

[文章编号] 1004-0609(2000)04-0465-05

大尺寸纳米铜和银的制备及其微观缺陷与力学性能^①

周宇松^{1, 2}, 吴希俊¹, 许国良¹, 李冰寒¹, 张鸿飞¹, 杜黎光¹, 李宗全¹

(1. 浙江大学材料科学与工程系, 杭州 310027; 2. 中国兵器工业 52 研究所 宁波分所, 宁波 315041)

[摘要] 用惰性气体冷凝和真空原位温压方法成功地制备了大尺寸具有清洁界面的纳米铜和银块材。其尺寸分别为 $d80\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 和 $d80\text{ mm} \times 7.8\text{ mm}$, 平均晶粒度为 36 nm 和 52 nm, 相对密度为 94.3% 和 97%。纳米铜的微空隙尺寸稍大, 但数量较少; 纳米银的微孔隙孔径为 16.5~18 nm, 数量极少。纳米铜和银的显微硬度分别是多晶粗晶铜和银的 6 倍和 2 倍。纳米铜的弹性模量、屈服强度、断裂强度和延伸率分别为多晶粗晶铜的 0.65, 1.42, 1.82 和 0.15 倍。

[关键词] 大尺寸纳米金属; 微空隙; 力学性能

[中图分类号] TG113

[文献标识码] A

由平均晶粒尺寸小于 100 nm 的金属超微粒子凝聚而成的三维纳米金属块体材料(例如纳米铜和银)表现出不同于常规多晶粗晶金属材料的独特的力学性能, 例如低弹性模量, 高硬度和高强度等^[1~14], 这对金属材料力学性能的基础研究和开展高强高硬新型金属材料, 都具有十分重要的意义, 因此近年来在国内外引起高度重视。研究表明, 纳米金属独特的力学性能, 既与其固有的微观结构特征(例如极其细小的晶粒尺寸和庞大的界面原子百分比)有关, 也与其微观缺陷(例如孔隙率, 微空隙尺寸和分布)以及表面缺陷有关^[1, 3, 8, 12, 15]。由于制备满足拉伸等力学性能测试用的大尺寸纳米金属试样十分困难, 因此纳米铜和银力学性能的大部分研究工作局限于测量其显微硬度。近年对于采用小试样研究纳米铜的拉伸性能有所报道, 例如 Nieman 等人^[5] 和 Gunther 等人^[6] 分别从直径 9 mm 和 30 mm 的圆片状块材上截取标距为 2~3.5 mm, 厚度为 0.165~0.195 mm 的板状拉伸试样, 测得纳米铜的屈服强度分别为 185 MPa 和 370 MPa, 结果相差一倍, 这可能与试样尺寸不满足拉伸性能测试的要求, 导致应力应变曲线不能准确测量有关。纳米银力学性能的研究仍停留在用小试样测量其显微硬度和弹性模量的阶段^[9, 10, 13, 14]。为了全面研究纳米金属的力学性能, 包括弹性模量、硬度、屈服和断裂强度、延性、断裂韧性、疲劳和蠕变等性能, 大尺寸纳米金属块材

的制备成为关键。作者成功地制备了大尺寸纳米铜和银块材, 并研究了其微观缺陷和拉伸性能。

1 实验

在本实验室自行研制的设备中采用惰性气体冷凝和真空原位温压技术^[1, 16] 制备大尺寸铜和银三维纳米块体材料, 其实验过程如下: 在真空度为 9×10^{-6} Pa 的真空室中充入 0.4~2 kPa 的高纯(99.995%) Ar 与 H₂ 的混合气体。用电弧等离子体加热法^[17] 将纯度为 99.99% 的多晶粗晶铜或银块蒸发, 借助惰性气体的对流, 蒸发出的纳米铜或银粒子在旋转的液氮冷阱外壁上快速冷凝, 抑制了纳米金属粒子长大。隔一定时间用刮刀将冷阱外壁上冷凝的纳米铜或银粒子刮下后通过料盒倒入热压模具内。蒸发结束后再次抽真空至 9×10^{-6} Pa, 这时边抽真空边加热模具, 使吸附在纳米铜或银粒子上的气体脱附, 最后温压成型获得具有清洁界面的大尺寸纳米铜和银块材。温压温度分别为 200 °C(铜) 和 150 °C(银), 成型压力 1 GPa, 保压时间 1 h。

制备的大尺寸纳米金属块材的晶体结构和平均晶粒尺寸采用理光-4 型 X 射线衍射仪进行分析, 辐射源为 CuK_α, 用谢乐公式计算其平均晶粒度; 块材的密度根据阿基米德原理测定; 块体样品表面抛光研磨(研磨膏最小粒子为 0.2 μm), 然后分别用 Polyvar Met 型显微硬度计(测 Cu) 和前苏联产 ИМГ-3 型显微硬度计(测 Ag) 测显微硬度, 施以

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59431022) 及教育部博士学科点科研基金(98033538)

[收稿日期] 1999-09-22; [修订日期] 2000-03-20

[作者简介] 周宇松(1970-), 男, 博士。

25, 50, 100 和 200 g 载荷, 加载时间 20 s; 用 ORTEC 型正电子谱仪测定纳米铜样品中的空位、空位簇和微孔隙的正电子湮灭寿命和强度; 用 OMNISORP 100CX 型比表面积与孔径分析仪测定纳米银块材样品中微孔隙的孔径尺寸与数量; 从纳米铜块材上切割板状拉伸试样, 试样的标距为 6 mm, 宽 2 mm, 厚 1.5 mm。试样表面经过抛光, 并用研磨膏研磨。使用 Hitachi S-570 型扫描电镜内附加的小型原位拉伸装置, 对纳米铜试样进行原位拉伸实验。在拉伸试样表面标距内贴应变片测量其应变, 用传感器测应力, 应变速率为 $4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

本文先后制备了大尺寸铜和银三维纳米块体材料。大尺寸纳米铜块材的直径为 80 mm, 厚度为 5 mm, 重量约为 210 g, 平均晶粒度为 36 nm, 相对密度为 94.3%^[18]。大尺寸纳米银块材的直径为 80 mm, 厚度为 7.8 mm(见图 1), 重量约为 400 g, 平均晶粒度为 52 nm, 相对密度为 97%(图 2 为其 XRD 谱线)。近年国内外有代表性的纳米铜和银

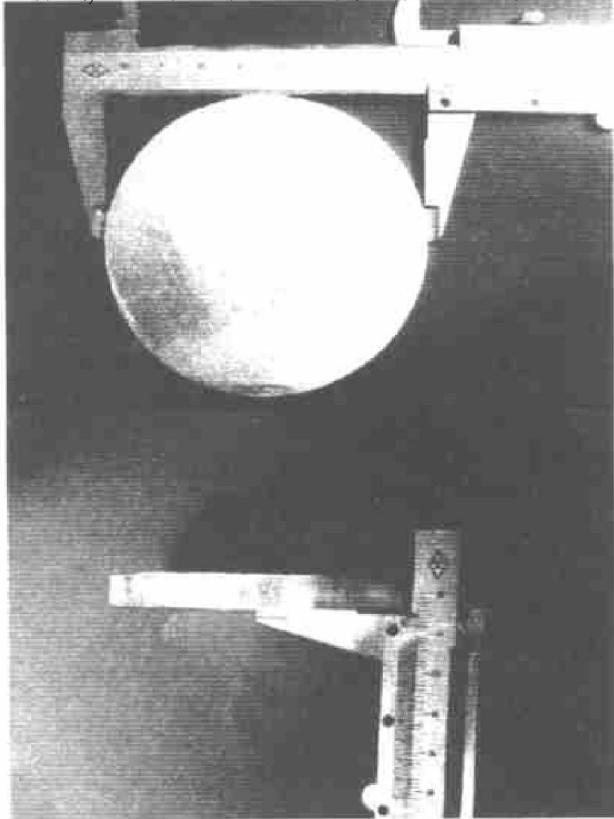


图 1 大尺寸纳米银块材的实物照片 ($d80 \text{ mm} \times 7.8 \text{ mm}$)

Fig. 1 Photographs of large bulk nanocrystalline silver with diameter of 80 mm and thickness of 7.8 mm

块材的尺寸、平均晶粒尺寸和相对密度列于表 1。由表 1 可见, 本文所制备的纳米铜和银块材的尺寸为国际之冠。

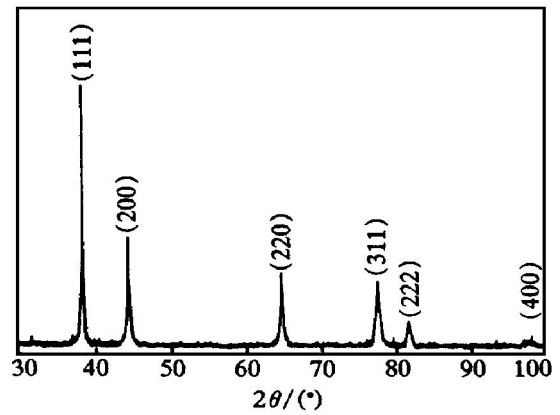


图 2 大尺寸纳米银块材的 XRD 谱线

Fig. 2 XRD pattern of large bulk nanocrystalline metal silver

表 1 纳米铜和银块材的尺寸、晶粒尺寸和密度

Table 1 Dimensions, grain sizes and relative densities of bulk nanocrystalline copper and silver

Nanocrystalline metal	Dimension / mm	Grain size/ nm	Relative density/ %	Literature (country)
Copper	$d6 \times 1$	5~ 20	90~ 95	[1~ 3] (Germany)
Copper	$d9 \times 0.5$	7.8	90~ 98.5	[4, 5, 7, 12] (USA)
Copper	$d30$	25	92	[6] (Germany)
Copper	$d20 \times 5$	25	78~ 90	[11] (China)
Copper	$d80 \times 5$	36	94.3	This paper
Silver	$d10 \times 0.1$	10	-	[19] (USA)
Silver	$d12 \times 0.7$	60	97	[9] (Germany)
Silver	$d5 \times 0.5$	5~ 20	-	[13] (Japan)
Silver	$d6 \times 0.5$	30	96	[10, 14] (China)
Silver	$d80 \times 7.8$	52	97	This paper

表 2 给出大尺寸纳米铜, 小尺寸纳米 $\text{Fe}^{[20]}$, 纳米合金 $\text{NiP}^{[21]}$ 和纳米陶瓷 $\text{TiO}_2^{[22]}$ 的正电子寿命 τ_1 , τ_2 和 τ_3 以及相应的正电子湮灭强度 I_1 , I_2 和 I_3 。 τ_1 对应于界面上相当于单空位的自由体积型缺陷; τ_2 对应于体积相当于十余个空位大小的空位簇; τ_3 对应于较大体积的微空隙^[20]。由表 2 可见, 大尺寸纳米铜的 τ_1 和 τ_2 与小尺寸纳米 Fe , 纳米合金 NiP 和纳米陶瓷 TiO_2 的 τ_1 和 τ_2 相当; τ_3 值大于纳米 Fe , NiP 和 TiO_2 的 τ_3 值, 但其强度 I_3 则远低于纳米 Fe , NiP 和 TiO_2 的 I_3 。总体上, 大尺寸纳米铜块材中的单空位、空位簇的尺寸和数量与小尺寸纳

表 2 大尺寸纳米铜块材样品正电子湮灭测试结果

Table 2 Positron lifetimes and intensities for large bulk nanocrystalline copper and other bulk nanocrystalline materials

Bulk nanocrystalline materials	τ_1 /ps	τ_2 /ps	τ_3 /ps	I_1 /%	I_2 /%	I_3 /%	literature
Cu	175.4 ± 5	345 ± 7	3 498 ± 763	51.7 ± 3	47.7 ± 3	0.6 ± 0.03	This paper
Fe	180 ± 15	360 ± 30	1 200 ± 200			10~ 30	[20]
NiP	152.3 ± 1.3	350 ± 20	1 470 ± 96	94.4 ± 1.3	4.5 ± 1.2	1.1 ± 0.1	[21]
TiO ₂	226 ± 15	385 ± 16	1 939 ± 66	37.9 ± 8.2	55.9 ± 8.0	6.2 ± 0.2	[22]

米 Fe, NiP 和 TiO₂ 相当, 其微空隙的尺寸稍大, 但数量甚少。这是因为采用惰性气体冷凝与原位加压方法制备的纳米材料密度较低, 其微空隙数量较多(如表 2 中的纳米 Fe 和 TiO₂), 而本文采用原位温压技术制备的大尺寸纳米铜块材的密度较高, 其内的微空隙数量大大减少, 但晶粒尺寸与微空隙的尺寸都有所增大。小角度中子散射技术(SANS)研究结果亦表明, 惰性气体冷凝与原位加压方法(IGC)在改用温压技术后, 制备的纳米块体材料中微空隙数量与吸附气体(如氢)数量都大大减少, 而其微空隙尺寸与晶粒尺寸都随着温压温度的提高有所增大^[23]。图 3 为根据 BET 理论^[24]用氮吸附法测得的大尺寸纳米银块材中微孔隙的孔径尺寸与数量。结果表明, 纳米银块材中微孔隙的孔径为 16.5~18 nm, 数量极少。这与大尺寸纳米铜正电子湮灭测定结果一致。图 3 还给出了非清洁界面纳米银块材(即采用暴露于空气的金属银纳米粉体按相同温压工艺制备的纳米银块材)的微孔隙的孔径尺寸与数量。非清洁界面纳米银块材微孔隙的孔径为 2~19 nm, 且微孔隙数量较多。

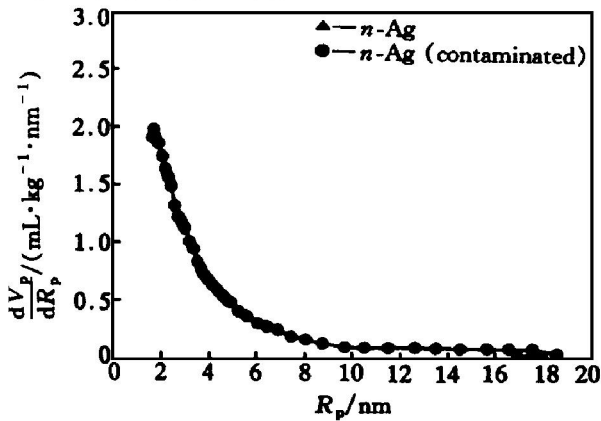


图 3 大尺寸纳米银块材微孔隙尺寸与数量

Fig. 3 Pore size and amount in large bulk nanocrystalline silver with clean and air contaminated interfaces

(R_p —Diameter of pore; V_p —Volume of pore in unit mass)

表 3 为纳米铜和银的显微硬度。可见, 纳米铜的显微硬度是多晶铜的 6 倍, 比文献[5]的结果高 2~3 倍; 大尺寸纳米银的显微硬度是多晶银的 2 倍, 与文献[10, 13]的结果相当。

表 3 纳米铜和银的显微硬度

Table 3 Microhardness of large bulk nanocrystalline copper and silver

Nanocrystalline metal	Microhardness / GPa (load/g)	Grain size / nm	Literature
Copper	1.2(100)	25	[5]
Copper	0.9(100)	35	[5]
Copper	2.7(25)	25	[11]
Copper	4.5(25) 3.74(50) 2.99(100) 2.71(200)	36	This paper
Silver	0.63~ 1.4(100)	20	[10]
Silver	1.0~ 1.5(100)	5~ 20	[13]
Silver	0.9(100)	52	This paper

大尺寸纳米铜的拉伸应力应变曲线示于图 4。结果表明, 纳米铜的弹性模量 E , 屈服强度 σ_y , 断裂强度 σ_F 和延伸率分别为 84 GPa, 118 MPa, 237 MPa 和 0.06, 分别是粗晶多晶铜的 0.65, 1.42, 1.82 和 0.15 倍。另外, 从拉伸曲线上可见, 纳米铜的形变硬化比粗晶多晶铜明显, 即在屈服点以后, 纳米铜中同样的应变需要更大的应力。另外, 晶粒尺寸为 36 nm 的金属铜的屈服强度和断裂强度较之晶粒尺寸为 25 nm 的纳米铜^[5]为低, 而延伸率相近。当拉伸试样的标距较短时, 测得的屈服强度和断裂强度将偏高, 本文的拉伸试样标距是文献[5]试样的两倍, 因而本文测得的屈服强度和断裂强度较为准确。图 4 还给出了非清洁界面纳米铜(即采用暴露于空气的金属铜纳米粉体按相同温压工艺制备的纳米铜块材)的拉伸应力应变曲线。其特点是弹性模量低、断裂强度低和在屈服前发生脆性断裂。由此可见界面的清洁程度对纳米材料的力学性能有重要影响, 界面原子被氧化或受空气分子污染将使纳米材料丧失其高强高硬等力学特性。有关

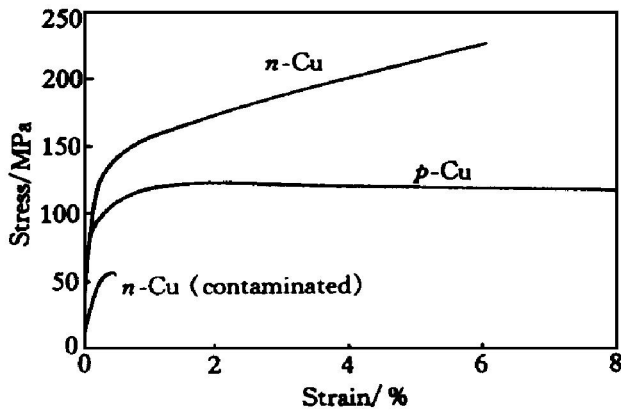


图4 拉伸应力应变曲线

Fig. 4 Stress-strain curves for large bulk nanocrystalline copper with clean (*n*-Cu) and air contaminated interfaces [*n*-Cu (contaminated)], as well as for coarse grained polycrystalline copper (*p*-Cu)

纳米银的其它力学性能尚在研究中。

3 结论

1) 用惰性气体冷凝和真空原位温压方法制备成国际上最大尺寸的清洁界面纳米铜和银致密块材, 其直径为 80 mm, 厚度分别为 5 mm 和 7.8 mm; 平均晶粒度分别为 36 nm 和 52 nm; 相对密度分别为 94.3% 和 97%。

2) 大尺寸纳米铜块材中的单空位和空位簇的尺寸和数量与采用惰性气体冷凝和真空原位加压方法制备的其它小尺寸纳米材料相当, 而微空隙的尺寸稍大, 数量较少。纳米银块材中微孔隙的尺寸为 16.5~18 nm, 数量极少。

3) 大尺寸纳米铜和银块体的显微硬度分别是多晶粗晶铜和银的 6 倍和 2 倍, 显示高硬度特征。纳米铜的弹性模量, 屈服强度, 断裂强度和延伸率分别为多晶粗晶铜的 0.65, 1.42, 1.82 和 0.15 倍, 显示高强度、低弹性模量和低延性特征。

致谢

感谢中国科学院力学所非线性连续介质力学开放实验室协助完成纳米铜的拉伸试验。

[REFERENCES]

[1] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. Prog Mater

Sci, 1989, 33(4): 223- 315.

[2] Korn D, Morsch A, Birringer R, et al. Measurements of the elastic constants, the specific heat and the entropy of grain boundaries by means of ultrafine grained materials [J]. J Phys Colloq, 1988, C5(49): 769- 779.

[3] Chokshi A H, Rosen A, Karch J, et al. On the validity of the half-petch relationship in nanocrystalline material [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 1679- 1684.

[4] Nieman G W, Weertman J R and Siegel R W. Microhardness of nanocrystalline palladium and copper produced by inert-gas condensation [J]. Scripta Metall, 1989, 23: 2013- 2018.

[5] Nieman G W, Weertman J R and Siegel R W. Tensile strength and creep properties of nanocrystalline palladium [J]. Scripta Metall Mater, 1990, 24: 145- 150.

[6] Gunther B, Baalman A and Weiss H. Preparation and mechanical properties of ultrafine grained metals [J]. Mater Res Soc Syp Proc, 1990, 195: 611- 615.

[7] Nieman G W, Weertman J R and Siegel R W. Mechanical behavior of nanocrystalline Cu and Pd [J]. J Mater Res, 1991, 6(5): 1012- 1027.

[8] Suryanarayana C, Mukhopadhyay D, Pataukar S N, et al. Grain size effects in nanocrystalline materials [J]. J Mater Res, 1992, 7: 2114- 2118.

[9] Koble N P, Soifer Ya M, Andrievski R A, et al. Microhardness and elastic properties of nanocrystalline silver [J]. Nanost Mater, 1993, 2: 537- 544.

[10] Qin X Y, Wu J U and Zhang L D. Microhardness of nanocrystalline silver [J]. Nanost Mater, 1995, 5: 101- 110.

[11] Yang M C, Ye F, Sun X C, et al. Study on the microhardness of bulk nanocrystalline copper [J]. Nanost Mater, 1997, 9: 481- 484.

[12] Sanders P G, Eastman J A and Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium [J]. Acta Mater, 1997, 45(10): 4019- 4025.

[13] Kizuka T, Ichinose H and Ishida H. Structure and hardness of nanocrystalline silver [J]. J Mater Sci, 1997, 32(6): 1501- 1507.

[14] Qin X Y, Zhang X R, Cheng G S, et al. The elastic properties of nanostructured Ag measured by laser ultrasonic technique [J]. Nanost Mater, 1998, 10(4): 661- 672.

[15] Schiotz J, Ditalla F D and Jacobsen K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes [J]. Nature, 1998, 391: 561- 563.

[16] Sanders P G, Fougere G E, Thompson L J, et al. Improvements in the synthesis and compaction of nanocrystalline materials [J]. Nanost Mater, 1997, 8(3): 243

- 252.
- [17] Uda M. Production of ultrafine metal and alloy powders by hydrogen thermal plasma [J]. *Nanost Mater*, 1992, 1: 101- 106.
- [18] Wu X J, Du L G, Zhang H F, et al. Synthesis and tensile property of nanocrystalline metal copper [J]. *Nanost Mater*, 1999, 12: 221- 223.
- [19] Suits B H, Siegel R W and Liao Y X. NMR measurements of nanophase silver [J]. *Nanost Mater*, 1992, 2: 597- 602.
- [20] Schaefer H E, Wurschun R, Birringer R, et al. Structure of nanometer-sized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy [J]. *Phys Rev*, 1988, B38: 9545- 9554.
- [21] Sui M L, Xiong L Y, Deng W, et al. Positron lifetime study of the interfacial defects in nanocrystalline nickel phosphorus alloys [J]. *Mater Sci Forum*, 1992, 105- 110: 1249- 1252.
- [22] Xiong L Y, Deng W, Zhu J, et al. Positron lifetime in nanophase ceramic TiO_2 with different sintering temperature [J]. *Materials Science Forum*, 1995, 175- 178: 577- 580.
- [23] Sanders P G, Eastman J A and Weertman J R. Pore distributions in nanocrystalline metals from small angle neutron scattering [J]. *Acta Mater*, 1998, 46(12): 4195- 4202.
- [24] CAI Weiping, ZHANG Ye and ZHANG Lide. Synthesis and luminescence of the nanosized Ce doped silica particles dispersed within the pores of microporous silica host [J]. *J Mater Res*, 1999, 14(5): 1922- 1927.

Synthesis, microdefects and mechanical properties of large bulk nanocrystalline silver and copper

ZHOU Yur-song^{1, 2}, WU Xir-jun¹, XU Guo-liang¹, LI Bing-han¹,
ZHANG Hong-fei¹, DU Lir-guang¹, LI Zong-quan¹

(1. Department of Materials Science and Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

2. Ningbo Division, No. 52 Research Institute of
China Ordnance Industry, Ningbo 315041, P. R. China)

[Abstract] The large disk-shaped bulk nanocrystalline copper ($n\text{-Cu}$) and silver ($n\text{-Ag}$), with diameter of 80 mm, thickness of 5 mm and 7.8 mm, as well as average grain size of 36 nm and 52 nm, respectively, were successfully synthesized by an inert gas condensation and in-situ warm compacting technique. The relative densities of $n\text{-Cu}$ and $n\text{-Ag}$ are 94.3% and 97%, respectively. The size and amount of the vacancies and microvoids in $n\text{-Cu}$ are similar to those of other nanocrystalline materials (non-Fe, and -TiO_2) prepared by inert gas condensation and in-situ compaction technique. However, the size of microvoids in $n\text{-Cu}$ is larger than that of non-Fe, and -TiO_2 , but the amount of them is quite less than that of non-Fe, and -TiO_2 . The size of pores in $n\text{-Ag}$ is in the range of 16.5~18 nm, but the amount of them is quite small. The microhardnesses of $n\text{-Cu}$ and $n\text{-Ag}$ are 6 and 2 times of that of coarse-grained polycrystalline metals copper ($p\text{-Cu}$) and silver ($p\text{-Ag}$). The elastic modulus, tensile yield stress, fracture stress, and elongation of $n\text{-Cu}$ are 0.65, 1.42, 1.82 and 0.15 times of that of $p\text{-Cu}$, respectively.

[Key words] large bulk nanocrystalline metal; microvoids; mechanical properties

(编辑 杨 兵)