

Ti-24Nb-4Zr-8Sn 合金单晶纳米压痕研究

张晏玮, 李述军, 郝玉琳, 杨 锐

(中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 利用纳米压痕仪研究 Ti-24Nb-4Zr-8Sn (Ti2448)合金不同取向单晶体的硬度和弹性模量。结果表明: Ti2448 合金单晶表现出各向异性, 不同晶面的压入模量和纳米压痕硬度值不同, (001)、(011)和(111)晶面的压入模量分别为 68.1、69.1 和 78.9 GPa, 纳米压痕硬度分别为 3.5、3.5 和 3.0 GPa; 不同晶面压入模量和纳米压痕硬度的相对大小规律与常规方法测量结果一致, 但无法相互换算。

关键词: Ti2448 合金; 单晶; 纳米压痕; 硬度; 弹性模量

中图分类号: TF 804.3

文献标志码: A

Nanoindentation study on Ti-24Nb-4Zr-8Sn single crystals

ZHANG Yan-wei, LI Shu-jun, HAO Yu-lin, YANG Rui

(Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: Nanoindentation techniques were used to determine the hardness and elastic modulus of Ti-24Nb-4Zr-8Sn (abbreviated as Ti-2448) single crystals with different orientation surfaces. Both hardness and elastic modulus anisotropy were observed. The indentation modulus is 68.1, 69.1 and 78.9 GPa on (001), (011) and (111) surfaces, respectively, and the indentation hardness is 3.0, 3.5 and 3.5 GPa, respectively. The variation of the hardness and elastic modulus tested by nanoindentation is consistent with that obtain by the conventional testing method, but the results could not transfer to that of conventional testing method.

Key words: Ti2448 alloy; single crystals; nanoindentation; hardness; elastic modulus

纳米压痕技术(Nanoindentation technique)被广泛应用于块体材料和薄膜材料的力学性能研究, 提供了一个简单而快速的获取材料的力学性能的方法。对于各向同性材料, 几何尺寸远大于压痕的尺寸, 材料表面平整, 不存在与时间相关的形变, 硬度和弹性模量的测量精度通常优于 $\pm 10\%$ ^[1]。对于金属单晶体等各向异性材料, 纳米压痕技术被用来研究弹性及硬度各向异性^[2]。

Ti-24Nb-4Zr-8Sn(质量分数, %)合金(简称 Ti2448)是一种新型低模量、高强度且不含有毒元素的多功能 β 型钛合金。该合金具有很低的体模量和泊松比, 在弹

性变形阶段具有很好的超弹性, 塑性变形阶段发生局域化非均匀变形^[3]。对于该合金力学行为的研究正在逐步展开。利用纳米压痕技术研究钛合金及其单晶的报道较少, 并且研究结果为微尺度的测量表征, 对于是否可与宏观尺度金属材料的测试结果转换, 未见深入报道。如果利用纳米压痕技术可以表征宏观尺度金属材料的关键力学性能, 则可以大大缩短材料的评价周期, 将给材料研究带来极大的便利。

在 Ti2448 合金单晶力学性能已有研究的基础上, 本研究利用纳米压痕技术对 Ti2448 合金单晶不同晶面的弹性模量和硬度进行研究, 探讨利用纳米压痕技

术研究 Ti2448 合金单晶力学性能的可行性。

1 实验

1.1 纳米压痕的实验原理

在实验过程中, 纳米压痕仪可连续记录实验过程中载荷与压入深度的实验数据, 得到一条压入深度(位移)随载荷变化的曲线, 典型的载荷位移曲线如图 1 所示。

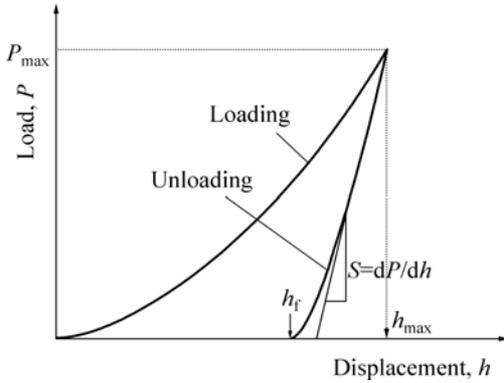


图 1 典型的纳米压痕载荷—位移曲线示意图

Fig.1 Schematic illustration of typical load—displacement curves of nanoindentation

图中曲线包含加载和卸载两个阶段。在加载阶段, 压入深度随着载荷的增加而增加, 在这个过程中, 试样首先发生弹性变形, 随着载荷的增加, 试样开始发生塑性变形, 加载曲线呈现非线性, 最大压力为 P_{\max} 。至完全卸载时, 由于压头在样品上留下了永久塑性变形, 最大压入深度为 h_{\max} ; 在卸载阶段, 压入深度不断减小, 载荷为零而压头仍然残留一定的深度, 这个深度称为最终深度 h_f , 卸载曲线的端部斜率 $S=dP/dh$ 称为弹性接触刚度。根据这些参量和下述两个基本关系, 可以推知材料的硬度 H 和弹性模量 E :

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (1)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A}} \quad (2)$$

式中: A 是接触面积, E_r 是综合弹性模量, β 是与压头形状有关的常数, 对于 Berkovich 压头, $\beta=1.034$ 。

综合弹性模量 E_r 的表达式为

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \quad (3)$$

式中: ν_1 、 ν_2 分别是样品和压头的泊松比, E_1 、 E_2 分别是样品和压头的弹性模量。对于金刚石压头, $E_2=1141$ GPa, $\nu_2=0.07$, 对于一般金属 $\nu_1=0.25$ 。

目前最广泛的用来确定接触面积 A 的方法是 Oliver-Pharr 方法^[4], 该方法通过将卸载曲线顶部的载荷与位移的关系拟合为指数关系:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (4)$$

式中: B 和 m 为拟合参数, 接触刚度 S 为

$$S = \left(\frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{\max}} = Bm(h_{\max} - h_f)^{m-1} \quad (5)$$

接触面积的投影 A 一般表达为

$$A = 24.56h_c^2 + \sum_{i=0}^7 C_i h_c^{(1/2)^i} \quad (6)$$

式中: h_c 为接触深度;

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (7)$$

C_i 为常数, 对应不同的压头有不同的值, 具体由实验确定; 参数 ε 由压头形状确定, 对于 Berkovich 压头, $\varepsilon=0.75$ 。

通过实验测定接触表面的投影面积和接触刚度, 即可求出硬度和弹性模量。

1.2 材料的制备及实验方法

Ti-24Nb-4Zr-8Sn 多晶合金采用自耗感应炉 3 次熔炼制成, 利用 FZ-T-12000-X-VP-S 光学浮区单晶炉通过浮区熔炼法定向凝固制备 Ti2448 合金单晶, 单晶生长的具体过程见文献[5]。利用 Burker D8 Discover X 射线衍射仪确定晶体取向, 用电火花线切割机切取法线方向分别为 $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 的圆片, 尺寸为 $d 9 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$, 经 2000#SiC 砂纸预磨后, 在甲醇、乙醇、正丁醇及无水 ZnCl 悬浊液中, 于 -30°C 进行电解抛光约 5 min, 获得光亮平滑的表面。利用 LEO-SUPRA35 扫描电子显微镜的电子背散射衍射 (EBSD) 对试样晶体取向进行标定, 利用 Digital Instrument-Nanofirst 3100 原子力显微镜 (AFM) 表征试样的表面粗糙度。

纳米压痕实验在 Hysitron triboscope (Hysitron Inc.) 纳米压痕仪上进行, 压头均为三角形 Berkovitch 压头 (曲率为 50 nm)。Hysitron triboscope 采用固定压入深度法加载, 最大压入深度为 2 500 nm, 应变速率为 0.05 s^{-1} , 用连续刚度法 (CSM) 测量加载过程中的刚度变化。

在匀速加载固定载荷的实验中,加载速度为 20~100 nm/s,最大载荷为 200~5 000 μN 。实验过程中仪器自动记录压入位移、载荷、时间等参量的变化,根据标准方法计算给出材料的纳米硬度、模量。每个样品测量 8 个点以保证实验的可靠性和重复性。

维氏硬度(HV)实验采用日本理学株式会社制造的 FM-700e 型显微硬度仪(Microhardness Tester)测量,在室温下采用 10 N 载荷,保压 10 s 后测量,每个试样共测量 10 组数据,试样硬度取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 单晶体的表面粗糙度

电解抛光的主要目的是为了去掉试样的表面硬化变形层并进一步提高样品的表面质量。表 1 所列为 (001)、(011)和(111) 3 个晶面经电解抛光后的表面粗糙度。(001)和(011)晶面表面粗糙度基本相当,(111)晶面粗糙度较高,3 个晶面样品的表面粗糙度均在 10 nm 以下。这样的表面质量可以满足纳米压痕的实验要求。

表 1 (001)、(011)和(111) 3 个晶面样品的表面粗糙度

Table 1 Roughness of (001), (011) and (111) surfaces (nm)

(001)	(011)	(111)
4.21	4.31	8.56

2.2 载荷—位移曲线

图 2(a)所示为 Ti2448 合金单晶(001)、(011)以及(111) 晶面加载和卸载的载荷—位移曲线,最大载荷为 200 mN,压入深度约 2 000 nm,各晶面的加载条件相同。

通过该曲线可以确定压入弹性模量和压痕硬度。在载荷加载初期,实验制备过程中残留的表面扰动层的硬化作用,以及弹性—塑性变形转变,使载荷不能保持线性增长(见图 2(a))。图中曲线包围的面积代表压入的塑性功,因此从曲线包围面积的大小可分析不同材料塑性的高低。(001)晶面的压入曲线包围面积略大于(011)晶面,明显大于(111)晶面,从一定程度上表明晶体沿〈001〉方向的塑性最好,〈011〉其次,〈111〉塑性最差,这也与拉伸法测量的实验结果相一致。

图 2(b)所示为在匀速加载至 1 000 μN 卸载获得的载荷—位移的典型曲线。曲线明显地表明,较小的载荷与较大载荷下各晶面表现的趋势一致。

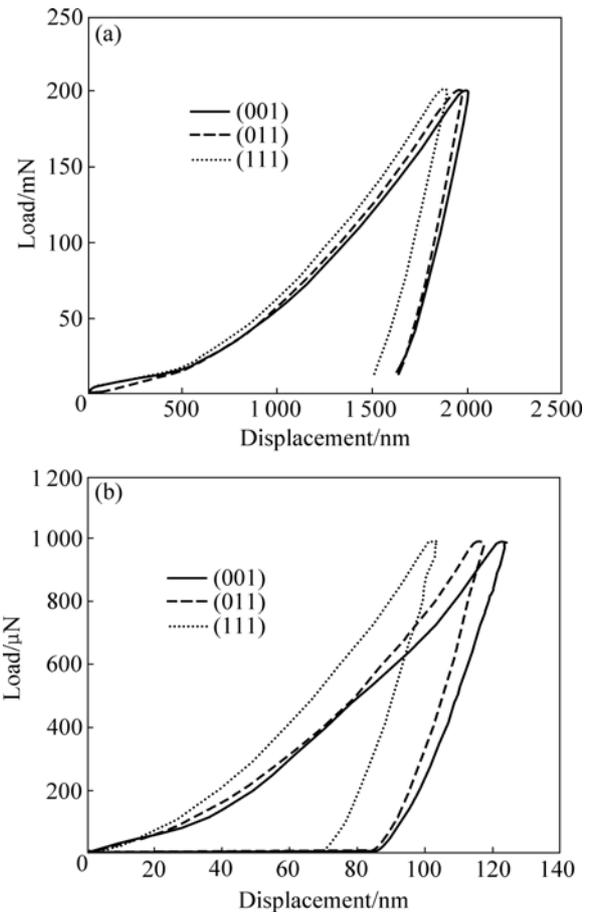


图 2 Ti2448 合金单晶纳米压痕最大载荷时典型载荷—位移曲线

Fig.2 Typical load—displacement curves in nanoindentation of Ti2448 single crystals with different maximum loads: (a) 200 mN; (b) 1 000 μN

2.3 表面形貌

图 3 所示为 Ti2448 合金单晶(001)、(011)以及(111) 晶面在载荷 200 mN 条件下形成的纳米压痕表面。从图 3 可以看出, Ti2448 合金单晶具有良好的表面平整度,同时表面上留有明显的金刚石压头形状的压痕,压头在 3 种晶面上均产生较为明显的凸肩。同时可以看出 3 种晶面在压头的压入过程中开动了不同的滑移系,从而导致压头痕迹周边滑移的形貌明显不同,(001)晶面上滑移痕迹最多且均在压痕棱边的某一侧开动,(011)晶面上压痕棱边的两侧均有表现,(111)晶面上滑移痕迹最不明显。

2.4 硬度位移曲线和模量位移曲线

图 4 所示为用连续刚度法(CSM)测量的加载过程中 Ti2448 合金单晶不同晶面的硬度与压入深度的关系。可以看出,压入深度较浅时(> 500 nm),由于表

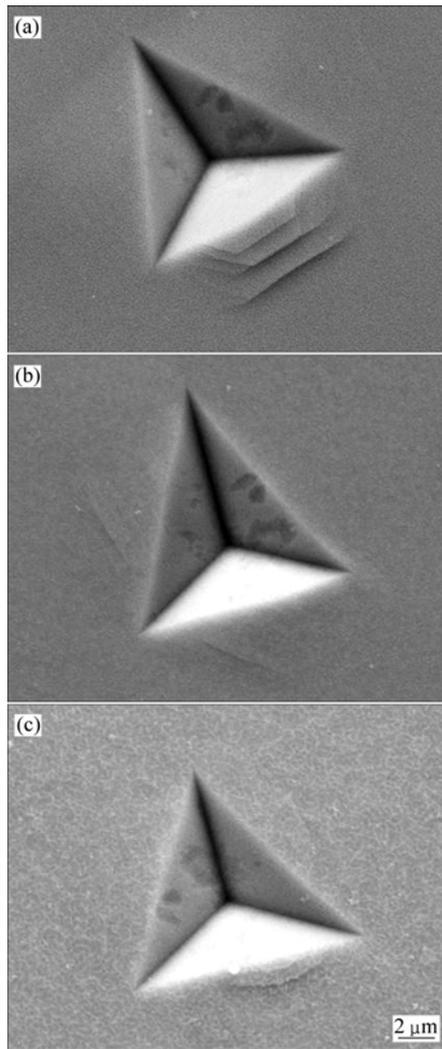


图 3 Ti2448 合金单晶纳米压痕最大载荷 200 mN 下不同晶面的表面形貌

Fig.3 SEM images of indentation of Ti2448 single crystals under maximum load of 200 mN: (a) (001) plane; (b) (011) plane; (c) (111) plane

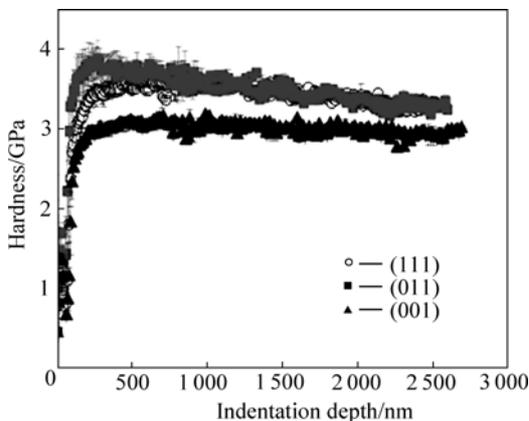


图 4 连续刚度法测量加载过程中 Ti2448 合金单晶不同晶面的硬度与压入深度的关系

Fig.4 Indentation hardness vs penetration depth of Ti2448 crystal during CSM measurements

面效应, 晶体硬度较高, 且误差表现明显(见图中误差棒)。其中(011)晶面硬度最高, (111)晶面次之, (001)晶面的硬度最低; 随压入深度的不断增大, 硬度逐渐下降并趋于平稳, 此时(011)晶面硬度接近甚至略低于(111)晶面, (001)晶面的硬度最低, 分别为 3.5、3.5 和 3.0 GPa。

图 5 所示为用连续刚度法(CSM)测量的加载过程中 Ti2448 合金单晶不同晶面的压入模量与压入深度的关系。可以看出, 压入深度对压入模量的影响较小, 压入深度大于 250 nm 后各晶面的压入模量就能保持平稳, 但在压入深度 800 nm 处(001)晶面和(011)晶面的压入模量有一个突然的降低。此后压入模量保持稳定, (011)晶面压入模量与(001)晶面基本相等, (111)晶面的压入模量最高。(001)、(011)和(111)晶面的压入模量分别为 68.1、69.1 和 78.9 GPa。

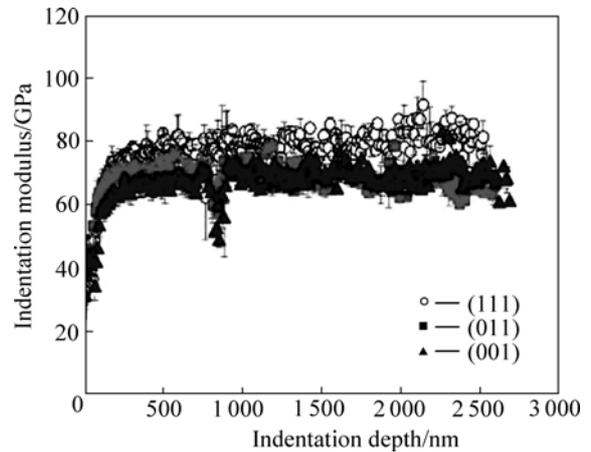


图 5 连续刚度法测量加载过程中 Ti2448 合金单晶不同晶面压入模量与压入深度的关系

Fig.5 Indentation modulus vs penetration depth of Ti2448 crystal during CSM measurements

2.5 纳米压痕硬度、模量与维氏硬度、动态模量的比较

表 2 所列为 Ti2448 合金单晶不同晶面纳米压痕硬度与维氏硬度、压入模量与动态弹性模量的比较。从表中可以看出, (111)晶面维氏硬度略高于(011)晶面, 两晶面维氏硬度明显高于(001)晶面, 这与纳米压痕硬度表现的规律相同, 表明纳米压痕硬度能够反映 Ti2448 合金单晶硬度的各向异性。

由压入模量与单晶动态弹性模量的比较可以看出, 两者差别较大, 这是因为两者定义不同。由于 Ti2448 合金具有较强的弹性各向异性, $\langle 001 \rangle$ 、 $\langle 011 \rangle$ 和 $\langle 111 \rangle$ 3 个取向的单晶杨氏模量差别较大, 通过(001)、(011)和(111)晶面的压入模量虽能表现出一定的

表2 Ti2448合金单晶不同晶面纳米压痕硬度与维氏硬度、压入模量与动态弹性模量的对比

Table 2 Comparison of indentation hardness with Vickers hardness, indentation modulus with elastic modulus for Ti2448 single crystals on various surfaces

Surface	Indentation hardness/ GPa	Vickers hardness, HV	Indentation modulus, E_r /GPa	Elastic modulus, E /GPa
(001)	3.0±0.07	252.8±8.1	68.1	27.1
(011)	3.5±0.2	267.4±6.7	69.1	56.3
(111)	3.5±0.1	270.4±6.4	78.9	88.1

差别,但这种差别远不如动态杨氏模量明显,通过纳米压痕所得的压入模量无法准确地表现这一性质。这可能是由于Ti2448合金单晶的泊松比具有各向异性且差别较大,而实验中在计算压入模量时均采用泊松比 $\nu=0.25$,这将在很大程度上影响实验结果的准确性。纳米压痕硬度的计算无需考虑泊松比的影响,因而较为清晰地反映Ti2448合金单晶硬度的各向异性。

3 结论

纳米压痕测试表明,Ti2448合金单晶表现出各向

异性,不同晶面的压入模量和纳米压痕硬度不同,(001)、(011)和(111)晶面的压入模量分别为68.1、69.1和78.9 GPa,纳米压痕硬度分别为3.5、3.5和3.0 GPa。不同晶面压入模量和纳米压痕硬度的变化规律与常规方法测量结果一致,但无法相互换算。

REFERENCES

- [1] HAY J. ASM Handbook: Mechanical testing and evaluation[M]. Materials Park, OH, USA: ASM International, 2000: 232.
- [2] WANG Wei, JIANG Chuan-bin, LU Ke. Deformation behavior of Ni₃Al single crystals during nanoindentation[J]. Acta Materialia, 2003, 51(20): 6169–6180.
- [3] HAO Yu-lin, LI Shu-jun, SUN Bin-bin, SUI Man-ling, YANG Rui. Ductile titanium alloy with low Poisson's ratio[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(21): 105503.
- [4] OLIVER W C, PHARR G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. J Mater Research, 1992, 7(6): 1564–1583.
- [5] 张晏玮, 李述军, 郝玉琳, 杨锐. Ti2448合金单晶制备[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(s3): 103–107.
ZHANG Yan-wei, LI Shu-jun, HAO Yu-lin, YANG Rui. Fabrication of the Ti-2448 single crystal[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2008, 37(s3): 103–107.

(编辑 袁赛前)