

接触品质：采用界面工程实现材料超常力学性能 新方法

丁向东, 李苏植, 李恒, 张祯, 孙军
(西安交通大学金属材料强度全国重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 材料中广泛存在着不同类型的微观界面, 界面的相对滑动伴随着晶格匹配、局域钉扎等诸多方面的演化, 将诱发丰富的界面动态效应, 对材料的力学行为产生重要影响。如何调控界面的动态演化行为以大幅度提升材料的力学性能, 一直是领域内研究的难点和热点。西安交通大学孙军、丁向东创新团队以实现材料的超常力学行为和高性能化为目标, 提出了界面“接触品质”新概念并给予了定量表征, 从“接触界面、晶内畴界面、晶内滑移面”三方面, 研究了接触品质主导的界面动态演化中的微观机制, 取得了开创性成果。首先, 提出了“接触品质”新概念, 揭示出二维材料奇特摩擦行为的微观机理, 进而利用面内应变大幅度调控摩擦力, 实现了二维材料的超低摩擦; 其次, 发现梯度应变能够降低晶内界面的接触品质, 诱发畴界或相界的连续翻转, 在低韧性金属和脆性陶瓷材料中实现了具有可回复性大应变的超弹性; 进一步, 利用加剧的化学成分起伏增加位错滑移面接触品质, 显著降低了位错滑移的平均速度, 在纳米晶合金中实现了超高强塑性; 最后, 展望了接触品质这一概念在设计材料力学性能中的前景。该文以界面接触品质概念为切入点, 发现和揭示了一种获得材料超常力学效应的新途径。

关键词: 材料力学性能; 界面工程; 接触品质; 超润滑; 超弹性; 超高强韧性

中图分类号: TB303 **文献标志码:** A

Contact Quality: A Paradigm for Achieving Superior Mechanical Behavior of Materials by Interface Engineering

DING Xiangdong, LI Suzhi, LI Heng, ZHANG Zhen, SUN Jun

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: There are various solid-solid interfaces in materials, such as contacting surfaces, domain walls, phase boundaries, and dislocation glide planes. Under external load, the contact state can strongly affect the dynamic property of interfaces and thereby determine the mechanical behavior of materials. As such, how to effectively tune the contact state of the interface in order to significantly improve mechanical properties remains a cutting-edge research topic in materials science. To address this issue, we propose a new concept termed contact quality that can describe both the geometric and physical properties of an interface. This concept was applied to three representative types of interfaces as contacting surfaces, domain walls, and phase boundaries, and dislocation slip planes. First, the contact quality was introduced for characterizing interfacial interlocking coherence (geometric property) and local pinning strength (physical property). It revealed that the friction of 2D materials is governed by the contact quality. By applying in-plane tensile strain to the graphene to lower the contact quality, a superlubricity with a friction coefficient of < 0.001 was achieved. Secondly, triggering and modulating the superelasticity of materials was achieved by regulating the contact quality of domain and phase boundaries via strain gradient. It enabled non-hysteretic superelasticity in shape memory alloys and superelastic behaviors with reversible twinning deformation in body-centered-cubic metals. Eventually, by introducing a strong compositional undulation into nanograins, the contact quality of the dislocation slip plane was modulated with reduced dislocation speed and improved tensile ductility. A new nanocrystalline alloy with ultrahigh strength and good ductility was developed. An outlook for achieving superior mechanical behavior of materials by interface contact quality engineering is provided. This work demonstrated new strategies for designing

收稿日期: 2025-09-26。 作者简介: 丁向东 (1970—), 男, 教授, 博士生导师。 基金项目: 国家自然科学基金重点国际合作研究项目 (W2411048); 国家重点研发计划资助项目 (2022YFB4600500)。

网络出版时间: 网络出版地址:

advanced materials by engineering interface contact quality.

Keywords: mechanical behavior; interface engineering; contact quality; superlubricity; superelasticity; ultrahigh strength and ductility

固体材料中存在着各种类型的微观界面,如异质接触表面、晶体内部的畴界面与位错滑移面等。界面附近的电子、原子和晶格等微观结构相互关联,影响界面的接触效果,赋予界面不同的几何属性和物理属性。在外力作用下,界面的接触效果会显著影响界面运动及材料力学行为。近年来,基于界面工程提升材料的力学性能逐渐受到关注。如何有效调控界面接触效果以获得超常力学性能,是世界前沿科学长期研究的热点和难点。

传统调控界面接触效果的策略大多基于界面“接触数量”的改变(如界面接触面积等),这种“量”的调控往往对力学性能的提升幅度较为有限。然而,从“质”的角度调控(如界面晶格匹配度、局域钉扎强度等)则有望在不显著改变“量”的情况下,大幅提高材料力学性能。

团队提出了可以定量描述界面接触效果的“接触品质”新概念,并将其应用于接触界面、晶内畴界与相界、位错滑移面三类典型的微观界面,利用应变有效调控界面接触品质,揭示出若干调控界面运动的新机制,获得了若干材料超常力学新效应,为高性能材料的研发提供了新思路和新方法。

1 界面接触品质

近代摩擦学研究表明,三维固体材料在无磨损情况下的摩擦行为往往与界面真实接触面积的大小直接相关,即摩擦力主要依赖于接触界面的“量”^{[1][2]}。国际同行的实验表明二维材料的摩擦性能非常奇特,远不同于块体材料^[3],引发了广泛关注。例如,随着滑移距离的增加,摩擦力表现出先增大后稳定的演化行为;摩擦力具有随层数降低而升高的厚度依赖性。然而,基于接触面积的传统摩擦理论却无法适用于解释二维材料奇异的摩擦现象。

为了揭示二维材料界面摩擦行为的微观机理及调控机制,团队研究了石墨烯在摩擦过程中界面接触原子受力的统计规律。对于界面摩擦,利用分子动力学模拟了探针在石墨烯/非晶硅基底上的摩擦行为,分别使用 Tersoff^[4]和 Stillinger-Weber^[5]势函数描述石墨烯中的C-C共价键以及非晶基底和晶体硅探针中的Si-Si共价键。采用 Lennard-Jones 势描述石墨

烯与基底、石墨烯与探针以及石墨烯层之间的范德华粘附相互作用。为了模拟原子力显微镜测试表面摩擦力的过程,在探针移动方向和上方分别耦合了谐振弹簧,用于拉动探针及施加法向力。

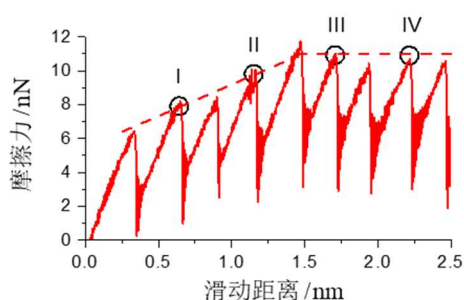
当探针在1-4层石墨烯上滑动时,会产生原子尺度的粘-滑运动(stick-slip),整个摩擦行为呈现两个不同阶段:在初始阶段,横向力的局部峰值随滑移距离的增加而逐步增加;经历几个滑动周期后,粘-滑行为达到稳定阶段,其峰值力保持恒定。这与块体石墨上的传统粘-滑行为不同。探针每次粘-滑的滑移距离约为2.5 Å,相当于石墨烯的晶格间距。该原子模拟首次重现了实验中观察到的两阶段摩擦行为^[3]。原子模拟结果还展示了摩擦力的层数依赖性,即随着样品厚度增加,强化效应变弱,摩擦力减小;当厚度达到四层时,强化效应几乎消失。为验证两阶段摩擦并非由探针高速滑动产生的动态效应,开展了粘-滑行为的准静态计算,发现两阶段摩擦特性仍然存在。此外,通过计算粘-滑运动的能垒,确认在实验测试的时间尺度下,该摩擦行为不是由热涨落驱动,而是由外部作用力所驱动。

早期研究将石墨烯等二维材料的摩擦强化效应归因于褶皱效应^[3],即探针在滑动过程中易诱发二维材料产生面外变形,导致截面真实接触面积的增加,进而提高摩擦力。当前模拟观察到褶皱构型随探针滑动而发生演化,发现较大的接触面积对应于更大的摩擦力,这与褶皱增加的趋势保持一致。但是,通过研究不同层数石墨烯的平均摩擦力与接触面积的依赖关系,发现平均摩擦力的增加程度远大于接触面积的增加幅度。具体来说,单层石墨烯相对于四层石墨烯实际接触面积仅增加了14%,而稳态阶段的平均摩擦力却增加了80%。这表明仅由石墨烯褶皱引起的真实接触面积变化无法解释摩擦力的大幅增加,石墨烯奇特的摩擦层数依赖性和摩擦强化效应存在着额外的主导机制^[6]。

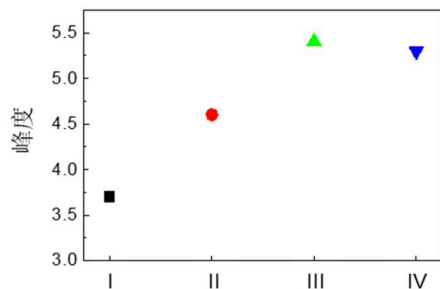
团队分析了界面处原子尺度相互作用力的分布。在探针滑动方向上,探针与石墨烯相互作用力 F_{interact} 为石墨烯施加于探针所有原子的摩擦力 f_i^{friction} 的总和。选取单层石墨烯在粘-滑过程中四个典型时刻开展界面受力分析,如图1(a)所示。由于石墨烯与探针之间存在晶体结构差异,四个时刻的原子摩擦力数值

均呈现出近似随机分布的特征^[6]。每个时刻的原子摩擦力总和为负值, 由此产生整体净摩擦力。分析受力分布形貌, 发现在摩擦强化阶段受力分布发生了明显的演化, 而在摩擦稳态阶段该形貌则几乎保持不变^[6]。

追踪探针原子在摩擦过程的受力变化, 发现其中一部分原子的摩擦力在摩擦强化阶段逐渐增加, 并在稳态阶段达到饱和。表明这些位点的钉扎作用随着滑动距离的增加而逐步增强, 由此对整体摩擦强化起着主要作用。然而, 对于其它大部分原子, 摩擦力基本保持稳定, 未发生摩擦增强效应。这些原子对总体摩擦力有贡献, 却并未对初始摩擦强化起作用。



(a) 单层石墨烯/硅基体的摩擦力信号



(b) 四个典型状态的统计学峰度数值

图1 提出界面“接触品质”概念并利用统计学参数峰度给予定量表征^[6]

Fig. 1 Concept of interfacial contact quality and statistical parameter Kurtosis for quantitative measurement

进一步观察表明, 探针原子摩擦力的变化与其所在的局部构型密切相关。当石墨烯局域构型能够发生变化, 将诱发探针原子界面摩擦力表现出强化到稳态的演化效应; 反之, 探针原子界面摩擦力保持稳态。考虑到探针、石墨烯和基底相互作用的复杂性, 局部接触环境差异较大, 无法预判单个探针原子及其周围环境将如何演化。尽管如此, 当前的模拟已经能够清晰地展示, 当探针在石墨烯表面滑动时, 界面倾向于朝着更加公度(对应界面更加共格)和更强钉

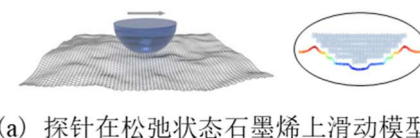
扎(对应更深的局部能量势阱)的状态发生演化。

综上, 团队发现了主导二维材料界面摩擦行为不在于接触的“量”, 关键因素在于界面的“接触品质”, 即整个界面咬合作用的协同性以及上下表面原子间的局部钉扎强度^[6]。基于此, 团队提出了利用统计学参数峰度以定量表征接触品质 ($K=\mu_4/\sigma^4$, μ_4 是界面原子受力的四阶中心矩, σ 是原子受力分布的标准差)。发现当界面的晶格匹配性越好、局域原子间钉扎作用越强, 其界面接触品质越好, 对应的峰度数值越大, 界面摩擦力也越高, 如图1(b)所示。

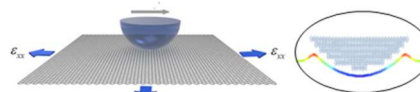
2 基于接触品质调控的超常力学行为

2.1 应变调控异质界面接触品质实现超润滑

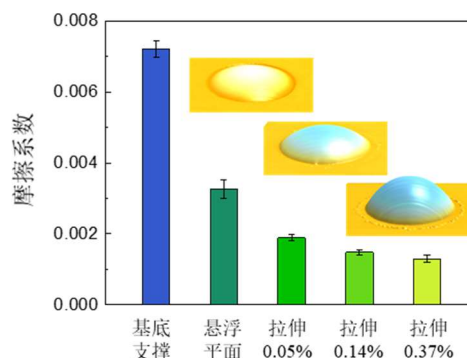
基于以上原理, 利用面内应变来调控接触品质, 进而改变其摩擦行为, 实现了二维材料的超润滑。如图2所示, 原子模拟发现通过对石墨烯施加面内拉应力抑制其柔性, 能够降低界面接触品质, 减小峰度数值, 从而降低界面摩擦力; 相反地, 施加压应变增加界面接触品质, 进而提高摩擦力。该模拟预测出应变调控摩擦力的幅度可达数倍以上^[6]。对探针的原子摩擦力开展统计学分析表明, 施加拉应变能够降低界面原子的钉扎强度以及界面整体公度, 导致界面摩擦力的降低。



(a) 探针在松弛状态石墨烯上滑动模型



(b) 探针在紧绷状态石墨烯上滑动模型



(c) 不同应变状态石墨烯的界面摩擦系数

图 2 应变调控实现超润滑^[7]

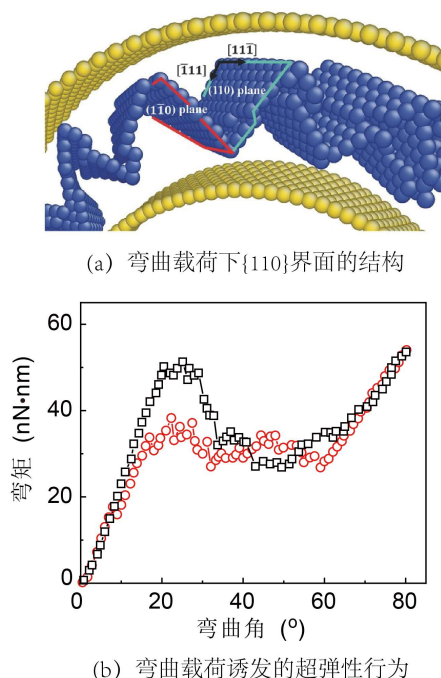
Fig. 2 Superlubricity via in-plane tensile strain

针对不同应变状态的石墨烯开展微纳米摩擦测试,验证了理论预测结果,获得了与原子模拟相近的结果。尤其是当拉应变达到 0.6% 时,石墨烯界面峰度数值显著下降,摩擦系数能够降低到 0.001 以下,到达固体超润滑状态^[7],这为二维固体润滑剂的工程应用提供了理论指导。

该“接触品质”概念可推广至其他二维材料(如二硫化钼)^[8],用以解释这些材料中的摩擦现象。更为重要地,团队提出的接触品质概念及峰度表征不仅适用于接触界面,还能够扩展到晶内畴界面、相界面等微观界面,如后所述。

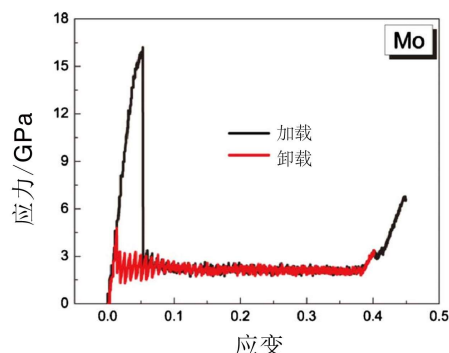
2.2 应变调控晶内界面接触品质诱发超弹性行为

畴界以及相界广泛存在于体心立方金属、铁弹形状记忆合金、以及铁电材料内部。虽然畴界和相界在外场作用下可发生移动,但是体心立方金属通常难以发生超弹性变形,铁弹形状记忆合金虽有超弹性但滞后大、能耗高,铁电材料畴翻转容易导致应力集中开裂、且没有大变形回复能力。因此,如何提高畴界与相界的可逆运动能力以获得超弹性变形,是该领域长期研究的焦点与难题^[9]。

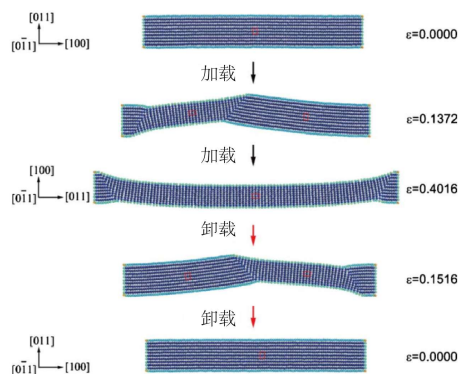
图 3 α -Fe 纳米线弯曲载荷诱发的孪晶结构及超弹性行为^[10]Fig. 3 Unconventional twin structure and pseudo-elasticity of α -Fe nanowire under bending

团队通过分析了上述三类材料中界面的几何与物理属性,发现均匀载荷下畴界与相界具有较高接触品质、序参量在界面处突变,导致界面以整体、瞬时的形式运动,但能垒高,难以实现低滞后可逆运动。团队利用梯度应变降低畴界和相界的接触品质,诱发序参量在界面处连续转变,从而有效降低界面迁移能垒,实现畴界与相界的低滞后可逆运动。

首先,团队利用分子动力学方法分析了低韧性的体心立方结构金属中梯度载荷作用下的畴结构。如图 3(a) 所示,弯曲载荷作用下 α -Fe 纳米线中出现了异常的{110}型界面结构。这类畴结构由一系列局域的{112}孪晶堆叠组成,并在弯曲变形过程中呈现出 W 形^[10]。孪晶界原子排列复杂度的增加导致这类界面具有低接触品质。进一步的研究发现,异常的{110}型界面在弯曲变形过程中以间歇、连续的方式形核扩展,并提高了界面能量的存储。如图 3(b) 所示,本征不具备超弹性的体心立方金属 α -Fe 纳米线在弯曲载荷作用下出现了基于孪晶可逆运动的超弹性效应,可回复角度达 80°。



(a) 钼纳米线的应力应变曲线

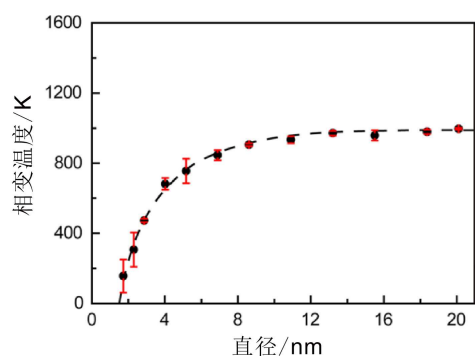


(b) 钼纳米线加载及卸载过程中的微观结构

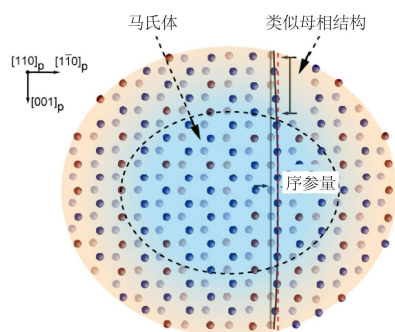
图 4 钼纳米线的超弹性行为及其微观结构演化^[11]

Fig. 4 Pseudo-elasticity and atomic configuration of Mo nanowire

团队进一步研究了包括 Mo、W 等体心立方金属纳米线的变形行为, 发现其均能在应变作用下诱发奇异的孪晶结构以及超弹性行为, 如图 4 所示^[11]。对于体心立方金属纳米线的超弹性行为, 相较于在 {110}、{123} 晶面的全位错滑移, 不全位错沿 $\langle 111 \rangle$ 滑移形成 {112} 层错更容易发生。同时, 对比面心立方结构, 体心立方金属纳米线具有较高的孪晶形核能垒以及较低的孪晶迁移能垒, 致使体心立方金属纳米线的超弹性具有较低的能量耗散以及应变硬化。团队关于体心立方金属纳米线超弹性行为的理论研究成果在钨纳米晶的实验中得到了证实^[12]。团队研究发现对于钨、钼等难熔体心立方金属纳米线, 其超弹性行为在 1500 K 的高温仍能保持^[11]。此超弹性温度高于绝大多数已知的高温形状记忆合金, 为高温超弹性合金的设计提供了理论指导^[13, 14]。



(a) 马氏体相变温度与直径的关系



(b) 纳米马氏体颗粒的微观结构

图 5 B2 至 B19 马氏体相变的尺度效应及相变序参量在表面附近的连续转变^[15]

Fig. 5 Size effect and continuous variation in order parameter near the surface of B2-B19 martensitic transformation

其次, 团队在高比表面积的形状记忆合金纳米颗粒中发现了表面应力能够诱发晶格应变梯度, 使结构相变的应变序参量出现连续转变, 降低了界面接触品质, 从而诱发了一系列新颖的力学行为。利用分子动力学方法系统研究了表面对温度驱动 B2 相至

B19 相马氏体相变的影响^[15]。如图 5 所示, 随着 B2 相颗粒尺寸的减小、比表面积的增加, 其马氏体相变温度逐渐降低, 并与颗粒直径呈反比关系。在直径低于 2 纳米的颗粒中, 温度诱发马氏体相变被完全抑制。对马氏体纳米颗粒相变序参量分析表明, 相变应变在趋近于表面时出现连续退化, 即 B19 相呈现出向 B2 相的连续转变。这一应变序参量连续退化层的厚度约为 0.5 纳米, 且与颗粒的直径无关, 表明其主要由表面应力主导。团队进一步研究了纳米尺度形状记忆合金颗粒的应力诱发马氏体结构相变及其结构演化过程^[16], 发现应力诱发的 B2 至 B19 结构相变在表面附近连续发生。在马氏体与母相的相界面处, 相变应变序参量发生连续的转变。朗道热力学模型分析表明, 表面应力主导的马氏体相与母相之间的能垒随着比表面积的增加逐渐降低并消失。如图 6 所示, 在 2 纳米这一临界尺寸下, 表面梯度应变可完全主导并改变材料的结构相变过程, 材料出现应变可达 8% 的无滞后超弹性行为^[16]。这与传统由一级结构相变主导的应力诱发的大滞后超弹性行为截然不同^[17]。此研究结果在纳米钛镍合金中得到了原位 X 射线衍射实验证实^[18, 19]。

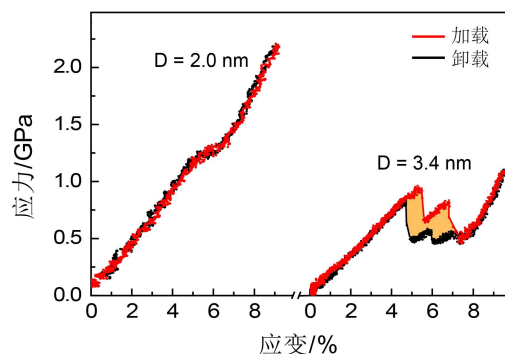


图 6 纳米形状记忆合金颗粒的无滞后超弹性^[16]

Fig. 6 Non-hysteretic superelasticity of shape memory alloy at the nanoscale

最后, 团队研究了本征脆性的铁电氧化物在弯曲变形条件下的微观铁电畴结构, 发现了极化序参量在畴界处连续变化。利用分子动力学模拟, 研究了钛酸钡自支撑薄膜在 300 K 温度下对弯曲载荷的响应。如图 7 (a) 所示, 薄膜首先发生弹性变形并在达到临界弯曲角后出现塑性变形平台。进一步的弯曲导致弯矩的连续增加, 在裂纹萌生后弯矩降低。在断裂前卸载时, 薄膜展示出超弹性行为, 且与加载曲线基本重合, 总可回复应变达 10%。此过程的损耗因子约为 0.02, 远低于小尺度的氧化锆形状记忆陶瓷与钛镍铜形状记忆合金。图 7 (b) 进一步显示了弯曲载荷下

铁电极化结构的微观演化过程。在加载前,薄膜中主要包含极化向上或向下的 c 畴。随着弯曲载荷的增加畴界移动,极化方向逐渐偏转形成 a 畴,在不同取向的 a 和 c 畴之间产生了极化连续翻转的过渡区域。这有效降低了畴界滑移的势垒,仅产生较低的界面接触品质,避免了力学变形中畴直接翻转引发的裂纹萌生,从而使得实验中钛酸钡薄膜在弯曲应变下表现出较大的变形回复能力^[20, 21]。

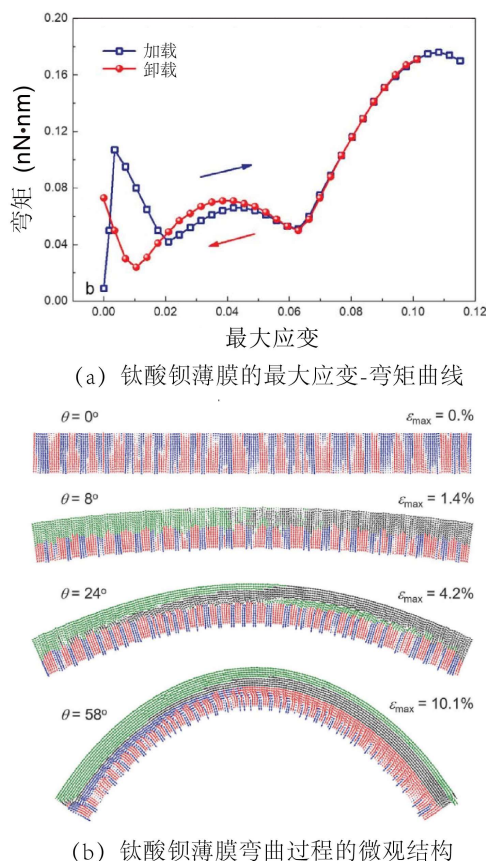


图 7 钛酸钡薄膜弯曲超弹性行为及弯曲过程的极化结构^[20]

Fig. 7 Bending-induced superelastic deformation and the dipole configurations at different bending angles of BaTiO₃ membrane

除超弹性行为外,自支撑的铁电薄膜在实验中可呈现自组装褶皱结构^[22]。褶皱薄膜出现明显的由压应变至拉应变的应变梯度。随着薄膜中最大应力的增加, a 畴逐渐在表面附近拉伸区域融合。 c 畴主要出现在压缩区并呈现出增强的极化密度。除了极化翻转,在 a 畴与 c 畴的过渡区域,出现了极化的连续转动。团队进一步分析了拉伸以及压缩区域的面内极化密度,发现在褶皱峰表面区域面内极化密度随着应变增加提高,在褶皱谷表面区域面内极化密度较低且随应变改变较小^[22]。同时铁电极化密度与应变梯度呈线性关系,表明褶皱过程中伴随着挠曲

电效应,其挠曲电系数约为 $0.73 \times 10^{-9} \text{ C m}^{-1}$ 。

2.3 成分起伏调控位错滑移面接触品质实现超高强塑性

强度和塑性是金属材料最为重要的两个性能指标。一方面,需要更高的强度以支撑更大的外载;另一方面,还需要更大的塑性变形能力以利于加工制备以及在服役过程中抵抗裂纹的萌生和扩展。然而,塑性变形的本质决定了强度的提高总是伴随着塑性变形能力的下降。这种强度与塑性之间的倒置关系成为了制约金属材料发展的瓶颈,同时也成为了材料科学领域研究的核心科学问题之一^[23]。细化晶粒是提高金属材料强度最为有效的途径之一。随着晶粒尺寸的减小,材料中晶界等界面缺陷的数量会显著增加,从而有效阻碍位错运动,使材料的强度得到提升。尤其是当晶粒尺寸细化至 100 nm 以下时(即纳米晶体材料),根据 Hall-Petch 关系可知,材料的强度会大幅度提高,甚至可以使某些金属材料的强度达到 2 GPa 以上^[24, 25]。然而,伴随这种强度提升的则是材料塑性的显著衰减。即便是塑性变形能力最强面心立方(FCC)结构金属材料,在晶粒纳米化之后其在拉伸状态下的塑性应变仅能达到 $\sim 1\% \sim 3\%$ ^[26-28]。这主要是因为位错极难在细小的纳米晶粒内部有效地塞积存留下来,致使晶内存储位错密度低,由位错产生的应变硬化效应非常微弱^[29]。这就导致高强度纳米晶金属微观上塑性变形局域化,引起严重的应力集中而断裂,致使塑性丧失。纳米晶金属的低塑性严重影响了此类高强度材料的工业应用。因此,如何有效地增加金属纳米晶材料的位错存储能力以提高其拉伸塑性,是近 30 年制约纳米晶金属发展和应用的关键瓶颈问题。

基于上述分析不难看出,提高纳米晶材料塑性的关键在于提高其应变硬化和/或应变速率硬化能力,从而抑制塑性变形的局域化和塑性失稳。这其中的核心问题是如何阻碍或迟滞位错滑移,使其从晶界发射后能够被抑留在晶粒内部,从而实现位错在纳米晶粒内部的有效存储。近期对以高/中熵合金为代表的多主元合金的研究发现,成分起伏与位错在不同尺度上的相互作用能够促进位错的存储和增殖,实现材料强度与塑性的协同提升^[30]。但是,多主元合金性能的提升主要还是依靠若干已知的机制,如固溶强化^[31]、增加晶格摩擦阻力^[32]或者利用化学短程有序^[33]等。这就掩盖了成分起伏本身的作用。而合金的多主元特性又使成分起伏(如浓度波或短程有序

团簇)中的化学短程有序结构变得非常复杂,这就使澄清成分起伏与变形行为之间关系变得更加困难^[34]。

团队通过实验研究结合分子动力学模拟,发现了纳米晶结构与三维成分起伏复合强韧化的新机制,即:纳米尺度三维网络状成分起伏可促成位错滑移面在三维晶格应变场上的明显起伏,导致位错滑移面的接触品质在纳米尺度上产生显著波动,其发生的空间尺度恰能与位错产生强烈交互作用,从而改变位错的动力学行为,使位错运动呈现出迟滞、间歇、缠结的特征,一方面促使位错在纳米晶粒内部有效增殖存储,提高材料的应变硬化能力;另一方面,还能提高位错运动的应变速率敏感性,提升材料的应变速率硬化能力。

基于上述提出的新机制,以镍钴(NiCo)合金作为模型材料,利用脉冲电沉积工艺,在面心立方单相二元固溶体合金中构筑出了由纳米晶粒(晶粒尺度26nm)及其内部三维成分起伏(1-10nm内浓度起伏达 $\pm 10\%$)组成的复合纳米结构(图8),该合金内部存在大量的本征的随机浓度起伏。

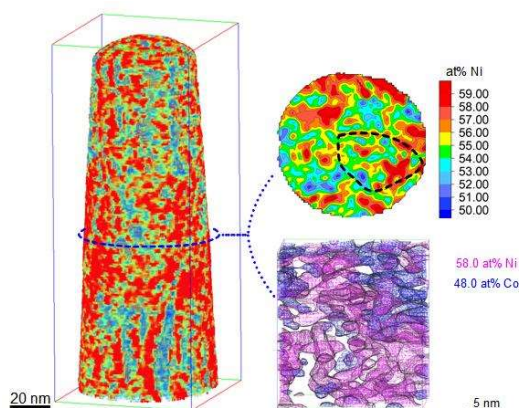


图8 合金内部成分起伏波动程度的三维原子探针结果^[41]

Fig. 8 Significant compositional undulations observed from three-dimensional reconstruction map by APT measurement

由于Ni-Co的电沉积属于异常共沉积,因此镀层的成分对镀液中Ni/Co离子比高度敏感^[35]。在这种情况下,镀液成分的微小改变都会导致镀层的成分发生显著的变化^[36]。这主要是由于镀液中Co离子的浓度远低于Ni离子的浓度,因此Co的沉积由传质(扩散)控制^[36]。这样就使得阴极-镀液界面处的离子浓度更容易受到镀液浓度变化的影响。按照菲克定律,扩散到阴极表面的离子浓度与阴极附近的浓度梯度密切相关。因此,阴极表面Co离子的沉积速率由扩散层内的浓度梯度决定^[37]。利用这一点,控制电沉积过程中的传质过程,从而在微纳尺度上调

控合金中的成分起伏。首先,团队采用超高频率脉冲电沉积^[38]。高脉冲频率使得阴极附近扩散层的厚度减小,同时也使得传质过程由非稳态扩散所控制^[36]。其次,团队利用自制的自动补加装置,每隔300s向镀液中补加一定量浓度的硫酸钴溶液。补加位置选择在阴极附近,尽可能地靠近阴极板(阴极扩散层),且每次补加的溶液体积各不相同。这种“随机”的补加一方面可以使镀液中Co离子的摩尔浓度稳定在0.1左右,更重要的是,能够“扰乱”阴极附近区域内Ni/Co离子比和离子的空间分布,进而造成扩散层内Co离子浓度梯度的不断变化,最终导致阴极表面Co离子的沉积速率不断随时间变化,造成镀层成分的波动^[39]。而且由于超高脉冲频率和极短的脉冲导通时间,使电沉积形核增强而已形成的晶核的生长则受到抑制,进一步促进了原子尺度和纳米尺度成分起伏的形成。通过上述方法,团队实现了在纳米甚至原子尺度上对镀层的成分进行微观调控^[40]。

在此基础上,我们通过调节脉冲电沉积的工艺参数,进一步强化了浓度起伏,并对其尺寸和浓度偏离宏观成分的程度进行调控。基于APT方法重构原子空间分布图得到的成分变化热感图可见(图8),Ni₅₀Co₅₀合金中存在着明显的微纳尺度的成分起伏,表现为大量的尺寸从几纳米到几十纳米不等富Ni区或富Co区。以Ni原子的原子百分含量作为衡量成分波动程度的参量,不同区域间成分波动和差异最高达10%。利用二维成分分布图及相应的原子空间分布图对Ni₅₀Co₅₀合金中的成分起伏进行进一步地分析表明,这种成分起伏并不是在固溶体合金中常见的晶界偏析;相反,大量的富Ni区或富Co区交替分布在纳米晶粒内部。

团队借助计算机分子动力学模拟,分析和研究纳米晶NiCo合金中位错与纳米-原子尺度成分起伏之间的相互作用,揭示二者之间的作用机制和作用机理。团队使用Kim^[42]开发的修正嵌入原子法(MEAM)来描述Ni-Co体系中原子间的相互作用,将模拟盒子的x,y和z方向分别取为[110],[$\bar{1}11$]以及[$\bar{1}\bar{1}2$],并构造了一个长度约为30nm的<110>/2刃位错。在100K温度下,团队让该位错在从100MPa到160MPa的恒定应力载荷下的运动。为了理解成分不均匀性对位错动力学的影响,团队参考“均质”Ni₅₀Co₅₀合金,通过沿x和z方向叠加两个正弦波来引入成分的变化(仅限于分子动力学模拟中使用纳米体积内所产生的统计成分波动)。正弦波的表达式为 $C = C_0 \sin(2\pi x/\lambda)$,其中 C_0 (在本模型中假定原子

浓度为 5 at%) 是振幅, λ (10 nm) 是波长。在位错滑移面上, 成分的变化可达 ± 10 at%, 与实验中观察到的情况相接近。

团队通过计算发现成分起伏的波动程度会影响峰度, 进而改变位错滑移面的接触品质。为了观察成分起伏对位错滑移的影响, 我们通过模拟在模型中加入 $\langle 110 \rangle / 2$ 刃型扩展位错, 并让其在 120 MPa 的恒定剪切应力下滑移, 进而观察“均质” $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金以及具有成分起伏的 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金中的运动情况(图 9)。同时还引入纯 Ni 作对比, 模拟发现, 在纯 Ni 及“均质” $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金中, 位错均能够较为顺畅的发生滑移, 且在纯 Ni 中的平均滑移速度更快。相应的, 纯 Ni 中位错线在流畅滑移过程中始终保持近乎直线的状态。而在“均质” $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金中, 在滑移过程中位错线某些局部位置则会发生弯曲。然而, 在具有成分起伏的 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金中, 位错的运动呈现出一种“粘滞性”的特征, 位错滑移断续而缓慢且随着合金中 Co 含量的降低, 位错滑移速度也持续减慢; 同时扩展位错的位错线发生明显的弯曲扭折。为了进一步探究纳米晶 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金这种迥然于传统纳米晶金属材料的应变硬化行为, 我们进行了同步辐射高能 XRD 原位拉伸实验, 发现随着拉伸加载的进行, 纳米晶合金中的位错密度迅速增加, 达到 $1.18 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 的峰值, 实现了位错在纳米晶粒内部的反应和塞积。

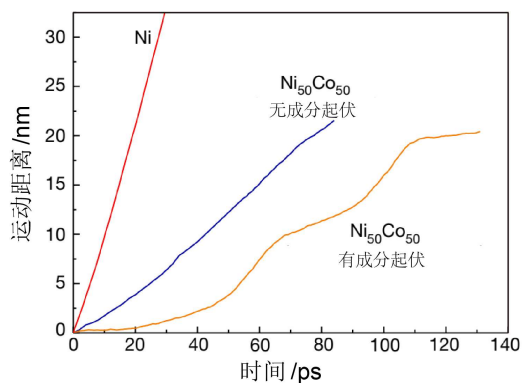
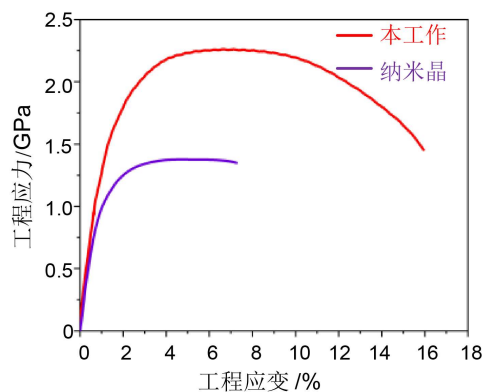


图 9 成分起伏波动程度对位错运动行为的影响^[41]

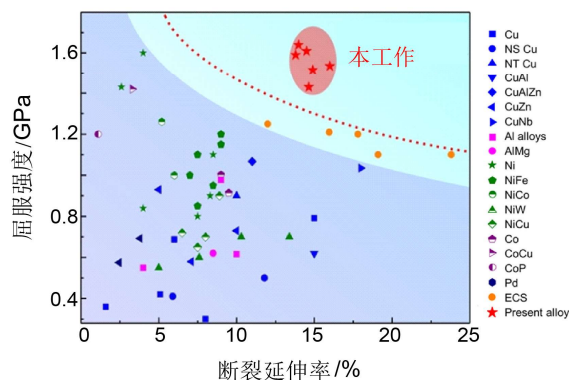
Fig. 9 The role of composition undulations on the kinetic behavior of dislocation

通过室温单轴准静态拉伸实验, 对其力学性能进行了系统的测试。如图 10 所示, 该合金具有优异的综合力学性能: 其屈服强度高达 1.6 GPa, 而最高拉伸强度则达到了 2.3 GPa。与此同时, 合金仍能够保持 14-16% 的断裂延伸率。这表明纳米晶 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金在 2 GPa 的超高强度水平上实现了强度与塑性

的良好匹配, 与这些传统的纳米晶金属材料相比, 纳米晶 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 合金实现了强度和塑性的协同提升。相比于均质材料, 该新型纳米晶合金在抗拉强度提高 77% 的同时, 拉伸延伸率提升了 130%。测试结果表明该合金达到了单相面心立方金属前所未有的力学性能。



(a) 本工作与传统纳米晶 Ni 的力学性能对比



(b) 本工作与报道过的纳米晶单相合金对比

图 10 成分起伏纳米晶合金超高强塑性^[41]

Fig. 10 Ultra-high strength and good tensile ductility of a new nanocrystalline alloy with composition undulations

3 展望

本研究从接触品质角度提出了调控界面性能的新思路。如何有效降低界面摩擦力实现固体超润滑一直是摩擦学领域研究的前沿方向, 未来研究仍需继续推动超润滑从微观尺度向宏观尺度的跨越, 探索具有超低界面摩擦的新材料。此外, 还需利用适当的方式实现对摩擦性能的有效调控, 以适用航空航天、机械制造等关键领域的应用场景。

通过调节晶体内部的畴界以及相界接触品质实现对材料超弹性以及滞后行为的控制机理仍需进一步的深入研究, 探索其接触品质与界面处原子物理及化学属性之间的关联, 并阐明这类材料中界面运动与位错等其他缺陷之间的耦合及竞争, 可为材料

超弹性行为的进一步设计提供思路。同时, 拓展界面接触品质调控的应用范围, 有望在新型材料体系(如二维材料以及卤化物钙钛矿材料)中诱发新奇的力学-电学耦合行为。

通过加剧成分起伏产生三维晶格畸变, 增加位错滑移面接触品质的起伏程度, 实现了低拉伸塑性纳米晶合金的超高强塑性。未来该项研究仍需做进一步的延伸和深化, 将纳米结构-纳米成分起伏复合调控的合金设计理念由简单二元合金体系拓展到存在化学有序的多主元合金体系, 尝试通过多尺度成分起伏叠加短程有序溶质原子团簇, 进一步提高位错滑移阻力, 从而增强位错在纳米晶粒内部的有效存储, 探索通过调控非均质纳米结构实现多主元合金强韧性协同提升的有效途径, 尝试开发高性能新型结构金属材料。

4 结 论

(1)发现了二维材料的摩擦行为不显著依赖于接触面积, 而主要由界面接触品质所主导, 利用统计学峰度对接触品质给予了定量表征。基于该机制, 通过施加面内拉应变降低界面接触品质, 实现了二维材料超润滑。

(2)发现了梯度应变调控畴界与相界的接触品质, 从而诱发序参量连续转变, 产生超弹性变形的新机制。基于该机制, 在不具有相变的体心立方金属中获得了基于可逆孪晶变形的超弹性效应, 解决了制约形状记忆合金超弹性滞后大的难题, 并在脆性铁电陶瓷中发现了弯曲超弹性及自组装褶皱效应。

(3)利用加剧成分起伏产生三维晶格畸变, 增加了位错滑移面接触品质的起伏程度, 诱发位错出现迟滞、间歇而曲折的粘滑运动, 促进位错在纳米晶粒内的存储和增殖, 实现了低拉伸塑性纳米晶合金的超高强塑性。

参考文献:

- [1] MATE C M, CARPICK R W. Tribology on the small scale: a modern textbook on friction, lubrication, and wear [M]. Oxford University Press 2019.
- [2] 温诗铸, 黄平, 田煜, et al. 摩擦学原理(第五版) [M]. 清华大学出版社, 2018.
- [3] LEE C, LI Q, KALB W, et al. Frictional characteristics of atomically thin sheets [J]. Science, 2010, 328: 76-80.
- [4] TERSOFF J. Empirical interatomic potential for carbon, with applications to amorphous carbon [J]. Physical Review Letters, 1988, 61(25): 2879-2882.
- [5] STILLINGER F H, WEBER T A. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon [J]. Physical Review B, 1985, 31(8): 5262-5271.
- [6] LI S, LI Q, CARPICK R W, et al. The evolving quality of frictional contact with graphene [J]. Nature, 2016, 539: 541-545.
- [7] ZHANG S, HOU Y, LI S, et al. Tuning friction to a superlubric state via in-plane straining [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2019, 116: 24452-24456.
- [8] ZHANG D, HUANG M, KLAUSEN L H, et al. Liquid-phase friction of two-Dimensional molybdenum disulfide at the atomic scale [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 21595-21601.
- [9] 杨森, 任晓兵. 铁性智能材料的研究现状和发展趋势 [J]. 中国材料进展, 2014, 33(03): 180-185.
- [10] YANG Sen, REN Xiaobing. Progress in ferroic intelligence smart materials [J]. MATERIALS CHINA, 2014, 33(03): 180-185.
- [11] YANG Y, LI S, DING X, et al. Interface driven pseudo-elasticity in α -Fe nanowires [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 26(5): 760-767.
- [12] LI S, DING X, DENG J, et al. Superelasticity in bcc nanowires by a reversible twinning mechanism [J]. Physical Review B, 2010, 82(20): 205435.
- [13] WANG X, WANG J, HE Y, et al. Unstable twin in body-centered cubic tungsten nanocrystals [J]. Nature Communications, 2020, 11: 2497.
- [14] LI X, ZHANG Z, WANG J. Deformation twinning in body-centered cubic metals and alloys [J]. Progress in Materials Science, 2023, 139: 101160.
- [15] 杨成鹏, 孙涛, 韦如建, et al. 应变对面心立方结构孪晶纳米线变形机制影响的原位原子尺度研究 [J]. 电子显微学报, 2020, 39(05): 476-486.
- [16] YANG Chengpeng, SUN Tao, WEI Rujian, et al. Effect of strain on the deformation mechanism of twin-structured Ni nanowires (NWs) [J]. Journal of Chinese Electron Microscopy Society, 2020, 39(05): 476-486.
- [17] ZHANG Z, DING X, DENG J, et al. Surface effects on structural phase transformations in nanosized shape memory alloys [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(15): 7895-7901.
- [18] ZHANG Z, DING X, SUN J, et al. Nonhysteretic superelasticity of shape memory alloys at the nanoscale [J]. Physical Review Letters, 2013, 111(14): 145701.

- [17] 丁向东, 宗洪祥, 张祯, et al. 纳米形状记忆合金的零滞后超弹性行为 [J]. 中国材料进展, 2016, 35(08): 592-597+605.
- DING Xiangdong, ZONG Hongxiang, ZHANG Zhen, et al. Nonhysteretic superelasticity of shape memory alloys at the nanoscale [J]. MATERIALS CHINA, 2016, 35(08): 592-597+605.
- [18] AHADI A, SUN Q. Stress-induced nanoscale phase transition in superelastic NiTi by in situ X-ray diffraction [J]. Acta Materialia, 2015, 90: 272-281.
- [19] AHADI A, SUN Q. Effects of grain size on the rate-dependent thermomechanical responses of nanostructured superelastic NiTi [J]. Acta Materialia, 2014, 76: 186-197.
- [20] DONG G, LI S, YAO M, et al. Super-elastic ferroelectric single-crystal membrane with continuous electric dipole rotation [J]. Science, 2019, 366(6464): 475-479.
- [21] 聂越峰, 刘明. 自支撑多铁性薄膜材料研究的机遇与挑战 [J]. 物理, 2023, 52(02): 89-98.
- NIE Yuefeng, LIU Ming. Opportunities and challenges in freestanding multiferroic membranes [J]. Physics, 2023, 52(02): 89-98.
- [22] DONG G, LI S, LI T, et al. Periodic wrinkle-patterned single-crystalline ferroelectric oxide membranes with enhanced piezoelectricity [J]. Advanced Materials, 2020, 32(50): 2004477.
- [23] RITCHIE R O. The conflicts between strength and toughness [J]. Nature Materials, 2011, 10(11): 817-822.
- [24] KARIMPOOR AA, ERB U, AUST K T, et al. High strength nanocrystalline cobalt with high tensile ductility [J]. Scripta Materialia, 2003, 49(7): 651-656.
- [25] LI H, LIANG Y, ZHAO L, et al. Mapping the strain-rate and grain-size dependence of deformation behaviors in nanocrystalline face-centered-cubic Ni and Ni-based alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 709: 566-574.
- [26] MA E, ZHU T. Towards strength-ductility synergy through the design of heterogeneous nanostructures in metals [J]. Materials Today, 2017, 20(6): 323-331.
- [27] T. Z Y, XIAOZHOU L. Retaining ductility [J]. Nature Materials, 2004, 3(6): 351-352.
- [28] OVID'KO I A, VALIEV R Z, ZHU Y T. Review on superior strength and enhanced ductility of metallic nanomaterials [J]. Progress in Materials Science, 2018, 94: 462-540.
- [29] ZHU Y T, WU X L. Ductility and plasticity of nanostructured metals: differences and issues [J]. Materials Today Nano, 2018, 2: 15-20.
- [30] MA E, WU X. Tailoring heterogeneities in high-entropy alloys to promote strength-ductility synergy [J]. Nature Communications, 2019, 10: 5623.
- [31] DING Q, ZHANG Y, CHEN X, et al. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys [J]. Nature, 2019, 574(7777): 223-227.
- [32] SOHN S S, KWIATKOWSKI DA SILVA A, IKEDA Y, et al. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion [J]. Advanced Materials, 2019, 31(8): 1807142.
- [33] LEI Z, LIU X, WU Y, et al. Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes [J]. Nature, 2018, 563(7732): 546-550.
- [34] ZHANG R, ZHAO S, DING J, et al. Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy [J]. Nature, 2020, 581(7808): 283-287.
- [35] QIAO G, JING T, WANG N, et al. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 85-92.
- [36] MARLOT A, KERN P, LANDOLT D. Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes [J]. Electrochimica Acta, 2002, 48(1): 29-36.
- [37] DIETER L. Fundamental aspects of alloy plating [J]. Plating and Surface Finishing, 2001, 88(9): 70-79.
- [38] 陈岩. 电沉积纳米结构 Ni 基合金的力学性能及摩擦磨损特性研究 [D]; 吉林大学, 2023.
- [39] IBL N. Some theoretical aspects of pulse electrolysis [J]. Surface Technology, 1980, 10(2): 81-104.
- [40] 李恒. 面心立方结构纳米晶金属材料宽应变速率范围内的力学行为及强韧化机理研究 [D]; 吉林大学, 2022.
- [41] LI H, ZONG H, LI S, et al. Uniting tensile ductility with ultrahigh strength via composition undulation [J]. Nature, 2022, 604(7905): 273-279.
- [42] KIM Y-K, JUNG W-S, LEE B-J. Modified embedded-atom method interatomic potentials for the Ni-Co binary and the Ni-Al-Co ternary systems [J]. Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 2015, 23(5): 055004.

(编辑 刘杨 陶晴)

团队介绍:

团队主要从事金属材料的形变相变与强韧化研究。团队负责人丁向东, 材料科学与工程学院院长(2024-现在), 金属材料强度全国重点实验室副主任(2018-现在), 国家级领军人才(2015 年), 剑桥大学 Yip visiting fellow(2015 年), 国家重点研发计划项目首席科学家(2022-2024), JWKJW 重大项目中方负责人(2021-2025)。主持国家自然科学基金重大国际(地区)合作与交流项目、重点项目等。发表 SCI 论文总计 290 余篇, 其中通讯作者 Nature 1 篇、Science 1 篇。受邀做国际会议大会报告及邀请报告 30 余。获 2016 年度国家自然科学基金二等奖(排名第 3), 2024 年陕西省自然科学一等奖(排名第 1)。



团队负责人: 丁向东教授

