

纳米晶体铜的制备及其力学性能

李东波, 魏钦帅, 刘环, 陈晓斌, 李依帆

(昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要 总结了纳米晶体铜的各种制备方法, 并将其划分为粉末冶金法、电沉积法及强烈塑性变形法 3 类, 对于各类方法均进行了进一步的讨论。纳米晶体铜的力学性能作了全面的分析, 指出各种内在及外在因素都会影响到纳米晶体铜最终的力学性能。

关键词 纳米晶体铜 制备 电沉积 力学性能

中图分类号: TG113 **文献标识码:** A

Preparation and Mechanical Properties of Nanocrystalline Copper

Li Dongbo, WEI Qinshuai, LIU Huan, CHEN Xiaobin, LI Yifan

(Department of Metallic Materials Science and Metallurgy, Kunming

University of Science and Technology, Kunming 650093)

Abstract In this article, we summarize various methods for preparation nanocrystalline-copper, such as Powder Metallurgy, Electro-deposition and Severe Plastic Deformation, each of them discusses in detail. A review focuses on mechanical properties of nanocrystalline-copper it shows that many intrinsic and extrinsic factors could affect the result.

Key words nanocrystalline-copper, preparation, electro-deposition, mechanical properties

铜是一种用途极为广泛的材料, 其导电、导热性能极佳, 因而广泛地应用在电子工业中^[1], 随着纳米材料产业的迅速发展, 纳米晶体铜因其优良的性能而得到了广泛研究, 对于纳米晶体铜的制备以及对纳米晶体铜的力学性能的试验测定, 目前仍存在争论, 但普遍认为纳米晶体铜具有不同于传统体材的优良性能, 如高活性、高强度性等。纳米粉体铜不仅可作为工业催化剂使用^[2], 而且因具有良好的摩擦热传导性能, 有的纳米粉体铜还可对酚醛树脂进行性能改造等^[3]。

1 纳米晶体铜的制备

关于铜的纳米级界定, 目前仍存在不同的看法, 普遍认为晶粒的尺寸在某一维度上至少应少于 100nm^[2]。纳米晶体铜的制备方法归纳起来有以下 3 类: 粉末冶金法 (Powder metallurgy process)、电沉积法 (Electro-deposition) 以及严重变形法 (Severe plastic deformation)。

1.1 粉末冶金法

粉末冶金法是一种制备纳米晶体块状材料的常用方法, 一般包括纳米晶体颗粒及团簇等的制备、采集以及压制成块等过程^[2]。粉末冶金依据不同的制备过程可分为: 液相法、球磨法和气相法等。

1.1.1 液相法

液相法的基本原理为采用化学反应或共沉积来制备纳米晶体铜的粒子, 粒子大小的控制是通过化学条件及稳定剂的调节来实现的。液相法可以分为如下几类: 共沉积法、溶胶-凝胶法、微胶束法、溶剂热法、模板法等^[4]。

1.1.2 球磨法

其本质上是通过对强烈塑性变形的方法来细化晶粒, 球磨法不仅在制备纳米晶体铜粉体上具有优势, 而且还可以用于

制备 Fe-Cu, Cu-Pb, Cu-Cr 及 Cu-W 等难以用常规方法制备的合金, 是一种目前较为成熟的技术。但采用球磨法不能使晶粒细化到真正的纳米级水平, 大约在 100nm 左右^[5-7]。

1.1.3 气相法

基本原理为通过蒸发-冷凝过程来得到短时高过饱和, 促进形核, 最终得到纳米级的材料。气相法则又可细分为: 惰性气体冷凝法、超声速膨胀法、溅射法、混合离子体法、激光蒸发法、激光诱导光化学气相沉积法^[4,5,8]

1.2 电沉积法

电沉积法对于用电化学方法来制造纳米材料的总称, 用此方法制备的纳米材料为片层状, 通过对电解液成分中 PH 值、电极结构等条件的控制, 可得到相应的纳米材料结构, 电沉积法又可进一步细分为: 电化学模板法^[9,10]、脉冲超声电化学法^[11]、电化学表面原子台阶修饰法等^[11,12]。

1.3 强烈塑性变形法

强烈塑性变形法主要是通过剧烈的塑性变形, 使材料的位错密度不断增大, 位错不断的相互反应, 产生位错墙和位错缠绕, 从而产生脆元结构, 最终脆元结构趋向差别逐渐扩大, 转变为小角度晶界从而细化了晶粒。

强烈的塑性变形方法可以分为: 等温挤压法^[13]、压力扭转法^[13]高速喷丸法。利用上述方法可制备出具有不同结构特征的纳米材料。新貌

2 纳米晶体铜制备的最新成果

2.1 粉末冶金法

张志昆等^[8]采用自行研制的氢等离子体电弧法制备出大量的纳米金属 (如 nano-Fe₂Cu₂In₃Al 及纳米氧化物)、金

属及金属间化合物, 据称使用该方法产率一般为 300g/h。他们发现利用这种方法制备的纳米晶体铜具有特殊的吸附 H₂ 性能及特殊氧化性能。(如图 1)

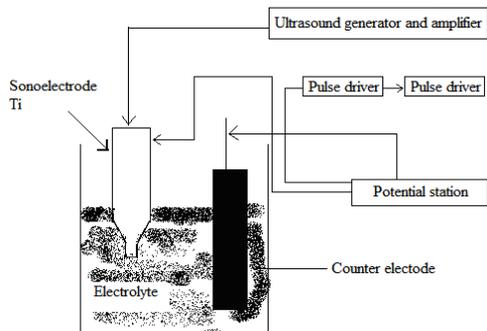
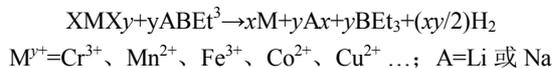


图 1 激光电化学沉积纳米晶铜

Fig.1 Experiment setup for pulsed electrochemical deposition

Dye 等^[14]利用水合电子与碱金属混合溶液合成了包括 Cu 在内的大量的纳米粒子, 其典型的反应温度为 223K, 制得 3~15nm 的 Cu。

Bonne Mann^[15]等则以 ABETOH(trialkylbromydribe)作还原剂, 在非极性溶剂中(如 THF)成功的制备了大量金属纳米粒子, 如 Fe、Co、Cr、Mn、Cu 等。其反应机理:

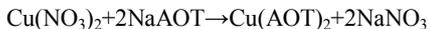


利用上述反应制备的纳米晶体铜为 1~5nm 的金属胶体粒子。由于合成温度低, 结晶度差, 最近 Bonnemann^[16]又报道了使用有机化合物来还原金属盐来制备纳米金属离子的方法。林荣会等^[1]利用 KBH₄ 在冰溶液对 CuSO₄ 还原制备了 10~50nm 纳米晶体铜粒子, 保护剂为 PVP, 并且对于其反应机理做了深入分析, 可用下式来表示:



除 KBH₄ 外, NaBH₄、N₂H₄、H₂ 等均能作为 Cu 盐还原剂, 因此可方便地制备出纳米晶体铜粒子, 如 Cui^[17]等以 SDS 为稳定剂, 利用 N₂H₄·2H₂O 还原 CuSO₄ 制备出 35nm 的纳米晶体铜。

Lisiecki 等^[17,18]分别使用 N₂H₄、NaBH₄ 为还原剂, 还原 Cu(AOT)₂ 微前驱体分别得到 2~10nm 及 20~28nm 粒子, Cu(AOT)₂ 是通过如下反应得到的:



利用球磨法制备材料早在 20 世纪 50 年代就已开始, 目前球磨法除了制备传统材料外, 主要用于制备稳态化合物, 金属间化合物, 不互溶合金系。

2.2 电沉积法

电沉积法是指利用模板电化学制备出一维纳米线或特定纳米阵列等。如 Molares 等^[19]利用电化学沉积法在聚碳酸酯膜上制备了铜纳米线, 可望用于纳米电子工业中, Zach 等在各种不同的水相电解液中, 可用不同的电极材料也只得了包括铜在内的纳米粒子。

Lei Lu 等^[20,21]利用了脉冲电沉积的方法制备了带有大量孪晶亚结构的纳米晶体铜, 其最大的特点为同时具有高

强度和导电率, 他们发现纳米孪晶的同种孪晶数量与电沉积率和温度有关, 这种纳米孪晶铜的屈服强度可达 900MPa (大块铜 200MPa, 纳米晶体铜 400MPa), 电阻率为 1.75+0.02×10⁻⁸hm·m (大块铜: 1.69×10⁻⁸hm·m), 使铜具有了功能材料和结构材料的双重功能, 脉冲电化学沉积原理如图 2 所示。

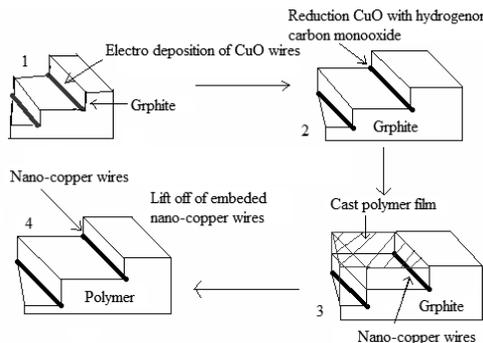


图 2 在石墨表面纳米铜线的电化学沉积转移至聚合物薄膜

Fig.2 Nano-copper wires array prepared by electro-deposition at graphite surface and transferred to a polymer film

2.3 强烈塑性变形法

利用这种方法对纳米材料晶粒进行细化。最近 Seungzeon Han^[22]等人对无氧铜进行了等通道挤压处理, 并对微观结构的演化及拉伸力学行为进行研究, 发现了晶粒的等轴化程度, 位错密度及 ECPA 过程次数间的关系, 在经历四个过程后最终晶粒尺寸为 300nm, 此后不再减小, 但位错密度却不断下降。

3 纳米晶体铜的力学性能

纳米材料的力学性能普遍优于传统的大块材料, 很多试验结果也证明了这一点, 但仍存在大量的争议, 甚至是相反的结论。大多数试验结果证明, 纳米材料的力学性能与制备过程、处理过程及试验条件、设备有关。sandor et al^[14]指出纳米材料性能由内部因素和外部因素共同影响。纳米材料的力学性能主要有以下几个方面: (1) 弹性模量 (Elastic properties)、泊松比 (Poisson's ratio); (2) 硬度 (Hardness)、屈服应力 (Yield stress)、最大拉伸力 (Ultimate tensile stress)、应变/延展性失效 (Strain/Elongation failure); (3) 蠕变性质 (Creep properties); (4) 疲劳失效性能 (Fatigue properties); (5) 断裂性能 (Fracture properties)。

表 1 纳米晶体铜和微米晶体铜在室温下不同密度和泊松比^[23]

Table 1 Summary of poissions' ratio and percentage density values for inert gas condensed and compated nanocrystalline copper and microcrystalline Cu at room temperature^[23]

密度±0.1%	粒径/nm	V
97.60%	10	0.36
98.60%	16	0.358
98.90%	22	0.356
100.00%	100	0.351
100.00%	微晶	0.343

3.1 弹性模量 (Elastic properties) 及泊松比 (Poisson's ratio)

纳米晶体铜弹性模量是变化的,即与其微观结构有关,这与传统材料对微观结构不敏感是不同的,从目前试验结果来看,纳米晶体铜的E要小于大块铜,对此,一般认为与纳米晶体晶界和材料致密化过程中孔隙率有关。纳米晶体铜的E一般在100~120Gpa左右^[9]。有关泊松比的研究较晚,纳米晶体铜的可与大块铜相当,由于存在如下关系: $G=E/2(1+\nu)$, 一般认为减小E时ν会减小。(见表1)

3.2 硬度(Hardeness)、屈服应力(Yield stress)、最大拉伸强度(Ultimate tensile stress)、应变/延展性失效(Strain/Elongation failure)

关于纳米晶体铜的硬度,不同的试验得出了不同的结果,试验中发现了硬化效应,随晶粒尺寸的减小而产生,还有人报道了硬度变化不大的结果,对此人们认为纳米晶体铜的硬度与检测方法有关。微晶材料屈服强度可表示为:

$$\sigma_{ys} = \sigma_2 + K_1/C^{1/2} + K_2/d^{1/2} + aGb/\rho^{1/2}$$

对纳米晶体材料而言,不存在 $K_1/C^{1/2}$ 这项,当纳米材料中缺少位错时, $K_2/d^{1/2}$, $aGb/\rho^{1/2}$ 也可不计,此外根据: Peter.schall 等^[23]人研究,对于纳米晶体材料 Hall-Petch 公式在一定范围内也适用,即 $\delta_{ys} = \delta_0 + Kd^{1/2}$, 纳米晶体铜的强度要高于块材料,但相关试验结果并不完全符合这一准则,绝大部分纳米晶体铜的 $\delta_{ys} \approx 300 \sim 400\text{MPa}$, 而对于大块铜材料 $\delta_{ys} \approx 400 \sim 450\text{MPa}$, 可能是纳米晶体铜的 δ_{ys} 与其制备方法及其晶界表面分数较高有关。在最大拉伸强度方面,纳米晶体铜样品的表面状态对其性能具有决定性的影响,特别是样品表面的微裂纹。较小尺寸的样品体现出更高的拉伸强度,热效应对于纳米晶体铜同样有影响,短时间的低温回火会提其拉伸强度,长期或高温下回火时,由于晶粒迅速扩大将会导致力学强度的显著下降^[24]。

Strain/elongation failure 对于传统大块铜材料,随晶粒的减小,延展性会得到提高,主要是由于大量的晶界组织微裂纹的产生,分子动力学研究表明在纳米晶体材料中塑性变形主要是由晶界滑动以及晶界间部分位错的快速释放和吸收来完成的,最近 Kevin^[25]、Budrovic^[26]在这方面取得了较大进展。但从试验结论来看,纳米晶体铜延展性明显低于大块铜材料,其主要原因有两点^[9,27]: 首先存在加工缺陷,在制备纳米晶体铜的过程中,各种杂质、残余应力、孔隙均存在于材料中,使得纳米晶体铜上网整体结合并不牢固;其次为存在局部微变形、剪切带、局部颈缩等。这就使得晶体中的位错无法运动,从而引起了应力集中,导致裂纹大量形核和长大,最终使纳米晶体铜应力失效。

3.3 蠕变性能 (Creep properties)

材料蠕变主要是由晶粒尺寸和扩散所决定,增加扩散或减小晶粒尺寸都会增大蠕变性。蠕变性可视为晶粒尺寸软化效应,在纳米晶体铜中,自扩散速率与大块铜相比,提高了1000倍。其原因:大量三叉晶界有利于晶界自扩散,缺少刚体的迟滞过程,使晶界自由体积变大,此外在晶界处无杂

质将有利于扩散。即便如此,纳米晶体铜在室温下并没有明显的蠕变性,一般将此归结为小角度晶界及孪晶的存在,对其现有如下一些理论模型^[9]:

- (1)Combination of lattice dislocation gliding and grain boundary sliding.
- (2)Diffusion controlled "dynamic creep".
- (3)Interface controlled coble diffusion creep.

3.4 疲劳失效 (Fatigue properties)

由于纳米材料的拉伸及屈服强度较高,因此其疲劳强度应优于传统材料,但实际情况并不是如此,纳米晶体铜疲劳强度试验结果如表2所示。

表2 室温下纳米晶体铜的断裂性质^[9]

Table 2 Fatigue properties of Nc-Cu at room temperature^[9]

制备方法	适用应力/应变	密度%	初始晶粒尺寸	δ_u/Mpa	效果
IGC,100,14Gpa,qrt	10~165Mpa	97.4~99.3	18.7~22.6	NA	软化
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$	100	210	NA	软化
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	100	200	250	硬化
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	100	200	150	硬化
200℃,3min,ann					
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$4 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	100	50000	110	硬化
500℃,2h,ann					
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$6 \times 10^4 \sim 1 \times 10^6$	100	200~250	250	硬化
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$1 \times 10^4 \sim 2 \times 10^6$	100	200~250	110	硬化
500℃,0.5h,ann					
ECA: $\epsilon=10 \sim 16$	$6 \times 10^4 \sim 5 \times 10^6$	100	200	NA	软化

纳米晶体铜的疲劳强度与其微观结构有关,而且在进行循环应力试验中,纳米晶体铜晶粒尺寸的改变会影响到最终的结果。

3.5 断裂性质 (Fracture properties)

对于用电沉积法制备的纳米晶体铜,晶粒尺寸效应使得裂纹形核及生长受阻的理论是适用的。但依据 Frusov and Gryaznov^[28]的聚集模型,在晶界迁移过程中非平衡空位的释放会显著的降低材料的抗断裂性能。

4 结论

纳米晶体铜作为一种新型材料,其结构及性能与传统材料相比较具有特殊性,但要大规模生产仍存在一定问题,有待于进一步研究。对于纳米晶体铜的力学性能,在大多数情况下,可以得到肯定的结果,但仍有许多相矛盾的结论需要澄清,这就需要我们建立对纳米晶体铜材料更专业更细致的研究。

参考文献

- 1 潭树松. 有色金属材料学. 长沙:中南工业大学出版社
- 2 张志坤, 崔作林. 纳米材料与纳米技术. 国防工业出版社, 2002
- 3 张力德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001
- 4 Brian L Cushing, Vladimir L Kolesnichenko, et al. Chem Rev, 2004, 104:3893
- 5 Lin Ronghui, Fang Liang, et al. ACTA Chimica Sinica, 2004, 62(23):2365

- 6 Hahn J D Hahn, Fang Wu. Metall Mater Trans, 2004, 35A:1105
- 7 Balaz P, et al. Mater Sci Eng, 2004,A(386):442
- 8 Cui Z L, Zhang Z K, et al. Thin Solid Films, 1998, 318:76
- 9 Siow K S, Tay A A O, Oruganti P. Mater Sci Techn, 2004, 20(3):285
- 10 Erb U. Nanostructure Mater, 1995, 6:533
- 11 Yin Bingsheng, Yi MaHou, et al. Pro Chem, 2004, 16:196
- 12 Walter E C, Murray B J, Favier F, et al. Phys Chem, 2002, 106(44):11407
- 13 Tao Wanghong, Yang Wei. Adv Mechan, 2004, 34:314
- 14 Tsai K L, Dye J L. Am Chem Soc, 1991,113:1650
- 15 Bonnemann H, Bogdanovic B, et al. Organ met Chem, 1993, 451:23
- 16 Bonnemann H, Waldofner N, et al. Chem Mater 2002, 14:1115
- 17 Lisiecki I, Plieni M P. Phys Chem, 1995,99:5077
- 18 Lisiecki I, Plieni M P. Am Chem Soc, 1993, 115:3887
- 19 Molares M E T, Brotz J. Nucl Instruments Methods Phys Res B, 2001, 185:192
- 20 Iwahashi Y, Horita Z, et al. ACTA Mater, 1998, 46:3317
- 21 Shin D H, Kim I, Kim J, et al. ACTA Mater, 2001, 49:1285
- 22 Seungzeno Hom, Chayong Lim, Changjoo Kim, et al. Metall Mater Trans, 2005, 36A:467
- 23 <http://www.sciencemag.org/cgi/data/1092905/DC1/1>
- 25 Gertsman V Y, Hoffmann M, et al. ACTA Metall, 1994, 42:3539
- 26 <http://www.sciencemag.org/cgi/content/full/304/5668/221>
- 27 Budrovic Z, et al. Science, 2004, 304:273
- 28 Mirshams R A, Xiao C H, et al. Mater Sci Eng, 2001, A315:21