

关于金属纳米材料力学性能的几个问题

王玲¹, 张黄莉²

(1 西安工程大学数学力学系, 西安 710048; 2 西安理工大学, 西安 710049)

摘要 金属纳米材料具有独特的力学性能, 如高强度、超高延展性和理想弹塑性等。通过对几种纳米金属材料的力学性能的阐述, 讨论了它们的强度、应变硬化、超塑性、理想弹塑性等相关的力学性能。并简要地指出了影响其力学性质的主要因素。

关键词 纳米材料 延展性 超塑性

中图分类号: TG383; TG113.25

Several Problems on Mechanical Properties of Metallic Materials

WANG Ling¹, ZHANG Huangli²

(1 Department of Mechanics, Xi'an University of Engineering Science & Technology, Xi'an 710048;

2 Xi'an University of Technology, Xi'an 710049)

Abstract The metallic nanomaterials are expected to have unique mechanical properties, such as high strength, more ductility and perfect elastoplasticity. The mechanical properties of metallic nanomaterials are summarized in this paper, including high strength, ductility, strain hardening and super-plasticity. And some factors are also discussed briefly, which are likely to affect the mechanical properties.

Key words nanomaterials, ductility, super-plasticity

0 前言

纳米材料是指由尺寸小于 100nm(1~100nm)的超细晶粒构成的具有小尺寸效应的零维、一维、二维、三维材料的总称。对于晶粒尺寸稍大于此范围的材料, 一般称为“超细晶”。纳米材料的概念形成于 80 年代中期, 随后研究人员采用了不同的方法制备了纳米材料, 通过传统的实验方法对纳米材料的力学性能进行了测试和研究, 并进行了计算机模拟及理论分析, 通过测试发现了纳米材料具备与普通材料不同的力学、光学、电磁学等方面的一些新的性能, 因此对纳米材料的制备以及结构和应用前景的研究和探讨已成为 21 世纪材料科学研究的新热点。实验和分析的结果不但深化了对金属多晶材料各种性能和变形机理的认识, 而且对发展新材料和改善传统材料的性能具备了强有力的推动作用。正是由于纳米材料会表现出特异的光、电、磁、热、力学、机械等性能, 所以被广泛的应用到军事、机械、纺织、航空等各个领域, 成为当前世界上材料研究的热点^[1-5]。

本文将结合近年来研究人员进行的实验测试、计算模拟及理论分析的结果讨论金属纳米材料的力学性能, 主要包括强度、延展性、应变强化和超塑性等。

1 纳米材料的制备方法概述

目前纳米材料的制备常用的方法主要包括物理法(蒸发冷凝法、机械合金法、大塑性变形法等), 化学法(溶胶-凝胶法、电沉积法、喷雾热解法等), 物理-化学法(等粒子体加强气相化学反应法等)和综合法(相转移法、超声法等)等^[6-14]每一种方法制备的材料形态各有偏颇。机械合金法

是将欲合金化的元素粉末按一定配比机械混合, 在高能球磨机等设备中长时间运转, 再经历反复的挤压、冷焊及粉碎过程, 成为超细粒子, 在固态下实现合金化; 气相沉积法主要用于制备超细晶纳米粉体和薄膜; 电沉积法是利用电流使微粒沉积, 主要包括直流电沉积、脉冲电沉积、喷射电沉积法以及复合共沉积法等。电沉积法是制备多种单金属与合金纳米材料的主要方法。

纳米材料的制备方法直接影响着材料的结构和性能, 要得到理想的纳米材料, 必须首先克服制备过程可能存在的缺陷, 不断改进制备工艺。

2 力学性质

2.1 强度和延展性

由于纳米材料表现出独特的力学性能, 近十年来, 国内外很多研究人员将目光转移至纳米材料力学性质的研究上。强度是描述材料承受载荷能力的重要指标, 延展性是材料在断裂之前改变自身形状的一种能力。据研究人员预测, 对于多晶材料, 可以通过减小其晶粒尺寸使其达到纳米级来增加其延展性。然而, 在试验中通过对晶粒尺寸小于 25nm 的纳米材料进行拉伸, 测得其延伸率仅为 1%~2%^[15]。通过电沉积法和大塑性变形法制备了超细晶和纳米拉伸试样, 并进行了测试, 结果表明这些材料的延展性有所改进。试验中发现一个重要的结论是, 超细晶材料和纳米材料的延展性通常随着晶粒的减小而减弱。X. Zhang 等^[16-18]对超细晶锌和纳米锌制成的试件进行室温下拉伸试验, 研究晶粒尺寸和应变率对材料强度和延展性的影响。研究发现, 对于球磨时间为 3 小时平均晶粒尺寸 240 nm 的试件, 当应变率为 $1 \times 10^{-3} \text{S}^{-1}$ 时, 材料

的延伸率达到105%。对平均晶粒尺寸分别为23nm、180 nm及240 nm 锌拉伸试件在室温下进行试验时,得到应力应变曲线图1示。从图中可以看出,晶粒尺寸越小,屈服强度越大,但其延展性越差。所以,超细晶和纳米晶材料的延展性与材料晶粒尺寸有很大的关系。晶粒尺寸在微米级以上的拉伸的试件,晶粒尺寸越小延伸率越大。

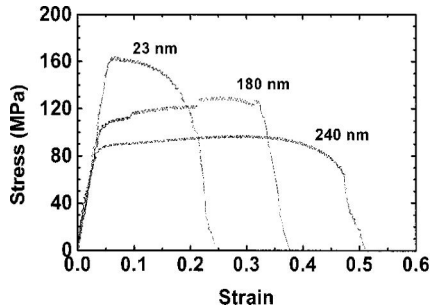


图1 23nm、180 nm 及 240 nm 锌应力应变曲线

Fig.1 A comparison of tensile tests for Zn with grain size of 240 nm,180nm and 23 nm Zn at room temperature

E. Ma^[19]等采用脉冲电沉积法制备的超细晶铜,平均晶粒尺寸为1 μ m。与以往不同的是,此处的超细晶铜晶粒内含有高密度的孪晶,这些孪晶层间距从几个纳米到几百个纳米不等,平均间距约为200纳米,属于超细晶的范畴。在超细晶铜拉伸实验中,铜试样的变形非常均匀稳定,拉伸强度竟达到了约1GPa,同时还存在约30%的失效伸长(如图2所示)。

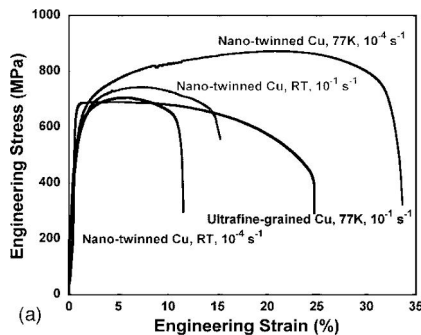


图3 铜试样真实应力应变曲线

Fig.3 ture tensile stress-strain curves of Cu

2.2 应变硬化

应变硬化效应是指材料在塑性变形过程中强度升高的现象,在一定程度上反映材料本质变形过程。E.Ma^[19-21]研究了纳米孪晶铜高强度的同时,也在室温和77K温度下观察到了这种材料的应变硬化和延伸率。拉伸测试的应变率从 $10^{-4} \sim 10^{-1} s^{-1}$ 。图2是超细晶铜和纳米孪晶铜的工程应力应变曲线($\sigma-\epsilon$),图3是真实应力应变曲线。从图中可以看出,常温下纳米孪晶铜在达到10%伸长之前,表现出均匀的变形,而超细晶粒铜即使在77K的温度下,它在失效之前应变仍然很小。且纳米孪晶铜表现出比超细晶粒铜更高的屈服强度,具有非常明显的应变硬化特性。纳米孪晶铜在拉伸测试中表现出这种性能是因为生长孪晶代替了普通晶界,位错积聚使得在较高的应力区产生应变硬化,从而使得材料表现出超高的强度,同时具有比粗晶粒铜高的延展性。

图4是X. Zhang^[16]等对超细晶锌和纳米锌制成的试件进行室温下拉伸试验的应力应变曲线,测试应变率对材料强

度和延展性的影响,从图中可以看出,当应变率为 $4 \times 10^{-3} s^{-1}$ 时,材料有明显的硬化现象,应变率越小,材料硬化现象越不明显。

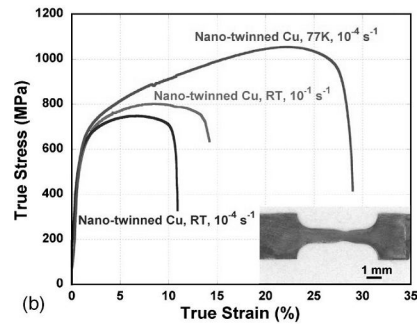


图3 铜试样真实应力应变曲线

Fig.3 ture tensile stress-strain curves of Cu

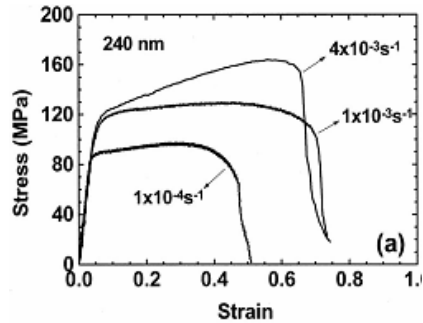


图4 不同应变率下240 nm Zn的应力应变曲线

Fig.4 A comparison of tensile tests performed at different strain rate for Zn with 240 nm

2.3 理想弹塑性

Yannick Champion^等[22,23]用粉末冶金技术制备了纳米晶体铜,并将其加工成直径3.5mm标距也为3.5mm的拉伸试样,透射电镜观察到铜晶粒尺寸从50nm~80nm,内部形成200~300nm的晶粒团。在相同的外界条件下,分别将上述试样和晶粒尺寸为10 μ m的微晶铜拉伸试样进行试验,其应力应变曲线如图5所示。结果表明,在实验误差范围内,两种材料的杨氏模量相同,在塑性变形的开始阶段,微晶铜逐渐表现出了硬化的特征,即在屈服应力后,微晶铜开始硬化,而纳米晶体铜在屈服后却表现出近乎完美的弹塑性,且具有比微晶铜更高的屈服应力。

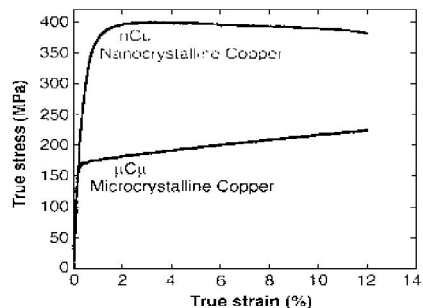


图5 微晶铜、纳米铜试样真实应力应变曲线

Fig.5 Comparison of stress and strain for nanocrystalline and microcrystal-line copper.

这样的结果说明了纳米晶体铜的变形不同于传统的粗晶粒金属铜,它的变形是各向同性的,且没有明显的颈缩,这种现象从理论上难以解释。

2.4 超塑性

材料在特定条件下产生非常大的塑性变形而不断裂的特性被称为超塑性(通常指在拉伸情况下)或超延展性(轧制条件下)。对于金属或陶瓷等多晶材料,产生超塑性的条件是高温(通常高于熔点的一半)和稳定的细晶组织,由于金属在超塑性状态下具有异常高的塑性性能,极小的流动应力,极大的活性及扩散能力,所以对材料的制备与加工,尤其是复杂形状工件的加工、热处理、焊接、铸造、甚至切削加工等方面具有重要的价值。随着晶粒的细化,材料所表现出的性质为室温下材料的成型和加工打开了崭新的局面。尤其是低温超塑性,对工业中的塑性成型具有非常重大的意义。所以超塑性研究已成为当今一个十分活跃的领域,其中降低超塑性变形的温度显然是摆在研究人员面前的一项重大难题。

S. X. McFadden等^[24,25]对纳米镍和纳米铝合金1420铝低温超塑性进行了研究。透射电镜下两种材料的晶粒尺寸分别为20nm和100nm,实验测得材料在不同应变率下的应力-应变曲线分别如图6、7所示。两种材料在温度升高时均表现出加工硬化的特点,纳米晶体材料的屈服强度高于微晶材料的屈服强度。从图6中可以看出,350℃是材料性能的分界点,当试验温度低于这一温度时,材料有较好的弹性,当温度达到350℃时材料出现了明显的应变硬化,当温度达到420℃时,材料的延伸率大于200%。对于微晶镍虽也表现出随着温度的升高强度降低,但其降低的幅度较小,且材料没有出现超塑性现象。对于铝合金1420-Al,也表现出随着温度的升高塑性在增加,和镍比较,1420-Al能在较低的温度下获得超塑性,同时获得此超塑性的应变率是较高的,这种低温和高应变率的结合在超塑性材料的成型中具有非常重要的意义。

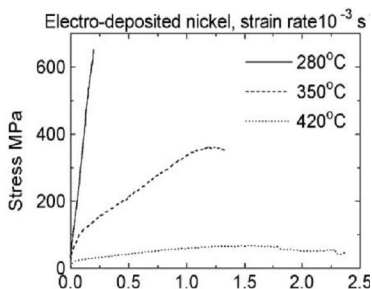


图6 电沉积镍应力-应变曲线

Fig.6 stress-strain curves forelectrodeposited nickel

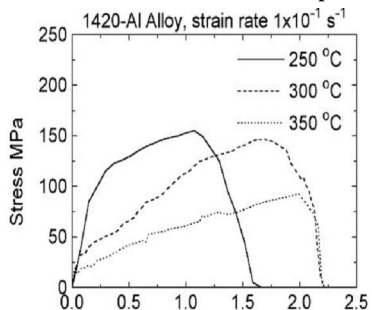


图7 1420-Al合金应力-应变曲线

Fig.7 stress-strain curves for 1420-Al Alloy

L. Lu^[26-28]等研究人员运用电沉积法制备的纳米晶铜,其平均晶粒尺寸约为28nm,纯度超过99.993%,其密度为8.91±0.03g/cm³,在室温下碾压时的伸长率居然达到了5000%。

对试样的微观结构分析显示,此种纳米铜的超塑性变形机制决定于晶界的运动,而不是常规材料那样决定于位错。试样的高纯度与高密度则消除了杂质和空穴,使得其具有了常温超塑性。

3 影响纳米材料力学性质的因素

金属纳米材料表现出不同于传统金属材料的一些力学性能,影响这些力学性能的因素是多方面的。其中重要的影响因素有纳米材料中晶粒的形状、尺寸及分布,晶粒团是否形成及其大小,另外纳米材料的制备工艺、温度和试验过程中的应变速率等均是影响其力学性能的重要因素。所以在金属纳米材料制备过程中控制晶粒的尺寸、控制晶粒团的形成及其大小是非常重要的。另外,各国研究人员也对制备工艺进行着不断的尝试和改进,在不久的将来可以达到人们预期的目的。由于对纳米材料各种性能的研究还处于起步阶段,影响纳米材料力学性能的因素还有待于研究人员进一步去发掘。

4 结论和展望

目前国内外研究人员对纳米材料的各种性能及其机理进行了大量的研究,并取得了很大的进展。但我们的研究仍处于起步阶段,存在许多问题有待于进一步探讨。例如,纳米材料表现出各种性能的内部机理、纳米颗粒在材料发生变形中的行为和作用机制及纳米材料的制备工艺对纳米材料各种性能的影响、纳米材料在各个领域中的应用等。

随着科技的进步和研究的深入,纳米材料的各种性能及产生这种性能的内部机理的研究会逐步深入,并将取得很大的突破,这必将对纳米材料其他性能的研究起到积极的推动作用,为纳米材料在各个领域中的应用打下坚实的基础

参考文献

- 1 巩雄, 张桂兰, 汤国庆, 等. 纳米晶粒材料研究进展. 化学进展, 1997, 9 (4): 349
- 2 曹茂盛, 关长斌, 徐甲强. 纳米材料导论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2001.89
- 3 罗雁波. 纳米材料性能及应用前景. 云南冶金, 2001, 30 (3): 33
- 4 刘吉平等. 纳米材料与技术. 北京: 科学出版社, 2002
- 5 李景新, 黄因慧. 纳米材料及其研究进展. 材料导报, 2001, 15 (8): 29
- 6 高仁喜, 王杰, 田胜军, 等. 纳米技术与纳米材料研发现状. 湿法冶金, 2003, 22 (2): 57
- 7 张国福. 纳米粒子的化学制备方法及应用. 甘肃高师学报, 2003, 8 (2): 39
- 8 魏伟, 陈光. 大塑性变形制备纳米结构金属. 稀有金属, 2003, 27 (3): 361
- 9 喻强, 郝保红. 纳米粒子的制备方法及应用[J]. 北京石油化学学院学报, 2003, 11(4): 61
- 10 张孝彬, 许平聪. 我国纳米科技的现状与展望. 材料科学与工程学报, 2003, 21 (4): 596

- 11 张立德. 我国纳米材料研究的现状. 中国粉体技术, 2001, 7 (5): 2
- 12 王淼, 李振华, 鲁阳. 纳米材料应用技术的新进展. 沈阳工业大学学报, 2000, 22 (1): 21
- 13 严东生, 冯端主编. 材料新星—纳米材料科学. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1998
- 14 刘珍, 梁伟, 许并社, 等. 纳米材料制备方法及其研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2000, 8 (3): 103
- 15 Koch C C, Morris D G, Lu K, et al. Ductility of Nanostructured. *Materials MRS Bull*, 1999, (24): 54
- 16 Zhang X, Wang H, et al. Tensile elongation 110% observed in ultrafine-grained Zn at room temperature. *App Phys Lett* 2002, 81: 823
- 17 Zhang X, Wang H, Kassem M, et al. Preparation of bulk ultra fine grained and nanostructured Zn, Al and their alloys by insitu consolidation of Powders during mechanical attrition. *Scr Mater*, 2002, 46: 661
- 18 Zhang X, Misra A, Wang A, et al. Nanoscale twinning induced strengthening in austenitic stainless steel. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 1096
- 19 Ma E, Wang Y M, Strain hardening and large tensile elongation in ultrahigh-strength nano-twinned copper, *App Phys Lett*, 2004, 85: 4932
- 20 Wang Y M, et al. Tough nanostructured metals at cryogenic temperatures. *Adv Mater*, 2004, 16: 328
- 21 Wang Y M, Ma E, Three strategies to achieve uniform tensile deformation in a nanostructured metal. *Acta Mater*, 2004, 52: 1699
- 22 Lu L, et al. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 2000, 287: 1463
- 23 Yannick Champion, Cyri Langlois, et al. Near-Perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline Copper. *Science*, 2003, 300: 310
- 24 McFadden S X, et al. Emperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. *Nature*, 1999, 398: 684
- 25 Wang N, et al. Isokinetic analysis of nanocrystalline nickel electrodeposits upon annealing. *Acta Mater*. 1997, 45: 1655
- 26 Koch C C, et al. Ductility of nanostructured materials. *MRS Bull*, 1999, 24: 54
- 27 Mishra R S, McFadden S X, Mukherjee A K. Analysis of tensile superplasticity in nano materials *Mater Sci Forum*, 1999, 304: 31
- 28 Lu L, et al. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 2000, 287: 1463