

微纳叠层金属复合材料的断裂性能研究

刘志颖, 郭强, 张荻

(上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)



郭强

摘要: 叠层金属复合材料作为材料构型复合化的典型代表, 在利用材料组元本征性能的基础上, 能充分发挥复合材料中不同组元间的协同、耦合及多功能响应机制。微纳尺度下的叠层金属复合材料由于其多界面结构及特殊的尺寸效应, 能充分调控材料内部裂纹的萌生与扩展机制, 同时发挥微纳尺度材料优异的本征力学性能, 以此来协调材料的强度和韧性的矛盾。目前, 叠层金属复合材料在航天、石油、机械、电子等领域均得到了广泛的应用。围绕微纳叠层金属材料的断裂性能研究, 综述了其制备工艺和应用现状, 总结了其断裂过程中的微观机制和影响因素。同时, 探讨了这类材料中特殊的构型化增韧途径, 指出可采用先进的微纳米尺度的材料加工与测试技术, 结合原位显微结构表征的方法, 系统地研究微纳叠层金属材料断裂机理, 以指导对该材料的进一步优化设计与制备。

关键词: 微纳叠层金属; 断裂韧性; 制备技术; 显微结构; 构型复合化

中图分类号: TB331 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2018)02-0138-09

The Fracture Property in Micro/Nano-Laminated Metal Composites

LIU Zhiying, GUO Qiang, ZHANG Di

(State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Laminated metal composites are a typical representative of composites having microstructural architectures. These materials not only make full use of the intrinsic properties of the individual constituent phases, but also take advantage of the synergistic, coupling, reinforcing effects, and the multi-functional response mechanisms of the different phases. Metallic laminates with repeat layer thickness on the micro-/nano-scale possess abundant interphase interfaces and are characterized by special size-dependent mechanical behaviors, so that balanced strength and toughness can be achieved by taking advantage of the excellent mechanical properties of the micro-/nano-scale constituents, and by tailoring the crack initiation and propagation mechanism. Therefore, metallic micro- and nano-laminates are widely used in aerospace, petroleum, machinery, and electronics industry. In this paper, the fracture properties of metallic micro-/nano-laminates are reviewed, with particular focus on the microscopic mechanisms and influencing factors of fracture toughness. The fabrication processing and engineering application of these materials are also discussed, and critical microstructural parameters that affect their fracture toughness are identified. It is proposed that by using state-of-art, micro-/nano-scale characterization tools (such as in situ SEM/TEM and three-dimensional atomic probe) combined with site-specific microstructural analysis may provide important implications on the fracture mechanism of micro-/nano-laminated metallic materials, leading to improved modeling and design of these materials.

Key words: micro-/nano-laminated metal; fracture toughness; fabrication processes; microstructure; microstructural architecture

收稿日期: 2017-09-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51771111); 国家重点研发计划政府间国际科技创新合作重点专项(2016YFE0130200)

第一作者: 刘志颖, 男, 1993年生, 硕士研究生

通讯作者: 郭强, 男, 1982年生, 研究员, 博士生导师,

Email: guoq@sjtu.edu.cn

张荻, 男, 1957年生, 教授, 博士生导师, Email:

zhangdi@sjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2018.02.09

1 前言

复合化作为提高材料综合力学性能的有效途径, 能够充分利用各组元的独特性能, 例如断裂性能、疲劳性能、冲击性能、腐蚀及形变性能等, 制备出具有良好综

合性能的材料,弥补单一组元或受自然资源的局限、或因综合性能不足而产生的缺陷。通常,单纯在金属基体中引入颗粒、晶须、纤维等兼具结构、功能特性的“增强体/功能体”,并通过均匀分散和界面控制等方式调节不同组分之间的协同耦合效应及界面效应,能在一定程度上提高材料的综合性能^[1]。然而,这种均匀分布的结构不能充分发挥材料复合构型化的优势,使得材料在提高强度和刚度的同时,其塑韧性和损伤容限急剧下降。近年来,通过复合构型化提升金属材料综合力学性能成为新的发展趋势^[2-4]。叠层金属复合材料(Laminated Metal Composite Material, LMCM)作为复合构型化的典型代表,是指利用复合技术使两种或两种以上物理、化学、力学性能不同的材料(其中一种为金属)在界面上实现牢固的冶金结合形成的一种新型复合材料。通常其结构分为3类^[5]:金属-金属型,金属-金属间化合物型,金属-陶瓷型。叠层复合材料独特的多界面结构使其在提升材料强度的同时兼具一定的塑韧性。例如,Bloyer等^[6]指出叠层材料多界面结构能有效阻碍位错运动,进而大幅度提升材料的屈服强度。Chen等^[7]指出裂纹在界面处的偏转作用能实现能量耗散,降低尖端应力集中程度,使得多界面结构具备一定的增韧作用。Sun等^[8]研究证实Ti/Al金属间化合物从均匀状态转变为叠层结构后(如图1所示),材料抗拉强度与抗弯强度均有所提升,且抗拉强度与抗弯强度比值由1.67增加至2.19,表明叠层结构对材料弯曲过程影响更为显著,原因在于弯曲过程中,除主裂纹扩展外,层界面处产生大量的微裂纹,微裂纹之间桥接、偏转、钝化作用及其对材料内部应力分布的影响使得材料抗弯强度明显增加。同时,Wu等^[9]通过有限元分析证明多界面结构的存在导致裂纹尖端应力场的变化和沿界面处的应力再分布现象,更多的晶粒参与塑性变形使得叠层材料塑性区尺寸增大,减弱了材料内部应力集中程度,提高了材料的塑性延伸率。

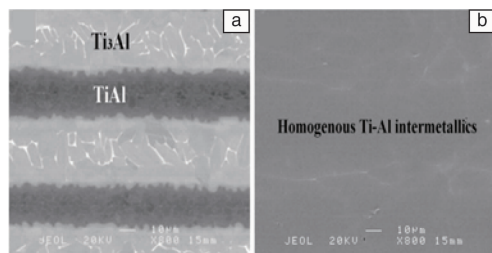


图1 Ti/Al金属间化合物^[8]: (a)叠层分布, (b)均匀分布

Fig.1 Ti/Al intermetallics^[8]: (a) laminated distribution, (b) homogenous distribution

根据材料强度理论中普遍接受的霍尔-佩奇关系^[10] (Hall-Petch relation, $\sigma_y = \sigma_0 + kd^{-1/2}$, 其中 σ_y 代表材料的屈服强度, d 指多晶材料中的晶粒尺寸, σ_0 表示晶粒内部对材料变形的阻碍作用, k 是反映晶界结构对材料变形影响的常数),降低显微结构特征尺寸能够有效提升材料的屈服强度。特别地,针对性研究发现,当叠层结构中单层的层厚降低至微纳米尺度时,由晶粒内部位错运动行为主导的材料变形机制被限制,同时,界面体积分数的提高使得界面在提升材料综合性能方面发挥主要作用,纳米级叠层金属复合材料表现出高强、高韧的优良特性^[11]。因此,组元层厚向着微米级甚至纳米级方向发展具有重要意义。在此背景下,本文详细介绍了叠层金属复合材料的制备方法及应用,主要综述了微纳尺度下其断裂机制及影响因素,同时总结了复合材料叠层构型化增韧的方法,重点阐述了具备纳米尺寸叠层构型的仿生复合结构对材料强韧化的作用。最后,展望了微纳叠层金属材料断裂性能研究的发展前景,指出可采用先进的微纳米尺度的材料加工与测试技术,结合原位显微结构表征的方法,系统地研究微纳叠层金属复合材料的断裂机理,以指导对该材料的进一步优化设计与制备。

2 叠层金属复合材料的制备与应用

2.1 制备技术

叠层金属复合材料的制备技术大致分为两类:连接复合和沉积复合^[12]。连接复合技术是将原材料以圆片状或板状叠加的形式在外力作用下通过界面进行结合,界面处既可以是物理性的结合,也可以通过化学反应方式结合;沉积技术是将原材料各组元元素在原子或分子尺度下利用电场、磁场的作用逐层沉积在基体表面的过程。

2.1.1 连接复合

连接复合法通常分为两类:第一类为各组元通过大塑性变形工艺相结合的纯物理性的复合方法,例如传统的轧制(冷轧)、挤压复合和新兴的高压扭转^[13] (High-Pressure Torsion, HPT)及多向锻造^[14] (Multi-Directional Forging)等工艺;第二类是在界面处通过化学反应或扩散产生明显界面层从而形成紧密结合的复合方法,例如热压扩散复合法和反应结合等,界面处的微观组织、成分、结合强度能显著调控材料综合力学性能。目前,连接复合法在Al/Cu^[15]、Al/Nb^[16]、Al/Ti^[17]、Cu/Ti^[18]、Cu/Ni^[19]等叠层金属复合材料相关研究中应用广泛。

其中,轧制复合法是典型的以纯物理方式实现不同金属间紧密结合的制备方法,其中轧制速率、轧制温度、缩量等^[20]参数均会影响轧制效果。近几年,轧制工艺得到了进一步的发展。异步轧制法^[21] (Asymmetric Rolling,

ASR)、累积叠轧法^[22] (Accumulative Roll Bonding, ARB) 的相继出现, 大大提升了轧制效率。例如, Hosseini 等^[18] 采用 ARB 法利用初始厚度分别为 100 μm 和 300 μm 的 Ti 合金和纯 Cu 制备了 Ti/Cu 叠层复合材料(如图 2a 所示), 研究发现, 随着轧制过程以 50% 缩进量累积轧制 9 次, 复合材料中 Ti 层厚度由 100 μm 逐步降低至 4 μm , 且硬质相 Ti 层发生紧缩破碎并均匀分布于超细晶尺寸的 Cu 基体中, 形成与基体紧密结合的层片状纳米增强相, 进而调控复合材料内应力场分布, 从而改善材料力学性能。

热压扩散复合法是一种典型的通过化学反应或扩散产生明显界面层, 从而实现牢固界面结合的复合方法。例如, Sun 等^[8] 采用热压烧结法制备叠层 Ti/Al 复合材料(如图 2c 所示), 在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下热处理 30 min, 同时多次在 450 $^{\circ}\text{C}$ 下进行放电等离子体烧结 (Spark Plasma Sintering, SPS), 界面处发生明显扩散反应形成金属间化合物, 界面层的存在对材料韧性的影响将在后文进行介绍。

2.1.2 沉积复合法

沉积技术主要包括磁控溅射^[23-25]、电磁脉冲^[26]、气相沉积^[27]等。沉积技术主要依靠材料在原子或者分子

尺度上的传输, 因此此法能精确控制组元材料的厚度及样品的总厚度, 在微纳米尺寸叠层复合材料中应用较为广泛^[28-30], 例如, 利用磁控溅射法, Zhang 等^[24, 25] 制备的 Cu/Nb、Cu/Au、Cu/Cr 及 Misra 等^[31, 32] 制备的 Cu/V 和 Al/Nb 多种纳米叠层复合材料, 为研究纳米尺度材料塑韧性奠定了技术基础; 此外, Ma 等^[33, 34] 利用电脉冲沉积技术成功研制了 Al/Ni 和 Ti/Si 纳米叠层复合材料; Sakai 等^[35] 通过气相沉积制备出层厚为 60 μm 的纳米金材料等。其中, 气相沉积装置(如图 2b 所示)主要由蒸发室、沉积室和高纯氦气循环系统 3 部分组成, 利用蒸发室内高温加热装置使金原子从高纯金试样表面逸出, 在压力作用下传输至沉积室并在玻璃基体表面沉积成层, 通过控制金原子在玻璃基体上沉积的位置和数目, 可控制纳米金厚度及表面形貌, 该方法的普适性, 使其成为制备微纳叠层材料的有效手段。

综上所述, 不同的制备方法在材料的尺寸控制、晶体结构及残余应力等方面具有不同的效果, 因此, 在选择复合工艺时, 应综合考虑材料属性、工艺要求、应用领域等因素, 采用合适的单个制备工艺或不同工艺相结合的方式实现更好的加工性能。

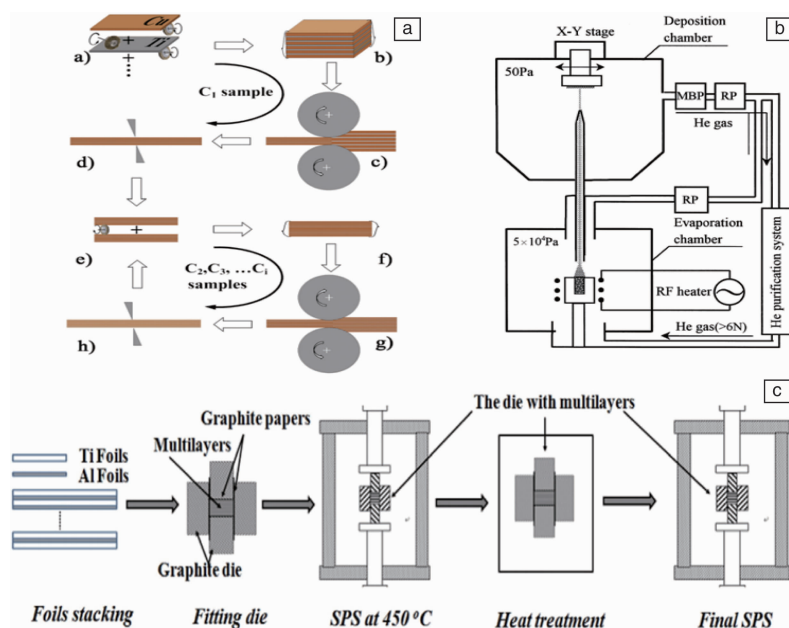


图 2 叠层金属复合材料制备工艺流程图: (a) 累积叠轧法^[18], (b) 气相沉积法^[35], (c) 热压烧结法^[8]

Fig. 2 Schematic illustrations of laminated composites processing: (a) accumulative roll bonding^[18], (b) gas deposition^[35], (c) hot-pressing and SPS processing^[8]

2.2 应用现状

叠层金属复合材料具备较高的强度、耐腐蚀性和良好的导热、导电、导磁等综合性能, 且制备工艺简单, 在航天、电子、机械、化工、汽车等各领域得到了广泛

的应用。此外, 随着金属组元层厚降低至微纳米尺寸时, 其尺寸效应产生的力学和物理性能优势, 使其在苛刻极端条件下的使用更为广泛。例如, 层厚尺寸为毫米级及以上时, 采用多坯回转锻造法^[36]制备的双层 Cu/Al 及三

层 Ti/Pb/Cu 叠层金属复合管道,具备优良的导热性和使用性能,广泛应用于锅炉、换热器和核电站的管道和柱体结构部位。Mo/Ag^[37] 系列叠层金属复合材料具有热膨胀系数低、耐热冲击、良好的导电性和焊接性等特点,且能抵挡原子氧侵蚀,没有铁磁性,非常适合于近地轨道(Low Earth Orbit, LEO)空间飞行器外壳的应用环境;Ti/Al₂O₃^[38] 金属-陶瓷型叠层复合材料由于其低廉的价格、精简的制备工艺、优异的力学及抗蠕变性能,常被用作硬质切割头,抗腐蚀涂层材料使用。而当组元层厚降低至微纳尺寸时,应用更为广泛。例如,Mo/Cu^[39] 叠层金属复合材料很好地结合了 Mo 的低膨胀系数和 Cu 的导电性、可焊性等特点,作为优异的电子封装材料解决了电子器件的散热问题;Cu/Nb^[40] 纳米叠层材料由于其超高的强度及导电性通常以纳米线的形式应用于高磁场环境,同时高温电容器及特殊热交换机中也有所应用。Ti/Ta/Hf^[41] 纳米叠层材料具备较高的热稳定性及可调节的功函数,常作为栅极中间层材料用于互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)电子元器件中。因此,叠层金属层厚向着微纳尺度发展,为进一步拓宽我国高精尖领域的材料应用提供了条件。

3 断裂性能及其影响因素

在外界应力作用下,材料发生断错或开裂的现象,即为材料的断裂,其实质是外加应力促使本征缺陷处产生尖端应力集中,使得内部发生裂纹的萌生及失稳扩展并最终失效。因此,降低材料内部应力集中程度以削弱裂纹萌生的能力、提高材料抵抗裂纹扩展的能力成为延缓材料失效的有效手段。通常,用断裂韧性来表征材料抵抗裂纹扩展的能力,断裂韧性越强,则裂纹扩展所需能量越大,材料越难以断裂。目前,材料增韧机制分为内禀增韧机制(Intrinsic toughening)和外禀增韧机制(Extrinsic toughening)^[42]。内禀增韧机制的核心是阻碍裂纹的形成,对应的力学参数为断裂韧性(K_{IC}),指通过提升裂纹尖端的塑性变形能力从而减弱尖端应力集中程度,达到阻碍裂纹萌生的作用。外禀增韧机制侧重于阻碍裂纹的扩展过程,通过裂纹的桥梁^[43]、裂纹偏转^[44]、晶粒桥接^[45]等机制作用于已生成的裂纹,降低裂纹的局部应力应变场,以达到阻止裂纹扩展或使裂纹稳定扩展的目的,对应的力学参数为裂纹扩展阻力与稳态裂纹扩展量关系曲线(R 曲线)。材料的增韧机制示意图如图3所示。

材料增韧机制的实质是阻止裂纹的形成及降低裂纹扩展的驱动力,对于微纳叠层金属复合材料而言,层间

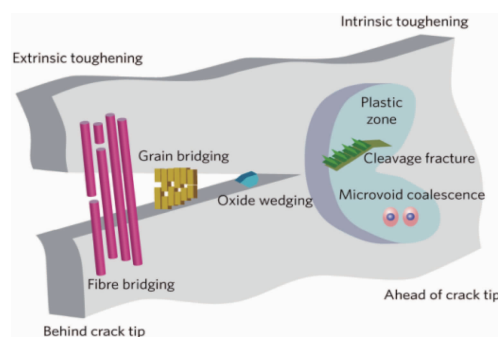


图3 材料的增韧机制示意图^[42]

Fig. 3 Schematic showing various toughening mechanisms^[42]

界面的存在、层内塑性变形能力的大小、裂纹所受外加应力方向等均对裂纹的扩展及内部应力应变场的分布具有重要影响,决定了材料的韧化能力。例如,各层材料之间的相互滑移和拔出,裂纹尖端在层间界面处的偏转、钝化,界面对塑性流动区域的影响,界面对位错堆积及裂纹尖端局部应力场强度的影响等^[46, 47],均会影响裂纹扩展过程,进而影响材料的韧性。因此,本节将主要探讨微纳叠层金属复合材料的层间界面类型、组元层厚、试样取向与加载方向的关系对材料断裂性能的影响。

3.1 层间界面类型

多界面结构和扩展裂纹的相互作用能有效实现层中局部应力的减小和再分布,同时增加了裂纹穿层过程中的再形核次数^[48],大大提升了材料的断裂韧性。微纳叠层金属复合材料的界面可以分为纯物理结合的界面和有化学反应发生的界面。纯物理结合的界面通常存在于金属-金属型复合材料中,材料组元间利用扩散固溶方式产生稳定的界面结合,金属的固溶度越高,互扩散系数越大,界面结合越牢固,界面性能越好^[49]。退火过程中,当金属原子之间扩散系数差异较大时,界面层中产生柯肯达尔孔洞,界面粗糙度增加且材料致密度降低^[50],因此,互扩散系数高且扩散系数差异小的组元间更易形成高性能界面,对裂纹的阻碍作用更强。同时,制备过程中界面处组元间因力学性能失配而引入的残余应力,在一定程度上也能阻碍界面处裂纹的扩展。

对于多数金属-陶瓷型叠层复合材料,界面处易通过原子间扩散反应产生相应的金属间化合物,通常,形成何种化合物取决于不同化合物吉布斯自由能的大小,例如,Al/Ti 界面处形成吉布斯自由能较小的金属间化合物TiAl₃^[51]。此外,由于金属间化合物的产生会在界面处引入大量微裂纹,Sun等^[8]认为,界面处微裂纹的分散分布能有效降低材料的应力集中程度,同时,大量微裂纹在扩展过程中的偏转能实现更多的能量耗散,进而有

效减弱裂纹扩展驱动力。然而,金属间化合物界面质量往往无法得到保证,研究发现,通过引入其他元素调节原子扩散速率,是改善界面质量的有效途径。例如, Liu 等^[52]在 Ti/Al₂O₃ 叠层复合材料中加入 Nb 元素,当 Nb 元素体积分数为 1.0% 且层数为 40 时,材料断裂韧性值达到最大值。Nb 元素加入产生的 AlNb₂, 阻碍了 Al, O 之间的扩散反应及 Ti/Al 之间化合物的形成,有害界面反应层厚度减小,界面结合强度增加,同时, AlNb₂ 的特殊盘片状结构促进了裂纹的偏转,进而提高了材料的断裂韧性。

此外,界面数目作为阻碍裂纹扩展的关键因素,体现了界面增韧的叠加效果。即随着界面数目增加,界面对裂纹的综合阻碍作用增强。例如, Cepeda 等^[53]指出相同体积下随着界面层数增多,界面处裂纹尖端再形核次数增加,有利于提升材料的断裂韧性; Wu 等^[38]研究发现,通过流延成型和真空热烧结技术制得的初始界面层数分别为 15, 25, 35 的微米级叠层 Ti/Al₂O₃ 金属-陶瓷复合材料,其断裂韧性随层数的增加而增加,且当层数为 35 时,其断裂韧性值为纯 Al₂O₃ 的 2.03 倍。Ti/Al₂O₃ 叠层复合材料弯曲断裂过程中裂纹扩展如图 4 所示,表明断裂韧性的提高来自于裂纹在界面处的分叉、偏转、钝化等机制,界面层数增加,界面对裂纹扩展的阻碍作用越强。

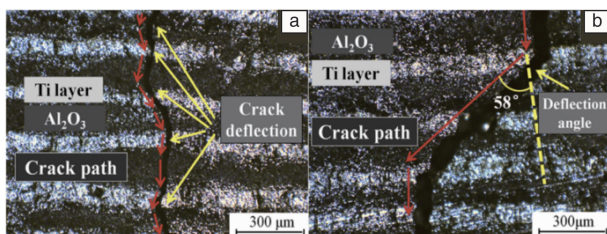


图 4 弯曲测试后 Ti/Al₂O₃ 叠层复合材料界面裂纹扩展照片^[38]:

(a) 裂纹偏转; (b) 裂纹偏转角度

Fig. 4 Crack deflection (a) and crack deflection angle (b) of laminated Ti/Al₂O₃ composites after bending test^[38]

3.2 组元层厚

微纳米级层厚对裂纹尖端应力应变场强度及层内塑性区尺寸大小具有决定性作用。通常,在叠层材料中,裂纹萌生于硬相层及其界面处并能快速扩展,而软相层中大量的位错运动及塑性变形,能有效降低尖端应力集中程度,使得裂纹尖端产生钝化^[54]。因此,裂纹能否继续扩展取决于尖端应力应变场强度与裂纹尖端钝化能力的大小。此外,由于裂纹尖端应力应变场强度正相关于裂纹长度,故通过调控组元层厚,一方面在微纳尺度下能有效控制裂纹长度进而调控尖端应力场强度,另一方

面,组元单层厚度决定了层中位错容纳能力的大小,当软相层厚度越大时,尖端塑性变形区越大,对裂纹尖端钝化作用愈明显,阻碍裂纹扩展能力越强。

在微米及亚微米尺度下,当体系组元均具备塑性变形能力时,层间裂纹尖端会通过释放位错从而降低应力集中程度,然而,当组元层厚减小时,尖端释放的位错可运动区域受限,大量堆积于界面处,堆积位错产生的背应力阻碍了尖端位错的进一步释放,降低了尖端钝化能力,进而降低了材料的断裂韧性。当层厚减小至某一厚度时,尖端应力集中释放位错的能力与背应力阻碍位错释放能力达到平衡,即层内位错密度达到平衡,此时,继续增加外加应力时,尖端应力应变的急剧增加甚至会导致材料发生脆性断裂^[55]。Han 等^[56]对 Al/Al2024 叠层复合材料进行弯曲试验,加载方向垂直于界面方向,研究表明层内位错密度达到平衡时 Al 层厚度为 1 μm,厚度继续减小时,复合材料趋于脆性断裂。除此之外,对于加载方向平行于界面的弯曲试验或拉伸试验,层厚减小至一定时,韧脆转变过程依然成立。Liu 等^[57]在加载方向平行于界面方向条件下进行弯曲试验(如图 5 所示),对 Ti/(TiBw/Ti) 叠层体系的研究表明,随着 Ti 层厚度逐渐减小至 200 μm 时,塑性屈服阶段逐渐减小至最后消失,实现了弯曲断裂过程中的韧脆转变过程。同时,在拉伸断裂过程中,层厚减小导致的韧脆转变现象也发生在微纳叠层 Cu/Al 复合材料中^[58]。

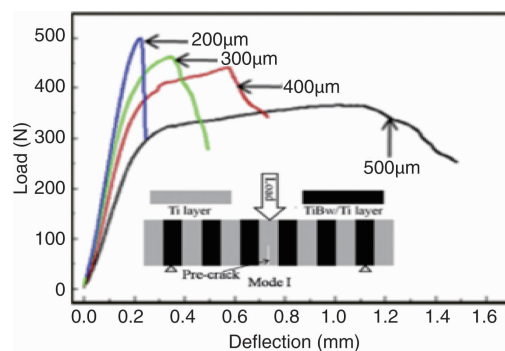


图 5 Ti/(TiBw/Ti) 叠层复合材料在不同 Ti 层厚时的载荷-位移曲线^[57]

Fig. 5 The load-deflection curves of Ti/(TiBw/Ti) laminates with different Ti layer thickness^[57]

纳米尺度下,层内位错密度较低,界面处难以实现位错堆积,故背应力因素减弱。此时层中裂纹尺寸近似于层厚,因此,层厚的减小即裂纹尺寸的降低减弱了裂纹扩展驱动力,有利于材料断裂韧性的提高。同时,层厚的减小降低了软相区尖端钝化能力,不利于材料断裂韧性的提高。Zhang 等^[11]证实随着层厚的变化,存在某一临界厚度值 λ 使得材料断裂韧性达到最大值(如图 6 所

示), 叠层材料 Cu/Zr、Cu/Nb 在平均层厚为 45 nm 时材料塑韧性达到最大值, 超过该值时, Cu 具备足够的塑性变形能力, 尖端应力应变场强度成为限制塑韧性的主要因素, 即随着含裂纹层厚度增加, 导致尖端应力应变场强度的增大, 致使材料整体塑韧性降低。同理, 当材料厚度低于该临界值时, Cu 中塑性变形产生的尖端钝化能力成为限制塑韧性的主要因素, 此时, 层厚减小导致尖端钝化能力减弱, 微小的尖端应力集中便可导致材料失效, 最终材料塑韧性降低。

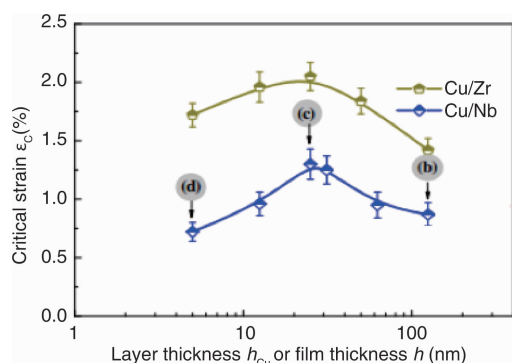


图6 Cu/Zr 和 Cu/Nb 微纳叠层复合材料延伸率随 Cu 层或平均片层厚度变化曲线^[11]

Fig. 6 Dependence of ϵ_c on h_{Cu} or film thickness h (nm) in Cu/Zr and Cu/Nb micro-/nano-laminated composites^[11]

因此, 随着微纳叠层金属复合材料的层厚从微米级减小至纳米级, 材料具备不同的变形增韧机制。特别地, 通常随着层厚降低, 材料强度升高而塑韧性降低, 然而, 在纳米尺寸下, 出现塑韧性随着层厚降低而升高的阶段, 因此, 纳米叠层材料的发展为探索高强高韧的结构材料奠定了理论基础。

3.3 试样取向与加载方向

微纳叠层金属复合材料界面在不同取向载荷作用下呈现不同的界面增韧效应。若外加载荷垂直于界面方向时(I型断裂模式), 界面能充分发挥其承载作用, 提高材料强度, 且裂纹在界面处的偏转使其远离最大应力面, 进一步降低尖端应力集中, 同时消耗体系能量, 延长断裂时间。特别地, 当裂纹经过界面层时发生钝化, 裂纹重新形核需要更大的能量, 极大地阻碍了裂纹扩展。若外加载荷平行于界面方向时(II型断裂模式), 裂纹扩展过程中阻碍作用减小, 通常裂纹在单层内快速扩展, 裂纹高度褶皱导致界面分离, 致使材料失效^[9]。如图7所示, Liu等^[57]分别在垂直于(I型断裂模式)和平行于(II型断裂模式)界面方向对 Ti/(TiBw/Ti) 叠层复合材料进行弯曲试验, 载荷位移曲线表明, 在 I 型断裂模式下, 界面表现出裂纹阻碍作用, 曲线产生明显“pop-in”台

阶且材料具有较大的抗弯强度。在 II 型断裂模式下, 材料达到最大应力值时直接发生破坏, 表现出一定的脆性断裂特征。此外, Moon等^[59]在原位光学显微镜下观察 Al/Zn 叠层复合材料 I 型断裂模式下裂纹产生及扩展的动态全过程(如图8所示), 实验过程中, 在循环应力加载下能有效控制裂纹扩展量且利用标记法确定裂纹尖端位置(同一字母表示同一时间试样两侧裂纹尖端位置), 界面处在循环加载下裂纹扩展困难(A面d、f、e点及B面的a、b、c点在界面处堆积), 揭示了 I 型断裂模式下界面面对裂纹尖端的阻碍钝化作用。

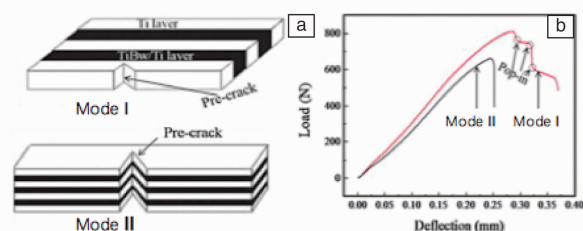


图7 不同的断裂模式示意图(a), 不同断裂模式下的载荷-位移曲线(b)^[57]

Fig. 7 Schematic drawing of different fracture modes(a), the load-displacement curves under mode I and II(b)^[57]

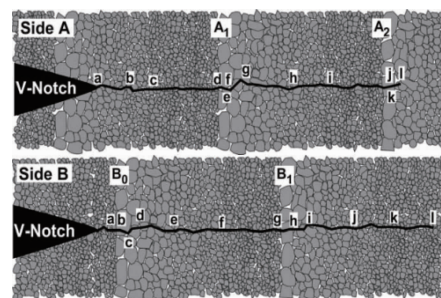


图8 Al/Zn 复合材料 A、B 两侧裂纹尖端位置与组织结构照片^[59]

Fig. 8 Microstructures and crack tip mark images for side A and B of Al/Zn composites^[59]

4 叠层构型化

微纳尺度下, 亚晶粒、孪晶、位错胞等小尺寸结构以及微纳多相复合界面的存在能显著影响材料的力学响应机制, 多尺度多结构复合构型为材料强韧化提供了新的思路。因此, 叠层结构中组织结构优化成为材料增韧的重要途径。

4.1 晶粒尺寸梯度结构

随着材料层厚降低至微纳尺度, 以电脉冲沉积^[60](Pulsed Electro-Deposition)、表面机械研磨处理^[61, 62](Surface Mechanical Attrition Treatment, SMAT)等为代表的制备方法使得制备高致密化纳米晶金属成为可能, 实

现了晶粒尺寸呈现粗晶 (Coarse Grain, CG)、超细晶 (Ultrafine Grain, UFG)、纳米晶 (Nanoscale Grain, NG) 的梯度分布。通常, 晶粒尺寸减小在提升材料强度的同时伴随着材料韧性的降低^[63]。然而, 利用不同尺度晶粒层间界面的相互协同作用, 晶粒尺寸的层级梯度分布能有效改善纳米材料中强韧化矛盾^[64-66]。Chen 等^[7]利用表面机械研磨处理结合热轧制方法制备了表面自上而下晶粒尺寸逐渐增加的纳米叠层不锈钢结构材料, 研究发现, 粗晶层具备一定的塑性变形能力, 超细晶层在制备过程中易形成大角度晶界从而导致高的应变硬化速率, 同时, 纳米晶界面处产生的压缩残余应力能有效阻止裂纹扩展及改变裂纹扩展方向, 梯度晶粒层间相互协同作用实现了材料的强韧化。Li 等^[67]在 Zr 的梯度结构中发现, 相较于单一晶粒尺寸, 梯度分布的晶粒尺寸, 其晶粒空间取向差异及晶粒层间界面的存在, 能有效阻碍裂纹扩展路径, 且断面形成大而深的韧窝, 表明了晶粒尺寸梯度结构明显的增韧作用。

4.2 仿生“砖砌”叠层结构

天然材料经过漫长的进化, 综合性能相比于人造材料具有巨大优势, 集刚度、强度、轻量化、智能化、环境化于一体。在过去几十年里, 科学家们倾注了大量精力在多尺度下研究其微观结构和均衡优异的性能, 以求应用于指导人造材料的开发, 这类方法被称为仿生学, 目前, 自然界生物结构材料(如贝壳珍珠层、骨骼、牙齿等)中精细的复合构型为金属结构材料综合性能的提高提供了极好的范例^[68-70]。以典型的贝壳珍珠层结构为例,

其微观结构是由数百纳米的碳酸钙片层(“砖”)交错分布在有机介质基体(“泥”)中, 形成“砖砌”复合构型。虽然贝壳珍珠层中脆性碳酸钙片层的体积分数可达 95% 以上^[71], 但却在不牺牲强度的同时具有远超过其相应单质材料的塑性/韧性。实验研究和理论模拟、计算研究均发现, 贝壳珍珠层优异的强度和塑性/韧性匹配来自于纳米尺度组元的尺寸效应和几何约束效应以及“砖砌”复合构型所特有的阻滞裂纹萌生与扩展、提高裂纹传播时的能量耗散等一系列的本征与外在韧化机制。基于这一机理, 本课题组采用自主创新的仿生复合制备工艺, 制备了以叠层取向单一的石墨烯/Al 砖砌构型复合材料块材^[72], 其微观结构不仅呈现仿贝壳珍珠层的砖砌构型, 而且在叠层尺寸上达到了贝壳珍珠层的亚微米和纳米尺度, 每层 Al 基体的层厚仅约为 200 nm, 石墨烯/Al 界面则是由 5 nm 厚的多层石墨烯及其两侧的 Al_2O_3 构成(图 9b 所示)。研究发现, 石墨烯/Al 仿贝壳砖砌构型复合材料在提高强度的同时保持了良好的延伸率(图 9c 所示), 实现了优异的塑性/韧性匹配。通过原位 TEM 分析对复合材料在形变过程中的显微结构和裂纹扩展路径进行研究(图 9d、9e 所示), 结果表明, 在复合材料中, 纳米叠层结构促进裂纹偏转, 进而使得裂纹沿曲折的路径扩展直至样品断裂。相比之下, 在不添加石墨烯的纯 Al 样品中, 由于缺少纳米叠层结构, 裂纹萌生后可以沿平直的路径迅速扩展, 进而使得样品的总延伸率降低。上述研究验证了仿生叠层砖砌构型中存在的裂纹偏转、桥接等机制, 表明其在阻碍裂纹扩展、提高材料韧性方面起到了关键作用。

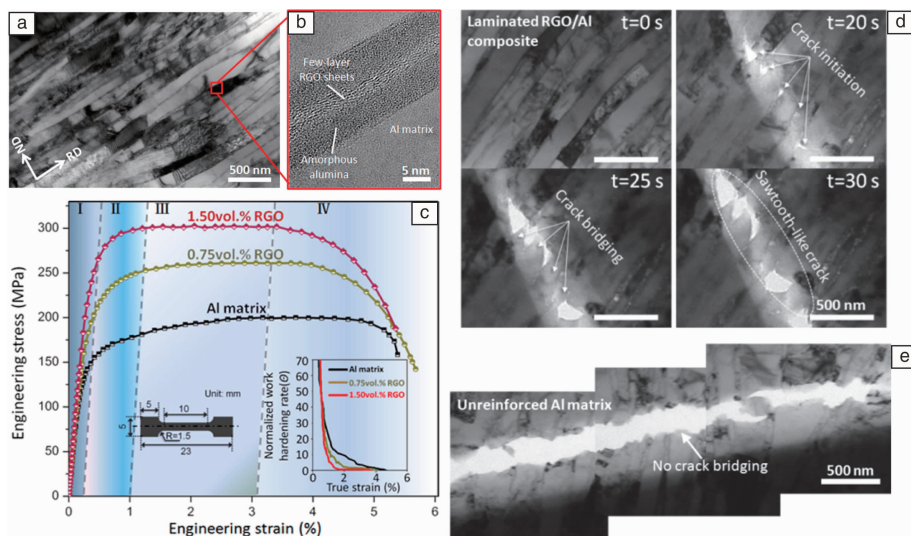


图 9 石墨烯含量为体积分数 1.5% 的石墨烯/Al 叠层复合材料微观结构表征(a)和(b), 不同石墨烯含量的石墨烯/Al 复合材料及纯 Al 样品的拉伸试验的工程应力-应变曲线(c), 1.5% (体积分数)的石墨烯/Al 复合材料(d)和纯 Al 样品(e)原位拉伸过程^[72]

Fig. 9 Microstructural characterization of RGO/Al nanolaminated composites with RGO volume concentration of 1.5% (a) and (b), engineering stress-strain curves for RGO/Al composites and the unreinforced Al matrix (c), screenshots of *in situ* TEM tensile test of RGO/Al nanolaminated composites (d) and unreinforced Al matrix (e), the volume concentration of RGO in the composite was 1.50 %^[72]

此外,叠层构型化增韧思想不局限于晶态金属材料,对于非晶态合金,例如金属玻璃,通过引入晶态层形成的晶态/非晶态叠层结构,能有效弥补非晶层塑性变形的不足。目前,多相复合金属玻璃被认为是一种有效的增韧手段^[55-57]。Wang等^[58]通过有限元模拟分析微米级叠层Cu/CuZr复合材料弯曲断裂过程,研究发现,随着交叠晶态Cu层数增加,复合材料的韧性同步增加,除了界面对裂纹的阻碍作用及界面处微裂纹扩展的能量耗散外,低能量界面的出现降低了非晶层内剪切转变的发生,且紧密结合的界面使非晶相和晶相间保持协同变形能力,从而避免了非晶相的快速失效。

5 结 语

微纳尺度叠层构型在提高复合材料强韧化方面具有独特优势,近年来,先进的制备及表征技术不断发展,聚焦离子束微纳材料制备技术^[73]、扫描电子显微镜和透射电子显微镜下的原位测量技术^[74]、三维原子探针技术^[75]等,为精确研究多界面结构特性及其协同耦合效应提供了技术支持;同时,有限元模拟和分子动力学模拟的预见性,为微纳叠层复合材料的综合力学性能提供可靠的理论依据。

然而,目前对于微纳叠层构型的强韧化机制的研究依然存在一些关键的科学技术问题,包括:具备优良界面性能的微纳多尺度叠层材料的制备技术,界面而非位错占主导的变形机制的探索以及微纳尺寸测试及表征技术的局限性等。例如,在微纳叠层材料的断裂韧性研究方面,纳米压痕测试技术^[76]多适用于脆性材料,且无法避免基底对韧性测试的影响;原位三点弯曲及原位悬臂梁弯曲测试技术^[77,78],对于试样的尺寸形状、试样内界面层的分布、载荷-位移曲线线弹性及弹塑性阶段分析计算方法,均还未形成统一的方法论。因此,结合现有的实验及模拟的手段和技术,在微纳尺度下准确定性地揭示微纳叠层材料的强韧化等力学响应机制,探索具备一定普适性的微纳力学分析测试方法论,成为微纳叠层材料研究的关键点。

参考文献 References

- [1] Guo Qiang (郭强), Li Zhiqiang (李志强), Zhao Lei (赵蕾), et al. *Materials China* (中国材料进展)[J], 2016, 35(9): 641-650.
- [2] Dong Z, Zhang L, Chen W. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2012, 552(34): 24-30.
- [3] Wong J C, Paramsothy M, Gupta M. *Composites Science and Technology* [J], 2009, 69(3): 438-444.
- [4] Gupta M, Lai M O, Lim C Y H. *Journal of Materials Processing Technology* [J], 2006, 176(1): 191-199.

- [5] Zhang Di (张荻), Zhang Guoding (张国定), Li Zhiqiang (李志强), et al. *Materials China* (中国材料进展)[J], 2010, 29(4): 1-7.
- [6] Bloyer D, Ritchie R, Rao K V. *Metallurgical and Materials Transactions A* [J], 1999, 30(3): 633-642.
- [7] Chen A Y, Li D F, Zhang J B, et al. *Scripta Materialia* [J], 2008, 59(6): 579-582.
- [8] Sun Y, Chen J, Ma F, et al. *Materials Characterization* [J], 2015, 102(1): 165-172.
- [9] Wu H, Fan G, Jin B C, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2016, 670(1): 233-239.
- [10] Hall E O. *Proceedings of the Physical Society. Section B* [J], 1951, 64(9): 747.
- [11] Zhang J Y, Zhang X, Wang R H, et al. *Acta Materialia* [J], 2011, 59(19): 7368-7379.
- [12] Wu Wei (吴为), Xu Bingtong (徐柄桐), Zhang Rongxia (张荣霞), et al. *Materials Review* (材料导报)[J], 2016, 30(19): 1-6.
- [13] Zhu Y, Valiev R Z, Langdon T G, et al. *MRS Bulletin* [J], 2011, 35(12): 977-981.
- [14] Takayama A, Yang X, Miura H, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2008, 478(1): 221-228.
- [15] Sheng L Y, Yang F, Xi T F, et al. *Composites Part B: Engineering* [J], 2011, 42(6): 1468-1473.
- [16] Zhang R, Acoff V L. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2007, 463(1): 67-73.
- [17] Assari A H, Eghbali B. *Metals and Materials International* [J], 2016, 22(5): 915-923.
- [18] Hosseini M, Pardis N, Danesh Manesh H, et al. *Materials & Design* [J], 2017, 113(1): 128-136.
- [19] Tayyebi M, Eghbali B. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2013, 559(1): 759-764.
- [20] Chaudhari G P, Acoff V. *Composites Science and Technology* [J], 2009, 69(10): 1667-1675.
- [21] Jiang J, Ding Y, Zuo F, et al. *Scripta Materialia* [J], 2009, 60(10): 905-908.
- [22] Saito Y, Tsuji N, Utsunomiya H, et al. *Scripta materialia* [J], 1998, 39(9): 1221-1227.
- [23] Zhu X, Li Y, Zhang G, et al. *Applied Physics Letters* [J], 2008, 92(16): 161905.
- [24] Li Y P, Tan J, Zhang G P. *Scripta Materialia* [J], 2008, 59(11): 1226-1229.
- [25] Zhang G, Zhu X, Tan J, et al. *Applied physics letters* [J], 2006, 89(4): 041920.
- [26] Lu L, Schwaiger R, Shan Z W, et al. *Acta Materialia* [J], 2005, 53(7): 2169-2179.
- [27] Schuh C A, Nieh T G, Yamasaki T. *Scripta Materialia* [J], 2002, 46(10): 735-740.
- [28] Banerjee R. *Materials Letters* [J], 2007, 61(2): 609-612.
- [29] Misra A, Zhang X, Hammon D, et al. *Acta Materialia* [J], 2005, 53(1): 221-226.

- [30] Tixier S, Böni P, Van Swygenhoven H. *Thin Solid Films*[J], 1999, 342(1): 188–193.
- [31] Wang Y C, Misra A, Hoagland R G. *Scripta Materialia*[J], 2006, 54(9): 1593–1598.
- [32] Fu E G, Li N, Misra A, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2008, 493(1): 283–287.
- [33] Ma E. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2005, 398(1): 60–65.
- [34] Ma E, Thompson C V, Cleverger L A. *Journal of Applied Physics*[J], 1991, 69(4): 2211–2218.
- [35] Sakai S, Tanimoto H, Mizubayashi H. *Acta Materialia*[J], 1998, 47(1): 211–217.
- [36] Wang H F, Han J T, Hao Q L. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*[J], 2015, 76(1): 713–719.
- [37] Jia Xiaogang (贾晓刚), *Dissertation for Master* (硕士论文) [D]. Tianjin: Tianjin University, 2014: 83.
- [38] Wu C, Wang Z, Li Q, et al. *Journal of Asian Ceramic Societies*[J], 2014, 2(4): 322–325.
- [39] Zhang J, Shen Q, Luo G, et al. *Materials & Design*[J], 2012, 39(1): 81–86.
- [40] Jha S C, Delagi R G, Forster J A, et al. *Metallurgical Transactions A* [J], 1993, 24(1): 15–20.
- [41] Bai W P, Bae S H, Wen H C, et al. *IEEE Electron Device Letters*[J], 2005, 26(4): 231–233.
- [42] Ritchie R O. *Nature materials*[J], 2011, 10(11): 817.
- [43] Ramanathan. T, Abdala, A. A, Stankovich, S, et al. *Nature Nanotechnology*[J], 2008, 3(1): 327.
- [44] Evans A G. *Journal of the American Ceramic society*[J], 1990, 73(2): 187–206.
- [45] Gilbert C, Cao J, Jonghe L, et al. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1997, 80(9): 2253–2261.
- [46] Lugovy M, Slyunyayev V, Orlovskaya N, et al. *Acta Materialia*[J], 2005, 53(2): 289–296.
- [47] Lesuer D R, Syn C K, Sherby O D, et al. *International Materials Reviews*[J], 1996, 41(5): 169–197.
- [48] Bloyer D R, Ritchie R O, Venkateswara Rao K T. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1998, 29(10): 2483–2496.
- [49] Rodriguez J, Goodman D W. *Science* [J], 1992, 257(5072): 897–903.
- [50] Cui X, Fan G, Geng L, et al. *Scripta Materialia*[J], 2012, 66(5): 276–279.
- [51] Du Y, Fan G, Yu T, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2016, 673(1): 572–580.
- [52] Liu M, Wang Z, Wu J, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2015, 636(1): 263–268.
- [53] Cepeda–Jiménez C M, Pozuelo M, García–Infanta J M, et al. *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 2008, 40(1): 69.
- [54] Wu K, Zhang J Y, Zhang P, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2014, 613(1): 130–135.
- [55] Hsia K J, Suo Z, Yang W. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*[J], 1994, 42(6): 877–896.
- [56] Han L H, Li L, Sun J. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2005, 403(1): 165–173.
- [57] Liu B X, Huang L J, Rong X D, et al. *Composites Science and Technology*[J], 2016, 126(1): 94–105.
- [58] Guo Y, Qiao G, Jian W, et al. *Materials Science and Engineering: A* [J], 2010, 527(1): 5234–5240.
- [59] Moon R J, Hoffman M, Bowman K, et al. *Composites Part B: Engineering*[J], 2006, 37(6): 449–458.
- [60] Lu L, Shen Y, Chen X, et al. *Science*[J], 2004, 304(5669): 422.
- [61] Lu K, Lu J. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2004, 375(1): 38–45.
- [62] Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. *Acta Materialia*[J], 2002, 50(18): 4603–4616.
- [63] Fang T H, Li W L, Tao N R, et al. *Science* [J], 2011, 331(6024): 1587.
- [64] Guo D, Li M, Shi Y, et al. *Materials Letters*[J], 2012, 66(1): 305–307.
- [65] Wang Y, Chen M, Zhou F, et al. *Nature*[J], 2002, 419(6910): 912.
- [66] Yang D K, Hodgson P D, Wen C E. *Scripta Materialia*[J], 2010, 63(9): 941–944.
- [67] Li M, Guo D, Ma T, et al. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2014, 606(1): 330–333.
- [68] Koyama M, Zhang Z, Wang M, et al. *Science*[J], 2017, 355(6329): 1055–1057.
- [69] Nalla R K, Kinney J H, Ritchie R O. *Nature Materials*[J], 2003, 2: 164–168.
- [70] Shahrabaf S, van Noort R, Mirzakhouchaki B, et al. *Dental Materials* [J], 2014, 30(2): 234–241.
- [71] Song J, Fan C, Ma H, et al. *Acta Mechanica Sinica*[J], 2015, 31(3): 364–372.
- [72] Li Z, Guo Q, Li Z, et al. *Nano Letters*[J], 2015, 15(12): 8077–8083.
- [73] He J, Hsieh C, Wu Y, et al. *Journal of Structural Biology*[J], 2017, 199(2): 114–119.
- [74] Yu Q, Legros M, Minor A M. *MRS Bulletin*[J], 2015, 40(1): 62–70.
- [75] Ceguerra A V, Breen A J, Stephenson L T, et al. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2013, 17(5): 224–235.
- [76] Ju H, Yu L, He S, et al. *Surface and Coatings Technology*[J], 2017, 321(1): 57–63.
- [77] Duarte I, Vesjenjak M, Krstulović – Opara L, et al. *Materials & Design*[J], 2015, 66(1): 532–544.
- [78] Iqbal F, Ast J, Göken M, et al. *Acta Materialia*[J], 2012, 60(3): 1193–1200.

(本文为本刊约稿, 编辑 张雨明 惠 琼)