

脉冲电沉积纳米晶 Ni-Co 合金的组织结构与力学性能

钟远辉, 戴品强, 许伟长, 庄美蓉

(福州大学材料科学与工程学院, 福建 福州 350002)

摘要: 采用 X-射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)、能谱分析(EDS)等方法研究了脉冲电沉积法制备的纳米晶 Ni-Co 合金的微观组织结构和成分. 测定了纳米晶 Ni-Co 合金的显微硬度和拉伸性能, 研究了纳米晶 Ni-Co 合金中合金成分与力学性能的关系, 并利用 SEM 对拉伸后断口进行分析. 结果表明: 合金中 Co 含量随镀液中 Co^{2+} 浓度的增加而显著增加, 并且随着 Co 含量的增加合金晶粒尺寸减小; 合金显微硬度值随着 Co 含量的增加而增加. 随着合金中 Co 含量的增加, 断裂延伸率先逐渐减小, 而后随着 Co 含量的增加而逐渐增大. 拉伸过程晶粒尺寸明显增大, 断口微观形貌呈韧窝状.

关键词: 脉冲电沉积; 纳米晶体; Ni-Co 合金; 力学性能

中图分类号: TG172.5

文献标识码: A

Microstructures and mechanical properties of pulsed electrodeposition nanocrystalline Ni-Co alloy

ZHONG Yuan-hui, DAI Pin-qiang, XU Wei-chang, ZHUANG Mei-rong

(College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350002, China)

Abstract: Microstructures and composition of nanocrystalline Ni-Co alloy produced by pulse electrodeposition have been studied by XRD, TEM and EDS. The tensile properties and microhardness of the alloys was measured. Effect of composition on the mechanical properties of the alloys was studied. The fracture surface was analyzed by SEM. The results show that the Co content in the alloy increases significantly with the increasing Co^{2+} concentration in electrolytes. And with increasing of Co content the grain size decreases. The microhardness of alloy increases with the increasing Co content. With Co content increasing, the elongation decreases gradually. And then when the Co content increases further, the elongation increases. The grain size of alloy increases significantly after tensile test. The micrograph of the fracture surface show dimples.

Keywords: pulse electrodeposition; nanocrystalline; Ni-Co alloy; mechanical properties

Gleiter 提出并获得人工制备的纳米晶体后^[1], 纳米材料特别是纳米金属材料的力学性能就一直成为学者们研究的热点之一^[2]. 人们希望了解纳米晶材料的力学性能以及晶粒尺寸对其性能的影响, 以开发性能更佳的纳米晶金属及其合金材料^[3]. Shen 等^[4]人对纳米晶 Cu, Fe, Ni, Cu-Ni 等材料的杨氏模量进行了系列研究. 卢柯^[2]、武晓雷^[5]、孙秀魁^[6]、吴希俊^[7]等也对纳米块体材料的杨氏模量、屈服应力、拉伸性能和其它力学性能, 如高强度, 超高延展性等进行了研究, 讨论了纳米固体材料的强度、塑性、弹性模量、应变强化、超塑性、蠕变及变形机理等相关问题.

本文采用脉冲电沉积制备纳米晶 Ni-Co 合金, 探讨在脉冲条件下镀液中 CoSO_4 含量对纳米晶 Ni-Co 合金成分和组织结构的影响, 研究合金中 Co 含量与力学性能和成分的关系.

收稿日期: 2007-09-24

作者简介: 钟远辉(1982-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 戴品强, 教授、博导.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0410011), 福建省科技重点资助项目(2006H0020)

1 实验方法

脉冲电沉积纳米晶 Ni - Co 合金镀液组成如下: $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 300 g/L, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 ~ 10 g/L), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30 g/L, H_3BO_3 30 g/L, 糖精 5 g/L, 十二烷基硫酸钠 0.1 g/L. 镀液 pH 值为 4. 试验所用试剂均为分析纯, 用蒸馏水配制. 沉积温度为 35 ℃, 采用磁力搅拌器搅拌. 脉冲电源为 SMD - 30 型数控双脉冲电镀电源, 电流密度为 5 A/cm², 占空比为 $t_{\text{on}} = 4$ ms, $t_{\text{off}} = 6$ ms. 阳极为纯度为 99.99% 的可溶性镍板. 阴极为经表面处理过的不锈钢板, 阴阳两极板间距为 4.5 cm. 改变 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的含量, 可以获得不同成分的纳米晶 Ni - Co 合金. 电沉积后利用砂轮将镀层剥离, 获得 50 mm × 40 mm × 0.2 mm 薄片试样.

X - 射线衍射在 X'Pert MPD Pro 型多功能 X 射线多晶衍射仪上进行, 采用谢乐公式计算晶粒尺寸; 采用 HXD - 1000 型显微硬度计测定试样显微硬度值; 载荷为 50 g, 加载时间为 5 s, 载荷保持时间为 10 s, 每样测试 5 次取其平均值. 将试样切割成小型拉伸试样, 标距尺寸为 10 mm × 8 mm. 采用 XL30 ESEM - TMP 型环境扫描电镜对拉伸试样的断口形貌进行观察, 并利用其能谱仪分析镀层 Ni、Co 含量. 采用 Tecnai G2 F20 S - TWIN 型场发射透射电子显微镜(TEM)对镀层微观组织结构进行观察和分析.

2 实验结果及讨论

2.1 纳米晶 Ni - Co 合金的组织结构

纳米晶 Ni - Co 合金的 XRD 衍射图谱如图 1. 从图 1 可见, 在不同 CoSO_4 含量的镀液中沉积的纳米晶 Ni - Co 合金中, Ni 和 Co 没有形成化合物相, 而是一种置换固溶体. 合金层的结构都是 Ni 基 fcc 结构, 是 Co 溶解在 Ni 点阵中的单相固溶体. 纳米晶 Ni - Co 合金在 2θ 为 46° 和 57° 附近出现的衍射峰(111)和(200)明显宽化, 同时相对强度 ($I_{(111)}/I_{(200)}$) 变化明显, 说明纳米晶 Ni - Co 合金的晶粒细化, 并形成织构.

根据谢乐公式计算合金的晶粒尺寸, 结果如表 1 所示. 可见, 随着合金中 Co 含量的增加, 晶粒尺寸略有减小. 这是因为电沉积结晶包括离子放电和电结晶过程, Co、Ni 沉积时形成固溶体, 其生长过程随 Co 含量的增加, 沉积层交替排列, 因原子半径的差别引起晶格的畸变, 因此会产生位错, 空位等缺陷, 当位错积累到一定程度, 会产生小角晶界, 使组织细化. 当 Co 含量高到一定量后, 会出现两相结构, 两相的共同生长, 组织得以进一步细化^[8], 本实验不同 Co 含量的合金晶粒尺寸均在 13 ~ 16 nm 之间.

不同 Co 含量的纳米晶 Ni - Co 合金 TEM 明场像如图 2 所示. 从图中可以发现合金中存在许多尺寸在 50 ~ 150 nm 范围的晶粒团簇, 这些晶粒团簇由一些晶粒尺寸在 10 ~ 25 nm 范围的纳米晶粒或纤维状结构组成. 在大的晶粒内部存在细小的亚组织, 边界不清晰. 并且也发现随着合金中 Co 含量的增加, 晶粒尺寸减小. 但观察到其平均晶粒尺寸达到 20 nm 左右, 明显大于 XRD 晶粒分析结果. 这是因为 TEM 对小角晶界不敏感所引起的误差, 而 XRD 所测值是大量晶粒的统计平均结果且包含了晶块的影响^[9].

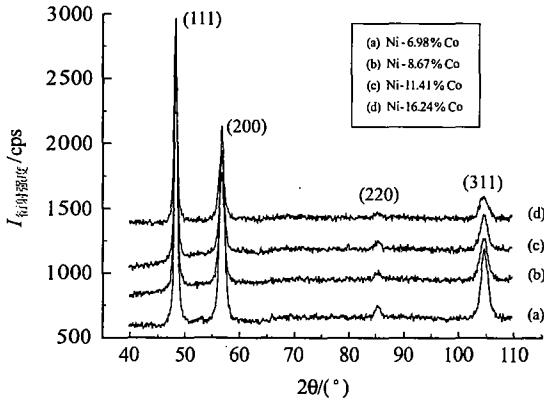


图 1 不同 Co 含量的纳米晶 Ni - Co 合金的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD pattern of nanocrystalline Ni - Co alloys prepared from baths with different Co contents

表 1 不同 Co 含量的纳米晶 Ni - Co 合金的晶粒尺寸

Tab. 1 The grain size of nanocrystalline Ni - Co alloys with different Co contents

样品	$\rho(\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$w(\text{Co})/\%$	d/nm
1	1	6.98	15.2
2	3	8.67	14.8
3	5	11.41	14.2
4	10	16.24	13.5

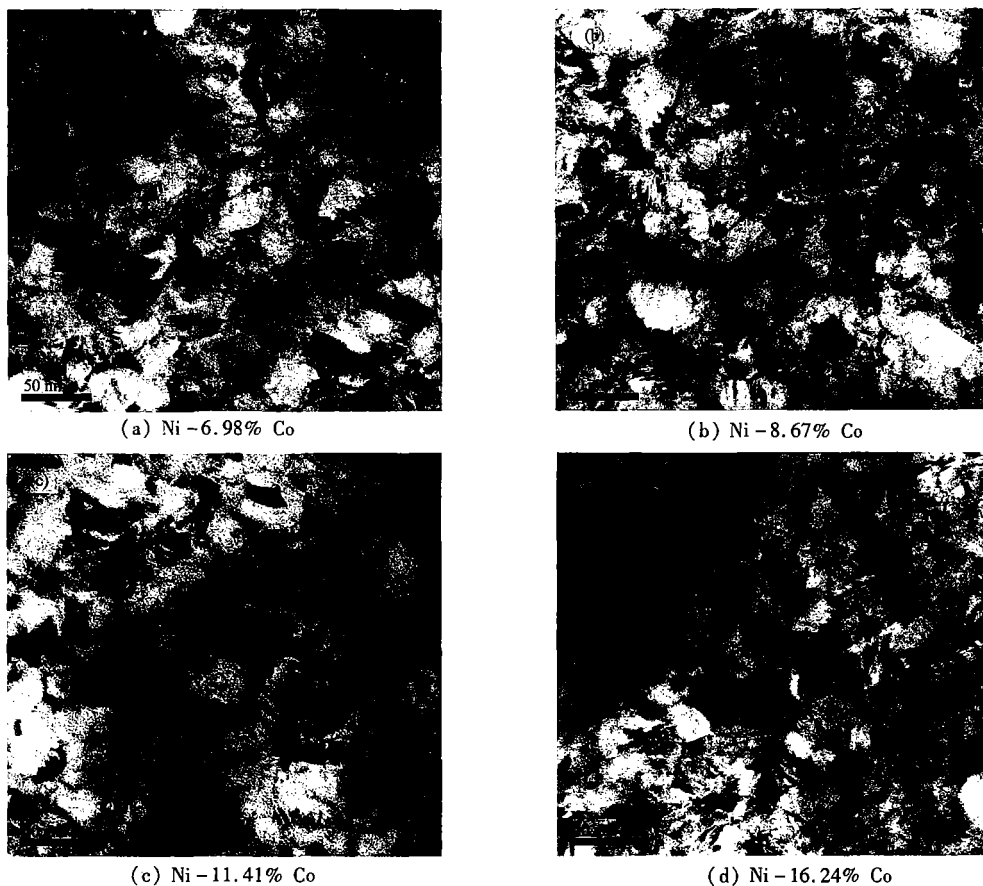


图2 不同Co含量的纳米晶Ni-Co合金TEM明场像
Fig.2 The TEM bright-field images of nanocrystalline Ni-Co alloy with different Co contents

2.2 纳米晶Ni-Co合金的力学性能

2.2.1 纳米晶Ni-Co合金显微硬度

纳米晶Ni-Co合金显微硬度随Co含量的变化曲线如图3所示。可见,Co含量对合金显微硬度有显著的影响。当合金Co含量由6.98%增大到16.24%时,合金显微硬度值从409 HV增加到463 HV。因为纳米晶Ni-Co合金属于单相固溶体,且晶粒尺寸变化不大。因此,硬度的提高主要是由Co固溶强化所引起的。因为Co元素引入使合金的晶格发生畸变,位错移动时所受到的阻力增大,从而硬度增加。

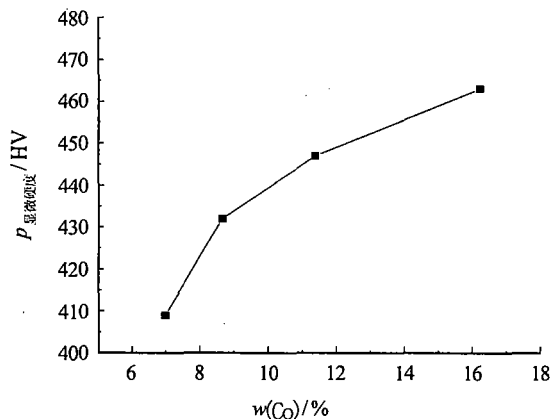


图3 不同Co含量的纳米晶Ni-Co合金显微硬度
Fig.3 Microhardness of nanocrystalline Ni-Co alloy with different Co content

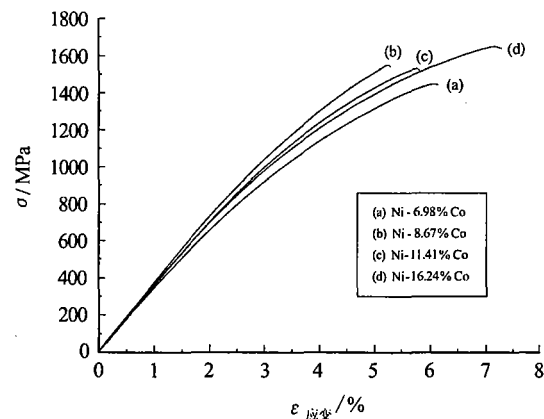


图4 不同Co含量的纳米晶Ni-Co合金拉伸应力-应变曲线
Fig.4 The stress-strain curves of nanocrystalline Ni-Co alloy with different Co contents

2.2.2 纳米晶 Ni-Co 合金的拉伸应力-应变

不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金拉伸应力-应变曲线如图 4. 随着合金中 Co 含量的增加, 断裂延伸率先逐渐减小, 而后随着 Co 含量的继续增加, 断裂延伸率反而增大. 这是因为金属材料通常在硬度强度提高的同时, 其塑性却相应降低. 当合金 Co 含量从 6.98% 增加到 8.67% 时, 合金由于固溶强化效应逐渐增加, 导致合金硬度和强度逐渐增大, 而塑性逐渐降低. 而后随着含 Co 量继续增加, 断裂延伸率反而增大. 这是因为 Co 是低层错能元素, 加入 Ni 中形成 Ni-Co 固溶体合金, 使 Ni-Co 合金的层错能降低, 可能产生孪生诱导塑性, 从而抵消固溶强化导致的塑性降低, 反而提高了塑性. 含 Co 量较低时主要是 Co 的固溶强化导致的塑性降低. 含 Co 量较高时, 可能是 Co 降低层错能, 导致孪生诱导塑性.

不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金拉伸后断口附近的 XRD 衍射图谱如图 5 所示. 与图 1 比较可知, 不同 Co 含量的 Ni-Co 合金经过拉伸后其(111)和(200)衍射峰宽化程度明显减小, 根据 XRD 衍射图谱中(111)和(200)衍射峰的半高宽, 利用谢乐公式, 计算出纳米晶 Ni-Co 合金镀层的拉伸前后的晶粒尺寸如表 2 所示, 可知纳米晶 Ni-Co 合金在拉伸变形过程中晶粒发生明显长大. 张喜燕^[10-12]等在检测轧制变形后的纳米晶 Ni 和 Co 时也发现类似现象, 这是因为纳米金属变形可以依靠晶界发射不全位错从而促使层错的发生, 并依赖于层错尺寸的长大, 亦即层错界面位错运动的进行. Budrovic^[13]等研究电沉积纳米晶 Ni 变形过程中 X 射线衍射峰的宽化, 发现在变形后卸载时衍射峰宽变化是可逆的, 但是变形的过程中没有建立残余位错网络, 从而说明纳米晶 Ni 变形不会导致位错的塞积以及加工硬化过程. 因此, 纳米晶 Ni 的塑性变形过程不是位错的移动. 假如位错或者位错-晶界相互作用在纳米晶 Ni 的变形中起作用, 则无论是否留下残余位错段或位错网络结构, X 射线衍射峰在卸载时的可逆过程都不可能导致衍射峰宽化程度明显减小^[11]. Gryaznov 等^[14]考虑到晶界对位错镜像力作用, 指出对于滑动晶界, 晶粒尺寸减小至 10~40 nm 时, 位错不能稳定存在于晶粒内部. 这一理论得到了纳米晶金属高分辨电镜图像的支持. 通常认为纳米晶材料($d < 20$ nm)的塑性变形机制不是基于传统的位错产生、运动、塞积. 其变形机制为晶界运动(包括晶粒转动、晶界扩散等)控制占主导. 结合图 1 和图 5 以及表 2 中拉伸前后晶粒尺寸变化结果可知, 合金在拉伸变形过程中 X 射线衍射峰的宽化是由于相邻不同位向的转向发生转动, 使位向趋于一致从而促使晶粒发生长大. 因此, 在纳米晶 Ni-Co 合金中可能存在其它有别于位错和位错-晶界相互作用主导的变形机制, 这种变形机制是由晶粒转动所控制的.

不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金拉伸断口微观形貌如图 6 所示. 可见, 纳米晶 Ni-Co 合金断裂表面可以观察到明显的韧窝形貌, 韧窝比较浅, 在微观上表现为延性断裂. 这些韧窝形貌有 2 个主要特征: 一是韧窝尺寸介于 100 nm 到 2 μ m 广泛分布; 另一是断裂表面突起的尺寸为 50~150 nm, 这些突起和图 2 所示的晶粒团簇非常相似, 这说明了最终的裂纹可能萌生于晶粒团簇晶界并沿着团簇晶界扩展或者在环绕大晶粒的小晶粒界面上, 谷长栋等^[15]在电沉积纳米晶 Ni 的拉伸结果中也发现类似结果. 另外, 随着 Co 含量的增加, 韧窝深度和大小先逐渐减小而后增大, 这是合金塑性随着 Co 含量的增加先减小后增大的结果, 因为在材料的塑性及其它试验条件相同的情况下, 韧窝的深度主要受材料塑性变形能力的影响^[16], 材料的塑性变形能力大, 韧窝深度大, 反之韧窝深度小.

表 2 拉伸前后不同纳米晶 Ni-Co 合金试样的晶粒尺寸

Tab.2 The grain size of different nanocrystalline Ni-Co alloy in fore- and -aft tensile

样品	$w(\text{Co})/\%$	$d_{\text{拉伸前}}/\text{nm}$	$d_{\text{拉伸后}}/\text{nm}$
1	6.98	15.2	20.5
2	8.67	14.8	19.8
3	11.41	14.2	19.5
4	16.24	13.5	18.8

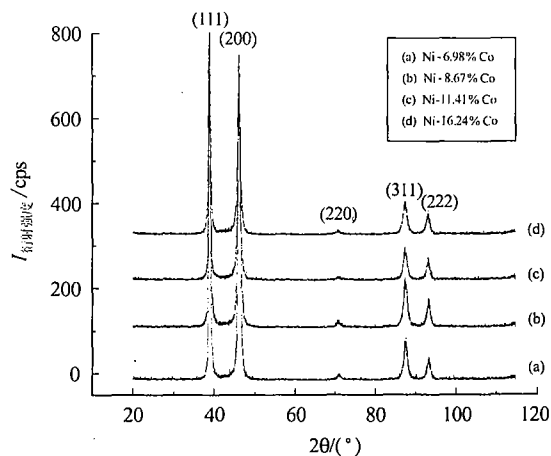
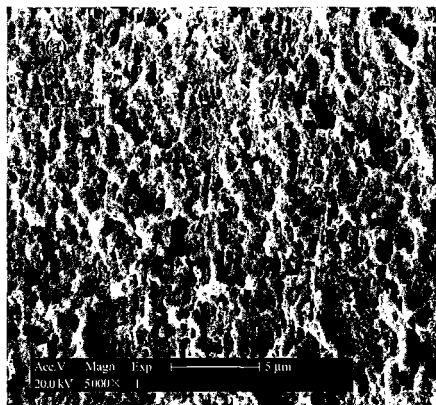


图 5 不同 Co 含量的纳米晶 Ni-Co 合金拉伸后 XRD 衍射图谱

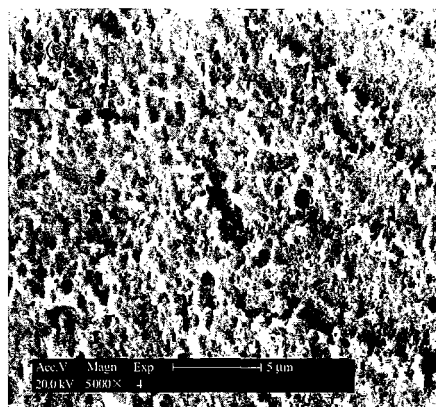
Fig.5 XRD spectrum of nanocrystalline Ni-Co alloy after tensile test with different Co contents



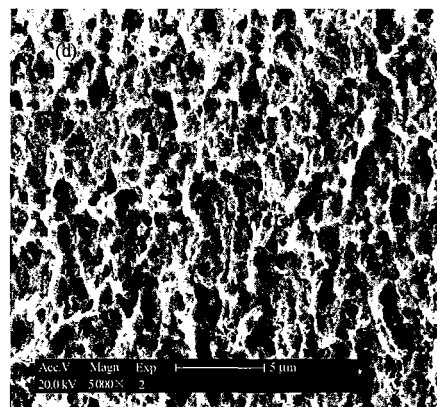
(a) Ni - 6.98% Co



(b) Ni - 8.67% Co



(c) Ni - 11.41% Co



(d) Ni - 16.24% Co

图6 不同Co含量的纳米晶Ni-Co合金的拉伸断口形貌

Fig.6 The micrography of fracture of nanocrystalline Ni - Co alloy with different Co contents

3 结语

1) 纳米晶 Ni - Co 合金的 Co 含量随着电解液中 $\text{Co}^{2+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ 离子比的增加显著增加, 并且随着 Co 含量的增加晶粒尺寸变小。

2) 纳米晶 Ni - Co 合金的显微硬度值随着合金 Co 含量的增加而增加, 即添加适量的 Co 可以产生明显的固溶强化效应。

3) 纳米晶 Ni - Co 合金拉伸强度随着晶粒尺寸的减小而增大, 随着合金中 Co 含量的增加, 合金断裂延伸率先逐渐减小, 而后随着 Co 含量的增加而逐渐增大。

4) 纳米晶 Ni - Co 合金拉伸过程晶粒尺寸明显长大。拉伸断口呈蜂窝状, 在微观上表现为延性断裂。

参考文献:

- [1] Gleiter H. Nanocrystalline materials [J]. Prog Mater Sci, 1989, 33(4): 223 - 315.
- [2] 卢柯, 卢磊. 金属纳米材料力学性能的研究进展[J]. 金属学报, 2000, 36(8): 785 - 789.
- [3] Gleiter H. Nanostructured materials, basic concepts and microstructure [J]. Acta Mater, 2000, 48: 1 - 29.
- [4] Shen T D. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu - Ni alloys prepared by mechanical milling alloying [J]. Journal of Materials Research, 1995, 25: 2892 - 2896.
- [5] Wu Xiaolei, Zhu Yuntian, Ma En. Deformation defects in nanocrystalline nickel [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42: 1 427 - 1 432.
- [6] 孙秀魁, 丛洪涛. 纳米晶 Al 的制备及拉伸性能(I) [J], 材料研究学报, 1998, 12(6): 643 - 650.
- [7] 周宇松, 吴希俊. 大尺寸纳米铜和银的制备及其微观缺陷与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(4): 465 - 469.

- (责任编辑:杨青)

(责任编辑:王阿军)