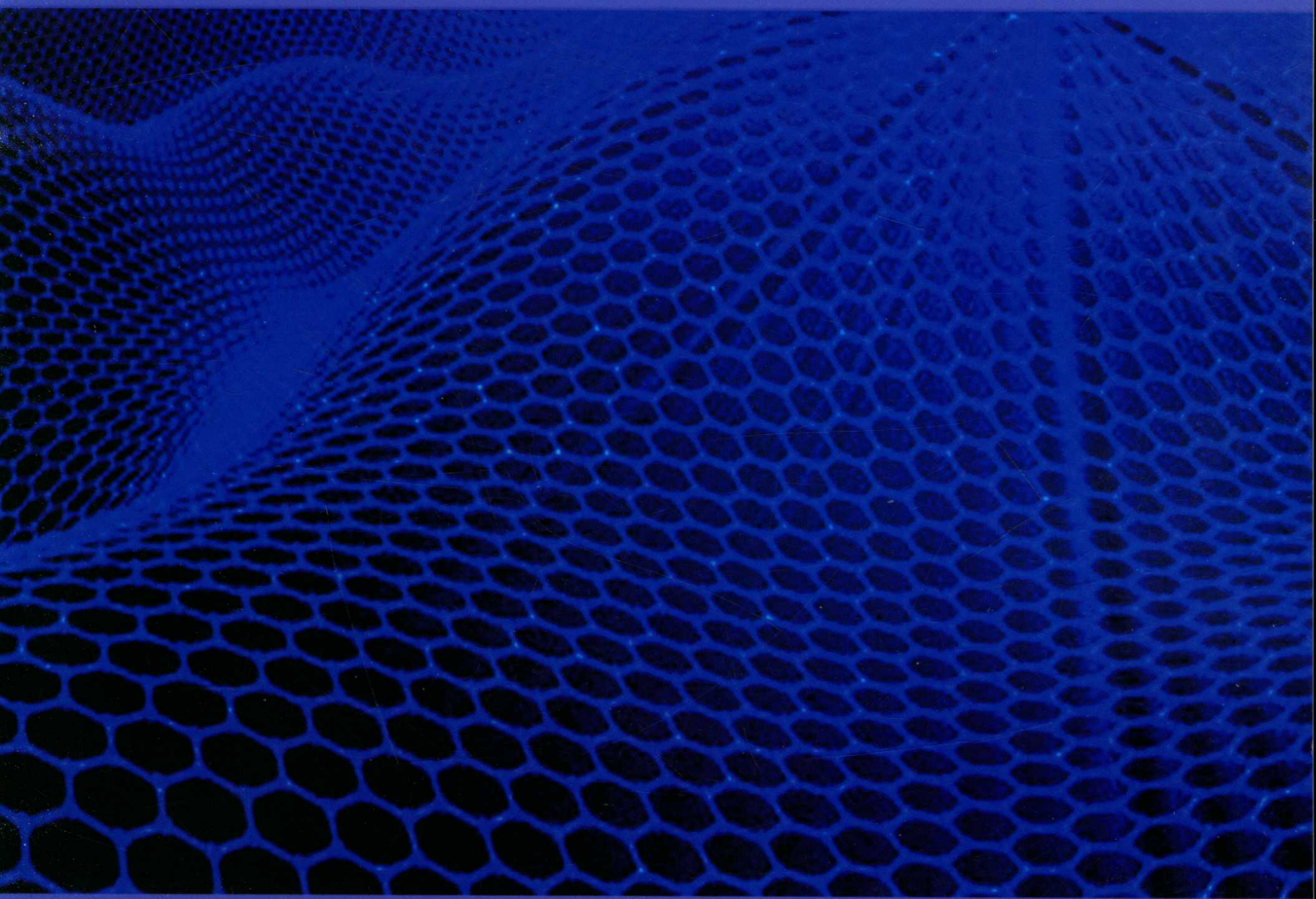


纳米晶体材料的 变形机理与力学行为

周剑秋 著



科学出版社

纳米晶体材料的变形机理 与力学行为

周剑秋 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以纳米晶体材料为基础从力学角度出发,系统、详细地介绍了纳米晶体材料的本构模型、力学行为、断裂情况。全书共6章,内容主要包括:纳米晶体材料的本构模型,纳米晶体材料的孔洞演化与开裂,基于微结构变形机理的纳米孪晶材料多尺度力学模型,纳晶材料的断裂行为,超级三晶交对纳晶材料力学行为的影响,纳晶金属陶瓷材料的力学性能。

本书可作为高等学校机械类相关专业本科生、研究生的辅助教材,也可作为社会上相关领域中需要用到纳晶材料力学知识的工程技术人员的参考资料,还可供科学研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

纳米晶体材料的变形机理与力学行为/周剑秋著. —北京:科学出版社, 2015.10

ISBN 978-7-03-046066-0

I. ①纳… II. ①周… III. ①晶体-纳米材料-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 249571 号

责任编辑:李涪汁 周 丹 许 蕾/责任校对:李 影

责任印制:赵 博/封面设计:许 瑞

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

天津市新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015年10月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015年10月第一次印刷 印张:17 1/2

字数:400 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

纳米在物理学中虽然是一个长度单位，是十亿分之一米，但是在纳米科技中却具有更深层次的意义，它不仅意味着一种空间尺度，而且提供了一种全新的认识方法和实践方法。纳米晶体材料(以下简称纳晶材料)因其独特的力学性能和工程应用前景受到广泛关注。和传统粗晶多晶体材料相比，纳晶材料的力学性能的明显变化表现为较高的屈服和断裂强度、良好的耐磨性能。纳晶材料相对于普通的粗晶材料来说强度很高，但是延性和断裂韧性都很低，这两个不足之处也大大阻碍了这种材料的工业应用。在纳晶材料中，传统的滑移机理被抑制了，取而代之的是各种变形机理，如晶界滑移、晶界扩散蠕变、晶界迁移、纳米孪晶、晶粒旋转等。

本书共分为 6 章，内容基本涵盖了纳晶材料的本构方程，力学行为，位错的产生机理和讨论，并穿插了大量的实验说明以及对实验结果的讨论。各章主要研究内容如下。

(1) 大塑性变形情况下，采用 TEM 原位拉伸试验揭示基于纳米晶粒和晶界层次的纳晶镍内剪切带演化发展的微观机制，确定了剪切带内由晶界位错机理逐渐向晶界扩散机理转化的变形机制。建立了单轴压缩条件下孔洞生长模型，定量地描述了压缩载荷下纳晶镍内孔隙率的变化发展。定量讨论了孔隙率固定不变和孔隙率变化发展对纳晶镍试样力学行为的影响。

(2) 构建了纳晶材料中孔洞的萌生、增长、合并以及裂纹钝化的模型，研究了纳晶材料中损伤演化的过程，讨论了纳晶材料的晶粒尺寸、变形机理、微观结构对损伤演化过程的影响；同时，实验研究了电沉积纳晶镍涂层的损伤及断裂失效机理。

(3) 系统研究了孪晶片层厚度、拉伸轴与孪晶界角度等参数对纳米孪晶材料的力学性能、变形及损伤机理的影响。

(4) 完整地构建了基于自洽理论和应变梯度理论的纳晶材料的本构模型，讨论了纳晶材料晶粒尺寸分布对其力学性能的影响；同时，建立了晶粒尺寸相关的纳晶材料断裂韧性模型，分析了位错和晶界滑移等对纳晶材料断裂韧性的影响。

(5) 研究了纳晶材料的变形机理和微结构，发现纳晶材料存在韧脆性转变，并对纳晶材料三晶交/超级三晶交处裂纹的萌生机理进行了探究。建立了在均匀拉伸应力下的纳米金属薄膜三晶交处孔洞的生长模型，变形的纳米金属薄膜内三晶交孔洞是由通过三晶交的晶界滑移引起的。

(6) 研究了金属和陶瓷晶粒中晶界原子相互作用力的影响，并建立了适用于小尺度范围的基于范德华力作用的内聚力模型，该模型可以定量描述以范德华力为主要机制的未完全黏合界面的情况。

本书的撰写历时一年，虽然作者在撰写过程中反复推敲、反复修改，力求为读者提供一部有实用价值的教材和参考读物，但鉴于作者的认识水平和学术水平所限，

不妥之处在所难免。敬请使用本书的师生和其他读者不吝赐教，多提宝贵意见，不胜感激。

本书的研究工作获国家自然科学基金(10502025；10872087；11272143)资助，在此作者表示衷心的感谢！

作 者

2015 年 7 月

目 录

前言

1 纳米晶体材料的本构模型	1
1.1 纳晶材料小塑性变形下的本构模型	1
1.2 纳晶镍大塑性变形下剪切带的演化模型	8
1.3 复合纳晶材料的应变梯度理论模型	22
1.4 基于应变梯度的纳晶单相材料本构模型	25
1.5 基于应变梯度理论的纳晶-无定形态复合材料本构模型	38
1.6 双峰材料的本构模型	44
1.7 基于自洽理论的纳晶材料多尺度力学模型	47
参考文献	58
2 纳米晶体材料的孔洞演化与开裂	65
2.1 纳晶材料大塑性变形下孔洞的演化模型	65
2.2 三晶交处纳米孔洞萌生的能量法分析	72
2.3 基于位错发射机理的孔洞增长的微观力学模型	84
2.4 单晶体中晶体取向及载荷方向对孔洞增长的影响	93
2.5 位错-晶界相互作用对纳晶材料裂纹钝化的影响	100
2.6 晶粒尺寸及晶界结构对氢环境下孔洞萌生的影响	110
2.7 纳米金属薄膜材料孔洞的演化分析	116
参考文献	126
3 基于微结构变形机理的纳米孪晶材料多尺度力学模型	134
3.1 考虑拉伸轴与孪晶界角度的纳米孪晶材料的本构模型	135
3.2 纳米孪晶铜单向拉伸有限元分析	143
3.3 微纳米晶尺寸铜中变形孪晶的力学作用	152
3.4 基于位错发射机理孪晶界对纳米孔洞增长的影响	169
3.5 孪晶界-晶界交汇处裂纹的萌生	179
3.6 纳米孪晶材料中疲劳裂纹扩展对材料微结构的影响	187
参考文献	190
4 纳晶材料的断裂行为	200
4.1 纳晶材料大塑性变形下剪切带的演化模型	200
4.2 研究纳晶材料断裂韧性的位错-黏聚力模型	206
4.3 超细纳米晶对材料断裂韧性的影响	212
4.4 基于晶粒旋转理论的纳晶材料的断裂韧性研究	218
参考文献	223

5 超级三晶交对纳晶材料力学行为的影响	227
5.1 基于能量分析的最细小晶粒对纳晶材料变形机制的影响	227
5.2 晶界滑移和三晶交裂纹的产生	232
5.3 超级三晶交处孔洞的形成和抑制	237
5.4 含最细小晶粒的纳晶材料本构模型	243
参考文献.....	249
6 纳晶金属陶瓷材料的力学性能	252
6.1 基于分子间作用力的内聚力模型对金属陶瓷界面的研究	252
6.2 金属陶瓷涂层的微观力学研究	261
参考文献.....	270

1 纳米晶体材料的本构模型

纳米晶体材料(简称纳晶材料)因其独特的力学性能和工程应用前景受到广泛关注。和传统粗晶多晶体材料相比,纳晶材料的力学性能表现出较高的屈服和断裂强度、良好的耐磨性能等。为研究纳米材料的性能,本章将从不同方面探索纳米材料的本构模型。

1.1 纳晶材料小塑性变形下的本构模型

以纳晶镍试样为例,其在小塑性下的变形是均匀的。本节将重点介绍纳晶镍弹性力学模型及小塑性均匀变形下的本构模型,可将其视为理想化模型,分别构建弹性力学性能计算方程(单相和含孔隙多相纳晶镍)与塑性变形本构方程(基于纳晶镍小塑性下的变形机理)。

1.1.1 单相纳晶镍的复合弹性模型

受 Kim 等^[1]定性分析和近似的数值模拟工作的启发,本节提出了一种改进的纳晶材料模型用来定量描述纳晶镍的力学性能,这种模型不仅能够定量地描述这种介于等应变和等应力之间的中间状态的力学行为,而且能够定性地反映它的趋势。

如图 1-1 所示,假设纳晶镍典型的二维微观结构为一系列的重复立方单元[图 1-1(a)],每个立方单元都是由晶内相和晶界相组成的,如图 1-1(b)所示。在一个立方单元晶粒中晶内相和晶界相的应力、应变是不一致的。如图 1-1(c)所示,晶界相由两部分组成:第一部分包裹在单个立方体晶粒四周;第二部分位于晶内相的顶层和底层。

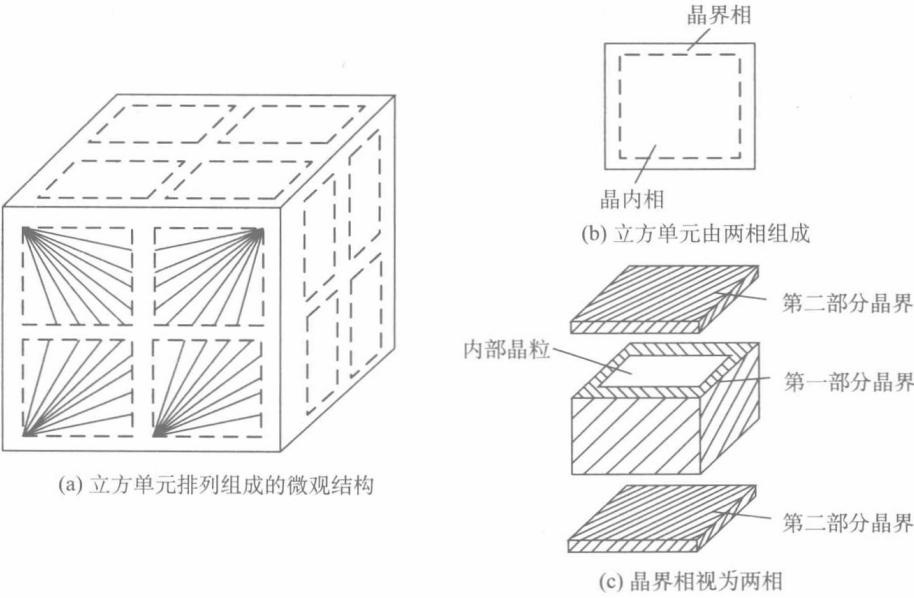


图 1-1 理想的纳晶镍微观结构示意图

如果立方体晶粒承受单一轴向载荷作用，显然晶界第一部分的应变与晶内相的应变相等，满足等应变模型；同时晶界第二部分的应力等于晶内相和晶界第一部分结合体的应力，又满足等应力模型。分别用 V_G 、 V_{GB1} 和 V_{GB2} 表示整个晶体、晶界的第一部分和第二部分各自的体积分数，从几何学观点出发，按照以下的公式可以计算得到每部分的体积分数。

$$V_G = \frac{(d - \delta)^3}{d^3} \tag{1-1}$$

$$V_{GB1} = \frac{d^2 \times (d - \delta) - (d - \delta)^3}{d^3} = 1 - \frac{\delta}{d} - \frac{(d - \delta)^3}{d^3} \tag{1-2}$$

$$V_{GB2} = 2 \times \frac{d^2 \times \frac{\delta}{2}}{d^3} = \frac{\delta}{d} \tag{1-3}$$

其中， d 和 δ 分别是晶粒尺寸和晶界厚度。

图 1-2 给出了纳晶镍各相的体积分数随晶粒尺寸的变化曲线，从图中可以看出两部分晶界的体积分数随晶粒尺寸的减小而迅速增大。当晶粒尺寸达到 20nm 时，晶界第一部分的体积分数几乎是晶界第二部分体积分数的两倍。随着晶粒尺寸的细化，当晶粒尺寸达到 10nm 时，晶界相的体积分数几乎占整个体积分数的一半。值得注意的是晶界相两部分的体积分数的计算公式只对立方晶粒是精确的，因此它很难精确描述纳晶镍内真实的应力-应变分布情况。尽管如此，此模型能够模拟处于等应力和等应变状态之间的中间状态，更接近纳晶镍内晶粒分布的实际情况。因此，式(1-1)~式(1-3)也同样适用于计算其他规则的多面体模型中各相的体积分数，虽然在计算晶界第一部分和晶界第二部分的体积分数时可能会存在微小变化。

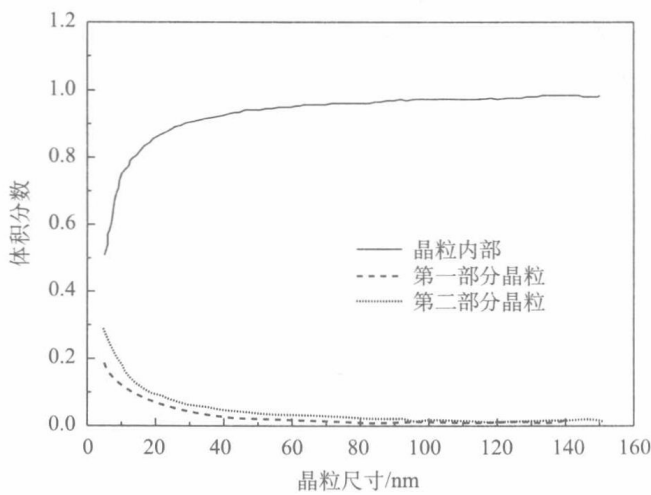


图 1-2 纳晶镍各相的体积分数随晶粒尺寸的变化曲线

根据纳晶镍的微观结构模型，首先可以计算不含孔隙和二次相的纳晶镍的杨氏模量。对于一个已知其中一相体积分数的线弹性两相混合体而言，其杨氏模量的值位于由等应变和等应力混合体计算出的两个极限值之间^[2]。一般在等应变情况下杨氏模量的值较大，其计算公式可以写为

$$E_c = E_1 V_1 + E_2 V_2 \quad (1-4)$$

其中, E_c , E_1 和 E_2 分别是整个混合晶体、第一相和第二相的杨氏模量, V_1 和 V_2 分别为第一相和第二相的体积分数, 并且 V_1 与 V_2 之和为 1。等应变准则适应于晶体各层与载荷方向一致的情况, 并且每相都有相同的应变。然而, 在等应力准则中, 各层排列方向垂直于载荷的方向, 所以每相承受同样的应力。其杨氏模量的表达式为

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_1}{E_1} + \frac{V_2}{E_2} \quad (1-5)$$

如前所述, 纳晶材料的力学性能通常位于这两个极限情况之间, 因而在本节建立了一个新的基于夹杂理论的混合模型, 用来定性和定量地描述这种中间状态的力学行为。根据图 1-1 中的纳晶镍的晶体几何结构和晶内相、晶界的第一部分和第二部分之间的变形关系, 假设晶粒和晶界的第一部分具有相同的应变, 满足等应变模型, 这两部分组合起来和晶界的第二部分又满足等应力模型。如果用 E_G 和 E_{GB} 分别表示晶内相和晶界相的杨氏模量, 则单相纳晶镍的总杨氏模量 E , 可以用下列公式计算

$$E = \left(\frac{V_G + V_{GB1}}{E_{cb}} + \frac{V_{GB2}}{E_{GB}} \right)^{-1} \quad (1-6)$$

$$E_{cb} = E_G \frac{V_G}{V_G + V_{GB1}} + E_{GB} \frac{V_{GB1}}{V_G + V_{GB1}} \quad (1-7)$$

其中, E_{cb} 是晶内相和晶界的第一部分结合体的杨氏模量。

1.1.2 含孔隙多相纳晶镍的弹性力学模型

1.1.1 节阐述了单相纳晶镍的弹性力学性能的计算模型, 但实际的纳晶材料往往是多相并存且含有少量的孔隙, 如本课题利用等离子蒸发结合热压烧结制备的纳晶镍试样。为了计算含孔隙纳晶镍的弹性性能, 本节中应用了 Budiansky 的自协调理论^[3], 该理论认为夹杂体(复合物)由 N 相各向同性的要素随机组合而成的混合物。同时, 为了考察孔隙率对纳晶材料的影响, 本节把孔隙看做是夹杂体的其中一相, 并且假定它的强度、体积模量、剪切模量均为零。如果纳晶材料的第 i 相的体积分数记做 f_i , 并且分别用 K 、 G 表示纳晶材料的整体体积模量和剪切模量, K_i 、 G_i 分别为第 i 相的体积模量和剪切模量。根据自协调理论^[3], 可以得到以下关系式

$$\sum_{i=1}^{N-1} f_i / [1 - a + a(K_i/K)] + f_N / (1 - a) = 1 \quad (1-8)$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} f_i / [1 - b + b(G_i/G)] + f_N / (1 - b) = 1 \quad (1-9)$$

其中, f_N 为孔隙的体积分数, 并且

$$a = \frac{1}{3} \left(\frac{1 + \nu}{1 - \nu} \right), \quad b = \frac{2}{15} \left(\frac{4 - 5\nu}{1 - \nu} \right) \quad (1-10)$$

在以上公式中, ν 为纳晶材料的泊松比, 它可以由以下公式得到

$$\nu = \frac{3K - 2G}{6K + 2G} \quad (1-11)$$

在式(1-8)和式(1-9)中,第 i 相的体积模量 K_i 和剪切模量 G_i 可以由其杨氏模量 E_i 计算得到

$$K_i = \frac{E_i}{3(1-2\nu_i)}, \quad G_i = \frac{E_i}{2(1+\nu_i)} \quad (1-12)$$

E_i 可以写成

$$E_i = \left(\frac{V_G^i + V_{GB1}^i}{E_{cb}^i} + \frac{V_{GB2}^i}{E_{GB2}^i} \right)^{-1} \quad (1-13)$$

$$E_{cb}^i = E_G^i \frac{V_G^i}{V_G^i + V_{GB1}^i} + E_{GB}^i \frac{V_{GB1}^i}{V_G^i + V_{GB1}^i} \quad (1-14)$$

其中, V_G^i , V_{GB1}^i , V_{GB2}^i 分别为第 i 相晶粒、晶界第一部分和晶界第二部分的体积分数,如果已知晶粒尺寸 d_i ,就可以得到这些体积分数。式(1-13)和式(1-14)中的 E_G^i 、 E_{GB}^i 和 E_i 分别为晶粒、晶界和第 i 相整体的杨氏模量。

1.1.3 与时间无关的纳晶镍的本构模型

针对纳晶镍的小塑性变形,本节首先构建了一种用来描述含孔隙纳晶镍的与时间无关的小塑性变形本构理论。该理论能够确定晶粒尺寸和孔隙率对含孔隙多相纳晶材料的屈服强度的影响。在此模型的构建过程中,以不含孔隙的单相纳晶材料的本构关系为基础,然后利用 Budiansky 的自协调理论结合正切模量理论,构建含孔隙多相纳晶材料的本构理论。最后,用此理论与纳晶镍的小塑性变形行为做对比,确定本构理论的有效性。

纳晶材料通常被视为由晶内和晶界两相组成的复合体。首先探讨晶内相的本构方程。晶内相在小塑性变形下通常位错堆积和位错交织占主导地位,并且位错堆积和位错交织都受到晶界的影响,晶粒尺寸的大小决定了位错在变形过程中的自由程。这样,晶内相的应力-应变关系是和晶粒尺寸相关的。假定塑性变形与时间无关,可以用混合均向硬化法则来描述晶内相的应力-应变关系,其公式^[4]如下

$$\sigma_G = \sigma_y^{(G)} + h_G \cdot (\epsilon_y^p)^{n_G} \quad (1-15)$$

其中, σ_G , $\sigma_y^{(G)}$, h_G , n_G 和 ϵ_y^p 分别表示流变应力、屈服应力、强度系数、工作硬化指数和晶粒的塑性应变,其中与晶粒尺寸相关的 $\sigma_y^{(G)}$ 和 h_G 可以用 Hall-Petch 公式表达

$$\sigma_y^{(G)} = \sigma_y^{\infty(G)} + k \cdot d^{-\frac{1}{2}}, \quad h_G = h_G^{\infty} + a \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1-16)$$

其中, $\sigma_y^{\infty(G)}$, k , h_G^{∞} 和 a 是对应于无限大或单晶的材料常数。

必须指出的是,式(1-16)没有考虑晶粒尺寸在临界值之下时的情况,当晶粒尺寸小于临界晶粒尺寸 d_c 时,位错变形机理将停止^[5,6],位错对晶体塑性应变 ϵ_y^p 的贡献也可以忽略不计。尽管如此,对于大多数材料而言,其临界晶粒尺寸 d_c 一般是很小的。例如,铜(Cu)的是 8.2nm,镍(Ni)的是 5.8nm^[6]。

其次探究晶界相的本构方程。晶界相的流变应力至今仍是一个没有完全解决的问题,因为单独生产晶界试样和对其进行力学测试都是不可能的。尽管如此,大量的原子模拟^[7,8]表明:晶界区的原子结构处于无定形状态。这样,可以认为晶界是具有金属性

的玻璃态物质, 它的强度可近似的认为是晶界相的强度。Conrad 和 Narayan^[9]提出了一个基于晶界滑移的简单现象学的模型, 他们认为晶界的变形形式为晶界滑移, 这种晶界滑移是由大量的错动引起的, 并且在这些错动处一些原子相互滑动。Kim 等^[10]认为晶界的变形以扩散和滑移为主, 并且两者紧密相连, 并认为这两种变形机理可能是相同的, 据此, 他们提出了一个扩散控制的晶界塑性流动模型。本节假定纳晶镍的塑性变形是与速率无关的, 因此可以把 Drucker 的本构方程作为晶界相的本构模型^[11, 12], Drucker 的本构方程已经被证明适用于金属性玻璃态物质和纳晶材料的晶界相, 其表达形式如下

$$\sigma_{GB} = \sigma_y^{(GB)} + m \cdot p + h_{GB} \cdot (\epsilon_{GB}^p)^{n_{GB}} \quad (1-17)$$

其中, σ_{GB} , $\sigma_y^{(GB)}$ 和 ϵ_{GB}^p 分别为晶界相的流变应力、屈服应力和塑性应变; h_{GB} , n_{GB} 和 m 是晶界相材料常数; $p = (-1/3)\sigma_{kk}$ 是静水压力。

根据上述结果, 可以得到单相纳晶材料的本构方程。在给定的应力水平 σ_G 下, 其对应的应变 ϵ_G 由以下两部分组成

$$\epsilon_G = \epsilon_G^e + \epsilon_G^p \quad (1-18)$$

其中, ϵ_G^e 和 ϵ_G^p 分别为应变 ϵ_G 的弹性部分和塑性部分。 ϵ_G^e 的值可以由式(1-15)和式(1-16)确定, 而弹性部分 ϵ_G^e 则可以利用胡克定律得到

$$\epsilon_G^e = \sigma_y^{(G)} / E_G \quad (1-19)$$

同时, 根据上文对单相纳晶镍的混合模型的定义可知, 晶界第一部分的应变 ϵ_{GB1} 和晶内相的应变 ϵ_G 相等, 即

$$\epsilon_G = \epsilon_{GB1} \quad (1-20)$$

如果用 σ_{cb} 和 ϵ_{cb} 分别表示晶内相和晶界相第一部分结合体的应力和应变值, 则有如下计算公式

$$\sigma_{cb} = \sigma_G \frac{V_G}{V_G + V_{GB1}} + \sigma_{GB1} \frac{V_{GB1}}{V_G + V_{GB1}} \quad (1-21)$$

$$\epsilon_{cb} = \epsilon_G = \epsilon_{GB1} \quad (1-22)$$

这里, 已知 ϵ_{GB1} 的值就可以利用式(1-17)计算得到 σ_{GB1} 。同理, 可以得到晶界相第二部分的应力、应变公式

$$\sigma_{GB2} = \sigma_{cb} = \sigma_G \frac{V_G}{V_G + V_{GB1}} + \sigma_{GB1} \frac{V_{GB1}}{V_G + V_{GB1}} \quad (1-23)$$

$$\epsilon_{GB2} = \frac{\sigma_y^{(GB)}}{E_{GB}} + \epsilon_{GB2}^p \quad (1-24)$$

其中, σ_{GB2} 和 ϵ_{GB2} 分别为晶界相第二部分的应力和应变, E_{GB} 为晶界相的弹性模量。 ϵ_{GB2}^p 是 ϵ_{GB2} 的塑性部分, 它可以由式(1-17)在给定应力值 σ_{GB2} 的情况下计算得到。最后, 单相纳晶材料的整体应力和应变的计算公式如下

$$\sigma = \sigma_{cb} = \sigma_{GB2} = \sigma_G \frac{V_G}{V_G + V_{GB1}} + \sigma_{GB1} \frac{V_{GB1}}{V_G + V_{GB1}} \quad (1-25)$$

$$\epsilon = \epsilon_{cb} \frac{V_{cb}}{V_{cb} + V_{GB2}} + \epsilon_{GB2} \frac{V_{GB2}}{V_{cb} + V_{GB2}} \quad (1-26)$$

其中, $V_{cb} = V_G + V_{GB1}$ 。

考虑到 $V_{cb} + V_{GB2} = 1$, 并且把式(1-22)代入式(1-26), 可以得到如下公式

$$\epsilon = \epsilon_G V_{cb} + \epsilon_{GB2} V_{GB2} \quad (1-27)$$

这样, 根据上述公式, 不断地增加晶内相的应力水平, 就可以得到小塑性变形单相纳晶材料的应力-应变曲线。

最后, 以单相纳晶材料的本构方程为基础, 构建能够描述含孔隙多相纳晶材料的应力-应变关系的本构方程。同样, 引入了 Budiansky 的自协调理论以及正切模量方法。对于含孔隙多相纳晶材料的第 i 相, 它的割线弹性模量(E_i^s)和正切泊松比(ν_i^s)在给定的应力水平 σ_i (其对应的应变为 ϵ_i) 下的计算公式如下

$$E_i^s = \sigma_i / \epsilon_i, \quad \nu_i^s = \frac{1}{2} - \left(\frac{1}{2} - \nu_i \right) \frac{E_i^s}{E_i} \quad (1-28)$$

这样可以得到第 i 相割线和剪切模量

$$K_i^s = \frac{E_i^s}{3(1 - 2\nu_i^s)}, \quad G_i^s = \frac{E_i^s}{2(1 + \nu_i^s)} \quad (1-29)$$

同时, 仍然把孔隙看做是纳米晶体的一相, 它的强度、割线体积模量和剪切模量都为零。根据 Budiansky 的自协调理论, 只要知道纳晶材料每一相的割线和弹性模量, 就可以计算出它的整体的割线体积模量 K^s 和剪切模量 G^s

$$\sum_{i=1}^{N-1} f_i / [1 - c + c(K_i^s / K^s)] + f_N / (1 - c) = 1 \quad (1-30)$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} f_i / [1 - d + d(G_i^s / G^s)] + f_N / (1 - d) = 1 \quad (1-31)$$

$$c = \frac{1}{3} \left(\frac{1 + \nu^s}{1 - \nu^s} \right), \quad d = \frac{2}{15} \left(\frac{4 - 5\nu^s}{1 - \nu^s} \right) \quad (1-32)$$

其中, ν^s 为纳晶材料的整体的正切泊松比, 其计算公式如下

$$\nu^s = \frac{3K^s - 2G^s}{6K^s + 2G^s} \quad (1-33)$$

这样, 含孔隙纳晶材料的整体正切杨氏模量为

$$E^s = 3K^s (1 - 2\nu^s) \quad (1-34)$$

进一步假设纳晶材料中每一相的应变都与整体的应变($\bar{\epsilon}$)相等, 即

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_i \quad (i = 1 \sim N) \quad (1-35)$$

那么, 就可以得到整体应力值, 即

$$\bar{\sigma} = E^s \bar{\epsilon} = E^s \epsilon_i \quad (i = 1 \sim N) \quad (1-36)$$

这里需要指出的是这种等应变假设对于多相复合材料的小变形基本上是合理的。通过改变整体的应变值, 可以得到相应的整体正切模量和整体应变, 因此, 纳晶材料的应力-应变关系就可以被确定下来。

1.1.4 与时间相关的纳晶镍的本构模型

通常, 纳晶材料的塑性变形是与时间相关的, 不同的应变速率下纳晶材料的流变曲

线是有差别的。在研究与时间相关的纳晶材料的本构方程时,考虑到不同的晶格结构具有不同的变形机理,本节将纳晶材料分成 FCC 和 BCC 两种不同的晶格结构来分析。本节的研究对象纳晶镍属于典型的 FCC 结构,对于 FCC 结构的纳晶材料而言,晶内相的力学行为可以表示为

$$\sigma_{\text{GI}} = E_{\text{GI}}(\epsilon_{\text{GI}} - \epsilon_{\text{GI}}^{\text{vp}}) \quad (1-37)$$

其中, E_{GI} 和 ϵ_{GI} 分别为晶内相的弹性模量和整体应变; $\epsilon_{\text{GI}}^{\text{vp}}$ 为 ϵ_{GI} 的塑性部分。

通常 E_{GI} 可以取为与粗晶材料的弹性模量值相同,而晶界相的弹性模量可以取为粗晶材料的弹性模量值的 60%~75%。对于晶内相的在准静态下的塑性变形,其主要变形机制为位错滑移和位错扩散机制(包含 Coble 和 N-H 蠕变两种变形机制)。因此 $\dot{\epsilon}_{\text{GI}}^{\text{vp} [10]}$ 可以表示为

$$\dot{\epsilon}_{\text{GI}}^{\text{vp}} = \dot{\epsilon}_{\text{dis}} + \dot{\epsilon}_{\text{coble}} + \dot{\epsilon}_{\text{N-H}} \quad (1-38)$$

其中

$$\dot{\epsilon}_{\text{dis}} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma_{\text{GI}}}{\sigma_0} \right)^m \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{-\frac{m}{2}} \Theta(d - d_c) \quad (1-39)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{coble}} = 14\pi \frac{\Omega \sigma_{\text{GI}}}{kT} \cdot \frac{\delta}{d} \cdot \frac{D_{\text{GB}}}{d^2} \quad (1-40)$$

$$\dot{\epsilon}_{\text{N-H}} = 14 \frac{\Omega \sigma_{\text{GI}}}{kT} \cdot \frac{D_{\text{L}}}{d^2} \quad (1-41)$$

其中, Ω 是原子体积; T 是绝对温度; k 是玻尔兹曼常量; D_{GB} 和 D_{L} 分别为描述 Coble 蠕变和 N-H 蠕变的扩散系数; ρ 为位错密度; ρ_0 是 ρ 的初始值; $\dot{\epsilon}_0$ 、 σ_0 和 m 为在给定温度下的材料常数。Heaviside 函数 $\Theta(d - d_c)$ 考虑了临界晶粒尺寸的影响,当晶粒尺寸 d 小于临界值 d_c 时,位错发射将会停止从而在塑性变形中不再起作用,即不再对 $\epsilon_{\text{GI}}^{\text{vp}}$ 产生贡献^[13],这时只有扩散机理承担纳晶材料的塑性变形。当晶粒尺寸 d 大于临界值 d_c 时,这时位错的存储和湮灭的动态变化可以用下面微分方程式^[10]表达

$$\frac{d\rho}{dt} = \rho_0 \dot{\epsilon}_{\text{GI}}^{\text{vp}} \left[C_0 + C_1 \sqrt{\frac{\rho}{\rho_0}} - C_2 \left(\frac{\dot{\epsilon}_{\text{GI}}^{\text{vp}}}{\dot{\epsilon}_0} \right)^{-1/n} \frac{\rho}{\rho_0} \right] \quad (1-42)$$

其中, t 为时间; n 为常数; C_0 、 C_1 和 C_2 均为材料常数,它们的详细计算方法及公式可以从文献^[14]中获得。需要注意的是,在高应变率速率加载条件下,扩散机制来不及在材料变形中发挥作用。因此,在高应变率下扩散机制对材料塑性变形的作用可以省略。

对于 BCC 晶格结构的纳晶材料而言,晶内相的变形机制依旧为位错和蠕变,因此式(1-37)~式(1-38)仍然适用。不同的是 BCC 与 FCC 结构的纳晶材料内位错的演化形式不同。对于 BCC 晶格结构的纳晶材料,螺旋位错在其塑性变形中占主导,它需要克服的是 Peierls 阻碍。而克服短程和长程阻碍的流变应力可以写为^[15]

$$\tau = \tau_{\text{athermal}} + \hat{\tau} \quad (1-43)$$

$$\tau_{\text{athermal}} = \tau_{a0} + \beta d^{-1/2} + g(\gamma) \quad (1-44)$$

$$\hat{\tau} = \bar{\tau}_0 \left[1 - \left\{ \frac{kT}{\Delta G_{k0}} \ln \left(\frac{\dot{\gamma}_{0k}}{\dot{\gamma}} \right) \right\}^{\frac{2}{3}} \right]^2 \quad (1-45)$$

其中, τ_{athermal} 是热无关应力,其不受应变速率和温度的影响^[16]。在非常低的应变率下

($\leq 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), $\hat{\tau}$ 取为 0, 于是材料常数 τ_{a0} 、 β 和应变硬化函数可以通过粗晶材料在低应变率下的应力-应变实验数据得到。对 BCC 晶格结构的纳晶材料, ΔG_{k0} 可以取为 0.675 eV, $\dot{\gamma}_{0k}$ 的确定可以参考文献[15]。通过剪应力和剪应变与正应力和正应变间的相互转换, 在给定的 σ_{GI} 的条件下, 式(1-43)~式(1-45)可以用来计算方程式(1-38)中的 $\dot{\epsilon}_{dis}$ 。

在确定纳晶材料的晶界相与时间相关的力学行为时, 由于目前还没有验证晶界相力学行为的直接的实验证据, 相关研究大都以原子模拟的结果作为参考。Van Swygenhoven 等^[7]的原子模拟结果表明纳晶材料晶界区内的原子处于无定形状态, 并且晶界滑移是纳晶材料主要的变形机理, 同时这种滑移机理导致应力在相邻晶粒内聚集^[7, 8]。针对晶界滑移变形机理, Conrad 和 Narayan^[9]提出了一个描述晶界滑移的现象学模型。另外, Kim 和 Estrin^[10]认为晶界滑移和晶界扩散可能是同一种变形机理, 并据此提出了一个模型。尽管如此, 这些模型都没有考虑纳晶材料变形的相容性。在晶界的真实变形过程中, 晶界滑移必须有晶粒的塑性变形来配合。因此, 晶界滑移控制的晶界变形方程中必须加入一个塑性相容项 τ_p ^[17], 即有

$$\tau_a = (\eta_i + \eta_d) \dot{\gamma} + \tau_p \quad (1-46)$$

其中, τ_a 是晶界内剪应力; η_i 为纳晶材料晶界的内在黏度系数; η_d 是通过扩散行为达到塑性相容的黏度系数; τ_p 是塑性变形门槛应力。为简化起见, 可以认为晶界黏度主要是由晶界扩散变形行为引起的。这样, 晶界内的流动应力可以简化为

$$\tau_a = \eta_e \dot{\gamma} + \tau_p \quad (1-47)$$

其中, η_e 作为有效黏度系数可以按下式计算^[17, 18]

$$\eta_e = \frac{kTd^3}{64\delta\Omega D_{GB}} \quad (1-48)$$

最终, 剪应力和剪应变经转换后可以按式(1-25)~式(1-26)进行相混合计算, 从而得到纳晶材料与时间相关的整体的应力-应变关系。

1.1.5 小结

本节把纳晶镍视为一理想化模型, 首先构建了单相和含孔隙多相纳晶镍的复合弹性模型, 预测了纳晶镍的弹性模量。其次, 基于纳晶镍小塑性变形过程中的变形机理, 建立了小塑性变形下纳晶镍与时间无关和与时间有关的塑性变形本构模型, 并把此模型拓展应用到其他纳晶材料。值得注意的一点是, 本节只讨论了纳晶材料弹性阶段和小塑性变形阶段的模型, 大塑性变形本构模型将在下一节进行详细阐述。

1.2 纳晶镍大塑性变形下剪切带的演化模型

1.1 节构建了纳晶材料小塑性均匀变形下的本构模型, 然而验证结果表明: 模型的预测值在大塑性变形情况下与实验值的偏差较大, 因此模型在纳晶材料大塑性变形下不再适用。这是因为纳晶材料大塑性情况下变形不再是均匀的, 而是发生较大的局部化变形, 并且这种局部大变形内的微观机理也不同于均匀的小塑性变形。同时, 局部大塑性

变形导致纳晶材料的延性不高,这已经成为纳晶材料开发和应用的一个主要障碍。早期,一些科学家^[19]将纳晶材料较低的延展性归因于材料内部存在的夹杂物和孔隙,但是近些年来高致密度无杂质的纳晶材料内同样出现了局部的大塑性变形情况^[20-22]。究其原因,科学家们^[15,21-30]发现这种延性的降低主要是由局部化变形产生的剪切带引起的。因此,探究纳晶材料大塑性变形下的微观机理和变形模式,并在其基础上构建纳晶材料局部大塑性变形(剪切带)的演化发展模型显得至关重要。本节以纳晶镍为研究对象,首先利用原位透射电镜技术考察了纳晶镍剪切带演化发展过程中的微观机理,然后根据这些机理构建了纳晶镍内剪切带演化发展的理论模型,该模型成功地预测了剪切带的晶粒尺寸相关性和剪切带演化过程中宽度的变化及带内的应变的分布。

1.2.1 纳晶镍剪切带内的微观变形机理

为了探究纳晶镍中剪切带的演化机制,本节对纳晶镍进行了 TEM 原位拉伸试验。TEM 型号为 JEM-200CX,首先,把纳晶镍加工成为矩形试样(长 9.0mm,宽 3.0mm,厚大约为 0.055mm),并在此试样两端开有小孔(洞的直径 1.0mm,中心距为 5mm)以便施加载荷。然后利用 MTP-1A 磁力驱动双喷射电解减薄器对该矩形试样减薄,在中心穿孔,电解液为 25%的硝酸和 75%的无水乙醇,液氮冷却。最后,把试样固定在透射电子显微镜下对其逐步增加载荷,观察试样内微结构的变化。图 1-3 为在拉伸过程中电沉积纳晶镍内一组晶粒在大应变条件下的 TEM 照片。从图中可以观察到晶界扩散的证据,这种扩散是由晶界滑移和晶粒的合并共同来承担的。本节只考虑了纳晶镍大塑性变形下晶粒的变化情景,由于小应变下晶体变形是均匀的,所以不再考察小塑性变形下纳晶镍的 TEM 原位观察图像。图 1-3(a)是这组晶粒的初始状态,此时应变为 4.8%,在此状态中,由位错堆积而产生的应力场会在晶界处形成一个化学势梯度,这种化学势梯度促使晶粒内原子从晶界的一侧向另一侧扩散^[31]。随着应力的增加,白色箭头标记的颗粒群在化学势梯度的推动下开始迁移。当应变达到 5.8%[图 1-3(b)],晶粒群开始和另一晶粒接触,这表明随着原子的扩散,晶粒之间有了合并的趋势,这一点在 Wei 等^[32]的研究结果中也有报道。随后,如图 1-3(c)所示,当应变达到 6.4%时出现晶粒合并,这可能就是局部大塑性变形能够导致纳晶材料软化的原因。随着应力的进一步增加,则有更多的晶粒滑动/攀升和合并[图 1-3(d)],这表明剪切带快速地形成。图 1-3(e)给出了晶界扩散和晶粒合并的演化方向,可见晶界扩散和晶粒合并的方向与 DIC 实验中观察到的剪切带的演化方向以及剪切带的倾角比较接近,这表明剪切带的演化可能就是由这两种机制来承担的。所以,这一实验证明了晶界扩散是随着晶界滑动/攀升的进行而产生,最终导致晶粒的合并,这在局部剪切中有重要的作用。

1.2.2 剪切带演化发展的多尺度模型

根据 DIC 方法测试结果和 TEM 原位拉伸试验观察,在大塑性变形阶段晶界位错机制首先是塑性变形的主要承担者。然后,随着应变的增加,由位错滑动/攀移承担的晶界扩散机制逐渐增加,并最终导致晶粒合并,促进了剪切带的发展。因此,为了构建剪

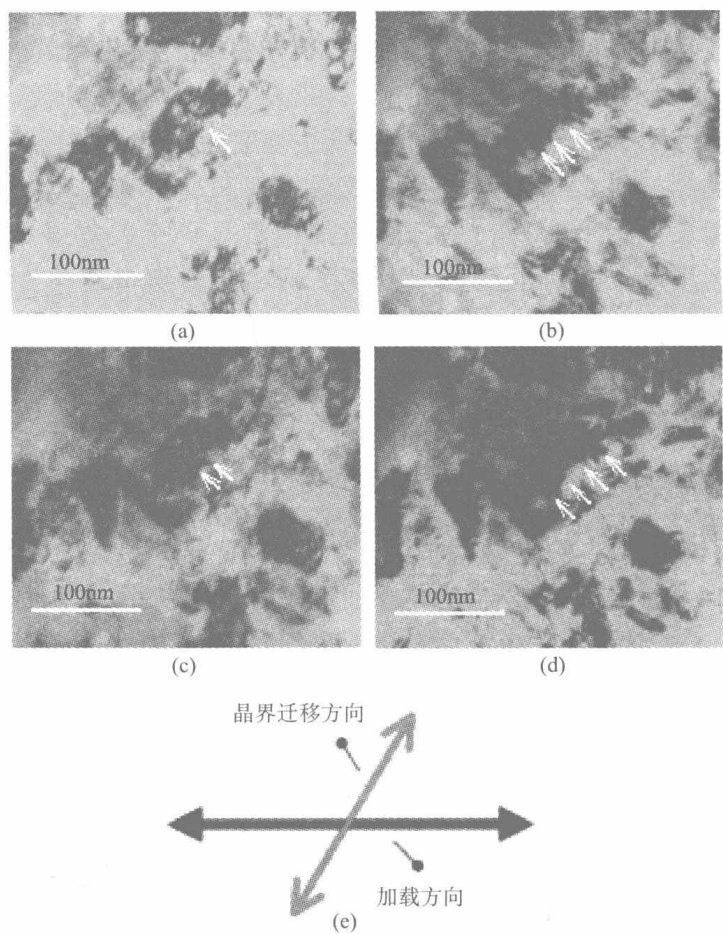


图 1-3 纳晶镍 TEM 原位拉伸实验中一组晶粒的微结构图

切带的本构模型，这两种机理的相对贡献需要明确。在本节中，我们引入一个表示这两种微观机制在剪切带的发展过程中的相对贡献的重要动态参数 ψ 。因此，在局部剪切过程中的应变率 $\dot{\epsilon}^{vp}$ 在给定的压力 σ 下可以被写为

$$\dot{\epsilon}^{vp} = (1 - \psi) \dot{\epsilon}_{diffusion} + \psi \dot{\epsilon}_{dislocation} \tag{1-49}$$

其中

$$\dot{\epsilon}_{diffusion} = \dot{\epsilon}_{gbs} + \dot{\epsilon}_{gc} \tag{1-50}$$

这里， $\dot{\epsilon}_{diffusion}$ 和 $\dot{\epsilon}_{dislocation}$ 分别是晶界扩散和晶界位错对剪切带发展贡献的应变率； $\dot{\epsilon}_{gbs}$ 和 $\dot{\epsilon}_{gc}$ 分别是晶界滑动/攀升和晶粒合并的应变率。

1.2.3 剪切带内晶界位错滑移的本构方程

在粗晶材料中，通常认为常规的位错滑移机制是其塑料变形的主要载体。而在纳晶材料中由于晶粒尺寸的减小，它不能够提供足够的位错滑移自由程，因此晶粒中很难存储位错。尽管如此，随着晶粒尺寸的减小，晶界在纳晶材料塑性变形中将起着重要作用，本节对拉伸断裂后的纳晶镍试样断口附近的微观组织进行了 TEM 观察，如图 1-4