: 270
- [17] Youngdahl C J, Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. *Scr Mater*, 1997; 37: 809
- [18] Jia D, Ramesh K T, Ma E. *Scr Mater*, 1999; 42: 73
- [19] Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, 1987; 330: 556
- [20] Bohn R, Haubold T, Birringer R, Gleiter H. *Scr Mater*, 1991; 25: 811
- [21] Koch C C, Morris D G, Lu K, Inoue A. *MRS Bull*, 1999; 24: 54
- [22] Sui M L, Patu S, He Y Z. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 1537
- [23] Shen T D, Koch C C, Tsui T Y, Pharr G M. *J Mater Res*, 1995; 10: 2892
- [24] Masumoto T, Maddin R. *Mater Sci Eng*, 1975; 19: 1
- [25] Coble R L. *J Appl Phys*, 1963; 34: 1679
- [26] McFadden S X, Mishra R S, Valiev R Z, Zhilyaev A P, Mukherjee A K. *Nature*, 1999; 398: 684
- [27] Lu L, Sui M L, Lu K. *Science*, 2000; 287: 1463
- [28] Wang N, Wang Z R, Aust K T, Erb U. *Mater Sci Eng*, 1997; A237: 150
- [29] Cai B, Kong Q P, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 1999; 41: 755
- [30] Lu K. *Mater Sci Eng Rep*, 1991; 16: 161
- [31] Wang D L, Kong Q P, Shui J P. *Scr Metall Mater*, 1994; 31: 47
- [32] Sanders P G, Rittner M, Kiedaisch E, Weertman J R, Kung H, Lu Y C. *Nanostr Mater*, 1997; 9: 433
- [33] Keblinski P, Wolf D, Gleiter H. *Interface Sci*, 1998; 6: 205
- [34] Wolf D. *Private Communication*, 2000
- [35] Swygenhoven H Van, Caro A. *Appl Phys Lett*, 1997; 71: 1652
- [36] Ke M, Hackney S A, Milligan W W, Aifantis E C. *Nanostr Mater*, 1995; 5: 689