

纳米孪晶 Cu 中局部剪切应变诱导的退孪生行为*

白敬胜 卢秋虹 卢磊

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘要 对择优取向纳米孪晶结构 Cu 样品进行室温轧制变形. 微观结构研究发现, 当变形压下量为 15% 时, 样品中出现了与轧制方向呈 $30^\circ \sim 45^\circ$ 方向(最大剪切应力方向)分布的退孪生带. 退孪生带中孪晶片层明显粗化, 孪晶界上出现大量 Shockley 位错. 塑性变形过程中较小应变时, 纳米孪晶 Cu 中局部退孪生机制是协调局部剪切应变的主要机制.

关键词 Cu, 纳米孪晶, 轧制形变, 退孪生, 剪切应变

中图法分类号 TG146

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2016)04-0491-06

DETWINNING BEHAVIOR INDUCED BY LOCAL SHEAR STRAIN IN NANOTWINNED Cu

BAI Jingsheng, LU Qiuhong, LU Lei

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Correspondent: LU Lei, professor, Tel: (024)23971939, E-mail: llu@imr.ac.cn

Supported by National Basic Research Program of China (No.2012CB932202) and National Natural Science Foundation of China (Nos.51420105001, 51371171 and 51471172)

Manuscript received 2015-09-30, in revised form 2015-12-11

ABSTRACT Nanotwinned materials have attracted widespread attention due to their superior mechanical properties, such as high strength, good ductility and work hardening. Experimental and molecular dynamics (MD) simulation results had indicated that there are three distinctly different dislocation-mediated deformation mechanisms in nanotwinned metals, namely dislocation pile-up against and slip transfer across twin boundaries (TBs), Shockley partials gliding on twin boundaries leading to twin boundary migration, and threading dislocations slip confined by neighboring twin boundaries. However, most of the previous studies are focused on the homogenous plastic deformation under tension and compression tests, the non-homogenous deformation and its deformation mechanism, especially under low strain and complex stress condition/confined condition, of nanotwinned metals are still not explored so far. In this study, the electrodeposited bulk Cu samples with preferentially oriented nanotwins were cold rolled with the normal of the rolling plane parallel to the growth direction (ND//GD) to strain of 15% at room temperature. The microstructure features of as-rolled Cu were investigated by SEM and TEM. Microstructure evolution indicates that many detwinning bands appeared in the direction about $30^\circ \sim 45^\circ$ with respect to the rolling direction, which is the direction with the largest shearing stress. The twin lamellae in the detwinning bands coarsened obviously. Based on calculation of the local shear strain and strain gradient of TBs in a selected detwinning band, it indicates that the maximum shear strain occurs in the middle of the deformation bands, and its detwinning mechanism is directly related the localized shear strains (γ). The twin lamellae in the detwinning bands were coarsened obviously. When $0.3 < \gamma < 0.8$, the detwinning process via producing amount of Shockley dislocations on twin boundaries dominates the deformation. After detwinning, Shockley partial dislocations stored at the area with the maximum strain gradient and formed incoherent twin boundaries (ITBs). The present investigation indicates detwinning process dominates the

*国家重点基础研究发展计划项目 2012CB932202, 以及国家自然科学基金项目 51420105001, 51371171 和 51471172 资助

收到初稿日期: 2015-09-30, 收到修改稿日期: 2015-12-11

作者简介: 白敬胜, 男, 1986 年生, 硕士生

DOI: 10.11900/0412.1961.2015.00503

plastic deformation and sustains the local shearing strain in nanotwinned Cu at small strains under cold rolling.

KEY WORDS Cu, nanoscale twin, cold rolling, detwinning, shear strain

纳米孪晶材料由于其优异的综合性能^[1~4],如高强度、良好的拉伸塑性和加工硬化能力等,引起了材料研究学者的广泛关注.有关纳米孪晶金属变形的大量研究^[1~7]均表明,位错与孪晶的交互作用主导其塑性变形机制.纳米孪晶的微观结构特征^[6~10](如孪晶片层厚度、孪晶长度、孪晶界取向、晶体取向等)以及外在加载方式^[11,12]、受力状态^[13]等都会直接影响变形过程中可动位错的类型,从而显著影响位错与孪晶界的反应,使纳米孪晶表现出许多独特的力学行为和位错协调变形机制.

孪晶界上的 Shockley 不全位错(孪生位错)沿孪晶界滑移会引起孪晶界迁移. Shockley 不全位错在孪晶界上滑移的阻力相对较小,在孪晶材料变形中很容易发生.针对纳米孪晶的分子动力学(MD)模拟^[14,15]和原位透射电子显微镜(TEM)研究^[16]均发现了 Shockley 不全位错沿孪晶界滑移导致的孪晶界迁移现象.纳米孪晶结构材料中孪晶界的迁移往往使得原有孪晶片层部分或全部消失,即所谓的退孪生过程^[17~21]. Li 等^[14]在 MD 模拟中观察到 Shockley 不全位错由晶界-孪晶界交点形核并沿孪晶界滑移导致的软化现象; Wang 等^[17]在薄膜小样品的原位 TEM 研究中观察到,3 的整数倍数量的孪生位错组成 $\Sigma 3(112)$ 非共格孪晶界沿孪晶界滑移导致的退孪生现象. Lu 等^[9]在纳米孪晶 Cu 的特殊取向轧制变形中,发现了片层厚度 50 nm 以下超细孪晶的大量退孪生现象. Ni 等^[20]研究发现,晶粒尺寸、孪晶片层厚度及孪晶晶粒取向等都会影响孪晶-位错交互作用,从而影响其退孪生机制,其诱发原因也较为复杂. Hong 等^[19]在高速形变、大应变动态塑性变形(DPD)制备的块体纳米孪晶 Cu 的研究中,通过对剪切带微观结构演变的系统研究发现,初生的细小剪切带核心区域经常伴有退孪生现象,并认为这种局部退孪生行为是剪切带的形核过程,随应变增加退孪生区域会最终演变为剪切带结构.

以上关于退孪生现象的研究大多集中在高分辨电子显微镜(HRTEM)研究中,实验观察仅仅局限在微小局部区域.研究重点多关注纳米孪晶材料塑性变形中导致退孪生的位错机理,并未解释退孪生发生原因,同时退孪生行为在块体材料的变形中对塑性的主要贡献仍不清楚.

本工作对块体择优取向纳米孪晶 Cu 样品进行室温轧制变形,利用扫描电子显微镜(SEM), TEM 等

方法,观察小应变条件下(变形压下量为 15%),变形后孪晶界面、位错、孪晶片层尺寸等微观结构.通过对纳米孪晶 Cu 中出现的大量退孪生带的变形结构研究和局部剪切应变分析,研究纳米孪晶材料中局部退孪生带的形成机制,以及其在塑性变形过程中协调局部剪切应变的作用.

1 实验方法

采用直流电解沉积技术制备具有择优取向纳米孪晶结构的纯 Cu 样品.实验所用电解液为饱和 CuSO_4 溶液,选用纯度为 99.99% 的 Cu 板作为阳极,选用 Ti 板作为阴极基体,详细电解沉积方法及原理见文献[7,22].通过合理控制电流、温度等沉积参数,获得了厚度约为 1.5 mm 的纳米孪晶纯 Cu 样品.

轧制实验在室温下进行,轧制面法向(ND)与沉积方向(GD)平行.为了研究冷轧变形条件下纳米孪晶结构在形变初期协调塑性变形的机制,选择较小的轧制至压下量 15%.压下量定义为 $\varepsilon = (L_0 - L)/L_0$,其中 L_0 为样品的初始厚度, L 为轧制后样品的厚度,本工作中 L_0 和 L 分别为 1 和 0.85 mm,应变速率 $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.利用 Nova NanoSEM 430 场发射 SEM 观察变形样品的纵剖面,采用背散射电子(BSE)信号成像,得到纵剖面表面形貌.沿变形样品的纵剖面截取薄片,采用电解双喷法制成 TEM 样品,双喷液为蒸馏水、无水乙醇和磷酸的混合溶液,体积比为 1:1:1.选择从中间位置出孔的样品进行 TEM 观察,使得观测位置在样品中心层.微观结构观察在 JEM-2010 TEM 上进行,工作电压为 200 kV.

2 实验结果与讨论

2.1 沉积态样品的微观结构

图 1a 为纳米孪晶 Cu 样品的纵截面微观结构的 SEM 像.可以看出,样品晶粒沿沉积方向柱状生长,晶粒横向尺寸约为 3 μm ,轴向长度在 50~200 μm 之间,远远大于横向尺寸.晶粒内含有高密度的平行于沉积面的片层结构.纵截面 TEM 像(图 1b)及相应的选区电子衍射(图 1b 中插图)表明,片层结构边界主要为生长良好的共格孪晶界,孪晶界和孪晶内有少量的位错.孪晶片层分布均匀,片层尺寸细小,多为厚度小于 100 nm 的纳米孪晶片层.由此可见,电解沉积 Cu 样品由含有高密度纳米孪晶片层的择优取向柱状晶粒构成.

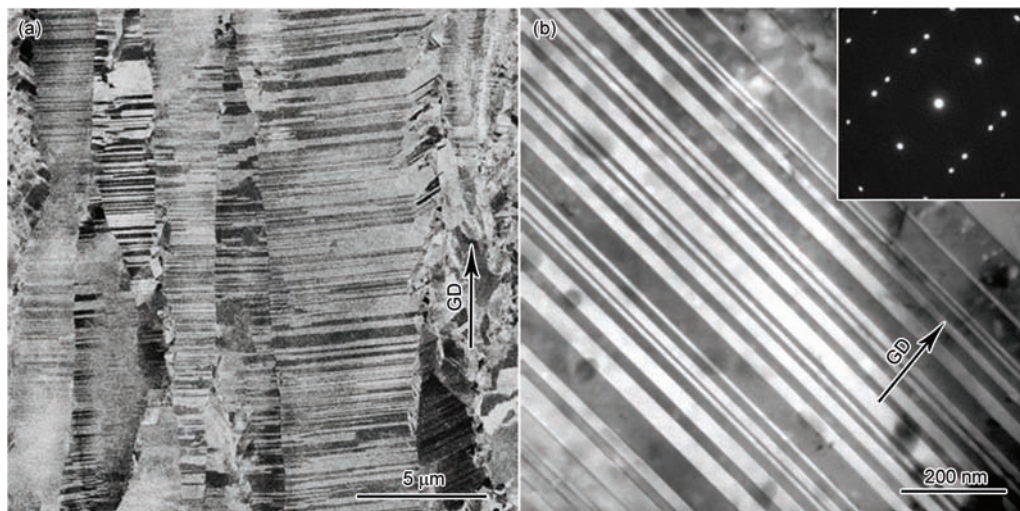


图1 沉积态择优取向纳米孪晶Cu样品形貌的SEM和TEM明场像及SAED花样

Fig.1 Longitudinal-section SEM-BSE image (a) and TEM bright-field image (b) of the as-deposited columnar-nanotwinned (nt) Cu sample, and the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern (inset) (GD—growth direction of the electro-deposited Cu)

2.2 轧制变形后的微观结构

图2为压下量为15%的冷轧样品纵截面的SEM像。可见, 轧制变形后样品仍保持着较完整的柱状晶结构, 晶界清晰可见, 且大部分晶粒内孪晶片层清晰, 孪晶界完整。但在某些晶粒内可观察到沿与轧制方向近似呈 $30^{\circ}\sim 45^{\circ}$ 方向(最大剪切应力方向)出现了明显的局部变形带或者变形区域, 如箭头所示, 孪晶界在SEM下变得模糊, 难以辨别。该变形带结构与以往纳米孪晶结构材料中形成的剪切带的长直而连续贯穿多个晶粒的结构^[23,24]明显不同, 从图2可以观察到的形变带都局限在单个晶粒内部, 宽度从几百纳米到几个微米, 其边缘模糊没有明显的轮廓界限。

图3a为压下量为15%的冷轧样品纵截面的TEM像。可以看出, 变形后出现了大量局部退孪生结构, 大部分区域中的界面保持着良好的层状结构, 对应的SAED花样(图3b)也表明其孪晶关系没有发生改变。但孪晶片层中局部发生了明显的剪切变形, 此处孪晶界沿剪切应力最大方向发生了明显弯曲, 形变带中孪晶片层厚度明显增加, 但无明显的再结晶晶粒或者位错胞形成, 也无剪切带形成。变形带处SAED花样虽仍为孪晶衍射谱(图3c), 但是衍射谱略微偏离原来的晶带轴, 说明变形带处片层结构仍保持着孪晶关系, 只是孪晶及基体取向均发生了偏转。因此将这些由粗化孪晶片层构成的变形带称为退孪生带。

沉积态样品及退孪生带中孪晶片层厚度统计的分布图如图3d和e所示。统计表明, 沉积态孪晶片层厚度

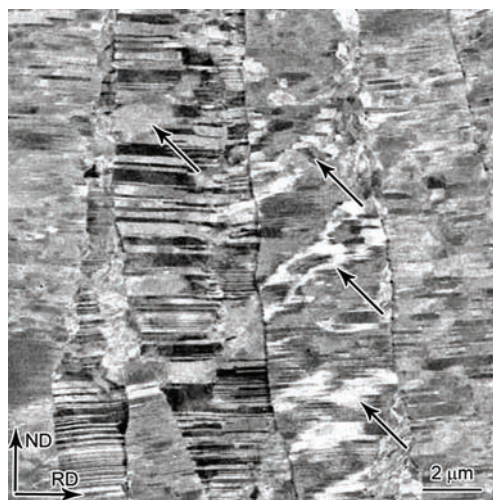


图2 压下量为15%的冷轧纳米孪晶Cu样品纵截面的SEM像

Fig.2 Longitudinal-section SEM-BSE image of cold rolled nt-Cu sample showing the deformation bands along the shear direction indicated by arrows (ND—normal direction of cold rolling, RD—rolling direction)

介于 $5\sim 200\text{ nm}$ 之间, 以平均片层厚度 $30\sim 50\text{ nm}$ 的细孪晶片层为主; 而发生粗化的区域, 多数孪晶片层厚度约在 100 nm 左右, 平均孪晶片层宽度 $80\sim 100\text{ nm}$ 。

图3a中退孪生带局部(方框区域)放大图如图4a所示。可以更加清晰地看到, 某些孪晶片层逐渐变细并消失, 保留下来的孪晶片层, 大多局部减薄变细。退孪生带边缘排布着大量孪晶端头, 而退孪生带中形成了粗大的孪晶片层, 粗化后孪晶片层内的位错主要富集在退孪生带边界附近。为了清晰起见, 用细实线拓描出图4a中的孪晶界面示意图, 如图4b所示。

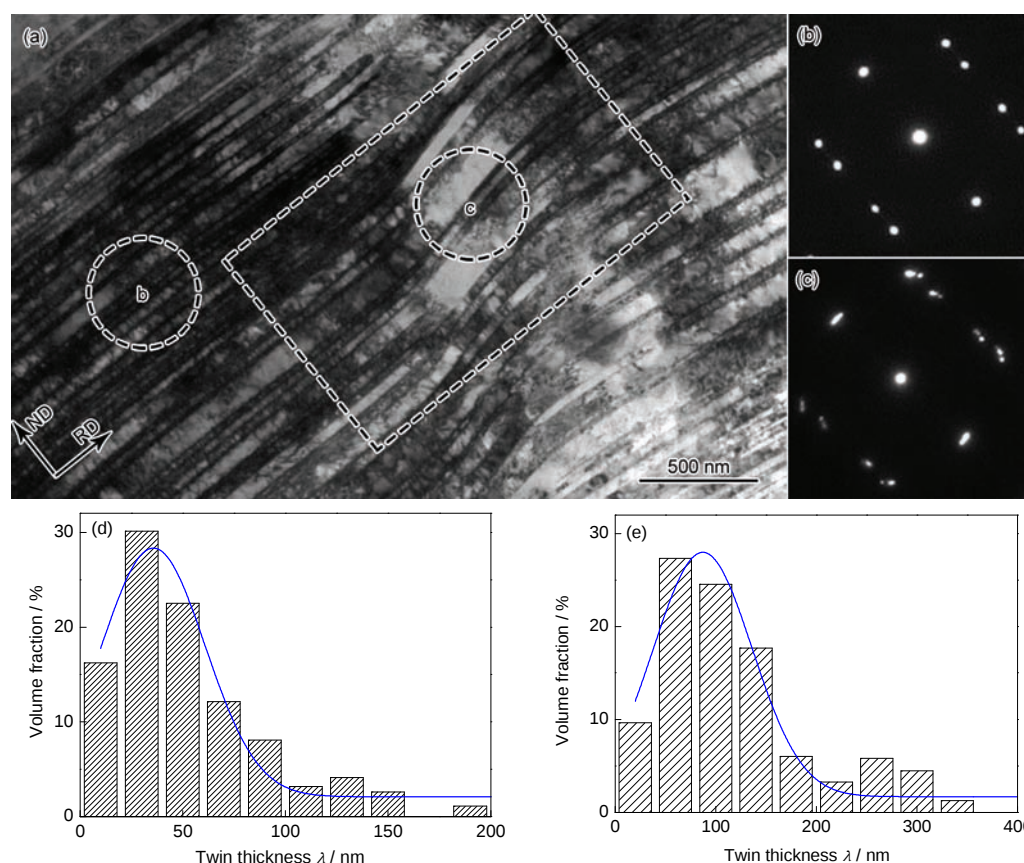


图3 冷轧纳米孪晶Cu样品中退孪生带的TEM像和相应的SAED花样, 沉积态样品及变形产生的退孪生带中孪晶片层厚度分布图

Fig.3 Longitudinal-section TEM image of cold rolled nt-Cu sample, showing a detwinning band (a), SAED patterns corresponding to the regions labeled by b (b) and c (c) in Fig.3a, distributions of twin thickness in as-deposited sample (d) and detwinning bands of the as rolled sample (e)

由于孪晶界发生剪切变形前是平直的, 可以通过孪晶界的弯曲程度估算出孪晶界上各处退孪生带(即剪切应变)方向的局部剪切应变(图4c). 将孪晶界分成一系列小段, 每个小段沿着垂直于剪切方向的宽度为 δ , d 是沿剪切方向的剪切位移, θ 是剪切方向 AA' 和剪切后孪晶界方向 CC' 的夹角, θ_0 是剪切方向 AA' 和初始孪晶界方向 BB' 的夹角. 每一小段内的平均剪切应变 γ 为:

$$\gamma = d/\delta = \text{ctg}\theta - \text{ctg}\theta_0 \quad (1)$$

计算剪切应变的拟合曲线上各点处的斜率, 可得到各个位置处的局部剪切应变梯度 $\partial\gamma/\partial x$. 为计算方便, 从图4b中任意选择一条保留完整的孪晶片层(灰色片层), 沿水平方向在其一侧孪晶界(黑色虚线)上平均取30个点, 得到剪切应变沿着孪晶界的分布图, 如图4d所示. 计算结果表明, 发生退孪生的区域孪晶界上出现明显的剪切应变, γ 介于0.13~0.35之间. 观察发现, 随着 γ 的增加片层厚度略微减小, 并且剪切应变最大值 $\gamma_{\max}=0.35$ 的点, 恰好对应着该孪晶界所在孪晶片层的最细处, 如图4a和b中箭头所示.

选择图4b中退孪生程度不同的孪晶界1~5, 计算得到的 $\gamma_{\max}$ 分别为0.19, 0.37, 0.40, 0.22和0.43(其中发生完全退孪生并断开的孪晶界, 通过虚拟一条直线连接孪晶端头, 估算其平均剪切应变). 可见, 发生退孪生后片层粗大的孪晶界上(孪晶界1和4)剪切应变较小, 保留下来的孪晶界上的剪切应变则与这条孪晶界所在孪晶片层的厚度减薄程度有关. 片层减薄越明显, 相应孪晶界上的剪切应变越大(孪晶界3和5). 粗大孪晶片层可通过晶内位错运动协调剪切应变, 而细小孪晶内由于位错运动受到尺寸限制, 无法通过晶内位错运动协调剪切应变, 只能通过位错与孪晶界反应诱发退孪生来协调剪切应变. 大量位错与孪晶界反应可以诱发连续位错反应, 引起Shockley位错在孪晶界的大量增殖^[5], 并聚集在孪晶界上造成孪晶弯曲. 继续增加剪切应变, Shockley位错沿孪晶界运动, 导致孪晶片层变薄并消失, 发生退孪生. 因此剪切应变越大, 退孪生程度越剧烈. 完全退孪生的片层内, 不仅退孪生协调了部分剪切应变, 而且由于孪晶片层厚度增加, 晶内位错协调

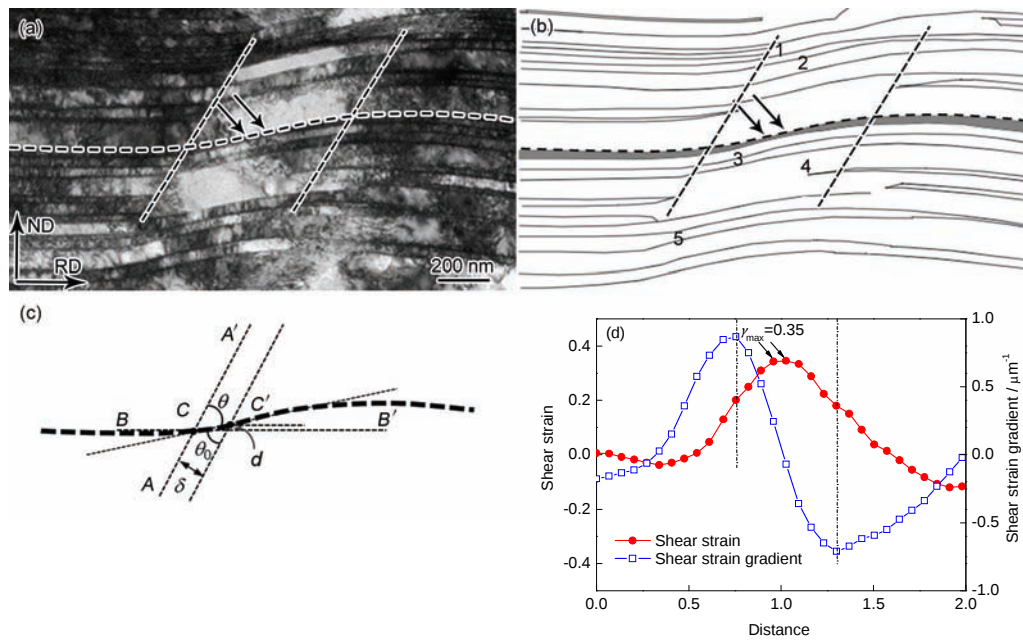


图4 图3a中方框区域的放大图及该区域中孪晶界的形貌示意图, 计算剪切应变的几何示意图以及虚线标出的孪晶界上的剪切应变和剪切应变梯度的分布

Fig.4 Enlarged TEM image of the square region in Fig.3a (a), schematic of the morphology of the twin boundaries (TBs) in Fig.4a (b), geometric relation for calculating the shear strain (θ —angle of shear direction (AA') to the direction of original TB (BB'); θ —angle of the shear direction (AA') to the direction of curved TB (CC'); δ —width (transverse to the shear direction) of a unit segment; d —shear displacement of a unit segment) (c) and distributions of shear strain and strain gradient along the TB marked by the dashed line in Fig.4b (d) (Arrows pointed to the areas with $\gamma_{\max}$ of the twin lamellae, $\gamma_{\max}$ —maximum value of shear strain)

可承担一定的剪切应变, 因此平均剪切应变减小。

计算图4d中所得曲线上各点的应变梯度, 可得, 应变梯度的2个极值分别为0.87和 $-0.71 \mu\text{m}^{-1}$, 其位置分别对应着退孪生带的两边边界(图4a中的平行虚线标出)。这是由于几何必要位错排列在应变梯度较大处可以协调应变梯度^[25,26]。退孪生产生的Shockley位错停留在孪晶界上应变梯度最大处, 形成孪晶端头。多个孪晶端头又沿应变梯度最大处排列, 形成了退孪生带的边界。

同时, 为了协调应变梯度, 大量全位错也会富集在应变梯度最大处, 即退孪生带边界上, 在退孪生带边界形成高密度位错墙, 从而使退孪生带与未发生退孪生的区域出现取向差, 导致了SAED花样中二者晶带轴发生偏离。

统计发现, 在纳米孪晶Cu轧制压下量为15%时, 样品中退孪生带内均有一定的剪切应变, 其最大剪切应变范围约为 $0.3 < \gamma_{\max} < 0.8$ 。退孪生带的宽度从几百纳米到几个微米, 甚至出现大片的退孪生区域, 其宽度取决于剪切应变的分布。由于发生退孪生区域的剪切应变不大, 应变梯度改变不剧烈, 因此退孪生带边界并不像以往观察到的剪切带那样清晰明锐。因此认为退孪生是小应变时协调剪切应

变的主要方式。

Hong等^[19]在DPD方法制备的纳米孪晶Cu-Al合金中, 观察到了剪切应变导致的剪切带, 在剪切带的形核阶段普遍伴随有孪晶界的弯曲和退孪生的发生, 并认为退孪生是剪切带形成的初始阶段, 并且会最终演变为剪切带, 即退孪生伴随剪切带的形成, 该退孪生区域的最大剪切应变范围为 $0 < \gamma_{\max} < 2$ 。

本工作中退孪生只是协调塑性变形中微小剪切应变的一种变形方式, 并未观察到伴随退孪生而发生的剪切带。Hong等^[19]观察到的大部分区域的剪切应变远大于本工作, 因此很可能只有在剪切应变更大的条件下, 随着变形量增加, 退孪生的区域才会形成剪切带结构。另外, 本工作发现, 发生退孪生区域的剪切应变不会为零, 即剪切应变是诱发退孪生的主要原因。退孪生的详细演变过程非常复杂, 仍需要对较大轧制应变样品的微观变形结构进行深入研究。

2.3 轧制变形中退孪生带的形成过程

根据前文微观结构演变研究的结果, 可将纳米孪晶Cu冷轧变形中退孪生带的形成过程用图5表示。形变初期孪晶片层内位错密度增加(图5a), 大量位错聚集在孪晶界上, 在剪切应变作用下局部孪晶片层开始弯曲, 不再与加载轴平行, 而是出现了一

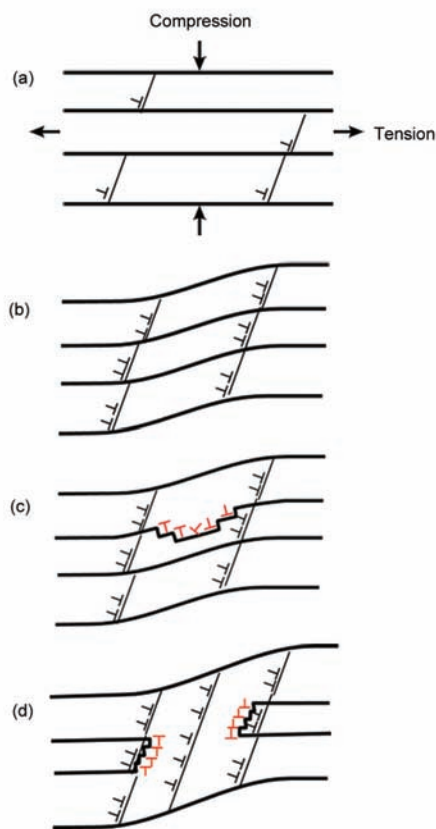


图5 退孪生过程示意图

Fig.5 Schematics of the detwinning process assisted by dislocation-TB interaction, where the arrows indicate the compression stress along ND and the tension stress along RD during cold rolling

- (a) dislocations pile up on TBs
- (b) local shear strain makes the TBs curved
- (c) Shockley partial dislocations, produced by the interaction of dislocation-TB, glide along TB, and result in a migration of TB
- (d) annihilation of twin lamellae due to motion of numerous Shockley partial dislocations, which stop at the end of the twin lamella

定的倾角(图5b). 在剪切应变最大处, 大量位错在孪晶界上塞积并与孪晶界反应, 产生Burgers矢量沿孪晶界的Shockley不全位错^[5], 孪晶界弯曲程度增加. 由于孪晶界与加载轴有一定的倾角, 剪切应力沿孪晶界具有较大的分量, 有利于不全位错沿孪晶界运动^[10,11]. 位错反应持续进行, Shockley不全位错在局部大量增殖并沿孪晶界运动, 将使孪晶片层不断地变窄(图5c). 大量的Shockley不全位错运动导致孪晶片层最终消失. Shockley不全位错则停留在应变梯度最大处, 形成新生的孪晶端头(图5d). 多个孪晶端头沿应变梯度最大处排列, 形成退孪生带的边界.

3 结论

(1) 对择优取向纳米孪晶结构Cu样品进行室温轧制形变, 变形压下量为15%时, 观察到沿样品最大剪切应力方向分布的退孪生带, 退孪生带中伴随有孪晶片层粗化.

(2) 退孪生带附近存在一定的局部剪切应变($0.3 < \gamma_{\max} < 0.8$), 并引起相关位错-孪晶交互作用, Shockley不全位错在孪晶界的增殖和沿孪晶界的滑移最终导致退孪生现象的发生, 从而协调了局部应变.

(3) 塑性变形过程中在应变较小时, 局部退孪生机制是协调局部剪切应变的主要机制.

参考文献

- [1] Lu L, Shen Y F, Chen X H, Qian L H, Lu K. *Science*, 2004; 304: 422
- [2] Shen Y F, Lu L, Lu Q H, Jin Z H, Lu K. *Scr Mater*, 2005; 52: 989
- [3] Zhang X, Misra A, Wang H, Nastasi M, Embury J D, Mitchell T E, Hoagland R G, Hirth J P. *Appl Phys Lett*, 2004; 84: 1096
- [4] Zhang X, Wang H, Chen X H, Lu L, Lu K, Hoagland R G, Misra A. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 173116
- [5] Zhu Y T, Wu X L, Liao X Z, Narayan J, Kecskes L J, Mathaudhu S N. *Acta Mater*, 2011; 59: 812
- [6] Lu L, Chen X, Huang X, Lu K. *Science*, 2009; 323: 607
- [7] You Z S, Lu L, Lu K. *Acta Mater*, 2011; 59: 6927
- [8] Chen X H, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 2011; 64: 311
- [9] Lu Q H, Sui M L, Huang X X, Li D X, Hansen N. *Philos Mag*, 2014; 94: 2262
- [10] Jang D C, Li X Y, Gao H J, Greer J R. *Nat Nanotechnol*, 2012; 7: 594
- [11] You Z S, Li X Y, Gui L J, Lu Q H, Zhu T, Gao H J, Lu L. *Acta Mater*, 2013; 61: 217
- [12] Ye J C, Wang Y M, Barbee T W, Hamza A V. *Appl Phys Lett*, 2012; 100: 261912
- [13] Choi I C, Kim Y J, Wang Y M, Ramamurty U, Jang J I. *Acta Mater*, 2013; 61: 7313
- [14] Li X, Wei Y, Lu L, Lu K, Gao H. *Nature*, 2010; 464: 877
- [15] Shabib I, Miller R E. *Acta Mater*, 2009; 57: 4364
- [16] Li N, Wang J, Zhang X, Misra A. *JOM*, 2011; 63(9): 62
- [17] Wang J, Li N, Anderoglu O, Zhang X, Misra A, Huang J Y, Hirth J P. *Acta Mater*, 2010; 58: 2262
- [18] Liu Y, Jian J, Chen Y, Wang H, Zhang X. *Appl Phys Lett*, 2014; 104: 231910
- [19] Hong C S, Tao N R, Huang X, Lu K. *Acta Mater*, 2010; 58: 3103
- [20] Ni S, Wang Y B, Liao X Z, Li H Q, Figueiredo R B, Ringer S P, Langdon T G, Zhu Y T. *Phys Rev*, 2011; 84B: 235401
- [21] You Z S, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 2010; 62: 415
- [22] Jin S, Pan Q S, Lu L. *Acta Metall Sin*, 2013; 49: 635 (金 帅, 潘庆松, 卢 磊. 金属学报, 2013; 49: 635)
- [23] Duggan B J, Hatherly M, Hutchinson W B, Wakefield P T. *Met Sci*, 1978; 12: 343
- [24] Hatherly M, Malin A S. *Scr Metall*, 1984; 18: 449
- [25] Ashby M F. *Philos Mag*, 1970; 21: 399
- [26] Fleck N A, Muller G M, Ashby M F, Hutchinson J W. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 475

(责任编辑:肖素红)