

07,13

Физико-механические свойства и микромеханизмы локального деформирования материалов с различной зависимостью твердости от глубины отпечатка

© Ю.И. Головин¹, А.И. Тюрин¹, Э.Г. Асланян², Т.С. Пирожкова¹, В.М. Васюков¹

¹ Научно-исследовательский институт „Нанотехнологии и наноматериалы“ Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина, Тамбов, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений, Менделеево, Россия

E-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступила в Редакцию 13 декабря 2016 г.
В окончательной редакции 20 марта 2017 г.)

Методами микро- и наноиндентирования в широком диапазоне глубин отпечатка h (от десятков нанометров до нескольких десятков микрометров) изучены размерные эффекты в твердости нескольких классов материалов: ионных и ковалентных монокристаллов (сапфира, кремния, фторида лития); металлов (монокристаллического Al, поликристаллических Cu, Ni, Nb); керамик (высокопрочной наноструктурированной TZP-керамики на основе природного минерала диоксида циркония — бадделлита); аморфных материалов (плавленого кварца); полимеров (поликарбоната и политетрафторэтилена). Показано, что некоторые из них демонстрируют сильные размерные эффекты в твердости, другие — слабые, а третьи — вовсе отсутствуют. Проведен термоактивационный анализ и определены активационные и энергетические характеристики процессов локального деформирования под индентором, которые сопоставлены с доминирующими микромеханизмами пластичности исследованных материалов на разных стадиях формирования отпечатка, а также с особенностями размерных эффектов. Выявлены материалы, имеющие низкие значения коэффициента вариации твердости, согласующиеся с требованиями стандартов измерения нанотвердости ISO 14577 и ГОСТ Р 8.748-2011. В установленных диапазонах нагрузок эти материалы являются хорошими кандидатами для использования в качестве эталонов, призванных обеспечивать единство измерений твердости для нано- и микродиапазонов, а также для проведения калибровок и испытаний наноиндентометров.

Экспериментальное исследование размерных эффектов при наноиндентировании выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 15-19-00181). Исследование физико-механических свойств TZP-керамики, а также обоснование методов калибровки и выбора материалов для эталонных образцов выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10405).

DOI: 10.21883/FIT.2017.09.44851.443

1. Введение

Современные нанотехнологии позволяют создавать изделия и отдельные компоненты с микронными, субмикронными и нанометровыми характерными размерами. В частности, получили распространение миниатюрные микро-/наноэлектромеханические системы, сенсоры, актуаторы, многослойные структуры [1–4], тонкие пленки, покрытия [5] и др. При их проектировании, изготовлении и эксплуатации необходимо учитывать, что физико-механические свойства традиционных и, особенно, новых, наноструктурированных материалов в субмикронных и нанообъемах, тонких пленках и приповерхностных слоях могут сильно отличаться от макроскопических свойств, приводимых в инженерных справочниках. Такое различие принято квалифицировать как размерные эффекты (size effects, SE) [1–4].

В качестве характерного размера R^* , определяющего границу перехода между макроскопическими и нано-размерными свойствами, могут выступать как внешние

геометрические размеры образца, радиус контактного пятна при локальном деформировании, так и характерные размеры микроструктуры (размеры фаз, зерен, пор, дислокационных скоплений, двойников, толщина слоев/пленок и др.) [6–20]. С точки зрения чувствительности нано- и микромеханических свойств к величине R^* все материалы можно условно разделить на два класса: имеющие SE [4,6–12,17–19] и не демонстрирующие таковых (по крайней мере, в диапазоне R^* от единиц нанометров до многих десятков микрометров) [4,12,15,16,21,22]. Атомные механизмы столь различного поведения не вполне ясны.

Известно, что материалы, в которых проявляются SE в физико-механических свойствах, деформируются в макрообъемах главным образом посредством зарождения и движения дислокаций, двойников, зернограничного проскальзывания и других многоатомных механизмов [4,6,7,17–19,23–33]. Что касается материалов, имеющих размерно-независимые механические свойства, то в литературе практически не обсуждаются вопросы,

связанные с причинами отсутствия в них SE. Пролить свет на природу размерных зависимостей или их отсутствия в локальных механических свойствах, в частности, при индентировании (indentation size effect, ISE) может проведение их систематических экспериментальных исследований, а также выявление доминирующих атомных механизмов деформации, которая протекает под индентором, внедряющимся на различную глубину и, следовательно, вовлекающим в пластическую деформацию сильно различающиеся объемы материала. В современных наноиндентометрах имеется возможность непрерывно регистрировать силу вдавливания и глубину погружения индентора в материал в диапазоне от долей нанометров до десятков микрометров. Это позволяет осуществлять размерное сканирование свойств материала в процессе одного испытания, при котором происходит изменение пластически деформированного объема более чем на 12 порядков величины!

Однако для подробного анализа закономерностей и природы ISE необходимо сначала получить надежные экспериментальные данные о локальных механических свойствах, номенклатуре и динамике структурных дефектов — потенциальных носителей пластической деформации, которые образуются под индентором, в как можно более широком диапазоне размеров и объема зоны деформирования. Следует отметить, что современные наноиндентометры обладают высокой чувствительностью к индивидуальным характеристикам вершины индентора, параметрам коррекции и настроек инструмента, а также методам обработки „сырых“ (первичных) данных и извлечения из них механических характеристик материала. Это часто приводит к артефактам и рассогласованию результатов, полученных разными авторами. Поэтому предметом особой заботы в работе были тщательные калибровки используемых приборов и накопление большой статистики измерений в одних и тех же условиях (до 300 индивидуальных измерений на одну точку).

Целями настоящей работы было:

– получение систематических, статистически достоверных данных о твердости материалов различных классов, имеющих размерно-зависимые и размерно-независимые свойства в наномасштабе в широком диапазоне силы вдавливания P , перекрывающем пять порядков величины (от $10 \mu\text{N}$ до 1N) и глубины погружения индентора h (от единиц нанометров до десятков микрометров);

– проведение термоактивационного анализа и выявление доминирующих атомных механизмов локального деформирования материала под индентором на разных стадиях его погружения, т.е. при разном характерном размере зоны пластической деформации, за который принималась глубина отпечатка h ;

– установление взаимосвязи между ISE и атомными механизмами локального деформирования ряда репрезентативных представителей материалов различных классов;

– обоснование выбора материалов, которые можно было бы использовать для калибровки наноиндентометров в широком диапазоне твердости и упругости по стандартам ГОСТ Р 8.748-2011 [34] и ISO 14577 [35].

2. Материалы и методы исследований

Для достижения поставленных целей набор материалов для проведения исследований должен перекрывать широкий диапазон упругопластических свойств. Необходимо также, чтобы сами материалы отвечали ряду требований:

1) среди исследуемых должны быть материалы, имеющие как размерно-зависимые, так и размерно-независимые механические свойства в нано- и микро-масштабе;

2) материалы должны обладать высокой степенью однородности (постоянством от точки к точке) локальных механических свойств;

3) иметь различные атомные механизмы локального деформирования;

4) не создавать градиентной структуры вблизи поверхности, в частности, не образовывать приповерхностных упрочненных или разупрочненных слоев;

5) давать возможность подготовить неупрочненную поверхность со среднеквадратической шероховатостью не более нескольких нанометров;

6) иметь стабильные приповерхностные свойства на больших промежутках времени (не деградировать, не окисляться, иметь низкое газопоглощение и т.п.).

С учетом этих требований и имеющихся литературных данных о механических свойствах был проведен предварительный отбор материалов различных классов для проведения тестовых испытаний. Для исследования были выбраны репрезентативные представители материалов различных классов: мягкие металлы (монокристаллический Al, поликристаллические Cu, Nb, Ni), жесткие ионные и ковалентные монокристаллы (сапфир, кремний, фторид лития), полимеры (поликарбонат и политетрафторэтилен), наноструктурированная TZP-керамика с размером зерен $\sim 130 \text{nm}$ на основе бадделита — природного диоксида циркония — и аморфный материал (плавленый кварц). В совокупности эти материалы охватывают широкий диапазон упругих и прочностных свойств: около трех порядков по твердости индентирования H_{IT} и более двух порядков по модулю Юнга E . На рис. 1 их свойства представлены в обычно используемых для таких случаев координатах $E/H_{IT}^{0.5}$ (характеризует жесткость материала) — H_{IT} . Этого диапазона достаточно для проведения калибровки наноиндентометров в интервале P от нескольких десятков микроньютонов до 1N и h от $\sim 10 \text{nm}$ до десятков микрометров, что полностью соответствует выполнению требований стандартов [34,35] для нано- и микродиапазонов.

Измерение твердости на микро- и наноуровне проводилось на нанотрибоиндентометре (TriboIndenter TI-950)

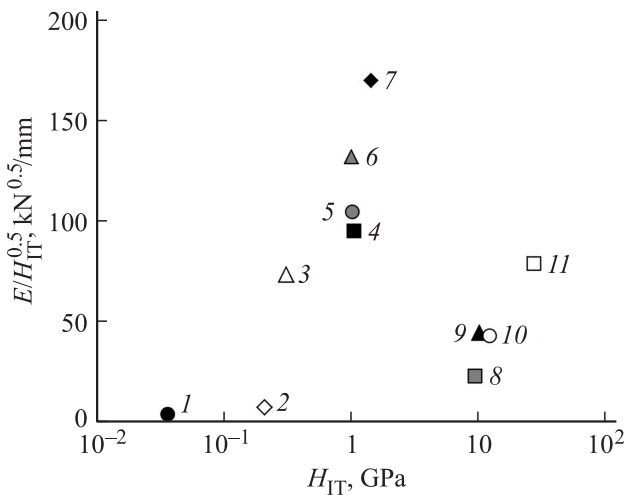


Рис. 1. Механические свойства исследованных материалов. 1 — политетрафторэтилен, 2 — поликарбонат, 3 — Al, 4 — LiF, 5 — Nb, 6 — Cu, 7 — Ni, 8 — плавленный кварц, 9 — Si, 10 — TZP-керамика, 11 — сапфир.

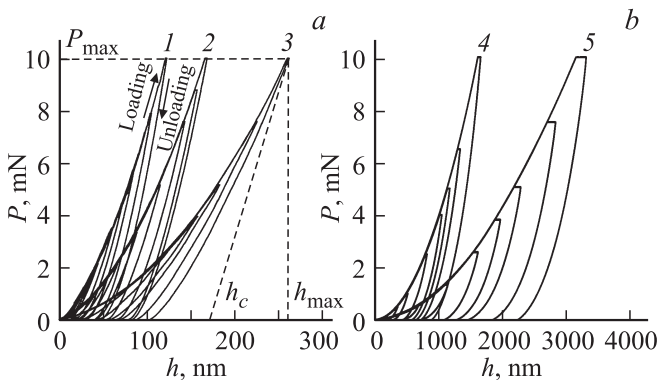


Рис. 2. Типичные $P-h$ -диаграммы нагружения-разгрузки при нарастающей максимальной силе вдавливания P_{max} для ряда исследованных материалов. *a* — сапфир (1), TZP-керамика (2), плавленный кварц (3); *b* — поликарбонат (4), политетрафторэтилен (5).

фирмы Hysitron (USA) в диапазоне нормальной силы от $10\mu\text{N}$ до 1N , прикладываемой к индентору. Для испытаний в микро- и макрошкале использовались твердомеры G200 фирмы MTS (USA), Duramin A300 фирмы Struers (Denmark) и TNi-micro (собственной разработки). Значения E , $H_T = P_{max}/A_p(h_c)$ и твердости по Мартенсу — $HM = P_{max}/A_s(h_{max})$ — определялись по методикам Оливера-Фарра [15,16,34,35] и Мартенса [35] из характерных $P-h$ -диаграмм (рис. 2) в соответствии со стандартами [34,35]. Здесь P_{max} — максимальная нагрузка, приложенная к индентору; $A_p(h_c)$ — площадь проекции отпечатка на поверхность образца, определяемая по $P-h$ -диаграмме в зависимости от глубины пластического отпечатка h_c ; $A_s(h_{max})$ — площадь поверхности внедряющегося индентора на расстоянии h_{max} от его вершины; h_{max} — максимальная глубина отпечатка.

3. Результаты и их обсуждение

Зависимости H_T и HM от h_c и h_{max} для исследованных материалов приведены на рис. 3 и 4. Каждая точка на кривых была получена усреднением результатов от 100 до 300 индивидуальных измерений, проведенных в одинаковых условиях на независимых отпечатках на одном образце.

Для исключения ошибок в измерении E и H в наномасштабе на каждом приборе предварительно проводилась серия калибровочных экспериментов на одном и том же образце плавленного кварца. Этот материал традиционно используется для калибровки наноиндентометров, поскольку достоверно известно, что у него отсутствуют размерные эффекты в H_T и E при тестировании, по крайней мере в диапазоне h от единиц до тысяч нанометров (при условии отсутствия трещин вблизи отпечатка). Из результатов, приведенных на рис. 3, *a*, следует, что применяемые в работе методы обработки первичных данных и настройки инструментов обеспечивают неизменность измеряемых величин H_T и E для плавленного кварца: $H_T = 9.2 \pm 0.1 \text{ GPa}$, $E = 69.6 \pm 0.9 \text{ GPa}$ при изменении h_c от 20 до 170 nm. По абсолютной величине эти значения совпадают с литературными данными, что дает основание полагать корректными последующие

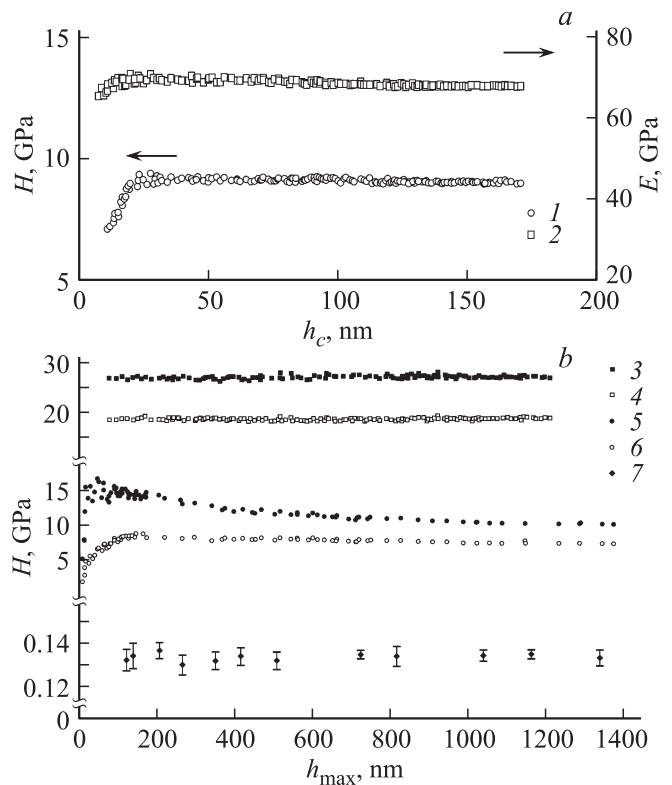


Рис. 3. Зависимости $E = f(h_c)$, $H_T = f(h_c)$, $H_T = f(h_{max})$ и $HM = f(h_{max})$ для ряда исследованных материалов. *a* — H_T (1) и E (2) для плавленного кварца; *b* — H_T (3) и HM (4) для саффира, H_T (5) и HM (6) для TZP-керамики, HM для поликарбоната (7).

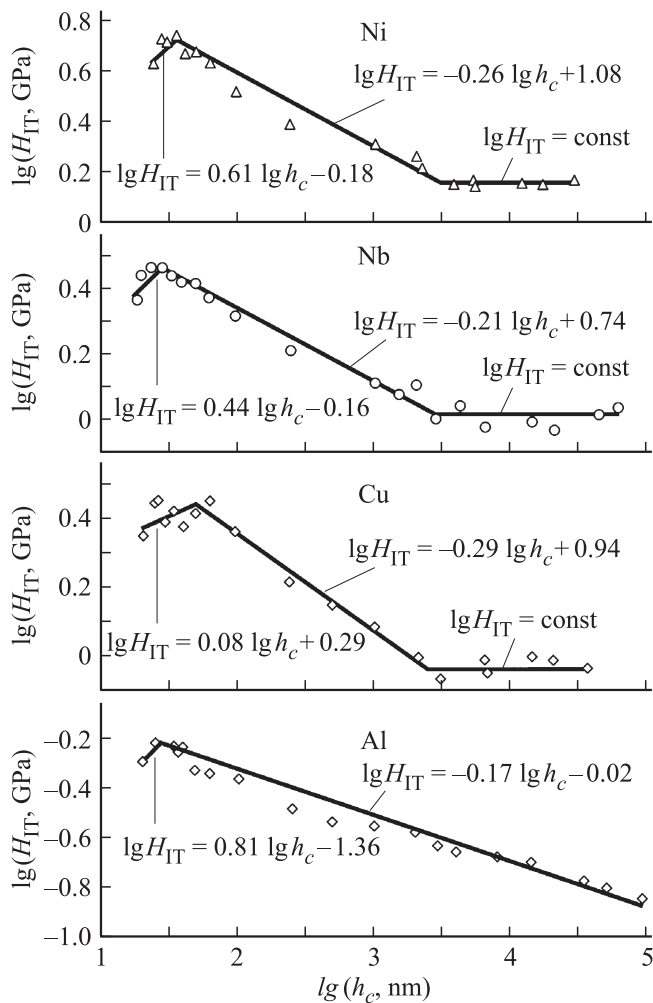


Рис. 4. Зависимости твердости индентирования H_{IT} исследованных материалов с наиболее ярко выраженным ISE от глубины пластического отпечатка h_c .

определения твердости и модуля Юнга и в других материалах при $h > 20$ nm.

Анализ зависимостей твердости от глубины отпечатка для других исследованных материалов (рис. 3, b и 4) показывает, что твердость поликарбоната и сапфира, как и плавленого кварца, не зависит от P и h , оставаясь практически постоянной в диапазоне глубин отпечатка от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. Заметим, что помимо всего прочего (см. далее) эти результаты также свидетельствуют о корректности применяемых методик. Другая группа материалов (TZP-керамика, Si, LiF, политетрафторэтилен и др.) демонстрирует слабую размерную зависимость твердости, проявляющуюся в уменьшении ее величины с ростом глубины отпечатка в диапазоне от 100 nm до нескольких десятков микрометров, а также еще большее уменьшение твердости с уменьшением нагрузки и глубины отпечатка в область $h < 100$ nm.

Наиболее ярко ISE проявляется в исследованных металлах (Al, Cu, Nb, Ni), у которых на зависимостях

$\lg H_{IT}(\lg h_c)$ можно выделить несколько прямолинейных участков, имеющих различные коэффициенты наклона n (рис. 4). Так, например, для Cu, Nb и Ni ISE проявляется вплоть до глубины в несколько микрометров, вслед за которой начинается область с $H = \text{const}$. Для Al участок с $n = 0.17$ простирается по h_c более чем на три порядка величины (от 30 nm и по меньшей мере до 90 μm), и даже при такой глубине еще не достигается состояние с $H_{IT} = \text{const}$.

Отсутствие на зависимостях $H_{IT} = f(h_c)$ для ряда исследованных материалов (плавленый кварц, поликарбонат и сапфир) характерных наклонов и перегибов, выявленных для Al, Cu, Nb и Ni (рис. 4), означает по меньшей мере следующее: а) отсутствие градиента свойств в приповерхностном слое, б) неизменность действующего механизма деформации и независимость его от размеров пластически деформированной зоны.

Обычно полагают, что в области R^* от 100 nm до 10 μm определяющий вклад в возможные SE в макрообразцах могут вносить характерные размеры внутренней структуры (средний размер зерен в поликристаллах, ячеек в дислокационной структуре, толщина пленки или период сверхрешетки мультислойного покрытия и др.) [2,4,11,12,36–38].

Однако при локальном деформировании роль масштабирующего фактора могут играть и другие параметры (угол при вершине индентора, радиус закругления в его кончике, размер контактного пятна, параметры шероховатости поверхности, радиус свободной поверхности образца в нитевидных кристаллах и др.). Обобщая, можно отметить, что SE в этих условиях могут возникать тогда, когда геометрические размеры локально деформированной области или расстояния до свободных или внутренних границ становятся сопоставимыми с корреляционным радиусом некоего атомарного процесса, реализующего пластическое течение. В качестве такого радиуса могут выступать размеры носителя деформации, длина его свободного пробега, радиус его взаимодействия с другими несовершенствами структуры и др. Традиционные теории пластичности не содержат масштабной шкалы и соответственно не могут объяснить происхождение ISE в условиях локальной деформации.

Для описания экспериментально наблюдаемых ISE обычно используют эмпирическое соотношение типа Холла–Петча: $H = H_m + ah^{-m}$ (здесь H_m — макроскопическое значение твердости при $h \geq 1$ mm, a — коэффициент пропорциональности, $m = 0.5$). Его выполнимость при индентировании наблюдалась в ряде работ [39,40], но показатель степени m при h редко бывает в точности равен 0.5 даже на небольших интервалах h , что хорошо видно, например, из наших результатов на рис. 4.

Наиболее популярным способом интерпретации природы ISE в монокристаллах является привлечение концепции геометрически необходимых дислокаций [6,36,41]. С уменьшением h их плотность ρ растет как h^{-1} , что вызывает локальное упрочнение материала под индентором. Однако при $h < 50$ –100 nm

расчетная величина ρ , следующая из этой модели, становится нереалистично большой ($> 10^{16} \text{ м}^{-2}$). Авторы работ [6,7,42–44] объясняют возникновение ISE в микрообласти уменьшением размера зоны деформирования до некоторого характерного размера микроструктуры. В общем случае возможны и другие причины возникновения ISE в твердости. Так, например, одновременное действие нескольких более сложных механизмов локального деформирования (диффузионно-дислокационных, дислокационно-дислокационных, проскальзывания и поворота зерен и др. [37,45]) или смена доминирующих механизмов (например, недислокационных на дислокационные) [38,46–52], действующих на разных этапах формирования отпечатка, могут приводить к немонотонному изменению величины твердости с ростом глубины отпечатка и определять ISE.

Однако при этом практически не рассматриваются и не обсуждаются причины некоторых особенностей и различий в зависимости твердости от глубины отпечатка при индентировании материалов различных классов. Так, например, часто наблюдается отклонение величины наклона в зависимостях $\lg H_{IT} = f(\lg h_c)$ от $m = 0.5$ в соотношении Холла–Петча; падение H_{IT} с уменьшением h_c в области $\lesssim 50 \text{ nm}$ для ряда ГЦК-металлов (рис. 4); полное отсутствие ISE при индентировании плавленого кварца и других аморфных материалов или очень маленькое значение m ($\ll 0.5$). Следовательно, для объяснения такого поведения твердости необходимо рассмотреть и другие возможные механизмы локального деформирования материала под индентором, особенно при $h_c \ll 100 \text{ nm}$.

Некоторый свет на причины наличия или отсутствия ISE могут пролить термоактивационный анализ, определение энергетических параметров процесса локального деформирования и выявление номенклатуры структурных дефектов, обуславливающих процесс формирования отпечатка. По меньшей мере они позволяют исключить из рассмотрения некоторые механизмы, не удовлетворяющие очевидным энергетическим и кинетическим соотношениям. Наиболее информативной при этом является величина γ в выражении

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp[-(U_a - \gamma\sigma)/kT], \quad (1)$$

следующем из известной формулы Журкова [53,54].

В (1) $\dot{\epsilon} = (dh/dt)h$ — мгновенное значение скорости относительной деформации, σ — мгновенное значение среднего контактного давления под индентором, U_a — энергия активации, k — постоянная Больцмана, T — температура. Первоначально под γ подразумевалась величина, численно равная произведению объема, „близкого к атомарному“, на безразмерный коэффициент локального перенапряжения межатомной связи, в частности, в полимерной цепи [53–55]. Однако величине γ , особенно там, где процессы деформирования могут быть коллективными (дислокационная пластичность, полиморфные превращения и т.д.), можно при-

дать и другой смысл. Так, например, при дислокационной пластичности в кристаллических твердых телах величину γ можно рассматривать как произведение атомного размера a (или модуля вектора Бюргерса b) на активационную площадь S_a , которая „заметается“ дислокационным сегментом в одном элементарном акте пластической деформации. В этом случае величина γ отражает способность структуры реагировать на единичную термическую флуктуацию самоорганизующимся коллективным процессом, охватывающим некоторое количество атомов $N_a \sim \gamma/a^3$. Такое значение величине γ , входящей в уравнение Журкова, придавалось в ряде более поздних работ, развивающих кинетическую концепцию прочности и пластичности при одноосном нагружении (см., например, [56–60]) и при индентировании [61–64].

В настоящей работе величина γ , обусловленная механизмами пластической деформации и динамикой основных ее носителей при наноиндентировании, определялась с помощью соотношения [47,51,52]

$$\gamma = \sqrt{3} \frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \sigma} kT. \quad (2)$$

Некоторые погрешности определения γ таким упрощенным способом не имеют принципиального значения для целей нашего рассмотрения, поскольку носители и механизмы пластической деформации различной природы характеризуются разницей в значении γ на порядки величин.

Другой полезной характеристикой для определения природы деформации может служить величина удельной энергии образования пластического отпечатка W , которая находилась из соотношения

$$W = U/N, \quad (3)$$

где $U = \int Pdn$ — энергия, рассеиваемая в материале при формировании отпечатка [2,34,35,65–67], определяемая как площадь, ограниченная кривыми нагружения–разгрузки P – h -диаграмм, $N = V/V_i$ — количество атомов (или ионов) материала, вытесненных из отпечатка, $V = \int_0^{h_c} Sdh$ — объем отпечатка, $S = \frac{\sqrt{3}}{4} d^2$ — текущее значение площади проекции отпечатка на поверхности образца, d — сторона отпечатка, V_i — объем, приходящийся на один атом (или ион) исследуемого материала.

Анализ зависимостей $\gamma = f(h_{\max})$ и $W = f(h_{\max})$, приведенных на рис. 5 и 6, показывает, что в исследованном диапазоне глубин (от 20 nm до нескольких десятков микрон) значения величин γ для плавленого кварца, поликарбоната, монокристаллического кремния и политетрафторэтилена сначала растут до некоторого критического значения глубины отпечатка h_{cr} , а затем остаются практически постоянными (например, для плавленого кварца $h_{cr} \approx 100 \text{ nm}$, для поликарбоната $h_{cr} \approx 200 \text{ nm}$). Для сапфира, TZP-керамики, LiF и Al значения γ растут во всем исследованном диапазоне h .

Величина W для всех исследованных материалов сначала растет до некоторого значения h_w , принимая при этом максимальные значения, а затем начинает уменьшаться с ростом h и выходит на постоянный уровень. При этом для плавленого кварца, поликарбоната и политетрафторэтилена достижение значений h_{cr} , отмечаемое как выход на насыщение величины γ , соответствует и выходу на постоянные значения величины W (рис. 5 и 6).

Сопоставляя полученные значения γ с величиной b^3 , а W — с энергией активации зарождения и перемещения различных структурных дефектов (точечные дефекты, краудины и малоатомные кластеры, дислокации и др.), можно идентифицировать механизмы

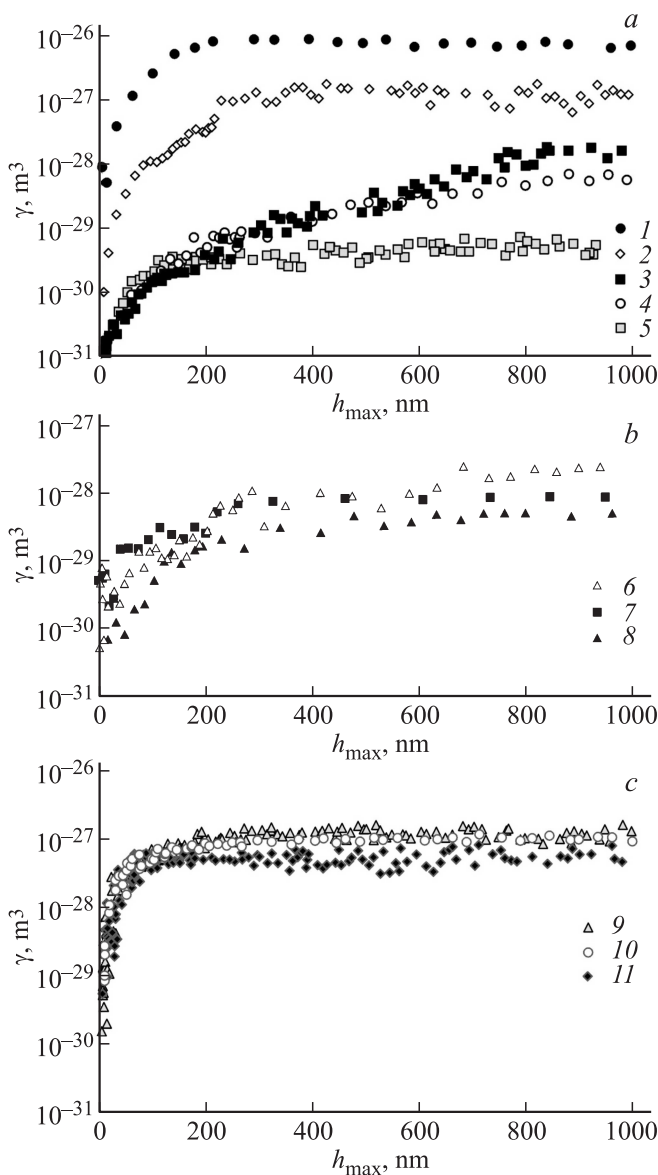


Рис. 5. Зависимость величины активационного объема γ от максимальной глубины отпечатка h_{max} . *a* — политетрафторэтилен (1), поликарбонат (2), сапфир (3), TZP-керамика (4), плавленый кварц (5); *b* — Al (6), LiF (7), Si (8); *c* — Cu (9), Nb (10), Ni (11).

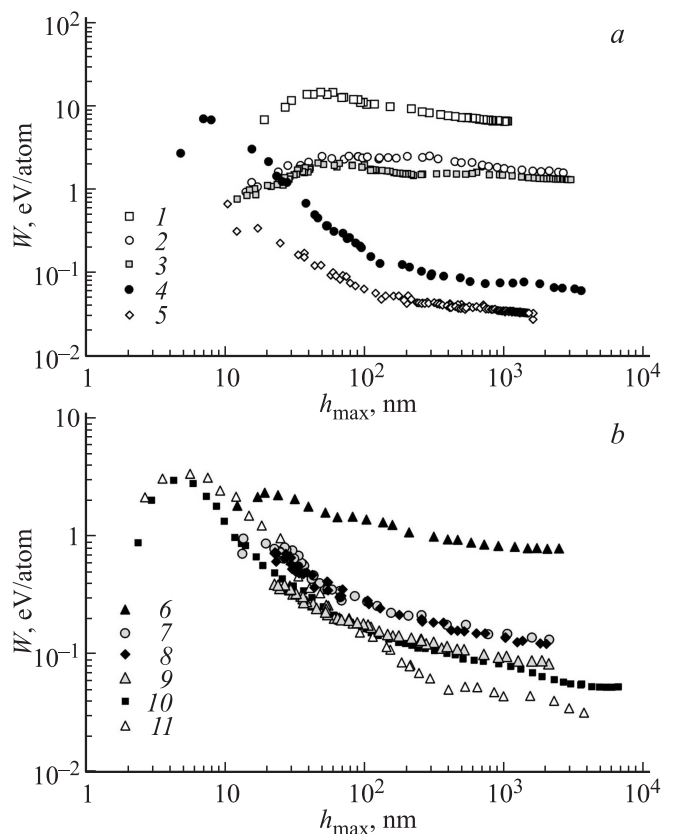


Рис. 6. Зависимость удельной энергии W , рассеиваемой при формировании отпечатка, от максимальной глубины отпечатка h_{max} . *a* — сапфир (1), TZP-керамика (2), плавленый кварц (3), политетрафторэтилен (4), поликарбонат (5); *b* — Si (6), Nb (7), Ni (8), Cu (9), LiF (10), Al (11).

пластической деформации на разных стадиях формирования отпечатка или, как минимум, отсеять те, которые не согласуются с найденными значениями γ и W по порядкам величин. Набор некоторых возможных механизмов пластической деформации в зависимости от величины b^3 [38,47,59,68–71] схематически представлен на рис. 7.

Значения величин γ и W , полученные для исследованных материалов в интервале h_{max} от нескольких десятков нанометров до единиц микрометров (рис. 5 и 6), составляют от 10^{-31} до $2 \cdot 10^{-27} \text{ m}^3$ и от 0.025 до 10 eV/atom соответственно (в зависимости от типа исследуемого материала и глубины отпечатка). Значение величины γ может варьироваться в зависимости от лимитирующего процесса пластической деформации от $\sim b^3$ для решеточной диффузии [47,59,68–71] (рис. 7) до $\sim (10^2 - 10^4)b^3$ для дислокационных механизмов, например, в ГЦК-металлах [38,47,68] (рис. 5, *c* и 7). Для энергии активации процессов пластической деформации значения порядка сотых-десятых долей eV характерны для дислокационных механизмов, а в интервале 1–10 eV сопоставимы с энергией образования точечных дефектов в решетке. Так, например, в работах [70,71] показано,

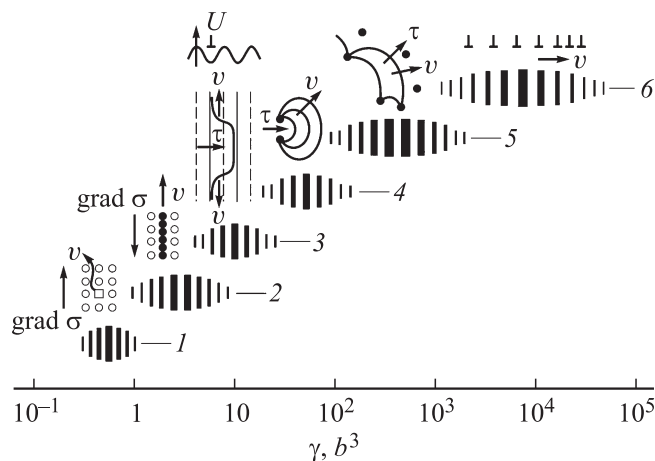


Рис. 7. Схема взаимосвязи наиболее эффективных механизмов пластической деформации с величиной активационного объема γ (b — вектор Бюргерса, τ и σ — приложенные напряжения, v — скорость носителя деформации). 1 — ползучесть Кобла (образование и движение неравновесных точечных дефектов), 2 — образование и движение краудионов (по Инденбому–Орлову), 3 — образование и расширение кинков в рельефе Пайерлса, 4 — срабатывание источников дислокаций (по Франку–Риду), 5 — преодоление дислокациями сетки локальных стопоров (по Гилману), 6 — коллективные процессы в дислокационных ансамблях (полосы скольжения, двойники).

что энергия образования кислородной вакансии для Al_2O_3 составляет 10.28 eV, а для вакансии алюминия — 15.49 eV [71].

Низкие значения γ , составляющие $\sim b^3$ (для кристаллических материалов) и порядка нескольких атомарных объемов (для аморфных и полимерных материалов), и высокие значения W (от нескольких десятых долей до единиц eV/atom), полученные на начальных стадиях формирования отпечатка, характерны для моно- и/или малоатомных механизмов локального деформирования [24,25,47,50–52,59,68,70,71]. Учитывая, что исследованная керамика является наноструктурированной (с размером зерен около 100 nm), можно предположить, что ее деформирование может происходить за счет моно- или малоатомных микромеханизмов массопереноса или фазовых переходов метастабильной тетрагональной фазы в стабильную моноклинную. Для плавленого кварца, имеющего аморфную структуру, и сапфира, имеющего кристаллическую структуру, найденные значения величин γ и W практически совпадают с данными, полученными для энергии образования точечных структурных дефектов [70,71], что дает основание предполагать определяющую роль моно- или малоатомных механизмов деформации.

Выход на насыщение величин γ и W при глубоких отпечатках выше некоторого критического значения, характерного для каждого исследованного материала (рис. 4 и 5), может означать начало установившегося доминирующего процесса пластической деформации

материала под индентором. На этом участке высокие значения величин γ и низкие для W , полученные для ряда исследованных материалов (LiF, Al, поликарбонат и политетрафторэтилен), свидетельствуют в пользу многоатомных микромеханизмов пластичности. И для LiF, и для Al они согласуются со значениями, характерными для дислокационного течения.

На особенности деформирования, наличие ISE и механизмы пластичности под индентором могут влиять не только энергетические, но и чисто геометрические и структурные факторы. Так, например, в кристаллических материалах до тех пор, пока глубина погружения и соответственно характерный размер локально нагруженной области не превышают критического радиуса дислокационной петли, дислокации не могут зарождаться гомогенно [4]. Вероятность гетерогенного зарождения дислокаций в объемах $\lesssim 10^3 b^3$ тоже очень мала. В ряде других материалов, например в аморфных, дислокации вообще теряют смысл, так как изначально в них нет кристаллической упорядоченности, которую они могут нарушать.

Для учета возможного влияния местных неоднородностей на величину твердости исследуемого материала были проведены эксперименты в различных точках поверхности исследуемого образца, а также на различных образцах, подготовленных из одного и того же материала. В качестве меры оценки локальной неоднородности свойств материала использовался коэффициент вариации, который определялся как $V_H = S_H/\bar{H}$. Здесь S_H — стандартное отклонение измерений твердости, проведенных по стандартам [34,35], \bar{H} — среднее значение твердости. Из данных для V_H , полученных для ряда исследованных материалов при фиксированных значениях P_{max} и h_{max} (рис. 8), следует, что величина V_H сильно зависит от типа материала и величины нагрузки, прикладываемой к индентору. При этом увеличение P_{max} в диапазоне от 10 μ N до 1 N, как правило, приводит к уменьшению величины V_H .

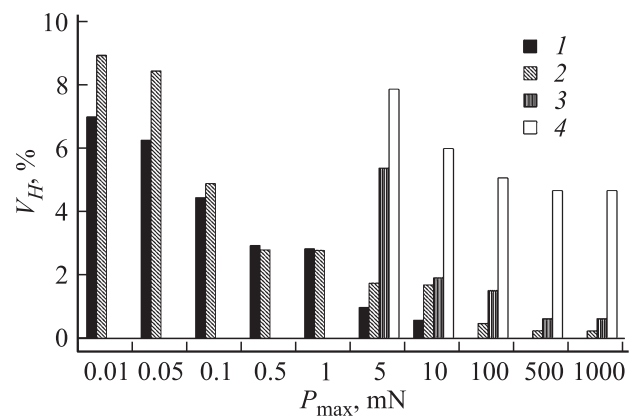


Рис. 8. Зависимость коэффициента вариации V_H твердости по Мартенсу от максимальной нагрузки, приложенной к индентору P_{max} . 1 — поликарбонат, 2 — плавленый кварц, 3 — сапфир, 4 — TZP-керамика.

Так, например, для плавленого кварца и поликарбоната при P_{\max} в интервале от 10 до $50 \mu\text{N}$ коэффициент вариации превышает 8%, в интервале от 100 до $500 \mu\text{N}$ он меньше 5%, в интервале от $500 \mu\text{N}$ до 1 mN — меньше 3%, а в интервале от 5 mN до 1 N — меньше 2%.

Для TZP-керамики V_H при $P_{\max} = 5 \text{ mN}$ превышает 8%, с ростом нагрузки V_H уменьшается и при $P_{\max} = 1 \text{ N}$ составляет 5%. Для сапфира при $P_{\max} = 5 \text{ mN}$ коэффициент вариации более 5%, а при $P_{\max} \geq 10 \text{ mN}$ он падает до значений $\leq 2\%$.

Таким образом, плавленый кварц и поликарбонат наряду с постоянным значением твердости имеют коэффициент вариации менее 5% в диапазоне нагрузок от $100 \mu\text{N}$ до 1 N, а сапфир — при $P_{\max} \geq 10 \text{ mN}$. Такие значения полностью соответствуют требованиям стандартов ГОСТ и ISO [34,35], и поэтому эти материалы (в установленных диапазонах нагрузок) являются хорошими кандидатами для использования в качестве мер твердости и эталонов, предназначенных для обеспечения единства измерений в нано- и микродиапазонах глубины отпечатка, а также для проведения калибровок и испытаний наноиндентометров.

4. Заключение

В широком диапазоне глубин отпечатка (от 20 nm до десятков микрометров) в работе выявлены зависимости твердости ряда репрезентативных представителей материалов различных классов: ионных и ковалентных монокристаллов (сапфира, кремния, фторида лития); металлов (монокристаллического Al, поликристаллических Cu, Ni, Nb); керамик (высокопрочной наноструктурированной TZP-керамики на основе природного минерала диоксида циркония — бадделеита); аморфных материалов (плавленого кварца); полимеров (поликарбоната и политетрафторэтилена).

Погружение индентора от момента касания поверхности и до образования отпечатка размером до нескольких микрометров в мягких металлах происходит в несколько стадий. Низкие значения γ и высокие значения W в области малых глубин отпечатка $h < h_{\text{cr}}$ свидетельствуют в пользу того, что дислокационные механизмы не могут играть доминирующей роли в пластическом течении исследуемых материалов на начальной стадии локального деформирования острым индентором. Более вероятными представляются недислокационные механизмы деформации, в частности реализуемые путем образования и перемещения неравновесных точечных дефектов и их небольших скоплений — краудионов. При этом твердость ряда исследованных материалов сначала нарастает с увеличением глубины отпечатка, а затем падает, поскольку включаются более эффективные механизмы пластической деформации, а именно дислокационного течения. По мере увеличения размеров отпечатка исследуемые материалы демонстрируют два типа поведения и могут быть разделены на два класса: материалы,

не имеющие ISE (плавленый кварц, поликарбонат, сапфир и политетрафторэтилен), и материалы, в которых твердость начинает падать с ростом h (TZP-керамика, LiF, Al, Cu, Nb, Ni и др.). Уменьшение твердости с ростом размера отпечатка в материалах второй группы сопровождается ростом значений γ и уменьшением W , значения которых дают основание полагать, что роль многоатомных (например, дислокационных) механизмов пластичности нарастает, а недислокационных падает при увеличении размеров области локальной деформации.

Отсутствие ISE в ряде исследованных материалов или участки с постоянными значениями твердости для материалов, имеющих ISE (в области больших размеров отпечатка), характеризуются постоянными значениями величин γ и W , что свидетельствует о неизменном доминирующем механизме пластической деформации. Такое поведение характерно, например, для плавленого кварца и поликарбоната.

Низкие значения коэффициента вариации твердости ($V_H < 5\%$ при $P_{\max} \geq 100 \mu\text{N}$ для плавленого кварца и при $P_{\max} \geq 10 \text{ mN}$ для сапфира) полностью соответствуют требованиям стандартов ГОСТ и ISO [34,35] и поэтому данные материалы (в установленных диапазонах нагрузок) являются хорошими кандидатами для использования в качестве мер и эталонов твердости для обеспечения единства измерений механических свойств твердых тел в нано- и микродиапазонах глубины отпечатка, а также для проведения калибровки, юстировки и настройки наноиндентометров.

Список литературы

- [1] Springer handbook of nanotechnology / Ed. B. Bhushan. Springer-Verlag, Berlin (2010). 1968 p.
- [2] Ю.И. Головин. Основы нанотехнологий. Машиностроение, М. (2012). 656 с.
- [3] A.C. Fischer-Cripps. Nanoindentation. Springer, N.Y. (2011). 279 p.
- [4] Ю.И. Головин. Наноиндентирование и его возможности. Машиностроение, М. (2009). 312 с.
- [5] А.С. Граценко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Письма в ЖТФ **40**, 24, 53 (2014).
- [6] W.D. Nix, H. Gao. J. Mech. Phys. Solids **46**, 411 (1998).
- [7] L.A. Berla, S.W. Lee, Yi. Cui, W.D. Nix. J. Power Sources **273**, 41 (2015).
- [8] X. Qiao, L. Han, W. Zhang, J. Gu. Mater. Characterization **110**, 86 (2015).
- [9] T. Csanádi, S. Grasso, A. Kovalčíková, J. Dusza, M. Reece. J. Eur. Ceram. Soc. **36**, 239 (2016).
- [10] D. Wu, J.S.C. Jang, T.G. Nieh. Intermetallics **68**, 118 (2016).
- [11] Ю.И. Головин. ФТТ **50**, 2113 (2008).
- [12] Ю.И. Головин, В.М. Васюков, В.В. Коренков, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Поляков. ЖТФ **81**, 5, 55 (2011).
- [13] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, А.И. Тюрин, С.В. Потапов, В.З. Бенгус, Е.Д. Табачникова. Кристаллография **50**, 326 (2005).

- [14] М.Ш. Акчурун, Р.В. Гайнутдинов, Е.А. Гарибин, Ю.И. Головин, А.А. Демиденко, К.В. Дукельский, С.В. Кузнецов, И.А. Миронов, В.В. Осико, А.Н. Смирнов, Н.Ю. Табачкова, А.И. Тюрин, П.П. Федоров, В.В. Шиндяпин. Перспективные материалы **5**, 5 (2010).
- [15] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **7**, 1564 (1992).
- [16] W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004).
- [17] D.M. Dimiduk, M.D. Uchic, T.A. Parthasarathy. *Acta Mater.* **53**, 4065 (2005).
- [18] J. Biener, A.M. Hodge, J.R. Hayes, C.A. Volkert, L.A. Zepeda-Ruiz, A.I.V. Hamza, F.F. Abraham. *Nanoletters* **6**, 2379 (2006).
- [19] F. Xu, Y.H. Ding, X.H. Deng, P. Zhang, Z.L. Long. *Physica B* **450**, 84 (2014).
- [20] D. Maharaj, B. Bhushan. *Mater. Sci. Eng. R* **95**, 1 (2015).
- [21] K. Herrmann, N.M. Jennett, S. Kuypers, I. McEntegart, C. Ingelbrecht, U. Hangen, T. Chudoba, F. Pohlenz, F. Menelaoa. *Z. Metallk.* **94**, 802 (2003).
- [22] Hardness testing: principles and applications / Ed. K. Herrmann. ASM International, Materials Park, Ohio (2011). 258 p.
- [23] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников. *ЖТФ* **75**, 4, 91 (2005).
- [24] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, V.Ya. Farber. *Phil. Mag. A* **82**, 1857 (2002).
- [25] Yu.I. Golovin, A.I. Tyurin, V.Ya. Farber. *J. Mater. Sci.* **37**, 895 (2002).
- [26] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, А.И. Тюрин, В.А. Хоник. *ФТТ* **45**, 1209 (2003).
- [27] Ю.И. Головин, А.А. Шибков, Ю.С. Боярская, М.С. Кац, А.И. Тюрин. *ФТТ* **30**, 3491 (1988).
- [28] С.Д. Викторов, Ю.И. Головин, А.Н. Кочанов, А.И. Тюрин, А.В. Шуклинов, И.А. Шуварин, Т.С. Пирожкова. *Физ.-техн. пробл. разработки полезных ископаемых* **50**, 46 (2014).
- [29] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Д.В. Лопатин, А.А. Баскаков, Я.Е. Евгеньев. *ФТТ* **40**, 2065 (1998).
- [30] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. *ФТТ* **43**, 827 (2001).
- [31] Ю.А. Осипьян, Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов, Р.К. Николаев, И.А. Пушкин, С.З. Шмурак. *ФТТ* **43**, 1333 (2001).
- [32] Yu. Golovin, R. Morgunov, A. Baskakov. *Mol. Phys.* **100**, 1291 (2002).
- [33] Ю.И. Головин, Р.Б. Моргунов. *Письма в ЖЭТФ* **61**, 583 (1995).
- [34] ГОСТ Р 8.748-2011. *Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний. Стандартиформ*, М. (2013). 24 с.
- [35] ISO 14577-1 to 3 (2002), ISO 14577-4 (2007): *Metallic materials — instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Parts 1–4*.
- [36] X. Feng, Y. Hyang, K. Hwang. In: *Micro- and nano mechanical testing of materials and devices* / Eds F. Yang, J.C.M. Li. Springer, N.Y. (2008). P. 49.
- [37] Ю.Р. Колобов. *Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов*. Наука, Новосибирск (1998). 184 с.
- [38] Р.А. Андриевский, А.М. Глезер. *УФН* **179**, 337 (2009).
- [39] Y.Y. Lim, M.M. Chaudhri. *Phil. Mag. A* **82**, 2071 (2002).
- [40] I. Manika, J. Maniks. *Acta Mater.* **54**, 2049 (2006).
- [41] S. Qu, Y. Huang, W.D. Nix, H. Jiang, F. Zhang, K.C. Hwang. *J. Mater. Res.* **19**, 3423 (2004).
- [42] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427 (2006).
- [43] T.P. Remington, C.J. Ruestes, E.M. Bringa, V.A. Remington, C.H. Lu, B. Kad, M.A. Meyers. *Acta Mater.* **78**, 378 (2014).
- [44] C.J. Ruestes, A. Stukowski, Y. Tang, D.R. Tramontina, P. Erhart, V.A. Remington, H.M. Urbassek, M.A. Meyers, E.M. Bringa. *Mater. Sci. Eng. A* **613**, 390 (2014).
- [45] A.E. Romanov, A.L. Kolesnikova, I.A. Ovid'ko, E.C. Aifantis. *Mater. Sci. Eng. A* **503**, 62 (2009).
- [46] В.Л. Инденбом. *Письма в ЖЭТФ* **12**, 526 (1970).
- [47] I.C. Choi, Y.J. Kim, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon, J.I. Jang. *Scripta Mater.* **75**, 102 (2014).
- [48] Ю.И. Головин, С.Н. Дуб, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *ФТТ* **47**, 961 (2005).
- [49] Ю.И. Головин, В.И. Иволгин, В.В. Коренков, А.И. Тюрин. *Письма в ЖТФ* **23**, 15 (1997).
- [50] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Изв. РАН. Сер. физ.* **59**, 49 (1995).
- [51] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *ФТТ* **38**, 1812 (1996).
- [52] Ю.И. Головин, А.И. Тюрин. *Кристаллография* **40**, 884 (1995).
- [53] С.Н. Журков, Б.Н. Нарзуллаев. *ЖТФ* **23**, 1677 (1953).
- [54] S.N. Zhurkov. *International J. Fracture Mech.* **1**, 311 (1965).
- [55] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. *Кинетическая природа прочности твердых тел*. Физматлит, М. (1974). 560 с.
- [56] В.Л. Инденбом, А.Н. Орлов. В кн.: *Термически активируемые процессы*. Мир, М. (1973). С. 5.
- [57] В.Л. Инденбом, А.Н. Орлов, Ю.З. Эстрин. В кн.: *Элементарные процессы пластической деформации кристаллов*. Наук. думка, Киев (1978). С. 93.
- [58] В.Л. Гиляров. *ФТТ* **47**, 808 (2005).
- [59] H. Conrad. *Nanotechnology* **18**, 325701 (2007).
- [60] L. Lu, X. Chen, X. Huang, K. Lu. *Science* **323**, 607 (2009).
- [61] H. Somekawa, A. Singh, C.A. Schuh. *J. Alloys Compd.* **685**, 1016 (2016).
- [62] H. Somekawa, C.A. Schuh. *Acta Mater.* **59**, 7554 (2011).
- [63] J.K. Mason, A.C. Lund, C.A. Schuh. *Phys. Rev. B* **73**, 054102 (2006).
- [64] C.A. Schuh, J.K. Mason, A.C. Lund. *Nature Mater.* **4**, 617 (2005).
- [65] M. Sakai. *Acta Met. Mater.* **41**, 1751 (1993).
- [66] M.T. Attaf. *Mater. Lett.* **57**, 4684 (2003).
- [67] O. Uzun, N. Güçlü, U. Kölemen, O. Şahin. *Mater. Chem. Phys.* **112**, 5 (2008).
- [68] H. Conrad. *Mater. Sci. Eng. A* **341**, 216 (2003).
- [69] H.J. Frost, M.F. Ashby. *Deformation mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon Press, Oxford (1982). 165 p.
- [70] С.В. Еремеев, Л.Ю. Немирович-Данченко, С.Е. Кулькова. *ФТТ* **50**, 523 (2008).
- [71] J. Carrasco, N. Lopez, F. Illas. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 225502 (2004).