

Е.С.Платонова¹, С.А.Гученко², А.Сыздыков³, В.Ч.Лауринас²

¹Карагандинский государственный технический университет;

²Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова;

³Центр коммерциализации МОН РК

(E-mail: alimzhan.syzdykov@naitd.gov.kz)

Наноиндентирование многофазных покрытий

В работе приведены результаты измерения нанотвердости многофазных покрытий методом Оливера и Фара с помощью алмазного индентора Берковича. Толщина покрытий измерялась с помощью системы с электронным и сфокусированным ионным пучками Quanta 200–3D. Отмечено, что многофазные покрытия наносились ионно-плазменным методом, с использованием композиционных катодов при токе дуги (55–70)А и при различных временах распыления катодов. Были построены диаграммы нагружения индентора Берковича. Определена толщина переходного слоя.

Ключевые слова: нанотвердость, многофазное покрытие, индентор, композиционный катод, толщина покрытия, переходной слой, диаграмма нагружения.

Введение

Методы локального механического тестирования чисто формально подразделяют на макро-, микро- и наноиндентирование, беря за основу характерные размеры отпечатка индентора, которые попадают в тот или иной диапазон. Однако можно провести классификацию этих методов, более обоснованную физически [1].

В настоящее время нанотестеры позволяют производить комплексные исследования приповерхностных свойств массивных твердых тел, нанообъектов и нанообластей, тонких пленок и т.п., имея в распоряжении минимум материала. Обработка диаграмм (нагрузка/глубина индентирования) позволяет:

- определять сопротивление чисто упругому локальному деформированию в наноконтакте и осуществлять верификацию имеющихся теорий микро- и наноконтактного взаимодействия;
- определять критические нагрузки перехода в упругопластическую область при локальном деформировании;
- определять число твердости при упругопластическом контакте;
- измерять поглощенную в контактном взаимодействии энергию;
- устанавливать упругопластические характеристики материалов, не поддающихся пластическому деформированию в макроопытах вследствие опережающего квазихрупкого разрушения (керамики, минеральные и металлические стекла, карбиды, нитриды, бориды металлов и т.д.) и многое другое [2].

Приборы для наноиндентирования принципиально устроены сходным образом [3]. Они содержат узел нагружения, прецизионный датчик для регистрации перемещения индентора на мягких пружинах, конструктивно объединённых в одну измерительную головку, контроллерный блок и компьютер с пакетом программ для управления всеми рабочими циклами прибора, сбора, обработки и хранения данных. Для выбора места укола служит оптический микроскоп, а для перемещения образца — двух- или трёхкоординатный столик. Набор узлов, их функции и взаимосвязи в наноинденторах и атомно-силовых микроскопах аналогичны. Разрешение тракта измерения перемещения зонда в них также сопоставимо и может составлять сотые доли нм.

Метод наноиндентирования заключается в следующем: твердая игла известной формы вдавливаются в поверхность образца с постоянной скоростью. При достижении заданной нагрузки, или глубины вдавливания, игла отводится в обратном направлении.

В процессе нагружения проводится запись значений нагрузки и соответствующего ей смещения иглы. Результирующая зависимость называется кривой нагружения-внедрения. Используя выбранную теоретическую модель, по данной экспериментальной кривой можно определить твердость и модуль упругости материала.

Для анализа кривых могут использовать разные подходы. В части работ разделяют упругую и вязкую составляющие и определяют твердость и модуль упругости по кривой нагружения [4].

В других работах [5, 6] для характеристики механических свойств образца используют величины работ, затраченные на создание отпечатка, и работы, высвобождаемой при разгрузке, определяемой по соответствующим участкам кривой. Однако в большинстве случаев для анализа кривых нагружения–внедрения используется участок кривой, соответствующий разгрузке [4].

Наиболее распространенным является метод, предложенный Оливером и Фарром [7]. В рамках данного метода твердость H образца определяется уравнением

$$H = P_{\max} / A_c,$$

где A_c — площадь проекции отпечатка при максимальной нагрузке.

Оливеру и Фарру удалось определить нанотвердость образца по диаграмме внедрения индентора. Полученная по глубине отпечатка величина твердости существенно отличается от твердости, измеренной на микротвердомере ПМТ-3.

Во-первых, при испытаниях на микротвердость размер отпечатка измеряется после разгрузки индентора. В результате получают так называемую «восстановленную» твердость, искаженную упругим восстановлением отпечатка при разгрузке. При испытаниях на нанотвердость получают твердость, измеренную при максимальной нагрузке («невосстановленную» твердость).

Во-вторых, микротвердость находят как отношение нагрузки к площади отпечатка (твердость по Бринелю). По методу Оливера и Фарра нанотвердость находится как отношение нормальной составляющей нагрузки к площади отпечатка (твердость по Мейеру). Исторически сложилось так, что микротвердость обычно подсчитывают по Бринелю, но более правильно считать твердость по Мейеру. В этом случае твердость имеет четкий и ясный физический смысл — это среднее давление в области контакта индентора с образцом [8].

В технике наноиндентирования используют инденторы различной формы — в виде цилиндра с плоским торцом, сферы, конуса, пирамиды. Каждая из них имеет свои достоинства и недостатки. Наиболее часто применяется трехгранный пирамидальный индентор Берковича. Он позволяет избежать проблемы сведения четырех граней в одну точку, свойственной инденторам Виккерса, и получить радиус закругления вершины менее 100 нм [3].

Объекты и методика эксперимента

При проведении экспериментов нами использовались композиционные катоды, полученные методом индукционного плавления [9]. С помощью этих катодов наносились покрытия на установке ННВ-6.6.И1 на стальную подложку в течение 5–20 мин при токе дуги $I_u = 55–70$ А, опорном напряжении $U_{on} = 200$ В и давлении газа в камере $P = 5 \times 10^{-3}$ мм рт. ст.

Большая часть экспериментальных данных, обсуждаемых в настоящей работе, получена в Материаловедческом центре коллективного пользования при Томском государственном университете (г. Томск, Россия). Толщина покрытий и их элементный состав измерялись с помощью электронного микроскопа Quanta 200–3D, который представляет собой систему с электронным и сфокусированным ионным пучками. Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на CuK_α -излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния, внутренних упругих напряжений ($\Delta d/d$) проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Для образцов была определена нанотвердость покрытий с помощью системы наноиндентирования по методу Оливера и Фарра, с использованием индентора Берковича при нагрузке 1 г и времени выдержки 15 с.

Результаты эксперимента

1. Сталь марки AISI 201. Образец без покрытия

Сначала измерения проводились на стальной подложке без покрытия. Результаты эксперимента показаны на рисунках 1 и 2 и в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Результаты наноиндентирования стальной подложки без покрытия

№ п/п	HIT , МПа	EIT , GPa	E_r , GPa	E^* , GPa	HV , МПа	CIT , %	RIT , %
1	5121,6	51,10	145,04	166,05	474,31	1,32	0,04
2	5065,6	171,63	161,96	188,6	469,13	2,10	0,04
3	5034,0	164,29	155,98	180,54	466,2	1,53	0,06
4	4581,7	166,63	157,89	183,11	424,32	2,01	0,02

В таблице приняты следующие обозначения: *HIT* — соответствие твердости по методу Бринелля (НВ); *EIT* — соответствие твердости по методу Мартенса (*HM* или *HMs*); E_r — модуль пластичности; E^* — модуль Юнга; *HV* — соответствие твердости по методу Виккерса; *CIT* — предел текучести; *RIT* — релаксация.

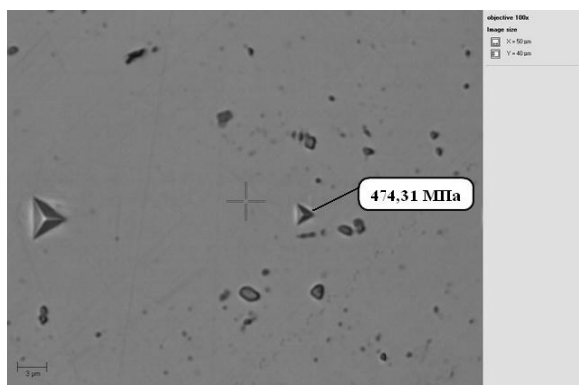


Рисунок 1. Измерение нанотвердости стали марки AISI 201



1 — участок нагружения; 2 — выдержка при максимальной нагрузке; 3 — разгрузка индентора

Рисунок 2. Диаграмма нагружения индентора Берковича образца из стали AISI 201

2. Покрытие Zn–Cu–Al

На рисунках 3–5 и в таблице 2 представлены результаты эксперимента.

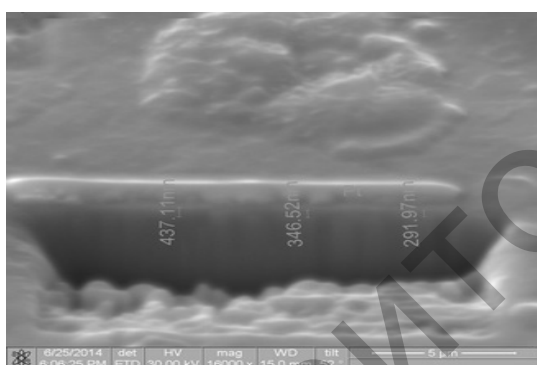


Рисунок 3. Толщина покрытия Zn–Cu–Al, нанесенного в течение 5 мин

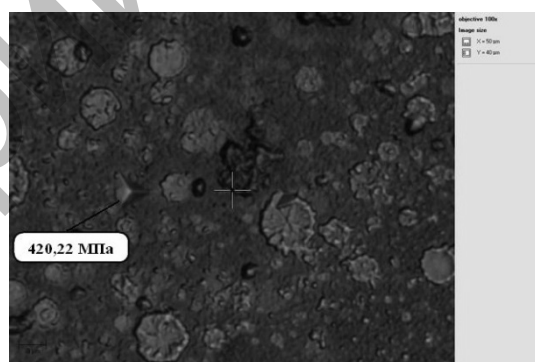


Рисунок 4. Измерение нанотвердости покрытия Zn–Cu–Al, нанесенного в течение 5 мин

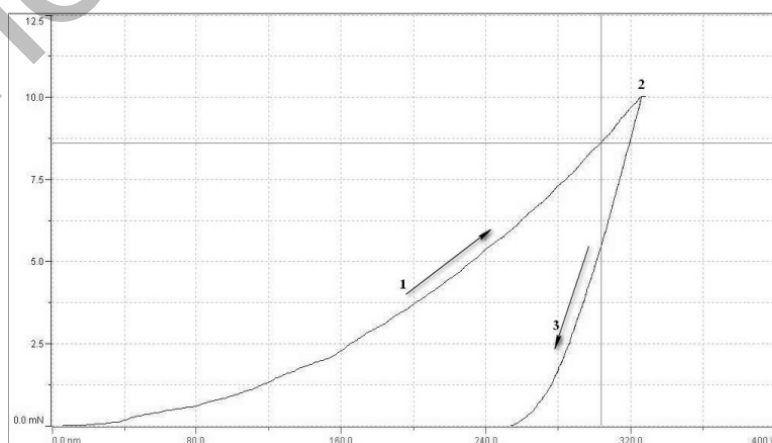


Рисунок 5. Диаграмма нагружения индентора Берковича образца с покрытием Zn–Cu–Al, нанесенным в течение 5 мин

Результаты наноиндентирования покрытия Zn–Cu–Al (время нанесения 5 мин)

№ п/п	<i>HIT</i> , МПа	<i>EIT</i> , GPa	<i>E_r</i> , GPa	<i>E*</i> , GPa	<i>HV</i> , МПа	<i>CIT</i> , %	<i>RIT</i> , %
1	4537,5	142,21	135,29	153,39	420,22	0,11	0,07
2	4851,3	182,76	168,21	197,13	449,28	1,39	0,03
3	6438,5	222,26	198,28	239,74	596,28	1,53	0,05
4	4155,4	167,62	156,18	180,80	384,84	1,62	0,09

Толщина покрытия Zn–Cu–Al, нанесенного в течение 5 мин при токе дуги 55 А, составляет (437,11–346,52) нм, толщина переходного слоя равна 291,97 нм. При увеличении длительности нанесения покрытия получают следующие результаты (рис. 6–8 и табл. 3).

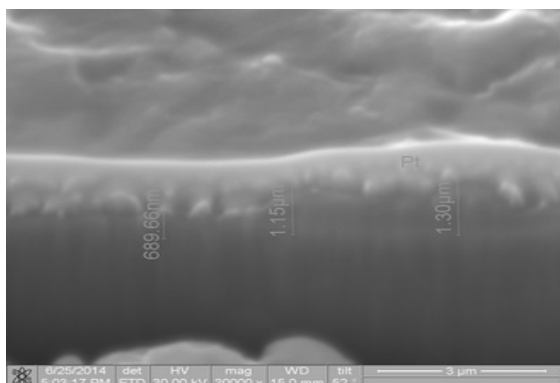


Рисунок 6. Толщина покрытия Zn–Cu–Al, нанесенного в течение 10 мин

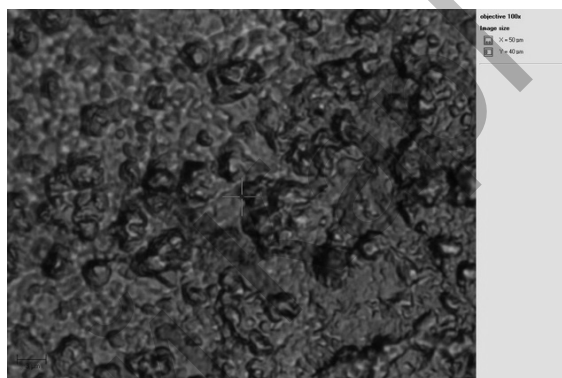


Рисунок 7. Измерение нанотвердости покрытия Zn–Cu–Al, нанесенного в течение 10 мин. Отпечаток не определен из-за высокой шероховатости покрытия

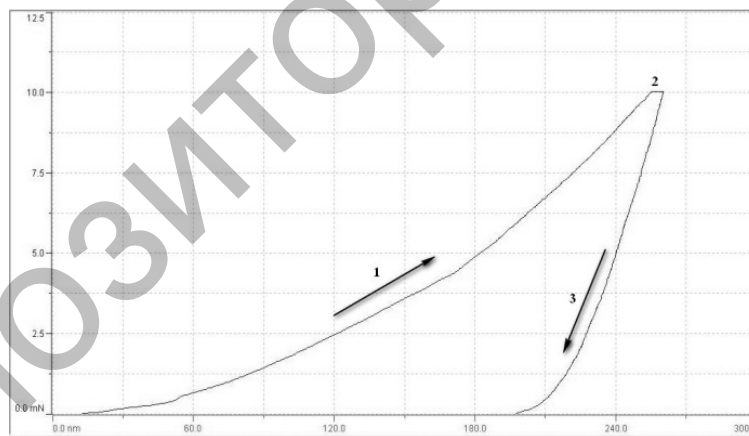


Рисунок 5. Диаграмма нагружения индентора Берковича образца с покрытием Zn–Cu–Al, нанесенным в течение 10 мин

Результаты наноиндентирования покрытия Zn–Cu–Al (время нанесения — 10 мин)

№ п/п	<i>HIT</i> , МПа	<i>EIT</i> , GPa	<i>E_r</i> , GPa	<i>E*</i> , GPa	<i>HV</i> , МПа	<i>CIT</i> , %	<i>RIT</i> , %
1	5883,3	200,14	181,67	215,88	544,86	2,41	0,02
2	6849,0	235,48	207,94	254,00	634,29	1,92	0,04
3	4198,5	184,86	169,85	199,39	388,83	1,57	0,03
4	6420,9	193,66	176,70	208,89	594,65	2,63	0,05

Толщина покрытия, полученного при распылении катода в течение 10 мин, составляет (1,15–1,30) мкм; толщина переходного слоя составляет 689,66 нм. Нанотвердость, определенная по диаграмме нагружения, в среднем равна 540,66 МПа. Это более чем в 2 раза превышает нанотвердость основы и покрытия, полученного в течение 5 мин.

Были проведены эксперименты с покрытиями, нанесенными в течение 15 и 30 мин соответственно. Результаты аналогичны приведенным выше. Как и ожидалось, толщина покрытия линейно возрастает с увеличением времени нанесения, а нанотвердость возрастает нелинейно и выходит на насыщение при толщине покрытия (5–6) мкм.

Обсуждение результатов эксперимента

На рисунках 4 и 7 хорошо видно, что покрытие представляет собой совокупность нанокристаллов, между которыми находится аморфная прослойка. Это приводит к разбросу значений нанотвердости при измерениях в различных точках покрытия.

Структура покрытия Zn–Cu–Al показана на рисунке 8. Микроструктуру однофазных пленок качественно хорошо можно описать с помощью модели, предложенной в работе [10]. Однако эти модели сильно изменяются, если в пленку добавить легирующую примесь. Примеси останавливают рост зерна и стимулируют новое зародышеобразование. Это явление приводит, как правило, к формированию глобулярной структуры (рис. 8). Этот факт описывает модель, которая была развита в работе [11].

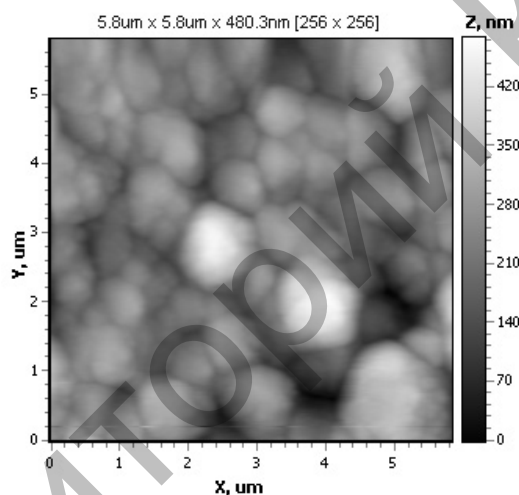


Рисунок 8. Структура покрытия $Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}$, полученная на атомно-силовом микроскопе

Количественный анализ элементного состава покрытий Zn–Cu–Al проводился на электронном микроскопе JEOL JSM-5910. Из энергодисперсионных спектров найдены энергии квантов контрольных линий, полностью совпадающие с табличными и вычисленными по закону Мозли. Путем математической обработки энергодисперсионных спектров по специальной программе PHI-RHO-Z были определены концентрации элементов. Концентрации элементов определены с использованием аналитических сигналов $Al K_{\alpha}$, $Si K_{\alpha}$, $Cr K_{\alpha}$, $Mn K_{\alpha}$, $Fe K_{\alpha}$, $Cu K_{\alpha}$, имеющих максимальные интенсивности. Полученные значения массовых концентраций элементов композиционных покрытий были использованы для расчета их стехиометрии в анализируемом соединении. Значения массовых концентраций G_i , %, элементов взяты из данных эксперимента. Атомные массы элементов M_i известны из периодической системы элементов. Результаты расчета стехиометрии дали следующий результат: $Zn_{0,59}Cu_{0,01}Al_{0,40}$.

Изменение нанотвердости исследованных покрытий от их толщины описывается уравнением

$$\mu = \mu_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{h}\right), \quad (1)$$

где μ — нанотвердость осаждаемого покрытия; μ_0 — «толстого» образца; h — толщина осаждаемого покрытия.

Параметр d связан с поверхностным натяжением σ формулой [12]

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}. \quad (2)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение массивного образца; v — молярный объем; R — газовая постоянная; T — температура.

В координатах $\mu \sim 1/h$ ($1/h$ — обратная толщина осаждаемого покрытия) получается прямая, тангенс угла наклона которой определяет d , и по формуле (2) рассчитывается поверхностное натяжение осаждаемого покрытия (σ). Среднее значение величины поверхностного натяжения оказалось равным: $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}} = 0,351 \text{ Дж/м}^2$.

Поверхностная энергия Гиббса $G = \sigma \cdot S$ (S — площадь поверхности покрытия) в случае идеальных твердых растворов является величиной аддитивной, поэтому должно выполняться соотношение

$$\sigma_{\text{Zn}_{0,59}\text{Cu}_{0,01}\text{Al}_{0,40}} = 0,59\sigma_{\text{Zn}} + 0,01\sigma_{\text{Cu}} + 0,40\sigma_{\text{Al}},$$

Используя данные таблиц из работы [12] для σ_{Zn} , σ_{Cu} и σ_{Al} , получаем, что $\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}} = 0,412 \text{ Дж/м}^2$. Экспериментальное и теоретическое значение для покрытий Zn–Cu–Al оказались близки между собой ($\sigma_{\text{Zn-Cu-Al}} \approx 0,4 \text{ Дж/м}^2$).

Полученный результат позволяет сделать следующий важный вывод: используя свойство аддитивности поверхностного натяжения, можно подбирать компоненты покрытия так, чтобы уменьшать или увеличивать поверхностное натяжение покрытия по сравнению с чистыми металлами.

Хотя способы получения наноструктурных материалов и покрытий довольно разнообразны, но все они основаны на механизме интенсивной диссипации энергии, обобщенной в трех стадиях формирования. На первой стадии идет процесс зародышеобразования, который из-за отсутствия соответствующих термодинамических условий не переходит в массовую кристаллизацию. Вторая стадия представляет собой формирование вокруг нанокристаллических зародышей аморфных кластеров, которые на третьей стадии объединяются в межкристаллитную фазу, с образованием диссипативной структуры. И хотя наличие такого термодинамически метастабильного состояния сильно затрудняет моделирование структурно-фазового состояния конденсатов, однако открываются совершенно новые возможности по получению материалов с уникальными функциональными свойствами.

Согласно классической теории образование зародышей новой фазы в старой метастабильной фазе рассматривается как флуктуационный процесс [13]. При допущении макроскопических свойств для малых агрегатов изменение свободной энергии образования зародышей, состоящих из i молекул, равно

$$\Delta F = (\mu_1 - \mu_2) i + S\sigma,$$

где μ_1 и μ_2 — химические потенциалы старой и новой фазы; S — поверхность зародыша; σ — поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Из условия экстремума $\partial \Delta F / \partial i$ следует

$$\Delta \mu = 2\sigma \vartheta_2 / r_k,$$

где ϑ_2 — объем одного атома фазы 2, а r_k — критический радиус зародыша. В случае кристаллизации переохлажденного расплава $\Delta \mu / r_k$ можно выразить через переохлаждение

$$r_k = 2M\sigma T_0 / \rho q \Delta T.$$

Тогда работа образования зародыша сферической формы также выразится как функция ΔT :

$$W = \Delta F_{kp} = \frac{16\pi}{3} \left(\frac{M}{\rho} \right)^2 \frac{\sigma^3 T_0^2}{q^2 (\Delta T)^2},$$

где M — молекулярный вес; ρ — плотность зародыша; q — теплота плавления; T_0 — равновесная температура двух фаз бесконечно большого радиуса.

Из последнего выражения следует, что работа образования глобулы пропорциональна кубу поверхностного натяжения. Таким образом, поверхностное натяжение играет существенную роль в формировании ионно-плазменных покрытий.

Из приведенных в таблицах 1–3 данных следует, что относительная величина пластической составляющей работы деформации составляет до 60 % от полной работы деформации, а коэффициент текучести материала при индентировании, характеризующий долю перемещения индентора в процессе течения материала под нагрузкой от её пикового значения к установившемуся значению, со-

ставляет около 2 %. Подобное поведение покрытия Zn–Cu–Al похоже на поведение керамических материалов [1]. Однако значение нанотвердости уступает последним.

Заключение

Техника и физика наноиндентирования только начинают входить в практику материаловедения. Однако перспективы использования этого метода ощущаются уже сейчас. Знание физико-механических свойств материалов на наноуровне позволит конструировать функциональные материалы с заданными свойствами. Наноиндентирование, как показано в настоящей работе, может быть использовано для определения важнейшей характеристики покрытий — их поверхностного натяжения.

Список литературы

- 1 Хасанов О.Л., Бикбаева З.Г., Двилис Э.С. и др. Твердость, микротвердость и нанотвердость наноструктурных керамических материалов. — Томск: ТПУ, 2012. — 81 с.
- 2 Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В. и др. Определение комплекса механических свойств материалов в нанобъемах методами наноиндентирования // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2001. — Т. 3, № 2. — С. 122–135.
- 3 Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемах, тонких приповерхностных слоях и пленках // Физика твердого тела. — 2008. — Т. 50, Вып. 12. — С. 2113–2142.
- 4 Головин Ю.И., Дуб С.Н. Исследование нанотвердости керамических материалов // Физика твердого тела. — 2005. — Т. 47, № 6. — С. 961–973.
- 5 Новиков Н.В., Дуб С.Н. Применение метода наноиндентирования для изучения фазовых переходов // Сверхтвердые материалы. — 1996. — № 3. — С. 36–45.
- 6 Гоголинский К.В., Усеинов А.С. Применение нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне // Заводская лаборатория. — 2007. — Т. 73, № 6. — С. 28–39.
- 7 Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res. — 1992. — Vol. 7. — P. 1564–1583.
- 8 Белоус В.А., Павлов В.С. Наноиндентирование поверхностных слоев материалов // Вопросы атомной науки и техники. — 2009. — № 6. — С. 146–148.
- 9 Гученко С.А. Получение, структура и свойства многофазных ионно-плазменных покрытий // Вестн. Караганд. ун-та. Сер. Физика. — 2012. — № 4(68). — С. 12–25.
- 10 Thornton J.A. Structure and topography of sputtering coatings // Ann. Rev. Material Sci. — 1977. — Vol. 7. — P. 239–260.
- 11 Barna P.B., Adamik M. Formation and Characterization of the structure of surface coating // Protective Coatings and Thin Films / Ed. Y.Pfleau, P.B.Barna. — Dordrecht: Kluwer Academic, 1977. — P. 279–297.
- 12 Юров В.М., Лауринас В.Ч., Гученко С.А., Завацкая О.Н. Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов // Успехи современного естествознания. — 2012. — № 7. — С. 88–93.
- 13 Кидяров Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. — Новосибирск: Наука, 1979. — 134 с.

Е.С.Платонова, С.А.Гученко, А.Сыздықов, В.Ч.Лауринас

Көпфазалы жабындылардың наноиндентирленуі

Мақалада Берковичтың алмазды инденторының көмегімен Фар мен Оливердің көпфазалық жабындылардың наноқаттылығын өлшеу әдісі нәтижелерінің қорытындысы келтірілген. Quanta 200–3D электронды және бір бағытқа ионды шоғырлану жүйесінің көмегімен жабындының қалыңдығы өлшенген. Композициялық катодтардың қолданылуымен ионды-плазмалық әдіспен көпфазалы жабындылар жағылған. Катодтың түрлі уақыттарда тозандануы және (55–70)А доғалы ток кезінде жабынды жағылған. Сондай-ақ Беркович инденторының жүктеу диаграммалары құрылған және өтпелі қабаттың қалыңдығы анықталған.

E.S.Platonova, S.A.Guchenko, A.Syzdykov, V.Ch.Laurynas

Nanoindentation multiphase coatings

The paper presents the results of measurements of nanohardness multiphase coatings by Oliver and Pharr with a diamond Berkovich indenter. The coating thickness was measured using an electronic system and a focused ion beam Quanta 200–3D. Multiphase coatings were deposited by ion-plasma method using composite cathodes. Coatings were deposited at a current of (55–70)A and at different times of cathode sputtering. There are graphs loading a Berkovich indenter. Determined by the thickness of the transition layer.

References

- 1 Hasanov O.L., Bikbaeva Z.G., Dvilis E.S. et al. *Hardness, microhardness and nanohardness of nanostructured ceramic materials*, Tomsk: Polytechnic University, 2012, 81 p.
- 2 Golovin Yu.I., Ivolgin V.I., Korenkov V.V. et al. *Condensed Matter and interphase boundaries*, 2001, 3, 2, p. 122–135.
- 3 Golovin Yu.I. *Physics status solidi*, 2008, 50, 12, p. 2113–2142.
- 4 Golovin Yu.I., Dub S.N. *Physics status solidi*, 2005, 47, 6, p. 961–973.
- 5 Novikov N.V., Dub S.N. *Superhard materials*, 1996, 3, p. 36–45.
- 6 Gogolinsky K.V., Useinov A.S. *Factory laboratoriya*, 2007, 73, 6, p. 28–39.
- 7 Oliver W.C., Pharr G.M. *J. Mater. Res.*, 1992, 7, p. 1564–1583.
- 8 Belous V.A., Pavlov V.S. *Questions of Nuclear Science and technique*, 2009, 6, p. 146–148.
- 9 Guchenko S.A. *Bull. of Karaganda Univ., Physics*, 2012, 4(68), p. 12–25.
- 10 Thornton J.A. *Ann. Rev. Material Sci.*, 1977, 7, p. 239–260.
- 11 Barna P.B., Adamik M. *Protective Coatings and Thin Films*, Ed. Y.Pfleau, P.B.Barna, Dordrecht: Kluwer Academic, 1977, p. 279–297.
- 12 Yurov V.M., Laurynas V.Ch., Guchenko S.A., Zavatskaya O.N. *Successes of modern natural science*, 2012, 7, p. 88–93.
- 13 Kidyarov B.I. *Kinetics of the formation of crystals from the liquid phase*, Novosibirsk: Nauka, 1979, 134 p.