

具有室温超塑延展性的纳米晶体铜*

摘要 卢柯等人用电沉积法合成的高纯度、高致密度的纳米晶体铜的体材可以在室温经过冷轧延伸到 50 倍以上而不出现应变硬化效应。力学性能测试与微结构研究表明,这种超塑延展性来源于晶界主导的塑性形变机制,而不是晶格位错机制。同时这种室温超塑延展性的纳米晶体铜材料具有广阔的工业应用前景。

关键词 超塑延展性, 纳米晶体, 铜, 形变机制

NANOCRYSTALLINE COPPER WITH A SUPERPLASTIC EXTENSIBILITY AT ROOM TEMPERATURE

Abstract Bulk nanocrystalline pure copper of high purity and high density, has been synthesized by electrodeposition and rolled to 50 times its original length without any strain hardening effect at room temperature. Mechanical tests and microstructure analysis indicate that the superplastic extensibility originates from a deformation mechanism dominated by grain boundary activities, other than lattice dislocation. These nanocrystalline metals will be very useful in modern industry.

Key words superplastic extensibility, nanocrystalline, copper, deformation mechanism

纳米材料表现出的优异性能使其成为新世纪最具应用前景的材料之一,其研究一直是材料物理、凝聚态物理的热点。所属领域纳米科技已经成为各国以国家战略的高度来部署的大科学范畴。如美国总统克林顿发表了关于纳米科技重要性的讲话并给予大力资助,我国也已经将其列入国家重大基础研究项目。我国科学家也不断在此领域获得重大成果,如超长碳纳米管、碳纳米管的储氢、纳米电缆及纳米硅线等。

最近,中国科学院金属研究所的卢柯研究员领导的研究组用电沉积法制备出高纯度、高致密度的单质纳米晶体铜的体材,可以在室温通过轧制延伸到超过原始长度 50 倍而不出现应变硬化效应。这种具有室温超塑延展性的纳米晶体金属将在现代工业如微机械、纳米技术和电子学等领域得到广泛应用。

常规多晶固体的塑性形变主要有两种微观机制:晶格位错的运动和原子扩散蠕变。当温度较低时,原子扩散能力较差,位错运动就是大多数传统材料形变的机制。伴随这种机制总是出现应变硬化效应(准晶高温塑性形变时位错运动引起准晶结构无序的增加而表现为应变软化除外),其来源于运动位错在晶界处的塞积。应变硬化阻止了金属的进一步形变,如不进行退火而进一步形变则会产生裂纹直至折断。在高温时则由于原子的剧烈扩散(晶界扩散

远大于晶内扩散),扩散蠕变就成了塑性形变的主导机制。

扩散蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 是由晶界扩散控制,它与晶粒尺寸的三次方 d^3 成反比($\dot{\epsilon} \propto 1/d^3$),与晶界扩散能力 D_{gb} 成正比($\dot{\epsilon} \propto D_{gb}$)。这说明可以通过减小晶粒尺寸 d 或增强晶界扩散 D_{gb} 来提高扩散蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 。这样,在相当低的温度下(即不通过高温增加 D_{gb}),通过减小晶粒尺寸 d 到纳米量级得到的纳米晶体材料,将具有高的蠕变速率和很大的形变量,这样就可能获得具有室温延展性的陶瓷和扩散蠕变的纯金属。这不仅有助于了解纳米结构的形变机制,而且因其容易加工出复杂形状的工件而非常具有吸引力。计算机模拟也表明,纳米晶体金属的塑性形变主要是由晶界滑移和运动来实现,晶格位错运动的作用很小。计算机模拟可以看到纳米晶体铜随晶粒尺寸的减小而软化,这也是占主导地位的晶界形变机制的结果之一。

然而,以前的实验结果并不理想:大多数纳米晶体铜在室温都很脆,具有很小的延展性和极小的扩散蠕变速率。这些实验的失败可以归结为在纳米晶体试样加工过程中引入了人为产物,如不完美的键合(空洞)、污染及较大的微应变。要了解纳米晶体金

* 2000 - 06 - 01 收到初稿,2000 - 07 - 17 修回

属的本征力学性质就迫切需要理想的纳米晶体样品,也就要求排除这些因素的干扰,即样品要纯(没有污染)、致密(微晶键合完美,没有空洞)和具有尽可能小的缺陷密度(很小的微应变)。

电沉积法可以制备出无空洞的、具有极小微应变的纳米晶体金属。卢柯等人用 CuSO_4 作电解质, Ti 作衬底的电沉积法制备出纳米晶体铜,纯度达到 99.993%,每兆含氧量为 24 ± 1 ;密度达到 $8.91 \pm 0.03 \text{g/cm}^3$,为 Cu 理论值的 99.4%。正电子湮灭谱证实了样品的高致密度和不存在空位-团簇体积或空洞。X 射线衍射(XRD)测得平均晶粒尺寸约为 28 nm,微应变只有 0.03%,比球磨和固结的纳米晶体金属要小一个数量级。高分辨透射电子显微学(HRTEM)研究显示,晶粒尺寸为几纳米到大约 80 nm,平均为 20 nm 左右,与 XRD 结果符合。与固结和球磨的纳米晶体金属具有传统的大角晶界不同,大多数纳米尺寸的微晶都是等轴的,且由 $1^\circ - 10^\circ$ 的小角晶界分开。

沉积后的纳米晶体铜切成 $16 \text{mm} \times 4 \text{mm} \times 1 \text{mm}$ 试样,在室温经双辊(直径为 40 mm)冷轧,应变速率控制在 $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ 到 $1 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$ 之间。冷轧导致样品轧向长度连续增加,横向宽度不变。反复冷轧后,纳米晶体铜样品成为一个条带,边缘没有裂纹产生。继续轧制,样品越来越长,最后成为一个均匀的、具有光滑表面的、直边的薄带(约 $20 \mu\text{m}$ 厚)的条带。总形变量达到 5100%后,还可以更进一步轧制加大形变量。而常规的粗晶粒的多晶铜典型地表现为伸展到 800%后就折断,从没有观察到纳米晶体铜样品的这种超延展性。

作为对照,纳米晶体铜样品在真空中 500°C 退火 48h 使晶粒变大到 $100 \mu\text{m}$,经过与前面相同的冷轧过程,形变达到 700%时就出现显著硬化,边缘出现裂纹(见图 1)。这与常规的粗晶粒铜相同,表明了沉积的纳米晶体铜的超延展性来自超细晶粒结构,而其他效应,如样品纯度,则可以排除。

微硬度测量显示,沉积的纳米晶体铜在冷轧的初始阶段硬度略微增加,进一步轧制没有应变硬化效应,这与常规粗晶粒铜和上面经过退火的铜试样表现出的明显的应变硬化完全不同,显示纳米晶体铜有着不同于粗晶粒铜的形变机制。

冷轧后的纳米晶体铜试样的 HRTEM 研究表

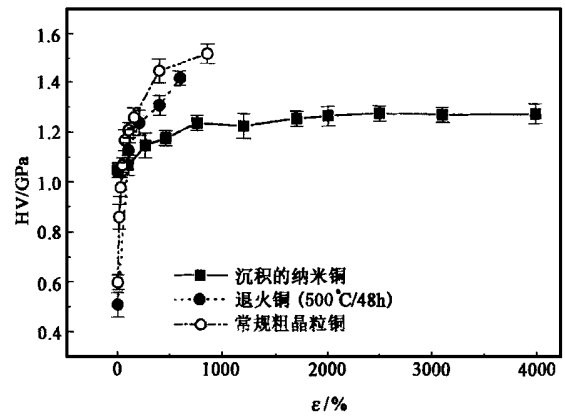


图 1 沉积的纳米晶体铜,其在 500°C 退火 48h 后的铜,常规粗晶粒铜试样的微硬度分别随形变量的变化图

明,与轧制前对比,微晶仍是大体等轴的,但位于晶界处的位错密度增加,导致晶粒之间的取向差明显增加。由 Moiré 条纹估计取向差约为 $6^\circ - 18^\circ$,明显大于冷轧前的试样($1^\circ - 10^\circ$),表明冷轧过程中晶粒取向差增加。XRD 分析表明,冷轧过程中纳米晶体铜的晶粒尺寸保持不变,微应变(缺陷或位错密度的标志)在形变初始阶段增加(形变 $< 1000\%$),然后趋于饱和,达到大约 0.16%(形变 $\geq 1000\%$)。微应变的变化也显示了与退火粗晶粒铜完全不同的行为。

微应变的变化趋势与硬度测量结果符合很好,显示了沉积样品在冷轧初始阶段,由于微量的位错增殖和运动(可能在相对较大的晶粒中),引起了硬度的轻微增加。进一步形变时,位错的产生和湮灭达到平衡,晶粒位错密度达到饱和。一旦晶界处位错增加导致的大角晶界形成,塑性形变就主要由晶界滑动或滑移来承担。恒定的晶粒尺寸、恒定的位错密度和恒定的硬度也证实了纳米晶体铜的塑性形变是由晶界机制而非位错机制控制的。拉伸蠕变测量也表明沉积的纳米晶体铜在室温就具有显著的蠕变。

卢柯等人成功地制备出的高纯度、高致密度、无污染、无空洞的纳米晶体铜在室温表现出超塑延展性,一方面研究表明了纳米结构材料的塑性形变的本征机制为晶界机制;另一方面超塑延展性材料因其易加工成复杂表面形状的部件而具有广阔的工业应用前景。

参 考 文 献

[1] Lu L, Sui M L, Lu K. Science, 2000, 287: 1463

(武汉大学物理系 王建波)