

文章编号:1671-6833(2009)01-0048-05

标距尺寸对纳米镍拉伸性能的影响

许伟长,戴品强

(福州大学 材料学院,福建 福州 350108)

摘要:采用直流电沉积制备了平均晶粒尺寸为27.2 nm且宽晶粒尺寸为5~120 nm的纳米镍.通过室温单向拉伸实验研究了标距尺寸对纳米镍力学性能的影响.研究发现,纳米镍的屈服强度随标距长宽比(r)的增加而增加,弹性、塑性应变均随 r 的增加而减小,标距尺寸对拉伸中的剪切断裂行为没有影响;通过TEM对拉伸断口、剪切带组织的观察,发现纳米镍变形后平均晶粒尺寸较镀态下具有明显粗化,剪切带是由变形过程中首先粗化的晶粒区发生进一步的集中塑性变形引起的,剪切带上晶粒沿特定方向被拉长,平直的晶界对应于SEM观察到的平行线.

关键词:纳米镍;力学性能;剪切带;电沉积;晶粒尺寸分布

中图分类号: TG 172.5

文献标识码: A

0 引言

纳米金属材料(晶粒尺寸 <100 nm)的强度较粗晶同成分材料高数倍,但塑性远低于粗晶材料^[1-2],甚至不到5%^[1,3].高强度低塑性成为限制纳米金属材料工程应用的主要瓶颈.近十年里,大量的研究工作都以提高纳米金属材料的塑性作为目标^[2,4-6].在研究中,将测得的力学性能与他人报道的力学性能进行比较是很常见的一种研究方法^[5,6],但是这样做缺乏一定的客观性.原因在于,对于同类材料,用于拉伸测试的样品尺寸不同,将导致测量结果产生很大的差异.例如,Dalla Totte等人发现将同种纳米镍加工成总长为3 mm和20 mm两种拉伸试样,测得的抗拉强度分别约为1 800 MPa与1 400 MPa,塑性分别为5.5%与4.5%^[1].这隐含着研究人员事实上是在不同的水平下在对同类材料进行比较研究,比较结果自然值得怀疑.作者以一种电沉积宽晶粒尺寸分布(5~120 nm)的纳米镍(简称宽晶纳米镍)作为研究对象,在近似均匀(160~180 μm)的厚度下,采取固定拉伸试样标距长度或宽度,研究标距长宽比对力学性能的影响,期望在该范围内揭示试样标距尺寸对纳米材料拉伸力学性能的影响规律.

此外,局部剪切变形是纳米、超细晶金属材料主要的塑性失稳形式^[7],作者通过拉伸试样断

口、剪切带上的TEM组织观察、SEM表面观察深入地分析了局部剪切变形过程与微观组织演变过程的联系.

1 实验材料与方法

笔者使用镀液的基本组成包括氨基磺酸镍、氯化镍、硼酸、十二烷基硫酸钠和一些必要的添加剂.采用直流电沉积技术,电流密度为8 A/dm²,pH值控制在3.5,温度为60 $^{\circ}\text{C}$,镀液采用磁力搅拌.阳极用高纯低硫镍板(纯度 $>99.9\%$),阴极用电解抛光的不锈钢片,浸液阴阳面积比为1:4.电沉积过程中使用氨基磺酸溶液和碱式碳酸镍溶液调节镀液的pH值.制备的镀层厚度为160~180 μm ,采用机械法剥离镀层.

用线切割机从镀层上切割拉伸试样.试样标距区域尺寸分别为15 mm \times 6 mm、10 mm \times 6 mm、5 mm \times 6 mm和10 mm \times 3 mm.在微机控制的电子万能试验机(CMT-6104)上进行室温下的单向拉伸试验,应变速率的范围为 10^{-3} s⁻¹.采用Tecnai G2 F20型场发射透射电镜对纳米镍的微观组织进行观察,电子加速电压为200 kV.透镜试样采用双喷电解仪进行减薄,所用的电解液为15 mL高氯酸+285 mL乙醇,电解电压为50 V,电解温度为-20~-30 $^{\circ}\text{C}$.

采用标距尺寸为10 mm \times 6 mm的拉伸样品,

收稿日期:2008-09-15;修订日期:2008-10-30

基金项目:福建省自然科学基金资助(E0410011);福建省科技计划资助重点项目(2006H0020)

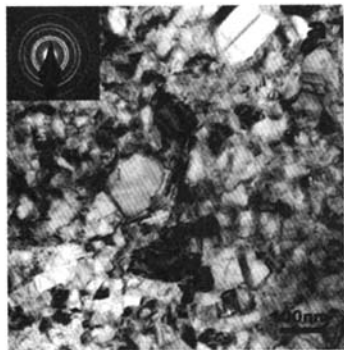
作者简介:许伟长(1980-),男,福建福州,福州大学博士研究生,主要从事纳米镍性能研究.

在缓慢应变速率下 ($5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) 拉伸至 10% 应变量 (未断裂), 然后卸载至 10 MPa, 从拉伸机上取下样品, 这时在拉伸试样表面留下明显的剪切带凹痕. 采用荷兰 Philips - FEI 公司生产的 XL30ESEM - TMP 型环境扫描电镜对拉伸试样的表面剪切带进行观察, 之后在剪切带位置制作直径为 3 mm 的 TEM 样品, 要求剪切带恰好位于圆片直径位置, 双喷减薄后, 要求在剪切带上穿孔, 在 TEM 上观察穿孔附近的薄区组织.

2 实验结果与分析

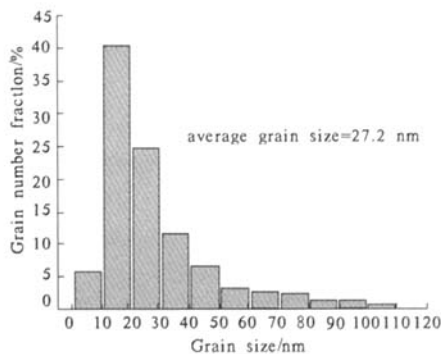
2.1 宽晶纳米镍的组织结构

图 1 为镀态宽晶纳米镍 TEM 组织与晶粒尺寸统计分布. 图 1(a) 的明场像显示, 其组织特征



(a) TEM 明场像

是晶粒大小不均匀, 小晶粒的尺寸约 10 ~ 20 nm, 大晶粒的尺寸约 100 ~ 120 nm, 晶粒的整体尺寸位于纳米尺度, 是一种纳米镍. 图 1(a) 左上角的选区电子衍射花样呈连续的环状, 进一步说明本研究的纳米镍的整体晶粒尺寸足够细小. 图 1(b) 为宽晶纳米镍的晶粒数量分数随晶粒尺寸变化的统计分布图, 统计出的晶粒尺寸分布范围位于 5 ~ 120 nm 之间, 不同于以往用电沉积制备的典型 (10 ~ 50 nm) 窄尺寸晶粒分布的纳米镍^[1], 属于一种宽晶粒尺寸分布的纳米镍 (宽晶纳米镍). 在宽晶纳米镍中, 超过 80% 晶粒的尺寸分布在 10 ~ 50 nm 之间, 而分布在 50 ~ 120 nm 之间的晶粒个数占晶粒总数约 10%. 统计结果表明宽晶纳米镍的平均晶粒尺寸为 27.2 nm.



(b) 晶粒尺寸分布

图 1 宽晶纳米镍镀态下的

Fig.1 (a) TEM microstructures and (b) grain size statistic distribution of as-deposited electrodeposited nanocrystalline Ni.

2.2 标距尺寸对宽晶纳米镍力学性能的影响

图 2 为标距尺寸对宽晶纳米镍力学性能与力学行为的影响. 每种标距尺寸各使用两个样品进行拉伸测试, 选用每种标距尺寸下高塑性样品的拉伸数据绘制图 2(a), 所有样品的重要力学性能被列在表 1 中以方便参考. 表中 s_{UTS} 、 $s_{0.2}$ 、 d_{ETF} 、 e_{TPS} 和 e_{UPS} 分别表示抗拉强度、屈服强度、断裂延伸率、总塑性应变和均匀塑性应变.

图 2(a) 为不同标距尺寸宽晶纳米镍的工程应力应变曲线, 从图 2 中可见, 标距尺寸强烈影响拉伸样品的力学性能与行为. 拉伸样品的弹性极限 (图 2(a) 中箭头所指处) 随标距长宽比 (r) 的增加而减少. 对于不同标距尺寸的拉伸样品, 它们在拉伸曲线都表现出一个共同的特点, 即样品在拉伸屈服之后进入加工硬化, 加工硬化能力均随应变的增加而减弱, 最后几乎消失, 在拉伸曲线上

出现很长的一段接近恒定应力下的塑性变形. 标距尺寸对 $s_{0.2}$ 和 e_{TPS} 的影响如图 2(b) 所示, 样品的 $s_{0.2}$ 随 r 的增加而增加, 但 e_{TPS} 却随 r 的增加而减少. 标距尺寸对标准化加工硬化率 (T)-真实应变 (e_r) 关系曲线的影响如图 2(c) 所示. 这里, 定义 (T) = $[(d\sigma_r/d\varepsilon_r)/\sigma_r]_{e_r}$. 从图中可见, r 值显著地影响着拉伸试样的 d_{ETF} (d_{ETF} 随 r 增加而降低), 但是 ε_r 在 8% 以下不改变 $T - \varepsilon_r$ 曲线的变化规律, 表明 T 主要决定于样品自身的组织属性. 图 2(c) 的局部放大如插图所示, 可见 T 在确定的 e_r 下, 随 r 的增加而减小. 相同 e_r 下 T 的减小, 造成试样在拉伸过程中过早的出现 $ds_r/de_r \leq s_r$ ^[8], 从而引发塑性失稳导致最终断裂. 因此, r 较大的试样在拉伸过程中容易引发塑性失稳, 测得的塑性值也相对较低. 虽然标距尺寸影响宽晶纳米镍拉伸样品塑性和强度的测量结果, 但却不影响拉伸过

程中的断裂方式,如图 2(d)所示,不同标距尺寸的样品被拉断后,均表现出相同的切断行为,断口宽度方向没有观察到明显的颈缩。

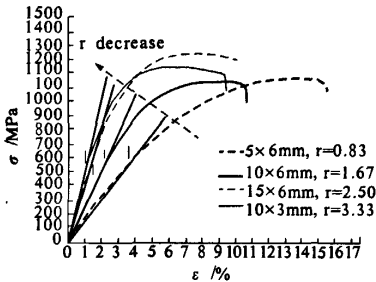
表 1 不同标距尺寸的宽晶纳米镍的力学性能参数
Tab.1 Mechanical properties parameters of nanocrystalline Ni with varied gauge dimensions

gauge size /mm	σ_{UTS} /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	d_{ETF} /%	ϵ_{TPS} /%	ϵ_{UPS} /%
5×6	1 147.60	443.00	15.60	9.50	13.71
	1 145.00	416.72	14.48	9.68	12.62
10×6	1 140.20	662.45	10.71	7.08	9.24
	1 108.26	631.45	10.37	7.57	8.47
15×6	1 316.14	734.42	8.86	6.41	7.30
	1 336.85	766.50	10.12	7.21	8.00
10×3	1 389.00	754.44	8.78	6.03	7.42
	1 244.73	666.92	9.45	7.02	7.40

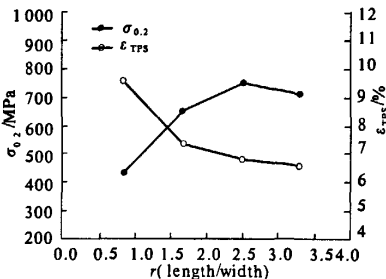
Zhao 等人^[9]研究了标距尺寸对超细晶铜拉伸过程力学性能和行为的影响,发现 r 对等厚度拉伸样品的屈服强度没有影响,但 r 却强烈影响样品的 d_{ETF} 。而在我们的研究中, r 对宽晶纳米镍

拉伸样品的屈服强度具有显著的影响。文献^[9]的超细晶铜拉伸样品是通过等径角挤压获得的,变形前微观组织中含有高密度位错,晶粒尺寸位于 100 nm~1 μm。这样的超细晶铜拉伸过程不存在加工硬化,拉伸至屈服点时强度达到最大值(约 400 MPa),之后强度随应变的增加而下降直至拉伸。而本研究的电沉积纳米镍晶粒平均晶粒尺寸位于纳米尺度,晶粒尺寸分布位于 5~120 nm,变形前晶粒中位错密度远低于文献^[9]中的超细晶铜,拉伸过程中具有明显的加工硬化。比较文献^[9]和当前的研究结果,作者认为样品标距尺寸与其自身的微观组织结构共同影响着拉伸性能,因此造成以上的差异。既然标距尺寸对力学拉伸力学性能具有如此之大的影响,因此,如何设计拉伸样品尺寸来科学地评估超细晶、纳米材料的力学性能成为了不容忽视的问题。

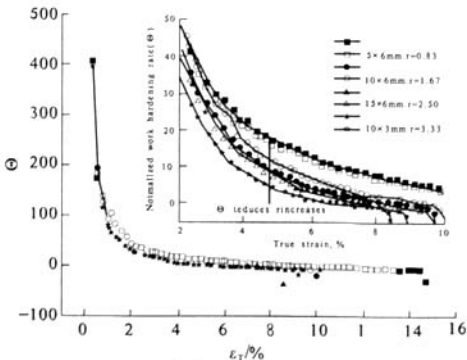
另外,拉伸样品厚度对超细晶和纳米材料力学性能也具有一定的影响^[9-10]。对于纳米材料,在考虑了体积缺陷和实验误差的影响后,认为样



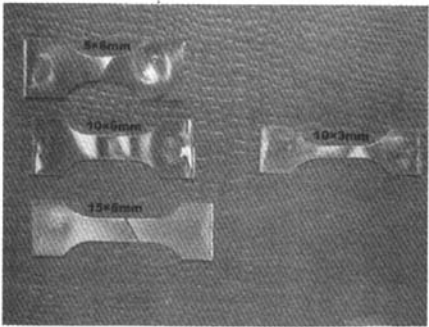
(a) 工程应力应变曲线



(b) 屈服强度与总塑性应变



(c) 标准化加工硬化率-真实应变关系曲线



(d) 拉伸断口照片

图 2 样品标距尺寸对宽晶纳米镍力学性能与力学行为的影响

Fig.2 The effects of gauge dimension on the mechanical properties and behaviors in nanocrystalline Ni

品厚度对纳米材料的强度和塑性没有影响^[10]。但是试样厚度的变化将引起塑性失稳形式的改变,研究表明对于薄片试样,拉伸过程无明显宽度方向上的颈缩,均为剪切带剪切断裂,断口与拉伸方向呈现固定夹角^[1,9-10];当试样的厚度尺寸接近宽度尺寸时,拉伸过程出现明显宽度方向上的颈缩,断口接近水平方向^[9-10]。

2.3 宽晶纳米镍中的局部剪切变形分析

宽晶纳米镍在拉伸过程中,先在试样标尺区表面出现局部剪切带,剪切带与拉伸方向呈现约54°夹角,该角度与报道的超细晶或纳米薄层材料^[1,11]在拉伸过程形成的断口与拉伸轴夹角大致相同。低应变速率下,可观察到拉伸过程中剪切带在试样表面留下的凹痕随应变的增加而加深。

试样在拉伸过程中可能同时出现两个关于垂直拉伸方向对称的剪切带如图3所示。该拉伸试样表面的剪切带是在缓慢的应变速率下,在试样断裂之前卸载拉伸应力后获得的。图3中还观察到位于剪切带端部的宏观裂纹,表明拉伸过程中裂纹首先从剪切带的一侧萌生,之后沿剪切带向另一侧扩展,最终完全贯穿整个剪切带使试样分离。通过SEM对剪切带表面形貌进行观察,发现相互平行的与剪切带方向一致的直线,这类类似于粗晶试样拉伸变形后在抛光表面留下的滑移线,线与线间距约为100~200 nm,如图中插图所示。

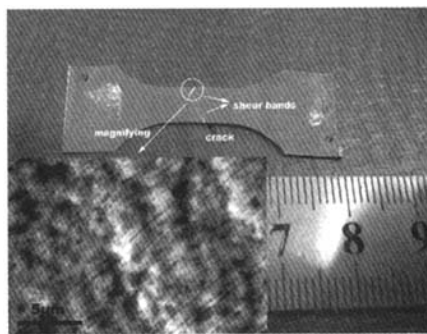


图3 拉伸试样表面的剪切带光学照片,

插图为剪切带表面的SEM形貌图

Fig.3 The optical photo of shear bands in the surface of tension specimen and the illustration showing SEM image observed on the surface of shear band

图4(a)为宽晶纳米镍拉伸剪切带上的TEM组织。图中显示大多数晶粒间出现明显的沿固定方向的平直晶界和一些长条状的晶粒,该区域的晶粒尺寸也明显地大于镀态下的晶粒尺寸。平直晶界的取向性对应于SEM下观察到的平行线的取向性,而SEM下观察到的平行线的间距与长条

状的晶粒的宽度吻合,大约100~200 nm,因此SEM下观察到的平行线为拉伸过程中形成的局部剪切区域内高度取向的平直晶界。图4(b)为拉伸断口附近(剪切带以外)的TEM组织。该区域的晶粒尺寸较镀态下具有明显地粗化,平均晶粒尺寸长大约20 nm,100 nm以上的晶粒个数所占比例明显超过变形前的比例。但几乎没有观察到类似图4(a)中那种高度取向的平直晶界和拉长的晶粒。对于100 nm以上的晶粒,晶粒尺寸位于超细晶金属的晶粒尺度范围内,晶内位错滑移为主要的塑性变形机制^[11]。图4(c)显示塞集在大晶粒内部的位错,表明对于本文的宽晶纳米镍晶内位错滑移在变形过程中仍然起作用。此外,3.1节的晶粒尺寸分布统计结果指出对于笔者研究的纳米镍,数量上有超过80%的晶粒尺寸位于10~50 nm,对于该范围的晶粒分子动力学模拟预测“晶界发射不全位错”为主要的塑性变形方式^[12]。

根据图4的TEM组织观察,认为宽晶纳米镍在变形过程中的组织演化过程为:拉伸前位错同

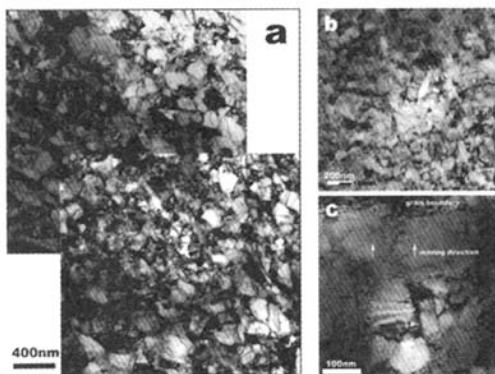


图4 宽晶纳米镍拉伸断口、剪切带TEM组织:(a)剪切带内部组织;(b)拉伸断口附近组织;(c)塞集于大晶粒内部的位错

Fig.4 TEM microstructures in tension fracture and shear band of nanocrystalline Ni with a broad grain size distribution

时存在于大晶粒内部和晶界上,但对于小晶粒,晶内几乎没有位错,位错主要存在于晶界上。在拉伸应力作用下,应力驱使大晶粒晶内位错滑移,造成位错塞集于晶界附近,在大晶粒周围形成高应力场促使大晶粒周围的小晶粒晶界发射不全位错,期间伴随晶粒的转动,使更多的晶粒内的滑移系被开动同时进行滑移变形,晶粒在变形过程中长大,之后变形集中在最初形成的粗晶区,该区域的全部晶粒均发生强烈的滑移变形逐渐变成长条状

的晶粒,最后在这些晶粒的晶界上因位错的严重塞集萌生初始微裂纹,裂纹扩展并最终引起断裂。

3 结论

(1)宽晶纳米镍拉伸试样的标距尺寸显著影响拉伸力学性能,试样的屈服强度随标距长宽比(r)的增加而增加,弹性、塑性应变均随 r 的增加而减小,标距尺寸对拉伸剪切断裂行为没有影响。

(2)通过 TEM 对拉伸断口、剪切带组织的观察,发现变形后宽晶纳米镍的平均晶粒尺寸较镀态下具有明显粗化,剪切带是由变形过程中首先粗化的晶粒区发生进一步的集中塑性变形引起的,剪切带上晶粒沿特定方向被拉长,平直的晶界对应于 SEM 观察到的上平行线。

参考文献:

- [1] DALLA T F, SPATIG P, SCHAUBLIN R, et al. Deformation behaviour and microstructure of nanocrystalline electrodeposited and high pressure torsioned nickel [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 2337 - 2349.
- [2] SHEN Y F, LU L, LU Q H, et al. Tensile properties of copper with nano-scale twins[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 52: 989 - 994.
- [3] LEGROS M, ELLIOTT B R, RITTNET M N, et al. Microsample tensile testing of nanocrystalline metals [J]. *Philosophical Magazine A*, 2002, 80: 1017 - 1026.
- [4] GU C, LIAN J, JIANG Z, et al. Enhanced tensile ductility in an electrodeposited nanocrystalline Ni[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54: 579 - 584.
- [5] WANG Y M, CHEN M W, ZHOU F H, et al. High tensile ductility in a nanostructure metal[J]. *Nature*, 2002, 419: 912 - 915.
- [6] GU C, LIAN J, JIANG Z. High strength nanocrystalline Ni-Co alloy with enhanced tensile ductility[J]. *Advanced engineering materials*, 2006, 8: 251 - 256.
- [7] OIVD' KO I. Superplasticity and ductility of super-strong nanocrystallines[J]. *Reviews Advanced Materials Science*, 2005, 10: 89 - 104.
- [8] 束德林. 金属力学性能[M]. 第二版, 北京: 机械工业出版社, 1999. 22 - 23.
- [9] ZHAO Y H, GUO Y Z, WEI Q, et al. Influence of specimen dimensions on the tensile behavior of ultra-fine-grained Cu[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59: 627 - 630.
- [10] MISRA A, ZHANG X, HAMMON D, et al. Work hardening in rolled nanolayered metallic composites [J]. *Acta Materialia*, 2005, 53: 221 - 225.
- [11] ZHU Y T, LANGDON T G. Influence of grain size on deformation mechanisms: An extension to nanocrystalline materials[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2005, 409: 234 - 242.
- [12] FROSETH A G, DERLET P M. Van Swygenhoven H. Twinning in nanocrystalline fcc metals [J]. *Advanced Engineering Materials*, 2005, 7: 16 - 20.

The Effect of Gauge Dimension on Tension Properties in Nanocrystalline Ni

XU Wei - chang, DAI Pin - qiang

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The nanocrystalline (nc) Ni with an average size of 27.2nm and a broad grain size distribution ranged from 5nm to 120 nm was prepared by direct current electrodeposition. Effects of the gauge dimension in tension specimen on mechanical properties and behaviors were performed by uniaxial tension test at room temperature. It was found that yielding strength increases, while elastic and plastic strain decrease with increasing aspect ratio of gauge dimension. However, the gauge dimension has never influenced the shear fracture behavior in the process of tension. The microstructures in the proximity of tension fracture and shear band were observed by TEM. It was observed that the average grain size is obviously coarsening in contrary to that of as-deposited nc Ni and the shear band is formed by the initial coarsening grain region in the deformation process followed by further localized plastic deformation. The grains are stretched along favored orientation forming straight grain boundaries, which corresponding to parallel lines observed by SEM on the surface of shear band.

Key words: nanocrystalline Ni; mechanical property; shear band; electrodeposition; grain size distribution