

电沉积制备 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的超塑性

丁水¹ 吕宏军¹ 张凯锋² 石刚¹ 姚草根¹

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 哈尔滨工业大学材料科学与工程学院,哈尔滨 150001)

文 摘 采用电沉积方法制备了平均晶粒尺寸为 45 nm 的 ZrO_2/Ni 纳米复合材料,并通过拉伸试验对该材料的超塑性进行了研究。结果表明: ZrO_2/Ni 纳米复合材料具有低温高应变速率超塑性,在温度为 450℃、应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 时,获得的最大伸长率为 605%。采用 SEM 和 TEM 分析了沉积态材料及变形后的组织,并对变形机理进行了探讨。 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的超塑变形机制主要是晶界滑移,S 元素的析出在一定程度上协调了变形。

关键词 超塑性, ZrO_2 颗粒, 纳米复合材料, 电沉积

Superplasticity of ZrO_2/Ni Nanocomposite Produced by Electrodeposition

Ding Shui¹ Lü Hongjun¹ Zhang Kaifeng² Shi Gang¹ Yao Caogen¹

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 School of Materials Science & Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Superplasticity of ZrO_2/Ni nanocomposite with a mean size of 45 nm produced by electrodeposition was investigated under the tensile test. ZrO_2/Ni nanocomposite exhibited low temperature and high strain rate superplasticity. Maximum elongation of 605% was obtained at a temperature of 450℃ and a strain rate of $1.67 \times 10^{-3}/s$. As-deposited microstructure and deformed microstructure were observed by SEM and TEM. Based on the observed results, the deformation mechanism was analyzed. The main deformation mechanism is grain boundary sliding accommodated by S segregation.

Key words Superplasticity, ZrO_2 particles, Nanocomposite, Electrodeposition

1 引言

陶瓷颗粒增强金属基复合材料可以通过制备过程中合理设计组元成分及其比例,获得高强度、高模量、高硬度、良好的耐磨性及高温性能,因此作为关键性承载构件逐渐应用于航空航天领域^[1]。但是由于金属基复合材料的室温塑性较差,难以成形实用结构零部件,超塑成形成为该类材料成形的最主要方法之一。根据文献[2~3]报道,应用于超塑性研究的陶瓷颗粒增强金属基复合材料大都是采用粉末冶金、机械合金化及压铸的方法制备,在制备过程中难免会出现界面污染、空洞等问题。电沉积法制备的金属基复合材料具有高密度、低孔隙率、晶粒尺寸分布窄、界面

洁净、组织可控等优点,为研究与组织状态密切相关的材料超塑性提供了良好的物质基础。电沉积过程中,在过电位的作用下阴极附近溶液中的金属离子放电并通过电结晶而沉积到阴极上,这种结晶方式还赋予了基体材料纳米晶粒,使得金属基复合材料兼备了纳米材料的独特性质。本文选用 ZrO_2 陶瓷颗粒作为增强相, Ni 作为基体相,两者的线胀系数、弹性模量相近^[4]。采用电沉积方法制备了 ZrO_2/Ni 纳米复合材料,并借助拉伸试验对该材料的超塑性进行了研究。

2 试验

ZrO_2/Ni 纳米复合材料在氨基磺酸镍电沉积液

收稿日期:2008-10-08

作者简介:丁水,1978 年出生,工程师,主要从事黑色金属材料的研究工作。E-mail: dingshui@yahoo.cn

中制备,主要配方为:300 g/L 氨基磺酸镍,15 g/L 氯化镍,30 g/L ZrO_2 颗粒和1 g/L 糖精。增强相 ZrO_2 颗粒平均粒径为 40 nm。为了避免纳米粉体形成团聚而影响沉积物的性能,配制复合材料沉积液时分若干次加入部分 ZrO_2 颗粒,直至达到所需含量要求。在试验开始前,采用超声波分散处理0.5 h,以最大限度减少 ZrO_2 颗粒的团聚。电沉积过程中选用单脉冲电流,平均电流密度为 2 A/dm²。阴阳极分别选用表面处理的不锈钢板和纯 Ni 板。电沉积在 50℃ 下进行,整个过程都通过电磁搅拌对阴极离子进行及时补充,沉积时间 8 h。

电沉积结束后,将沉积层从基体上剥落,采用线切割的方法加工成标距为 10 mm × 3 mm 拉伸试件,厚度为 100 ~ 120 μm,在 Instron - 5500 型万能试验机上进行拉伸试验。该试验机配套的高温环境箱采取三组热电偶实行上、中、下三段自动控制,温控误差为 ±1℃,这就很大程度减少了温度不均匀对试验结果的影响。拉伸在空气炉中以恒定初始应变速率进行。每次试验前,拉伸试样的热平衡时间为 15 min。

采用 Philips CM - 12 型透射电镜观察沉积态和变形后材料的组织,并进行选区电子衍射分析,加速电压为 120 kV。X 射线能谱仪测定 ZrO_2 颗粒含量。Hitachi S - 4700 型扫描电镜观察材料的组织形貌。

3 结果与分析

3.1 沉积态 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的组织形貌

图 1 是沉积态 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的 TEM 照片和该区域的衍射环。可以看出,基体 Ni 的晶粒大小分布比较均匀,大部分呈现等轴形状,截线法测得平均晶粒尺寸约为 45 nm。图中右上角为该区域的衍射环,证明了细晶组织的存在。EDS 分析结果表明, ZrO_2 颗粒在该复合材料中的质量分数约为 3%。

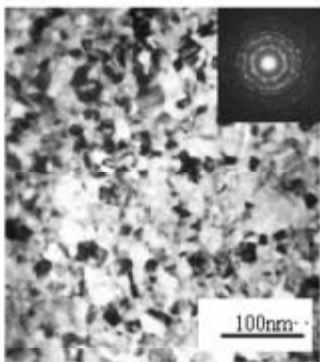


图 1 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的 TEM 明场像

Fig.1 TEM image of as-deposited ZrO_2/Ni nanocomposite

3.2 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的超塑性性能

拉伸试验应变速率为 $8.33 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}/s$,温度为 370 ~ 500℃。 ZrO_2/Ni 纳米复合材料在不同温度下,最大应力、断裂伸长率随应变速率的变化曲线如图 2 所示。随着温度的上升,最大应力值下降,下降的程度取决于应变速率。在选定的四个温度下, ZrO_2/Ni 纳米复合材料的伸长率表现出了对温度的明显依赖性,450℃ 时材料能获得高伸长率的应变速率区间明显增大。最大伸长率 605% 是在温度为 450℃,应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 时获得的,这一温度值比常规对超塑性温度的要求 $0.5T_m$ (纯镍的熔点)低了大约 140℃。在该温度下,应变速率升高至 $1.67 \times 10^{-2}/s$ 时, ZrO_2/Ni 纳米复合材料获得的伸长率仍为 400%,达到了低温高应变速率超塑性。由此可见,细小稳定组织为 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的超塑性变形提供了有力的保证。

晶粒的细化使得 ZrO_2/Ni 纳米复合材料在适宜的温度下(450℃)超塑性应变速率向高应变速率方向移动,或者在适宜的应变速率($1.67 \times 10^{-3}/s$)超塑性温度向低温方向移动,符合了本构方程的推测。

晶粒的细化使得 ZrO_2/Ni 纳米复合材料在适宜的温度下(450℃)超塑性应变速率向高应变速率方向移动,或者在适宜的应变速率($1.67 \times 10^{-3}/s$)超塑性温度向低温方向移动,符合了本构方程的推测。

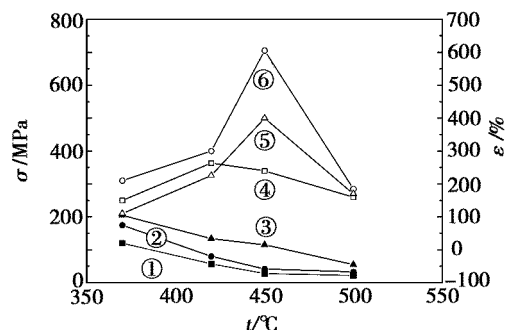


图 2 同应变速率下温度对应力和伸长率的影响

Fig.2 Stress vs. elongation with temperature at different strain rates

①、②、③ 应变速率分别为 8.33×10^{-4} 、 1.67×10^{-3} 和 $1.67 \times 10^{-2}/s$ 时测得的应力值;④、⑤、⑥应变速率分别为 8.33×10^{-4} 、 1.67×10^{-3} 和 $1.67 \times 10^{-2}/s$ 时测得的伸长率。

3.3 ZrO_2/Ni 纳米复合材料的断裂机制

图 3 为 ZrO_2/Ni 纳米复合材料在沉积态和 450℃、应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 变形时的衍射图谱,说明了氧化物的存在及形成过程。与变形后的衍射峰宽度相比较,沉积态的衍射峰明显宽化,说明变形后的晶粒发生了长大。变形后材料在 39° 时出现了 NiO 峰,这在沉积态的试件上是不存在的,可见氧化物 NiO 相在拉伸过程中形成的。NiO 相不仅出现在变形试件的表面,还出现在试件的内部组织中,因此试件的氧化是一个动态过程。纳米材料在加热条件下,大量的晶界为氧化提供了有利的条件,容易形成 NiO 相,随着拉伸过程进行,不断有内层的晶粒涌出表面形成新的氧化源,形成了 O 元素向内扩散的局面,因此在拉伸试件内部也观察到 NiO 峰的存在。

图 4 为 ZrO_2/Ni 纳米复合材料在 450℃、应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 拉伸至断裂后的表面形貌。图 4

(a)中表面处于拉伸试件的夹持部位,没有发生变形,因此试件表面仍保持着预抛光后的光滑形貌。图4 (b)中表面处于标距与肩轴圆角的过渡处,该区域的应变量不大,试件表面呈现连续的纤维状。图4 (c)中表面处于拉伸试件中标距线与断口的中间位置,此处的材料已经完成了约300%的应变,晶粒之间发生了显著的相对运动,单个晶粒的形貌特征也通过晶界滑移和晶粒转动而逐渐显露出来。图4 (d)中表面处于拉伸试件的断口处,此处的应变量为605%,此时晶粒的个体特征更为显著,大部分转出晶粒为等轴状且晶界圆滑,说明在晶界滑移的过程中还发生了晶界的迁移^[5]。从图中还可以看出,随着应变量的增加,空洞也经历了从无到有、从小到大、从分散分布到集中分布的过程。距离断口越近,应变越大,更容易出现变形来不及协调而产生的空洞,在断口处则形成裂纹导致材料的破坏。可见,氧化物作为

空洞源之一,对于试件(特别是厚度较薄的试件)在高温下的拉伸有着决定性的危害,是需要尽量避免的。

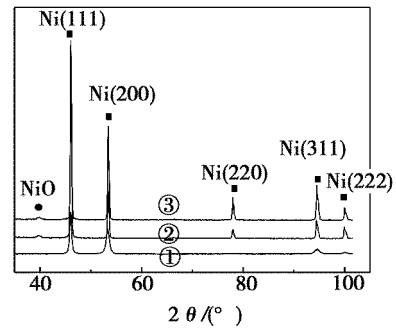


图3 ZrO₂/Ni 纳米复合材料沉积态和变形后的 XRD 衍射图
Fig.3 XRD patterns at as-deposited state and after tension of ZrO₂/Ni nanocomposite
①为沉积态;②为变形后试件内部;③为变形后试件表面。

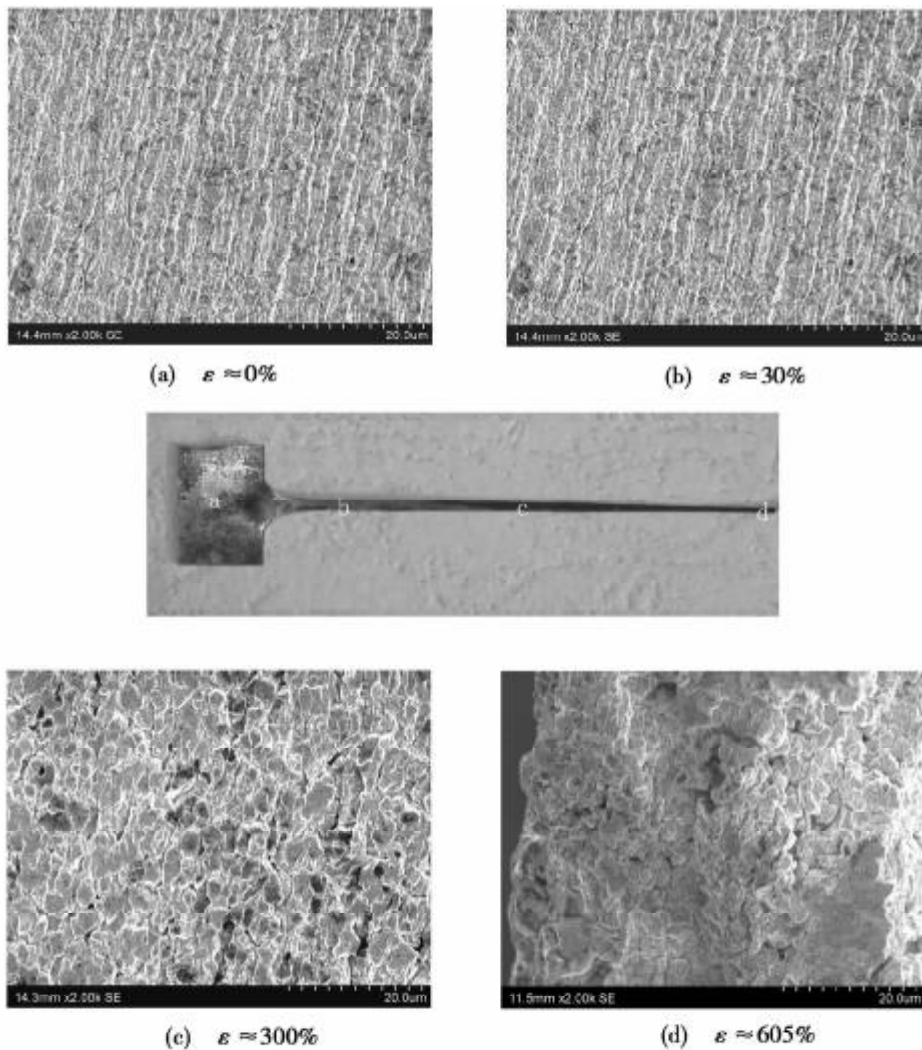


图4 450℃,应变速率 1.67×10^{-3} /s,ZrO₂/Ni 纳米复合材料拉伸不同应变量的表面

Fig.4 Surface morphology of deformed ZrO₂/Ni nanocomposite at 450℃ and strain rate of 1.67×10^{-3} /s with different strains

3.4 ZrO₂/Ni 纳米复合材料的超塑变形机制

图5 为不同温度时 ZrO₂/Ni 纳米复合材料 $\lg\sigma/$

$m-1/T$ 关系曲线,通过计算得到其激活能为 156.3 kJ/mol,接近于 Ni 的晶界扩散激活能 104.1 kJ/mol^[6],而远低于 Ni 原子的自扩散激活能 289 kJ/mol^[7],说明 ZrO₂/Ni 纳米复合材料在超塑变形过程中的晶界滑移是由晶界扩散控制的,而不是晶内扩散控制。超塑性拉伸试验中 Backofen 法测得 ZrO₂/Ni 纳米复合材料在选定的条件下应变速率敏感指数 m 值在 0.5 左右,与微米材料超塑性中的 m 值相似,说明两者的变形机理类似^[8],以晶界滑移为主。

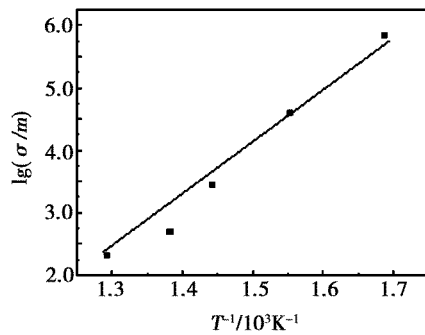


图 5 $\lg\sigma/m-1/T$ 关系曲线

Fig. 5 Relationship between $\lg\sigma/m$ and $1/T$

在实际变形过程中,不是所有的晶粒都处于有利的滑移方向,如果纳米晶体中的每个晶粒都以自由状态变形,Ni-Ni 晶粒或者 Ni-ZrO₂ 界面上将会发生空洞或者晶格重叠。应力集中将会在晶界或者三叉晶界形成,使得晶界滑移受到阻碍,有必要通过一定的协调机理来释放应力集中,使得变形能够继续进行。除了位错滑移、晶界迁移等常见的超塑变形协调机制外,电沉积制备的纳米复合材料还具有自身特有的协调机制。图 6 为 ZrO₂/Ni 纳米复合材料在温度为 450℃、应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 时拉伸至 200% 后试件组织的 TEM 形貌。

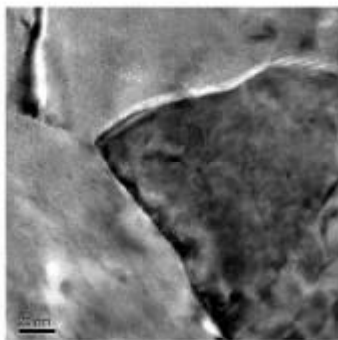


图 6 450℃,应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 变形试样的 TEM 照片

Fig. 6 TEM image of deformed specimen at 450℃

and strain rate of $1.67 \times 10^{-3}/s$

图 6 可以看出,此时的晶界周围出现了白亮区域,呈项链状包裹着晶粒,说明 TEM 试件在制备的过程中,这一区域更容易侵蚀^[9],由此可推断晶界处的化学成分与晶粒内部有差别。在该区域 EDS 测出明

显的 C 峰与 S 峰。对于超塑性而言,S 元素能够有效阻碍晶粒的长大,同时降低 Ni-Ni 之间的晶界结合强度,促进了超塑变形所需的晶界滑移,这对获得高伸长率有益^[10]。

4 结论

(1) ZrO₂/Ni 纳米复合材料在 450℃、应变速率为 $1.67 \times 10^{-3}/s$ 时,获得的最大伸长率为 605%。当应变速率升高至 $1.67 \times 10^{-2}/s$ 时,获得了 400% 的超塑性,表明了该材料的低温高应变速率超塑性。

(2) ZrO₂/Ni 纳米复合材料高温时形成的脆性氧化物是空洞源之一。空洞行为对材料的拉伸表现有着显著的影响,拉伸试件的表面形貌观察发现了空洞的形成及长大,并有自表面向材料内部生长的现象。

(3) 晶界滑移是 ZrO₂/Ni 纳米复合材料超塑变形的主要机理,位错滑移、晶界迁移和 S 元素在晶界的析出是变形的协调机理。

参考文献

- 1 崔岩. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料的航空航天应用. 材料工程, 2006; (6): 3
- 2 Kim W J. Size effect of SiC particulates on activation energy for superplasticity flow in a 2124 metal matrix composite. Scripta Materialia, 1999; 41(10): 1 131
- 3 Watanabe H, Mukai T, Nieh T G et al. Low temperature superplasticity in a magnesium-based composite. Scripta Materialia, 2000; 42 (3): 249
- 4 Ding S, Zhang K F, Wang C L. Pulse electrodeposition and nanoindentation test of ZrO₂/Ni nanocomposite. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science Edition), 2007; 22(3): 462
- 5 Mara N A, Sergueeva A V, Mara T D et al. Superplasticity and cooperative grain boundary sliding in nanocrystalline Ni₃Al. Materials Science and Engineering A. 2007; 463(1~2): 242
- 6 Ebrahimi F, Li H Q. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline FCC Ni-Fe alloys. Scripta Materialia, 2006; 55 (3): 265
- 7 Wilkinson D S. Mass transport in solids and fluids. Cambridge University Press, 2000: 242
- 8 McFadden S X, Valiev R Z, Mukherjee A K. Superplasticity in nanocrystalline Ni₃Al. Materials Science and Engineering A, 2001; 319~21: 852
- 9 Wang Y M, Cheng S, Wei Q M. Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni. Scripta Materialia, 2004; 51: 1 025
- 10 McFadden S X, Mukherjee A K. Sulfur and superplasticity in electrodeposited ultrafine-grained Ni. Materials Science and Engineering A, 2005; 395(1~2): 266

(编辑 任涛)