第 45 卷 第 7 期 2009 年 7 月 第 844—848 页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.45 No.7 Jul. 2009 pp.844-848

纳米晶 Ni 疲劳行为的实验研究 *

谢季佳 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 100190)

摘 要 系统研究了纳米晶 Ni 与粗晶 Ni 的疲劳行为. 通过疲劳实验获得了这 2 种材料的疲劳应力 – 寿命曲线, 并采用 AFM 对纳米晶 Ni 样品表面进行观察以研究其裂纹萌生的微观机制, 利用纳米压痕仪对疲劳实验前后样品的力学性能和显微组织变化进行了研究. 结果表明, 纳米晶 Ni 具有比粗晶 Ni 更高的疲劳极限. AFM 观察表明, 纳米晶疲劳后样品表面出现平均尺寸为 73 nm 的胞状起伏, 疲劳后样品的晶粒尺寸未发生明显改变. 压痕硬度结果表明, 疲劳过程材料的力学性能也未发生明显变化.

关键词 纳米晶 Ni, 疲劳裂纹起源, 纳米硬度, 原子力显微镜
中图法分类号 TG113.25 **文献标识码** A **文章编号** 0412–1961(2009)07–0844–05

EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON FATIGUE BEHAVIOR OF NANOCRYSTALLINE NICKEL

XIE Jijia, HONG Youshi
State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190
Correspondent: XIE Jijia, assistant professor, Tel: (010)82543921, E-mail: xiejj@lnm.imech.ac.cn
Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.10772178 and 10721202) and LNM Initial Funding forYoung Investigators
Manuscript received 2008–11–24, in revised form 2009–04–03

ABSTRACT Electrodeposited nanocrystalline (nc) metal is often used as a model material in nc material investigation. But electrodeposition typically yields only thin foils that are at most several hundred micrometers in thickness, this arouses experimental difficulties in fatigue testing. There are several investigations on fatigue of electrodeposited nc metals. However, for the lack of direct experimental evidence, the mechanism of fatigue crack nucleation for nc materials is still not clear. In addition to fatigue properties, the microstructure stability is another key point for the practice of bulk nc materials. Some research papers indicated that the grains of nc metal would grow up under quasi-static loading, but no any investigation give out results under cyclic loading. In this paper, fatigue of electrodeposited nc Ni was experimentally investigated. Fatigue testing was carried out to obtain the S–N curves. For the reason that surface is the most important site for fatigue crack initiation, atomic force microscopy (AFM) was used to scan the sample surface before and after fatigue testing, which provides a direct observation on fatigue crack nucleation mechanism. For investigation on the stability of microstructure, the AFM was also used to measure the grain size of samples after fatigue loading, and nanoindenter was used to investigate the change of mechanical properties of samples after fatigue testing. The S–N curves indicate that nanocryatalline samples have a higher fatigue limit than coarse grain ones. The AFM images indicate that cell pellet morphology with the average size of 73 nm appeared on sample surface after high cycle fatigue testing and the grain size is the same as those before the fatigue testing. From the results of nanoindentation, the mechanical properties including hardness, strain rate sensitivity and elastic modules of samples also keep no obvious change after fatigue loading. Based on these results, the fatigue crack nucleation mechanism of electrodeposited nc Ni was discussed.
KEY WORDS nanocrystalline Ni, fatigue crack initiation, nanoindentation, AFM

近 20 年来, 纳米晶材料的制备和表征得到了很大的发展 [1,2], 其中电解沉积法制备的纳米晶金属材料由于其全致密、准平衡组织以及晶粒尺寸分散较小等特点而成为研究纳米晶金属力学性能的理想材料. 纳米晶块体材料要

* 国家自然科学基金项目 10772178 和 10721202 以及非线性力学国家重点实验室青年基金资助
收到初稿日期：2008–11–24, 收到修改稿日期：2009–04–03
作者简介： 谢季佳, 男, 1973 年生, 助理研究员, 博士

走向应用，必须具有好的疲劳性能和显微组织的稳定性. 由于电解沉积法制备的块体纳米晶材料通常只能得到较小尺寸的样品 [1]，相关的疲劳研究十分有限，其疲劳起源机制和显微组织稳定性都需要更多的实验来验证. 对于金属粗晶材料，疲劳裂纹一般萌生在材料的表面，主要是驻留滑移带机制 [3]. 对于纳米晶材料，位错机制被极大抑制，而晶界滑动可能是主要的变形机制 [4−9]，所以疲劳裂纹的萌生机制必然有所不同. Hanlon 等 [10,11] 介绍了电解沉积纳米 Ni，等通道角挤压 (equal-channel angular pressing, ECAP)Ti 以及超细晶铝合金的疲劳实验结果，发现晶粒细化使疲劳抗力更高，而裂纹扩展实验则表明晶粒细化使裂纹扩展变快. Moser 等 [12] 对电解沉积法制备的纳米晶 Ni 进行拉 − 拉疲劳变形，观察到循环应变硬化现象以及与频率相关的疲劳寿命变化. 但这些研究还不能就纳米晶疲劳裂纹萌生的机制给出直接证明. 关于纳米晶材料的稳定性，有研究 [13−17] 表明，纳米晶材料经压痕、单轴压缩或高压扭转 (high pressure torsion, HPT) 后会发生晶粒粗化，并导致硬度下降. 但是关于疲劳加载条件下纳米晶材料组织的稳定性还少见报道. 分子动力学模拟研究 [18,19] 表明，在高温或大应变幅值条件下疲劳过程可能导致晶粒的生长. Witney 等 [20] 对纳米晶 Cu 的研究结果表明，疲劳几十万周次后，样品的晶粒尺寸长大了约 30%，并观察到样品表面出现与粗晶材料中驻留滑移带类似的平行突起.

本文针对纳米晶金属的疲劳裂纹起源及其结构稳定性，通过疲劳实验，研究电解沉积纳米晶 Ni 的疲劳行为. 由于疲劳裂纹的起源区域多发生于样品表面，并考虑到纳米晶样品的表面形貌应在纳米量级变化，本文采用了原子力显微镜 (AFM) 对疲劳加载前后样品的表面形貌进行观察，以探讨疲劳裂纹起源机制. 同时利用 AFM 和纳米硬度计对纳米晶材料疲劳前后组织与性能的变化进行研究.

1　实验方法

选择电解沉积方法制备的纳米晶 Ni 板为实验材料，纯度为 99.9%，板的厚度为 120 μm，平均晶粒尺寸为 26 nm. 与之对比的粗晶电解沉积 Ni 纯度为 99.6%，400 ℃/5 h 真空退火处理，平均晶粒尺寸为 42 μm.

疲劳样品设计为平板沙漏型，最小宽度横截面尺寸为 2 mm×0.1 mm. 实验前对样品表面进行抛光处理. 疲劳实验在 MTS810 材料试验机上进行，采用正弦波加载，应力比为 0.2. 选择 1000—350 MPa 为实验的载荷范围. 频率为 35 Hz. 环境温度为室温 22 ℃.

利用 AFM 观察样品表面在疲劳实验前后的形貌，并对样品晶粒尺寸的变化进行测量. 利用纳米压痕仪检测样品疲劳前后压痕硬度的变化. 取原始状态的纳米晶样品和发生高周疲劳断裂的 2 个样品，测量压痕硬度及应变率硬化指数. 实验在 MTS Nanoindenter XP 系统进行，每个样品测量 5 个压痕. 选择蠕变测量程序，加载到 400 mN 后保载 300 s 后卸载.

2　实验结果与讨论

2.1　疲劳性能

疲劳实验获得的纳米晶 Ni 与粗晶 Ni 的应力 − 寿命 (S–N) 数据如图 1 所示. 可以看出，纳米晶 Ni 的疲劳极限对应的最大载荷约为 700 MPa，而粗晶 Ni 约为 400 MPa. 根据单轴拉伸实验结果，纳米晶 Ni 屈服强度是 1030 MPa，粗晶 Ni 屈服强度是 568 MPa. 可见，对纳米晶 Ni，样品的疲劳极限与屈服强度的比值为 0.68；对粗晶 Ni，这一比值为 0.70. 归一化结果显示二者的疲劳极限对应相同的载荷条件. 本研究的结果与 Hanlon 等 [10] 的结果趋势一致. 即随晶粒尺寸的减小，疲劳极限增加. 但本研究的纳米晶 Ni 疲劳极限要比 Hanlon 等的结果高出 200 MPa 以上.

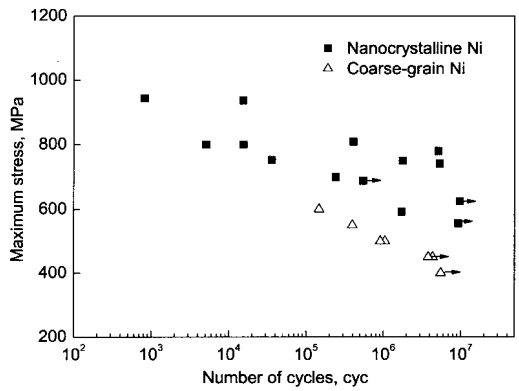

图 1　纳米晶 Ni 与粗晶 Ni 的疲劳 S–N 数据

Fig.1　S–N fatigue response for nanocrystalline Ni and coarse-grain Ni at stress ratio R=0.2 and frequency f=35 Hz

2.2　结构稳定性

为测量样品的晶粒尺寸，取未经疲劳加载及断裂周次分别为 4.1×10^5 和 9.5×10^6 cyc 的纳米晶 Ni 样品做电解抛光处理，用 AFM 对这些抛光表面进行扫描分析，获得的样品疲劳实验前后晶粒尺寸结果如图 2 所示. 断裂周次为 4.1×10^5 cyc 的样品统计 3 个 560 nm×560 nm 的视场共 289 个晶粒，其晶粒尺寸为 (32.3±8.3) nm. 断裂周次为 9.5×10^6 cyc 的样品统计 3 个 560 nm×560 nm 的视场共 284 个晶粒，其晶粒尺寸为 (33.1±8.5) nm. 原始态纳米晶 Ni 的分析结果为 (35.8±7.2) nm，对比表明，晶粒尺寸在疲劳加载后没有发生明显的改变.

纳米晶样品疲劳前后的纳米压痕测量结果如图 3 所示. 对压痕加载段曲线和硬度 − 应变率关系数据进行数据拟合，结果见表 1. 从表 1 中可以看出，疲劳实验前后，样品的加载载荷 − 位移曲线、硬度均没有发生明显变化，测量得到的应变率硬化指数也基本一致. 应变率硬化指数是与材料的微观变形机制相关的量. 这一结果表明，在压痕

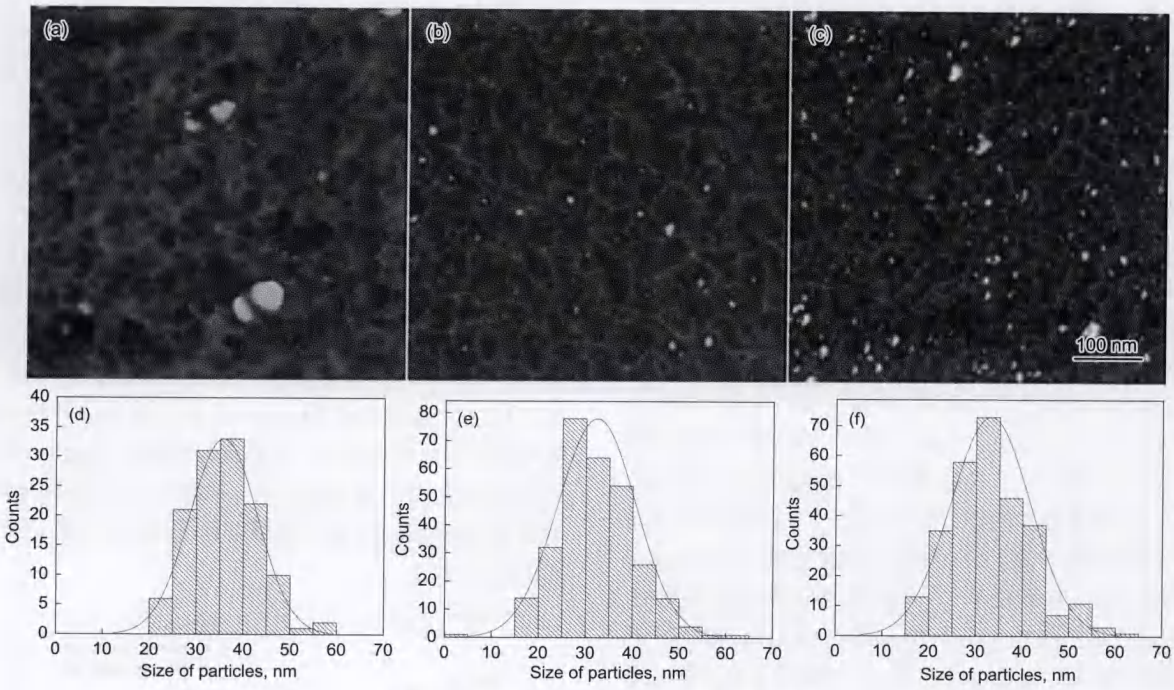

图 2 疲劳样品晶粒组织的 AFM 扫描结果

Fig.2 Microstructures (a—c) and corresponding statistic diagrams of grain size (d—f) for sample before fatigue test (a, d) and samples which broken after 4.1×10^5 (b, e) and 9.5×10^6 (c, f) cyc

蠕变实验应变率范围内, 材料的变形机制没有发生明显的变化. 结合晶粒尺寸的测量结果, 表明纳米晶 Ni 的微观组织在疲劳加载后基本保持稳定. 分析前人 [13−17] 有关纳米晶 Ni 应力诱导晶粒生长的结果可以发现, 纳米晶 Ni 在加载条件下发生晶粒生长通常要求两个条件: 一是较高的压应力, Yang 等 [16] 的研究对样品施加了高达 6.2 GPa 的静水压应力; 二是大的剪切塑性应变. 对本研究的拉 − 拉疲劳, 高周疲劳的载荷水平为屈服强度的 70%—80%. 这是一个较低的应力水平, 在宏观上对应于样品的弹性变形段, 不存在大的塑性变形. 显然, 根据以上两点, 疲劳加载条件下不可能发生晶粒的生长, 这与实验结果是吻合的. Witney 等 [20] 和 Brandstetter 等 [17] 对气相沉积纳米 Cu 的研究结果表明, 在疲劳或单轴压缩条件下存在晶粒长大, 并不需要高压应力及大的塑性变形量. 这种差别究竟是由于样品制备方法不同导致的, 还是由于 Cu 与 Ni 元素本征差别造成的, 还需要进一步的研究来证实.

注意到图 3 所示的硬度 − 应变率关系数据, 随着应变率的下降, 应变率硬化指数有明显的增大. 这也意味着对应于较低的载荷水平下, 纳米晶 Ni 的主要变形机制将发生改变. 在较高的载荷水平下, 位错等机制仍将起主导作用, 而当载荷水平较低时, 以晶界为主导的机制将发挥更大的作用.

2.3 疲劳样品表面形貌

取一个纳米晶 Ni 样品疲劳 5×10^5 cyc 后中途停机, 用 AFM 对样品表面进行了扫描分析, 如图 4 所示. 可以看出, 疲劳前纳米晶样品表面较光滑, 而在疲劳加载一定周次后, 样品表层出现了明显的胞状起伏. 利用图像分析软件对图中 47 个胞状起伏进行测量. 结果表明, 这种胞状起伏的尺寸为 (73±17) nm, 约为晶粒尺寸的 2—3 倍. 抛光样品的 AFM 晶粒测量以及纳米硬度测量的结果表明, 样品的微观组织并没有发生变化, 说明这种胞状起伏是疲劳加载后样品表面累积变形的结果. Xie 等 [21] 在三点弯曲疲劳加载后的纳米晶 Ni 样品中观察到类似现象, 更精细的 AFM 观察没有发现在胞状起伏中存在晶粒尺寸的变形特征, 所以这种累积变形可能是以一种晶粒集团运动的形式出现的. Kumar 等 [22] 在纳米晶 Ni 拉伸断口上观察到韧窝状特征, 韧窝尺寸约为晶粒尺寸的 7 倍, 并提出晶粒集团转动的观点. Hasnaoui 等 [23] 的分子动力学研究也发现变形过程中存在晶粒团的转动. 因此, 这种晶粒集团运动的形式可能是纳米晶材料的一种本征的变形模式, 这一形式同样存在于疲劳加载条件下.

如前所述, 在应变率 10^{-4} s^{-1} 以下, 压痕实验测得的应变率硬化指数有明显增加, 此时对应于载荷较低的情况. Wang 等 [6] 的结果表明, 电解沉积纳米晶 Ni 在低于 1 GPa 的较低应力水平下, 变形是依照晶界滑动机制来进行的, 对应的应变率在 10^{-6} s^{-1} 以下. 而疲劳加载基本在这一载荷条件之下. 因此, 高周疲劳加载条件下, 样品中 7—8 个晶粒构成的集团可能是以晶界滑动机制进行积累变形. 随着循环周次的增加, 这种累积的变形使样品表面粗糙度增加并最终导致微裂纹的萌生. Meyers 等 [2] 曾

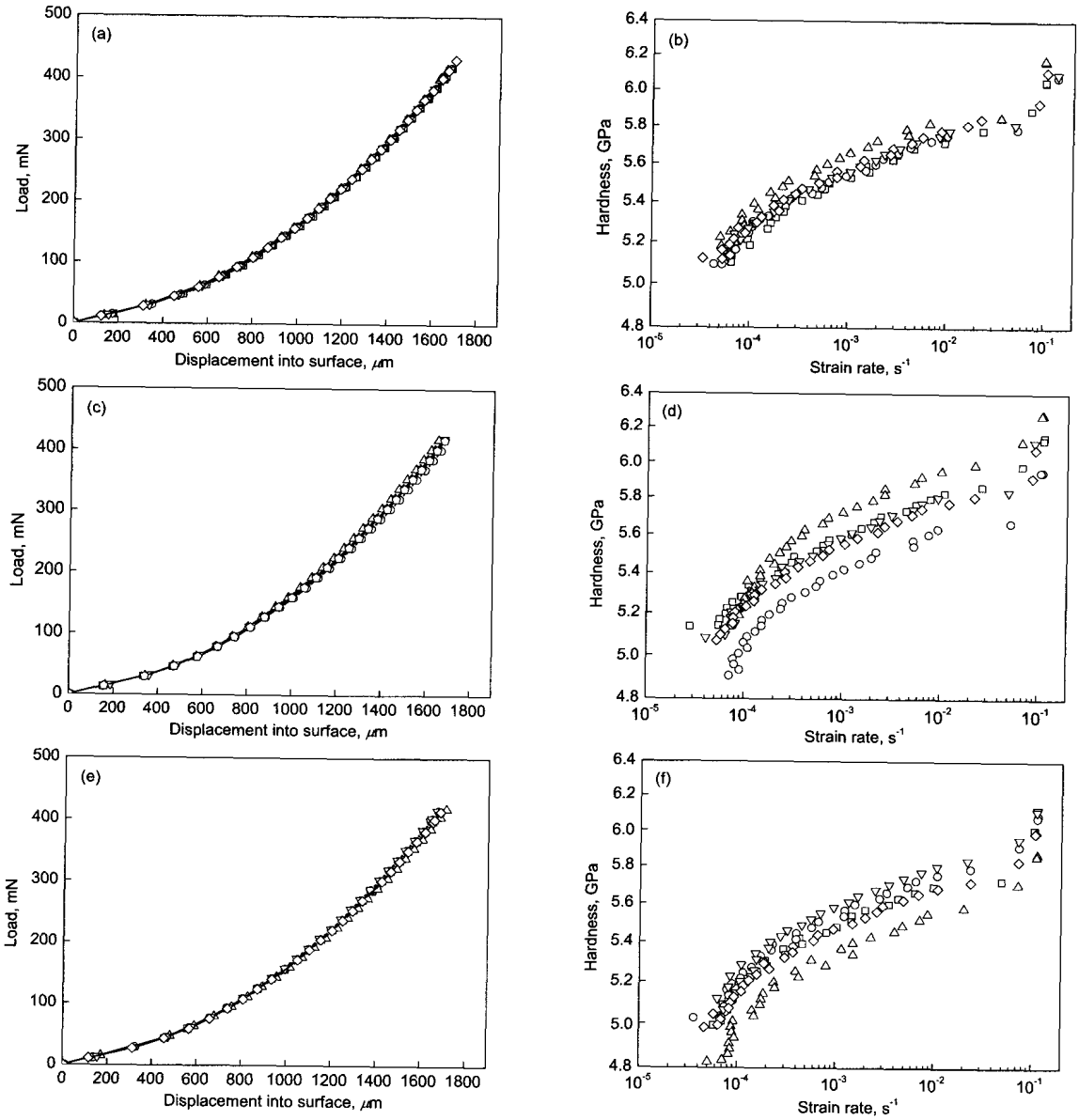

图 3　纳米晶 Ni 样品的压痕硬度载荷 – 位移 (加载段) 曲线和硬度 – 应变率关系数据

Fig.3 Loading curves (a, c, e) and hardness *vs* strain rate (b, d, f) of nanoindentation testing for nanocrystalline Ni samples before fatigue testing (a, b) and samples which broken after 4.1×10^5 (c, d) and 9.5×10^6 (e, f) cyc

表 1　纳米晶 Ni 样品疲劳前后的纳米压痕硬度结果

Table 1 Results of nanoindentation testing for nanocrystalline Ni samples before and after fatigue testing

Sample	Fitting function for loading curve	Hardness, GPa	Strain rate sensitivity m
Before fatigue	$F=0.00047h^{1.84}$	6.12±0.08	0.0198±0.0006
4.1×10^5 cyc	$F=0.00049h^{1.84}$	6.03±0.13	0.0217±0.0009
9.5×10^6 cyc	$F=0.00048h^{1.84}$	6.01±0.12	0.0215±0.0002

Note: F—load on sample, h—displacement of indenter into sample surface

提到 Raj 和 Ashby[24] 给出过一个晶界滑动速率的表达式，以此为依据，Xie 等 [21] 给出了一个关于纳米晶疲劳寿命的模型. 这一模型表明，以晶界滑动为主要变形机制的纳米晶金属的疲劳寿命将随晶粒尺寸的减小而减小，意味着纳米晶的疲劳存在类似反 Hall–Patch 关系的特征.

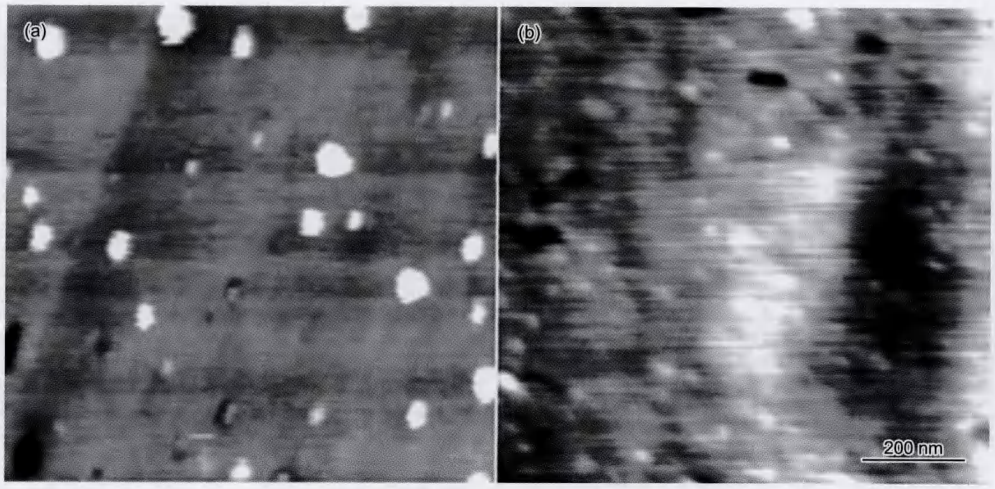

图 4 纳米 Ni 样品疲劳实验前后表面形貌的 AFM 图

Fig.4 AFM images of surface morphology for nanocrystalline Ni

(a) sample before fatigue testing

(b) sample after 5×10^5 cyc of loading, in which cell pellet morphology with the average size of 73 nm appeared on sample surface

3 结论

(1) 晶粒细化能提高光滑样品的疲劳极限, 同样载荷水平下, 纳米晶样品疲劳寿命增加.

(2) 电解沉积纳米晶 Ni 经过疲劳加载后, 其微观组织保持稳定, 力学性能也没有明显变化.

(3) 电解沉积纳米晶 Ni 经疲劳加载后, 样品表面出现 2—3 倍于晶粒尺寸的胞状起伏, 具有疲劳累积的变形特征.

感谢武晓雷研究员对论文提出的有益建议.

参考文献

[1] Kumar K S, van Swygenhoven H, Suresh S. *Acta Mater*, 2003; 51: 5743

[2] Meyers M A, Mishra A, Benson D J. *Prog Mater Sci*, 2006; 51: 427

[3] Suresh S. *Fatigue of Materials*. New York: Cambridge University Press, 1991: 41

[4] Yagi N, Rikukawa A, Mizubayashi H, Tanimoto H. *Mater Sci Eng*, 2006; A442: 323

[5] Chinh N Q, Szommer P, Horita Z, Langdon T G. *Adv Mater*, 2006; 18: 34

[6] Wang N, Wang Z R, Aust K T, Erb U. *Mater Sci Eng*, 1997; A237: 150

[7] Yin W M, Whang S H, Mirshams R, Xiao C H. *Mater Sci Eng*, 2001; A301: 18

[8] Yin W M, Whang S H. *Scr Mater*, 2001; 44: 569

[9] Yin W M, Whang S H, Mirshams R A. *Acta Mater*, 2005; 53: 383

[10] Hanlon T, Kwon Y N, Suresh S. *Scr Mater*, 2003; 49: 675

[11] Hanlon T, Tabachnikova E D, Suresh S. *Int J Fatigue*, 2005; 27: 1147

[12] Moser B, Hanlon T, Kumar K S, Suresh S. *Scr Mater*, 2006; 54: 1151

[13] Zhang K, Weertman J R, Eastman J A. *Appl Phys Lett*, 2004; 85: 5197

[14] Zhang K, Weertman J R, Eastman J A. *Appl Phys Lett*, 2005; 87: 061921

[15] Liao X Z, Kilmametov A R, Valiev R Z, Gao H, Li X, Mukherjee A K, Bingert J F, Zhu Y T. *Appl Phys Lett*, 2006; 88: 021909

[16] Yang B, Vehoff H, Hohenvarter A, Hafok M, Pippan R. *Scr Mater*, 2008; 58: 790

[17] Brandstetter S, Zhang K, Escuadro A, Weertman J R, van Swygenhoven H. *Scr Mater*, 2008; 58: 61

[18] Haslam A J, Moldovan D, Yamakov V, Wolf D, Phillpot S R, Gleiter H. *Acta Mater*, 2003; 51: 2097

[19] Schiφtz J. *Mater Sci Eng*, 2004; A375–377: 975

[20] Witney B, Sanders P G, Weertman J R. *Scr Metall Mater*, 1995; 33: 2025

[21] Xie J, Wu X, Hong Y. *Adv Mater Res*, 2008; 33–37: 925

[22] Kumar K S, Suresh S, Chisholm M F, Horton J A, Wang P. *Acta Mater*, 2003; 51: 387

[23] Hasnaoui A, van Svygenhoven H, Derlet P M. *Science*, 2003; 300: 1550

[24] Raj R, Ashby M F. *Metall Trans*, 1971; 2: 1113