

毫微晶材料的结构和性能

李宗全 吴希俊

(中国科学院固体物理研究所)

摘 要

本文综述了八十年代发展起来的毫微晶材料的结构和性能。毫微晶材料中,界面部分占原子总数的50%左右。实验结果表明,界面部分原子的排列既不象晶态材料那样长程有序,也不象非晶态材料那样短程有序,可以看成是一种类似于气体的结构。这种材料在力学、磁学、热学等方面的性能相对于相同成分的多晶材料、非晶态材料有了很大的改进,是一种具有广阔发展前景的新型材料。

毫微晶材料是将粒子直径在1—50nm之间的具有洁净表面或均匀覆盖层的超微粉末,在保持粒子表面洁净的条件下压制成型而得到的固体材料。由于毫微晶材料的晶粒非常小,界面所占的比例很大,原子在界面部分的排列成无序状态,而且相对于常规材料,晶界又特别洁净,从而使毫微晶材料的性能明显地优于常规材料,成为具有广阔发展前景的新型材料。

六十年代 Kimoto 等人^[1,2]在低压惰性气体气氛中制备了几乎所有常用金属的超微晶粒,但他们的研究内容主要是制备超微晶粒的工艺条件(如惰性气体的种类、压力,蒸发源的温度等对粒子大小的影响),单个晶粒的形貌、特征等方面。到了八十年代, Gleiter 等人^[3,4]将超微粉末的制备和成型结合起来,在不受污染的条件下将超微粉末原位压制成固体材料,开展了对毫微晶材料的微观结构、性能的研究,展示了毫微晶材料的理论研究意义和应用前景,使毫微晶材料越来越受到人们的注视。

一、毫微晶材料的制备

毫微晶材料是用气体聚集法制备的。首先将真空室抽至高真空, $\sim 10^{-6}$ Pa, 然后通入惰性气体, 并使压力保持在 $\sim 10^2$ Pa。从蒸发源蒸发金属, 惰性气体流将蒸发源附近的超微粒子带

到液氮冷却的冷凝器上。蒸发结束后, 将主真空室抽至高真空, 把超微粉末刮下, 通过漏斗接收在与主真空室相连接的成型装置中。在室温和70MPa—1GPa压力下将粉末压缩成型, 便得到毫微晶材料^[4,5]。根据需要, 可以将毫微晶材料在不同温度下进行烧结。

晶粒的大小由工艺参数所决定^[6]。直观看来, 蒸发温度越高, 晶粒直径也越大。在一级近似下, 晶粒直径比例于金属的蒸气压。另外, 惰性气体的种类、压力也影响晶粒大小。对同一惰性气体, 晶粒直径粗略地比例于惰性气体的压力大小。在相同压力下, 所用惰性气体的原子量越大, 所得到的晶粒直径也越大。通常是用氦气和在低压下制备毫微晶粉末。

二、毫微晶材料的结构

1. 结构模型^[4]

毫微晶材料是由大量超微粒子组成, 每个粒子都是结构上完整的小晶粒。毫微晶材料可以看成由两部分组成的: 一是晶体部分, 一是界面部分。如果材料由直径为3—6nm的等轴晶粒组成, 界面厚度为1—2nm时, 从几何角度考虑, 界面部分所占的体积大约为50%。晶粒越小, 界面部分所占的比例也就越大。

毫微晶材料是由众多随机取向的超微晶粒

组成, 两相邻晶粒之间的取向关系相当于两晶粒相对旋转加上平移而成。旋转角度是任意分布的, 而且两晶粒相对平移矢量为非点阵矢量。边界上原子的最近邻原子可能属于另外的晶粒, 相邻晶粒取向的变化将影响界面上原子的相对排列关系。只要组成毫微晶材料的各晶粒的取向呈随机分布, 各边界的结构均不相同。当晶粒平均直径在 5nm 左右时, 每立方厘米中有 10^{19} 个边界, 也就存在 10^{19} 种不同的边界原子排列方式, 边界上的原子不存在择优最近邻排列结构, 也就是说, 不存在短程有序。

多相毫微晶材料也可用上面的结构模型来描述。制备样品时, 如果同时从两个或多个蒸发源同时蒸发不同材料, 得到多相超微粉末, 经原位成型便可得到多相毫微晶材料。前面已经提到, 毫微晶材料中大约有 50% 的原子处在界面部分, 不同种类的毫微晶粒彼此为最近邻关系。这样, 50% 的原子或分子在原子尺度上, 在界面合金化而形成“毫微晶合金”。因此, 从纳米尺度上可将这种材料看成合金。这种合金与各相之间的化学键合类型、分子量以及组成元素能否形成固溶体等因素无关。

毫微晶材料的结构可以用 X 射线衍射、穆斯堡尔谱、正电子湮没等方法进行研究。

2. X 射线衍射

Gleiter 等人用 X 射线衍射测定毫微晶材料的结构^[3]。他们将直径为 6nm 的毫微晶铁粉

原位压成直径 5mm、厚 0.2mm 的试片。铁粉和试片分别在真空中用低熔点石蜡保护, 然后进行 X 射线衍射实验。悬浮在石蜡中的毫微晶铁粉的衍射曲线与退火铁屑相近。试片的衍射强度来源于毫微晶粒和界面, 从试片的衍射曲线减去毫微晶铁粉的衍射曲线, 便可得到界面部分的衍射强度 (图 1 中的曲线 C)。热分析表明, 试片不存在玻璃化转变温度, 而且界面部分的衍射曲线不同于金属玻璃的衍射曲线, 而与气态铁原子的衍射曲线相类似 (图 1)。因此,

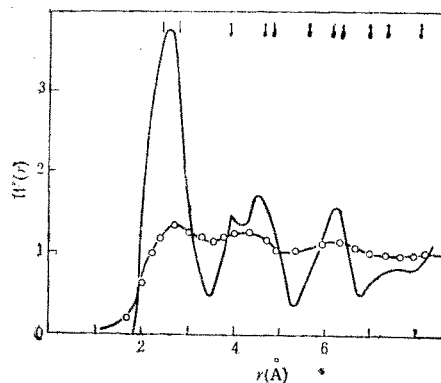


图 2 毫微晶铁中界面部分的原子间距几率函数 $W(r)$ (连接圆圈的曲线为 $W(r)$; 连续曲线是短程有序界面的几率函数; 图上方的短线表示了 α -Fe 中的近邻位置)

毫微晶材料的界面部分既非远程有序的晶态结构, 又非近程有序的非晶态结构, 而是一种类似于气体的结构。

X 射线衍射所测得的干涉函数与理论计算得到的干涉函数的对比表明^[7], 只有当界面部

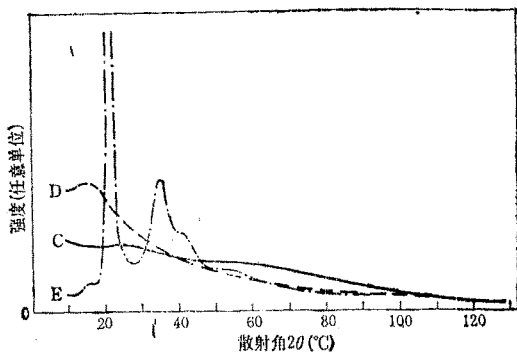


图 1 不同材料的 X 射线散射曲线
曲线 C 为毫微晶铁试片中界面部分的弹性散射; 曲线 E 为金属玻璃 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}$ 的散射强度; 曲线 D 为铁原子的弹性散射

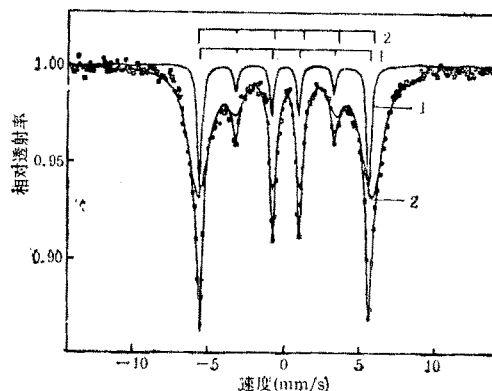


图 3 毫微晶铁在 77K 测得的穆斯堡尔谱 (方块为实验数据, 实验曲线可用两个亚谱来拟合)

分原子之间的距离不存在某些择优值,即不同大小的原子间距均以相同的几率出现时,计算得到的干涉函数才与实验结果相符。图2为毫微晶铁中界面部分的原子间距几率函数,表明了界面部分与晶态、非晶态结构上的差异。

3. 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱可以用超精细参数来表征原子附近的环境,因此可以用来测量毫微晶材料的结构。Birringer, Herr 等人^[5,6]用这种技术在10K至室温对毫微晶铁进行了实验。用类似X射线衍射分析方法,可以将穆斯堡尔谱分解成两个亚谱。图3为有代表性的穆斯堡尔谱图。亚谱1是 α -Fe谱,是试样中位于晶体点阵位置的原子的贡献;亚谱2是实验谱与 α -Fe谱之差,是界面部分的贡献。曲线的拟合参数表明,亚谱2的拟合参数明显地偏离于晶态值,具有较高的超精细磁场、较大的谱线宽度和同质异构移动。在300K记录的穆斯堡尔谱与77K谱有相同的特征。

亚谱2中的较大的同质异构移动反映了界面部分电子密度的下降,而电子密度的下降与界面部分的体积膨胀、密度较低有关。密度测量很直观地证实了这一点。当试样经高温退火后晶粒长大,密度由原来的 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 增加到多晶铁的值 $7.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。超精细场的增加也可用较低的界面密度来解释。正如前面X射线衍射实验提到的,界面中原子间距有很宽的分布,加宽了超精细场的分布区,从而使界面部分的谱线加宽(其半高宽约为多晶 α -Fe的五倍)。

当毫微晶铁试片在真空中进行750K退火10h后,晶粒长到 $10\text{--}100\mu\text{m}$,此时不再显示毫微晶材料的特征,界面部分所引起的亚谱消失,只剩下 α -Fe谱。

4. 扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)

X射线衍射只能给出衍射线的强度,没有位相方面的信息,而EXAFS测量却可得到振幅及位相两方面的信息,从而了解局部原子排列情况,如最近邻距离、是否短程有序、Debye-Waller因子等。由于只有试样中的结晶部分才对EXAFS振荡有贡献,随机排列的界面部

分在EXAFS信号中不引起振荡,与同质量的多晶材料相比,毫微晶材料的EXAFS振荡的振幅要减小一个因子。这个因子就是毫微晶材料中界面部分所占体积与总体积之比。Haubold等人^[9]对不同粒子大小的毫微晶铜和钼进行了EXAFS测量。实验结果表明:(1)在多晶和毫微晶中,不同壳层的半径相同;(2)第一壳层半径傅里叶变换,加权重的EXAFS函数 $FT(\chi k^3)$ 的振幅减小量与界面部分所占体积分数相当,此减小量随壳层数的增加而增加;(3)毫微晶材料的有效坐标数与多晶的有效坐标数之比随壳层数的增大而减小。

晶粒大小对原子间距没什么影响,因此,多晶与毫微晶材料不同壳层的半径相一致。由于随机排列的原子对 $FT(\chi T^3)$ 的振幅没有贡献,因此第一壳层振幅的减小应与界面原子占的分数接近,这与观察值相符。另一方面,如果界面部分是玻璃态结构, $FT(\chi T^3)$ 中第一壳层的强度损失应是边界原子分数的10—30%,而且也应观察到高阶壳层相对于第一壳层强度的减小,而这些与实验结果不符。因此,EXAFS测量结果也表明毫微晶材料中界面部分的结构既不是晶态结构,也不是非晶态结构。

5. 正电子湮没谱(PAS)

正电子湮没,特别是正电子寿命谱对材料中的自由体积,如空位、空位团、晶界及孔洞等非常敏感,也被用来研究毫微晶材料的结构^[10-12,5]。毫微晶Fe, Cu, Pd及Si中的正电子寿命列在表1中。Fe, Cu, Pd是在压力 P 下压制而成,Si是经直流辉光放电(DC-GD)沉积在Si单晶上进行测量的。 τ_1 , τ_{1v} , τ_p 分别为完整晶体、单点阵空位和范性形变后的正电子寿命。毫微晶材料的正电子寿命谱可以用寿命和强度分别为 τ_1 , I_1 , τ_2 , I_2 , τ_3 , I_3 三个部分来描述。 τ_1 在数值上与晶态材料中的 τ_1 相当,是大小约为一个点阵空位的自由体积的贡献。实验表明,毫微晶Fe在600K、Cu在650K仍能观察到 τ_1 ,而此时点阵空位已完全消除。因此,这些空位自由体积必定是在界面部分。 τ_2 是大小为10个空位的孔洞引起的,这些微孔洞

表1 毫微晶 Cu, Pd, Fe, Si 中的正电子寿命

材料	毫 微 晶 材 料						晶 态 材 料		
	P(GPa)	τ_1	τ_2	I_1/I_2	τ_3	I_3	τ_t	τ_{iv}	τ_p
Cu	5.0	165±3	322±4	0.57	2600±300	0.2±0.0	112	179	164
Pd	5.0	142±3	321±6	0.72	700±100	2.6±0.7	96	Pt: 168	171
Fe	4.5	185±3	337±5	0.63	4100±400	8.5±0.5	106	175	167
Si	DC-GD	212±8	400±2		10900±1500		213	266	

位于数个毫微晶粒的连接处。 τ_2 是由较大孔洞表面形成正阳电子素而产生的。

实验表明,毫微晶铁的正电子寿命谱不同于未经压缩的毫微晶铁粉,也不同于金属玻璃 $Fe_{85}B_{15}$ 及多晶铁^[10]。界面部分自由体积的测定支持了毫微晶材料界面部分中原子间距有着较广的分布这一假说。

三、毫微晶材料的性能

材料的性能由材料的显微组织、原子间近

邻关系所决定。毫微晶材料在结构上的改变以及界面中原子间距的变化,必然会引起材料性能的改变,使毫微晶材料的性能明显地优于具有相同化学成分的晶态材料及非晶态材料。表2中列出了部分材料的性能对比^[4]。

1. 力学性能

材料的力学性能决定于材料的显微结构。既然毫微晶材料是由直径为1—50nm的超微晶粒组成,而且界面部分占50%,其显微组织明显地不同于晶态材料和非晶态材料,自然,其力学性能也就与晶态或非晶态材料迥异。材料

表2 毫微晶材料与晶态、非晶态材料性能对比(括号中的百分数表示相对于晶态材料值的变化)

性 能	材 料	毫微晶材料	非晶态	晶态
密度 (g/cm ³)	Fe	6(~25%)	7.5(5%)	7.9
断裂应力 (kP/mm ²)	Fe(1.8%C)	600(1000%)		50
热膨胀 (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Cu	31(80%)	318(6%)	17
比热 $C_p(130-340K)$, (J/kg)	Fe	0.65(50%)	0.45(7%)	0.42
扩散激活能 (k·cal/mal)	Ag	16(60%)		35.8
	Au	19(50%)		34.8
饱和磁化, 4K (emu/g)	Fe	~130(~40%)	~215(~3%)	222
磁化率 (10 ⁻⁶ emu/Oe·g)	Sb	+20(2000%)	-0.03(液态)	-1
临界超导温度 $T_c(K)$	Al	3.2(160%)		1.2

中的杂质常在晶界析出,影响材料的力学性能。由于毫微晶材料有很大的表面积/体积比,杂质在界面的浓度便大大降低。在总浓度相同的情况下,毫微晶材料中界面部分的杂质浓度仅为通常晶态材料的万分之一至百万分之一,从而提高了材料的性能。

晶界纯度的提高和晶粒的减小,可以提高陶瓷的性能及降低烧结温度。图4为TiO₂(金红石结构)在不同温度下烧结后毫微晶材料与商品粗晶粒材料维氏硬度的对比^[5]。毫微晶TiO₂是用纯度99.7%的钛制备的,商品TiO₂的纯度为99.995%。不借助于聚乙烯醇,商品

粉末不易烧结,而且力学性能也很差;而毫微晶 TiO_2 则不必借助于聚乙烯醇就可进行压缩、烧结,在比商品粉末低 400—600°C 的温度下烧结,就可得到与商品粉末相当或稍高的显微硬度值,对断口相研究也证实了这一点^[13]。

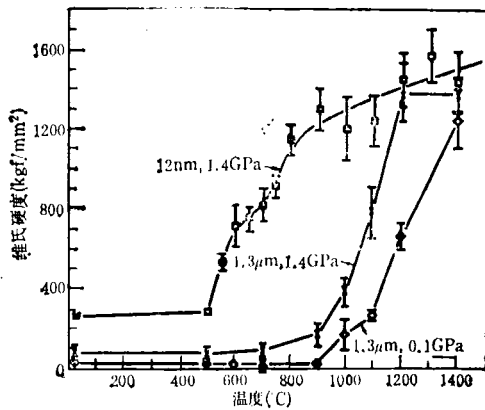


图4 TiO_2 在不同温度下相继烧结半小时后,在室温下的硬度(毫微晶 TiO_2 原始平均晶粒直径为 12 nm,在 1.4 GPa 压力下成型;商品粉末原始直径为 1.3 μm ,在 0.1 GPa, 1.4 GPa 下成型)

陶瓷材料具有高硬度、抗摩擦、耐腐蚀、熔点高等优点,但其低温脆性却限制了它们的使用范围。尽管过去就有人研究过陶瓷的范性^[14,15],但其范性形变仅在高于 1000°C 和较小应变速率下才能得到。低温下,多晶材料的扩散蠕变主要由晶界扩散所决定,形变速率反比于晶粒直径的三次方。毫微晶材料晶粒很小,而且晶界扩散系数较常规材料大,这两个因素使毫微晶陶瓷的扩散蠕变增大 $\sim 10^{12}$,可以使毫微晶陶瓷在低温下进行范性形变。Karch 等人^[16]的实验证实毫微晶陶瓷 CaF_2 , TiO_2 可以在 80°C, 180°C 下进行范性形变,形变量可 $\sim 100\%$ 。

2. 磁性转变

Er 的晶粒大小与磁性转变之间关系的研究表明^[17],粗晶粒样品随温度变化出现三个磁性转变。当毫微晶粒为 $\sim 10\text{nm}$ 时,通常观察到的磁性转变不再出现,却在低温下出现新的超顺磁转变;当毫微晶粒 $\sim 70\text{nm}$ 时,通常的磁性转变又出现,但温度有所改变,而且小晶粒在低温下观察到的超顺磁行为也出现。很明显,Er

的磁学性能强烈地受毫微晶粒大小和界面所占体积分数的影响。

3. 扩散

毫微晶材料单位体积中有很大的界面面积,密集的界面网络成为快速扩散的通道,因而毫微晶材料中不仅扩散系数高,而且是准各向同性的。Horvath 等人^[18]首先采用示踪原子法测量了 ^{67}Cu 在毫微晶铜中的自扩散。毫微晶铜中的扩散系数比铜单晶中的扩散系数大 14—19 个数量级,也比多晶铜大三个数量级。毫微晶材料的激活焓较小,仅 0.64 eV,与大块试样表面激活焓 0.69 eV 差不多。因此,毫微晶材料中沿界面的扩散机制与表面扩散机制相似,而不同于粗晶粒晶界扩散机制。

Ag 在 Cu 中的扩散的研究也得到类似的结果。

4. 比热 C_p

毫微晶材料中界面部分大约占总体积的 50%,这部分中的原子最近邻关系不同于晶态及非晶态材料,因而毫微晶材料的比热与晶态、非晶态材料的比热也不相同。图 5 为 Pd 的比热随温度的变化^[19]。毫微晶 Pd 的平均晶粒直径为 6 nm,密度为晶态材料的 80%。在 150—300 K 范围内,毫微晶材料的比热 C_p 比多晶材料增加 29—53%。多晶 Pd 与金属玻璃 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 的比热差 8%。金属玻璃 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 相对于多晶 Pd 比热的增加,50%来源于不同的化学成分,50%来源于不同的结构。

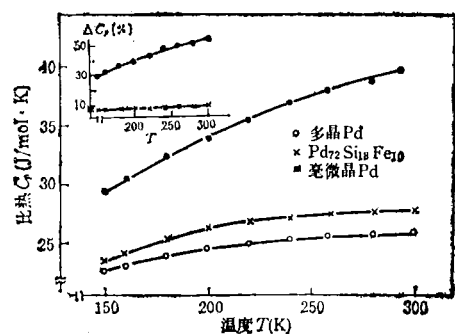


图5 Pd 及金属玻璃 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 的比热随温度的变化(图中左上角为毫微晶 Pd 及 $\text{Pd}_{72}\text{Si}_{18}\text{Fe}_{10}$ 的比热相对于多晶 Pd 的增加)

Pd 为顺磁材料,在实验温度范围内,电、磁

对比热的贡献可以忽略。因此,毫微晶 Pd 的比热是由点阵振动和平衡缺陷浓度等因素的变化所决定。由于晶态、非晶态及毫微晶材料的振动、结构熵随温度变化的程度各不相同,因而具有不同的比热。毫微晶材料晶粒长大,比热的增加量减小,表明比热的增加主要是界面部分引起的。毫微晶 Pd 比热的增加与实验观察到热膨胀系数的增加相一致。

毫微晶材料是八十年代发展起来的一种具有新型结构的材料。在这种材料中,大约有 50% 的原子位于界面部分,它们的结构既不同于晶态材料,也不同于非晶态材料,是一种类似于气体的无序结构。结构上的变化使毫微晶材料具有很多优于晶态、非晶态材料的性能。但是,目前对毫微晶材料结构和性能的研究还只是一个开始。需要进一步加以研究,特别是对毫微晶材料中的界面结构及其热稳定性的了解仍然较少,无论是理论上还是实验上都需要更加深入地进行研究。

目前的研究只局限在单相毫微晶材料上,毫微晶合金的制备、结构及性能方面的研究仍是个空白,开展对毫微合金的研究不仅可以扩

大毫微晶材料的应用范围,而且还可促进材料结构理论的发展。

- [1] K. Kimoto et al., *Jpn. Appl. Phys.*, 2(1963), 702.
- [2] N. Wad, *Jpn. Appl. Phys.*, 7(1968), 1287.
- [3] R. Birringer et al., *Phys. Lett.*, 102A(1984), 365.
- [4] R. Birringer et al., *Trans. Jap. Inst. Met.*, 27(1986), 43.
- [5] R. W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, Li Zongquan (李宗全), Lu Ting (陆挺) and R. Gransky, *J. Mater. Res.*, 3(1988), 1367.
- [6] C. G. Granqvist and R. A. Buhrman, *J. Appl. Phys.*, 47(1976), 2200.
- [7] X. Zhu et al., *Phys. Rev.*, B35(1987), 9085.
- [8] U. Herr et al., *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 472.
- [9] T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler and H. Gleiter, (1987), preprint.
- [10] H. E. Schaefer and R. Wurschum, *Phys. Lett.*, A119 (1987), 370.
- [11] R. Wurschum et al., *Phys. Stat. Sol. (a)*, 102(1987), 119.
- [12] H. E. Schaefer et al., *Mater. Sci. Forum*, 15/18(1987), 955.
- [13] Zongquan Li (李宗全), S. Ramasamy, H. Hahn and R. W. Siegel, *Mater. Lett.*, 6(1988), 195.
- [14] J. Crampon and B. Escaig, *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980), 680.
- [15] P. C. Panda et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(1985), 522.
- [16] J. Karch et al., *Nature*, 330(1987), 556.
- [17] J. A. Cowen et al., *J. Appl. Phys.*, 61(1987), 3317.
- [18] J. Horvath et al., *Sol. Stat. Comm.*, 62(1987), 319.
- [19] J. Rupp, R. Birringer, *Phys. Rev.*, B38(1987), 7335.

新型金刚石科学与技术国际学术会议在东京召开

1988年10月24—26日在日本东京举行了第一届新型金刚石科学与技术国际学术会议。这次会议是日本新型金刚石论坛(JNDF)举办的。出席会议的有20多个国家的360多位有关人员,会议论文共105篇。

所谓新型金刚石是指能作为功能材料应用的金刚石、硬质碳膜和立方氮化硼。其应用范围包括切削刀具,耐磨和润滑部件,散热片,半导体材料,以及光学、声学、医学应用等。

大会的议题分为:(1)气相沉积;(2)电学和热学性质及其功能应用;(3)高压合成;(4)机械加工和力学性质;(5)物理化学性质和地球科学。

尽管会议有以上几个方面的内容,但化学气相沉积(CVD)生长金刚石薄膜成了这次会议的主题。在会议上报告的CVD法有:灯丝加热法,离子束溅射沉积技术,空气中燃烧火焰法,直流放电等离子CVD,微波等离子CVD,超高真空电子回旋加速器共振CVD,弧光放电等离子CVD等。有不少报告是关于金刚石薄膜的结构、性质方面的研究。CVD法不仅能生长金刚石薄膜,还能生长厚膜;不仅能生长多晶膜,还能生

长单晶金刚石;不仅能生长作为功能材料的薄膜,还能生长作为结构材料的金刚石。因此,CVD法生长金刚石受到了与会者的极大关注。CVD法研究水平高的国家有日本、苏联、美国等。

此外,南非戴比尔斯(De Beers)公司的金刚石研究实验室用晶种法生长了重达11克拉的单晶金刚石,并做了各种应用试验,引起了大家的注意。日本国家无机材质研究所高压缸直径为75mm的两面顶超高压高温设备上生长出了3—5mm的立方氮化硼单晶。

某些学者认为CVD法简单,成本低,能生长成分纯的金刚石。如果现存的技术问题得到解决,此法很有前途。有的则认为高压法还有潜力,两种方法各有特点。

10月27—28日部分与会者在筑波参加了金刚石特性国际研讨会,并参观了日本国家无机材质研究所的气相沉积和高压实验室。

第二届新型金刚石科学与技术国际学术会议将于1990年在美国举行。

(元曾笃)