

纳米晶体材料热稳定性的研究进展

雷若姗¹, 陈广润¹, 徐时清¹, 汪明朴²

(1. 中国计量大学, 浙江 杭州 310018)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 纳米晶体材料独特的结构特征使其具有不同于传统多晶材料的优异性能, 如何提高纳米晶体材料的热稳定性, 避免其过度粗化, 是近年来材料领域研究的热点课题。本文综述了国内外对纳米晶体材料热稳定性的研究进展, 简要介绍了纳米晶体材料的微观结构特点, 着重分析了溶质原子、第二相颗粒和微观应力等因素对纳米晶体材料晶粒长大的影响规律, 介绍了纳米晶体材料的热力学和动力学稳定机制。

关键词: 纳米晶体材料; 热稳定性; 热力学; 动力学

中图分类号: TG383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)11-3571-08

纳米晶体材料具有不同于常规粗晶材料的独特结构, 在物理、化学以及力学性能等诸多方面均比粗晶材料表现更为优异^[1,2]。因此, 自 20 世纪 80 年代问世以来, 纳米晶体材料一直是各国科学家的研究焦点^[3,4]。然而, 由于纳米晶体材料中有大量的晶界, 在后续加工和使用过程中纳米晶会发生晶粒长大以减小晶界能。一旦纳米晶体材料的晶粒尺寸粗化至亚微米或更大尺寸, 则会失去其性能优势^[5]。因此, 如何提高纳米晶体材料的热稳定性, 得到了材料领域学者们的广泛关注和深入研究。

根据 Gibbs-Thomason 公式, 晶粒长大驱动力 $\Delta\mu$ 与晶粒尺寸 r 之间的关系可写为: $\Delta\mu=2\gamma\Omega/r$, 其中 γ 为晶界能, Ω 为原子体积^[6]。由此可见, 晶粒长大的驱动力与其晶粒尺寸呈反比。因此, 从理论上讲, 纳米晶体材料的晶粒长大驱动力远远超过常规粗晶材料, 这将导致其热稳定性较差。但目前大量研究表明, 绝大多数纳米晶体材料的晶粒长大温度并不低。例如, 机械合金化 Cu-Nb 纳米晶合金经 1000 °C(0.92 T_m)退火 10 h 后, 其 Cu 相平均晶粒尺寸仍可保持为约 50 nm^[7]。近年来, 许多学者对纳米晶体材料的热稳定性问题进行了研究。本工作结合国内外相关研究工作, 对纳米晶体材料的微观结构特征、影响热稳定性的因素以及相关理论进行了全面的分析与论述, 以期对认识纳米晶体材料的晶粒长大规律提供指导。

1 纳米晶体材料微观结构的研究

纳米晶体材料的热稳定性与其微观结构密切相

关。由于纳米晶中大量原子位于晶界处, 因此通常认为纳米晶体由内界面(晶界)和晶内结构(晶粒) 2 部分组成^[6]。Thomas 和 Siegel 等人通过高分辨透射电镜观察, 证明了纳米晶晶界具有一定的有序结构, 与普通大角度晶界相似^[8,9]。如纳米晶 Pd 的晶界厚度约 0.4 nm, 晶界结构为台阶小平面对, 存在有序区、晶界位错及部分无序区^[8,10]。在其他纳米晶体材料中也观察到了同样的现象。此外, Lu 等人在定量测试纳米晶 Ni-P 合金和单质 Se 纳米晶的界面热力学参数时发现, 随着晶粒尺寸减小, 纳米晶的界面过剩能随之减小^[11]。因此, 纳米晶的界面结构和能量与晶粒尺寸密切相关, 当晶粒尺寸小于 10 nm 时, 晶界结构有序度较高, 晶界处于低能态, 这有利于纳米晶体保持稳定^[11]。

纳米晶的晶内结构与传统粗晶体有较大区别, 晶胞通常具有一定的晶格畸变。并且, 随着晶粒尺寸的减小, 晶胞可能发生体积膨胀或晶格收缩^[12-15]。如, 当晶粒尺寸小于 10 nm 时, 单质纳米 Se 晶体晶格膨胀可达 0.4%^[12]。该现象在 Ni₃P、Fe₂B、Si、Ni 等纳米晶体材料中都有发现。相反, 在严重塑性形变法制备的纯 Cu 纳米晶体中观察到了晶格收缩现象^[16]。遗憾的是, 目前对于纳米晶晶格畸变产生的根本原理及其对材料性能的影响还有待进一步系统研究。

2 纳米晶体材料热稳定性的影响因素

在一定条件下, 纳米晶体材料将由非平衡态向亚稳态或平衡态转变, 发生晶粒长大、脱溶析出、相变

收稿日期: 2017-11-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51401197)

作者简介: 雷若姗, 女, 1982 年生, 博士, 副教授, 中国计量大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310018, 电话: 0571-86835781, E-mail: leiruo@163.com

和内应力释放等现象。大量的实验结果和理论计算表明, 纳米晶体材料的热稳定性主要与溶质原子、第二相粒子和微观应变等因素有关, 这些因素与晶界之间的相互作用, 通常能减小晶粒长大的驱动力或者抑制晶界的迁移速率, 从而阻碍晶粒发生长大粗化。

2.1 溶质原子

对于纳米晶合金材料, 溶质原子对其晶粒长大有着至关重要的影响^[17]。大量研究证实, 将不互溶元素之间进行合金化是制备具有良好结构稳定性和高温机械性能纳米晶体材料的有效途径。这主要是由于当溶质原子偏聚于晶界处时, 能降低晶界自由能 γ , 减小

晶粒长大的驱动力 $\Delta\mu$, 从而抑制晶粒长大; 另一方面, 位于晶界处的溶质原子对晶界移动具有一定的拖曳作用, 因此能降低晶界迁移率, 提高材料热稳定性^[18, 19]。

文献[20]采用分子动力学模拟研究了 Ta 溶质原子对 Cu 纳米晶热稳定性的影响, 对比了纯铜、Ta 原子均匀固溶于晶内和 Ta 原子偏聚于晶界 3 种情况下纳米晶的热稳定性。结果表明, 在 750 K 时纳米晶纯铜发生了显著长大(图 1a 和 1b); 对于 Ta 溶质原子在 Cu 基体内均匀分布的样品, 经 750 K 退火 24 ns 后晶体结构变化不大(图 1c), 但在 1000 K 退火后晶粒明显长大(图 1d); 而直到温度接近 Cu 熔点时, Ta 溶质原子

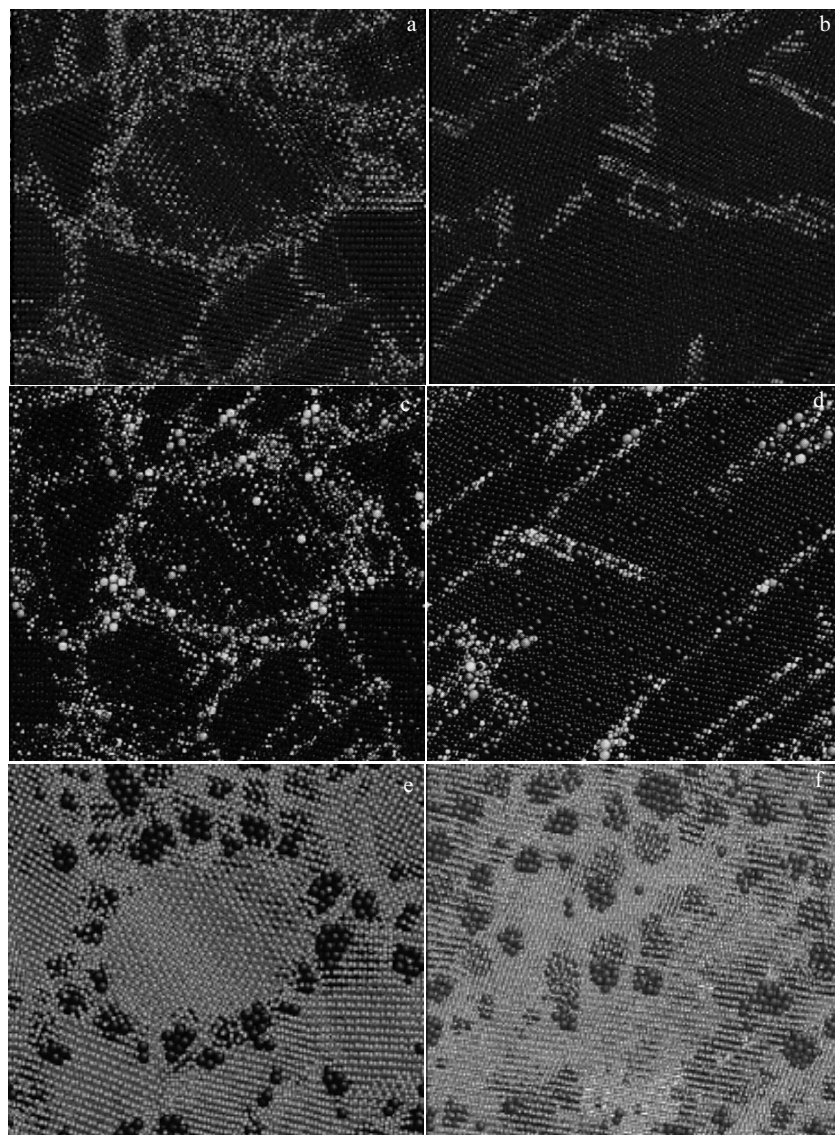


图 1 通过分子动力学模拟的不同条件下纯 Cu 和 Cu-6.5%Ta 合金纳米晶结构

Fig.1 Simulated structures of nanocrystalline Cu and Cu-6.5%Ta alloy by molecular dynamics simulations: (a) nanocrystalline Cu, initial structure; (b) nanocrystalline Cu, 10 ns; (c) Cu-6.5%Ta alloy with uniform distribution of Ta, 24 ns; (d) Cu-6.5%Ta alloy with uniform distribution of Ta, annealed at 1000 K for 30 ns; (e) Cu-6.5%Ta alloy with Ta segregation, annealed at 1000 K for 70 ns; (f) Cu-6.5%Ta alloy with Ta segregation, annealed at 1200 K for 45 ns^[20]

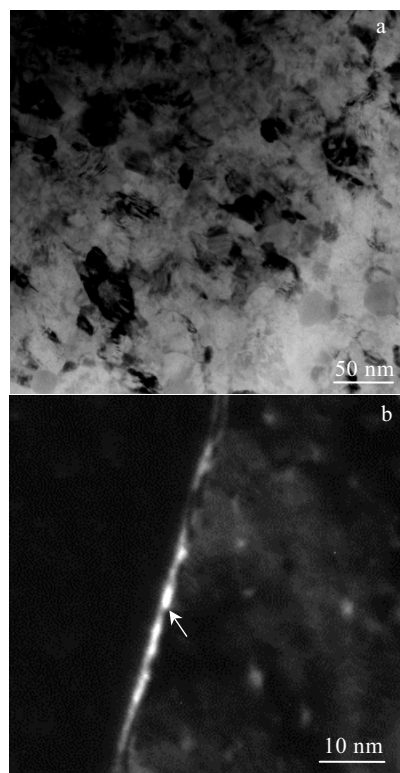


图 2 机械合金化 Cu-Nb 纳米晶合金粉末经 700 °C 退火 1 h 的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of mechanically alloyed Cu-Nb alloy annealed at 700 °C for 1 h: (a) bright-field image, Cu nanocrystalline grains; (b) dark-field image, Nb solute atoms^[21]

偏聚于 Cu 晶界的样品才发生明显的晶粒长大现象, 具有最高的热稳定性(图 1e 和 1f)。该研究证明, 当 Ta 原子在晶界处富集后, 通过减小晶界能和晶界拖曳效应能有效稳定晶界, 抑制晶粒长大。Lei 等研究发现 Cu-10%Nb (质量分数) 纳米晶过饱和固溶体经 700 °C 退火 1 h 后, 大量 Nb 溶质原子偏聚于 Cu 晶界处, 有效提高了 Cu 纳米晶的热稳定性(图 2)^[21]。在 Cu-W、Cu-Mo、Al-Zr、Al-W、Cu-Al-Y、Fe-Zr、Fe-Ti^[22-26] 等混合焯为正值的系统中, 均观察到了高温下溶质原子向晶界处偏聚, 从而形成了溶质原子层包围纳米晶粒的理想结构。由于当溶质原子偏聚使得晶界能减小至趋近为 0 时, 晶界处于热力学平衡状态。因此在溶质原子发生脱溶析出前, 晶粒将不会发生长大, 这使得上述理想纳米晶结构具有高度的热稳定性。

2.2 第二相粒子

当第二相粒子尺寸小于 20 nm 时, 可通过钉扎晶界和位错运动提高材料的高温稳定性; 但当第二相粒子尺

寸为亚微米或微米级时, 有可能诱发晶粒异常长大。Zhang 等人指出在采用沉积法制备的 Cu-10%W(原子分数) 纳米晶薄膜中, 由于 W 在 Cu 基体中的扩散速度很慢, 即使在 900 °C 退火后, W 颗粒尺寸仍保持为约 10 nm。因此, 能有效钉扎晶界, 使 Cu 晶粒尺寸保持在约 30 nm^[27]。

需要指出的是, 对于固溶体合金, 溶质原子和第二相粒子都可能会对合金的高温稳定性产生影响。通常, 在低温尚未发生溶质原子脱溶析出前, 溶质原子的晶界偏析和拖曳效应将阻碍晶粒长大^[28-30]; 随着温度的升高, 溶质原子脱溶析出后, 第二相纳米颗粒将起到稳定晶粒的作用。正是两者的共同作用, 使得一些纳米晶合金具有优异的热稳定性。如采用机械合金化法制备的 Fe-1%Zr 和 Fe-5%Zr(原子分数) 纳米晶固溶体, 在温度低于 600 °C 时可保持为稳定的单相固溶体结构, Fe 基体晶粒尺寸均约为 9 nm; 当温度高于 600 °C 以后, Fe₃Zr 纳米颗粒开始析出, Fe 晶粒逐渐长大; 经 900 °C 退火后, Fe-1%Zr 和 Fe-5%Zr(原子分数) 合金晶粒尺寸分别为 79 和 67 nm。由此可见, Fe-Zr 纳米晶合金的热稳定性不能完全归因于溶质原子在晶界的偏聚作用, 当温度高于 600 °C 时, Fe₃Zr 纳米颗粒的钉扎效应对抑制晶粒长大起决定作用^[18]。

2.3 其他影响因素

与常规多晶材料相似, 随着微观应变的增加, 纳米晶的晶粒长大开始温度通常会升高。这一特点在单质纳米晶体材料中更为显著^[31]。Tao 等人研究球磨法制备的纳米晶 Cu 的热稳定性时发现, 经 500 °C 退火后样品硬度并未减小, 继续升高温度, 伴随着微观内应力的释放, 样品硬度显著下降, 晶粒发生粗化^[32]。卢柯等人在电解沉积纳米晶 Cu 中也发现了类似的现象^[33]。这是由于当晶内微观应变大时, 升温提供的能量首先消耗于内应力的释放, 促进晶粒发生回复过程以降低应变能。此外, 高密度的位错也具有一定的阻碍晶界运动的能力。因此, 在微观应变完全释放以前, 纳米晶晶粒在较宽温度范围内不会发生显著粗化。

另一方面, 单质纳米晶体材料的晶粒长大温度通常随着物质熔点的增加而升高。如单质 Cu 纳米晶、Fe 纳米晶和 Pd 纳米晶的晶粒长大温度分别约为 373 K($\approx 0.28T_m$)、473 K($\approx 0.26T_m$)和 523 K($\approx 0.29T_m$)^[16]。此外, 微量杂质和孔洞也有利于提高金属纳米晶体材料的晶粒长大温度, 它们对晶粒长大的抑制作用与溶质原子相似^[34]。

3 纳米晶体材料热稳定性的理论研究

除了实验研究外, 部分学者建立了理论模型来解

释纳米晶的热稳定机理,分为热力学稳定机制和动力学稳定机制。热力学稳定机制是指溶质原子在晶界处富集后将减小晶界能,使晶粒长大的驱动力变小甚至消失。动力学稳定机制主要指由于溶质原子拖曳、第二相颗粒钉扎、孔洞钉扎等对晶界迁移的阻碍作用,引起晶界的迁移率减小,阻碍晶粒粗化。

3.1 热力学稳定机制

热力学稳定机制最早由 Weissmuller 提出,至今已发展了 20 多年。根据自由能吸收公式, Weissmuller 推导出当溶质原子偏析到晶界以后,由于溶质原子和溶剂的交互作用以及弹性应变能的释放可使晶界能减小,纳米晶晶界能 γ 可由下式计算^[35-37]:

$$\gamma = \gamma_0 - \Gamma_{gb} \Delta H_{seg} \quad (1)$$

式中, γ_0 为纯金属的晶界能, Γ_{gb} 为晶界处溶质原子过剩量, ΔH_{seg} 为晶界偏聚焓。由公式(1)可见,偏析焓和晶界溶质浓度的增加有利于晶界能的减小。当然,晶界处溶质含量不能过高,否则会导致溶质聚集为纳米析出相发生脱溶,削弱热力学稳定效应。

目前,热力学稳定机制主要有 2 个模型,即 Trelewicz-Schuh (TS)模型和 Wynblatt-Ku (WK)模型。TS 模型将纳米晶分为晶粒区和晶界区,2 个区域之间有过渡键合区(transitional bonding)。当合金成分为 X ,晶内和晶界的溶质成分分别为 X_b 和 X_{ig} 时,合金总的吉布斯自由能变化为^[38-40]:

$$\begin{aligned} \Delta G_{mix} = & (1 - f_{ig}) \Delta G_{mix}^b + f_{ig} \Delta G_{mix}^b + \\ & z\nu f_{ig} \{ [X_{ig}(X_{ig} - X_b) - (1 - X_{ig})(X_{ig} - X_b)] \bar{\omega}_{ig} - \\ & \frac{\Omega}{zI} (X_{ig} - X_b)(\gamma_B - \gamma_A) \} \end{aligned} \quad (2)$$

其中,

$$\Delta G_{mix}^b = zX_b(1 - X_b)\bar{\omega}_b + KT[X_b \ln X_b + (1 - X_b) \ln(1 - X_b)] \quad (3)$$

$$\Delta G_{mix}^{ig} = zX_{ig}(1 - X_{ig})\bar{\omega}_{ig} + \frac{\Omega}{t}(1 - X_{ig})\gamma_A + \frac{\Omega}{t}X_{ig}\gamma_B + KT[X_{ig} \ln X_{ig} + (1 - X_{ig}) \ln(1 - X_{ig})] \quad (4)$$

式中, ΔG_{mix}^b 为晶内自由能变化值, f_{ig} 为晶界体积分, z 和 Ω 为溶剂的配位数和原子体积, $\bar{\omega}_b$ 和 $\bar{\omega}_{ig}$ 分别为晶内和晶界区域的互相作用参数,它们可由溶剂原子(E_{AA})、溶质原子(E_{BB})以及溶质-溶剂原子结合键能(E_{AB})计算得到, t 为晶界厚度, ν ($\nu=1/2$) 为过渡键分数, T 为温度, K 为玻尔兹曼常数。

根据上式可以计算出在一定温度 T 下,合金成分为 X 时,合金自由能 ΔG_{mix} 与晶粒尺寸 d 及晶界浓度 X_{ig} 之间的关系。由图 3a 可见,如果当晶界浓度 X_{ig} 和晶粒尺寸 d 为一定值时,纳米晶的自由能 ΔG_{mix} 具有最

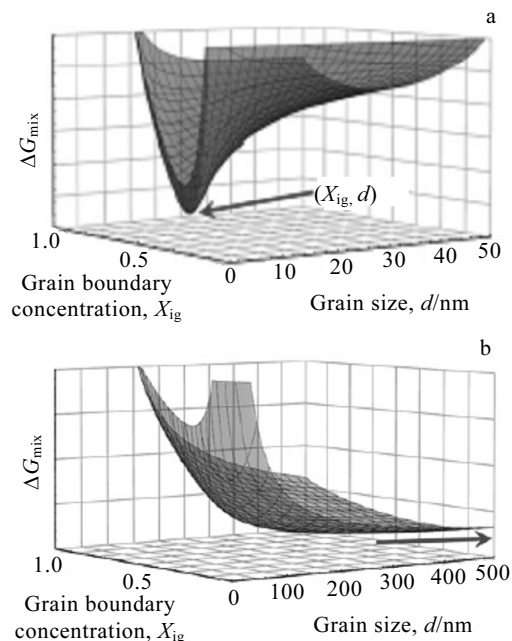


图 3 合金自由能 ΔG_{mix} 与晶粒尺寸 d 和晶界浓度 X_{ig} 之间的关系

Fig.3 Schematic of three-dimensional free energy surface with respect of grain boundary concentration X_{ig} and grain size d : (a) a nanocrystalline minimum is present and (b) no nanocrystalline minimum is present^[39]

低值(箭头所示),则此时体系处于热力学稳定状态,纳米晶保持稳定^[39]。然而,在某些体系中,纳米晶自由能 ΔG_{mix} 没有最小值,溶质原子不具备稳定纳米晶的作用,合金晶粒尺寸倾向于无限大(图 3b)。

采用 TS 模型,Chookajorn 等人研究了 12 种不同溶质元素(如 Ti, Zn, Cr, Sc, Mn, Cu 等)对 W 纳米晶的稳定效应(图 4a)^[41]。结果发现, Ti 溶质原子可显著提高 W 纳米晶的热稳定性。进一步的实验验证中,他们采用球磨法制备了晶粒尺寸同为 22 nm 的 W-20%Ti(原子分数)纳米晶和纯 W 纳米晶,将 2 种样品在 1100 °C 氩气保护下退火 1 周后发现,纯 W 纳米晶晶粒尺寸增加至约 604 nm,而 W-20%Ti(原子分数)纳米晶仅为 24 nm(图 4b),表现出优异的抗高温晶粒长大性能,与理论计算结果一致^[41, 42]。

TS 模型认为溶质原子偏析于晶界导致界面能减小是提高纳米晶热稳定性的首要原因,但是 Wynlatt 和 Ku^[43]等人认为晶格弹性应变能的释放是溶质原子偏聚于晶界的驱动力,也是材料热力学稳定的主要因素。为此,他们将弹性焓进入了偏析焓计算公式,建立了 WK 模型^[42, 43],即:

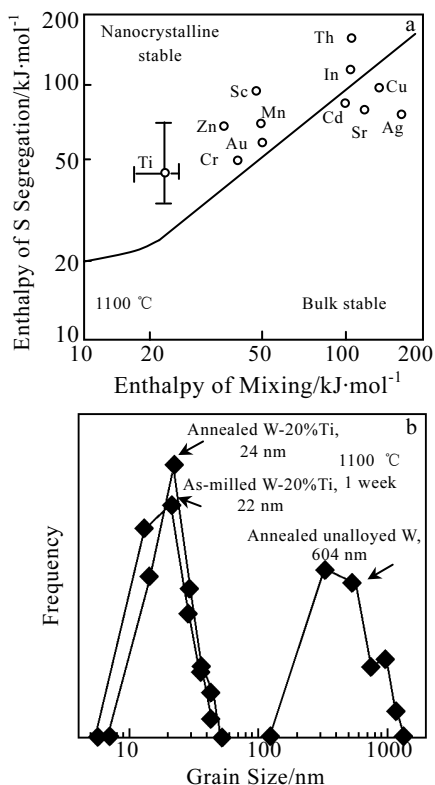


图 4 W 基二元合金在 1100 °C 的纳米结构稳定图及球磨法制备的单质 W 纳米晶和 W-20%Ti 纳米晶合金经 1100 °C 退火 1 周后的 W 晶粒尺寸分布图

Fig.4 Nanostructure stability map for tungsten-based alloys (a); the W grain size histograms for W-20at%Ti and W powders after annealing at 1100 °C for 1 week (b)^[41]

$$\Delta H_{\text{seg}} = (\gamma_A - \gamma_B)(1 - \alpha)\sigma + \Delta H_{\text{el}} - \frac{8\Delta H_m}{Z} [z_i(X_A^{\text{ig}} - X_A^{\text{b}}) + z_v(X_A^{\text{b}} - \frac{1}{2}) + z_i\alpha(X_A^{\text{ig}} - \frac{1}{2})] \quad (5)$$

式中, 下标 A 和 B 分别代表溶剂和溶质, α 是界面与晶内键能强度的比值, σ 是溶剂原子的摩尔面积, z 是配位数, X_A^{ig} 和 X_A^{b} 分别是晶界和晶内溶质原子的摩尔分数, ΔH_{el} 是弹性自由焓, ΔH_m 是 A 和 B 的等摩尔液体混合焓。

文献[30]利用 WK 模型对比计算了 Cu-Zr、Fe-Zr 和 Cu-Zn 体系的归一化晶界能(γ/γ_0)与晶界溶质原子过剩量(r_s)之间的关系(图 5a), 当 $\gamma/\gamma_0=0$ 时, 体系处于热力学稳定状态。结果表明, 由于 Zr 偏析到 Cu 纳米晶晶界后能有效减小 Cu 晶界能, 且使晶界能减小为 0 时所需要的过剩溶质含量最小。因此, Cu-Zr 合金热稳定性最佳; 而 Zn 溶质原子无法使晶界能显著减小, 因此无法起到稳定 Cu 晶粒的作用, 这与 Cu-Zn 合金热稳定性最差的实验结果一致。

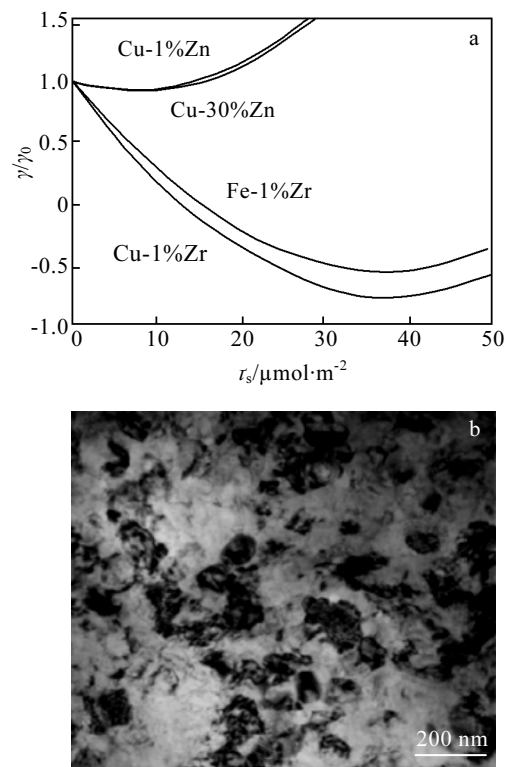


图 5 不同合金体系归一化晶界能与晶界溶质原子过剩量之间的关系及 Cu-1%Zr 纳米晶经 900 °C 退火 1 h 后的 TEM 照片

Fig.5 Relationship between grain boundary energy and grain boundary solute excess for different alloy systems (a); TEM image of Cu-1%Zr after annealing at 900 °C for 1 h (b)^[30]

根据 WK 模型, Koch 等人计算总结了 44 种溶剂与 52 种溶质组合搭配的 2288 种二元体系(如 Fe-Zr, Cu-Ta, Ni-W 等)的热力学稳定特点^[44]。根据计算结果, 他们提出可抑制纳米晶晶粒长大的溶质元素应具有以下特点: (1) 溶质与溶剂固溶度要低; (2) 处于固溶态时, 溶质原子造成基体产生大的弹性应变; (3) 溶质与溶剂的混合焓接近于 0; (4) 晶界自由能尽可能低。

3.2 动力学稳定机制

动力学稳定机制主要包括溶质原子拖曳机制和第二相粒子钉扎机制。当溶质原子或杂质原子偏聚于晶界时, 由于晶界迁移需要牵动溶质原子一起运动, 但溶质原子的活动性较差, 因此可阻碍晶界运动, 这就是溶质原子拖曳效应(solute dragging mechanism)。随着温度的升高, 溶质原子扩散激活能减小, 扩散能力增强, 这将

导致溶质原子拖曳效应减小甚至消失。因此,通常认为溶质原子拖曳机制仅在室温或低温时有效。

当在高温下溶质原子从基体晶格中脱溶析出后,对晶界的移动起阻碍作用的主要是第二相纳米粒子钉扎效应,即 Zener pinning。文献[28]研究发现低温球磨法制备的 Cu-10%Ta(原子分数)合金经 900 °C 退火 4 h 后,大量尺寸小于 30 nm 的 Ta 析出相分布在 Cu 晶界处,起到阻碍 Cu 晶界迁移和晶粒长大的作用(图 6)。

通常,球形第二相纳米粒子的钉扎力 F 可用 Zener pinning 公式计算,即^[45]:

$$F = \frac{3f}{2r} \gamma \quad (6)$$

式中, f 为第二相颗粒的体积分数, r 为颗粒半径。可见,第二相粒子尺寸的减小和体积分数的增加均有利于增加晶界迁移的阻力,提高晶粒的热稳定性。

进一步的,当第二相颗粒尺寸 r 为一定值时,纳米晶的最小稳定晶粒尺寸 $d_{\min}$ 可用下式计算^[46]:

$$d_{\min} = \frac{4r}{3f} \quad (7)$$

该公式即能帮助人们鉴别材料的高温热稳定机制是否是源于第二相颗粒的钉扎作用,也能用于预测为使材料晶粒尺寸保持为一定值时,需要加入的第二相颗粒的尺寸及其体积分数。

然而,近年来不少研究指出,利用式(7)计算出的钉扎颗粒尺寸或体积分数通常与实际值不吻合。如,

Cu-10%Ta(原子分数)纳米晶合金经 1040 °C 退火 4 h 后 Cu 相晶粒尺寸粗化至 167 nm,根据式(7)可计算出此时合金中 Ta 颗粒尺寸必须等于或小于 33 nm,该值小于实际观测到的 Ta 颗粒平均尺寸(64 nm)^[28]。因此,部分学者指出式(7)应加上系数 α ,即^[47]:

$$d_{\min} = \alpha \frac{4r}{3f} \quad (8)$$

式中, α 取值为 0.4~1.33。文献[48]在利用修正后的式(8)研究 W 颗粒对 Cu 纳米晶的钉扎效应时发现,当退火温度为 600 °C 时, α 取 0.4 得到的计算结果与实测值吻合;当温度升高至 800 °C 后, α 取 1 更为恰当。该文献进一步指出,由于 W 颗粒形状为椭球形,因此不同轴向对晶界的钉扎效果不一样,这也将造成理论计算值与实际情况出现差异。

目前,动力学稳定机制面临的主要问题如下:(1)在许多情况下,热力学稳定机制和动力学稳定机制可能同时对纳米晶的晶粒长大产生影响^[49,50]。比如,当溶质原子偏聚于晶界处时,人们难以定量区分晶界能减小引起的热力学稳定效应与溶质原子拖曳造成的动力学稳定效应的贡献。(2)目前动力学稳定机制尚未形成系统完善的理论模型,进一步通过深化理论和实验工作合理建立动力学稳定机制是未来工作的方向之一。

4 结 语

尽管关于纳米晶体材料的热稳定性及其影响因素已有大量研究,但仍有不少基础问题尚未解决。到目前为止,关于纳米晶体材料的热稳定性研究主要以单质材料和部分二元合金为对象,对三元体系研究甚少。另外,部分理论还存在着一定的争议与分歧,如热力学稳定效应主要是源于界面能的减小还是晶格弹性应变能的释放尚未达成共识。通过各种测试手段,如高分辨透射电镜,三维原子探针等技术进一步研究纳米晶的微观结构及其演变规律,并结合分子动力学模拟等方法去探索影响热稳定性的各种因素,对研究纳米晶体材料的热稳定性机理具有重要意义。

参考文献 References

- [1] Gleiter H. *Progress in Materials Science* [J], 1989, 33: 22
- [2] Kapoor M, Kauba T, Darling K A et al. *Acta Materialia*[J], 2017, 126: 564
- [3] Harzer T P, Dehm G. *Thin Solid Films*[J], 2017, 623: 48
- [4] Moustafa E T, Yi H, Hyelim C. *Materials Science & Engineering A*[J], 2017, 682: 323
- [5] Kapoor M, Thompson G B. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2015, 19: 138

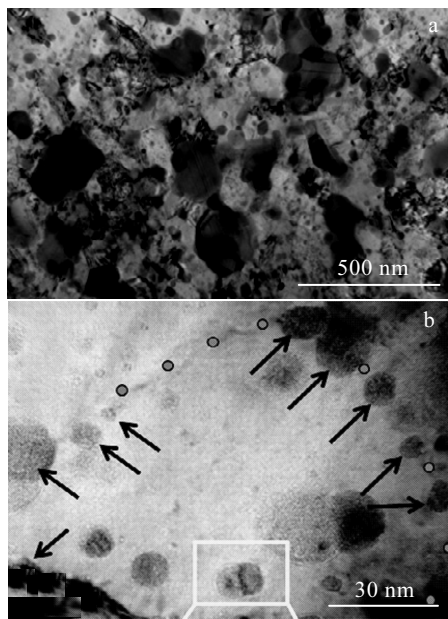


图 6 Cu-10%Ta 纳米晶经 900 °C 退火 4 h 后的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of Cu-10%Ta after annealing at 900 °C for 4 h: (a) Cu grains and (b) Ta nanoparticles^[28]

- [6] Lu Ke(卢柯). *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*(中国科学基金)[J], 1994, 4: 245
- [7] Botcharova E, Freudenberger J, Schultz L. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 3333
- [8] Thomas G J, Siegel R W, Eastman J A. *Scripta Metallurgica et Materialia* [J], 1990, 24: 201
- [9] Andrievski R A. *Journal of Material Science*[J], 2014, 49: 1449
- [10] Li D X, Ping D H, Ye H Q. *Materials Letters*[J], 1993, 18: 29
- [11] Lu K, Luck R, Predel B, *Scripta Metallurgica et Materialia*[J], 1993, 28: 1387
- [12] Zhang H Y, Hu Z Q, Lu K. *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 1995, 7: 5327
- [13] Alloyeau D, Ricolleau C, Mottet C *et al. Nature Materials*[J], 2009, 8(12): 940
- [14] Chen Z, Liu F, Yang W *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 475 : 893
- [15] Lu Ke(卢柯), Zhou Fei(周飞). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1997, 33(1): 101
- [16] Zhang K, Alexandrov I V, Valiev R Z *et al. Journal of Applied Physics*[J], 1996, 80: 5617
- [17] Bachmaier A, Motz C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 624: 41
- [18] Shi X H, Chen Y Z, Ma X Y *et al. Materials Characterization*[J], 2015, 103: 58
- [19] Koch C C, Scattergood R O, Darling K A *et al. Journal of Material Science*[J], 2008, 43: 7264
- [20] Frolov T, Darling K A, Kecskes L J *et al. Acta Materialia*[J], 2012, 60: 2158
- [21] Lei R S, Wang M P, Xu S Q *et al. Metals*[J], 2016, 6: 194
- [22] Muthaiah S V M, Mula S. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2016, 688: 571
- [23] Dake J M, Krill C E. *Scripta Materials*[J], 2012, 66: 390
- [24] Roy D, Mahesh B V, Atwater M A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 598: 217
- [25] Darling K A, Vanleeuwen B K, Scattergood R O *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(15): 3572
- [26] Azimi M, Akbari G H. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 555: 112
- [27] Zhang X, Vo N Q, Bellon P *et al. Acta Materialia*[J], 2011, 59: 5332
- [28] Darling K A, Roberts A J, Mishin Y *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2013, 573: 142
- [29] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2004
- [30] Mark A A, Ronald O S, Koch C C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2013, 559: 250
- [31] Liu W B, Zhang C, Yang Z G. *Applied Surface Science*[J], 2014, 292: 556
- [32] Tao J M, Zhu X K, Scattergood R O. *Materials and Design*[J], 2013, 50 : 22
- [33] Lu L, Wang L B, *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2000, A286: 125
- [34] Hao Zhifang(昊志方), Zeng Meiqin(曾美琴). *Metallic Functional Materials*(金属功能材料)[J], 2005, 12(3): 31
- [35] Li D, Zhou S T, Li P *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2015, 44(5): 1075
- [36] Weissmuller J. *Nanostructured Materials*[J], 1993, 3(1-6): 261
- [37] Weissmuller J. *Journal of Materials Research*[J], 1994, 9(1): 4
- [38] Trelewicz J R, Schuh C A, *Physical Review B*[J], 2009, 79: 094 112
- [39] Murdoch H A, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 2121
- [40] Baláz P, Achimovičová M, Baláz M. *Chemical Society Reviews* [J], 2013, 42: 7571
- [41] Chookajon T, Murdoch H A, Schuh C A. *Science*[J], 2012, 337(24): 951
- [42] Chookajon T, Schuh C A. *Acta Materialia*[J], 2014, 73: 128
- [43] Wynblatt P, Ku R C. *Surface Science*[J], 1977, 65: 511
- [44] Lejcek P. *Grain Boundary Segregation in Metals*[M]. Heidelberg: Springe, 2010
- [45] Humphreys F J, Hatherly M. *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1995: 284
- [46] Smith C S. *Trans AIME*[J], 1949, 9: 15
- [47] Doherty R D. *Material Science Forum*[J], 2012, 715-716: 1
- [48] Mark A A, Debda R, Kristopher A *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 558: 226
- [49] Bachmaier A, Pfaff M, Stolpe M. *Acta Materialia*[J], 2015 96: 269
- [50] Akbarpour M R, Kim H S. *Materials and Design*[J], 2015 83: 644

Research Progress on Thermal Stability of Nanocrystalline Materials

Lei Ruoshan¹, Chen Guangrun¹, Xu Shiqing¹, Wang Mingpu²

(1. China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The nanocrystalline materials exhibit the microstructure with an average grain size smaller than 100 nm, which is responsible for their unique properties. A high thermal stability is the key for the application of nanocrystalline materials. Hence, the grain growth of nanocrystalline materials is the focus of intense research efforts in recent years. This paper reviewed the current status of research in this field. The microstructural characteristics of nanocrystalline materials were introduced. The effects of solute atom, the second particle and internal strain on the thermal stability of nanocrystalline materials were discussed. The basic theoretical models in thermodynamics stabilization and kinetics stabilization were summarized.

Key words: nanocrystalline materials; thermal stability; thermodynamics; kinetics

Corresponding author: Lei Ruoshan, Ph. D., Associate Professor, College of Materials Science and Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, P. R. China, Tel: 0086-571-86835781, E-mail: leiruo@163.com