复合材料学报 第22卷 第4期 8月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 4 August 2005

文章编号: 1000-3851(2005)04-0068-07

SiCP/ Ni 纳米复合材料的超塑性

王长丽, 张凯锋*
(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 研究了 SiCP/ Ni 纳米复合材料的超塑性。SiCP/ Ni 采用脉冲电沉积方法获得。拉伸实验温度为 410 ℃和 450 ℃, 应变速率范围为 8.3 ×10^{-4}～5 ×10^{-2} s^{-1}。温度为 450 ℃、应变速率为 1.67 ×10^{-2} s^{-1}时, 获得的最大延伸率为 836 %。采用 SEM、TEM 分析了沉积态材料的表面形貌、断口形貌及变形后的组织, 并对变形机理进行了探讨。通过 SiC 颗粒稳定基体组织有利于实现材料的超塑性, 低空洞体积分数有助于获得大延伸率。晶粒长大到微米尺度时, 变形机制主要是位错协调的晶界滑移和位错滑移塑性。

关键词: 超塑性; 电沉积; 纳米复合材料; 断口
中图分类号: TG306 **文献标识码**: A

SUPERPLASTICITY OF SiCP/ Ni NANOCOMPOSITE

WANG Changli, ZHANG Kaifeng*
(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Superplasticity of the pulse electrodeposited SiCP/ Ni nanocomposite was investigated by tensile tests. Strain rates range from 8.3 ×10^{-4} to 5 ×10^{-2} s^{-1}, and the selected temperatures are 410 ℃ and 450 ℃. A maximum elongation of 836 % was obtained at the strain rate of 1.67 ×10^{-2} s^{-1} and temperature of 450 ℃. Surface morphology, fracture surfaces and deformed microstructure were observed by SEM and TEM. The deformation mechanism was analyzed. SiC has a favorable effect on the superplasticity of the material by enhancing the microstructural stability. A low volume fraction of cavity was helpful to obtain high elongation. The main deformation mechanisms are dislocation accommodated grain boundary sliding and dislocation slip plasticity when the grains grow to micro size.

Keywords: superplasticity; electrodeposition; nanocomposite; fracture surface

超塑性是一种与组织密切相关的现象, 材料通常在断裂之前表现出很大的延伸率[1,2]。变形温度和应变速率一直是超塑性研究要考虑的两个方面。研究表明, 很多复合材料都表现出超塑性[3～5]。但这些材料的晶粒尺寸基本是微米级, 而且应变速率的提高一般是以温度的提高为代价, 纳米材料的出现有望解决这一矛盾。超塑性通用的本构方程为[6]

$$\dot{\varepsilon} = A\frac{DGb}{kT}\left(\frac{b}{d}\right)^{p}\left(\frac{\sigma}{G}\right)^{n} \qquad (1)$$

式中: $\dot{\varepsilon}$为应变速率, D为扩散率, G为剪切模量, b为布式矢量, k为波尔兹曼常数, T为实验温度, d为晶粒尺寸, p为晶粒指数, σ为应力, n为应力指数。根据式(1)晶粒尺寸与温度、应变速率的关系, 可以预测当应变速率保持恒定时, 减小晶粒尺寸, 可使超塑成形的温度向低温方向移动; 当温度保持不变时, 减小晶粒尺寸可以使变形速率向高应变速率的方向移动。目前已有研究证明了这一点, 纳米镍、1420 Al 和 Ni_3Al 的超塑性变形温度与其对应的微米状态相比, 分别降低了 400 ℃、200 ℃和 325 ℃[7,8]。值得注意的是纳米晶 1420 Al 合金不仅实现了低温超塑性, 而且实现了高应变速率超塑性(应变速率为 1 ×10^{-1} s^{-1}), 与微米级的 1420 Al 合金相比, 应变速率提高了两个数量级。

纳米材料的研究仍处于初级阶段, 纳米材料的制备是纳米材料研究的基础, 不同的制备方法会得到不同的组织, 组织的不同可能会对材料的性能产

收稿日期: 2004-08-03; **收修改稿日期**: 2004-11-15
通讯作者: 张凯锋, 教授, 研究方向为超塑性、纳米材料制备与成形、微成形、成形过程数值模拟 E-mail: kfzhang@hit.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

生显著的影响。电沉积法由于在制备纳米材料方面具有如下优点而得到了广泛的研究和应用：采用传统或稍加改进的电镀液和电镀条件，即可制备具备纳米尺度晶粒的材料；可以在几个小时或几天内制备具有足够厚度的大块金属纳米晶试样；制得的试样为全密度，且其化学成分可在某一范围内变化；电沉积产物可以是等轴的，也可以是随机取向或具有织构的微观组织；该技术是一项室温技术，所以费用和成本就相对低廉，容易进行大规模生产[9]。这一方法广泛用来生产纳米镍及其复合材料如 SiCp/Ni，这为研究纳米镍及其复合材料的性能提供了基础[10～13]。

由于超塑性与组织的密切相关性，亚微米级 SiCp/Ni 的超塑性已经实现[14]。本文作者旨在研究晶粒的进一步减小对 SiCp/Ni 纳米复合材料超塑行为的影响，并对纳米材料的变形机理和影响其变形的因素进行初步探讨。

1 实 验

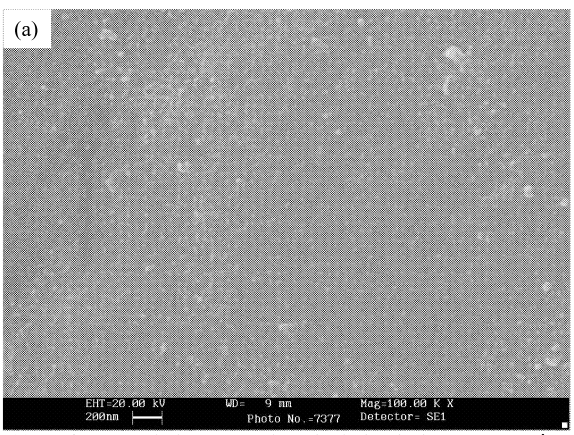
低温超塑性已经在 SiCp/Ni 复合材料中获得，有必要探索基体晶粒尺寸的进一步减小(如进入纳米量级)对材料超塑性的影响，希望能够降低超塑温度，同时提高应变速率。为达到上述目的，以糖精作为添加剂，采用脉冲电沉积的方法制备 SiCp/Ni 纳米复合材料。所用的 SiC 颗粒为高纯 βSiC，平均颗粒大小为 50 nm。每块材料的电沉积时间为 6～7 h。电沉积的阴阳极分别为不锈钢板和镍板。沉积层采用线切割的方法加工成标距为 10 mm ×3 mm 的拉伸试样。拉伸实验在拉伸实验机上进行，拉伸机配有陶瓷加热炉，温度误差为 ±1 ℃。

沉积态试样的表面形貌、组织及拉伸后的断口和组织采用扫描电子显微镜(SEM)观察，SiCp/Ni 中 SiC 含量的测定采用能谱法。金相试样在拉伸后试样的标距内取得，采用组份为水、硝酸和氢氟酸比例为 5 ∶4 ∶1 的腐蚀液进行腐蚀，以观察微观组织。晶粒尺寸采用谢乐公式进行计算[15]。X 射线衍射(XRD)实验在 Bruker D8 Discover XRD 上进行，该设备工作电压为 40 kV，工作电流为 20 mA。Jeol 2010 型透射电子显微镜(TEM)用来观察沉积态的晶粒分布情况，并根据其暗场像计算晶粒的大小，该设备工作电压为 200 kV。

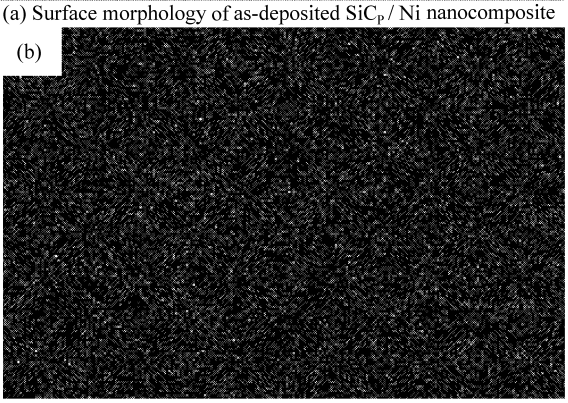
2 结果与讨论

2.1 SiCp/Ni 纳米复合材料沉积态的组织观察

图 1(a)是 SiCp/Ni 纳米复合材料表面形貌 SEM 照片，图 1(b)为沉积态 SiCp/Ni 纳米复合材料的 Si mapping 照片，表明 SiC 的分布是比较均匀的，采用能谱法测得材料中 SiC 的质量分数为 1 %。图 2(a)和图 2(b)是 SiCp/Ni 纳米复合材料的 TEM 明场像和暗场像。采用截线法测得的晶粒约为 42 nm。图 2(a)中的插入衍射环表明了细小的晶粒。图 2(b)的暗场像可以看到 SiC 的形态及分布(如箭头所示)。采用谢乐公式计算的晶粒尺寸为 40 nm，与采用 TEM 截线法计算所得值很接近。



(a) Surface morphology of as-deposited SiC_p/Ni nanocomposite



(b) Si mapping image

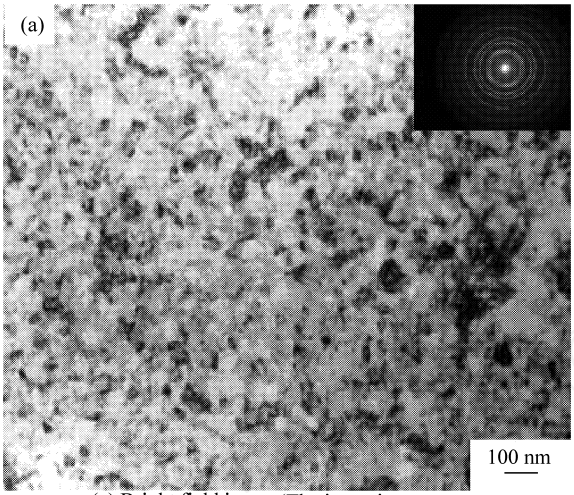
图 1 SiCp/Ni 纳米复合材料的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of the SiCp/Ni nanocomposite

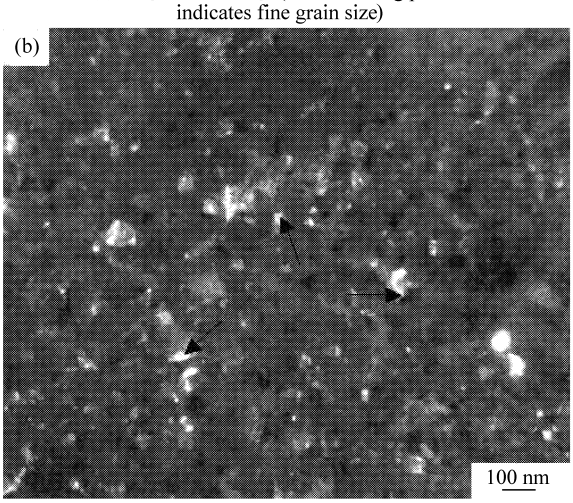
2.2 应变速率和变形温度对超塑性的影响

拉伸实验在 410 ℃和 450 ℃下进行，应变速率从 $8.3\times10^{-4}\ s^{-1}$ 到 $5\times10^{-2}\ s^{-1}$。拉伸前后的试样如图 3(a)和 3(b)所示。由图可以看到标距内的变形很均匀，无宏观缩颈。当温度为 410 ℃时，获得

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) Bright field image (The inset ring pattern indicates fine grain size)



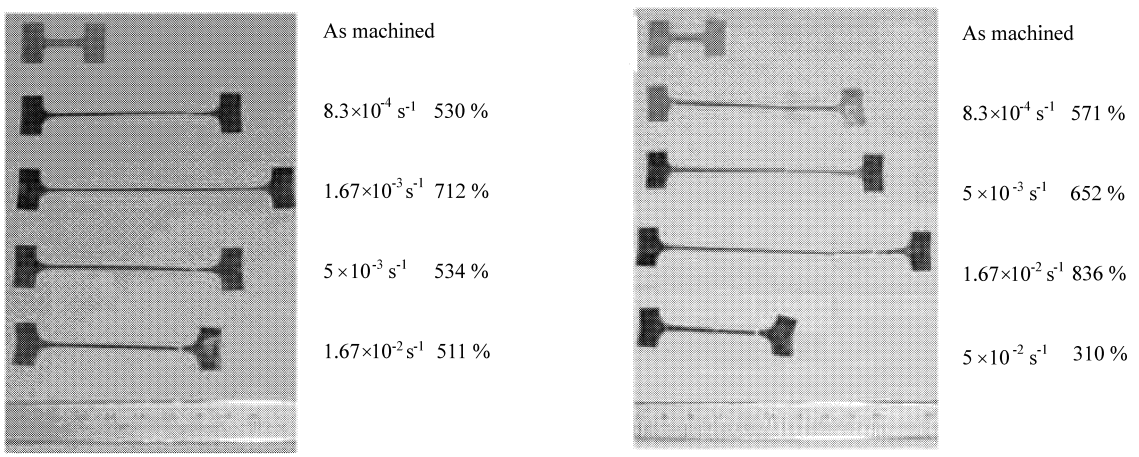
(b) Dark field image (The white regions indicated by arrows are SiC particles)

图 2　SiC_P/ Ni 纳米复合材料的 TEM 照片

Fig. 2　TEM images of the SiC_P/ Ni nanocomposite

的最大延伸率为 712 %，此时的应变速率为 1. 67 ×10^{-3} s^{-1}；当温度为 450 ℃时，获得的最大延伸率为 836 %，此时的应变速率为 1. 67 ×10^{-2} s^{-1}。这两个温度比传统的对超塑性温度的要求 0. 5 T_m（T_m 为材料熔点，以热力学温度表示）分别低了 180 ℃和 140 ℃，即在该材料中实现了低温超塑性。更为重要的是这一材料不仅实现了低温超塑性，而且获得了高应变速率超塑性。当应变速率为 1. 67 × 10^{-2} s^{-1}，温度为 410 ℃和 450 ℃时获得的延伸率分别为 511 %和 836 %；当应变速率增加到 5 ×10^{-2} s^{-1}时，仍获得了 310 %的延伸率，此时变形温度为 450 ℃。与亚微米级 SiC_P/ Ni 复合材料的低温超塑性相比[14]，本文中基体的晶粒更细小，获得超塑性的应变速率范围更宽。晶粒的减小使超塑性出现温度向低温方向移动，速率向高应变速率方向移动。低温高应变速率超塑性是超塑性研究的新方向，将会对超塑性成形技术的发展及实际应用产生很大影响。

图 4 是延伸率与应变速率的关系曲线。可以看出，大延伸率在中等应变速率范围 1. 67 ×10^{-3}～1. 67 ×10^{-2} s^{-1}内获得。当应变速率超出这一范围时，在变形温度 410 ℃和 450 ℃的条件下，延伸率均减小。但温度从 410 ℃增加到 450 ℃时，最大延伸率在更大的应变速率下获得，但仍然在上述的中等应变速率范围内。在文中的应变速率范围内，当应变速率相同时，450 ℃时获得的延伸率一般高于 410 ℃时的延伸率，表明这种材料对温度的依赖性。图 4 的另一个特征是当温度降低时，最大延伸率出



(a) Deformed at a temperature of 410 ℃　　(b) Deformed at a temperature of 450 ℃

图 3　拉伸试样变形前后对比图

Fig. 3　Tensile samples before and after tension

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

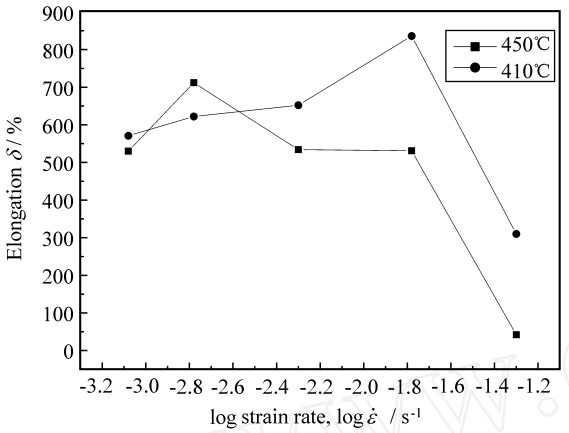


图 4 不同温度下延伸率与应变速率的关系曲线

Fig. 4 Elongation *vs* strain rate curves under different temperatures

现速率向低应变速率方向移动。

2.3 变形后组织观察

2.3.1 断口分析

图 3 中的拉伸试样断口采用 SEM 进行观察，断口的形貌如图 5 所示。由图可看到断口均呈现凹凸不平的特征。变形后大部分晶粒长大到微米量级，同时仍有一些在亚微米范围内，说明晶粒在变形过程中长大的不均匀性。采用带有图像分析软件的 Leica 光学显微镜分析变形试样内的空洞。空洞基本上在三叉晶界处形成。当温度为 410 ℃，应变速率为 8.3×10^{-4}、1.67×10^{-3}、5×10^{-3}、1.67×10^{-2} s^{-1} 时，空洞的体积分数分别为 4.79 %、1.37 %、3.12 %、1.54 %；当温度为 450 ℃，应变速率为 8.3×10^{-4}、5×10^{-3}、1.67×10^{-2}、5×10^{-2} s^{-1} 时，空洞的体积分数分别为 3.69 %、0.47 %、1.54 %、0.29 %。经比较不难看出，当应变速率为 8.3×10^{-4} s^{-1}，无论是在 410 ℃还是在 450 ℃，空洞的体积分数均最大，这可能是在同一温度下，最大延伸率不出现在低应变速率的原因，过多的空洞，导致材料提早断裂。当温度为 410 ℃，应变速率为 8.3×10^{-4}、5×10^{-3}、1.67×10^{-2} s^{-1} 时获得的延伸率分别为 530 %、534 %、511 %，对应的空洞体积分数分别为 4.79 %、3.12 %、1.54 %。这表明在这一温度下，空洞的体积分数随着应变速率的增加而减小，该温度下最大延伸率 712 %在空洞体积分数为 1.37 %的条件下获得，与其它应变速率相比该空洞体积分数是最低的。当温度为 450 ℃时，最大延伸率 836 %也是在空洞体积分数较低的条件下获得的，说明空洞体积分数的减小有助于获得大延伸率。

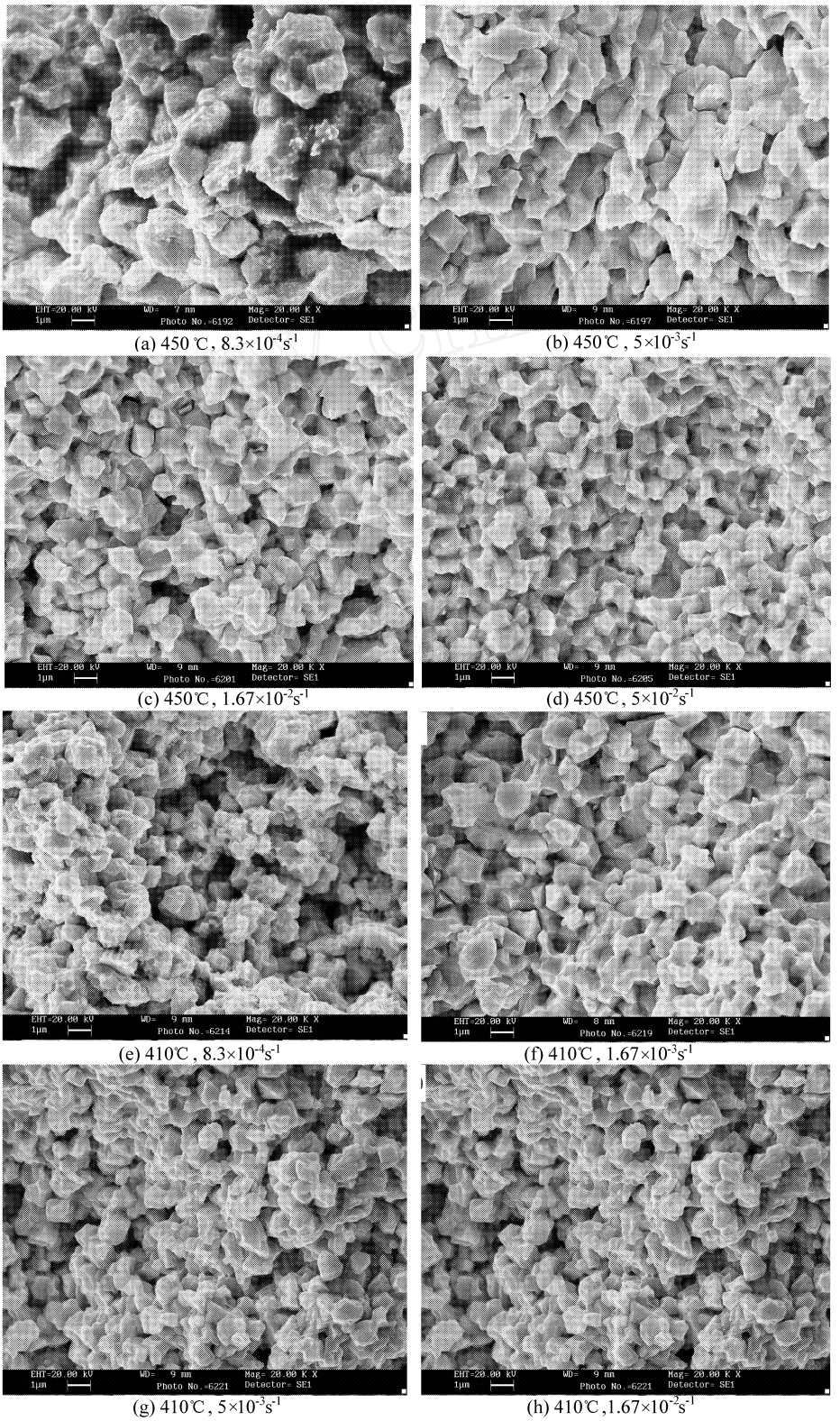
2.3.2 变形后的组织分析

在纳米材料中，由于单位体积内的界面积非常大[3]，促使晶粒长大的驱动力很大。因此，虽然超塑拉伸实验在低温的范围内进行，仍然可看到变形试样晶粒长大的情况。图 6 是变形后试样的组织。图 6(a) 和图 6(b) 是在温度为 450 ℃，应变速率为 5×10^{-3} s^{-1} 条件下，变形试样垂直和平行拉伸方向的变形后组织；图 6(c) 和图 6(d) 是在同一温度下，应变速率为 1.67×10^{-2} s^{-1} 条件下，变形试样垂直和平行于拉伸方向的变形后组织。对于纯镍在 420 ℃拉伸时，晶粒沿着拉伸方向和垂直于拉伸方向从初始态的 20 nm 分别长大到 2 μm 和 1 μm[7,8]。研究中，温度为 450 ℃，晶粒从 40 nm 长大到约 1 μm (垂直于拉伸方向) 和 2 μm (平行于拉伸方向)。说明 SiC 的加入起到了稳定基体组织的作用。由于超塑性是一种与晶粒大小密切相关的现象，阻止晶粒长大，从而保持细小的晶粒，有助于获得大延伸率，SiC 颗粒通过钉扎晶界起到了阻碍晶粒长大的作用。对比纯镍而言，SiCp/Ni 纳米复合材料组织的相对稳定性对超塑变形是有利的。

2.4 变形机理

关于纳米材料的低温高应变速率超塑性的研究很有限。文献[7]报道了大塑性变形法获得的 1420 Al 合金的高应变速率低温超塑性。但是没有讨论这一材料的变形机制。Mcfadden 等人[16]认为纳米材料的晶格位错产生是非常困难的；传统的滑移协调的晶界滑移似乎也比较困难[17]。在纳米镍中，晶界滑移发生在镍的晶粒之间，在 SiCp/Ni 复合材料中，滑移还出现在 SiCp/Ni 界面。在滑移过程中，不同取向的晶粒在滑移过程中，如果不能协调，将会在界面或者三叉晶界处产生应力集中，为使变形能够继续进行，需要相应的协调机制。当应变速率较低时，扩散为可能的协调机制；但在高应变速率条件下，因为变形时间的短暂，扩散过程似乎很难进行[18]。关于纳米材料的变形机制有待进一步研究。当晶粒长大到微米级时，位错的产生相对来说比较容易，可以作为变形的协调机制。变形后试样沿着拉伸方向伸长，说明位错在起作用，晶粒沿着拉伸方向与垂直于拉伸方向的比例约为 2，这一结果与在纯镍中的结果接近。如 Mcfadden 等人[8]提出的观点一样，尽管位错滑移塑性可以用来解释低温超塑性，但是晶粒拉长与试样整体延伸率

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



(a) 450℃, $8.3\times10^{-4}s^{-1}$　(b) 450℃, $5\times10^{-3}s^{-1}$

(c) 450℃, $1.67\times10^{-2}s^{-1}$　(d) 450℃, $5\times10^{-2}s^{-1}$

(e) 410℃, $8.3\times10^{-4}s^{-1}$　(f) 410℃, $1.67\times10^{-3}s^{-1}$

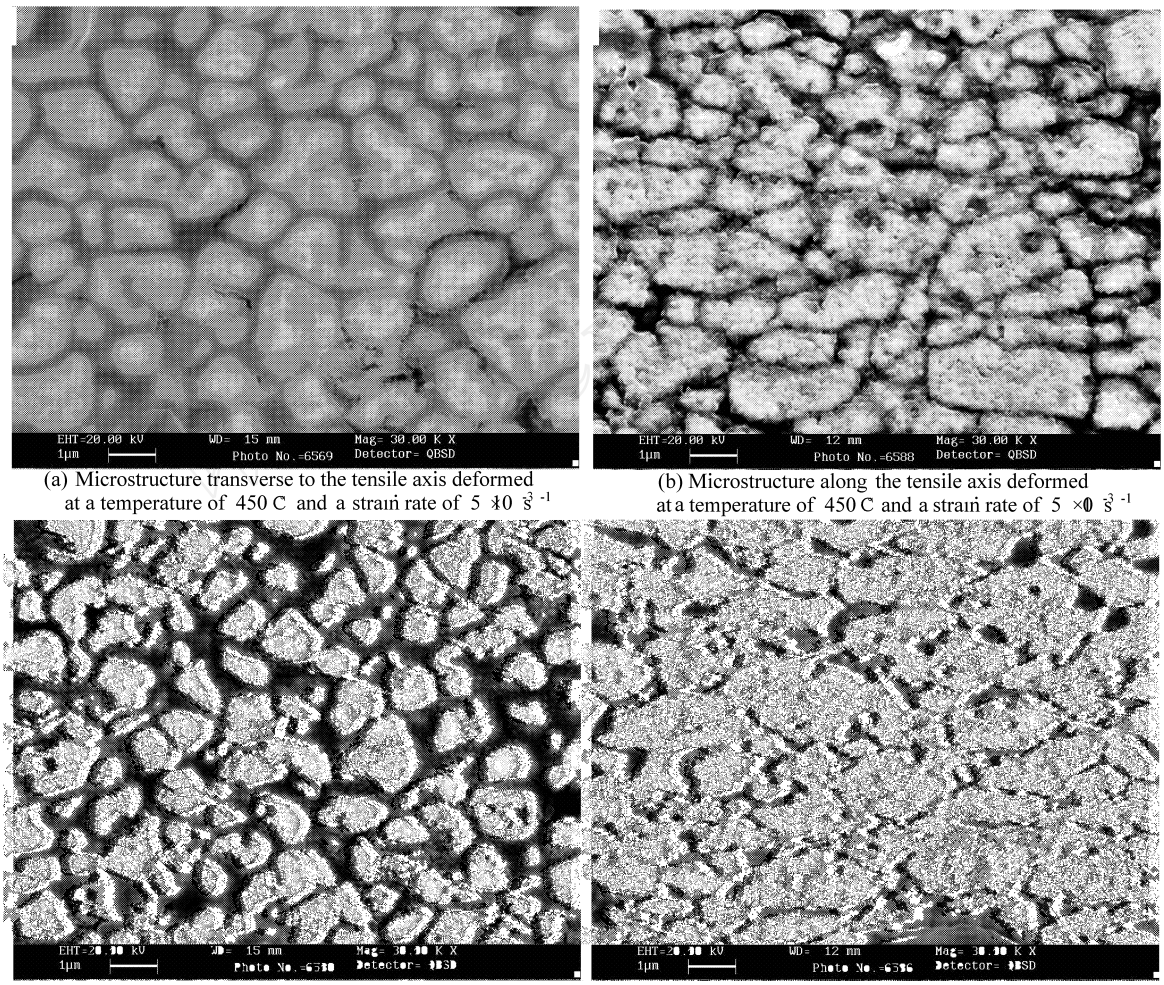
(g) 410℃, $5\times10^{-3}s^{-1}$　(h) 410℃, $1.67\times10^{-2}s^{-1}$

图 5　变形试样的断口形貌 SEM 照片

Fig. 5　SEM micrographs of fracture surface for deformed samples

的不一致性表明大的延伸率不能只归功于位错的作用。温度和应变速率作为超塑性研究的两个互相关联的方面，通常低温超塑性的实现是以降低应变速率为代价的，而应变速率的提高又是以温度的提高

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a) Microstructure transverse to the tensile axis deformed at a temperature of 450 C and a strain rate of 5 ×10 s^{-1}

(b) Microstructure along the tensile axis deformed at a temperature of 450 C and a strain rate of 5 ×10 s^{-1}

(c) Microstructure transverse to the tensile axis deformed at a temperature of 450℃ and a strain rate of $1.67\times10^{-2}s^{-1}$

(d) Microstructure along the tensile axis deformed at a temperature of 450℃ and a strain rate of $1.67\times10^{-2}s^{-1}$

图 6 试样变形后的组织

Fig. 6 Microstructures of deformed samples

为前提的。纳米材料使高应变速率和低温超塑性同时出现，这使得研究这一材料的超塑性更具吸引力同时挑战更大。在充分理解和掌握纳米材料的高应变低温超塑性变形机理之前，仍需做很多的工作，需要付出很大的努力。

3 结 论

研究了电沉积 SiCp/Ni 纳米复合材料的超塑变形行为，当应变速率为 1.67 ×10^{-2} s^{-1}，温度为 410 ℃和 450 ℃时，获得的延伸率分别为 511 %和 836 %；当温度为 450 ℃，应变速率为 5 ×10^{-2} s^{-1} 时，获得的延伸率为 310 %。SiC 颗粒的加入起到了稳定基体组织的作用，对材料的超塑性产生有利影响。各种条件下的断口呈现出相同特征，空洞主要在三叉晶界处形成，低空洞体积分数有助于获得大延伸率。当晶粒随着变形长大到微米尺度时，变形机制主要是位错协调的晶界滑移和位错滑移塑性。

参考文献：

[1] Mayo M J. High and low temperature superplasticity in nanocrystalline materials [J]. *Nanostruct Mater*, 1997, 9(1-8): 717-726.

[2] Mishra R S, McFadden S X, Valiev R Z, *et al*. Deformation mechanisms and tensile superplasticity in nanocrystalline materials [J]. *JOM*, 1999, 51: 37-44.

[3] 许晓静，戈晓岚. SiC 晶须增强铝基复合材料超塑性 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 127-131.
Xu X J, Ge X L. Superplasticity of SiC whisker aluminum matrix composite [J]. *Acta Materiae Composite Sinica*, 2003, 20(3): 127-131.

[4] 许晓静，戈晓岚. SiCw/Zn-22Al 复合材料超塑性 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 1-4.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Xu X J, Ge X L. Superplasticity of a SiCw/ Zn-22Al composite [J]. *Acta Materiae Composite Sinica*, 2003, 20(4): 1 - 4.

[5] 李泽琳, 唐才荣, 李华伦, 等. 喷雾电沉积法制造的铝基复合材料的超塑性 [J]. 复合材料学报, 1996, 13(4): 25 - 29.

Li Z L, Tang C R, Li H L, *et al*. Superplasticity of aluminum matrix composite fabricated by spray atomization and codeposition [J]. *Acta Materiae Composite Sinica*, 1996, 13(4): 25 - 29.

[6] Mukherjee A K, Bird J E, Dorn J E. Experimental correlations for high temperature creep [J]. *Trans ASM*, 1969, 62: 155 - 179.

[7] Mcfadden S X, Mishra R S, Valiev R Z, *et al*. Low-temperature superplasticity in nanostructured nickel and metal alloys [J]. *Nature*, 1999, 398: 684 - 686.

[8] Mcfadden S X, Zhilyaev A P, Mishra R S, *et al*. Observation of low-temperature superplasticity in electrodeposited ultrafine grained nickel [J]. *Mater Lett*, 2000, 45: 345 - 349.

[9] Shaw L L. Processing nanostructured materials: An overview [J]. *JOM*, 2000, 52: 41 - 45.

[10] Beneaa L, Bonora P L, Borello A, *et al*. Preparation and investigation of nanostructured SiC-nickel layers by electrodeposition [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 151: 89 - 95.

[11] Lei W N, Zhu D, Qu N S. Synthesis of nanocrystalline nickel in pulse deposition [J]. *Trans IMF*, 2002, 80(6): 205 - 209.

[12] Xiao C H, Mirshams R A, Whang S H, *et al*. Tensile behavior and fracture in nickel and carbon doped nanocrystalline nickel [J]. *Mater Sci Eng*, 2001, A301: 35 - 43.

[13] Zimmerman A F, Palumbo G, Aust K T, *et al*. Mechanical properties of nickel silicon carbide nanocomposites [J]. *Mater Sci Eng*, 2002, A328: 137 - 146.

[14] Chan K C, Wang C L, Zhang K F. Superplastic deformation behavior of the electrocodeposited Ni/ SiC composite [J]. *Scripta Mater*, 2004, 51: 605 - 609.

[15] Cullity B D, Stock S R. Elements of X-ray Diffraction [M]. Third edition. Prentice Hall, 2001. 167 - 171.

[16] McFadden S X, Sergueeva A V, Kruml T, *et al*. Superplasticity in nanocrystalline Ni_3Al and Ti alloys [A]. In: Farkas D, Kung H, Mayo M, eds. Structure and Mechanical Properties of Nanophase Materials-Theory and Computer Simulation *vs* Experiment [C]. Boston: Materials Research Society, 2001. B1. 3. 1 - B1. 3. 6.

[17] Mcfadden S X, Sergueeva A V, Mukherjee A K. Tensile superplasticity in nanomaterials: Some observations and reflections [J]. *Material Science Forum*, 2001, 357 - 359: 499 - 506.

[18] Higashi K, Nieh T G, Wadsworth J. Effect of temperature on the mechanical properties of mechanically-alloyed materials at high strain rates [J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43: 3275 - 3282.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net