

纳米孪晶纯铜的强度和导电性研究*

卢柯

(金属研究所 沈阳材料科学国家实验室 沈阳 110016)

摘要 强度和导电性是金属材料两个至关重要的性能,但往往顾此失彼,不可兼得。本研究提出利用纳米尺寸孪晶实现金属强化,以期获得高强度和高导电性。实验采用脉冲电解沉积技术制备出具有高密度纳米尺寸孪晶的纯铜薄膜,其拉伸强度达 1 068 MPa,是普通纯铜的 10 倍以上,并且室温电导率与无氧高导铜相当(97% IACS)。系统研究了孪晶片层厚度对样品性能的影响。

关键词 金属材料,强度,导电性,纳米孪晶

众所周知,工业应用中的导电材料绝大多数是各种金属和合金材料。强度和导电性是导体金属材料两个至关重要性能,在工业应用中往往需要导体材料同时具有高强度和高导电性。例如导电磁铁线圈中的导线既要承受巨大的电磁作用力,又要保持较低电阻以降低电流导致的温度升高。高强度高导电性是超导磁铁中导线的必不可少的重要性能。

然而,在常规金属材料中这两种性能往往相互抵触,不可兼得。如图 1 所示。纯金属(如银、铜等)具有很高的导电率,但其强度极低(均小于 100MPa)。通过多种强化手段可以提高金属的强度,如合金化(添加合金元素),晶粒细化或加工强化,但这些强化技术往往导致金属材料电导率的大幅度降低。其原因在于这些强化技术本质上是在材料中引入各种缺陷,如晶粒细化引入更多晶界,加工强化引入大量位错,这些缺陷会显著增大对电子的散射,从而降低导电性能。所有这些强化方式均引入各种缺陷,因而也增加了传导电子在这些缺陷上的散射,使金属的电阻增大^[1-3]。因此,实现金属材料的高强度和高导电性是一项长期以来有待解决的重大科学难题。

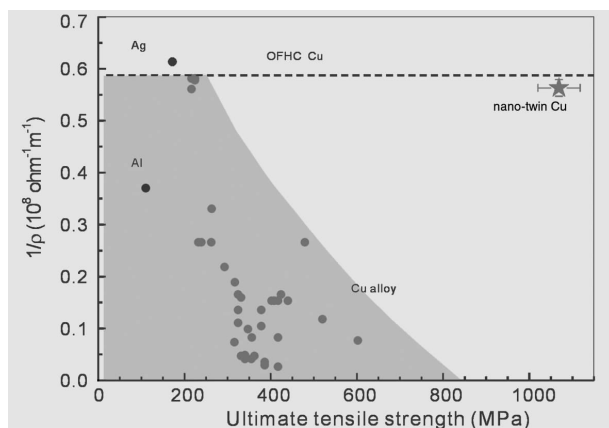


图 1 铜合金的室温导电率与拉伸强度之间的关系(实心圆点),纳米孪晶铜的实测结果(五角星)

孪晶界是一种特殊的共格晶界,它能像常规晶界一样有效地阻碍位错运动^[4,5],但它对电子的散射能力比常规晶界小一个量级。因此,如果在金属中获得高密度的孪晶界,将可能有效提高金属的强度而对其导电性能影响很小。孪晶结构在自然界中并不罕见,它可以通过塑性变形、相变、退火以及其它物理化学过程在许多金属或合金中形成。

本研究采用脉冲电沉积技术制备具有高密度生长孪晶的高纯铜(99.998%)。电解液为 CuSO_4 , 基板为镀有 Ni-P 非晶态合金的铁板。峰值电流为 0.5 A/cm², pH 值为 1。其它工艺参数详见文献[6]。

透射电子显微镜观察表明,所得到的样品由呈

* 国家自然科学基金资助项目
收稿日期:2004 年 8 月 25 日



随机取向的不规则形状的晶粒构成(大多呈现出类等轴晶形状),高密度的生长孪晶将亚微米级的晶粒分割成在厚度上呈纳米量级的孪晶/基体片层状结构。高分辨电镜观察表明,大多数孪晶界是完全共格的,与X射线衍射分析所显示的样品无微观应变的结果相一致,在大多数孪晶中并未发现晶格位错。升温试验表明,当等温退火温度高于250℃时(保温时间约300秒)孪晶膜开始变厚(长大)。

将制得的铜薄膜样品(厚约16–25μm)在室温下进行单向拉伸试验,其屈服强度高达900 MPa,断裂强度达到1 068 MPa,此强度值比粗晶铜(晶粒尺寸>100μm)的强度高一个数量级,也高于已报道的纳米晶体纯铜样品的强度值^[7,8]。该样品的弹性应变($\sim 10^{-2}$)与单晶铜相当^[9],远高于粗晶铜的弹性应变($\sim 10^{-4}$)。该样品呈现出较强的拉伸塑性,断裂延展率达13.5%,远大于纳米晶体纯铜的塑性(<3%)^[10]。塑性变形阶段有轻微硬化,表明在断裂前的塑性应变过程中有晶格位错增殖。

图2为沉积态的纳米孪晶铜样品与粗晶铜的电阻率–温度曲线。在70 K以上,两种样品的电阻率均随温度降低而线性下降;低于70 K时,由于在此温度范围内晶界对电子的散射作用起主导作用,温度与电阻率不再线性相关。在整个温度区间内纳米孪晶铜的电阻率与粗晶铜非常接近,重复试验表明,纳米孪晶铜的室温导电率为96.9±1.1% IACS,比无氧高导纯(OFHC)铜的导电率高不足5%。在室温测量的纳米孪晶铜及粗晶铜的电阻温度系数均与OFHC铜的文献^[11]值相吻合。两种样品剩余电阻的差异为 $6.8 \pm 1.0 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{m}$,表明在纳米孪晶样品中存在亚微米级尺寸晶粒及超细的亚结构(纳米孪晶膜)。作为比较,在同样条件下测量了由磁控溅射法制备的纳米铜膜(常规晶界,晶粒尺寸为15nm)的电阻率(图2)。该样品的电阻率在整个温度范围内比纳米孪晶铜样品的值至少要高一个量级。

金属中的各种晶体缺陷均是传导电子的散射源,增加缺陷将导致电阻增大。金属的电阻(ρ_{total})由热振动所产生的电阻(ρ_i)、杂质引入的电阻(ρ_i)以及诸如位错和晶界等晶格缺陷所产生的电阻(ρ_d)三

部分组成,即Matthiessen规律:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_i + \rho_i + \rho_d$$

比较沉积态纳米孪晶铜与粗晶铜的电阻可见两者的唯一差异存在于晶格缺陷一项。由于两种样品位错密度的差异可以忽略,纳米孪晶铜的电阻增量可归因于晶界和孪晶界的贡献。

为了理解样品的高强度,我们改变沉积工艺参数以制备出具有不同孪晶密度、同时保持样品的纯度、平均晶粒尺寸及结构不变的一系列样品。用这些样品进行拉伸试验,发现样品的强度随其中的孪晶密度的降低而降低,表明孪晶界具有明显的强化作用。这种强化作用来源于孪晶界对位错运动的阻碍作用。孪晶界阻碍位错运动已在纳米晶体铜变形过程的原位电镜观察研究中得到证实^[11]。因此,孪晶可以看作是位错运动的内部障碍,此作用与晶界的强化作用相似。

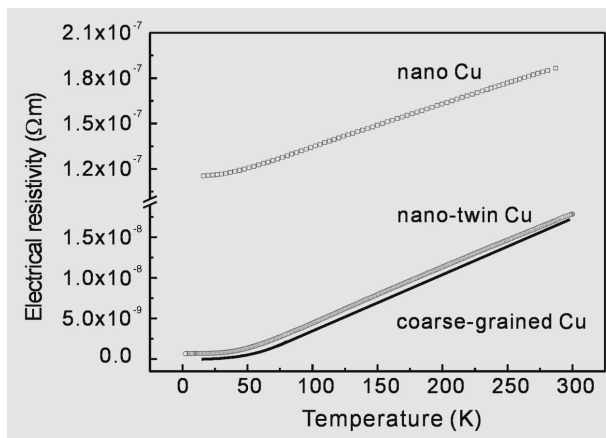


图2 2K—296K 温度范围内测量的纳米孪晶铜样品,纳米晶体铜样品及粗晶铜样品的电阻率(ρ)随温度的变化曲线

综上所述,孪晶界可以有效地阻碍位错的运动,实现金属强化,当孪晶片层宽度细化至纳米量级时,铜的强度显著提高,拉伸强度高达1 GPa,拉伸塑性超过10%。材料的强度及拉伸塑性均随着孪晶界密度的增加而显著增加。在强度显著提高的同时,材料的电导率几乎不变,与无氧高导铜相当(97%IACS),其强度与电导率关系如图1所示。

纳米孪晶结构也可通过其它途径(如塑性变形及相变等)在各种金属及合金中形成。因此,利用纳



米孪晶获得超高强度高导电性金属及合金不但为材料的强化技术和高强高导材料的研制提供了一个新途径,而且有潜在的工业应用前景。

Science 报道了此项成果, 评审人认为利用纳米尺寸孪晶实现纯铜的超高强度高导电性是一个十分重要的突破, 这是其它任何强化技术无法达到的, 它再次用极为漂亮的实验结果演示, 通过在纳米尺度上的结构设计可以从本质上优化材料的性能和功用。利用纳米孪晶获得超高强度高导电性铜不但为材料的强化技术和高强高导材料的研制开辟了一个新领域, 而且将对相关工业应用领域产生重要推动作用, 如超导磁铁技术、电力传输系统、机电装备及微机电系统等。此项成果也将对纳米材料技术的发展产生重要影响。

主要参考文献

- 1 Brandes E A, Brook G B. *Smithells Metals Reference Book*, Butterworth-Heinemann, Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, (1998).
- 2 Anderws P V, West M B, Robeson C R *et al.* The effect of grain boundaries on the electrical resistivity of polycrystalline copper and aluminium. *Phil. Mag.*, 1969, 19 (161): 887-898.
- 3 Pry R H, Hennig R W. On the use of electrical resistivity as a measure of plastic deformation in copper. *Acta Metal.*, 1954, 2 (3): 318-321.
- 4 Christian J W, Mahajan S. Deformation Twinning. *Prog. Mat. Sci.*, 1995, 39 (1): 1-157.
- 5 Dahlgren S D *et al.* *Thin Solid Films*, 1977, 40: 345.
- 6 Lu L, Shen Y F, Chen X H *et al.* Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper. *Science*, 2004, 304 (5 669): 422-426.
- 7 Sanders P G, Eastman J A, Weertman J R. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Mater.*, 1997, 45 (10): 4 019-4 025.
- 8 Wang Y, Chen M, Zhou F *et al.* High tensile ductility in a nanostructured metal. *Nature*, 2002, 419 (6 910): 912-914.
- 9 Brenner S S. Tensile strength of whiskers. *J Appl Phys*, 1956, 27 (12): 1 484-1 491.
- 10 Koch C C, Morris D G, Lu K *et al.* Dutility of nanostructured materials. *MRS Bull*, 1999, 24 (2): 54-58.
- 11 Youngdahl C J, Weertman J R, Hugo R C *et al.* Deformation behavior in nanocrystalline copper. *Scripta Mater*, 2001, 44 (8): 1 475-1 478.

A Study on Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper

Lu Ke

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, CAS, 110016 Shenyang)

Methods used to strengthen metals generally cause a pronounced decrease in electrical conductivity, so that a tradeoff must be made between conductivity and mechanical strength. We synthesized pure copper samples with a high density of nanoscale growth twins. They showed a tensile strength of 1068 MPa, which is about 10 times higher than that of conventional coarse-grained copper, while retaining an electrical conductivity comparable to that of pure copper (97% IACS). The effect of twin lamella thickness on the samples properties was studied systematically.

Keywords metallic materials, strength, conductivity, nano-meter twins

卢柯男, 中国科学院院士, 金属研究所所长、沈阳材料科学国家(联合)实验室主任。1965年出生于甘肃省, 1985年毕业于南京理工大学机械系, 1988及1990年分别获金属研究所硕士、博士学位。主要从事金属纳米材料及亚稳材料等研究, 近年来发表学术论文260余篇, 申请及授权专利20余项, 20余次在国际学术会议上做特邀报告。