

## 纳米固体材料的物理力学问题\*

吴希俊

中国科学院固体物理研究所, 合肥 (邮政编码230031)

**提要** 纳米固体材料是由粒度为5—15纳米 (nm) 的粒子在保持清洁表面的条件下经高压 (一般为5GPa) 成型的固体材料。这种材料具有新型固体结构和优异的性能。本文提出纳米固体材料制备和性能研究中的物理力学问题。这些问题包括纳米粒子的粒度和分布; 压强、密度和状态方程; 界面弹性性能和原子间势; 扩散塑性和陶瓷增韧; 变形和强度以及吸波性。

**关键词** 纳米固体材料; 晶界; 类气体固态结构; 扩散蠕变; 纳米粒子; 多体势; 强度; 吸波性

### 1 引言

纳米固体材料是1984年研制成功的一种新型人工结构固体材料。它是由粒度为几个至十几个纳米 (nm) (典型材料粒度为5—15纳米) 的粒子 (以下称为纳米粒子) 在保持清洁表面的条件下高压 (一般为5GPa) 成型的固体材料。这种材料首先由西德H. Gleiter主持研制成功<sup>[1,2]</sup>, 1986年发表制备工艺<sup>[3]</sup>。由结构特征可分为纳米晶态材料和纳米玻璃两种, 它们分别由晶态纳米粒子和纳米玻璃滴构成。

制备纳米固体材料的通用方法是惰性气体凝聚加原位加压<sup>[3]</sup>, 其基本过程如下: ①在超高真空 ( $10^{-6}$  Pa) 制备室中充入低压氦气 (50 Pa—1 kPa), 加热高纯原材料使其气化。控制气化速度使蒸发出来的粒子的粒度在5—15纳米范围。纳米粒子蒸发后与氦原子碰撞, 降低动能, 随后冷凝在用液氮冷却的冷凝壁上, 在液氮温度下粒子即使相碰也不会长大。至一定量时用机械方法将纳米粒子收集在一超高真空加压装置中, 加高压 (一般为5GPa) 使之成型, 便得到纳米固体材料。用这种方法已制备成功多种纳米固体材料, 例如纳米金属、纳米半导体、纳米陶瓷、纳米离子晶体和纳米玻璃等。目前正在研制复相或复合纳米材料, 以及新型人工合成材料。

我国的纳米材料研究始于1988年。中国科学院固体物理研究所用国际上通用的惰性气体凝聚加上原位加压方法制备成功纳米金属银和铜等固体材料, 粒度为10nm。初步实验结果

\* 国家自然科学基金及中国科学院数理化局择优支持资助项目。

表明, 纳米金属有高强度的优点。

纳米固体材料具有下列特点: ①组成纳米材料的纳米粒子的粒度一般为 5—15nm, 因此材料中处于晶界或界面上的原子数目约占原子总数的60—20%, 于是处于晶界或界面上的原子对材料性能的影响很大。例如纳米材料的高扩散性即与界面上原子所占比例很大有关, 由此导致陶瓷材料的扩散塑性。②组成材料的粒子之间具有新鲜清洁界面, 这是由于纳米粒子的制备是在超高真空和低压惰性气体环境中进行的。应用质谱仪, 气体色谱分析, X射线荧光分析, 原子吸收光谱, X射线光电子谱和 Auger 电子谱等技术分析纳米固体材料中的杂质, 结果表明, 金属杂质含量为  $10^{-2}\%$  (重量), 氧为  $10^{-2}\%$  (重量), 氮为 50ppm。上述极低含量的杂质分布在占原子总数的60—20%的界面上, 因此每单位面积界面上杂质的含量极低, 可以近似看作清洁界面。普通多晶固体材料的晶粒度为微米量级或更大, 在晶界(或界面)上存在高浓度杂质偏聚, 纳米材料的清洁晶界(或界面)消除了杂质偏聚引起的不良作用, 改善了材料的物理和化学性能。

由于纳米固体材料晶界或界面上原子所占的比例很大, 而且晶界或界面上原子分布与普通多晶或多相材料晶界或界面上的原子分布不同, 因此纳米固体材料的固体结构和性能不同于普通多晶材料, 目前在国内外受到广泛的重视和研究。笔者提出其制备和性能中几个物理学问题供讨论。

## 2 纳米固体材料的结构

由上述纳米固体材料的制备工艺可知, 这种材料由粒度为 5—15 纳米的晶态或玻璃态纳

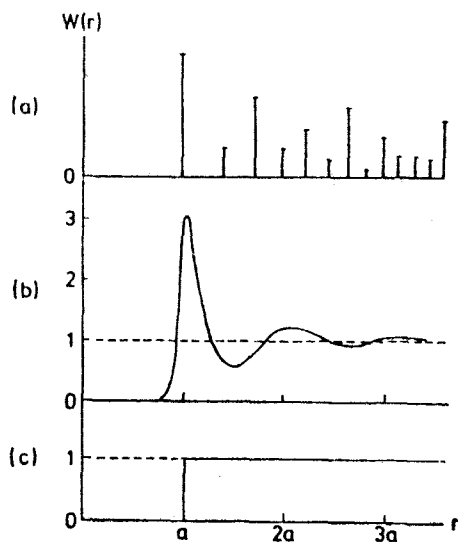


图1 不同结构材料的概率函数与原子间距的关系  
(a) 长程有序晶态结构 (b) 短程有序玻璃态结构  
(c) 长程无序和短程无序气态结构 (a为晶格常数)

米粒子以及这些纳米粒子之间的晶界或界面组成。纳米粒子具有长程有序和短程有序的晶态结构, 或长程无序短程有序的玻璃态结构。晶界或界面上的原子是何种结构, 需要用实验确定。X射线衍射实验结果表明<sup>[4]</sup>, 纳米固体材料晶界或界面上的原子呈完全无序结构, 亦即为长程无序和短程无序结构, 与气体结构相近, 故称为“类气体”(gas-like)结构。图1给出不同结构材料的概率分布函数  $W(r)$  与原子间距  $r$  的关系; 图1a对应于具有长程序的晶态材料结构; 图1b对应于具有短程序的玻璃态材料结构; 图1c对应于长程无序短程无序的气体结构。图2a为纳米固体材料的概率分布曲线, 与气体的概率分布函数十分接近, 而与玻璃态的概率分布曲线差别较大(图2b)。其他实验, 例如穆斯堡尔谱<sup>[5]</sup>, 正电子湮灭<sup>[6]</sup>, EXAFS<sup>[7]</sup>也给出纳米材料的晶界或界面的原子具有类气体结构的结果。图3给出纳米材料的结构示意图。

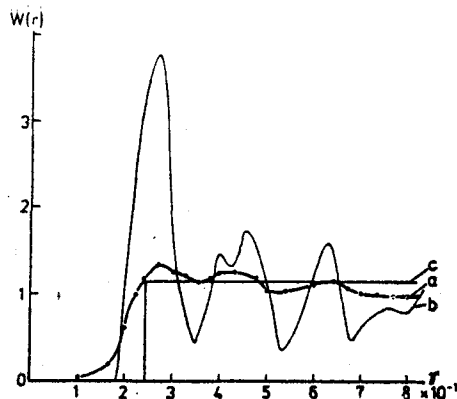


图2 不同结构材料的概率函数与原子间距的关系  
(a) 纳米金属铁的晶界分量的概率函数  
○为实验值; (b) 玻璃态固体的概率函数  
(c) 气态结构的概率函数

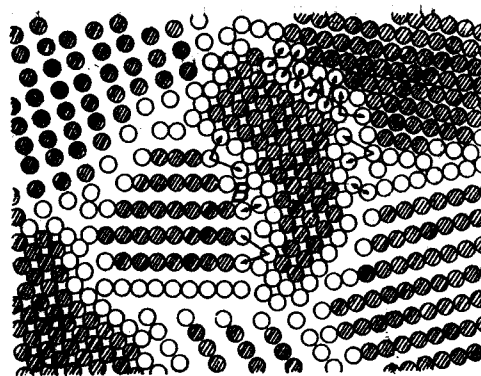


图3 纳米固体材料的结构示意图(硬球模型)  
⊙为纳米粒子内部的原子; ○为晶界或界面上的原子. 箭头表示晶界或界面上的原子具有不同的间距, A和B表示不同的晶界或界面

### 3 纳米固体材料的物理力学问题

纳米固体材料的性能不同于成分相同的晶态和玻璃态固体材料。表1给出的初步研究结果表明<sup>[3,8-10]</sup>, 纳米固体材料具有低密度, 高热膨胀系数, 低饱和磁化率, 高磁化率, 低扩散激活能, 高自扩散系数, 高断裂强度和高比热等特性。本文不拟对这些特性进行详细讨论, 仅就纳米固体材料制备和性能中的某些物理力学问题提出供讨论。

表1 纳米固体材料与晶态及玻璃态材料的物理和力学性能比较<sup>[3,8-10]</sup>

性能	材料	纳米	玻璃态	晶态	单位
密度	Fe	6	7.5	7.9	g/cm <sup>3</sup>
热膨胀系数	Cu	31	18	17	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
自扩散系数	Cu	2.6		4.8×10 <sup>-4</sup> (多晶) 4×10 <sup>-20</sup> (单晶)	10 <sup>-2</sup> m <sup>2</sup> /s
扩散激活能	Cu	0.64		1.06	eV
杨氏模量	Pd	88		123	kN/mm <sup>2</sup>
	Mg	39		41	
	CaF <sub>2</sub>	38		111	
切变模量	Pd	32		43	kN/mm <sup>2</sup>
	Mg	15		15	
	CaF <sub>2</sub>	19		42	
断裂应力	Fe (1.8%C)	600		50	kg/mm <sup>2</sup>
磁化率	Sb	20	-0.03	-1	10 <sup>-6</sup> emu/Oeg
饱和磁化率(4K)	Fe	130	215	222	emu/g
比热	Fe	0.65	0.45	0.42	J/kg

### 3.1 纳米固体材料中粒子的粒度与分布

纳米固体材料中粒子的粒度要求在5—15纳米范围,其粒度控制是制备的关键。用惰性

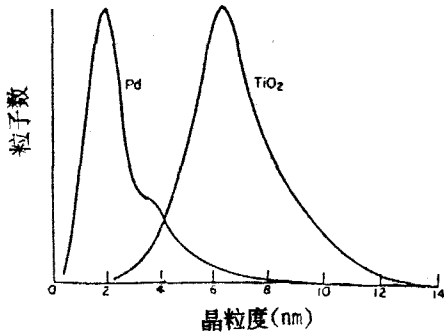


图4 纳米固体材料Pd和TiO<sub>2</sub>的粒度分布曲线<sup>[11,12]</sup>

气体凝聚法制备的纳米粒子的粒度与惰性气体的种类和压强,蒸发速率以及粒子运动的平均自由程等因素有关,目前对各种影响因素尚不完全清楚。上述粒度是指纳米粒子的平均粒度。实际上粒子的粒度并不是单一的,而存在一个分布。图4给出Pd和TiO<sub>2</sub>的纳米粒子的分布曲线,二者存在很大的差异。在制备过程中,粒度分布曲线越窄越好。如何控制粒度分布曲线有待进一步研究。

### 3.2 压强、密度与状态方程

纳米固体材料是在超高真空条件下加高压使粒子聚合而成的,其密度与外加压强有关。初步研究结果表明<sup>[10]</sup>,当外加压强在10MPa—5GPa范围内增大时,材料的密度随外加压强增大而增大;当压强为10MPa时,纳米材料中存在多孔结构;当压强为0.1—2GPa时,材料中存在空位和空位簇;压强为5GPa时,材料中不存在空位簇。当压强大于5GPa时,材料中的粒子会不会产生变形以及其状态方程如何,尚需进一步研究。

### 3.3 扩散蠕变和陶瓷增韧

由离子键或共价键结合而成的陶瓷材料具有许多优异性能,例如抗化学腐蚀和氧化、耐高温、耐磨、高硬度等,而且价格低廉,因而备受重视。但是陶瓷材料的致命弱点是脆性,这限制了它的应用。过去15年里为提高陶瓷材料的韧性进行了许多研究,主要是改变制备工艺和化学成分,制备成功了氮化硅,相变增韧氧化锆等高性能陶瓷。但是陶瓷材料的脆性问题仍未得到根本解决。1987年Karch, Birringer和Gleiter<sup>[13]</sup>报道了纳米陶瓷TiO<sub>2</sub>和离子晶体CaF<sub>2</sub>在室温下可发生塑性变形,表现出韧性。实验结果表明TiO<sub>2</sub>纳米陶瓷在180℃时塑性变形可达100%,而且带预裂纹的试件在180℃弯曲时不发生裂纹扩展。Siegel等人<sup>[11]</sup>也指出,纳米TiO<sub>2</sub>陶瓷比粒度为微米级的工业TiO<sub>2</sub>陶瓷的性能优良,烧结温度可降低400—600℃。

陶瓷材料的塑性一般在1000℃以上和应变速率小于10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup>时发生。因此上述纳米陶瓷表现出的低温韧性,为制备增韧陶瓷开辟了新的途径。世界著名材料科学家Cahn<sup>[14]</sup>对这一引人注目的进展给予高度评价,指出这是攻克陶瓷脆性的战略性途径。

一般材料的塑性变形是由材料中可动点阵位错在外力作用下的运动引起的,但是纳米陶瓷和纳米离子晶体的低温塑性变形并不是由于点阵位错的运动引起,而是由于材料中的原子沿晶界或界面的扩散运动引起,亦即由扩散蠕变引起塑性变形。扩散蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 由下式决定:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\sigma \Omega}{d^2 k T} \left( B_1 D_v + \frac{B_2 \delta D_b}{d} \right) \quad (1)$$

其中 $\sigma$ 为外加拉伸应力, $\Omega$ 为原子体积, $d$ 为平均晶粒度, $D_v$ 和 $D_b$ 为体扩散和界面扩散系数, $\delta$ 为界面厚度, $T$ 为温度, $k$ , $B_1$ , $B_2$ 为常数。如表1所示,纳米材料的界面自扩散

系数  $D_b$  要比体扩散系数  $D_v$  高 3 至 4 个量级, 因此式 (1) 可简化为

$$\dot{\epsilon} = \frac{B_2 \sigma \Omega \delta D_b}{d^3 k T} \quad (2)$$

由式(2)可见, 纳米材料的晶粒度为一般微米量级陶瓷材料的晶粒度的  $1/10^3$ , 蠕变速率将可提高  $10^9$  倍。其次, 扩散系数  $D_b$  比一般陶瓷高  $10^3$  倍。这两方面原因的叠加, 使纳米陶瓷的蠕变速率比一般陶瓷高出  $10^{12}$  倍。因此在  $180^\circ\text{C}$  和较高应变速率条件下表现出塑性变形。

纳米固体材料的扩散蠕变机理不仅为研制具有韧性的陶瓷材料提供了新的途径, 而且也为研究陶瓷的塑性变形提出了新的物理力学问题。

### 3.4 弹性常数与原子间势

原子间相互作用势是固体物理力学理论计算的基础。通常原子间势的确定都要依据弹性常数的实验值。应用晶粒度为微米量级或更大的多晶材料测定弹性常数时, 界面在材料中所占的比例很小, 测量值主要反映了多晶体点阵之间相互作用势对弹性常数的贡献。对于纳米材料而言, 界面上的原子占很大比例, 例如晶粒度为  $5\text{nm}$  时, 界面上的原子占  $50\%$ 。因此纳米材料的弹性常数中既包括了纳米粒子内点阵的贡献, 又包括了界面的贡献。表 1 给出纳米金属 Pd 和 Mg 以及纳米离子晶体  $\text{CaF}_2$  的弹性常数。结果表明, 纳米金属 Mg 的弹性常数与多晶金属 Mg 的弹性常数相同; 但纳米金属 Pd 的弹性常数比多晶 Pd 的值约小  $1/3$ ; 对于纳米离子晶体  $\text{CaF}_2$  而言, 其弹性常数比多晶  $\text{CaF}_2$  的不止小  $50\%$ 。Korn 等人<sup>[9]</sup> 改变纳米金属 Pd 和 Mg 的界面状态, 观察到其弹性常数也随之发生变化。由上述结果可以推论, 界面的弹性常数与晶内点阵的弹性常数不同。Seager 和 Schottky<sup>[15]</sup> 指出, 由于界面的自由体积增大, 平均原子间距较之晶内的原子间距为大, 这将引起界面上的正电荷发生移动和亏损, 也即引起传导电子重新分布, 因此界面上原子间势将与晶内的原子间势不同。

上面的结果提示我们, 在研究与界面有关的物理力学问题时, 不能应用由一般多晶材料测得的弹性常数导出的原子间势, 而应另行构造界面原子间势。但如何构造界面原子间势, 是一个有待研究的问题。

### 3.5 塑性变形与强度

纳米金属 Ni 的应力-应变曲线的形状不同于粗晶多晶 Ni 的应力-应变曲线, 显示较小的加工硬化性能和较大的弹性特征。正电子湮灭实验表明, 塑性变形主要与高浓度的空位有关, 而未观察到点阵位错。实验结果可以用塑性变形诱导晶界位错攀移和滑移加以解释。由于纳米材料的晶粒度小于变形应力引起的位错环的临界直径, 因此点阵位错不易产生。如果在纳米材料的晶界上发生杂质偏聚, 晶界位错运动将受阻。这已在 Fe-C 纳米合金中观察到。表 1 给出 Fe-C 纳米合金的强度比多晶 Fe-C 合金高 12 倍。类似的结果还在纳米金属 Cu 和 Ag 中观察到<sup>[17]</sup>。纳米金属 Cu 和 Ag (晶粒度为  $10\text{nm}$ ) 的维氏显微硬度比一般多晶金属 Cu 和 Ag 的显微硬度高 8 倍, 这提示纳米金属具有高强度性能。

初步实验结果表明, 纳米材料具有高强度, 其塑性变形机理与一般多晶材料的塑性变形机理不同。对于这些问题的研究, 将促进固体力学性质微观理论的发展, 这是物理力学中的一个重要问题。

### 3.6 吸波性

纳米材料的另一个不同于普通多晶固体材料的性能是在一定温度范围内具有吸热性能。图5给出纳米金属Al和Ag的吸热功率与温度的关系<sup>[17]</sup>。在温度范围460—800K时纳米金属铝Al出现一个强吸热峰；在420—700K温度范围内纳米金属Ag也出现一个吸热峰，但吸热功率比纳米金属Ag小得多。由图3可知，纳米固体材料晶界上的原子之间的距离均

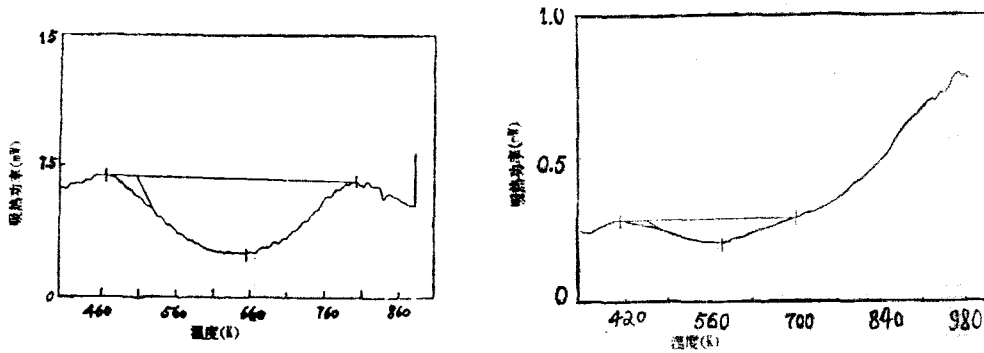


图5 纳米金属铝(左)和银(右)的吸热功率与温度的关系

不相同，在外加热量作用下，原子之间发生位置移动，即发生弛豫，这是产生吸热峰的原因。不同材料的吸热不同与原子的种类有关。其他实验还发现纳米材料具有很好的吸波性。在波与纳米材料相互作用时，晶界和界面上的原子的振动状态和位置发生变化，这是纳米材料具有吸波性的原因。纳米材料的这个性能具有诱人的应用前景。关于其吸波微观过程的研究也是物理力学的一个重要课题。

以上提出纳米固体材料的六个物理力学问题供讨论，不当之处望各位专家指正。

本文中与笔者有关的研究结果系在国家自然科学基金和中国科学院数理化局择优支持费资助下完成，在此表示感谢。

### 参 考 文 献

- 1 Gleiter H, Marquardt P Z. *Metallkunde*, **75** (1984): 263
- 2 Birringer R, Gleiter H, Klein H P, Marquardt P. *Phys. Lett.*, **102A** (1984): 365
- 3 —, Herr U, Gleiter H. *Trans. Jpn. Inst. Metal. Suppl.*, **27** (1986): 43
- 4 Zhu X, Birringer R, Herr U, Gleiter H. *Phys. Rev.*, **B35** (1987): 9085
- 5 Herr U, Jing J, Birringer R, Gonser U, Gleiter H. *Appl. Phys. Lett.*, **50** (1987): 472
- 6 Schaefer H E, Wurschum R, Scheytt M, Birringer R, Gleiter H. *J. Mater. Sci. Forum*, **15—18** (1987): 955
- 7 Haubold T, Birringer R, Lengeler B, Gleiter H. *J. Less Common Metals*, **145** (1988): 557
- 8 Horvath J, Birringer R, Gleiter H. *Solid state communications*, **62** (1987): 319
- 9 Korn D, Morsch A, Birringer R, Arnold W, Gleiter H. *J. Physique*, **49** (1988): C5-769
- 10 Gleiter H. 待发表
- 11 Siegel R W, Hahn H, Ramasamy S, Li Z Q, Lu T, Gronsky R. Proc. Int. Conf. on Interface Sci. and Eng., 13—16 July, 1987, U. S. A.. *J. Physique*, **49** (1988): C5-681
- 12 Jorra H, Franz H, Peisl J, Wallner G, Petry W, Birringer R, Haubold T, Gleiter H. *Phil. Mag.*,
- 13 Karch J, Birringer R, Gleiter H. *Nature*, **330** (1987): 556

- 14 Cahn R W. *ibid*, **332** (1988) : 112
- 15 Seager A, Schottky G. *Acta Met.*, **7** (1959) : 495
- 16 Gleiter H. *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Academic Press (1988)
- 17 吴希俊, 张鸿飞, 朱勇. 待发表

## PHYSICO-MECHANICAL PROBLEMS OF NANO-METER SIZED MATERIALS

Wu Xi-jun

Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei

**Abstract** The nano-meter sized materials are polycrystals, in which the size of individual crystallites with clean surfaces is in the order of a few nanometers, typically, 5 to 15 nanometers. They are manufactured by compacting the individual crystallites, under a high pressure of 5 GPa, into the solid structure with gas-like disorder. They display different properties from those materials in the crystalline and glassy state. In this paper the physico-mechanical problems of the nano-meter sized materials, including the size and distribution control in preparing, the effect of applied pressure on the density and state equation, the interfacial elasticity and the interatomic potential of grain boundary, the diffusive creep and the toughening of ceramics, the strength and hardness, and the wave-absorption, are analysed and discussed.

**Keywords** *nano-meter sized materials, grain boundary, gas-like solid structure, diffusive creep, nano-crystallites, many body potentials, strength, wave absorption*