

Nano metal

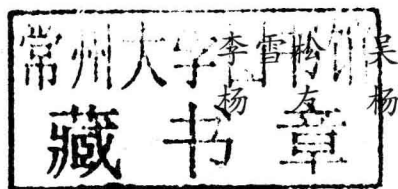
纳米金属材料

李雪松
吴化友
杨悦 著

的 制备及性能

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

纳米金属材料的 制备及性能



化悦 著

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书以高强度、高塑性的块体纳米晶金属材料为主要的研究对象,通过各种实验测试,考察纳米晶合金的微观变形机理,以揭示晶体合金成分、制备工艺、微观结构与性能之间的关系,重点是改进工艺,发展一种新的纳米晶金属的制备技术,制备晶粒尺寸在临界晶粒尺寸附近的块体纳米晶金属材料。书中内容包括块体纳米镍-铁合金的制备及性能、纳米铜的制备及性能等。

本书可作为材料学专业的本科生、研究生、博士生以及其他从事纳米材料研究的科研工作人员的参考用书。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

纳米金属材料的制备及性能 / 李雪松等著. —北京:北京理工大学出版社, 2012. 11

ISBN 978 - 7 - 5640 - 6842 - 4

I. ①纳… II. ①李… III. ①纳米材料 - 金属材料 - 研究
IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2012) 第 227110 号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址 / [http:// www. bitpress. com. cn](http://www.bitpress.com.cn)

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 880 毫米 × 1230 毫米 1/32

印 张 / 5.5

字 数 / 129 千字

版 次 / 2012 年 11 月第 1 版 2012 年 11 月第 1 次印刷

印 数 / 1 ~ 2000 册

定 价 / 38.00 元

责任编辑 / 赖绳忠

陈莉华

责任校对 / 陈玉梅

责任印制 / 王美丽

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

如何提高并优化纳米材料的力学性能和揭示其应变速率敏感性及其变形断裂机制,成为国内外科学家研究的热点问题。随着晶粒尺寸的减小,晶界处原子增加。与传统多晶材料相比,纳米金属材料表现出多种奇特的机械性能,例如:强度、硬度增加,延展性降低。但一方面,目前纳米材料制备技术上存在的问题导致高冶金质量、大尺寸且具有理想微观结构的真正纳米晶体金属还不能被制备,这极大地限制了人们对纳米金属塑性变形本质的正确认识。另一方面,实验工作及理论、模拟研究都显示:晶界过程和位错活动是控制纳米金属力学性能的两个重要的机制。探讨由于晶粒尺寸和应变速率等因素的改变引起的机械激活和热激活作用对上述两种机制的影响是纳米金属变形机制研究的实质内容。因此采用新型的工艺制备高质量的大块纳米金属及合金材料,并对这些材料进行系统的微观结构和力学性能研究是非常有必要的。

研究发现,不合理的工艺设备、工艺配方及工艺条件等因素严重影响着所制备纳米金属及合金的微观组织和结构,并给其力学性能及变形机制的研究带来了极大的困难。本书主要是在传统电沉积工艺基础上,改变和优化工艺条件及工艺参数,使用自行研制的电沉积设备,研究出了一种制备纳米结构金属材料电沉积方法,成功制备出高质量的纳米镍-铁合金材料,并利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X-射线衍射分析(XRD)和MTS拉伸测试系统等检测设备或方法对这些纳米镍-铁合金及纳米铜进行了显微结构分析和力学性能及变形机制研究。



围绕上述问题，本书主要做了以下研究工作。

(1) 通过研制镀液成分配方和调整电沉积工艺条件及工艺参数，利用自制的具有循环过滤、搅拌、温控及阴极移动装置的电沉积设备成功制备出了高质量的纳米镍 - 铁合金材料。详细讨论了镀液成分、pH 值、镀液温度、阴极电流密度、添加剂含量及添加周期等参数对所制备的纳米镍 - 铁合金材料的表面显微形貌、维氏显微硬度及微观结构的影响。得出镀液的主要成分为： $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3BO_3 、 NaCl 、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、润湿剂、光亮剂 A、光亮剂 B。对应最佳工艺条件为：阴极电流密度为 $5 \sim 7 \text{ A/dm}^2$ ，pH 值为 $3.4 \sim 3.6$ ，温度为 $60^\circ\text{C} \sim 62^\circ\text{C}$ ，循环过滤及阴极移动速度为 18 次/分钟，行程 120 mm。采用上述成分配方和工艺条件所制备的纳米镍 - 铁合金材料成分均匀、结晶致密、表面光亮、无结瘤和麻点，最高显微硬度可达到 600 HV 以上。并对电镀沉积反应机理及沉积过程进行分析可知：纳米镍 - 铁合金电沉积遵从异常共沉积理论。

(2) 利用能谱仪 (EDS)、X - 射线衍射仪 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、高分辨透射电子显微镜 (TEM)、原子力显微镜 (AFM) 等检测设备对制备的纳米镍 - 铁合金成分、结构及微观组织进行了观察分析。结果表明：实验制备的纳米镍 - 铁合金材料中 Fe 元素含量为 20.78wt. %，纳米镍 - 铁合金不含有明显的晶体学结构，晶粒细小，晶体学取向均匀。通过对大约数百个晶粒尺寸的统计分析得出纳米镍 - 铁合金材料的晶粒尺寸分布范围最大为 $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ ，平均晶粒尺寸在 $(28 \pm 5) \text{ nm}$ 。未添加光亮剂电沉积纳米镍 - 铁合金材料的均方根粗糙度为 5.519 nm，平均粗糙度为 4.417 nm。而添加光亮剂后电沉积纳米镍 - 铁合金材料的均方根粗糙度为 4.333 nm，平均粗糙度为 3.392 nm。

(3) 研究了阴极电流密度对纳米镍 - 铁合金（成分为 Ni - 20wt. % Fe）的结构、微观组织及室温拉伸力学性能的影响。研



究显示,用电沉积技术制备的高质量的纳米镍-铁合金材料具有面心立方结构的 γ 相固溶体,不同电流密度下制备的样品在XRD谱线中均未发现其他相的存在。纳米镍-铁合金晶粒细小,晶体学取向均匀,不含有明显的晶体学结构。电流密度为 7 A/dm^2 时制备的纳米镍-铁合金的平均晶粒尺寸为 22 nm 左右,极限抗拉强度为 $1\,922\text{ MPa}$,最大断裂应变为 10.8% ;电流密度为 3 A/dm^2 时制备的纳米镍-铁合金平均晶粒尺寸为 33 nm 左右,最大抗拉强度为 $1\,792\text{ MPa}$,最大断裂应变为 8.5% 。通过断口形貌观察,不同电流密度下获得的纳米镍-铁合金均表现出韧性断裂的断口特征,在断口侧面最大应变处可明显观察到颈缩现象和剪切带的存在。

(4) 对纳米镍-铁合金(成分为 $\text{Ni}-20\text{wt.}\%\text{Fe}$)和平均晶粒尺寸相近的纳米镍进行了拉伸力学性能和断裂行为的比较研究。结果显示,当试验的应变速率在 $1\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}\sim 1\text{ s}^{-1}$ 范围内增大时,纳米镍-铁合金材料的 0.2% 屈服强度从 $1\,134\text{ MPa}$ 增加到 $1\,368\text{ MPa}$,极限抗拉强度从 $1\,762\text{ MPa}$ 增加到 $1\,939\text{ MPa}$,断裂应变的变化范围为 $8.5\%\sim 9.3\%$,均匀应变的变化范围为 $6.3\%\sim 7\%$,基本随着应变速率的增大而增大,但其断裂应变以及均匀应变的变化很小。而纳米镍在相同应变速率范围内($1\times 10^{-5}\text{ s}^{-1}\sim 1\text{ s}^{-1}$)随着应变速率的增大,抗拉强度呈增加的趋势,而断裂应变和均匀应变却呈较大的下降趋势。且塑性应变(ε_p)为 0.2% 时,纳米镍-铁合金的应变速率敏感指数 $m=0.017$,纳米镍为 $m=0.031$ 。当塑性应变(ε_p)为 2.0% 时,纳米镍-铁合金 $m=0.010$,纳米镍为 $m=0.024$ 。塑性应变(ε_p)为 0.2% 和 2.0% 时,纳米镍-铁合金均表现出比纳米镍要小的拉伸应变速率敏感性。对断裂表面形貌的对比分析发现,纳米镍-铁合金断口由大量几十至几百纳米的微凸体组成,在最大应变处发现大量弱化的剪切带存在及明显的颈缩现象。这些结果表明,Fe原子的加入改变了镍的原有晶体结构,



所导致的位错活动和原子扩散或者晶界滑移可能成为纳米镍 - 铁合金变形断裂的主要机制,从而具有限制材料持续变形的能力,使合金材料表现出近似不变的延伸率。

(5) 对脉冲电刷镀制备的纳米铜进行了系统的循环试验和增量卸载试验,研究复杂变形路径下位错晶界的发射和吸收过程。在低应变速率下,非常小的惯性应变值 ($\Delta\epsilon_{ip}$) 表明晶界滑移对加载期间的塑性变形起主要的调节作用;在高的应变速率下,随着应力卸载速率的减少,惯性应变 $\Delta\epsilon_{ip}$ 显著增加,证实了位错迁移过程中热激活确实存在。结果显示,在实验的纳米晶铜中位错脱钉是主要的控制机制,在塑性变形期间产生的较大的应力场使位错脱钉增加难度是导致纳米结构材料强化的主要原因。

目 录

第一章 纳米合金材料概述	1
1.1 引论	1
1.2 纳米晶材料概述	1
1.2.1 纳米技术及纳米材料	1
1.2.2 纳米材料的特性	4
1.2.3 纳米材料的制备	5
1.3 纳米晶材料的力学性能	6
1.3.1 纳米晶材料的强度	7
1.3.2 纳米晶材料的塑性	9
1.3.3 应变速率敏感性	11
1.3.4 晶粒尺寸分布和晶界结构	12
1.4 电沉积纳米技术	13
1.4.1 电沉积纳米晶体的制备	13
1.4.2 电沉积纳米晶体的方法	14
1.4.3 电沉积纳米技术的特点	16
1.4.4 电沉积纳米晶体的应用	16
1.4.5 电沉积纳米晶镍-铁合金材料	18
1.5 主要内容及意义	20
参考资料	22
第二章 纳米镍-铁合金制备及沉积机理	31
2.1 电沉积技术	31
2.1.1 基本原理	31
2.1.2 镀液成分的主要作用	33



2.1.3 镀层的形成	35
2.1.4 主要工艺参数	36
2.2 制备方法及工艺	40
2.2.1 实验装置	40
2.2.2 镀液配方研制	41
2.2.3 镀液配制	42
2.2.4 镀前预处理	43
2.2.5 材料制备	43
2.2.6 光亮剂对镀层的影响	44
2.3 总结	46
参考资料	47
第三章 纳米镍-铁合金的成分、结构及微观组织	49
3.1 成分分析	49
3.2 X-射线衍射分析	50
3.3 扫描电子显微镜分析	54
3.4 表面原子力显微镜分析	56
3.5 透射电子显微镜分析	59
3.6 总结	64
参考资料	65
第四章 纳米镍-铁合金的拉伸性能	67
4.1 显微硬度实验方法	67
4.2 显微硬度实验	67
4.2.1 温度与显微硬度的关系	67
4.2.2 pH值与显微硬度的关系	68
4.2.3 阴极电流密度与显微硬度的关系	69
4.3 拉伸实验方法	70
4.4 拉伸实验	71



4.4.1 拉伸应力-应变曲线	71
4.4.3 拉伸断裂表面形貌	75
4.5 总结	78
参考资料	78
第五章 纳米镍-铁合金的变形断裂机制	80
5.1 拉伸对比实验	80
5.2 实验分析	81
5.2.1 拉伸应力-应变曲线	81
5.2.2 拉伸性能	84
5.2.3 拉伸应变速率敏感性	86
5.2.4 试样表面和断裂表面形貌	88
5.3 变形机制分析	93
5.4 总结	94
参考资料	95
第六章 纳米铜的压缩实验	98
6.1 纳米铜的制备	98
6.2 纳米铜压缩实验方法	99
6.3 实验结果	100
6.3.1 加载-卸载循环曲线	100
6.3.2 增量卸载实验	111
6.4 断裂变形机制分析	115
6.5 总结	117
参考资料	118
第七章 纳米压痕实验	121
7.1 纳米压痕原理	122
7.2 压痕过程	122



7.3 确定接触刚度 (S) 和接触面积 (A)	124
7.4 实验方法	125
7.4.1 纳米镍 - 铁合金材料制备	125
7.4.2 纳米铜材料制备	127
7.5 纳米 Ni 及镍 - 铁合金压痕实验结果	127
7.5.1 载荷 - 位移变化曲线	127
7.5.2 纳米压痕硬度与显微硬度对比分析	133
7.6 纳米铜的压痕实验结果	135
7.6.1 添加剂含量对纳米晶铜膜微观结构的影响	135
7.6.2 添加剂含量对纳米晶铜膜纳米压痕性能的影响	137
7.7 总结	139
参考资料	139
 第八章 热处理对纳米镍 - 铁合金的影响	141
8.1 实验	142
8.1.1 实验样品前处理	142
8.1.2 镀液成分	143
8.1.3 热处理	143
8.1.4 性能检测	143
8.2 电流密度与沉积速率的关系	144
8.3 镍 - 铁合金的 XRD 实验结果	145
8.4 不同热处理纳米镍 - 铁合金的 TEM 检测结果	146
8.5 热处理合金材料的应力 - 应变曲线	149
8.6 拉伸断口 SEM 形貌	151
8.7 在低电流密度下制备合金应力 - 应变曲线	152
8.8 两种低电流密度下制备合金的拉伸断口形貌	156
8.9 总结	159
参考资料	159

纳米合金材料概述

1.1 引论

材料科学是研究材料的科学。人类所使用或制作物品的物质虽然被称为材料,但作为材料科学研究对象的材料,则是那些制造有用器件或物品的人造材料。世界的文明发展史是伴随着材料的发展而发展的,或者说世界的进步是伴随着新材料的新功能的发现而前进的。新材料对人类历史以及近代工业的发展都具有十分重大的贡献。材料科学的发展已经和继续推动人类的进步,是社会发展的强大动力,成为社会发展的不可缺少的最重要的学科之一,具有广阔的发展前景。因此人们把材料的发展作为人类发展的标志^[1~4]。

1.2 纳米晶材料概述

1.2.1 纳米技术及纳米材料

纳米材料(Nanostructured Materials)的概念最初是在20世纪80年代由西德学者Herbert Gleiter^[1~5]教授首先提出来。纳米材料是指晶粒尺寸为纳米级(10^{-9} m)的超微细材料,其典型的晶粒尺度为1 nm ~ 100 nm,所以纳米材料又称超微细材料。从材料的结构单元层次来说,它介于宏观物质和微观原子、分子的中间领域。它有两个显著的特征,即超细晶粒尺寸与大体积的内界面。在纳米材料中,界面原子占极大比例,而且原子排列互不相同,界面周围的晶格结构互不相关,从而构成与晶



态、非晶态均不同的一种新的结构状态。图 1.1 所示为纳米晶体材料晶粒和晶界原子分布示意图。两种不同的原子排列结构表示在图中：一种是有序密排的晶体内部原子（空心圆表示）；另一种是原子间距不确定的晶界原子（实心圆表示）。若将晶粒形状看作球形或立方体形，则晶界所占体积分数可近似地表示为 $V_f = 3\delta/(d + \delta)$ 。其中 δ 为平均晶界厚度， d 为平均晶粒尺寸。研究发现^[6,7]，当 $d = 100 \text{ nm}$ 时， V_f 仅为 3%；而当 $d = 5 \text{ nm}$ 时， $V_f \approx 49\%$ 。这说明当晶粒尺寸处于纳米数量级时，晶界所占体积分数可与晶粒所占体积分数相比拟。因此，纳米晶体材料可视为由纳米晶粒和晶界两种组元构成的“界面材料”，其性能不仅依赖于晶格中原子的交互作用，还取决于晶界结构及缺陷密度等。

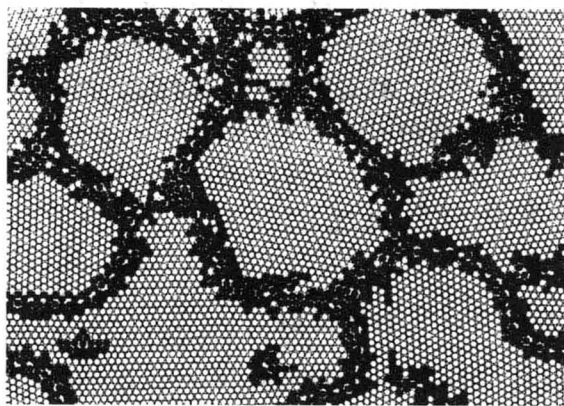


图 1.1 纳米晶体材料的晶粒和晶界原子分布示意图
(晶内原子用空心圆表示，晶界原子用实心圆表示)

纳米材料的出现引起了世界各国的广泛关注，并相继开展了对这种新材料的研究工作，其作为一种新型材料在宇航、电子、冶金、化工、生物和医学领域具有广阔的应用前景^[8]，因而使得纳米材料的研究成为当今世界材料科学，凝聚态物理、



化学等领域中的一个热门课题^[8~10]。广义上,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米级并由它们作为基本单元构成的材料,即纳米材料是物质以纳米结构按一定方式组装成的体系,或纳米结构排列于一定基体中分散形成的体系,包括纳米超微粒子、纳米块体材料和纳米复合材料等。组成纳米材料的基本单元在维数上可分为以下4类^[11]。

(1) 零维纳米材料,即纳米颗粒或原子团簇 [图 1.2 (a)];

(2) 一维纳米材料,即纳米纤维或纳米管,直径为纳米尺寸而长度较大的线状材料 [图 1.2 (b)];

(3) 二维纳米材料,即厚度为纳米尺寸的薄膜或涂层 [图 1.2 (c)];

(4) 三维纳米材料,即纳米块体,其外形在空间三维方向

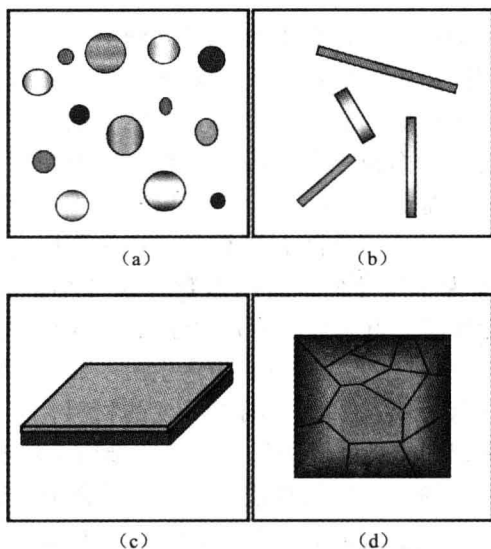


图 1.2 按结构形态的空间维数所划分的四种纳米材料示意图

(a) 零维纳米材料; (b) 一维纳米材料; (c) 二维纳米材料; (d) 三维纳米材料



上均处于宏观尺寸，包括由纳米尺寸晶粒构成的多晶体、由纳米尺寸孔洞构成的多孔材料、光子晶体材料等 [图 1.2 (d)]。

构成纳米材料的物质的类别可以有多种，分为金属纳米材料、半导体纳米材料、纳米陶瓷材料、有机 - 无机纳米复合材料及纳米介孔固体与介孔复合体材料等。

1.2.2 纳米材料的特性

作为新型材料，纳米材料具有一些通常材料不具备的性能或具有比普通材料更优异的特性。处于纳米尺度下的物质，其电子的波性以及原子之间的相互作用将受到尺度大小的影响，诸如熔点、磁学性能、电学性能、光学性能、力学性能和化学活性会出现与传统材料迥然不同的性质，表现出的独特性能无法用传统的理论体系解释。以下总结了导致纳米材料表现独特性能的 4 种基本效应^[6,12~14]。

(1) 表面效应。当微粒的直径降低到纳米尺度时，其表面粒子数、表面积和表面能均会大幅增加。由于表面粒子的空位效应，周围缺少相邻的粒子，出现表面粒子配位不足；同时高的表面能也使得表面原子具有高的活性，极不稳定，易于通过与外界原子结合而获得稳定。

(2) 小尺寸效应。将随着颗粒尺寸变小所引起的宏观物理性质的变化称为小尺寸效应。纳米颗粒尺寸小，比表面积大，在熔点、磁学性能、电学性能和光学性能等方面，与较大尺寸颗粒相比都不同，由于发生了变化，可产生出一系列奇异的性质。

(3) 量子尺寸效应。处于纳米尺度的材料，其能带将裂分为分立的能级，即能级的量子化，而普通金属大块材料的能带，可以看成是连续的。纳米材料能级之间的间距随着颗粒的尺寸的减小而增大。当能级间距大于热能、光子能量、静电能以及磁能等的平均能级间距时，就会出现一系列与块体材料截然不同的反常特性，这种效应被称为量子尺寸效应。量子尺寸效应



将导致纳米微粒在磁、光、电、声、热以及超导电性等特性上与块体材料显著不同。

(4) 宏观量子隧道效应。将微观粒子具有穿越势垒的能力称为隧道效应。近年来,人们发现一些宏观的物理量,如微小颗粒的磁化强度、量子相干器件中的磁通量以及电荷等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化^[15~17]。

1.2.3 纳米材料的制备

自德国学者 Gleiter 等人^[18,19]首次成功采用惰性气体凝聚原位加压法制得块状纳米纯金属以来,又相继发展了机械研磨法^[20]、严重塑性变形法^[21]、非晶晶化法^[22]、电解沉积法^[23]等几种主要制备技术^[24]。在这里我们先简单介绍前面几种方法,电解沉积法将在 1.4 节中详细介绍。

1) 惰性气体凝聚原位加压制备法

惰性气体冷凝原位加压制备法(Inert Gas Condensation and In-Situ Compaction, IGC-ISC)首先由 Gleiter 等人提出^[25]。惰性气体冷凝法制备的纳米晶体尺寸依赖于惰性气体压力、蒸发速率和气体成分。通过减少反应室内的气体压力和蒸发速率可以制备出极细小的纳米晶体颗粒。Gleiter 和 P. G. Sanders 等人分别给出了 IGC-ISC 法制备纳米晶体材料的详细综述^[26,27]。

2) 机械合金法

机械合金法(Mechanical Alloying, MA)是 20 世纪 60 年代后期 John S. Benjamin 等人为合成氧化物弥散强化合金而发展成的新的粉末冶金方法,是一种用来制备具有可控微结构的金属基或陶瓷基复合粉末的高能球磨技术。机械合金法通过使粗颗粒结构材料经严重塑性变形产生结构分解,从而制备出纳米结构材料。Koch C. C. 和 Suryanarayana C. 等人分别给出了 MA 法制备纳米晶体材料的详细综述^[24,27,28]。



3) 严重塑性变形法

俄罗斯科学家 Valiev R. 在 1988 年首先报道了利用严重塑性变形法 (Severe Plastic Deformation, SPD) 获得纳米和亚微米结构的金属及合金。他们发现采用纯剪切大变形方法可获得亚微米级晶粒尺寸的纯铜组织。SPD 法包括等通道角挤压法 (Equal-Channel-Angular Pressing, ECAP) 和高压扭转法 (High-Pressure Torsion, HPT) 等。Valiev 等人给出了关于 SPD 法制备纳米晶体材料的详细综述^[24,29~31]。

既然纳米材料有着无与伦比的优异性能, 如何制备出纳米材料也就成为所有材料研究者所关注的事。到目前为止, 材料领域的优秀人才已经成功研制出多种制备纳米材料的方法。本书重点介绍电沉积法制备纳米晶材料。

4) 非晶晶化法

非晶晶化法^[32] (Crystallization of Amorphous Phases) 是将非晶态材料 (可通过熔体激冷、机械研磨、溅射等获得) 作为前驱材料, 通过适当的晶化处理 (如退火、机械研磨、辐射等) 来控制晶体在非晶态基的形核、生长, 而使材料部分或者完全地转变为具有纳米尺度晶粒的多晶材料。非晶晶化法按晶化过程和产物分为多晶型晶化和共晶型晶化等。其中, 多晶型晶化是指纯组元或者成分接近于纯化合物成分的非晶体相, 晶化成相同成分的晶相, 此晶化类型已经制备出纳米晶体 NiZr_2 ^[33] 等; 共晶型晶化是指镶嵌于共晶体中的非晶合金晶化时同时析出两相或者多相纳米晶, 如 $\text{Ni} - \text{P}$ ^[34]、 $\text{Fe} - \text{Ni} - \text{P} - \text{B}$ ^[35]、 $\text{Fe} - \text{Cu} - \text{Nb} - \text{Si} - \text{B}$ ^[36] 等。

1.3 纳米晶材料的力学性能

传统粗晶材料的力学性能、宏观变化规律及材料变形和断裂过程中位错的运动、增值及交互作用有关。目前的位错理论