

文章编号: 1007 - 1482(2007)04 - 0250 - 04

·论著·

电解沉积纳米镍退火析出相的 EBSD 分析

谢季佳, 段桂花, 武晓雷, 洪友士

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 电解沉积方法制备的纳米晶镍经 650 °C 退火处理后, 晶粒发生了长大, 在晶内沿特定晶面析出了第二相颗粒, 样品的拉伸断口为沿晶断口。利用 EDS 和 EBSD 对这种第二相析出物进行的成份分析和结构取向分析表明: 这种第二相颗粒是 Ni₃S₂ 颗粒, 其晶格取向与基体镍保持一致。Ni₃S₂ 颗粒沿基体镍的 (001) 面析出导致了晶界生长为台阶状并使晶界弱化。

关键词: 镍; 退火; 析出相; EBSD

中图分类号: TG115.23; TB43

文献标识码: A

EBSD analysis of the precipitate in electrodeposited nanocrystalline Ni after annealing

XIE Jijia, DUAN Guihua, WU Xiaolei, HONG Youshi

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics,

Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract: After annealing at 650 °C for one hour, the grain size of nanocrystalline Ni was observed growing up, and there are precipitates deposited in grains along a special direction. The analysis of the fracture surfaces of tension samples indicted the crack propagated along the grain boundary. The chemical composition, the crystalline structure and the orientation of the precipitate was investigated by using EDS and EBSD. The results of the analysis indicate that this kind of precipitate is Ni₃S₂. The orientation of Ni₃S₂ particles is consistent with the orientation of the Ni grain. The Ni₃S₂ particles deposited along the (001) surface of Ni. This induced the step-like growth of grain boundary and the weakening of the grain boundary.

Key words: Ni; annealing; precipitate; EBSD

引言

纳米晶材料由于具有不同于粗晶材料的许多性能特征而成为近二十多年来材料学研究的一个热点, 其热稳定性是纳米晶材料走向工程应用的非常重要的性能^[1-4]。电解沉积法是目前制备纳米晶材料的主要方法之一。这种方法制备的样品具有晶粒尺寸小, 分布均匀, 准平衡态等特点, 是研究纳米晶材料性能的一种理想材料。对于电解沉积方法制备的准平衡态纳米结构材料的热稳定性与力学性能的研究, 主要集中在 Cu, Co, Ni 及其合金^[5-9]。Xiao 等^[6]对电解沉积纳米晶镍在不同温度退火后做拉伸

性能测试, 结果表明在 300 °C 材料有一个快速的晶粒生长, 而在 500 °C 材料会出现一个非正常的晶粒长大, 对应拉伸实验和断口分析表明大于 300 °C 后, 材料的断裂将由韧性变成脆性断裂, 断口由韧窝状断口变成沿晶断口。Wang 等^[7]发现对电解沉积纳米晶镍在低于 150 °C 退火可以提高材料硬度、屈服强度且不会降低其韧性, 200 °C 的退火可以在保持材料强度同时提高韧性, 而更高的温度退火时则由于 S 元素在晶界偏聚而导致材料脆化。Hibbard 等^[9]的研究工作表明 S 元素在晶界的富集是电解沉积镍发生晶界面非正常长大的主要原因。显然, 电解沉积方法制备的纳米晶材料由于工艺本身会带来杂质元素, 在环境温度作用下杂质元素的重新分布会对

收稿日期: 2007-09-01

基金项目: 国家自然科学基金资助 (No. 10472117, 50571110)

作者简介: 谢季佳 (1973年 -), 汉族, 湖南省衡阳市人, 助研, 博士。研究方向为材料的微观结构与力学性能。

E-mail: xiejij@lm.mech.ac.cn

材料组织与性能带来很大的影响。

本工作以电解沉积纳米晶镍为实验材料,对样品进行了高温退火,并对退火后样品进行了拉伸实验。利用EDS和EBSD对退火处理后样品中析出的第二相颗粒进行了成份与结构分析。

1 实验材料与方法

原始材料为电解沉积法制备的纳米晶镍箔,厚度约130μm,平均晶粒尺度为25.7nm。对原始纳米晶镍进行650℃真空退火1小时的处理。处理后样品进行了准静态拉伸实验。用于组织观察的样品进行了电解抛光和腐蚀。组织的观察以及拉伸后样品的断口分析在FEI Sirion400nc型场发射扫描电镜下进行。成份与结构分析采用的是OXFORD NCA300 Energy & Crystal能谱与电子背散射衍射系统。

2 实验结果与分析

2.1 光学显微观察结果

650℃退火处理后显微组织如图1所示,样品出现快速生长,图像分析获得的平均晶粒尺度达到了231.6μm。退火后晶界形状为台阶状,在台阶状晶

界处以及晶内与台阶面平行的面内有大量纳米量级的颗粒析出。这一特征表明这种第二相颗粒的析出是与基体镍的晶粒取向相关的。不同的晶粒由于取向不同,第二相颗粒在抛光面的排列方向也有所不同。这种析出物与晶界的台阶状形貌有直接的关系。

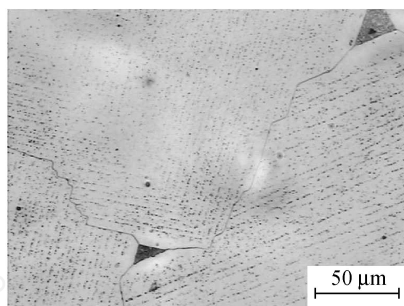


图1 电解沉积纳米晶镍650℃真空退火1小时后显微组织光学照片

2.2 断口和金相样品的EDS分析

退火处理后样品的拉伸试样断口如图2a所示,为典型的沿晶断口。与光学显微观察一致,断口中晶界形貌为台阶状。在台阶面上可以观察到第二相颗粒。对断口样品晶界处做元素线扫描如图2b所示,结果表明在晶界和第二相颗粒位置S元素含量较高。

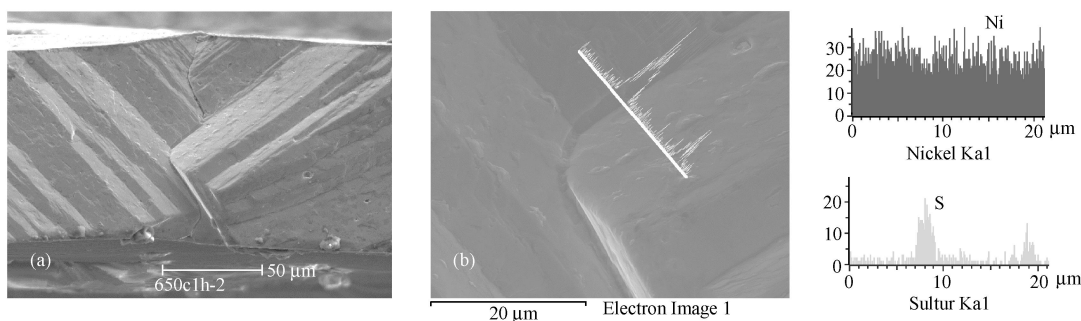


图2 电解沉积纳米晶镍650℃真空退火1小时后拉伸样品的断口分析 (a) 样品断口形貌 (b) 晶界处EDS线扫描分析结果

对抛光的金相样品做EDS面扫描分析如图3a所示,扫描区域为图中虚线框内区域。S元素的分布图如图3b所示,可见第二相颗粒位置对应S元

素特征X光子计数较高,表明晶粒内和晶界处析出的第二相颗粒存在S元素的偏聚,可能是镍的硫化物颗粒。

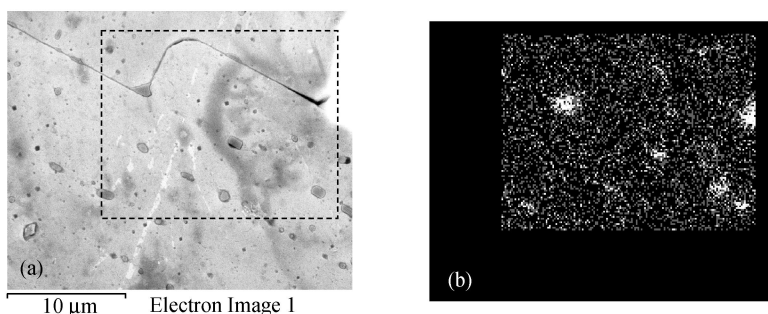


图3 (a) 扫描电镜照片,黑色虚线框为EDS面分析区域 (b) S元素面分布结果

2.3 EBSD分析

镍的硫化物主要有 NiS 、 NiS_2 和 Ni_3S_2 三种,图 4 为 EBSD 相鉴定的结果。如图 4a 给出了对样品中来自两个晶粒的共六个含硫化物颗粒的区域进行了

EBSD 面分析结果;图 4b 给出了各相的空间分布,其中不同色彩代表的是不同的相(黄色— NiS_2 ,紫色— NiS ,绿色— Ni_3S_2 ,红色— Ni);图 4c 给出了各相占整个视场范围的面积百分数。可见除了基体镍以外,与颗粒对应的主要为 NiS_2 相。

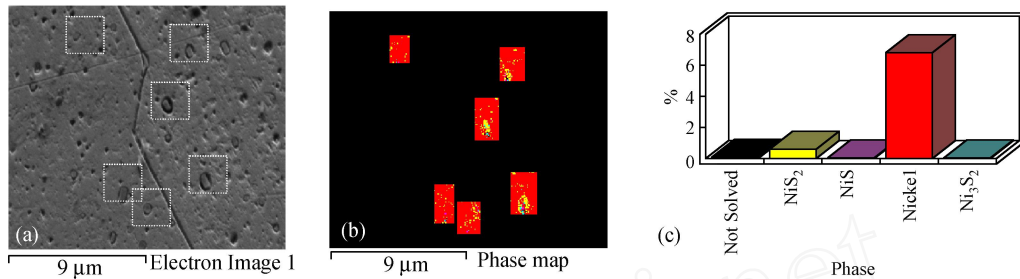


图 4 (a) EBSD 分析区域示意,白色虚线框内为扫描区域 (b) EBSD 分析相分布图
(c) 与相分布图对应的各相占整个视场的面积百分数
黄色— NiS_2 ,紫色— NiS ,绿色— Ni_3S_2 ,红色— Ni

在相鉴定的基础上,进一步可以分析颗粒与基体相的取向关系。图 5 给出了基体镍与 NiS_2 第二相之间的取向分布图,图中不同色彩代表了不同的晶体坐标取向。对基体镍,由于扫描区域包括两个不同的晶粒,所以取向只有两种,来自同一晶粒的区域色彩一致。对 NiS_2 第二相可以观察到与 Ni 相同的结果,其取向也只存在两个,同一晶粒内析出的 NiS_2 颗粒具有相同的空间取向,这表明析出相与基体相

具有确定的晶体学位向关系。 NiS_2 与 Ni 都是立方晶系的相,进一步对比两相的 EBSD 极图结果可以发现,两相的空间取向是完全相同的。谢季佳等^[10]利用 EBSD 对断裂面分析的结果表明拉伸的沿晶断面是沿着 Ni 的 (100) 晶面开裂的,这也是 NiS_2 颗粒的析出面。可见 NiS_2 相颗粒沿着 (100) 晶面析出是由该相和基体镍之间这种完全一致的晶体学取向关系所决定的。

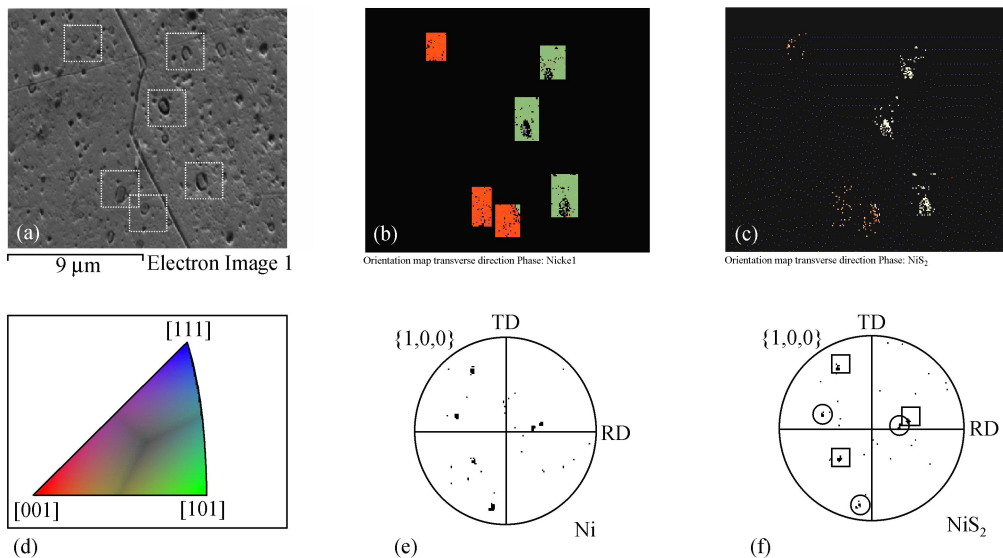


图 5 (a) EBSD 分析区域示意,白色虚线框内为扫描区域 (b) 镍的取向分布图
(c) NiS_2 的取向分布图 (d) 反极图中取向与色彩的对应关系
(e) Ni 的 (100) 极图 (f) NiS_2 的 (100) 极图

3 结论

电解沉积法制备的纳米晶镍经过 650 退火处

理后发生晶粒长大,同时沿特定的晶面析出第二相颗粒。能谱分析表明这种第二相颗粒存在 S 元素的偏聚,EBSD 分析证明这种颗粒主要是 NiS_2 相,并具有与基体 Ni 完全相同的晶体学取向。 NiS_2 相沿着

基体 Ni 的 (100)晶面析出是晶粒生长形成台阶状晶界和晶界弱化的原因,并导致了样品拉伸沿晶断裂。

参考文献:

- [1] 卢柯,周飞. 纳米晶体材料的研究现状 [J]. 金属学报, 1997, 33 (1): 99 - 106
- [2] Suryanarayana C, Koch C C. Nanocrystalline materials- Current research and future directions *Hyperfine Interactions*, 2000, 130: 5 - 44
- [3] Andrievski R A. Review Stability of nanostructured materials [J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38: 1367 - 1375
- [4] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, *Progress in Materials Science*, 2000, 45 (2): 103 - 189
- [5] Lu L, Wang L B, Ding B Z, et al Comparison of the thermal stability between electro-deposited and cold-rolled nanocrystalline copper samples [J]. *Materials science and engineering A*, 2000, 286(1): 125 - 129
- [6] Chenghe Xiao, Mirshams R A, Whang S H, et al Tensile behavior and fracture in nickel and carbon doped nanocrystalline nickel [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2001, 301: 35 - 43
- [7] Wang YM, Cheng S, Wei Q M, et al Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni [J]. *Scripta Materialia*, 2004, 51: 1023 - 1028
- [8] Kumar K S, Swygenhoven H V, Suresh S Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys [J]. *Acta Materialia*, 2003, 51: 5743 - 5774
- [9] Hibbard G D, McCrea J L, Palumbo G, et al An initial analysis of mechanisms leading to late stage abnormal grain growth in nanocrystalline Ni [J]. *Scripta Materialia*, 2002; 47: 83 - 87
- [10] 谢季佳,上官丰收,武晓雷,等. 确定断裂表面晶体学取向的电子背散射衍射方法 [J]. *电子显微学报*, 2005, 24 (6): 547 - 550

· 动态与信息 ·

欢迎订阅《中国体视学与图像分析》

《中国体视学与图像分析》是经国家出版署批准,中国科学技术协会主管、国家一级学会 - 中国体视学学会主办,全面反映中国体视学理论和图像应用技术研究的学术性和技术性综合刊物,报道国内外有关三维结构与图像的定量分析和表征的最新理论与方法,内容涉及体视学,图像分析,三维视觉,三维建模,三维成像与可视化,相关图像的获取(如各种显微镜、CT、物种摄影技术)和处理技术,相关数学原理的研究(如几何概率、分形理论、数学形态学),计算机仿真与信号处理,三维图像技术和定量显微镜技术及其在各专业领域(如生物学、医学、材料科学、地学、矿物学、农学、遥感、计算机、航空等)中的应用。面向广大从事图像技术及体视学研究的高中级科技工作者和高校师生。

本刊为季刊,每季末出版,国内统一刊号: CN 11-3739/R; 国际标准刊号 ISSN 1007-1482,每期 80 页,国际标准 16 开,是国家科技部中国科技论文统计源期刊与科技核心期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》全文收录期刊、中国期刊网中国学术期刊(光盘版)全文收录期刊、《中国学术期刊文摘》收录期刊、《中国生物医学文献数据库》收录期刊、《中文生物医学期刊文献数据库》收录期刊、《中国生物医学科学引文数据库》收录期刊和《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊。

欢迎单位和个人直接向本刊编辑部订阅。每期订价 10 元,全年订价: 52 元(含邮寄包装费及邮费)。另外,编辑部尚存有部分过刊出售,欲购者请直接与编辑部联系。

邮局汇款:《中国体视学与图像分析》编辑部

地 址: 北京市清华大学工物馆 113 室《中国体视学与图像分析》编辑部

邮 编: 100084

电 话: 010-62776336

传 真: 010-62776336

E-mail: tscss@mail.tsinghua.edu.cn

web: www.tscss.org