

05;12

Влияние режимов динамического наноиндентирования на коэффициент скоростной чувствительности твердости тел различной структуры

© Ю.И. Головин, А.И. Тюрин, В.В. Хлебников

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
392622 Тамбов, Россия
e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступило в Редакцию 7 мая 2004 г.)

Предложена методика определения коэффициента скоростной чувствительности твердости при динамическом наноиндентировании. Для широкого класса материалов графитированные кубические (ГЦК) металлы, углеродистые стали, объемные аморфные металлические сплавы, ионные и ковалентные кристаллы, полимеры и керамики определены коэффициенты скоростной чувствительности динамической твердости и исследованы их изменения в зависимости от скорости относительной деформации (в диапазоне изменения $\dot{\epsilon}$ от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$) и глубины пластического отпечатка (в интервале от 30 мкм до 2 мкм).

Создание интегрированных микроэлектромеханических систем и интеллектуальных микророботов [1,2], разработка систем записи, хранения и считывания информации на механических носителях путем нанесения уколов атомарно острыми иглами [3,4], зондовая силовая микроскопия и другие потребности нанотехнологии резко активизировали работы по изучению механических свойств материалов на уровне отдельных элементарных событий в одном микро- или наноконтакте. В перспективе это позволит заполнить имеющиеся пробелы между описанием различных явлений, происходящих в наноконтактах на макроскопическом и атомарном уровнях.

Кроме того, многие практически важные случаи получения и механической обработки материалов, изготовления из них различных изделий и их дальнейшая эксплуатация подразумевают значительную локальную упругопластическую деформацию поверхности [5,6]. Динамическое микро- и наноконтактное взаимодействие при сухом трении, механической шлифовке и полировке, абразивном и эрозионном износе, соударении микро- и наночастиц между собой и с поверхностью твердых тел, контактной атомно-силовой микроскопии, нанолитографии методом импринтинга и скрабирования, тонком помоле и т.д. [7] происходит в субмикронных областях в условиях высоких скоростей относительной деформации ($\dot{\epsilon} \gg 10^2 \text{ s}^{-1}$).

Механические свойства пластичных материалов в макрообъемах изучены в громадном диапазоне $\dot{\epsilon}$ (от 10^{-8} до 10^6 s^{-1}) (см., например, [8]). Однако во многих хрупких материалах (в частности, в монокристаллах с ковалентным типом связей, керамиках, стеклах и др.) разрушение начинается раньше, чем наступает заметная пластическая деформация. Поэтому пластические свойства таких материалов изучают обычно методом микроиндентирования [9–11], а в последние годы наноиндентирования [12–17]. Такие исследования позволили получить целый ряд новых и принципиально важных

результатов, в том числе и о существенном изменении механических свойств материалов при уменьшении глубины отпечатка h до единиц–десятков нанометров [12–15]. Однако известное в мире оборудование для нанотестирования механических свойств различных фирм (MTS, Micromaterials, CSEM, EVECO, Hysitron и др.) позволяет проводить испытания наноиндентированием лишь в диапазоне малых $\dot{\epsilon}$ ($10^{-3}–10^{-1} \text{ s}^{-1}$).

В ряде работ (см., например, [18]) предпринимали попытки определения скоростных зависимостей динамической твердости, вязкости разрушения и коэффициента восстановления отпечатка некоторых ионных кристаллов (NaCl, LiF, MgO), стекол и керамик в диапазоне $\dot{\epsilon} \sim 10^4–10^5 \text{ s}^{-1}$. Вследствие использования в качестве индентора свободно летящего бойка перекрывался довольно узкий интервал значений $\dot{\epsilon}$ (около одного порядка величины). При этом один из двух параметров, необходимых для определения твердости (усилие и размеры отпечатка), фактически не измерялся, а только оценивался из косвенных данных (наряду с длительностью и реальной формой импульса нагрузки, необходимых для оценки величины $\dot{\epsilon}$). В диапазоне скоростей $10^{-3} < \dot{\epsilon} < 10^4 \text{ s}^{-1}$, который имеет гораздо большее значение для практики, имеется весьма ограниченный набор сведений (см., например, [19]). Следует также учесть, что для различных диапазонов $\dot{\epsilon}$ и размеров зоны деформирования (глубины отпечатка h) скоростная зависимость механических свойства одного и того же материала может иметь разный характер. Поэтому целесообразно исследовать скоростную чувствительность упругопластических характеристик не только в широком интервале значений $\dot{\epsilon}$, но и при различных значениях h (особенно в интервале $\leq 1 \mu\text{m}$). Помимо практической значимости подобные данные могут содержать ценную информацию о номенклатуре и динамике элементарных носителей пластической деформации, а также природе механических свойств в наномасштабе.

В настоящей работе ставилась цель определить коэффициенты скоростной чувствительности динамической

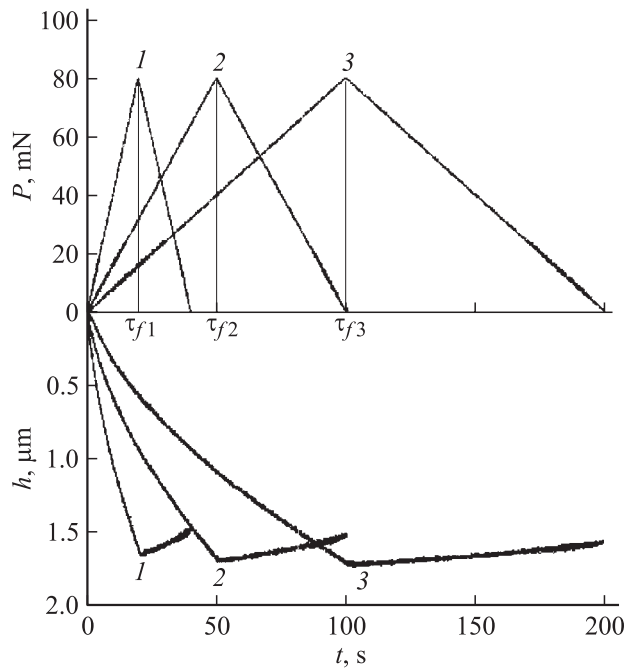


Рис. 1. Типичные кинетические зависимости величины действующей силы $P(t)$ и глубины отпечатка $h(t)$ для различных длительностей фронта импульса нагружения τ_f при индентировании кристаллов LiF. $\tau_f = 20$ (1), 50 (2), 100 с (3).

твердости и исследовать их изменение в зависимости от $\dot{\epsilon}$ (в диапазоне изменения $\dot{\epsilon}$ от $3 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, перекрывающем около шести порядков величины) и h (в интервале от 30 нм до $2 \mu\text{m}$) для материалов с различными механическими свойствами.

В качестве объектов исследования были выбраны типичные представители различных классов материалов: ионные и ковалентные кристаллы (KCl, LiF, LiF- γ , ZnS, Ge, GaAs, MgO, Si) ГЦК металлы (Al), углеродистые стали (сталь 10), объемные аморфные металлические сплавы ($\text{Zr}_{46.8}\text{Ti}_8\text{Cu}_{7.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{27.5}$), полимеры (ПММА) и керамики (керамика на основе ZrO_2). Исследования проводили на специально разработанном компьютеризированном динамическом наноиндентометре [20]. Индентирование поверхности образца осуществляли алмазной пирамидкой Берковича под действием симметричного треугольного импульса силы с варьируемой амплитудой P_{max} и длительностью фронта τ_f (рис. 1).

Импульс силы формировался электродинамическим приводом, управляемым персональным компьютером. Его форма $P(t)$, а также зависимость глубины отпечатка от времени $h(t)$ регистрировались с временным разрешением $\sim 50 \mu\text{s}$ и записывались компьютером. Типичные диаграммы зависимостей $P(t)$ и $h(t)$ на примере LiF приведены на рис. 1. Затем по этим данным строились диаграммы полного цикла нагружения — разгрузки в координатах $P-h$ (рис. 2). Это обеспечивало полностью контролируемые условия испытания для различных скоростей нагружения и позволяло определять мгновенные значения величины действующей силы $P(t)$, глубины отпечатка $h(t)$, скорости относительной деформации $\dot{\epsilon} = (dh/dt)/h(t)$ и динамической твердости $H_d(t) = P(t)/A_c(t)$ в момент времени t . Здесь $A_c(t)$ — мгновенное значение площади контакта в пластическом отпечатке с учетом конечного радиуса закругления реального индентора, t — текущее время.

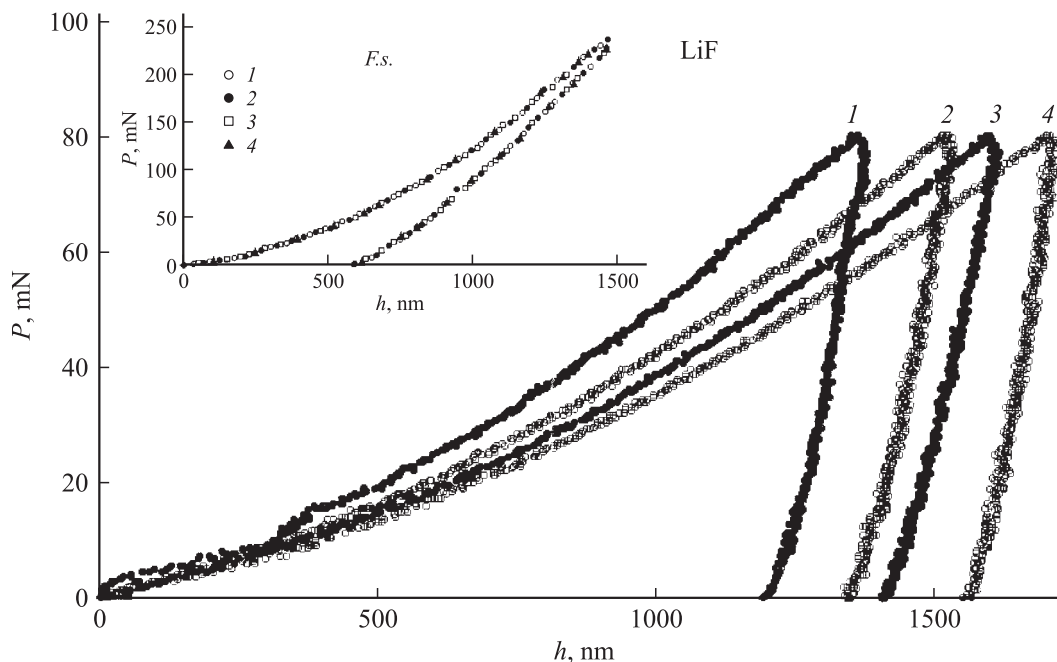


Рис. 2. Типичные $P-h$ -диаграммы, полученные при индентировании кристаллов LiF и плавленого кварца (вставка). $\tau_f = 0.05$ (1), 1 (2), 10 (3), 100 с (4).

Зависимость $A_c(h_c)$ обычно интерполируется полиномиальной функцией вида $A_c = C_0 h_c^2 - C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} - C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} - C_5 h_c^{1/16} + \dots$ [16,17], где h_c — глубина пластического отпечатка. Коэффициенты в выражении для A_c и величина h_c определялись по методике Оливера–Фарра [16,17], которая стандартно используется при количественной обработке результатов наноиндентирования. Полученные экспериментально числовые значения коэффициентов C_n для используемого нами индентора в интервале глубин пластического отпечатка от 30 нм до 2 мкм позволяют записать уравнение для A_c в виде

$$A_c(t) = 24.5h_c^2(t) - 1000h_c(t) + 14000h_c^{1/2}(t) - 20000h_c^{1/4}(t) + 100000h_c^{1/8}(t).$$

Значения динамической твердости в функции от мгновенных значений h_c для ряда материалов представлены на рис. 3. Материалы с большим отношением статической твердости к модулю Юнга $H_{st}/E > 0.04$ (плавленый кварц, Si, Ge, MgO) показывают слабую зависимость H_d от $\dot{\epsilon}$ и h_c , а материалы с $H_{st}/E < 0.04$ (LiF,

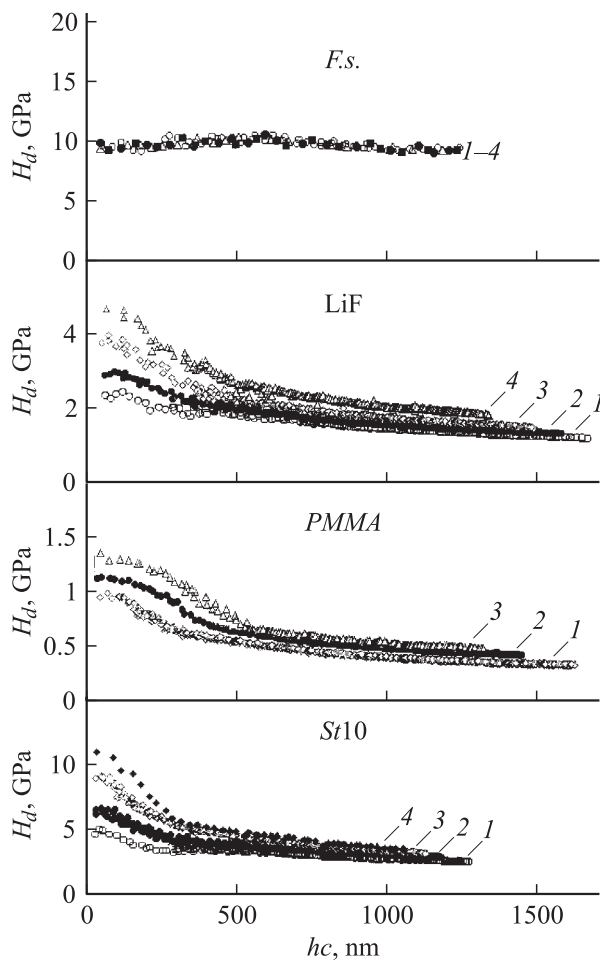


Рис. 3. Зависимость величины динамической твердости H_d ряда материалов (F.s. — плавленый кварц, LiF; ПММА; St10 — сталь 10) от глубины пластического отпечатка h_c . $\tau_f = 100$ (1), 10 (2), 1 (3), 0.05 s (4).

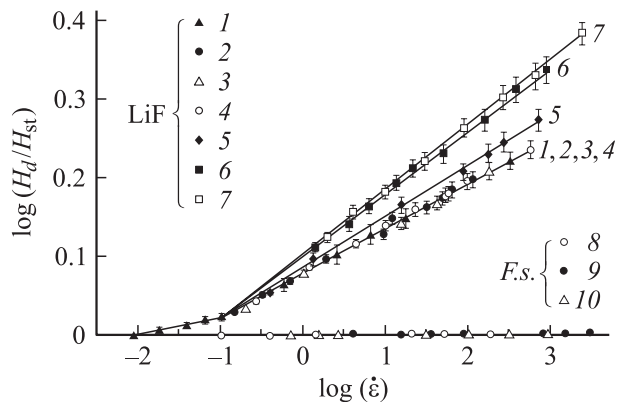


Рис. 4. Зависимость нормированного изменения динамической твердости H_d/H_{st} для LiF и плавленого кварца (F.s.) от скорости относительной деформации под индентором $\dot{\epsilon}$ при различных значениях величины пластического отпечатка h_c . LiF. $h_c = 1200$ (1), 1000 (2), 750 (3), 500 (4), 350 (5), 200 (6), 50 нм (7); плавленый кварц. $h_c = 900$ (8), 450 (9), 50 нм (10). H_{st} — величина статической твердости.

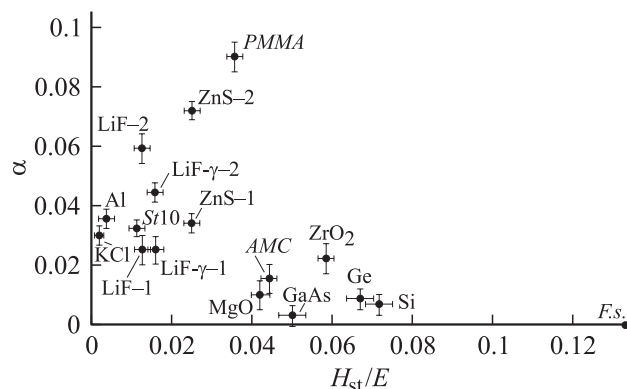


Рис. 5. Коэффициент скоростной чувствительности $\alpha = \log(H_d/H_{st})/\log(\dot{\epsilon})$ ряда исследованных материалов (KCl, LiF, LiF- γ , GaAs, Ge, MgO, Si, ZrO₂, ZnS, сталь 10, ПММА, Zr_{46.8}Ti₈Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}, Al, плавленый кварц). H_{st} — величина статической твердости, E — модуль Юнга.

ПММА, Сталь 10, ZnS, Al) обнаруживают заметный рост H_d с увеличением $\dot{\epsilon}$ и уменьшением h_c (рис. 3).

Знание реальной кинетики формирования отпечатка позволяет перестраивать динамические значения $H_d(t)$ и $\dot{\epsilon}(t)$ в координатах $\log H_d(h_c) = f(\log \dot{\epsilon}(h_c))$, фиксируя значения h_c в заданной точке исследуемого интервала (от 30 нм до 2 мкм). Полученные значения H_d , нормированные на H_{st} , в функции от $\dot{\epsilon}$ на примере плавленого кварца и кристаллов LiF показаны на рис. 4. При этом для всех материалов в исследованном интервале $\dot{\epsilon}$ и h_c наблюдаются зависимости, близкие к линейным. Это позволяет определять коэффициент скоростной чувствительности твердости $\alpha = \log(H_d/H_{st})/\log(\dot{\epsilon})$ для заданной величины h_c (рис. 4). Значения α для всех исследованных материалов показаны на рис. 5.

Интересная особенность поведения $H_d(\dot{\epsilon})$ наблюдалась у LiF и ZnS (рис. 4 и 5). В области низких

значений $\dot{\epsilon}$ наклон был в несколько раз меньше, чем в области высоких. Так, для LiF коэффициент скоростной чувствительности в интервале $\dot{\epsilon}$ от 10^{-2} до 10^{-1} s^{-1} в 2.5 раза меньше, чем в интервале $\dot{\epsilon}$ от 10^{-1} до 10^2 s^{-1} , а для ZnS в интервале $\dot{\epsilon}$ от 0.5 до 10^2 s^{-1} α в 2.2 раза больше, чем в интервале от $\dot{\epsilon}$ от 10^{-2} до 0.5 s^{-1} .

При h_c больше некоторого критического значения h'_c α остается практически неизменной и только при переходе в область малых глубин начинает расти с уменьшением h_c . Такая зависимость наблюдается практически для всех исследованных материалов (рис. 6). Для относительно мягких материалов (Al, ZnS, Сталь 10, ПММА, KCl, LiF- γ) этот рост составлял от 50 до 188%. Более твердые из исследуемых материалов (Si, ZrO₂, Ge) (рис. 6) имели меньшие значения h'_c , при которых начинается рост α . При этом у плавленого кварца величина α остается постоянной и равной нулю вплоть до $h_c = 30 \text{ nm}$.

Кратко обсудим полученные результаты. В рамках простой феноменологической модели интендирование можно рассматривать как релаксационный процесс, в результате которого приложенные извне силы (напряжения) вызывают образование и движение дефектов структуры (дислокаций, междоузлий, двойников, зародышей новой фазы и др.) [9,21–24], стремящихся понизить контактные напряжения. В статике твердость материала H_{st} определяется равновесием приложенных сил и

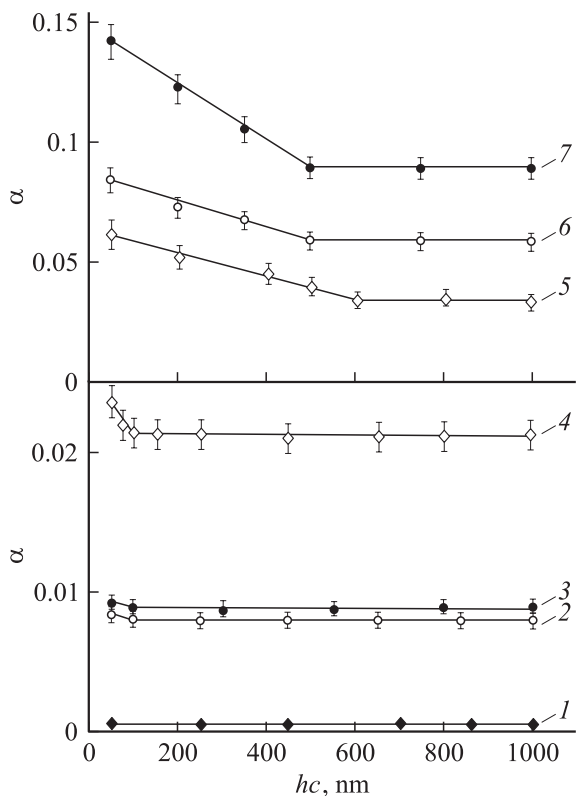


Рис. 6. Зависимость коэффициента скоростной чувствительности твердости α от глубины пластического отпечатка h_c для различных материалов: 1 — плавленый кварц, 2 — Si, 3 — Ge, 4 — ZrO₂, 5 — сталь 10, 6 — LiF, 7 — ПММА.

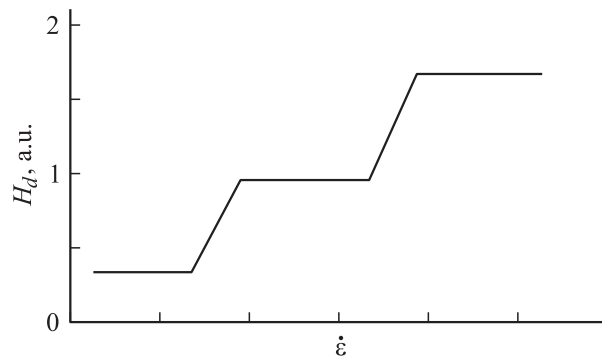


Рис. 7. Схема зависимостей $H_d = f(\dot{\epsilon})$ при наличии нескольких конкурирующих механизмов деформации. Горизонтальные участки — ситуация, когда скорость релаксации напряжений по механизму, доминирующему в этом интервале $\dot{\epsilon}$, выше, чем скорость нагружения; наклонные участки — характерные времена релаксационных процессов сопоставимы с продолжительностью нагружения.

сил сопротивления движению дефектов — носителей пластической деформации. В условиях малой продолжительности импульса приложенной силы и малой глубины отпечатка конечная скорость генерирования и движения дефектов могут ограничить глубину релаксации контактных напряжений и динамическое значение H_d окажется большим, чем H_{st} . В самом общем случае зависимость $H_d = f(\dot{\epsilon})$ при наличии нескольких конкурирующих механизмов деформации может иметь вид, схематически показанный на рис. 7. Ее горизонтальные участки соответствуют ситуации, когда скорость релаксации напряжений по механизму, доминирующему в этом интервале $\dot{\epsilon}$, выше, чем скорость нагружения. Наклонные участки возникают тогда, когда характерные времена релаксационных процессов сопоставимы с продолжительностью нагружения, что эквивалентно появлению пиков внутреннего трения в этих условиях.

Появление наклонных участков (возрастание H_d с увеличением h_c) на зависимости $H_d = f(h_c)$ может означать наряду с изменением свойств материала в поверхностном слое изменение геометрических условий, необходимых для запуска того или иного механизма релаксации напряжений, (например, достижение необходимого размера области деформирования для формирования достаточного количества устойчивых дислокационных петель в случае реализации пластического течения по дислокационным механизмам). Причем очевидно, что эти условия могут отличаться для различных материалов и скоростей нагружения.

Заметим, что наличие значительной пластической деформации под индентором при одновременном отсутствии (для плавленого кварца) или малой величине коэффициента скоростной чувствительности H_d (для Si, Ge, GaAs, Zr_{46.8}Ti₈Cu_{7.5}Ni₁₀Be_{27.5}, ZrO₂) и очень малом количестве или полном отсутствии образующихся дислокаций с крайне низкой их подвижностью при комнатной температуре, а также отсутствие зависимости H_d

от h_c означает, на наш взгляд, что пластическую релаксацию в этих материалах обеспечивают главным образом недислокационные процессы: генерирование и движение из-под индентора неравновесных точечных дефектов, зародышей новых фаз или полос локализованного сдвига, индуцируемых высокими контактными давлениями.

Рост динамической твердости и ее скоростной чувствительности с уменьшением h_c для всех исследованных материалов (кроме плавленного кварца) также свидетельствует в пользу этой точки зрения. Действительно, вероятность зарождения дислокационных петель должна падать с уменьшением размеров локально деформированной зоны, а время ожидания появления необходимого количества носителей деформации — возрастать, так как точечные дефекты обладают большей энергией активации зарождения.

Возможно, термоактивационный анализ скоростных зависимостей H_d , полученных при различных температурах испытания, позволит уточнить, какие конкретно механизмы отвечают тем или иным типам релаксации напряжений под индентором.

Таким образом, в работе определены величины коэффициентов скоростной чувствительности нанотвердости ряда ионных и ковалентных кристаллов, металлов, металлических сплавов, объемных аморфных металлических сплавов, керамик и полимеров. Разделено влияние масштабного и скоростного факторов на коэффициент скоростной чувствительности твердости исследуемых материалов. Установлены критические значения глубины отпечатка и скорости относительной деформации, при которых начинается изменение коэффициента скоростной чувствительности нанотвердости.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 04-02-17198) и МО РФ (грант в области естественных наук № E02-3.4-263).

Список литературы

- [1] *Spearing S.M.* // Acta Mater. 2000. Vol. 48. P. 179–196.
- [2] *Poole Ch., Owens F.* Introduction of Nanotechnology. Indianapolis: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 400 p.
- [3] *Binning G., Rohrer H.* // Rev Modern Phys. 1999. Vol. 71. N 2. P. 324–330.
- [4] *Marsh G.* // Materials Today. 2003. February. P. 38–43.
- [5] *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия. М.: Мир, 1989. 510 с.
- [6] *Морозов Е.Н., Зенин М.В.* Контактные задачи механики разрушения. М.: Машиностроение, 1999. 544 с.
- [7] *Дедков Г.В.* // УФН. 2000. Т. 170. № 6. С. 585–618.
- [8] *Штремель М.А.* Прочность сплавов. М.: МИСИС, 1997. 527 с.
- [9] *Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С.* Физика процессов микроиндентирования. Кишинев: Штиинца, 1986. 295 с.
- [10] *Бульчев С.И., Алехин В.П.* Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 225 с.
- [11] *Stelmashenko N.A., Walls M.G., Brown L.M., Milman Yu.V.* // Acta Metalurgica et Materialia. 1993. Vol. 41. P. 2855–2865.
- [12] *Ma Q., Clarke D.R.* // J. Mater. Res. 1995. Vol. 10. N 4. P. 853–863.
- [13] *Mc Elhaney K.W., Vlassak J.J., Nix W.D.* // J. Mater. Research. 1998. Vol. 13. N 5. P. 1300–1306.
- [14] *Nix W.D., Gao H.* // J. Mech. & Phys. Solids. 1998. Vol. 46. N 3. P. 411–425.
- [15] *Atkinson M.* // J. Mater. Sci. 1995. Vol. 30. N 7. P. 1728–1732.
- [16] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Research. 1992. Vol. 7. N 6. P. 1564–1583.
- [17] *Oliver W.C., Pharr G.M.* // J. Mater. Research. 2004. Vol. 19. N 1. P. 3–20.
- [18] *Chaudhri M.M., Wells J.K., Stephens A.* // Phil. Mag. A. 1981. Vol. 43. N 3. P. 643–664.
- [19] *Головин Ю.И., Иунин Ю.Л., Тюрин А.И.* // ДАН. 2003. Т. 392. № 3. С. 1–4.
- [20] *Головин Ю.И., Иволгин В.И., Коренков В.В., Тюрин А.И.* // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 82–91.
- [21] *Головин Ю.И.* Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.
- [22] *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Farber B.Ya.* // Phil. Mag. A. 2002. Vol. 82. N 10. P. 1857–1864.
- [23] *Golovin Yu.I., Tyurin A.I., Farber B.Ya.* // J. Mater. Sci. 2002. Vol. 37. P. 895–904.
- [24] *Головин Ю.И., Тюрин А.И.* // Материаловедение. 2001. № 1. С. 14–21. Там же № 2. С. 10–27.