

# 纳米晶体 Cu 的室温超塑延展性<sup>\*</sup>

卢 柯

(金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室 沈阳 110015)

**摘要** 利用电解沉积技术制备出高纯度、高致密度的块状纳米 Cu 样品。在室温下冷轧 Cu 样品可得到延伸率超过 5 100% 的超塑延展性, 冷轧过程中无加工硬化效应产生。从微观结构方面研究了纳米晶 Cu 样品的变形机制。

**关键词** 纳米晶体 Cu, 室温变形, 超塑延展性

金属材料在加工过程中往往存在加工硬化现象, 这是由于金属中的位错在加工过程中不断增殖, 塞集在晶界上所致。加工硬化对材料的进一步加工十分不利。一方面, 硬化后变形需要更大的外力, 另一方面, 硬化后的材料塑性大幅度下降, 继续变形会导致材料产生裂纹以至断裂。工业实践中, 加工硬化的金属通常需要在较高的温度下退火, 消除硬化效应, 以便进一步加工。这种加工-退火-再加工的循环工艺要反复多次, 才能将金属制造成最终的工件形状。

近几年来, 科学家一直在探索新的加工技术, 以简化金属材料的加工工艺, 降低制件的成本。实验发现, 某些材料在特定条件下变形时不存在加工硬化现象, 材料可以承受很大程度的塑性变形而不断裂, 这种特性被称为超塑性(通常指在拉伸变形情况下)或超延展性(在轧制条件下)。由于超塑性和超延展性对材料的制备与加工(尤其是复杂形状工件的加工)具有重要的价值, 因此, 材料的超塑性研究已成为当今材料科学界一个十分活跃的领域。其中, 降低超塑变形温度是此领域中广受关注的一大难题。因为对于金属或陶瓷多晶材料, 产生超塑性的条件是高温(通常高于材料熔点的一半)和稳定细小的晶

粒组织, 在如此高的温度下, 许多材料会丧失其优异性能, 因而在很大程度上限制了超塑加工的适用范围。因此, 超塑变形温度的降低不仅可扩展超塑加工的适用范围, 同时也能够节省大量的能源。

材料超塑变形的基本原理是高温下的晶界滑移。根据该理论, 十年前, 格莱特(Gleiter H.)教授<sup>[1-3]</sup>曾经预测, 如果将某种材料的晶粒尺寸减小到纳米量级( $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$ ), 那么这种材料将会在很低的温度下发生扩散蠕变, 并会有很好的塑性变形能力。也就是说, 纳米金属材料甚至在室温条件下就可发生扩散蠕变, 而纳米陶瓷也可在室温发生塑性变形。长期以来, 纳米结构材料的奇异性能倍受各国学者的关注。Gleiter 教授的预测近年来得到了计算机模拟结果的肯定<sup>[4]</sup>。模拟结果表明, 纳米材料的变形是通过晶界的滑移、流变和运动而产生的, 位错运动的作用很小, 变形模型同超塑性变形中的晶界变形机制十分相似。

然而, 近几年的实验结果却十分令人失望<sup>[5]</sup>。大多数纳米金属样品都很脆, 室温拉伸塑性差, 扩散蠕变速率也非常低。近期, 在一些纳米金属及纳米合金体系中虽已观察到超塑性变形温度

\* 收稿日期: 2000 年 12 月 1 日

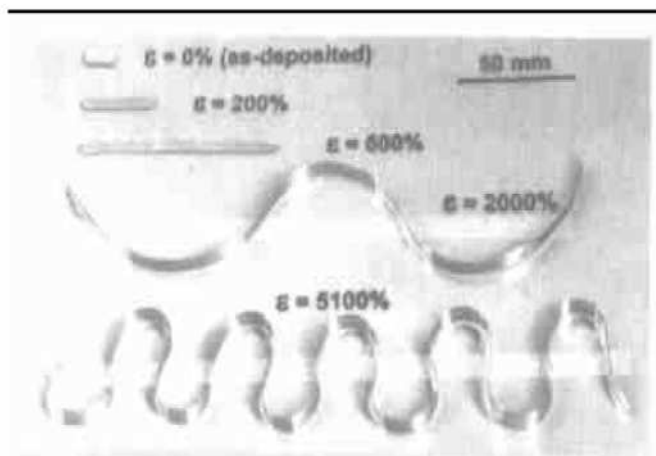


图1 室温条件下,不同变形量的轧制态纳米晶 Cu 样品的宏观照片

降低的趋势<sup>[6]</sup>,但人们所期待的纳米材料在室温条件下即可发生超塑性变形的现象,迄今仍未观察到。这种实验结果与理论预测不符的现象主要是纳米样品在制备过程中引入的缺陷所致,例如微孔隙、污染、界面弱连接等。它们可能成为变形过程中的裂纹源。因此,改进现有纳米材料的制备工艺和发展新的制备技术将是实现纳米材料室温超塑性的突破口。

近期,在中国科学院金属研究所快速凝固非平衡合金国家重点实验室,卢柯研究员领导的研究小组利用电解沉积技术成功地制备出高密度、高纯度的三维块状纳米晶 Cu 样品,该样品的平均晶粒尺寸为  $28 \pm 3 \text{ nm}$ ,平均微观应变为 0.03%。在室温条件下冷轧,首次发现纳米纯金属 Cu 的超塑延展性(延伸率超过 5100%)<sup>[7]</sup>。

将  $16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的一段电解沉积纳米 Cu 样品在室温条件下冷轧,发现样品沿轧制方向长度不断增加,而样品宽度方向几乎不变( $< 5\%$ )。经不断轧制,样品越来越长,最后纳米晶 Cu 样品变成一条表面光滑四周无任何裂纹的薄条带,此时总变形量约为 5100%,如图 1 所示。轧制结束时样品厚度约为  $20 \mu\text{m}$ (此为本轧机的极限厚度),进一步轧制仍可进行。在同样的条件下冷轧普通粗晶纯 Cu 样品时发现,当变形量大约为 800% 时,已有明显的裂纹产生。

将电解沉积纳米晶 Cu 样品在  $500^\circ\text{C}$  真空条件下退火 48 小时,使其晶粒充分长大(晶粒尺寸大于  $100 \mu\text{m}$ )。在相同的条件下冷轧退火态 Cu 样品,同样发现当变形量约为 700% 时,样品四周已有明显裂纹产生。由以上实验对比可以排除纯度对样品室温塑性的影响,从而证明纳米晶 Cu 样品的室温超塑性主要是晶粒细化引起的。

微观硬度实验结果表明,在冷轧过程中,电解沉积纳米 Cu 样品的硬度在初始阶段略有增加,继续冷轧,纳米 Cu 样品中则无加工硬化效应( $\epsilon > 800\%$ ),如图 2 所示。而冷轧态普通粗 Cu 样品则存在着明显的加工硬化效应。粗晶 Cu 样品和纳米晶 Cu 样品硬度变化的不同趋势说明了二者之间不同的变形机理。

利用高分辨电子显微镜观察和定量 X-射线衍射对轧制态纳米晶 Cu 样品的微观结构研究表明,在轧制初始阶段,样品中位错密度(主要集中于晶界处)及晶粒之间的取向差明显增加;当变形达到一定程度,样品中的位错密度和晶粒间的取向差均达到平衡值;而样品的晶粒大小在轧制过程中几乎未发生变化,晶粒形状仍然为等轴晶。恒定的晶粒尺寸、位错密度及硬度值都说明,纳米晶 Cu 样品塑性变形的机制是大量的晶界运动,而不是点阵位错运动。

能够成功地获得纳米 Cu 样品的室温超塑延展性,主要应归功于样品中的缺陷很少。高纯

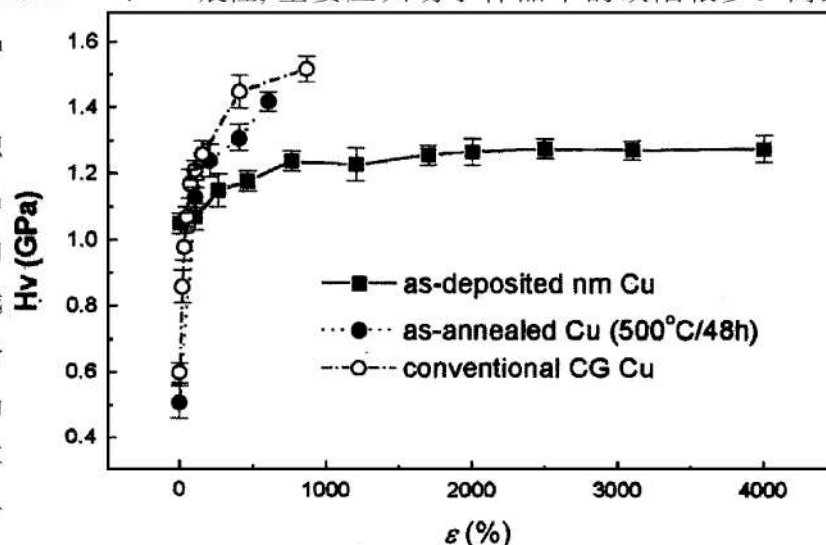


图2 电解沉积纳米晶 Cu 样品、退火态粗晶 Cu 样品及普通粗晶 Cu 样品的微观硬度随冷轧变形量的变化趋势

度、高密度的电沉积纳米 Cu 样品排除或减少了污染及孔隙对晶界运动的阻碍和钉扎,而这种对晶界运动或变形的不利影响在惰性气体冷凝法压块纳米样品中则是很常见的。

传统普通材料由于不同程度的加工硬化效应而使其加工过程过于繁琐,纳米金属 Cu 的室温超塑延展性意味着金属材料纳米化后加工工艺过程可大大简化,这对材料的精细加工、电子器件和微型机械的制造等具有重要的价值。由纳米金属材料的超塑变形引发的材料加工领域的革新将为现代工业发展注入新的活力,并对纳米材料的实际应用有积极的推动作用。

此项研究成果发表在 2000 年 2 月 25 日出版的 *Science*, 得到审稿人的高度评价和国内外同行的普遍好评。著名学者 Gleiter H. 教授称此成果是“本领域的一个突破,它第一次向人们展示无空隙纳米材料是如何变形的。”

#### 参考文献

- 1 Coble R L. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. *J. Appl. Phys.*, 1963, 34: 1 679– 1 782.
- 2 Karch J, Birringer R, Gleiter H. Ceramics ductile at low temperature. *Nature*, 1987, 330: 556– 558.
- 3 Chokshi A H, Rosen A, Karch J *et al.* On the validity of the Hall-Petch relationship on nanocrystalline materials. *Scr. Metall.*, 1989, 23: 1 679– 1 684.
- 4 Schiotz J, Tolla F D Di, Jacobsoen K W. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature*, 1998, 391: 561– 563.
- 5 Koch C C, Morris D G, Lu K *et al.* Ductility of nanostructured materials. *MRS Bulletin*, 1999, 24: 54– 58.
- 6 McFadden S X *et al.* Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys. *Nature*, 1999, 398: 684– 686.
- 7 Lu L, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 2000, 287: 1 463– 1 466.

### Superplastic Extensibility of Nanocrystalline Copper at Room Temperature

Lu Ke

(State Key Laboratory for RSA, Institute of Metal Research, CAS, 110015 Shenyang)

A bulk nanocrystalline (nc) pure copper with a high purity and a high density was synthesized by means of electrodeposition. An extreme extensibility (elongation exceeds 5 000%) without strain hardening effect was observed when the nc Cu specimen was rolled at room temperature. Microstructure analysis suggests that the superplastic extensibility of the nc Cu originates from a deformation mechanism dominated by grain boundary activities rather than lattice dislocation, which is also supported by the tensile creep studies at room temperature. This behavior demonstrates new possibilities for scientific and technological advancements of nc materials.

卢柯男,金属研究所研究员,博士生导师,快速凝固非平衡合金国家重点实验室主任。1990年获金属研究所工学博士学位。近年来系统地研究了纳米材料的结构性能及稳定性,提出了纳米晶体的晶格畸变效应、过热晶体熔化的均匀形核灾变模型、非晶态合金晶化的新微观机制,建立了固体熔点的动力学极限理论。发表学术论文 190 余篇,获国家自然科学基金、国际亚稳及纳米材料年会金质奖章、何梁何利基金会科技进步奖等 20 余项。