

# 不同晶体取向 Mo-Nb 单晶的纳米压痕尺寸效应

张 文<sup>1,2</sup>, 张平祥<sup>1,2</sup>, 高选乔<sup>2</sup>, 李来平<sup>2</sup>, 胡忠武<sup>2</sup>, 程 军<sup>1,2</sup>, 赵 彬<sup>1,2</sup>

(1. 西北工业大学, 陕西 西安 710072)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

**摘 要:** 采用纳米压痕仪和扫描探针显微镜对 Mo-Nb 合金单晶(110)、(111)、(112)晶面的载荷-位移曲线、弹性模量, 压痕形貌、纳米硬度-加载深度以及弹性回复率的变化进行了研究。结果表明, Mo-Nb 单晶具有较好的塑性变形能力, Mo-Nb 单晶的各晶面在加载和卸载过程中分别经历了弹性变形和塑性变形阶段, 荷载-位移曲线未出现突进或突退现象, 表明在加载和卸载过程中压痕内部未产生裂纹或脆性断裂; 材料的残余压痕呈现凸起形貌, 表明 Mo-Nb 单晶有相对较低的加工应变硬化趋势; 采用连续刚度法测量了 Mo-Nb 单晶的纳米硬度和弹性模量, 3 个晶面的纳米硬度均呈现出随着加载深度的增加而减小的趋势, 表现出明显的压痕尺寸效应; 3 个晶面纳米硬度和弹性模量的大小关系为: (110)晶面 > (112)晶面 > (111)晶面; 基于 Nix-Gao 模型计算了(110)、(111)、(112)晶面的无压痕尺寸效应时的纳米硬度( $H_0$ )分别为 3.96、2.61 和 3.47 GPa, 尺寸效应因子( $i$ )分别为 0.18、0.16 和 0.18, 微观特征长度( $h^*$ )分别为 1196、2753 和 1559 nm。压入深度小于微观特征长度时, Mo-Nb 单晶具有明显的尺寸效应, 压入深度超过该长度时, 尺寸效应将减弱, 当压入深度分别超过 4106、5645 和 4693 nm 时, 纳米压痕尺寸效应将消失。

**关键词:** 钼铌单晶; 纳米压痕; 纳米硬度; 弹性模量

中图分类号: TG146.4<sup>+</sup>12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)03-0822-07

高温结构材料要求所使用的材料具有高弹性、高塑性、在升温时保持低的蠕变速率。钨、钼及其合金材料由于其结构的稳定性广泛应用于现代科学技术领域, 例如核能技术、高温反应器、ITER 金属壳体、X 射线阴极等等<sup>[1]</sup>。这些部件要求材料能够在非常高的温度下(1500~2500 °C)保持稳定的结构和机械性能。钼由于其高强度和高蠕变抵抗率可作为高温结构材料广泛应用于科学技术领域。然而, 多晶钼在长时间的高温环境下工作会失效, 而且多晶钼的晶粒长大使得材料表面纯度降低, 从而导致性能下降。相比于多晶钼, 钼单晶有非常明显的优点, 没有晶界, 在高温下不发生重结晶, 在达到熔点前能够保持稳定的结构和性能, 而且具有低的塑/脆转变温度, 良好的耐腐蚀性能(与核燃料的相容性好)<sup>[2]</sup>, 并且在高纯钼单晶中添加铌元素形成固溶合金可以有效地改善其性能<sup>[3]</sup>。由于钼合金单晶的优异性能, 在高科技领域有着特殊的用途, 但目前用途还比较单一, 主要用于先进航天装备电源系统的发射极和接收极材料<sup>[4]</sup>。因此, 研究材料的各种特性是开拓其应用领域的必经之路。材料的硬度作为多种力学特性的综合表现, 与强度、弹塑性、耐磨性等其他性能之间有着紧密的联系。由于材料的

硬度测量相对简便, 因此通过测量硬度来研究材料的其它特性是一种常用的研究方法。硬度测量一般是采用一定形状和尺寸的压头压入材料表面, 通过计算载荷与卸载后的压痕面积的比值得到材料的硬度<sup>[5]</sup>。但该方法只适用宏观条件下的硬度测量, 对于压痕深度为纳米级的硬度(即纳米硬度)则无能为力。纳米硬度的测量一般可采用纳米压痕技术<sup>[6]</sup>, 这种技术方便快捷, 可以在纳米尺度下测试材料的力学性能, 除塑性外, 还可以量化材料的弹性性能<sup>[7]</sup>。一些研究小组对于 Ag<sup>[8]</sup>、Cu<sup>[9]</sup>、Au<sup>[10]</sup>和 Ir<sup>[11]</sup>等面心立方金属单晶的纳米压痕力学行为进行了相关的研究, 周亮等<sup>[12]</sup>研究了单晶 Al 的纳米压痕尺寸效应, 发现在较大的载荷下通过纳米压痕实验获得的材料性能与宏观条件下非常接近。杨晓京等<sup>[13]</sup>对不同晶面的 Ge 单晶进行了纳米压痕实验, 根据荷载-位移曲线分析了不同晶面的塑性性能。Y. Liu 等<sup>[14]</sup>研究了不同晶体取向的单晶 Cu 的纳米压痕结果, 分析了残余压痕产生不同形貌的原因。但目前关于采用纳米压痕技术对高纯钼及其合金单晶力学性能的研究在国内外公开文献中还未见相关报道。由于金属单晶具有明显的各向异性, 不同晶面金属单晶的力学性能不同, 因此本研究拟采用纳米压痕技术

收稿日期: 2017-03-15

作者简介: 张 文, 男, 1981 年生, 博士生, 高级工程师, 西北工业大学, 陕西 西安 710072, 电话: 029-86231082, E-mail: gwenzh@163.com

和扫描探针显微镜对不同取向的 Mo-Nb 单晶的载荷-位移曲线、压痕形貌、压痕硬度-加载深度关系等进行实验研究, 采用连续刚度法(CSM)测量材料的纳米硬度和弹性模量, 并基于 Nix-Gao 模型对 Mo-Nb 单晶的纳米压痕尺寸效应(ISE)进行分析。

## 1 实验

实验原材料为西北有色金属研究院采用电子束悬浮区域熔炼炉生长的高纯 Mo-Nb 单晶棒材<sup>[15]</sup>, Mo-Nb 单晶的化学成分见表 1。将 Mo-Nb 单晶棒材用单晶定向切割仪沿(110)、(111)和(112)晶面切割成尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 的单晶试样。采用 XRD 旋转定向法<sup>[16]</sup>测量单晶实际晶面与理论晶面的偏离角, 图 1 为 Mo-Nb(110)、(111)和(112)晶面的 XRD 图谱。由图 1 可知 Mo-Nb(111)样品的测试表面与理论晶面的偏离角为 0°, Mo-Nb(110)样品的偏离角为 4.17°, Mo-Nb(112)样品的偏离角为 4.08°。Mo 单晶晶向偏离角小于 8°时, 晶体取向对力学性能的影响可忽略不计<sup>[17]</sup>, 因此切割得到的 Mo-Nb 单晶样品可满足测试要求。为了保证纳米压痕实验结果的准确性和一致性, 样品表面需具有较低的粗糙度, 试验前将 Mo-Nb 单晶样品进行电解抛光呈镜面, 采用瑞士 Bruker 公司生产的 Veeco Multimode VIII 原子力显微镜测得样品的表面粗糙度约为 2 nm。采用美国 Hysitron 公司的 TI-950

Tribolndenter 纳米压痕仪 (Berkovich 压头) 对 Mo-Nb 单晶试样进行压入测试, 纳米压痕仪载荷分辨率为 50 nN, 位移分辨率为 0.01 nm, 加载深度分别为 60、150、200、250 nm, 在最大压深处保持 10 s 后卸载。图 2 为加载和卸载过程中 Berkovich 压头下材料的表面变形示意图, 图中  $P$  为最大载荷,  $h$  为最大压深,  $h_f$  为完全卸载后的残余压深,  $h_s$  为接触边界深度,  $\phi$  为加载时包含角的一半,  $h_c$  为压头与材料的接触深度,  $a$  为卸载后的压痕半径。为了保证各测试点之间不互相影响, 每 2 个测量点之间的距离设置为 100  $\mu\text{m}$ , 每组实验重复 5 次, 取平均值, 最后采用扫描探针显微镜 (SPM) 观察分析残余压痕形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 载荷-位移曲线

图 3 为不同取向的 Mo-Nb 单晶的载荷-位移曲线。由图 3 可以看出, 当压入深度较浅时 (<30 nm), 载荷-位移曲线出现了明显的波动现象, 这是由于 Mo-Nb 单晶受到表面氧化和加工硬化作用的影响<sup>[18]</sup>。卸载完成后, 曲线并未回到原始位置, 说明材料在卸载过程中发生了塑性变形, 产生了一定的残余压深。在纳米压痕实验中, 有些材料的载荷-位移曲线有时会出现载荷不变, 位移增加的断点, 称为突进<sup>[19]</sup>; 相应的在卸载过程中出现的载荷不变, 位移减少的断点, 称为突退。荷载-位移曲线上产生突进或突退现象的原因可能是压痕内部产生了位错源或裂纹导致结构发生了变化<sup>[20]</sup>。图 3 中 Mo-Nb 单晶的载荷-位移曲线并未出现不连续点, 即未产生突进和突退现象, 说明材料在加载过程中材料内部未产生裂纹或者脆性断裂。由图 1 可以看出, 在相同的压入深度下, Mo-Nb(110)对应的载荷最高, 表明(110)晶面具有更高的硬度, 随着压入深度的

表 1 Mo-Nb 单晶的化学成分

Table 1 Chemical composition of Mo-Nb single crystals ( $\omega/\%$ )

Mo	Nb	C	N	H	O	Fe	Si	Al
Balance	3.1	<50	<30	<10	<30	<1	<1	<1

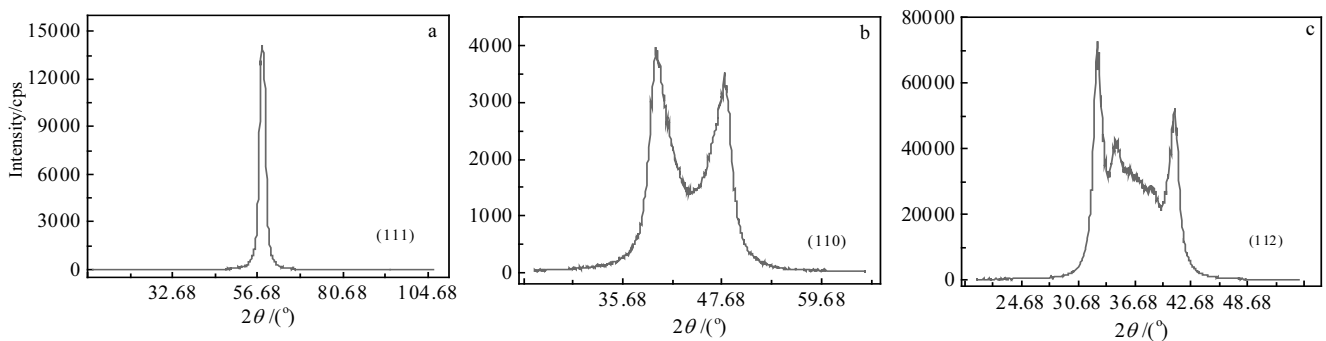


图 1 Mo-Nb 单晶的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Mo-Nb single crystal: (a) (111) crystal plane, (b) (110) crystal plane, and (c) (112) crystal plane

不断增大, 相同压入深度下, 不同取向的晶面对应的载荷差距逐渐增大。表 2 是 Mo-Nb 单晶 3 个晶面在不同压深下的实验数据及弹性回复率, 其中  $h_d$  为实验设计压入深度,  $h$  为最大压入深度,  $P$  为最大载荷,  $h_f$  为残余压深,  $R$  为弹性回复率。由表 2 可以看出, Mo-Nb 单晶的弹性回复率较低, 说明 Mo-Nb 单晶具有较好的塑性变形能力, 而且随着压入深度的增加, 各晶面的弹性回复率逐渐减小, 说明在低载荷区, 由于压入深度较低, 压头并没有完全压入表面, 这个阶段的变形主要以弹性变形为主, 塑性变形量较小, 随着压入深度的增加, 材料开始逐渐由弹性变形向塑性变形转变。

2.2 残余压痕形貌

图 4 为 Mo-Nb(110)单晶在压入深度为 200 nm 时残余压痕的 SPM 图像。由图 4 可以看出, Mo-Nb 单晶的残余压痕周围有明显的凸起现象, 压痕的另外两边未出现凸起可能是由于应力分布不均所导致。在对压痕的观察中发现, 所有的残余压痕都呈现出这种形貌, 压入深度越大, 凸起越明显。一般情况下, 材料的压痕形貌有凹陷和凸起 2 种类型<sup>[21]</sup>, 这 2 种类型的形貌与材料的初始状态和应变硬化速率有关, 一般来说, 退火态或具有高加工硬化速率的材料残余压痕呈现凹陷现象, 这是由于在变形过程中压头周围材料的表面硬化限制了材料向表面上方流动的趋势, 能够有效地抑制表面凸起, 如退火态的 Cu 单晶<sup>[22]</sup>和 Ir 单晶<sup>[23]</sup>, Ir 单晶具有非常高的应变硬化速率, 因此残余压痕形貌呈现非常明显的凹陷形貌。而加工态和低

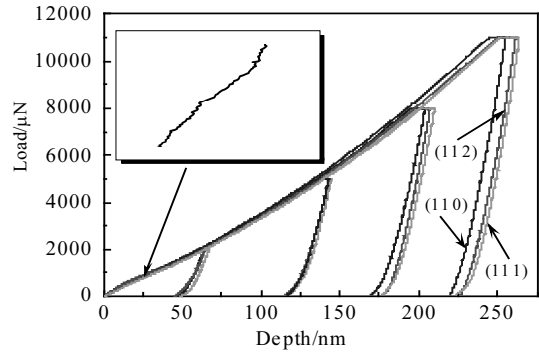


图 3 不同晶体取向 Mo-Nb 单晶的载荷-位移曲线

Fig.3 Load-depth curves of Mo-Nb single crystals of different crystallographic orientations

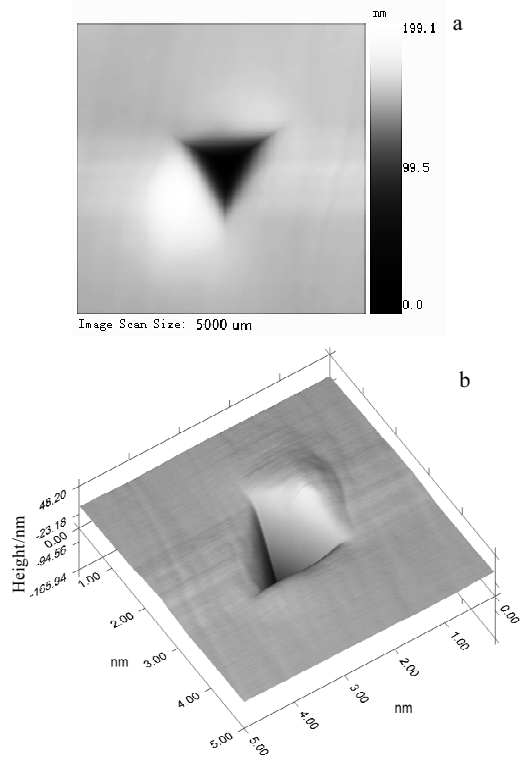


图 4 压深为 200 nm 时 Mo-Nb(110)单晶的压痕形貌

Fig.4 Nanoindenter images of the indenting of Mo-Nb(110) single crystals under 200 nm indentation depth: (a) indentation surface topography and (b) three-dimensional topography

表 2 不同压入深度( $h, h_f$ )下 Mo-Nb (110)、(111)、(112)晶面的弹性回复率( $R$ )

Table 2 Elastic response rates( $R$ ) under different contact depth ( $h, h_f$ ) of Mo-Nb (100), (111) and (112) crystal plane

	$h_d=60\text{ nm}, P=2000\ \mu\text{N}$			$h_d=150\text{ nm}, P=5000\ \mu\text{N}$			$h_d=200\text{ nm}, P=8000\ \mu\text{N}$			$h_d=250\text{ nm}, P=11000\ \mu\text{N}$		
	(110)	(111)	(112)	(110)	(111)	(112)	(110)	(111)	(112)	(110)	(111)	(112)
$h/\text{nm}$	64.58	63.70	66.93	143.05	142.68	148.18	207.35	200.80	210.05	255.41	259.80	263.69
$h_f/\text{nm}$	56.84	55.76	59.12	130.78	130.33	136.09	191.46	184.59	194.15	236.77	240.39	245.56
$R/\%$	11.98	12.46	11.67	8.58	8.66	8.16	7.66	8.07	7.57	7.29	7.47	6.88

图 2 加载和卸载过程中表面变形示意图  
Fig.2 Schematic diagram of surface deformation during loading and unloading

应变硬化趋势的材料在压头下压时, 材料会向表面上方流动, 从而在压头周围产生凸起现象<sup>[24]</sup>, 如应变硬化后的 Cu<sup>[25]</sup>。试验中 Mo-Nb 的单晶残余压痕周边形貌呈明显的凸起现象, 说明该材料具有相对较低的应变加工硬化趋势。

### 2.3 压痕硬度、弹性模量与加载深度的关系

基于纳米压痕荷载-位移试验数据, 由 Oliver-Pharr 模型<sup>[26]</sup>可以获得材料的纳米硬度和弹性模量。Oliver-Pharr 模型认为, 尽管压头材料的硬度很高 (Berkovich 压头为金刚石), 但在与材料的实际接触过程中, 压头也会产生一定的变形量, 因此定义折算模量  $E_r$  如下式:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} \quad (1)$$

式(1)中,  $E_s$  为材料的弹性模量,  $E_i$  为压头的弹性模量,  $\nu_s$  和  $\nu_i$  分别为材料和压头的泊松比。对于 Berkovich 压头,  $E_i=1141$  GPa,  $\nu_i=0.07$ , Mo-Nb 单晶的泊松比  $\nu_s=0.34$ 。而且,  $E_r$  与卸载曲线有如下关系:

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

其中  $\beta$  为压头的形状因子, 对于 Berkovich 压头,  $\beta=1.058$ 。S 为接触刚度, 其含义是卸载曲线峰值处的正切值, 可以表述为:

$$S = \left[ \frac{dP}{dh} \right]_{h_{\max}} \quad (3)$$

定义  $A$  为压入测试过程中压头与材料的接触面积:

$$A = 24.56 h_c^2 \quad (4)$$

式中,  $h_c$  为接触深度,  $P$  为载荷, 按照相关力学理论, 材料的纳米硬度( $H$ )可以表述为:

$$H = \frac{P}{A} \quad (5)$$

需要说明的是, Oliver-Pharr 模型是基于完全弹性理论建立的, 只适用于有效压入深度小于最大压入深度的情况, 而且该方法计算出的接触面积小于实际接触面积。因此, 基于该方法得到的纳米硬度值大于实际硬度值<sup>[27]</sup>。

图 5 是 Mo-Nb (110)、(111)和(112)单晶纳米硬度和压痕深度的关系。从图 5 可看出, 相同压入深度下, Mo-Nb(110)的硬度最高, 这与由荷载-位移曲线得出的结论一致。在压入深度为 85 nm 左右时, (110)晶面的硬度为 4.88 GPa, 压入深度 200 nm 时硬度下降到 4.28 GPa, (111)和(112)晶面的纳米硬度分别为 4.01、4.36 GPa, 也呈现出随着压入深度的增加而下降的趋势, 表现出非常明显的压痕尺寸效应, 而且随着压入深度

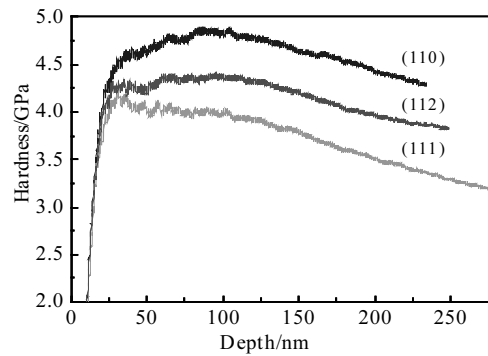


图 5 Mo-Nb 单晶纳米硬度与压痕深度的关系

Fig.5 Dependence of nanohardness on indentation depth for Mo-Nb single crystals

的增加, 硬度减小的趋势更为明显。一般来说, 当加载深度超过一定的数值时, 纳米硬度的变化会逐渐趋于平稳; 如果进一步增加压入深度, 硬度将逐渐趋于一个稳定值<sup>[28]</sup>。这个阈值深度称为材料的微观尺度特征长度, 表示微观尺度下可以观测到明显的压痕尺寸效应的压深范围, 该值可基于实验数据计算获得。

图 6 为相同加载条件下, 采用连续刚度法测量的 Mo-Nb 单晶的弹性模量随加载深度的变化曲线。从图 6 可知, Mo-Nb (110)、(111)和(112)的弹性模量分别为 240.5、210.9 和 232.8 GPa。其中(110)晶面的弹性模量最高, (112)晶面的弹性模量与(110)晶面差距不大, (111)晶面最低, 说明 Mo-Nb(111)单晶塑性更好。从图 5 和图 6 中硬度和弹性模量的变化情况可以看出, 硬度和弹性模量的变化趋势一致, 均为随压入深度的增加而减小, 表现出压痕尺寸效应。有多种因素可导致材料出现尺寸效应现象, 从力学角度分析, 主要是因为

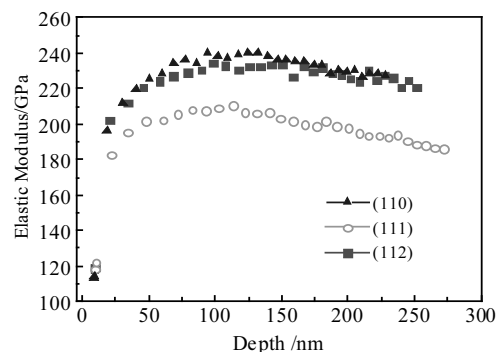


图 6 Mo-Nb 单晶弹性模量与压痕深度的关系

Fig.6 Dependence of elastic modulus on indentation depth for Mo-Nb single crystals

低载荷区，压头仅压入材料表面的浅层，此时材料的硬度和弹性模量主要依赖于材料表层的应变分布和加工硬化，由于加工会使得材料产生亚表面损伤，并以残余应力、位错或塑性变形等形式存在，当压痕深度增加，压头做功转化为塑性变形能，材料内部的残余应力减小，所以硬度和弹性模量减小，从而产生尺寸效应现象<sup>[26]</sup>。

### 2.4 尺寸效应的数学模型

目前，研究人员普遍接受的 Nix-Gao 模型<sup>[29,30]</sup>是基于应变梯度理论<sup>[31]</sup>提出的，此模型认为由于材料的应变梯度导致了几何必需位错密度发生变化，从而引起纳米压痕尺寸效应现象，Nix-Gao 模型能够解释几何必需位错和统计存储位错对金属材料塑性形变和应变梯度的影响，对于金属晶体、块体非晶材料在纳米压痕测试中的深度-硬度关系符合地很好。根据 Nix-Gao 模型，位错密度可表示为<sup>[29]</sup>：

$$\rho_G = \frac{3}{2bh} \tan^2 \theta \quad (6)$$

式中， $\rho_G$  为位错密度，压头与样品表面的夹角  $\theta=70.3^\circ$  (Berkovich 压头简化为圆锥压头后的半顶角)， $b$  表示材料的柏氏矢量， $h$  为加载深度。根据 Von Mises 流动定律和 Taylor 关系，压痕硬度与加载深度有如下关系<sup>[32,33]</sup>：

$$H^2 = H_0^2 + H_0^2 \frac{h^*}{h} \quad (7)$$

式中， $H$  为压痕硬度， $h$  是加载深度， $H_0$  为不考虑应变梯度效应时的硬度， $h^*$  表示可观测到尺寸效应的深度范围，称为微观尺度特征长度，可表示为：

$$h^* = \frac{81}{2} b \alpha^2 \tan^2 \theta_0 \left(\frac{G}{H_0}\right)^2 \quad (8)$$

式中， $\alpha$  为 Taylor 因子， $G$  为材料的剪切模量，本研究中计算取  $\alpha=0.38$ ， $G=123$  GPa， $b=0.272$  nm。用上述 Nix-Gao 模型计算得到 Mo-Nb (110)、(111)、和(112)单晶无压痕尺寸效应时的纳米硬度值  $H_0$  分别为 3.96、2.61 和 3.47 GPa，该值可作为 Mo-Nb 单晶的纳米硬度参考值。由 Nix-Gao 模型可计算出 Mo-Nb (110)、(111)和(112)晶面的微观特征长度  $h^*$  分别为 1196、2753 和 1559 nm，即 Mo-Nb 单晶在加载深度小于  $h^*$  以下时具有明显的尺寸效应，当加载深度大于  $h^*$  时，尺寸效应将减弱。将  $H_0$  代入式(8)，可计算出 Mo-Nb (110)、(111)和 (112)单晶的加载深度分别超过 4106、5645 和 4693 nm 时，硬度值将为一定值，即压痕尺寸效应消失，此结果可为 Mo-Nb 单晶的硬度测试提供参考依据。因条件所限，实验采用的纳米压痕设备的极限载荷为 11 mN，而且 Mo-Nb 单晶的硬度较高，即使采用最大载荷，

最大压入深度只能达到 250 nm 左右，后续工作将增加压入深度，对本研究计算所得的 Mo-Nb 单晶微观特征长度以及无压痕尺寸效应时的硬度进行进一步验证。

Manika<sup>[34,35]</sup>研究了纳米硬度与加载深度的幂律关系，得到：

$$H = Ah^{-i} \quad (9)$$

式中， $A$  和  $i$  都为常数， $A$  与压头的形状因子有关， $i$  称为压痕尺寸效应因子，可以反映材料发生尺寸效应的强弱。将式(9)两边取自然对数，得到：

$$\lg H = Ai \lg\left(\frac{1}{h}\right) \quad (10)$$

由式(10)可知， $\lg H - \lg(1/h)$  为线性关系。图 7 给出了 Mo-Nb 单晶的  $\lg H - \lg(1/h)$  关系。可以看出，不同晶面的 Mo-Nb 单晶的  $\lg H - \lg(1/h)$  均近似符合线性关系，而且压入深度越大，线性关系符合的越好。由式(10)计算得到，Mo-Nb 单晶(110)、(111)和(112)晶面的压痕尺寸效应因子  $i$  值分别为 0.18、0.16 和 0.18。金属以及半导体材料的  $i$  值一般在 0.12~0.32 之间<sup>[34]</sup>，一般情况下，材料的塑性越差， $i$  值越高，如具有半金属特性的金属 Sb 具有强烈的压痕尺寸效应，其  $i$  值为 0.32，半导体材料 Si 的  $i$  值为 0.2，而金属 Sn ( $i=0.16$ )和 In ( $i=0.15$ )塑性较好，其  $i$  值近似于 Au ( $i=0.15$ )、Ag ( $i=0.15$ )和 Cu ( $i=0.15$ )。金属 Nb ( $i=0.16$ )<sup>[34]</sup>虽然和 Ta ( $i=0.24$ )同为 bcc 结构，但其  $i$  值却比 Ta 小得多，这一点说明晶体结构与  $i$  值的大小并没有必然关系，而是可能与材料的原子键合作用有关<sup>[23]</sup>。多晶铝合金加工能力差，塑/脆转变温度高且具有低温脆性<sup>[36]</sup>，在受力变形时，由于间隙杂质原子与位错或晶界的相互作用强度增加，阻碍位错运动和封锁滑移的作用加强，导致变形能力降低，而铝合金单晶由于纯度很高，而且没有晶界，位错运动时没有有效的障碍，材料在加

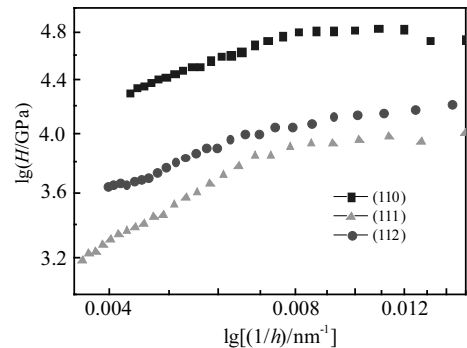


图 7 Mo-Nb 单晶纳米硬度( $H$ )与压痕深度( $1/h$ )的关系  
Fig.7 Dependence of nanoindentation hardness ( $H$ ) on indentation depth ( $1/h$ ) for Mo-Nb single crystals

载时变形抗力较小, 可有效地提高材料的塑性<sup>[17]</sup>。实验计算得到的 Mo-Nb 单晶的  $i$  值相对较低, 从这一点也侧面说明材料的塑性优于多晶钼合金, 而且 3 个取向 Mo-Nb(111) 的尺寸效应因子最小, 也可以说明 Mo-Nb 单晶(111)晶面的塑性性能优于(110)和(112)晶面。

### 3 结 论

1) Mo-Nb 单晶在加载和卸载过程中分别经历了弹性变形和塑性变形, 在卸载过程中由弹性形变向塑性形变转变, 荷载-位移曲线未表现出突进或突退现象, 说明在加载和卸载过程中压痕内部未产生裂纹或者脆性断裂; 残余压痕形貌显示出明显的凸起现象, 表明 Mo-Nb 单晶有较低的加工应变硬化趋势。

2) 采用连续刚度法测得的 Mo-Nb (110)、(111)和(112)单晶的硬度分别为 4.88、4.01 和 4.36 GPa, 弹性模量分别为 240.5、210.9 和 232.8 GPa, 压痕硬度随着压入深度的增加而减小, 表现出明显的尺寸效应, 弹性模量和压痕硬度变化趋势一致。

3) 基于 Nix-Gao 模型计算出 Mo-Nb (110)、(111)和(112)单晶无尺寸效应时的纳米硬度值分别为 3.96、2.61 和 3.47 GPa, 微观特征长度  $h^*$  分别为 1196、2753 和 1559 nm, 尺寸效应因子分别为 0.18、0.16 和 0.18; 在压入深度分别大于 4106、5645 和 4693 nm 时, 尺寸效应对材料硬度和弹性模量不再产生影响。

#### 参考文献 References

- [1] Glebovsky V. *Crystal Growth: Substructure and Recrystallization*[M]. Rijeka: InTech, 2012: 59
- [2] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Guo Rangmin(郭让民) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(11): 2025
- [3] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhongkui(李中奎), Yin Tao(殷涛) *et al. Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2000, 34(1): 48
- [4] Zhang Qing(张清), Li Zhongkui(李中奎), Zheng Yuzhu(郑玉柱) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(12): 1948
- [5] Yu Weiliang(虞伟良). *Physical Testing and Chemical Analysis(Part A: Physical Testing)*(理化检验: 物理分册)[J], 2003, 39(8): 401
- [6] Xie Cunyi(谢存毅). *Physcis*(物理)[J], 2001, 30(7): 432
- [7] Jin Qiaoling(靳巧玲), Li Guolu(李国禄), Wang Haidou(王海斗) *et al. Surface Technology*(表面技术)[J], 2015, 44(12): 127
- [8] Ma Q, Clarke D R. *Journal of Materials Research*[J], 1995, 10: 853
- [9] Zhu A, He D Y, He R J *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 674: 76
- [10] Knap J, Ortiz M. *Phys Rev Lett*[J], 2003, 90(22): 6273
- [11] Yao Tao(杨涛), Liu Yi(刘毅), Li Zeli(李泽丽) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2016, 37(1): 27
- [12] Zhou Liang(周亮), Yao Yingxue(姚英学). *Mechanical Science and Technology*(机械科学与技术)[J], 2006, 25(1): 6
- [13] Yang Xiaojing(杨晓京), Zhao Biao(赵彪), Li Yong(李勇) *et al. Hot Working Technology*(热加工工艺)[J], 2016, 45(16): 80
- [14] Liu Y, Varghese S, Ma J *et al. International Journal of Plasticity*[J], 2008, 24: 1990
- [15] Hu Zhongwu(胡忠武), Li Zhikui(李中奎), Zhang Qing(张清) *et al. Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2008, 60(2): 1
- [16] Guo Z Q, Fu T, Fu H Z. *Materials Characterization*[J], 2000, 44(4-5): 431
- [17] Lyakishev N P, Burkhanov G S. *Metallic Single Crystals*[M]. Moscow: Eliz, 2002: 165
- [18] Ke Rui(柯瑞), Zhang Yumin(张宇民), Zhou Yufeng(周玉峰). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2013, 42(10): 1978
- [19] Duan Xi(段茜), Wu Yali(吴亚丽). *Journal of Synthetic Crystals*(人工晶体学报)[J], 2015, 44(12): 3467
- [20] Soifer Y M, Averdyan, Rapoport L. *Materials Letters*[J], 2002, 56(3): 127
- [21] Mcelhaney K W, Vlassak J J, Nix W D. *Journal of Materials Research*[J], 1998, 13(5): 1300
- [22] Poole W J, Ashby M F, Fleck N A. *Scripta Materialia*[J], 1996, 34(4): 559
- [23] Cawkwell M J, Nguyen-Manh D, Woodward C *et al. Science*[J], 2005, 309(5737): 1059
- [24] Zhu L N, Xu B S, Wang H D *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2012, 136(2-3): 561
- [25] Wang Y, Raabe D, Klüber C *et al. Acta Materialia*[J], 2004, 52(8): 2229
- [26] Oliver, W C, Pharr G M. *Journal of Materials Research*[J], 1992, 7(6): 1564
- [27] Dong Meiling(董美伶), Jin Guo(金国), Wang Haidou(王海斗) *et al. Materials Review*(材料导报)[J], 2014, 28(3): 107
- [28] Jin Hongping(金宏平), Chen Jianguo(陈建国). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2013, 37(9): 84
- [29] Nix W D, Gao H J. *J Mech Phys Solids*[J], 1998, 46(3): 411
- [30] Dursk K, Franke O, Böhner A *et al. Acta Materialia*[J], 2007, 55(20): 6825

- [31] Fleck N A. *Acta Metall Mater*[J],1994, 42(2): 475
- [32] Jang J, Yoo B, Kim Y *et al. Scripta Materialia*[J], 2011, 64(8): 753
- [33] Mao W G, Shen Y G, Lu C. *Scripta Materialia*[J], 2011, 65(2): 127
- [34] Manika I, Maniks J. *Acta Materialia*[J], 2006, 54: 2049
- [35] Milman Y V, Golubenko A A, Dub S N. *Acta Materialia*[J], 2011, 59(20): 7480
- [36] Wei Shizhong(魏世忠). *Preparation and Properties of Molybdenum Alloy* (钼合金的制备与性能)[M]. Beijing: Science Press, 2012: 94

## Nanoindentation Size Effect of Molybdenum-Niobium Single Crystals with Different Crystallographic Orientations

Zhang Wen<sup>1,2</sup>, Zhang Pingxiang<sup>1,2</sup>, Gao Xuanqiao<sup>2</sup>, Li Laiping<sup>2</sup>, Hu Zhongwu<sup>2</sup>, Cheng Jun<sup>1,2</sup>, Zhao Bin<sup>1,2</sup>

(1. Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

(2. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

**Abstract:** The load-displacement curves, the elastic modulus, the indentation morphology, the nanohardness-loading depth and elastic recovery of high purity Molybdenum-Niobium single crystal were investigated by nanoindentation and scanning probe microscopy. The results show that Mo-Nb single crystal has a good plastic deformation ability. Mo-Nb crystal plane undergoes elastic deformation and plastic deformation during the loading-unloading process, and the load-displacement curve does not show discontinuity, which demonstrates that cracks and brittle fracture are not formed in the indents. Moreover, the pile-up behavior around indents reveals that Mo-Nb single crystal has a relatively low processing strain hardening tend. The nanohardness and elastic modulus of Mo-Nb single crystal were measured by continuous stiffness measurement (CSM), and a size effect on the nanohardness and elastic modulus was observed, which decreases with the increase of indentation depth. The order of the different nanohardness and elastic modulus is: (110) crystal plane > (112) crystal plane > (111) crystal plane. The Nix-Gao model was employed to analyze the nanoindentation mechanical characteristics of Mo-Nb single crystal, and the intrinsic hardness in the limit of infinite depth ( $H_0$ ) are 3.96, 2.61 and 3.47 GPa, respectively; the size effect index ( $i$ ) are 0.18, 0.16 and 0.18, respectively. The characteristic length ( $h^*$ ) of (110), (111), (112) crystal plane are 1196, 2753 and 1559 nm, respectively. Mo-Nb single crystal has an obvious size effect when the indentation depth is below the characteristic length, and the size effect becomes more insignificant when indentation depth is deeper than the characteristic length. The nanoindentation size effect will disappear as the impression are deeper than 4106, 5645 and 4693 nm, respectively.

**Key words:** Molybdenum-Niobium single crystals; nanoindentation; nanohardness; elastic modulus

---

Corresponding author: Zhang Wen, Candidate for Ph. D., Senior Engineer, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, P. R. China, Tel: 0086-29-86231082, E-mail: gwenzh@163.com