

SPD 纳米材料制备方法及其力学特性

邓忠民^{1,2} 洪友士¹ 朱晨¹

¹ 中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室 (LNM), 北京 100080

² 北京航空航天大学宇航学院, 北京 100083

摘要 剧烈塑性变形 (severe plastic deformation, SPD) 纳米化技术是近年来发展的一种力致材料纳米化方法。该方法克服了由粉体压合法带来的残余空隙、球磨法带来的杂质等不足, 并且适用于不同形状尺寸的金属、合金、金属间化合物等, 因此受到了越来越多的关注。介绍了 SPD 纳米材料的制备方法及相关纳米材料力学性能研究的现状, 并展望了对 SPD 力致纳米材料的研究趋势。

关键词 SPD, 纳米材料, 制备, 力学特性

纳米科学技术是 20 世纪 80 年代末期兴起的新科技, 其基本涵义是在纳米尺度 (1~100 nm) 上认识和改造自然^[1]。纳米材料和技术是纳米科技领域最富有活力、研究内涵十分丰富的科学分支。从纳米科技诞生开始, 人们就不断探索用各种手段制备各种材料的纳米颗粒粉体, 合成块体 (包括薄膜), 这些手段大多属于物理化学方法^[2~4]。20 世纪 90 年代, Valiev 等^[5~7] 利用剧烈塑性变形 (SPD) 方法获得了大块纳米结构材料。SPD 法是一种力致材料纳米化的方法, 其特点是利用剧烈塑性变形的形式, 在较低温度下 ($< 0.4 T_m$) 使常规块体材料粗晶整体细化为大角晶界纳米晶, 无结构相变与成分改变。利用 SPD 法可以获得大块纳米结构材料及大面积表层纳米材料^[8~10]。SPD 法克服了由粉体压合法带来的残余空隙、球磨法带来的杂质等不足, 并且适用于不同形状尺寸的金属、合金、金属间化合物等, 因此受到了越来越多的关注。

本文结合 SPD 纳米材料的研究现状, 介绍 SPD 纳米材料制备方法及其机理和相关材料的力学性能研究进展。

1 制备方法

总结已有的 SPD 纳米材料制备方法, 有三个共

性: (1) 形成了具有大角晶界的细化晶粒结构; (2) 为了保证性能的稳定, 在整个材料内部或材料表层形成均匀一致的纳米结构; (3) 样品经过了很大的塑性变形, 但是不能产生机械损伤或裂纹。可以看出, 只有采用特殊的加载方式、合适的时间, 在较低温度下使常规块体材料或其表层产生剧烈塑性变形才能达到上述要求。现在已知的 SPD 制备纳米结构材料的方法有以下几种。

1.1 SPTS (severe plastic torsion staining) 法 (剧烈扭转旋紧法)

SPTS 法, 又称 HPT (high plastic torsion staining) 法, 就是利用剧烈扭转旋紧法得到大角晶界的纳米结构, 这是人们考虑用新方法获得纳米结构材料的重要一步。

SPTS 法是采用一个盘形试样, 如图 1。试样放于活塞与支架件之间, 在几个 GPa 的静水压力 P 作用下, 支架件的低速旋转和表面摩擦产生的剪力, 使得试样变形。但是, 由于试样特殊的几何形状——盘形, 在静水压力和试样外力作用下, 材料大部分尽管有很大的应变、变形, 却仍未破坏^[8]。

1.2 ECAP (equal-channel-angular pressing) 法 (等通道角挤压法)

ECAP 法是利用剪切变形获得大块块体细晶材

收稿日期: 2002-03-18, 修回日期: 2002-10-10

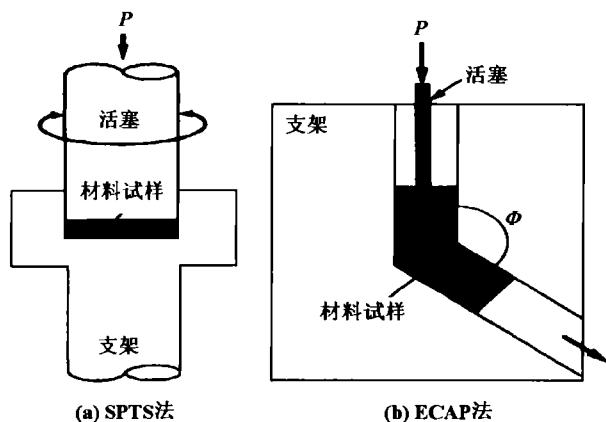


图 1 SPD 方法的工作机理 [8]

料, 特点是不改变柱体的横截面形状而使其产生剧烈的塑性变形 [11,12]. 20 世纪 90 年代, ECAP 法作为一种 SPD 方法, 用来形成亚微米和纳米晶体结构 [13~16]. 柱体的横截面一般为圆形或方形, 总长为 (70~100) mm, 横截面的直径或对角线长度不超过 20 mm. 在一个特殊的支架上, 使用 ECA 工具 (如图 1(b)), 对柱体进行多次挤压. 如果需要, 在处理难变形材料时, ECAP 法还需要提高温度.

1.3 MF(multiple forging) 法 (多次锻造法)

MF 法是利用多次锻造方法形成了大块柱体的纳米结构材料 [17~19]. 多次锻造的过程中一般伴随着重结晶的动力学. 与 SPTS, ECAP 法主要利用剪切变形获得纳米结构材料不同的是, 多次锻压的特点是通过施加变化轴向的应变载荷锻压材料, 见图 2.

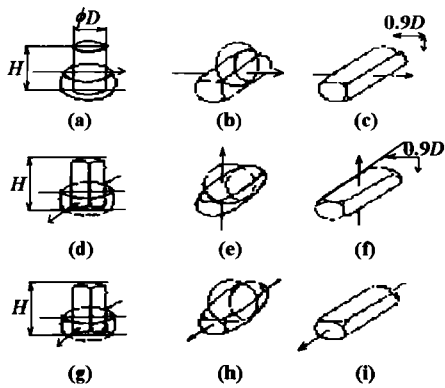


图 2 MF 工作原理 [17]

(a)~(c) 为沿轴 1 方向作用
(d)~(f) 为沿轴 2 方向作用 (g)~(i) 为沿轴 3 方向作用

多次锻压法已被用来细化许多合金的微结构, 如纯钛, 钛合金等. 通常锻压温度在合金的熔化温度的 0.1~0.5 之间. 由于作用温度较高和作用载荷偏低, 利用 MF 法能在脆性材料上获得纳米结构.

1.4 USSP(ultrasonic shot peening) 法 (超声喷丸法)

材料的失效大多发生在材料的表面, 如材料的疲劳、腐蚀和磨损对材料表面结构和性能极其敏感. 利用超声喷丸技术 [9] 进行材料表面纳米化是一种利用 SPD 原理制备表面纳米材料的方法. 其特点是用弹丸不断冲击试样表面 (如图 3), 使得试样表面形成大面积的纳米层 [10,20].

这种方法在传统工程金属材料表面制备出一层具有纳米晶体结构的表层, 克服了目前三维大尺寸纳米晶体材料制备上的困难, 使纳米晶体材料的优异性能同传统金属结构材料相结合, 具有非常强的工业应用前景.

Huang 等 [21] 最近利用反复将金属铜折皱和拉直 (repetitive corrugation and straightening, RCS) 的方法也获得了纳米结构材料. 当然, 上述几种 SPD 方法的组合, 也能够制备纳米结构材料. 如先用 ECAP 或 MF 法获得晶粒度约在 (0.5~1.0) μm 范围的微晶材料, 再用 SPTS 法把材料细化为纳米晶 [22].

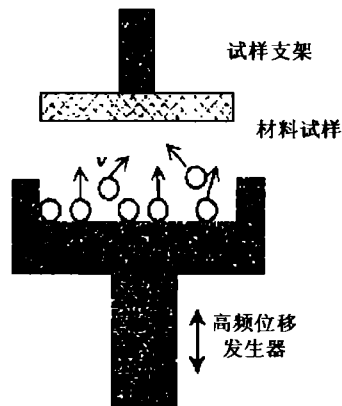


图 3 USSP 工作原理 [20]

2 纳米结构形成的机理解释

虽然, 现在有多种 SPD 方法可以获得纳米材料, 但是, 不管是何种 SPD 法制备纳米材料, 目前, 对其力学机理的研究都还是很少, 大多都停留于定性解释, 缺乏准确的定量分析, 以致于难以从宏观上控制力学工艺参数, 得到满足要求的纳米材料. 总结现有的纳米晶形成的解释, 可大略归纳如下.

2.1 变形机制

通过分析 SPD 过程的材料变形, 力图用连续介质力学理论解释纳米晶的形成.

分析高压大扭转时材料的应变值可以采用不同的关系式, 如材料的对数应变^[23]

$$e = \ln \left(\frac{\theta r}{l} \right) \quad (1)$$

式中 θ 为扭转角 (弧度), r 和 l 分别是圆盘的半径和厚度. 该式表明, 对所有试样, 在盘中心位置, 材料的对数应变应该为 0. 而实验结果表明, 在扭转数周后, 材料中心已出现纳米晶, 其性质与盘周边的纳米结构性质一样.

另一式子也常用于计算大扭转时材料剪切应变值^[24]

$$e = \frac{2\pi r N}{l} \quad (2)$$

其中 N 为旋转周数, r 为离盘中心距离, l 为盘试样厚度. 其 Mises 等效应变为

$$e_{eq} = \frac{e}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

式 (2) 显示从盘中心到盘周边, 剪应变为从 0 到最大线性分布, 这与实验结果不符. 同时, 实验显示, 高压下, 盘试件的厚度在实验中几乎减少一半, 这就是为什么采用初始盘厚度计算应变值低于材料的实际应变值, 事实上, 这种方法计算高压扭转旋紧法的应变值只是对材料真实应变值的一个估计.

当 ECA 外角 $\psi = 0^\circ$ 时, 内角 ϕ 为任意值 (图 1(b)), 每通过一次管道, 材料的剪应变为^[14,15]

$$\frac{P}{Y} = \Delta\varepsilon_i = \frac{2}{\sqrt{3}} \times \text{ctg} \left(\frac{\phi}{2} \right) \quad (4)$$

式中 P 是外压力, Y 是变形材料的流变应力.

则试样通过横通道几次的总应变为

$$e_N = N \times \Delta\varepsilon_i$$

即

$$e_N = N \left\{ \frac{2\text{ctg} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right) + \psi \text{csc} \left(\frac{\phi}{2} + \frac{\psi}{2} \right)}{\sqrt{3}} \right\} \quad (5)$$

由上式, 当 $\phi = 90^\circ$, $\psi = 20^\circ$ 时, 每过一次 ECA, 材料附加的应变值近似为 1, 相应的, 材料晶粒逐渐细化^[25].

为了更好地理解 SPD 的变形机制, Kim 等^[26,27]还用有限元法计算模拟了 SPTS 和 ECAP 法材料的变形过程. 但是, SPD 法形成纳米结构是多种因素

同时作用的结果, 而应变值仅仅表示内力的效果. 仅仅从材料变形的角度出发, 难以准确描述 SPD 法纳米晶形成的力学机理.

2.2 再结晶机制^[16]

根据再结晶动力学理论, 在受压状态下, 材料中大角度晶界的形成主要发生在再结晶的初期. 再结晶发生的驱动力是材料在变形中所获得的储能. 储能的储存形式主要是高密度位错以及各种缺陷. 受压后, 材料中已开动的不同滑移系上, 由于受大剪切应力作用, 产生了密度极高的位错. 而当材料退火回复时, 位错密度逐渐减低, 而且逐渐形成低能态的位错网, 从而形成亚晶粒. 此时亚晶粒的位相差较小 ($< 5^\circ$)^[16]. 亚晶的长大是非连续性的^[28], 一般来说, 与基体位相差较大的亚晶快速长大的可能性更大. 亚晶的长大与亚晶界的迁移率有关, 亚晶界的迁移率越大, 亚晶长大越快. 而迁移率与位相差有如下关系

$$M = M_m \left\{ 1 - \exp \left[-B \left(\frac{\theta}{\theta_m} \right)^A \right] \right\} \quad (6)$$

式中 M 是亚晶界的迁移率, M_m 是大角度晶界的迁移率, θ_m 是大角度晶界的位相差, θ 是亚晶界的位相差. 但快速长大的亚晶长大时, 位相差会随着亚晶的增大而减小, 直至减小到和平均位相差一样时, 亚晶就开始均匀长大. 随着退火温度的升高, 位错发生重新组合. 通过位错的攀移和位错壁的消失, 亚晶粒发生转动^[29], 从而使得两个亚晶之间的亚晶界消失并发生亚晶合并, 这时亚晶界由于吸收了更多的位错, 与基体的位相差增大而产生大角度晶界.

另外, 也有人认为, ECAP 挤压中, 剪切应力较大, 变形带上位错增多; 当位错密度达到一定数值时^[30], 高密度位错在退火过程中部分位错会被吞噬或者相互抵消, 而柏氏矢量垂直于晶界的位错会保留下来, 形成 Y 形位错壁, 最后在位错壁的合并中形成位相差较大的亚晶界.

2.3 分割机制^[20]

现在, 对超声喷丸致表面纳米化的原理, 一般认为是多方向的机械载荷以高速度不断冲击样品表面的过程, 使表层材料发生循环塑性变形. 多次多方向的机械力使不同滑移方向的位错增殖、运动, 并在滑移面上塞积后重排, 从而导致晶粒细化. 实验结果表明晶粒细化的主要机制为亚晶的转化, 形核为辅助机

制。

喷丸表面纳米化的过程中，弹丸撞击试样的表面，使试样的表层发生剧烈的塑性变形，在晶粒内部形成位错列或位错网，进而形成亚晶界；亚晶界吸附晶内位错引起晶界位错密度升高、位错间距减小，使亚晶间的取向差增大，从而导致亚晶界向小角度晶界的转化；小角度晶界再通过滑移、迁移和旋转使位相差增大，形成大角晶界。这种“分割机制”贯穿喷丸表面纳米化过程的始终，进而使表层形成纳米晶粒，图4为“分割机制”纳米化的示意图。

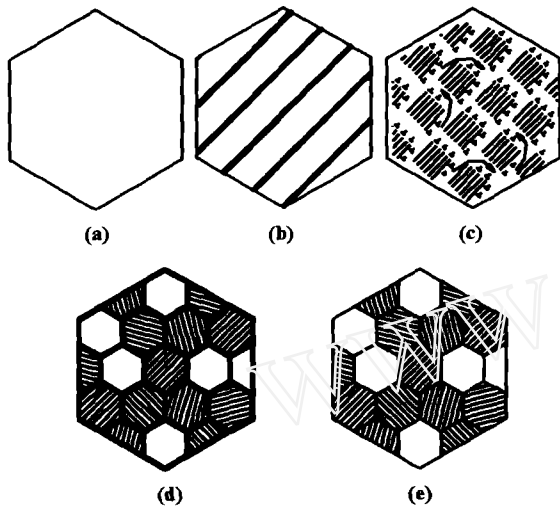


图4 铝合金纳米化的示意图 [20]

不管是变形机制还是再结晶机制、分割机制，目前，准确、定量分析 SPD 纳米晶的形成机理仍是困难 [31]，对于 SPD 纳米晶的形成机理的更深研究有待于进行。

3 力学性能

晶粒大小是影响金属多晶材料力学性能的重要因素。20世纪80年代，Gleiter [3] 率先探索纳米晶体材料的力学性能，在随后的近20年里，这个问题成为研究的热点。通过大量实验已经发现，伴随着金属纳米材料独特的结构特征，其具有特殊的力学性能。但对于纳米材料的独特力学性能至今尚未有公认的理论解释。与其他方法制备的纳米材料相比，通过SPD法得到的纳米材料具有结构致密、晶粒尺寸均匀、晶粒表面清洁、具有很大内应力等特点。因此，SPD纳米晶体材料的力学性能具有深刻的研究意义，其结果也将对研究其他纳米金属材料起到很强的借鉴作用。

3.1 强度

一般的多晶材料的强度(或硬度)与晶粒度关系可用经典的 Hall-Patch 关系来描述

$$\sigma = \sigma_0 + K_{H-P}d^{1/2} \quad (7)$$

式中 σ_0 为一强度常数， K_{H-P} 为一正常数， d 为晶粒度。但是，纳米材料的强度(或硬度)与晶粒度关系已难以用此式表示。实际上，纳米晶体材料中，强度(硬度)与晶粒尺寸的关系既有遵循正 Hall-Patch，也有表现为反 Hall-Patch 关系的，还有根本难以用 Hall-Patch 关系描述的 [32]。

图5为 ECAP 法得出的纳米铜与其他方法得出铜的拉压应力应变关系比较。图5(a)是与粗晶铜(773K退火1h)比较的纳米铜的应力-应变曲线。对比两条曲线，有两个明显的特点：(1) 纳米铜具有非常高的屈服强度，接近450 MPa；(2) 虽然纳米铜的延展性非常好，但是其应变硬化却很小。图5(b)为经过473K退火3min后与未退火的纳米铜的应力-应变曲线。经过这么短时间的退火，纳米铜的晶粒度不会改变，而其内部缺陷和内应力却会大量降低，可以看出经过退火和未经退火的纳米铜的力学行为有了很大变化，这说明金属纳米材料的强度并不是单由

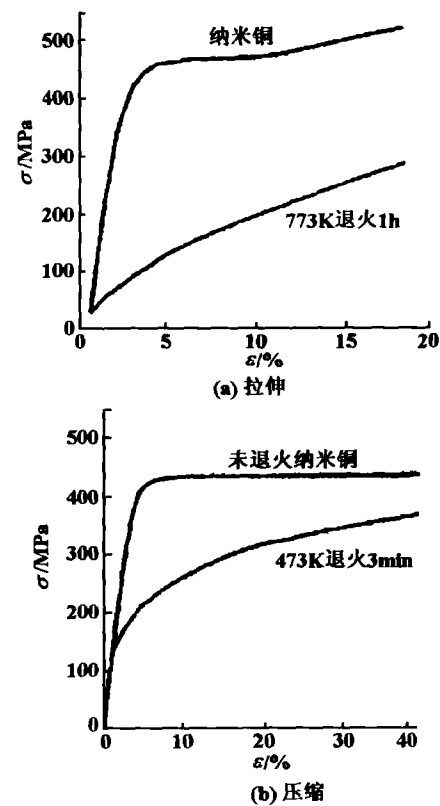


图5 纳米铜的应力应变曲线 [32]

平均晶粒度决定, 制备手段、内部缺陷和应力都有影响^[33].

综合考虑这些影响, 分析纳米金属变形机制和晶界的回复, 得到材料位错密度 ρ 为^[34]

$$\rho = \frac{\alpha \dot{\epsilon} \tau}{bd} \quad (8)$$

式中 b 为 Bergers 向量的模, d 为晶粒度, $\dot{\epsilon}$ 为应变率, α 为几何参数, τ 为位错在晶界湮没的时间. 取 $\rho \approx 10^{15} \text{ m}^{-2}$, $b = 2.5 \times 10^{-10} \text{ m}$, $d = 2.1 \times 10^{-7} \text{ m}$, $\dot{\epsilon} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\alpha = 2.4$, 由式 (8) 得到 $\tau = 15 \text{ s}$.

与晶界回复模型相对应的 τ 可以用下式描述^[35]

$$\tau = \frac{0.03 KTH}{G\Omega D_b \delta} \quad (9)$$

式中 K 为 Boltzman 常数, T 绝对温度, G 剪切模量, $\delta = 10^{-9} \text{ m}$ 是粒子的边界厚度, Ω 是原子体积, H 为粒子分离边界的距离. D_b 表示晶界扩散能力, 为

$$D_b = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (10)$$

$D_0 = 2.35 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}$, R 为气体常数, Q 为晶界扩散激活能. 在超细晶 Cu 中, 晶界扩散激活能 $Q = 78 \text{ kJ/mol}$ ^[33], 这个值要低于粗晶 Cu 的 $Q = 107 \text{ kJ/mol}$, 表明在纳米材料中, 晶界处的扩散能力要高. 加速的扩散增强了晶界处的恢复过程和晶界滑移的进行, 而晶界的滑移可能是超细晶在变形过程中没有明显的应变硬化的主要原因.

对比两种合金 SPTS 处理前后的微硬度, 见表 1. 1420 合金 SPTS 处理后, 微硬度从 540 MPa 提高到 1750 MPa, 在 150°C 退火 30 min 后, 材料的微硬度不发生变化. 试样在 120°C 温度下时效 24 h, 材料晶粒尺度不变, 但沉淀出 20 nm 的第二相粒子, 材料的微硬度提高到 2300 MPa, Al-Fe 合金也显示了这种现象^[8]. 这些实验反映了 SPD 纳米材料具有良好的晶界扩散性, 表明非平衡相界所代表的高的体积能和大的内应力对材料强度 / 硬度有重要影响.

表 1 两种合金 SPTS 处理前后的微硬度对比 (MPa)^[8]

合金	1420	Al-11wt%Fe
淬火后	540	
剧烈应变后	1750	1650
时效后	2300	3020

3.2 弹性模量

弹性模量是反映材料内原(离)子键合强度的重

要参量. 使用超声振动的方法测量 ECAP 纳米铜的弹性模量^[36]. 同粗晶铜相比, 纳米铜的弹性模量要低 10%~15%. 退火而晶粒不长大的纳米铜的弹性模量有很大程度的回升. 相比之下, 退火至晶粒长大的纳米铜与晶粒不长大的纳米铜的弹性模量相差不多. 分析其中机制, 不论是内应力或晶格畸变都不可能造成弹性模量这么大的变化. 可以假设, 非平衡晶界附近材料的弹性模量与理想晶体的弹性模量相差很大, 而实际 SPD 纳米材料的弹性模量是晶体弹性模量与晶界附近区弹性模量的综合. 利用超声振动和测量内部摩擦力法测量 ECAP 法制备的纳米铜及铜基复合材料弹性模量, 结果也显示, SPD 纳米材料的弹性模量偏低^[37,38].

3.3 疲劳特性

纳米材料具有很好的强度, 自然希望它具有很好的疲劳性能. 目前研究结果显示, 一些 SPD 纳米结构材料表现了很好的低周疲劳性能^[39~42].

图 6 为铜 4 种试样应变率在 $4 \times 10^{-4} / \text{s}$ 到 $1 \times 10^{-3} / \text{s}$ 间变化的特性, 其中 1, 2 试样为 ECAP 法制得的纳米材料, 第 3 试样为 473K 下退火 3 min, 其晶粒尺寸未发生变化, 第 4 个试样为 773K 下退火, 晶粒尺寸约为 $50 \mu\text{m}$. 图 6(a) 显示的为循环几周

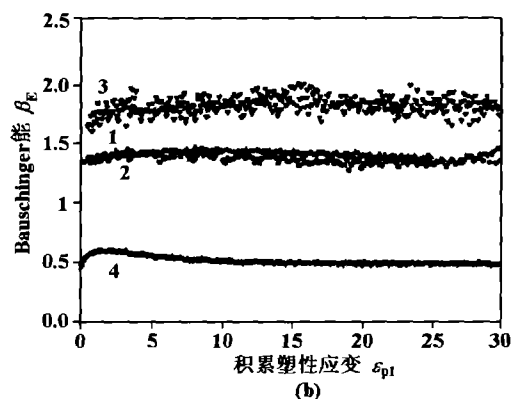
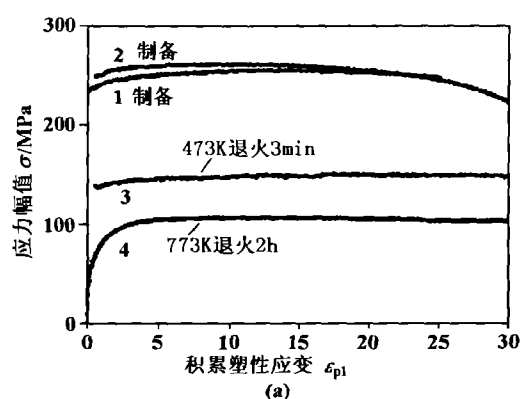


图 6 纳米铜疲劳特性^[40]

后材料的最大应力, 1, 2 试样的抗疲劳性能好. 纳米铜和粗晶铜的疲劳行为有很大差异.

材料累积塑性变形决定的 Bauschinger 能 β_E 的变化如图 6(b). β_E 的值由使滞后回路平衡的式子得到 [40]

$$\beta_E = \frac{2\sigma_F \Delta \epsilon_{pl} - \oint_{loop} \sigma d\epsilon}{\oint_{loop} \sigma d\epsilon} \quad (11)$$

σ_F 是最大的拉应力或压应力, $\Delta \epsilon_{pl}$ 是循环变形的幅度. β_E 的值越大, Bauschinger 效果就越明显. 而最大的 β_E 值是在经过短时退火的 ECAP 纳米铜中获得的. 这证明了非平衡晶界的回复对纳米铜疲劳行为的影响.

对有些 ECAP 制备的纳米材料研究, 其低周疲劳性能却很差 [41]. 分析 ECAP 法制得的纳米材料疲劳裂纹扩展趋势发现 [42]. 在 ECAP 法制得的试样中, 裂纹扩展的路径要直一些, 倾斜很小, 而在粗晶材料中, 裂纹扩展是具有“之”字形的扩展路径. 结合材料断裂表面的形貌及裂纹路径图可以认为, ECAP 处理的试样裂纹扩展做的功要小; 另外, 塑性、韧性引起的裂纹闭合和裂纹偏转都减小了裂纹前进的驱动力, 并且在较大的晶粒材料中阻碍了裂纹的扩展. 因此 ECAP 处理的合金相对于一般的粗晶材料可能有着较小的裂纹扩展抗力.

对比疲劳试验前后的维氏硬度, 疲劳后硬度值有明显的降低. TEM 观察晶粒的尺寸, 发现疲劳后, 材料存在着明显的晶粒长大 [42], 说明在 ECAP 法制得的纳米材料的疲劳试验中, 还存在不同程度的循环软化现象, 而且 ECAP 纳米铜的循环软化与传统冷加工铜相似.

事实上, 在稳定振幅的疲劳试验中, 对不同加工时间和压力的纳米铜可以观察到循环硬化和循环软化两种不同行为, 这表明不同的 ECAP 加工方式可以在铜中产生不同的纳米结构. 同样, 在不同的 ECAP 加工方式形成的纳米铜中可以观察到不同类型的表面形态和应力集中. 对于 SPD 方法形成的纳米结构类型对疲劳性能的影响还需要进一步研究.

3.4 超塑性

纳米材料具有很好的超塑性特性, 纳米铜在室温轧制中能有 5 100% 的延伸率 [43]. SPD 纳米材料同其他纳米材料一样, 可以在特定温度和应变率的情况下观察到超塑性 [40~49].

材料超塑性变形基本是晶界在高温下滑移造成

的. 根据晶界滑移的理论模型, 如晶界扩展蠕变模型, 其应变率可表达为

$$\dot{\epsilon} = A \frac{DGb}{KT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{E}\right)^n \quad (12)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为应变率, D 是晶粒边界扩展系数, G 为剪切模量, b 为 Burgers 向量的模, K 为 Boltzman 常数, T 为温度, d 是晶粒度, p 为晶粒度指数 (通常取 2), σ 为流变应力, n 是应力指数. 由上式可以预期, 更小的晶粒度会使材料在更低温度或更高应变率的情况下获得超塑性. 因此, 可以利用 SPD 方法获得一系列不同晶粒度的相同材料, 以系统研究晶粒度对超塑性的影响.

利用 SPTS 法获得平均晶粒度大约在 50 nm 的 Ni_3Al 在 650°C 时具有超塑性 [47]. 加工后的样品, 见图 7(a) 从图显见, 样品具有非常高的延展性, 没有观察到宏观颈缩现象. 这证明了样品的超塑性, 但是这样的超塑性行为不是一般现象.

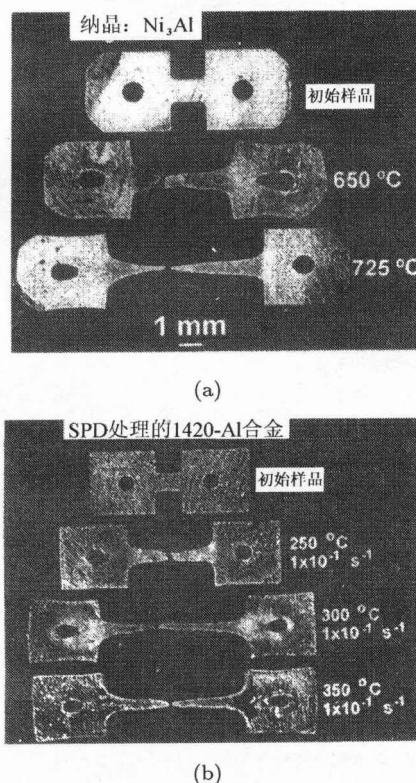


图 7 SPD 纳米材料的超塑性 [47]

特别的, 当应变率为 $10^{-3} s^{-1}$, 温度为 650°C 或 725°C 时, Ni_3Al 表现出了加工硬化, 其最大流变应力为 (0.9~1.5) GPa 这是有报道的 Ni_3Al 金属间化合物最高的流变应力. 在 750°C 加热样品 1 min 时, 虽然没有晶粒长大, 但是样品已不能产生超塑性.

通过 TEM 和 HREM 实验观察已拉伸 300% 的

Ni₃Al 薄片, 虽然在超塑性变形中有一定的晶粒长大, 但是平均晶粒度没有超过 100 nm^[47]. 经过大塑性变形后, 晶粒没有伸长的现象, 同时也没有发现在晶粒内有位错被激活. 可以认为, 纳米材料的超塑性是晶界滑移和空位扩散以及不可见的位错活动造成的.

对于使用 SPD 方法得到的次纳米材料, 如 ECA 法得到的晶粒度在 (0.5~1.0) μm 的铸铝合金, 也能在比较高的应变率下表现出超塑性, 见图 7(b). 可以认为铸铝合金的大角晶界是获得超塑性的一个重要条件. 利用 MF 法获得的次纳米钛合金的延伸率也能超过 1000%, 不过在这个情况下应变率不能超过 10⁻³ s⁻¹ [8].

SPD 纳米材料可以得到相对高温、大应变率下的超塑性. 这种超塑性同变形机制所带来的加工硬化相联系, 可能是由于小晶粒中位错迁移困难而引起的. 纳米材料的超塑性不但同小的晶粒尺寸有关, 也受到加工过程所产生纳米结构的影响. 实验表明了在现有条件下获得适用于工业超塑性加工合金的可能性, 但是要产生优异的超塑性还需要对材料微观结构和成分的精确控制.

一些纳米材料还具有很好的磨损性能, 腐蚀疲劳性能, 蠕变性能^[50]. 但对于 SPD 纳米材料, 这方面的研究报道还很少, 本文不予涉及.

4 展望与建议

总的来说, 目前, 国际上在力学制备纳米材料的机理和相关力学性能的研究基本上均处于起步阶段, 而力学制备的纳米材料已显示出一些很好的力学特性和其他物理性能^[51](如磁性能, 化学性能等). SPD 法是一项富有应用前景的制备纳米材料的工艺途径, 我们应该把握机遇. 相信以下相关几点将成为研究的热点:

(1) 剧烈塑性变形导致材料纳米化所涉及的机制尚不清楚; 不同的加载方式, 对其纳米晶形成的力学机理及相关力学特性的影响;

(2) 对 SPD 纳米化材料微结构的形成的模型探讨; 宏观工艺力学参数与材料微观结构特征的关联, 制备工艺参数的优化与控制技术的研究;

(3) SPD 纳米化材料微观、纳观结构特征与材料整体力学性能的关联研究; 纳米材料强韧化的表征及

新的测试方法的发展;

(4) 新的、更好的 SPD 纳米制备方法的发现. 等等, 都需要更多的力学、材料科学等多学科的交叉结合.

参 考 文 献

- 1 张立德, 牟季美等. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001. 2~10
- 2 Birringer R, Herr U, Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1986, 27: 43~52
- 3 Gleiter H. Nanocrystalline materials. *Progress in Materials Science*, 1989, 33: 223~315
- 4 Wu X, Hong Y, Lu J, Lu K. Fabrication and nanostructured surface layers of Al-alloys by surface mechanical attrition. *MRS Proceedings*, 2002, 697(8): 141~146
- 5 Valiev R Z. Structure and mechanical properties of nanostructured metals prepared by severe plastic deformation. *Annales de Chimie. Science des matériaux*, 1996, 21(6-7): 369~373
- 6 Valiev R Z, Islamgaliev R K. Enhanced superplasticity of ultrafine-grained alloys processed by severe plastic deformation. *Materials Science Forum*, 1999, 304-306: 39~52
- 7 Stolyarov V V, Valiev R Z. Bulk nanostructured metastable alloys prepared by severe plastic deformation. *Materials Science Forum*, 1999, 307: 185~190
- 8 Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 2000, 45: 103~189
- 9 Lu J. Proceeding of the 4th International Conference on Residual Stresses, Baltimore, 1994. 1154
- 10 Lu K, Lu J. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials: presentation of the concept behind a new approach. *Journal of Materials Science & Technology*, 1999, 15: 193~197
- 11 Segal V M, Reznikov V I, Drobyshvskii A E, Kopylov V I. Plasticheskaya obrabotka metallov prostym sdvigom (plastic metal working by simple shear), *Metally*, 1981, 1: 115~123
- 12 Segal V M. Materials processing by simple shear. *Materials Science & Engineering A*, 1995, A197: 157~164
- 13 Valiev R Z, Korznikov A V, Mulyukov R R. Structure and properties of ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation. *Materials Science & Engineering A*, 1993, A168: 141~148
- 14 Valiev R Z, Krasilnikov N A, Tsenev N K. Plastic deformation of alloys with submicron-grained structure. *Materials Science & Engineering A*, 1991, A137: 35~40
- 15 Stolyarov V V, Ermolenko A S, Gunderov D V, et al. Equal-channel angular pressing, microstructure and hysteresis properties of ultrafine-grained Pr₂₀Fe_{73.5}B₅Cu_{1.5} Alloy. *Materials Science Forum*, 2001, 373-376: 265~268

- 16 李伟, 郑子樵, 李世晨. 细化晶粒的新方法等径转角挤压. 材料导报, 2001, 15(10): 25~29
- 17 Valiahmetov O R, Galeev R M, Salishchev G A. Mechanical properties of the titanium alloy VT8 with submicrocrystalline structure. *Physics of Metals and Metallography*, 1990, 10: 198~200
- 18 Zaripova R G, Kajbyshev O A, Salishchev G A. Changes of the structure and properties of austenite corrosion resistant steel in dynamic recrystallization. *Materials Science Forum*, 1993, 113-115: 423~435
- 19 Salishchev G A, Valiakhtmentov O R, Valitov V A. Submicrocrystalline and nanocrystalline structure formation in materials and search for outstanding superplastic properties. *Materials Science Forum*, 1994, 170-172: 121~130
- 20 马有利. 铝合金喷丸纳晶化表层的微观组织与力学行为研究: [硕士论文]. 北京: 中国科学院力学研究所, 2001. 38~43
- 21 Huang J Y, Zhu Y T, Jiang H, Lowe T C. Microstructures and dislocation configurations in nanostructured copper processed by repetitive corrugation and straightening. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1497~1505
- 22 Zhernakov V S, Latysh V V, Stolyarov V V, et al. The development of nanostructured SPD Ti for structural use. *Scripta Materialia*, 2001, 44: 1773~1774
- 23 Smirnova N A, Levit V I, Pilyugin V I, et al. Evolution of structure of f. c. c. single crystals during strong plastic deformation. *Physics of Metals and Metallography*, 1986, 61: 127~134
- 24 Valiev R Z, Ivanisenko Yu V, Rauch E F, et al. Structure and deformation behaviour of Armco iron subjected to severe plastic deformation. *Acta Mater*, 1996, 44: 4705~4712
- 25 Shin D H, Kim I, Kim J, Park K T. Grain refinement mechanism during equal-channel angular pressing of a low carbon steel. *Acta Materialia*, 2001, 49: 1285~1292
- 26 Kim H S, Hong S I, Seo M H. Effects of strain hardenability and strain-rate sensitivity on the plastic flow and deformation homogeneity during equal channel angular pressing. *Journal of Materials Research*, 2001, 16: 856~864
- 27 Kim H S. Finite element analysis of high pressure torsion processing. *Journal of Materials Processing Technology*. 2001, 113: 617~621
- 28 Huang Y, Humphreys F J. Subgrain growth and low angle boundary mobility in aluminium crystals of orientation {110} {001}. *Acta Materialia*, 2000, 48: 2017~2030
- 29 Gholina A, Prangnell P B, Markushev M V. Effect of strain path on the development of deformation structures in severely deformed aluminium alloys processed by ECAE. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1115~1130
- 30 Weertman J R. Hall-Petch strengthening in nanocrystalline metals. *Material Science & Engineering A*, 1993, 166: 161~167
- 31 Wu X, Tao N, Hong Y, Xu B, Lu J, Lu K. Microstructure and evolution of mechanically-induced ultrafine grain in surface layer of Al-alloy subjected to ussp. *Acta Materialia*, 2002, 50(8): 2075~2084
- 32 Kim H S, Estrin Y, Bush M B. Plastic deformation behaviour of fine-grained materials. *Acta Materialia*, 2000, 48: 493~504
- 33 Gertsman V Y, Valiev R Z, Akhmadeev N A, Mishin O V. Deformation behavior of ultrafine-grained materials. *Materials Science Forum*, 1996, 225: 739~744
- 34 Valiev R Z, Kozlov E V, Ivanov Y F, Mishin O V. Deformation behaviour of ultra-fine-grained copper. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1994, 42: 2467~2475
- 35 Lojkowski W. On the spreading of grain boundary dislocations and its effect on grain boundary properties. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1991, 39: 1891~1899
- 36 Akhmadeev N A, Kobelev N P, Mulyukov R R, Soifer Y M, Valiev R Z. Effect of heat treatment on the elastic and dissipative properties of copper with the submicrocrystalline structure. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1993, 41:1041~1046
- 37 Lebedev A B, Eurenkov Y, Pulnev S A, et al. Recovery of Young's modulus during annealing of submicrocrystalline Cu and Cu: ZrO₂ composite. *Journale de Physique IV*, 1996, 8: 365~368
- 38 Lebedev A B, Pulnev S A, Kopylov V I, et al. Thermal stability of submicrocrystalline copper and Cu: ZrO₂ composite. *Scripta Materialia*, 1996, 35: 1077~1081
- 39 Mulyukov R, Weller M, Valiev R Z, et al. Internal friction and shear modulus in submicrograined Cu. *Nanostructured Materials*, 1995, 6: 577~580
- 40 Vinogradov A, Kaneko Y, Kitagawa K, et al. Cyclic response of ultrafine-grained copper at constant plastic strain amplitude. *Scripta Materialia*, 1997, 36: 1345~1351
- 41 Agnew S R, Weertman J R. Cyclic softening of ultrafine grain copper. *Materials Science & Engineering A*, 1998, 244: 145~153
- 42 Vinogradov A, Nagasaki S, Patlan V, et al. Fatigue properties of 5056 Al-Mg alloy produced by equal-channel angular pressing. *Nanostructured Materials*, 1999, 11: 925~934
- 43 Lu L, Sui M L, Lu K. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature. *Science*, 2000, 287: 1463~1466
- 44 Vinogradov A, Kaneko Y, Kitagawa K, et al. Cyclic response of ultrafine-grained copper at constant plastic strain amplitude. *Scripta Materialia*, 1997, 36: 1345~1351
- 45 Valiev R Z, Islamgaliev R K. Enhanced superplasticity of ultrafine-grained alloys processed by severe plastic deformation. *Materials Science Forum*, 1999, 304-306: 39~46
- 46 Horita Z, Furukawa M, Nemoto M, et al. Superplastic forming at high strain rates after severe plastic deformation. *Acta Materialia*, 2000, 48: 3633~3640
- 47 Valiev R Z. SPD processing and properties of metastable nanostructured alloys. *Materials Science Forum*, 2000, 8: 773~778

- 48 Mishra R S, Valiev R Z, McFadden S X, Mukherjee A K. Tensile superplasticity in a nanocrystalline nickel aluminide. *Materials Science & Engineering A*, 1998, A252: 174~178
- 49 Sergueeva A V, Stolyarov V V, Valiev R Z, Mukherjee A K. Enhanced superplasticity in a Ti-6Al-4V alloy processed by severe plastic deformation. *Scripta Materialia*, 2000, 43: 819~824
- 50 Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, 48: 1~29
- 51 Novikov I I, Portnoy V K, Titov AO, Belov D Y. Dynamic recrystallization at superplastic deformation of duralumin with initial recrystallized structure. *Scripta Materialia*, 2000, 42: 899~904

PROCESSING METHOD AND MECHANICAL PROPERTIES OF SPD NANOSTRUCTURED MATERIALS

DENG Zhongmin^{1,2} HONG Youshi¹ ZHU Chen¹

¹LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China

²School of Space Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China

Abstract Severe plastic deformation (SPD) is a mechanical method to produce nanostructures of conventional materials, which was developed in recent years. SPD can overcome a number of difficulties, connected with residual porosity in compacted samples, contamination from ball milling, so that SPD methods are suitable for the practical applications of various materials. The study of SPD has attracted a growing interest of investigators in materials science and mechanics. In this paper, the processing method of SPD induced nanostructured materials and the mechanical properties of the nanomaterials are reviewed. The prospect of the research on SPD to produce nanostructured materials is discussed.

Keywords SPD, nanostructured materials, processing, mechanical properties