



KUAITI NAMI JIEGOU CAILIAO

——块体纳米结构材料——

朱心昆 陶静梅 编著



科学出版社

块体纳米结构材料

朱心昆 陶静梅 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

块体纳米结构材料是材料科学发展的前沿领域。本书以块体纳米结构材料为对象,介绍了该领域发展的状况及存在问题,块体纳米结构材料的主要制备工艺及优缺点,块体纳米结构材料的变形机制,块体纳米结构材料的性能。此外,还总结了作者在纳米结构材料领域的研究工作,包括采用高能球磨法、液氮温度冷轧法、高压扭转法等工艺制备了纳米结构的纯铜及铜合金,分别研究和讨论了合金成分、层错能、变形孪晶、退火孪晶、微观应变、杂质元素等对材料力学性能、导电性能及热稳定性的影响,探讨了具有纳米结构的铜及铜合金材料的强韧化方法及塑性变形机理,分析了纳米结构材料的本质微观特征。

本书可供从事纳米结构材料及相关领域的科研人员阅读、参考,也可作为材料科学与工程专业的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

块体纳米结构材料/朱心昆,陶静梅编著. —北京:科学出版社,2014.3
ISBN 978-7-03-039991-5

I. ①块… II. ①朱… ②陶… III. ①纳米材料-结构材料 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 040986 号

责任编辑:张 析 / 责任校对:张怡君
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:东方人华

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014 年 3 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2014 年 3 月第一次印刷 印张:9 1/4

字数:171 000

定价:68.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

纳米材料是现代材料科学发展的先锋领域,而纳米结构材料则是纳米材料领域研究的重要方向之一。20 世纪 80 年代初期,国际著名材料学家 Herbert Gleiter 教授首先提出了纳米结构材料的概念,并开展了一系列先驱性的研究工作,报道并预测了纳米结构材料独特而优异的性能,因此带动了纳米结构材料研究的热潮。20 世纪 90 年代,国际著名材料学家 Ruslan Valiev 教授采用大塑性变形(等径角挤压)的方法,制备了完全致密且界面清洁的大尺寸纳米结构材料,即我们所说的“块体”纳米结构材料,为研究纳米结构材料的真实性能提供了有效途径,并进一步推动了纳米结构材料的发展。本书的主要内容即是围绕块体纳米结构材料而展开的。

本书第 1 章对纳米结构材料进行了定义和分类,并简要综述了该领域的发展状况及一些存在的问题。

材料的制备工艺决定了材料的微观结构,从而影响材料的性能,纳米结构材料的制备工艺各具特色和优缺点,大致可以分为自下而上法和自上而下法,本书的第 2 章介绍了纳米结构材料的主要制备方法。与其他制备方法相比,大塑性变形法制备的纳米结构材料具有一些额外的优点,为纳米结构材料走向实际的商业化应用提供了可能途径,并使其成为制备块体纳米结构材料最活跃的发展领域,同时根据本书第 5 章至第 9 章中涉及的制备方法,第 2 章着重介绍了大塑性变形法。

要了解和预测材料的力学性能意味着要详细了解控制塑性变形的根本机制,纳米结构材料独特的力学性能归因于其独特的变形机制,在很多情况下,纳米结构材料的变形机制与传统的粗晶材料大不相同,本书的第 3 章介绍了纳米结构材料的变形机制。两个相互关联的参数,即激活体积 V^* 和应变速率敏感性 m ,常用来表征塑性变形的动力学和热力学过程,这两个参数随晶粒尺寸发生的变化标志着塑性变形机理的转变。本书第 3 章中首先介绍了这两个参数的物理意义、相互关系以及随着它们的变化而反映出的变形机制的改变。此外,在面心立方的纳米晶金属中,通过分子动力学模拟和实验观察已经对一些变形机制进行了预测和证实,这些变形机制包括:不全位错从晶界发出,孪晶在晶粒内部均匀形核,孪晶在晶界上不均匀形核,通过晶界的分解和

迁移形成孪晶片层等。本书第3章的后半部分对这些机制进行了详细介绍。

块体纳米结构材料具有许多独特而优异的性能,本书第4章根据全书涉及的主要内容,对块体纳米结构材料的力学性能、导电性能和热稳定性进行了介绍。力学性能是纳米结构材料研究领域最重要的研究方向,本章对纳米结构材料所表现出的特殊的强度、塑形、弹性模量和应变硬化等性能进行了着重介绍。

本书第5章至第9章总结了作者在纳米结构材料领域的研究工作。第5章采用高能球磨法,结合低温球磨(液氮温度)和室温球磨工艺,通过“一步法”制备了完全致密且具有纳米结构的纯Cu及Cu-Zn合金。采用剪切冲压测试(shear punch test, SPT)实验,通过应力松弛的方法,测量了球磨样品的激活体积 V^* 和应变速率敏感性 m 。第6章采用液氮温度下冷轧的工艺制备了一系列具有不同层错能的Cu-Al及Cu-Zn合金。第7章采用高压扭转法制备了具有纳米结构的Cu及Cu-Al合金,通过合理控制退火工艺,创新性地Cu-7 wt. %Al合金内部引入了纳米尺度的退火孪晶。在以上各章中,分别研究和讨论了合金成分、层错能、变形孪晶、退火孪晶等材料强度及塑性的影响,探讨了具有纳米结构的铜及铜合金材料的强韧化方法及塑性变形机理。第8章通过液氮温度下冷锻及冷轧的方法,在纯Cu中引入了变形孪晶,通过采用低能的共格孪晶界代替部分传统的大角度晶界,可以减小电阻率的上升,使其在获得较高强度的同时拥有较高的电导率。第9章通过研究高能球磨制备的纳米结构Cu的热稳定性,探讨了微观应变和杂质元素对其热稳定性的影响,分析了纳米结构材料的本质微观结构特征。

非常感谢国家留学基金管理委员会和香港伍集成文化教育基金会的大力支持,使得我们能有机会前往美国北卡罗来纳州立大学进行多次的留学与访问研究,并感谢北卡罗来纳州立大学的Carl Koch教授和朱运田教授在留学期间对作者研究工作的帮助与指导,通过与他们进行深入的交流、学习与探讨,我们受益匪浅,本书第5章至第9章中高能球磨和剪切冲压测试实验,通过应力松弛的方法,测量了球磨样品的激活体积 V^* 和应变速率敏感性 m 的研究工作主要是在美国北卡罗来纳州立大学进行的;近十年来国家自然科学基金委员会给予作者多个自然科学基金项目(编号分别为:50264002、50874056、51010105079、51110105007)的资助,使得我们在此领域进行了十多年的研究,并同时与国外的专家和学者保持良好的合作关系,在此表示衷心感谢,可以说如果没有国家自然科学基金的支持,不可能有今天本书的出版;作者同时也要感谢近两年来昆明理工大学对于我们研究团队给予研究经费的支

持;感谢科学出版社张析编辑对本书出版的建议和帮助,促成本书的顺利出版;同时感谢我们团队的其他老师和学生对研究工作给予的支持;感谢家人在本书写作期间对我们的支持、理解与关心。书中的内容取材于我们近几年公开发表的论文以及近几年国内外相关领域公开发表的论文及著作,由于作者的知识及认识水平有限,书中难免存在错误与不足之处,恳请读者批评与指正。

陶静梅 朱心昆

2014年1月于昆明

目 录

前言

第 1 章 块体纳米结构材料概述	1
参考文献	5
第 2 章 块体纳米结构材料的制备方法	7
2.1 惰性气体冷凝法	8
2.2 高能球磨法	9
2.3 非晶晶化法	10
2.4 大塑性变形法	10
2.4.1 高压扭转法	11
2.4.2 等径角挤压法	14
2.4.3 累积叠轧法	15
2.4.4 多向锻造法	16
2.4.5 循环挤压压缩法	17
2.4.6 重复折皱压直法	18
2.4.7 扭挤压法	19
2.4.8 表面机械研磨法	20
参考文献	22
第 3 章 块体纳米结构材料的变形机制	25
3.1 激活体积的物理意义	26
3.2 激活体积 V^* 与应变速率敏感性 m 的关系	28
3.3 通过 V^* 和 m 反映的变形机制	28
3.4 分子动力学模拟及实验观察预测和证实的纳米结构材料的变形机制	29
3.4.1 全位错的滑移	29
3.4.2 不全位错的滑移和变形孪晶	30
3.4.3 晶界滑动和晶粒转动	42
3.4.4 纳米结构材料的变形机制小结	43
参考文献	44

第 4 章 块体纳米结构材料的性能	49
4.1 力学性能	49
4.1.1 强度	49
4.1.2 塑性	50
4.1.3 弹性模量	56
4.1.4 应变硬化	57
4.2 导电性能	57
4.3 热稳定性	58
参考文献	60
第 5 章 高能球磨法制备具有纳米结构的铜及铜锌合金	64
5.1 引言	64
5.2 实验材料与实验方法	64
5.3 应力松弛实验的过程及原理	66
5.4 球磨后的平均晶粒尺寸	70
5.5 变形机制分析	71
5.6 变形孪晶对强度和塑性的影响	72
5.7 本章小结	73
参考文献	74
第 6 章 液氮温度冷轧法制备具有纳米结构的铜及铜合金	76
6.1 引言	76
6.2 实验材料与实验方法	76
6.3 XRD 的实验结果与分析	77
6.4 拉伸的实验结果与分析	82
6.5 变形过程中的应变硬化与动态回复	84
6.5.1 纳米结构材料的应变硬化行为	84
6.5.2 应变硬化的不同“阶段”	85
6.5.3 层错能对应变硬化的影响	87
6.5.4 层错能对动态回复的影响	91
6.6 本章小结	92
参考文献	93
第 7 章 高压扭转法制备纳米晶体铜及铜铝合金	95
7.1 引言	95
7.2 实验材料与实验方法	95

7.3 高压扭转实验前样品的原始组织·····	96
7.4 扭转时的等效应变·····	97
7.5 理想和实际的 HPT ·····	98
7.6 经 HPT 变形后样品的均匀性 ·····	100
7.6.1 硬度沿半径的分布·····	100
7.6.2 硬度沿轴向的分布·····	102
7.7 退火对 HPT 样品硬度的影响 ·····	102
7.8 Cu-7 wt%Al 合金的微观结构观察与分析 ·····	108
7.8.1 经 HPT 及轧制加工后 Cu-7 wt%Al 的微观结构 ·····	108
7.8.2 经 220℃退火 90min 的 Cu-7 wt%Al 的微观结构 ·····	109
7.8.3 经 250℃退火 120min 的 Cu-7 wt%Al 的微观结构 ·····	112
7.9 退火前后 Cu-7 wt%Al 合金的拉伸曲线 ·····	116
7.10 退火前后 Cu-7 wt%Al 合金拉伸试样的断口形貌分析 ·····	117
7.11 本章小结·····	119
参考文献·····	119
第 8 章 低温变形对纯铜导电性能的影响 ·····	121
8.1 引言 ·····	121
8.2 实验材料与实验方法 ·····	121
8.3 获得高强高导电块体材料的可能性分析 ·····	122
8.4 实验结果及分析 ·····	124
8.5 本章小结 ·····	127
参考文献·····	128
第 9 章 高能球磨制备的纳米结构纯铜的热稳定性 ·····	129
9.1 引言 ·····	129
9.2 实验材料与实验方法 ·····	129
9.3 退火温度对硬度的影响 ·····	130
9.4 纳米结构纯铜的热稳定性分析 ·····	131
9.5 激活体积 V^* 与热稳定性的关系 ·····	133
9.6 本章小结 ·····	135
参考文献·····	135

第 1 章 块体纳米结构材料概述

作为材料科学领域发展最重要的成果之一,纳米材料已成为人们在谈论新型科学技术时涉及最多的话题之一,纳米这个词汇不仅为科学家、工程师、建筑师和产品设计者所熟悉,就连普通的公众对纳米也不陌生,人们希望通过运用纳米技术制备比传统材料性能更好、体积更小、质量更轻的材料。目前,纳米技术的研究和开发已经成为各国政府在科技领域最大和最重要的投入之一。纳米技术和纳米材料之所以如此引人入胜,是因为纳米技术涉及了一个综合的交叉领域,需要通过物理、化学、材料、生物、机械和电子工程等领域的科学家共同努力来实现。同时,纳米是连接原子、分子和宏观世界的桥梁,当材料的结构单元在纳米尺度下时,表现出了不同于宏观体材料的特殊性质,纳米尺度的结构对材料的特性起到了决定性的作用,也扩大了材料的应用范围。随着各种材料制造工艺和分析手段的进步,人们对纳米世界的认识和探索取得了空前的突破,纳米技术发展的一些成果也已初步走入了人们的日常生活。然而,从总体上说,纳米科技目前还处在起步和发展的阶段,远远没有达到成熟,仍旧需要大量深入的研究工作,纳米技术在人们日常的生产和生活中的应用也才刚刚开始,实用化和产业化尚需解决大量的科学和工程问题。

狭义上的纳米仅仅是一般用于原子和分子尺度下的一个长度测量单位,1 纳米(nm)等于 10^{-9}m ,即 1m 的十亿分之一。但在当今的科学研究中,纳米往往表现为广义的概念,表示物质材料的结构单元或某一维度的尺寸在纳米级别,一般认为纳米级别的范围为 $1\sim 100\text{nm}$ ^[1]。

纳米结构材料可以定义为:至少在一个维度上具有纳米尺度的固体材料^[2~4]。因此,根据纳米结构材料的维度可以把它们分为 4 类:0-维(纳米团簇、纳米颗粒);1-维(纳米线、纳米管、纳米棒)、2-维(纳米薄膜、纳米片层、纳米涂层)和 3-维(纳米块体)纳米材料,其中数字代表不在纳米尺度级别($<100\text{nm}$)的维数^[5,6]。

0-维纳米结构材料是指该类材料在所有维度上的尺寸都在纳米尺度范围内,最具有代表性的 0-维纳米结构材料是纳米颗粒。纳米颗粒既可以是非晶体材料,也可以是晶体材料;既可以是单晶体,也可以是多晶体;可以由一种或多种元素组成;可以具有不同的形状和结构;可以单独存在,也可以存在于某

一基体内;可以是金属、陶瓷或高分子材料。

1-维纳米结构材料是指该类材料有 1 个维度的尺寸超过了纳米尺度的范围,即材料呈现出针状的外形。1-维纳米结构材料包括纳米线、纳米管和纳米棒。1-维纳米结构材料同样既可以是非晶体,也可以是晶体材料;既可以是单晶体,也可以是多晶体;可以由同一种或多种化学元素构成;可以单独存在,或镶嵌于另一基体中;可以是金属、陶瓷或高分子材料。

2-维纳米结构材料是指该类材料有 2 个维度的尺寸超过了纳米尺度的范围,因此 2-维纳米材料具有层片状外形。2-维纳米结构材料包括纳米薄膜、纳米片层和纳米涂层。这类纳米材料可以是非晶体或晶体材料;可以由同一种或多种化学元素组成;可作为单层或多层结构使用;可以沉积于某一基体表面;可以是金属、陶瓷或高分子材料。

3-维纳米结构材料通常也称为块体纳米结构材料,这类材料在任何维度的尺寸都超过了纳米尺度范围,即任何方向的尺寸都大于 100nm。这类材料还称之为纳米结构材料是因为:其外形尺寸虽超过了纳米尺度范围,但它们仍包含纳米尺度的结构特征或具有纳米尺度的晶粒、亚晶粒或位错胞结构。就纳米尺度的结构特征而言,3-维纳米结构材料包括基体内分布有纳米颗粒、纳米线、纳米管或纳米片层的块体材料。就纳米尺度的晶粒、亚晶粒或位错胞结构而言,块体纳米结构材料可以由不同取向的、具有纳米尺度的晶粒、或具有低角度位相差的亚晶粒及位错胞(材料的晶粒尺寸有可能会大于 100nm)所组成。同样,3-维纳米结构材料可以是非晶、准晶或晶体材料;可以由一种或多种化学元素组成;可以为复合材料;可以由纳米片层叠加组成;可以是金属、陶瓷或高分子材料。根据 3-维纳米结构材料的化学组成及形成纳米结构的晶粒(或结构单元)的维度(或形状),3-维纳米结构材料的分类可用图 1.1 形象地表示^[2]。本书所要讨论的对象集中于具有纳米尺度的晶粒、亚晶粒或位错胞结构的块体材料,即属于 3-维纳米结构材料的范畴。

具有纳米尺度的晶粒、亚晶粒或位错胞结构的块体纳米结构材料具有如下特征:微观结构中存在大量的晶间结构,即晶界(grain boundaries)和三叉晶界(triple junctions)^[2,7]。由于晶界面积与晶粒尺寸成反比,因此在块体纳米结构材料中,单位体积内总的晶界面积可达 $10^6 \sim 10^8 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。根据材料化学成分以及制备方法的不同,晶界处的原子密度大致为晶内原子密度的 60%~85%^[8]。固体材料的大部分性能都取决于其微观结构,即化学成分、原子结构及其结构单元在一维、二维或三维方向的尺寸,如果这些参数中的一个或几个发生了变化,则材料的性能也随之变化。由于块体纳米结构材料中晶

界比例的大幅提高,其性能必然和具有相同化学成分的传统粗晶材料大不相同。

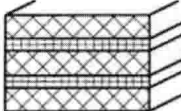
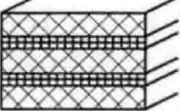
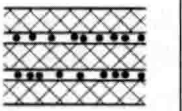
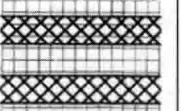
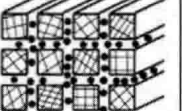
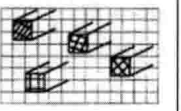
晶粒的化学组成 晶粒的形状	相同	晶粒与晶粒 成分不同	晶粒与晶界 成分不同	晶粒弥散分布在 不同的基体中
层状				
柱状				
等轴晶				

图 1.1 3-维纳米结构材料的分类示意图^[2]

众所周知,对于块体纳米结构材料研究兴趣的动因来源于 H. Gleiter 及其合作者在 20 世纪 80 年代早期的出色工作,他们首先采用惰性气体冷凝法制备了块体纳米结构材料,并发现其性能在很多方面与传统的粗晶材料大不相同^[9]。尽管这种方法为早期研究纳米晶体材料的性能提供了样品,但该方法制备的材料尺寸有限,且该方法属于制备纳米结构材料中的“两步法”,即第一步先制备纳米尺度的颗粒(或具有纳米尺度微观结构的粉末颗粒),随后再将这些颗粒固结成块状,因此无法制备完全致密的材料,从而不利于研究纳米结构材料的真实性能。

高能球磨是制备纳米晶体材料的一种常用方法^[10]。研究表明,通过高能球磨可以将目前用于研究的所有固体材料的晶粒尺寸都细化到纳米尺度。能够获得的最小晶粒尺寸取决于材料本身及对球磨过程的控制。球磨能获得的

最小晶粒尺寸可被归结为由塑性变形引入的缺陷/位错结构与热过程产生的回复之间的平衡^[11]。然而,高能球磨虽能制备纳米晶体材料,但其制备材料的典型状态为粉末,要制备块体材料,仍需将粉末进行固结。在固结过程中,要保持球磨态很小的晶粒尺寸、控制晶粒的长大以及获得没有人为缺陷的块体材料仍然面临很大的挑战。

通过大塑性变形法可对材料施加非常高的塑性应变,制备完全致密的具有纳米结构的材料。大塑性变形的主要方法是高压扭转(HPT)和等径角挤压(ECAP)。高压扭转可以对材料施加非常高的应变,制备具有亚微米甚至纳米尺寸晶粒的材料。等径角挤压是将坯料经由两个交角介于 $90^{\circ}\sim 120^{\circ}$ 的等通道磨具进行挤压,坯料经过挤压后形状不变,通过重复挤压过程,可以在材料上施加很大的塑性应变。该方法制备材料的典型晶粒尺寸为亚微米级别,一般为 $200\sim 300\text{nm}$ 。其他的大塑性变形方法还将在本书后面的章节中进行具体介绍。

目前看来,某种变形方式所能提供的总应变将在很大程度上决定最终所能获得的晶粒尺寸。在块体纳米结构材料的制备方法中,高压扭转和高能球磨所能提供的实际应变是最大的。但高压扭转只能制备小尺寸的样品,而高能球磨制备样品的典型状态为粉末,需经过固结过程才能制备成块体材料。纳米块体材料制备方法所面临的挑战是,要制备晶粒尺寸最小、强度最高,但又没有损害塑性的人为缺陷存在的纳米晶体材料,同时所制备的样品要有足够大的尺寸,以便进行力学性能测试和应用。

力学性能是纳米结构材料受到广泛研究的一个领域。对纳米结构材料力学性能的极大兴趣源于该领域的先驱 Gleiter 及其合作者对纳米结构材料独特力学性能的观察和预测^[9]。这些早期的观察或预测结果包括:

- (1) 比传统粗晶材料低的弹性模量——大约低 $30\%\sim 50\%$;
- (2) 非常高的硬度和强度——纳米晶纯金属(晶粒尺寸约 10nm)的硬度比大尺寸晶粒(晶粒尺寸 $>1\mu\text{m}$)的纯金属高 $2\sim 10$ 倍,甚至更高;
- (3) 增强的塑性——甚至是超塑性——在均匀的低温下,即使通常为脆性的材料,如陶瓷或金属间化合物,若具有纳米尺度的晶粒尺寸,被认为将会通过晶界扩散的机制进行变形。

早期的一些观察和预测结果已经被随后的研究所证实,特别是高的硬度和强度,但一些结果(如观察到的低弹性模量)则是由于早期所制备的块体样品中存在高孔隙率或其他在加工过程中引入的人为缺陷所造成的,而这些都不是纳米结构材料的固有特性。关于纳米结构材料的塑性仍是当前研究的一

个主要方向,大部分纳米结构材料都没有显示出预计的高塑性,在拉伸过程中往往显示出很低的塑性^[12]。

有三个主要的原因限制了纳米结构材料的塑性:

- (1) 加工过程中引入的人为缺陷;
- (2) 拉伸过程中力的不稳定性;
- (3) 裂纹形核或扩展的不稳定性。

孔隙是一个主要的人为缺陷,特别是在早期通过惰性气体冷凝法制备的金属中,即使材料已经达到了理论密度,颗粒间仍可能没有完全键合。高能球磨法制备的纳米结构材料在固结后也会存在没有完全键合的问题,从而对塑性产生影响。此外,通过大塑性变形制备的纳米结构材料,由于其微观结构内部的缺陷密度通常趋于饱和,其应变硬化能力很低,在拉伸测试过程中往往在屈服后便很快出现缩颈和断裂。为了提高纳米结构材料的塑性,必须提高其应变硬化能力。本书随后的章节中将对如何提高和改善纳米结构材料的综合力学性能进行阐述。

通过对微观结构的设计,在纯铜中引入低能的共格孪晶界,可以在提高其强度的同时使其保持较高的导电率,本书中通过具体的实验研究,对制备具有高强高导电的纯铜材料进行了初步探讨。

此外,对纳米结构材料而言,由于其微观结构中存在大量的晶界结构,理论预测将会为其晶粒长大提供巨大的驱动力。晶粒的长大可使纳米结构材料失去纳米材料优异的机械或理化性能,因此,纳米结构材料的热稳定性将会对其发展和应用产生巨大的影响,是对其性能研究的最重要的方面之一。但和预测结果相矛盾,大量实验结果表明,通过各种方法制备的块体纳米晶体材料,无论是纯金属还是合金或化合物,它们在在一定程度上都具有较高的晶粒尺寸稳定性,表现为晶粒开始长大的温度较高,有时高达 $0.6T_m$ (T_m 为材料的熔点)。因此,通过研究纳米晶体材料的热稳定性可以了解其本质的微观结构特征提供重要信息。在本书中也将通过具体的实验研究对纳米结构材料的热稳定性进行探讨。

参 考 文 献

- [1] 鲍里先科(Borisenko, V. E.), 奥西奇尼(Ossicini, S.). 认知纳米世界: 纳米科学技术手册(第2版). 李斌译. 北京: 科学出版社, 2010
- [2] Gleiter H. Nanostructured materials; basic concepts and microstructure. *Acta Mater.*, 2000, 48: 1
- [3] Zhao Y H, Horita Z, Langdon T G, et al. Evolution of defect structures during cold rolling of ultrafine-grained Cu and Cu-Zn alloys: Influence of stacking fault energy. *Mater. Sci. Eng. A.*,

- 2008, 474: 342
- [4] Zhao Y H, Liao X Z, Zhu Y T, et al. Influence of stacking fault energy on nanostructure formation under high pressure torsion. *Mater. Sci. Eng. A*, 2005, 410: 188
 - [5] Ashby M F, Ferreira P J, Schodek D L. *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design*. Elsevier Inc., 2009
 - [6] Siegel R W. Mechanical properties and deformation behavior of materials having ultrafine microstructures. *Proceedings of the NATO advanced study institute, Portugal*, 1993
 - [7] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.*, 2006, 51: 427
 - [8] Salishchev G A, Valiakhmetov O R, Galeev R M. Formation of submicrocrystalline structure in the titanium alloy VT8 and its influence on mechanical properties. *J. Mater. Sci.*, 1993, 28: 2898
 - [9] Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.*, 1989, 33: 223
 - [10] Koch C C. The synthesis and structure of nanocrystalline materials produced by mechanical attrition; A review. *Nanostruct. Mater.*, 1993, 2: 109
 - [11] Eckert J, Holzer J C, Krill C E, et al. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fee metals prepared by mechanical attrition. *J. Mater. Res.*, 1992, 7: 1751
 - [12] Koch C C, Morris D G, Lu K, et al. Ductility of nanostructured materials. *MRS Bull.*, 1999, 24: 54

第2章 块体纳米结构材料的制备方法

材料的制备工艺决定了试样的微观结构,从而影响材料的力学性能。块体纳米结构材料的制备方法有很多,目前其制备方法大致可以分为两类:自下而上(bottom-up)法和自上而下(top-down)法。

自下而上法又称为两步法,是将单独的原子或纳米尺度的结构单元(如纳米颗粒)组装为纳米结构材料的方法,也是制备块体纳米结构材料最早使用的方法。Gleiter在纳米结构材料制备领域的开创性工作^[1]就是典型的自下而上法。目前已发展了各种化学和物理的方法用来合成纳米粉末,用于制备实验室用的小尺寸样品,同时也用于制备商业化的大尺寸样品。这些方法包括^[2,3]:惰性气体冷凝法(inert gas condensation, IGC)、高能球磨法(high-energy ball milling, HEBM)、喷雾转化法(spray conversion processing)、溅射法(sputtering)、物理气相沉积(physical vapor deposition)、化学气相沉积(chemical vapor deposition)、溶胶凝胶法(sol-gel process)、喷射成型法(spray forming)等。自下而上法大量运用在薄膜、涂层、电子器件、药物传输、化妆品、绘画颜料、润滑、火箭燃料、催化剂和纳米复合材料的增强体等领域。大部分的自下而上法主要用于生产纳米粉末,若要作为结构材料,纳米粉末需要通过固结后制备成块体纳米材料。然而,纳米粉末的固结过程存在很多问题。压制后的样品内部存在大量缺陷,这些缺陷包括气孔、微裂纹、结合不良的晶粒等。这些缺陷容易产生应力集中,特别是在拉伸时引起材料脆性断裂,对强度和硬度有较大影响。现在已发展了很多新型的固结技术,如热压烧结、热等静压、快速热锻、等离子烧结等,但大部分技术都有加热和加压过程,在固结过程中往往会发生晶粒长大。

自上而下法又称为一步法,是通过一些特殊的工艺将粗晶材料细化为纳米结构材料。如电沉积法(electrodeposition)^[4]、非晶晶化法(crystallization of amorphous materials, CAM)^[5,6]、大塑性变形(severe plastic deformation, SPD)^[7~9]等。最成功的自上而下法当属大塑性变形技术,其中发展最成熟的为等径角挤压(equal-channel angular pressing, ECAP)法和高压扭转(high-pressure torsion, HPT)法。大塑性变形技术能够制备致密度高、无孔隙、界面清洁的各种大块纳米结构材料,可以用于研究纳米结构材料的本征变形机

制,通过控制工艺参数可以使材料获得比较优异的综合力学性能。

本章将对纳米结构材料主要的制备方法进行介绍。

2.1 惰性气体冷凝法

20 世纪 80 年代初,德国科学家 H. Gleiter 等首先利用惰性气体冷凝(inert gas condensation, IGC)及真空原位加压技术,制备出了平均晶粒尺寸为 10nm 的纳米金属块体材料^[10~12]。惰性气体冷凝法的原理是将金属在真空室中蒸发,然后通入惰性气体,蒸发出的金属原子与惰性气体原子或分子碰撞后使动能降低,凝聚成微小离散的颗粒,并通过热对流将形成的小颗粒运送到液氮冷却的旋转冷底板表面,形成松散的纳米粉末。对收集到的粉末在高真空($10^{-5} \sim 10^{-6}$ Pa)下压制成(压力通常为 1~5 GPa,温度为 300~800 K)纳米金属块体材料。惰性气体冷凝法制备纳米尺度粉末的示意图如图 2.1^[12]。

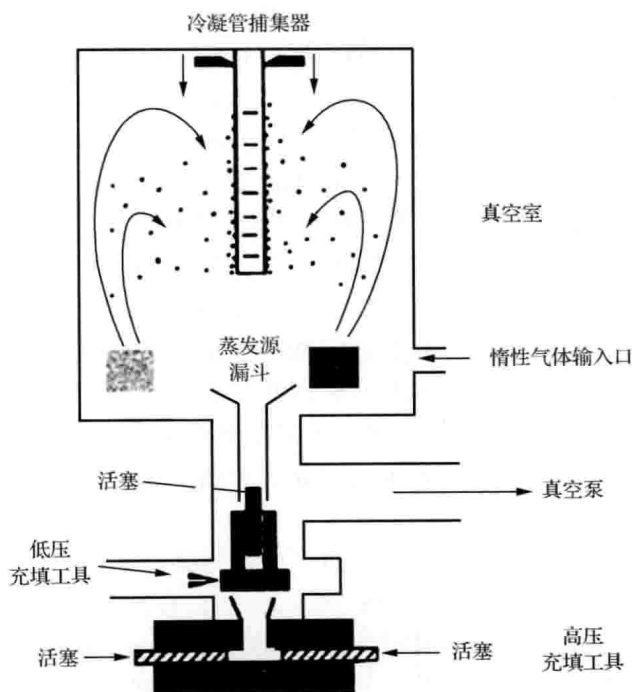


图 2.1 惰性气体冷凝法制备纳米尺度粉末的示意图^[12]

目前,利用该方法已成功制备出多种纳米晶体材料,如纳米纯金属(Fe、