

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА



Голубенко Олексій Анатолійович

УДК 538.951.405:620.178.015

**ОСОБЛИВОСТІ ВИЗНАЧЕННЯ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТВЕРДИХ ТІЛ ПРИ ЛОКАЛЬНОМУ НАВАНТАЖЕННІ
В МІКРО- ТА НАНООБ'ЄМАХ**

Спеціальність: 01.04.13 – фізика металів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертація на правах рукопису.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України,
доктор фізико-математичних наук, професор
Мільман Юлій Вікторович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І.М. Францевича НАН України,
головний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Котречко Сергій Олексійович,
Інститут металофізики
ім. Г.В. Курдюмова НАН України,
завідувач відділу;

доктор технічних наук, професор
Юркова Олександра Іванівна,
Національний технічний університет України
„Київський політехнічний інститут
імені Ігоря Сікорського”,
професор кафедри високотемпературних матеріалів та
порошкової металургії.

Захист відбудеться « 5 » травня 2021 р. о 14.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розіслано « » квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01,
кандидат технічних наук



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. В останні роки велика увага приділяється розробці наноструктурованих матеріалів, отриманню наночастинок і волокон з нанорозмірним діаметром. Перехід до нано розмірів суттєво змінює комплекс фізико-механічних властивостей матеріалів. Вивчення та визначення механічних властивостей нанорозмірних матеріалів, а також різноманітних керамік, аморфних сплавів, квазікристалів, фулеритів стандартними механічними випробуваннями на розтяг, стиск та згин при кімнатній температурі ускладнено, а іноді і взагалі неможливо. У зв'язку з цим велике значення набули методи визначення комплексу фізико-механічних властивостей матеріалів (границя плинності, міцність, пластичність, модуль Юнга, температура холодноламкості, в'язкість руйнування та ін.) за допомогою локального навантаження – вимірюванням мікро- і особливо нанотвердості. Нанотвердість надає можливість вивчати властивості різних матеріалів в нанооб'ємі на об'єктах мікроскопічного розміру. Локальне навантаження жорстким індентором дозволяє продеформувати різноманітні крихкі матеріали до значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування. Це дає змогу характеризувати і визначати пластичність (безрозмірний параметр, який дорівнює частині пластичної деформації в загальній пружно – пластичній деформації під індентором) крихких (при стандартних випробуваннях) матеріалів.

При індентуванні алмазними пірамідами навантаження на індентор P може змінюватися в дуже широких межах: від 1000 Н при вимірюванні макротвердості до частки мілліньютонів при наноіндентуванні. При переході від макро- до мікро- та нанотвердості спостерігається масштабна залежність твердості: значення твердості збільшуються при зменшенні навантаження. У зв'язку з дослідженням наноструктур і нанорозмірних шарів масштабна залежність механічних властивостей в нанообласті набуває актуальності і має велике значення.

Проблемі масштабної залежності твердості присвячено багато наукових праць вчених, які працюють в цій області: [Дж.Ф. Най, М. Аткинсон, Л. Браун, Ю.В. Мільман, С.О. Фірстов, С.М. Дуб, Ю.І. Головин та ін.]. Існує ряд теорій, які описують механізми виникнення даного явища. При цьому існуючі моделі є досить вдалим, але тільки першим наближенням до дислокаційного механізму деформації при індентуванні, тим більш, що механізми деформації можуть суттєво відрізнятися для різноманітних матеріалів.

Вивчення механічних характеристик матеріалів методами мікро- і наноіндентування вимагає подальшого розвитку і уточнення фізичних теорій, методик дослідження та інтерпретації отриманих результатів, що особливо важливо в області фізики металів та для практичного застосування отриманих результатів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямкам робіт Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках бюджетних тем: «Розвиток теорії індентування та нових методів дослідження механізмів деформації та визначення механічних властивостей матеріалів при локальному навантаженні індентором» (0107U000031, 2007–2009 рр.); «Квазікристали на основі алюмінію та їх апроксиманти, фундаментальні проблеми деформації, руйнування та отримання високоміцних станів композиційних матеріалів» (0107U002711, 2007–2011 рр.);

«Розвиток фізичних основ міцності, пластичності та зварюваності інтерметалідів на основі Al, Ni та Zr в різних структурних станах» (0110U000140 2010–2012 рр.); «Розвиток теорії і практики визначення механічних та трибологічних властивостей широкого класу матеріалів та покриттів методами локального навантаження індентором на макро-, мікро- та нанорівнях» (0117U001061, 2017–2019 рр.) та міжнародного проекту УНТЦ №1997 «Пластичність та деформаційні криві, отримані методом індентування для кераміки та покриттів» (2002–2004 рр.).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка і розвиток фізичних уявлень стосовно механічних властивостей кристалічних матеріалів, визначених методами мікро- і нанотвердості та розробка і вдосконалення на цій основі методів визначення цих властивостей.

Досягнення цієї мети визначило вирішення наступних **задач**:

1. Вивчити досконально зміну величини твердості від навантаження на прикладі монокристала міді. Обробити результати дослідження нанотвердості металічних матеріалів з ОЦК, ГЦК, ГЦУ решіткою; тугоплавких сполук, кераміки (карбіди, бориди) та ковалентних кристалів. Розробити методику усунення масштабної залежності твердості для кристалічних матеріалів з різним типом міжатомного зв'язку і різною кристалічною структурою.

2. Розвинути фізичні уявлення щодо характеристики пластичності, отриманої методом інструментального індентування δ_A і визначити її кореляцію з характеристикою пластичності δ_H (визначається співвідношенням пластичної деформації до загальної деформації). Обидві характеристики пластичності широко використовуються на практиці.

3. Розробити методику визначення механічних властивостей крихких при стандартних механічних випробуваннях матеріалів за кривими деформації, побудованими методом індентування в широкому інтервалі температур і використати цю методику для дослідження механічних властивостей ряду крихких матеріалів.

4. Розробити методику визначення методом індентування температурного інтервалу, в якому наноструктуровані матеріали найбільш сильно проявляють схильність до надпластичності.

Об'єкт дослідження: фізико-механічна поведінка та механічні властивості кристалічних матеріалів при локальному навантаженні індентором в мікро- та нанооб'ємах.

Предмет дослідження: металічні матеріали з ОЦК, ГЦК, ГЦУ решіткою в моно- та полікристалічному стані; тугоплавкі сполуки та кераміки (карбіди, бориди); ковалентні кристали.

Методи дослідження: вимірювання нанотвердості методом інструментального індентування (з записом кривої навантаження – переміщення індентора), вимірювання мікротвердості за допомогою тригранних пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині в широкому інтервалі температур (20...900 °C), оптична та атомно-силова мікроскопія.

Наукова новизна отриманих результатів.

- В роботі вперше для визначення масштабної залежності мікро та нанотвердості врахована специфіка вимірювання твердості пірамідальними інденторами, для яких виконується умова того, що загальна деформація $\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \approx const$, де ε_e та ε_p

пружна ε_e і пластична деформації, відповідно. Ця умова дозволила розробити фізичні уявлення про масштабну залежність твердості.

- Встановлено, що розмірний ефект при мікроіндентуванні і особливо наноіндентуванні (зростання величини твердості при зменшенні навантаження на індентор) обумовлений утрудненням пластичної деформації ε_p під індентором при зменшенні розміру відбитка. Зниження ε_p обумовлено утрудненням в роботі дислокаційних джерел, а також зменшенням середньої довжини пробігу дислокації. Враховуючи, що для пірамідальних інденторів $\varepsilon_t \approx const$, зниження ε_p супроводжується зростанням ε_e , що в свою чергу, згідно із законом Гука, призводить до зростання твердості.

- Для усунення розмірного ефекту вперше запропоновано проводити порівняння твердості різних матеріалів або одного матеріалу в різних структурних станах не при однаковому навантаженні на індентор $P = const$, а при однаковому розмірі відбитка твердості, який характеризується певною фіксованою глибиною проникнення індентора h_ϕ (аналогічно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях).

- Якщо твердість була визначена при $P = const$, то для стандартизації результатів твердості різних матеріалів розроблені формули і запропоновано метод перерахунку твердості з одного навантаження на інше або з однієї глибини відбитка на якусь фіксовану глибину h_ϕ .

- Для широкого кола матеріалів при інструментальному індентуванні може бути легко визначено співвідношення $\delta_A = A_p/A_t$ (A_p – робота пластичної деформації під індентором, A_t – загальна робота заглиблення індентора). Показано, що розрахована при інструментальному індентуванні величина δ_A майже співпадає з характеристикою пластичності $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$, якщо $\delta_H \geq 0,5$, тобто для всіх металів та більшості тугоплавких сполук і керамік.

- Вперше методом мікроіндентування побудовані криві деформації $\sigma(\varepsilon_t)$ для крихких (при стандартних механічних випробуваннях) матеріалів – монокристалічного Si і керамік на основі TiB_2 і SiC в широкому інтервалі температур (20 – 900 °C). Для цього була використана серія пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині, що дало змогу змінювати ступінь деформації під індентором від 2 до 30% і будувати криві деформації та проаналізувати закономірності деформаційного зміцнення.

- Дослідження кривих деформації монокристалічного Si в області температур $T_{кр} \leq 300-400$ °C, де при індентуванні (під тиском індентора) спостерігається фазовий перехід напівпровідник \rightarrow метал, виявило, що нижче $T_{кр}$ деформаційне зміцнення практично відсутнє і значення твердості не залежать від кута загострення індентора, тобто від ступеня загальної деформації ε_t під індентором. Показано, що при $T_{кр} > 400$ °C криві деформації для Si мають звичайну для кристалічних матеріалів форму з параболічним деформаційним зміцненням.

- Параболічне деформаційне зміцнення, виявлене на кривих деформації для Si (при $T_{кр} > 400$ °C), також спостерігається і для кераміки TiB_2 . Це дозволило апроксимувати криві залежності $\sigma(\varepsilon_t)$ відповідно до рівняння Людвіка: $\sigma = \sigma_s + N\varepsilon_p^{n^*}$ і

визначити параметри деформаційного зміцнення N і n^* в інтервалі температур 400 – 900 °С. Встановлено, що показник деформаційного зміцнення $n^* \approx 0,5$, що свідчить про дислокаційний механізм деформації цих матеріалів.

- За допомогою розвинених методик індентування були вивчені і визначені механічні характеристики наноструктурованих матеріалів (деформованого Ni та евтектики Zn-22%Al) в діапазоні температур 20 – 800 °С. Показано, що за зміною температурної залежності характеристики пластичності δ_H з'являється можливість визначити інтервал температур, в якому найсильніше проявляється надпластичність.

Практичне значення отриманих результатів.

В роботі розвинені нові фізичні уявлення і методики дослідження механічних властивостей матеріалів при локальному навантаженні в мікро- і нанооб'ємах. Застосування розвиненої методики перерахунку значень твердості при постійному розмірі відбитка дозволяє усунути вплив масштабного фактора, тобто більш коректно порівнювати результати вимірювань нанотвердості, які отримані в різних роботах.

Факт рівноцінності характеристик пластичності δ_A та δ_H , при $\delta_H \geq 0,5$, свідчить про доцільність їх визначення для вивчення фізико-механічних властивостей різних матеріалів (особливо крихких).

Показано, що аналіз характеру зміни температурної залежності характеристики пластичності δ_H дозволяє визначити інтервал температур надпластичності (для тих матеріалів, в яких вона проявляється).

Застосована методика побудови кривих деформації за допомогою методу індентування вперше дала можливість вивчати механічні властивості матеріалів, які крихко руйнуються при стандартних механічних випробуваннях. Ця методика, також як методика перерахунку твердості з одного навантаження на інше, вже широко цитується та застосовується різними авторами.

Особистий внесок здобувача. Дисертація є узагальненням результатів досліджень, які були виконані автором в Інституті проблем матеріалознавства НАН України під керівництвом чл.-кор. НАН України, професора, д.ф.-м.н. Ю.В. Мільмана. Автор роботи провів самостійний пошук, аналіз та узагальнення літератури за темою дисертаційної роботи, безпосередньо приймав участь у розробці підходів і методів розв'язання поставленої задачі, обробці та узагальненні отриманих результатів досліджень і їх обговоренні, у написанні наукових статей і підготовці доповідей на конференціях.

Здобувачем проведена обробка даних та розрахунки, пов'язані з визначенням масштабної залежності нанотвердості, виявлені деякі причини цього явища та запропоновані методи їх запобігання. Дисертант зробив розрахунки по визначенню характеристик пластичності, отриманих методами мікро- та наноіндентування, та провів їх порівняльний аналіз.

Досліджено фізико-механічні властивості широкого кола кристалічних матеріалів методом мікро- і нанотвердості, виконано експериментальні дослідження з застосуванням пірамідальних інденторів з різними кутами при вершині, і побудовано методом індентування криві деформації для монокристалічного Si та керамік на основі TiB₂ і SiC в широкому інтервалі температур.

Обґрунтування теми роботи, визначення мети, задач та методик досліджень, обговорення одержаних результатів здійснювалось разом з науковим керівником

Ю.В. Мільманом. Дослідження фізико-механічних властивостей матеріалів методом інструментального індентування (нанотвердість) було проведено разом з С.М. Дубом. Методики побудови та обробки кривих деформації, отриманих методом мікроіндентування в інтервалі температур 20 – 900 °С, були розвинені здобувачем разом з С.І. Чугуновою. Дослідження відбитків твердості за допомогою атомно-силової мікроскопії проведено спільно з П.М. Литвиним. Растрова електронна мікроскопія (SEM) здійснена разом з А.В. Самелюком.

Апробація отриманих результатів. Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювалися на міжнародних наукових конференціях: XIV Петербургские чтения по проблемам прочности (2003, Санкт-Петербург, Россия); XV Петербургские чтения по проблемам прочности (2005, Санкт-Петербург, Россия); 49 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», АПП-2010 (2010, Киев, Украина); 51-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», (2011, Харьков, Украина); V Международная научная конференция «Современные достижения в науке и образовании» (2011, Нетания, Израиль); Вторые Московские чтения по проблемам прочности материалов, посвященные 80-летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипьяна (2011, Черногловка, Россия); Міжнародна конференція «ПМ-2012: Порошкова металургія: її сьогодні і завтра», присвячена 60-річчю ІПМ НАНУ (2012, Киев, Украина); 55-я Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (2014, Харьков, Украина); 6-я Международная Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (2018, Киев, Украина).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 18 друкованих праць, з них 9 статей у фахових журналах та 9 тез наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, **шести** розділів, висновків, списку використаних літературних джерел з 156 найменувань. Повний обсяг дисертації становить 170 сторінок та містить 45 рисунків та 7 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано головну мету, задачі та методи досліджень, вказано на зв'язок з науковими програмами, визначено новизну отриманих результатів та обґрунтовано їхню практичну цінність, позначений особистий внесок автора. Наведено дані щодо апробації роботи, подано інформацію стосовно публікацій на основі досліджень.

У **першому розділі** проведено аналіз літературних даних по темі дисертаційної роботи. Розглянуто сучасні та найбільш використовувані методи визначення твердості матеріалів. Показана специфіка застосування та проведення експериментів по отриманню фізико-механічних властивостей матеріалів методами твердості.

Наведено основні причини виникнення масштабної залежності твердості та розглянуті основні моделі та рівняння, які описують це явище (модель Л. Брауна, модель В. Нікса і Х. Гао). Описано методику та спосіб побудови кривих деформації методом індентування з використанням набору пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині. Також розглянуті характеристики пластичності, які визначаються при мікро- та наноіндентуванні (δ_H та δ_A).

На відміну від характеристик пластичності, які визначають стандартними методами випробувань на розтяг та стиск, характеристики пластичності δ_H та δ_A , визначенні індентуванням, найбільш точно відповідають фізичному визначенню пластичності, як здатності матеріалу зазнавати залишкові деформації під навантаженням, тобто необоротно деформуватися під дією навантаження.

За результатами літературного огляду зазначено актуальність розвинення і використання методів мікро- та наноіндентування для визначення фізико-механічних характеристик широкого класу матеріалів.

В **другому розділі** обґрунтовано вибір матеріалів та висвітлено методи досліджень. Вивчення характеристик матеріалів методом інструментального індентування проводили з використанням приладу Nano Indenter II, MTS Systems, USA з алмазним індентором у вигляді тригранної піраміди Берковича. Нанотвердість і модуль Юнга розраховували за методикою Олівера і Фара.

Для вивчення і дослідження форми відбитків твердості, отриманих при наноіндентуванні, та безпосереднього вимірювання кута між віссю піраміди і гранню (кут γ_l), були проведені тривимірні топометричні вимірювання за допомогою атомно-силового мікроскопу NanoScope IIIa серії Dimension 3000TM.

Побудова кривих деформації методом індентування в інтервалі температур 20 – 900 °С, для деяких з досліджуваних матеріалів, була здійснена за допомогою серії тригранних алмазних пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині (45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 85°). Експерименти виконано на модернізованій установці ВІМ-1. Подальше вимірювання нанесених відбитків твердості проведено при кімнатній температурі на оптичному мікроскопі МІМ-10 з використанням цифрової камери.

Третій розділ присвячений розвитку фізичних уявлень про масштабну залежність мікро- і нанотвердості (Indentation Size Effect – *ISE*), яка виникає при індентуванні кристалічних матеріалів, та розробленню методики усунення її впливу на експериментальні результати.

Запропоновано феноменологічний підхід до *ISE*, що дозволяє не враховувати конкретні дислокаційні механізми деформації при індентуванні. Природа масштабної залежності твердості обговорюється в зв'язку зі співвідношенням пружної ε_e і пластичної ε_p деформації матеріалу під індентором.

Масштабна залежність нанотвердості аналізується на прикладі досконалого монокристала міді, при навантаженнях від 0,625 до 125 мН. Контактна глибина проникнення індентора h_c для міді слабо відрізняється від його переміщення h .

При випробуваннях на нанотвердість знаходження твердості H матеріалу зазвичай проводиться по кривій навантаження – переміщення індентора за теорією Олівера і Фарра без безпосереднього оптичного вимірювання самого відбитка. З огляду на деякі недоліки цього методу визначення H та E , в даній роботі твердість міді розрахована методом визначення площі відбитка S з застосуванням атомно-силової мікроскопії. Це дає змогу отримати тривимірне зображення відбитка нанотвердості, яке можна використовувати для знаходження істинної площі проєкції відбитка і кута (γ) між віссю і гранню пірамідального відбитка твердості (рис. 1).

За знімками відбитків твердості, отриманими на атомному силовому мікроскопі, була вивчена їх форма і визначено кут γ_1 . Саме зміна цього кута γ_1 (збільшення γ_1 при зменшенні навантаження P) безпосередньо свідчить про підвищення частки пружної деформації.

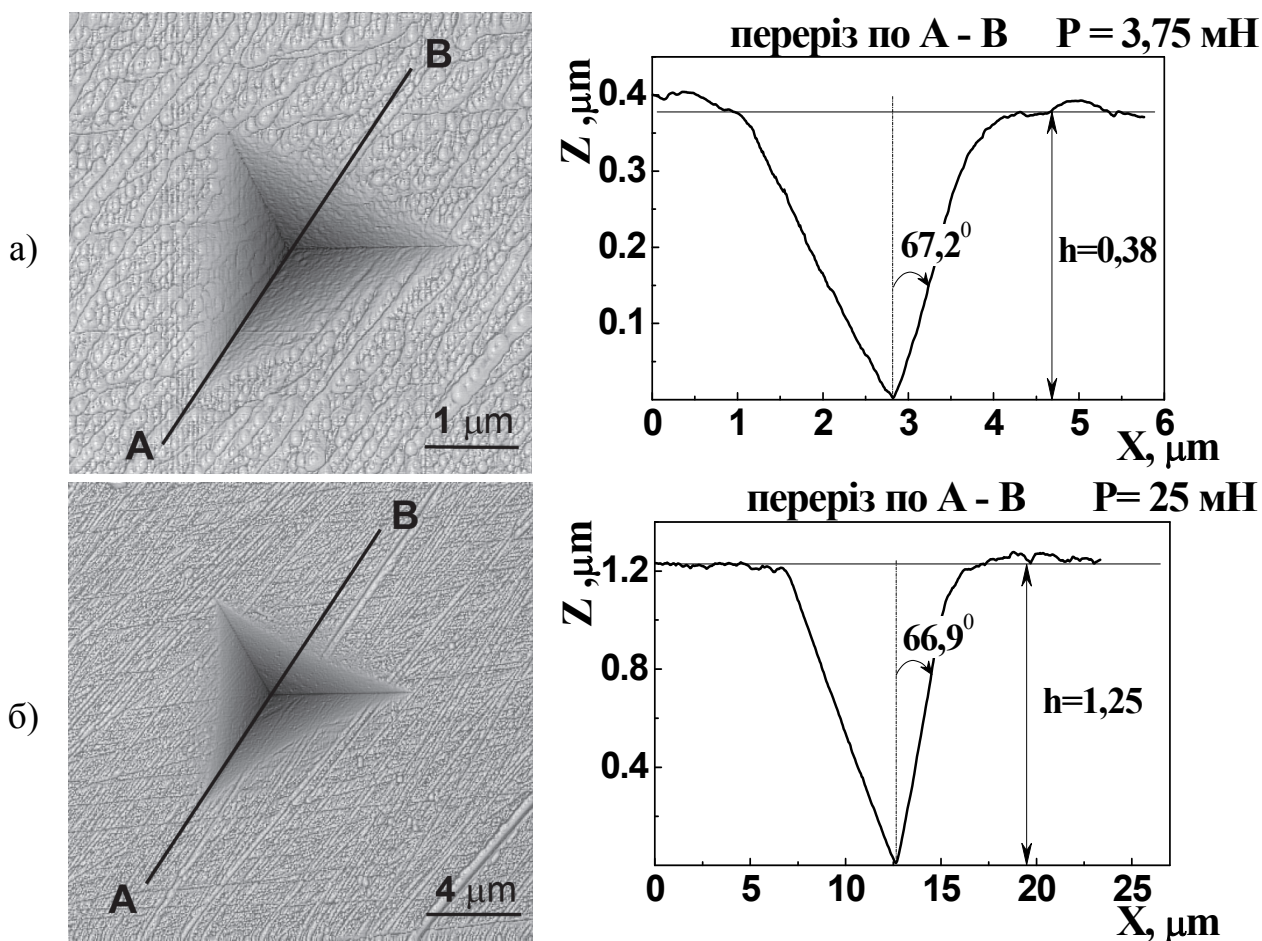


Рис. 1. Форма відбитків нанотвердості на монокристалі міді (111) при навантаженнях $P = 3,75$ мН (а) та $P = 25$ мН (б).

Проведені нами ретельні вимірювання по перерізам відбитків нанотвердості показали, що кут γ_1 більше при меншому навантаженні. Отримано $\gamma_1 = 67,2^\circ$ при $P = 3,75$ мН і $\gamma_1 = 66,9^\circ$ при $P = 25$ мН.

Відомо, що на будь-якій стадії деформації кристалів загальна деформація при індентуванні пірамідами:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \approx \text{const}, \quad (1)$$

При індентуванні виконується закон Гука у вигляді:

$$\varepsilon_e = (1 - \nu - 2\nu^2) \frac{HM}{E}, \quad (2)$$

де HM – твердість за Мейєром,

$$HM = P/S = \alpha P/h^2, \quad (3)$$

де P – навантаження на індентор, S – площа проекції відбитка твердості на поверхню зразка, E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, h – глибина проникнення індентора і α – коефіцієнт форми індентора.

При зменшенні розміру відбитка твердості (або при зниженні навантаження P) пластична деформація ε_p під індентором утруднюється і знижується. Утруднення пластичної деформації обумовлено утрудненням в роботі дислокаційних джерел, а також зменшенням середньої довжини пробігу дислокації. В той же час пружна деформація ε_e визначається законом Гука (2), тобто величиною твердості, тому що E і ν не залежать від навантаження.

При використанні пірамідальних інденторів $\varepsilon_t \approx const$ і визначається кутом γ при вершині індентора. Тому утруднення пластичної деформації і зниження величини ε_p відповідно до (1) призводить до зростання ε_e і, отже, згідно із (2) до збільшення твердості.

Величина пружної деформації ε_e для монокристала міді (111) була розрахована по (2), при цьому було прийнято $E = 170$ ГПа та $\nu = 0,294$. Пластична деформація була розрахована у відповідності з розвиненою теорією Б.А. Галанова та Ю.В. Мильмана, як:

$$\varepsilon_p = - \ln \sin \gamma_1, \quad (4)$$

де γ_1 – кут між віссю і гранню пірамідального відбитка твердості і визначається зі співвідношення

$$ctg \gamma_1 = ctg \gamma - 1,77 \cdot HM / E_{ef}, \quad (4a)$$

де γ – відповідний кут між віссю і гранню пірамідального індентора.

E_{ef} – ефективний модуль Юнга контактної пари індентор – зразок,

$$1 / E_{ef} = (1 - \nu^2) / E + (1 - \nu_1^2) / E_1,$$

де E та ν – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу індентора, а E_1 і ν_1 – ті ж характеристики для матеріалу зразка.

З виразу (4a) видно, що γ_1 більше, ніж γ , внаслідок пружного відновлення відбитка твердості. Співвідношення $\gamma_1 > \gamma$ зазвичай виконується і в експериментах. Причому ця різниця зростає зі збільшенням частки пружної деформації ε_e в загальній деформації ε_t . Тому відхилення γ_1 від γ має бути суттєвим для твердих матеріалів і, особливо, для надтвердих матеріалів.

Розраховані значення пружної, пластичної і загальної деформації (ε_e , ε_p , ε_t , відповідно) наведені на рис. 2 в залежності від навантаження на індентор P .

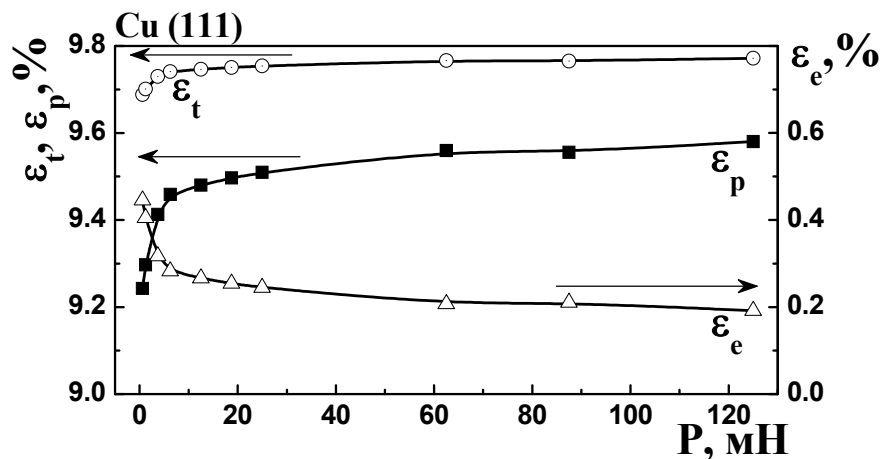


Рис. 2. Значення пружної ε_e , пластичної ε_p і загальної ε_t деформації при індентуванні монокристала міді (111) в залежності від прикладеного навантаження P .

Передбачений розподіл між пружною ε_e і пластичною ε_p деформаціями, при зменшенні навантаження на індентор, підтверджується експериментально (пластична деформація ε_p утруднюється і знижується, тоді, як пружна деформація ε_e – зростає). Особливо інтенсивна зміна ε_p та ε_e спостерігається при навантаженні $P < 6$ мН, коли переміщення індентора h стає менше 500 нм. Певно, при такому розмірі відбитка розмноження дислокацій найбільш утруднене. Сумарна деформація ε_t змінюється слабо, але дещо знижується при дуже малих навантаженнях.

Величина кута γ_1 була також розрахована за рівнянням (4а) при різних значеннях навантаження P (Рис. 3). Видно, що γ_1 монотонно збільшується при зниженні P . Різниця між значеннями γ_1 при $P = 3,75$ мН та $P = 25$ мН при розрахунку по (4а) становить близько 0,2 градуса, приблизно, як і при прямому вимірюванні кутів за знімками відбитків твердості, отриманими на атомному силовому мікроскопі (0,25 град.). Збільшення кута γ_1 в відбитку твердості при зниженні навантаження на індентор P підтверджує збільшення ε_e при зниженні P .

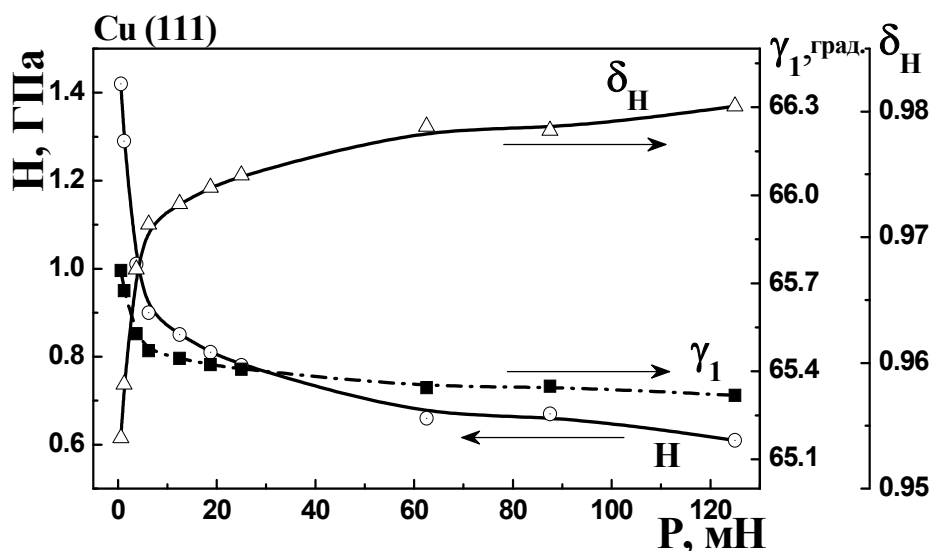


Рис. 3. Вплив навантаження на індентор P на величину нанотвердості H , характеристику пластичності $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ і кут γ_1 між віссю і гранню відбитка твердості на монокристалі міді (111).

Характеристика пластичності δ_H , яка була запропонована Ю.В. Мільманом із співробітниками у вигляді:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t}, \quad (5)$$

була також розрахована для досліджуваного монокристала міді (рис. 3). Величина δ_H може бути визначена при мікро- і наноіндентуванні (рівняння (1) – (5)).

Зниження навантаження P призводить не тільки до зростання H , але і до зниження δ_H , що особливо різко проявляється при малих навантаженнях (рис. 3).

Враховуючи надзвичайно сильний вплив ISE на значення твердості, а також беручи до уваги експериментальні особливості визначення нанотвердості, де глибина проникнення індентора визначається безпосередньо під час навантаження, в роботі пропонується стандартизувати вимірювання нанотвердості для фіксованого розміру

відбитка або перераховувати її значення на цей фіксований розмір (подібно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях).

Для проведення такого перерахунку в роботі використано феноменологічний підхід до *ISE*, який базується на емпіричній ступеневій залежності Мейєра:

$$P = K(h/h_0)^m, \quad (6)$$

де P – навантаження на індентор, h – величина переміщення індентора, m та K константи, h_0 – переміщення індентора рівне 1 в використовуваній системі одиниць. Для нанотвердості доцільно прийняти $h_0 = 1$ нм. Значення показника ступеня m зазвичай трохи нижче 2.

Використовуючи рівняння (3) і (6) отримуємо:

$$H = K_1 \cdot P^n, \quad (7)$$

де $n = 1 - 2/m$ ($n < 0$; тобто твердість H – знижується з ростом навантаження P), а $K_1 = \alpha \cdot K^{2/m}/h_0^2 \approx const$.

Співвідношення (7) зазвичай досить добре виконується для монокристалів. Згідно даним Ю.И. Головина для полікристалів використання цього виразу можливо, якщо розмір відбитка твердості менше розміру зерна. При більш дрібному розмірі зерна довжина площини ковзання визначається розміром зерна d_g , і масштабна залежність твердості повинна враховувати і d_g . Однак при вимірюванні нанотвердості співвідношення $h \ll d_g$ виконується для більшості матеріалів, що дозволяє використовувати співвідношення (7) для масштабної залежності нанотвердості.

В літературі *ISE* також характеризується ступеневою залежністю нанотвердості від переміщення індентора $H=f(h)$:

$$H = Ih^i \quad (8)$$

де I та i – *const*.

Використовуючи рівняння (3) і (6), отримаємо:

$$I = \alpha \cdot K/h_0^m \quad (9)$$

та

$$i = m - 2. \quad (9a)$$

Згідно літератури значення i для різних матеріалів варіюється від -0,12 до -0,32. Розрахунок за (9a) для монокристала міді дає значення $i = -0,28$.

Для перерахунку нанотвердості з одного навантаження P_1 на інше навантаження P_2 може бути використано співвідношення, отримане Ю.В. Мільманом для мікротвердості:

$$HM_2 = HM_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^n \quad (10)$$

(Це співвідношення легко отримати з наведеного в даній роботі виразу (7).)

Константа m може бути визначена як $m = d \log P / d \log h$, якщо твердість визначали при різних навантаженнях P . При наноіндентуванні константа m може бути наближено визначена за однією кривою навантаження в координатах $P - h$, якщо представити її у вигляді $P = const \cdot h^m$ і записати цю криву при досить великому максимальному навантаженні P .

Для визначення нанотвердості HM_ϕ при фіксованому значенні розміру відбитка h_ϕ може бути використано співвідношення (8), яке ми представимо у вигляді:

$$HM_\phi = HM \left(\frac{h_\phi}{h} \right)^i. \quad (11)$$

Тут HM – твердість при деякому переміщенні індентора h . Звичайно, бажано щоб h не сильно відрізнялося від h_ϕ , оскільки значення m слабо, але залежить від h . Вибір h_ϕ , яке можна було б використовувати для всіх матеріалів, при вимірюванні нанотвердості, ускладнюється великою різницею в твердості матеріалів різного типу. В роботі пропонується в якості h_ϕ використовувати значення $h_\phi = 1000$ нм для пластичних металів з низькою твердістю та $h_\phi = 100$ нм для високотвердих матеріалів.

Підхід визначення нанотвердості при фіксованому значенні розміру відбитка, а не при фіксованому значенні навантаження P , дозволяє виключити вплив масштабного фактора на нанотвердість, тобто більш коректно співставляти механічні властивості матеріалів.

Використовуючи отримані автором результати, в даній роботі розраховані константи, що характеризують ISE : m , n , i та розрахована нанотвердість при фіксованому значенні переміщення індентора h_ϕ . Отримані результати наведені в таблиці 1.

Таблиця 1. Значення переміщення індентора h та нанотвердості H при заданій величині максимального навантаження на індентор P , значення констант m (див. (6)), n (див. (7)) та i (див. (9а)), а також перераховані значення нанотвердості при фіксованому переміщенні індентора h_ϕ

	Матеріал	P_{\max} , мН	E , ГПа	h_{\max} , нм	H , ГПа	m	n	i	H_ϕ при $h_\phi = 100$ нм	H_ϕ при $h_\phi = 1000$ нм
1	Al**	120	70	3148.0	0.66	1.73	-0.16	-0.27	1.7	0.9
2	Cu*(111)	62.5	170	2100.8	0.66	1.72	-0.17	-0.28	1.6	0.8
3	Nb**	50	104	1460.2	1.26	1.84	-0.08	-0.16	1.9	1.3
4	Ta**	50	185	1259.2	1.74	1.75	-0.14	-0.24	3.2	1.8
5	Cr*(110)	50	279	1025.3	2.63	1.66	-0.20	-0.34	5.7	2.6
6	Mo*(111)	50	324	931.2	3.21	1.71	-0.17	-0.29	6.1	3.1
7	W*(001)	10	420	301.3	6.10	1.85	-0.08	-0.15	7.2	5.1
8	MgO*(001)	50	310	584.0	9.46	1.74	-0.15	-0.26	15.1	8.2
9	BeO**	10	400	181.5	12.8	1.58	-0.27	-0.42	16.5	6.2
10	Si ₃ N ₄ **	50	324	415.3	24.3	1.67	-0.20	-0.33	39.0	18.2
11	ZrN*(001)	50	400	400.7	24.3	1.65	-0.21	-0.35	39.7	17.6
13	TiN°	50	440	394.3	24.6	1.72	-0.16	-0.28	36.2	18.9
12	ZrC**	50	480	386.0	26.4	1.63	-0.22	-0.37	43.3	18.6
14	NbC*(001)	50	550	359.3	31.3	1.65	-0.21	-0.35	48.9	21.9
15	WC*(111)	50	700	310.6	39.8	1.59	-0.26	-0.41	63.6	24.5
16	β-SiC*(111)	50	460	323.2	44.3	1.70	-0.17	-0.30	62.8	31.6
17	B ₄ C°	10	500	123.3	48.9	1.64	-0.22	-0.36	52.8	22.8
18	TiB ₂ **	50	540	308.2	44.1	1.63	-0.22	-0.37	66.7	28.6
19	Al ₂ O ₃ *(001)	10	409	144.9	33.3	1.64	-0.22	-0.36	38.0	16.6

* – монокристал, ** – полікристал, ° – окреме зерно

На рис. 4, для перевірки розвинених уявлень, наведено залежності $H(P)$ (розрахована за рівнянням (10), при $HM_1 = 0,85$ ГПа, $P_1 = 12,5$ мН, $n = -0,16$), а також $H(h)$ (розрахована за рівнянням (11), при $HM_\phi = 0,85$ ГПа, $h_\phi = 827$ нм, та $i = -0,28$). За значенням однієї точки на кривій і параметра t виявляється можливим розрахувати залежності $H(P)$ і $H(h)$.

З рис. 4 видно, що криві $H(P)$ та $H(h)$ задовільно співпадають з експериментальними результатами (представленими у вигляді точок), що свідчить про коректність розрахунків зроблених за запропонованими формулами і можливості їх використання в подальшому.

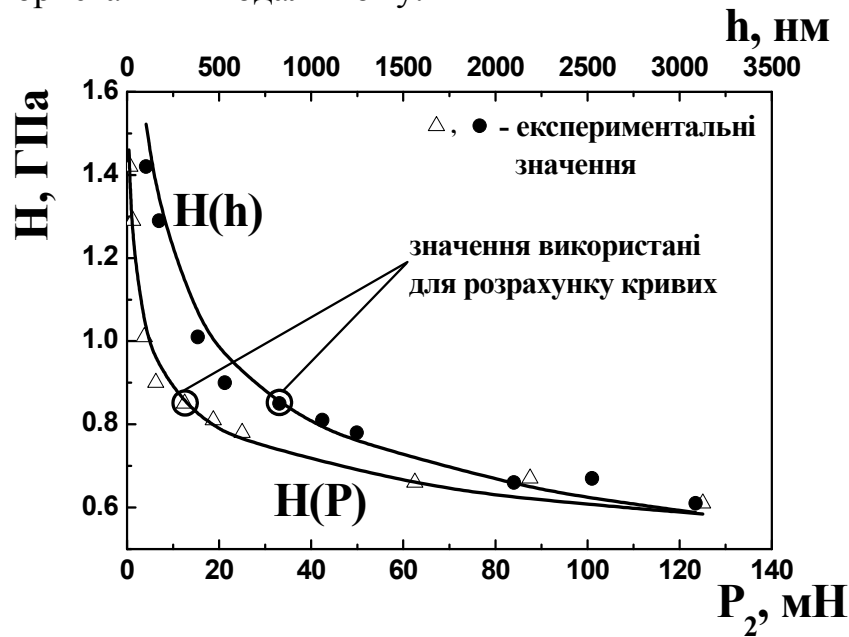


Рис. 4. Розраховані криві залежності нанотвердості H від навантаження на індентор P і переміщення індентора h для монокристала міді (111) та експериментальні точки.

Застосування розвиненої методики перерахунку значень твердості на якийсь заданий по глибині або по навантаженню розмір відбитка твердості дозволяє більш вірно порівнювати результати вимірювання нанотвердості, отримані в різних роботах.

Четвертий розділ присвячений подальшому розвиненню розрахунків характеристики пластичності, яка отримана методами індентування.

При інструментальному індентуванні розрахунок характеристики пластичності полягає у визначенні загальної роботи деформації і роботи, витраченої на пластичну деформацію [Y.T. Cheng, C.M. Cheng // J. Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol.73, No.5]. У підсумку характеристика пластичності може бути визначена по діаграмі проникнення пірамідального індентора, як:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t}. \quad (12)$$

Тут A_p , A_e та A_t – робота, що витрачається на пластичну, пружну і загальну деформацію при проникненні індентора, відповідно. При цьому співвідношення A_e/A_t може бути визначено за співвідношенням площ під кривими навантаження і

розвантаження. Передбачається, що пластичної та пружної деформації зазнає тільки досліджуваний матеріал.

У даній роботі розглянуто зв'язок між характеристиками пластичності δ_H та δ_A , обговорюється їх співвідношення. Характеристики δ_H та δ_A визначені для великої кількості кристалів з різним характером міжатомного зв'язку і різною кристалічною структурою. Було доцільним перевірити правильність основного виразу (13) для матеріалів з різним значенням δ_H та δ_A .

$$\delta_H = 1 - \frac{HM}{E \cdot \varepsilon_t} (1 - \nu_1 - 2\nu_1^2), \quad (13)$$

де загальна деформація $\varepsilon_t = -\ln \sin \gamma$ (для пірамідальних інденторів).

Для того, щоб обидві характеристики були визначені при одному навантаженні на індентор, ми використовували значення δ_H , визначені за результатами наноіндентування, тобто $\delta_{H(\text{нано})}$, розраховане по (2), (4) і (5) виходячи зі значень нанотвердості і модуля Юнга, отриманих згідно з Олівером і Фарром. Для обговорення залежності δ_H від відношення HM/E використовували більш зручне для цієї мети рівняння (13).

На рис. 5 наведені значення $\delta_{H(\text{нано})}$ та δ_A , розраховані за результатами інструментального індентування, тобто з одного і того ж експерименту.

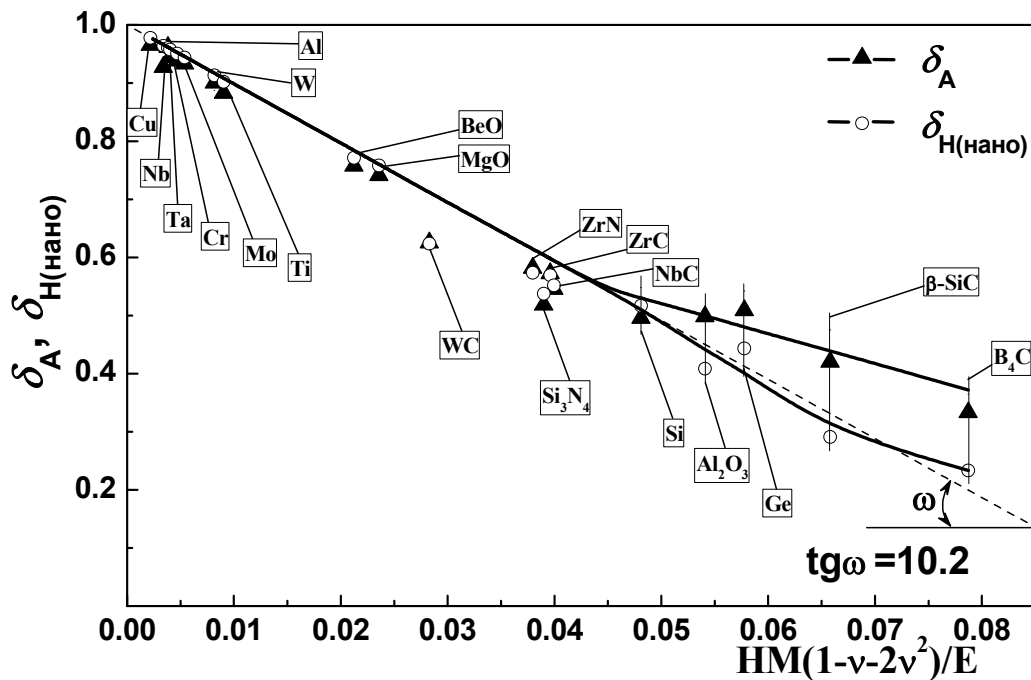


Рис. 5. Залежність величини характеристики пластичності δ_A , розрахованої за співвідношенням площ під кривими навантаження і розвантаження та характеристики пластичності $\delta_{H(\text{нано})}$, розрахованої за рівнянням (13), від відношення $HM(1-\nu-2\nu^2)/E$, для різних матеріалів.

Рівняння (13) передбачає лінійну залежність δ_H від $HM(1-\nu-2\nu^2)/E$. З рис. 5 випливає, що співвідношення (13) добре виконується для $\delta_{H(\text{нано})}$ та δ_A при всіх значеннях цих характеристик вищих за 0,5. При цьому кут ω нахилу прямої на рис. 5 добре співпав з теоретичним значенням $\text{tg } \omega = 1/\ln \sin \gamma \approx 10,2$ (де кут $\gamma = 65^\circ$ для тригранного індентора Берковича).

Вперше показано, що визначена при інструментальному індентуванні величина $\delta_A = A_p/A_t$ приблизно дорівнює характеристиці пластичності $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ (рис. 5), якщо $\delta_H \geq 0,5$, тобто для всіх металів та більшості тугоплавких сполук і керамік.

Тому слід визнати, що обидва методи визначення характеристики пластичності можуть вважатися рівноцінними при $\delta_H > 0,5$. Для характеристики пластичності матеріалів, коли зразки (при стандартних механічних випробуваннях) руйнуються крихко, практично без пластичної деформації, може бути використана одна з величин δ_H або δ_A .

Розвинені уявлення і методики свідчать про доцільність супроводжувати дослідження мікро- і нанотвердості визначенням і аналізом однієї з характеристик пластичності – δ_A або δ_H , оскільки вони в значній мірі визначають механічну поведінку і властивості матеріалів. Лише сукупність цих величин (H , δ_A або δ_H) показує прийнятність матеріалів до використання в тих чи інших галузях промисловості.

У **п'ятому розділі** виконані експерименти з побудови кривих деформації крихких і малопластичних матеріалів (монокристал Si, тугоплавкі сполуки TiB₂ і SiC) методом індентування в інтервалі температур 20 – 900 °С за методикою, розробленою Ю.В. Мільманом.

Основна ідея методу полягає в застосуванні серії тригранних пірамідальних інденторів з різними кутами між віссю і гранню піраміди при вершині ($\gamma = 45^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 75^\circ, 80^\circ, 85^\circ$), що дозволяє змінювати загальний ступінь деформації під індентором ε_t в межах від 2% до 30%. Кожен індентор дає можливість отримати середнє значення твердості за Мейером HM , якому відповідає певна деформація ε_t . Напруження плинину σ при загальній деформації ε_t розраховувалось за величиною HM зі співвідношення Тейбора $HM \approx 3\sigma$. Використання кожного індентора дає змогу отримати одну точку на кривій деформації в координатах напруження – деформація. При цьому пружна частина ε_e кривої будувалася зі співвідношення (2); пластична деформація ε_p розраховувалася за формулою (4), а загальна ε_t – за формулою (1).

На рис. 6 наведені криві деформації для монокристалічного кремнію. Аналіз кривих деформації дозволяє зробити висновок про наявність критичної температури $T_{кр} = 300\text{--}400$ °С, вище якої криві деформації мають звичайну для кристалічних матеріалів форму з параболічним деформаційним зміцненням, яке досягає 100%. Нижче $T_{кр}$ деформаційне зміцнення практично відсутнє. Така поведінка Si добре узгоджується з відомим явищем фазового переходу напівпровідник → метал (під тиском індентора) при індентуванні Si.

Отримані результати відповідають уявленню про те, що виміряна твердість при $T > T_{кр}$ відповідає напруженню плинину, тоді як при $T < T_{кр}$ значення твердості відповідає тиску фазового переходу і не відображає значення напруження плинину. Відзначимо також, що значення твердості при $T < T_{кр}$ не залежать від кута загострення індентора, тобто від ступеня загальної деформації ε_t під індентором.

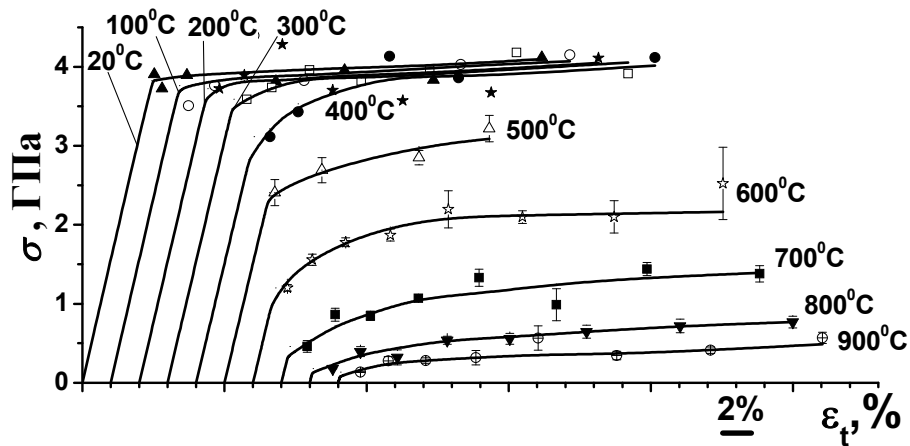


Рис. 6. Деформаційні криві для монокристалічного Si при різних температурах. Навантаження на індентор $P = 1,15$ Н.

Для кривих деформації Si, отриманих при 600°C і вище, характерно параболічне деформаційне зміцнення з моменту початку пластичної течії. Тому криві $\sigma - \varepsilon_t$ можна апроксимувати відповідно до рівняння Людвіка:

$$\sigma = \sigma_0 + N\varepsilon_p^{n^*}, \quad (14)$$

де σ_0 – нижня границя плинності (або границя пропорційності), ε_p – пластична деформація, N – коефіцієнт деформаційного зміцнення, n^* – показник деформаційного зміцнення.

В монографії [В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов // Киев: Наукова думка. – 1975] було показано, якщо механізм деформації дислокаційний, то:

$$N = \beta G b^{1/2} \ell^{-1/2}, \quad (15)$$

де β – константа порядку 1; G – модуль зсуву; b – вектор Бюргерса; ℓ – середня довжина площини ковзання і $n^* \approx 0,5$. Зі збільшенням температури N знижується за рахунок зменшення β та G .

Значення N та n^* при різних температурах наведені в таблиці 2. Видно, що зі збільшенням температури N – зменшується, а значення $n^* \approx 0,5$ (з урахуванням похибок), що є однією з ознак дислокаційного механізму деформації.

Таблиця 2. Значення коефіцієнта деформаційного зміцнення N і показника деформаційного зміцнення n^* для монокристалічного Si

Температура, $^\circ\text{C}$	n^*	N , ГПа
600	0,42	2,72
700	0,55	2,37
800	0,45	1,08
900	0,56	0,92

На рис. 7 представлена залежність деформаційного зміцнення θ і напруження плинну σ від ступеня пластичної деформації при температурі 600°C . Як бачимо, деформаційне зміцнення $\theta = d\sigma/d\varepsilon_p$ різко зменшується з ростом деформації ε_p і при $\varepsilon_p \approx 12\%$ криві $\theta(\varepsilon_p)$ і $\sigma(\varepsilon_p)$ перетинаються, тобто $\theta = \sigma$.

Це співвідношення визначає умову початку локалізації деформації. Отже, використана методика дала змогу визначити деформацію, при якій локалізація пластичної течії стає значною (деформація Консідера – і утворення стабільної "шийки").

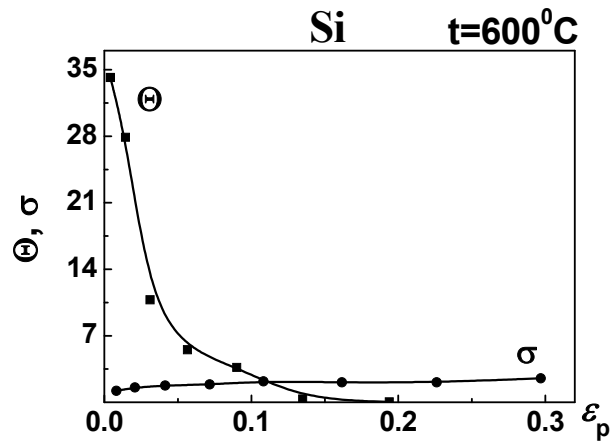
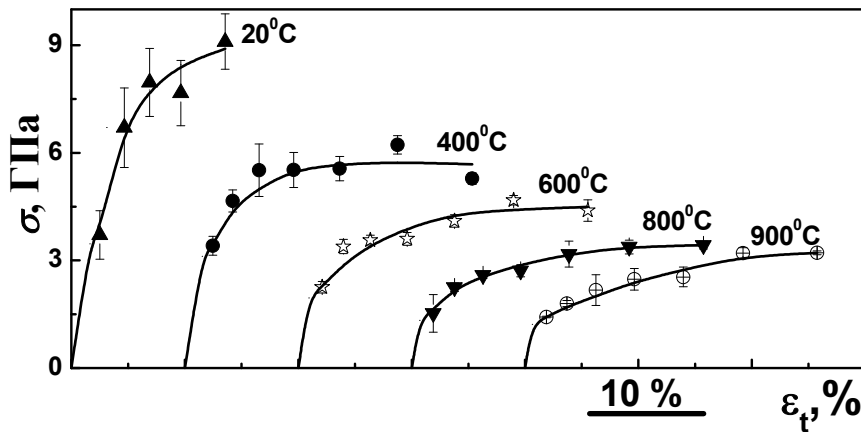


Рис. 7. Залежність деформаційного зміцнення θ та σ для монокристалічного Si від ступеня пластичної деформації ϵ_p .

На рис. 8 представлені криві деформації для кераміки на основі TiB_2 .

За кривими деформації при $T \geq 400^\circ C$ було визначено деформаційне зміцнення (таблиця 3). Як і в випадку монокристалічного Si, $n^* \approx 0,5$, що вказує на дислокаційний механізм деформації цієї кераміки в зазначеному інтервалі температур.



Таблиця 3. Значення коефіцієнта деформаційного зміцнення N і показника деформаційного зміцнення n^* для кераміки TiB_2

Температура, $^\circ C$	n^*	N , ГПа
400	0,42	6,94
600	0,50	6,67
800	0,51	5,26
900	0,52	5,13

Рис. 8. Деформаційні криві для кераміки TiB_2 при різних температурах. Навантаження на індентор $P = 2,34$ Н.

Типові відбитки твердості кераміки TiB_2 , отримані тригранними інденторами з різними кутами загострення і при різних температурах, наведені на рис. 9.

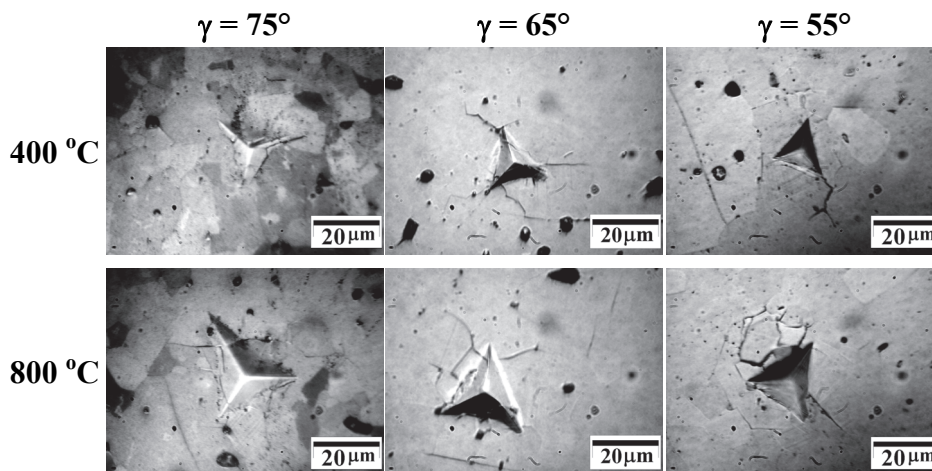


Рис. 9. Відбитки твердості кераміки TiB_2 , отримані тригранними інденторами з різними кутами загострення (γ), при різних температурах.

Побудовані криві деформації кераміки SiC представлені на рис. 10. Як і в випадку кераміки TiB₂, нам не вдалось використати всі 9 інденторів в зв'язку з процесами крихкого руйнування відбитків твердості, особливо при ступенях деформації $\varepsilon > 10\%$.

Для кераміки SiC була визначена температурна залежність напруження плинину при деформації 0,2% , 2% та 10% (рис. 11).

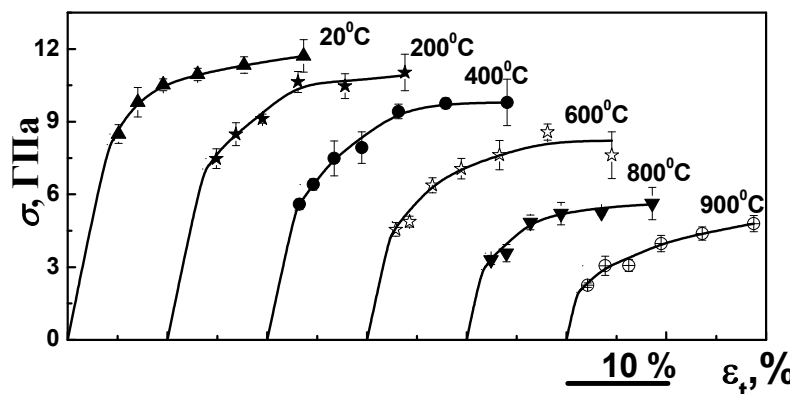


Рис. 10. Деформаційні криві для кераміки SiC при різних температурах. Навантаження на індентор $P = 2,34$ Н.

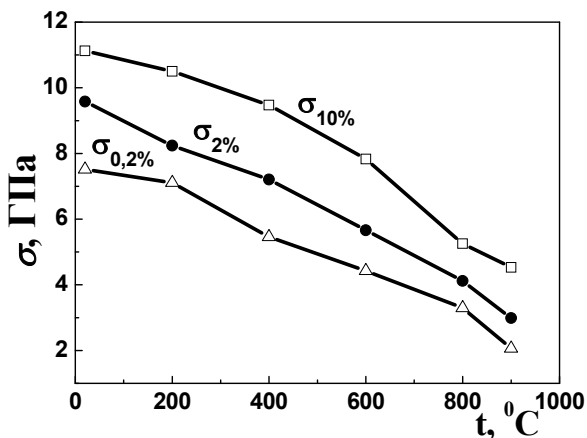


Рис. 11. Температурна залежність напружень плинину кераміки SiC при різних ступенях деформації, визначених за кривими деформації.

Для матеріалів з високим бар'єром Пайерлса – Набаро, а саме такими є досліджені матеріали (Si, TiB₂, SiC), характерна різка температурна залежність границі плинності.

Таким чином, застосована методика індентування вперше дозволила визначити механічні властивості і особливості механізму деформації ряду малопластичних матеріалів при температурах, менших температури в'язко – крихкого переходу, що неможливо було б зробити методами стандартних механічних випробувань.

В шостому розділі метод індентування було застосовано для вивчення і аналізу особливостей механічної поведінки наноматеріалів.

Дослідження механічних властивостей наноструктурних матеріалів, покриттів і поверхневих шарів виробів має важливе значення для характеристики і порівняння таких матеріалів між собою. Методом індентування було досліджено декілька матеріалів такого класу (наноструктурований Ni і сплав Zn-22 мас.% Al).

Нанокристалічна структура в Ni (рис. 12а) із середнім розміром зерна $d_g = 500$ нм була створена крутінням під високим тиском. Нанокристалічна двофазна структура з $d_g = 400$ нм (рис. 12б) була створена завдяки евтектичній реакції в класичному надпластичному сплаві Zn-22%Al.



Рис. 12. Мікроструктура масивних наноструктурних зразків, SEM фотографії: а) поверхня зламу Ni; б) механічно полірована поверхня сплаву Zn-22%Al.

Проведені дослідження залежності твердості по Вікерсу HV і характеристики пластичності δ_H від температури показали існування мінімуму в залежності $HV(T)$ і різкому максимумі в $\delta_H(T)$ (рис. 13). Розрахунок значень δ_H для досліджуваних матеріалів був проведений з урахуванням зміни модуля Юнга E від температури.

Результати для Ni (рис. 13а) припускають розвиток надпластичності при температурі, яка відповідає максимальному значенню δ_H . Для наноструктурованого Ni цією температурою є $350\text{ }^\circ\text{C}$, а для сплаву Zn-22%Al максимальна δ_H знаходиться в інтервалі температур $150 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 13б).

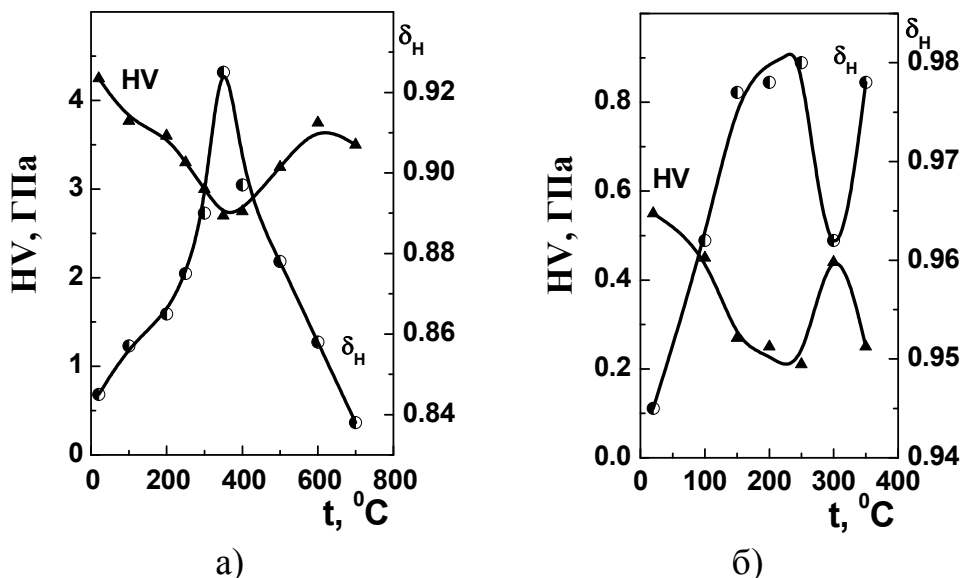


Рис. 13. Температурна залежність HV і δ_H для зразків нанокристалічного Ni (а) і Zn-22%Al (б).

Напруження пластичного плинину при надпластичній деформації, як правило, має вигляд:

$$\sigma = k\varepsilon^r \dot{\varepsilon}^{m^*}, \quad (16)$$

де k , r та m^* константи матеріалу, m^* є параметром надпластичності. При індентуванні швидкість деформації $\dot{\varepsilon}$ може бути визначена із залежності діагоналі відбитка D від часу індентування t :

$$\dot{\varepsilon} = \text{const} \frac{dD}{dt} \quad (17)$$

Використовуючи формулу Тейбора ($\sigma \approx HM/3$) для σ і беручи до уваги, що середня деформація під даним індентором $\varepsilon_t = const$, m^* може бути розрахований з відношення:

$$m^* \approx d \lg HV / d \lg \dot{\varepsilon}. \quad (18)$$

Результати розрахунків наведені в таблиці 4.

Таблиця 4. Параметр надпластичності m^* в наноструктурних масивних матеріалах

Матеріал	$t, ^\circ\text{C}$	m^*
Ni	20	0.043
Ni	350	0.43
Zn-22%Al	20	0.27
Zn-22%Al	200	0.31

Для стану надпластичності значення m^* , як відомо, дорівнює або вище, ніж 0,3. Таким чином, нанокристалічний Ni найбільш надпластичний при 350 °C, а в Zn + 22%Al найвища надпластичність досягається при 200 – 250 °C. Для цього сплаву δ_H в стані надпластичності досягає значення 0,98, тобто пластична деформація при індентуванні становить 98%.

Досить високу величину m^* в сплаві Zn-22%Al при 20 °C, коли надпластичність матеріалу проявляється слабо, можна пояснити розвитком процесів повзучості під індентором в цьому легкоплавкому металі.

Результати досліджень свідчать, що максимальне значення δ_H (розраховане при індентуванні) відповідає температурі надпластичної деформації, що може використовуватися для оцінки цієї температури і для інших матеріалів.

ВИСНОВКИ

Дисертаційна робота присвячена розвитку нових фізичних уявлень та удосконаленню методик дослідження та визначення механічних властивостей кристалічних матеріалів при локальному навантаженні в мікро- і нанооб'ємах.

1. Розвинені фізичні уявлення про масштабну залежність твердості кристалічних матеріалів при наноіндентуванні пірамідальними інденторами, для яких виконується умова: $\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \approx const$ (де ε_t , ε_e та ε_p загальна, пружна і пластична деформації, відповідно).

- Встановлено, що розмірний ефект при наноіндентуванні, коли знижується навантаження на індентор, обумовлений утрудненням пластичної деформації при зменшенні розміру відбитка. Зниження ε_p пов'язано з ускладненням в роботі дислокаційних джерел, а також зменшенням середньої довжини пробігу дислокації. В зв'язку з тим, що $\varepsilon_t \approx const$, зменшення ε_p призводить до зростання ε_e , що, відповідно до закону Гука, веде до збільшення твердості.

- Для усунення розмірного ефекту пропонується проводити порівняння твердості різних матеріалів або одного матеріалу в різних структурних станах не при постійному навантаженні ($P = const$), а при однаковому розмірі відбитка твердості, який характеризується фіксованою глибиною проникнення (h_ϕ) або за запропонованими формулами здійснювати перерахунок твердості на цю фіксовану глибину, аналогічно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях

(доцільно використовувати $h_{\phi} = 1000$ нм для металів і $h_{\phi} = 100$ нм для високотвердих матеріалів). Застосування розвиненої методики дозволяє більш коректно порівнювати результати вимірювання нанотвердості, отримані в різних роботах.

- Коректність запропонованих для перерахунку формул підтверджена на прикладі монокристалічної міді, для якої розраховані криві залежності твердості від навантаження $H(P)$ та від переміщення індентора $H(h)$ і отримані експериментальні значення $H(P)$ і $H(h)$. Показано, що у всьому досліджуваному діапазоні навантажень P та переміщень індентора h спостерігається збіг результатів, отриманих при розрахунку та з експерименту.

2. Показано, що характеристика пластичності $\delta_A = A_p/A_t$ (де A_p і A_t – робота пластичної та загальної деформації, відповідно), яка розрахована при інструментальному індентуванні за кривими навантаження – переміщення індентора, практично співпадає з характеристикою пластичності $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ (де ε_p і ε_t – відповідно, пластична та загальна деформації при індентуванні) при $\delta_H \geq 0,5$, тобто для всіх металів і більшості тугоплавких сполук і керамік. Суттєво, що визначення δ_A не вимагає знання інших параметрів матеріалу (модуль Юнга E , коефіцієнт Пуассона ν). Отримані результати свідчать про доцільність при визначенні твердості робити розрахунок однієї з характеристик пластичності – δ_A або δ_H , оскільки вони в значній мірі визначають механічну поведінку матеріалу.

3. Вперше розвинена методика побудови кривих деформації для крихких (при стандартних механічних випробуваннях) матеріалів. Дослідження зроблені для монокристалічного Si і керамік TiB_2 та SiC в широкому інтервалі температур (20 – 900 °C). За отриманими кривими для Si і кераміки TiB_2 визначено параметри деформаційного зміцнення (за рівнянням Людвіка) N та n^* в інтервалі температур 400 – 900 °C.

- Встановлено, що показник деформаційного зміцнення $n^* \approx 0,5$ для Si (при 600 – 900 °C) і TiB_2 (при 400 – 900 °C), що свідчить про дислокаційний механізм деформації цих матеріалів в зазначеному діапазоні температур.

- Для Si показано, що при температурі менше 400 °C величина твердості не залежить від ступеня деформації під індентором і приблизно дорівнює критичному тиску фазового переходу, який спостерігається при індентуванні Si.

4. Розвинені методики індентування дають змогу вивчати і визначати механічні характеристики наноструктурованих масивних матеріалів. На прикладі сплаву Zn-22%Al показано, що в інтервалі температур, де реалізується надпластичність, значення характеристики пластичності δ_H (яка визначається при індентуванні) різко зростає. Це дає змогу використовувати температурну залежність δ_H для визначення діапазону температур, в якому проявляється надпластичність в наноструктурованих металах.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Milman, Yu.V. Indentation technique for determination of mechanical behavior of nanomaterials (bulk and coatings) / Yu.V. Milman, W. Lojkowski, S.I. Chugunova, D.V.

Lotsko, I.V. Gridneva, A. Golubenko // *Solid State Phenomena*. – 2003. – Vol. 94. – P.55-58.

2. Мильман, Ю.В. Влияние твёрдости и модуля упругости материала на форму отпечатка при наноиндентировании / Ю.В. Мильман, А.А. Голубенко, Т.Г. Рогуль, С.Н. Дуб // *Деформация и разрушение материалов*. – 2006. – №10. – С.31-35.

3. Milman, Yu.V. Construction of stress-strain curves for brittle materials by indentation in a wide temperature range / Yu.V. Milman, I.V. Gridneva, A.A. Golubenko // *Science of Sintering*. – 2007. – Vol.39. – P.65-67.

4. Milman, Yu.V. Plasticity characteristics obtained through instrumental indentation / Yu. Milman, S. Dub, A. Golubenko // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2008. – Vol. 1049. – P.123-128.

5. Мильман, Ю.В. Масштабная зависимость твердости и характеристики пластичности, определяемой при индентировании / Ю.В. Мильман, С.Н. Дуб, А.А. Голубенко // *Деформация и разрушение материалов*. – 2008. – №8. – С.3-10.

6. Milman, Yu.V. Indentation size effect in nanohardness / Yu.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub // *Acta Materialia*. – 2011. – Vol.59. – P.7480-7487.

7. Milman, Yu.V. Mechanical properties of type II b synthetic diamond at a temperature of 900°C / Yu.V. Milman, E.M. Pidgornyuk, A.N. Katrusha, S.I. Chugunova, A.A. Golubenko, S.A. Ivakhnenko // *Journal of Superhard Materials*. – 2012. – Vol.34, No.5. – P.308-313.

8. Milman, Y.V. Determination of nanohardness at a fixed size of hardness indent for the elimination of the size factor / Y.V. Milman, A.A. Golubenko, S.N. Dub // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2015. – №2(96). – P.171-177.

9. Milman, Yu.V. Plasticity of materials determined by the indentation method / Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, A.A. Golubenko // *Progress in Physics of Metals*. – 2018. – Vol.19, No.3. – P.271-308.

10. Гриднева, И.В. Особенности механического поведения монокристаллического кремния при индентировании / И.В. Гриднева, А.А. Голубенко, С.И. Чугунова, Ю.В. Мильман // XIV Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, Россия, 12 - 14 марта 2003). Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2003. – С.122-123.

11. Голубенко, А.А. Исследование механизмов деформации и разрушения хрупких материалов методом индентирования / А.А. Голубенко, И.В. Гриднева, С.И. Чугунова, Ю.В. Мильман // XV Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, Россия, 12-14 апреля 2005). Тезисы докладов. – Санкт-Петербург, 2005. – С.42.

12. Мильман, Ю.В. Масштабная зависимость нанотвердости / Ю.В. Мильман, А.А. Голубенко, С.Н. Дуб // 49 Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Киев, Украина, 14-18 июня 2010). Тезисы докладов. – Киев, 2010. – С.212.

13. Мильман, Ю.В. Характеристика пластичности, определяемая методом индентирования / Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова, А.А. Голубенко // 51-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», (Харьков, Украина, 16-20 мая 2011) Тезисы докладов. – Харьков, 2011. – С.28.

14. Чугунова, С.И. Анализ механического поведения керамических материалов при индентировании / С.И. Чугунова, А.А. Голубенко, И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман // V Межд. научная конференция «Современные достижения в науке и образовании» (Нетания, Израиль, 27 сентября-4 октября 2011). Тезисы докладов. – Нетания, 2011. – Т.1. – С.7-10.

15. Мильман, Ю.В. Физические основы масштабной зависимости нанотвердости / Ю.В. Мильман, А.А. Голубенко // Вторые Московские чтения по проблемам прочности материалов, посвященные 80-летию со дня рождения академика РАН Ю.А. Осипяна (Черноголовка, Россия, 10-14 октября, 2011). Тезисы докладов. – Черноголовка, 2011. – С.108.

16. Пидгорнюк, Е.М. Использование метода локального нагружения жестким индентором для определения микромеханических свойств полупроводниковых алмазов / Е.М. Пидгорнюк, А.А. Голубенко, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, А.Н. Катруша // Міжнар. конф. «ПМ-2012: Порошкова металургія: її сьогодні і завтра», присвячена 60-річчю ІІМ НАНУ (Київ, Україна, 27-30 листопада 2012). Тези доповідей. – Київ, 2012. – С.229.

17. Мильман, Ю.В. Определение нанотвердости при фиксированном размере отпечатка твердости / Ю.В. Мильман, С.Н. Дуб, А.А. Голубенко // 55-ая Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Харьков, Украина, 9-13 июня 2014). Тезисы докладов. – Харьков, 2014. – С.12.

18. Мильман, Ю.В. Масштабная зависимость твердости тугоплавких соединений Тезисы конференции / Ю.В. Мильман, А.А. Голубенко // 6-я Межд. Самсоновская конференция «Материаловедение тугоплавких соединений» (Киев, Украина, 22-24 мая 2018). Тезисы докладов. – Киев, 2018. – С. 29.

АНОТАЦІЯ

Голубенко О.А. Особливості визначення фізико-механічних властивостей твердих тіл при локальному навантаженні в мікро- та нанооб'ємах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.13 – фізика металів – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

Розвинені фізичні уявлення про масштабну залежність твердості кристалічних матеріалів при наноіндентуванні. Запропоновано феноменологічний підхід до масштабної залежності твердості, що дозволяє не враховувати конкретні дислокаційні механізми деформації при індентуванні. Природа масштабної залежності твердості обговорюється в зв'язку зі співвідношенням пружної ε_e і пластичної ε_p деформації матеріалу під індентором. Встановлено, що розмірний ефект обумовлений утрудненням пластичної деформації і зростанням пружної деформації, що призводить, в відповідності закону Гука, до збільшення твердості.

Для стандартизації результатів твердості різних матеріалів розроблені формули і запропоновано метод перерахунку твердості з одного навантаження на інше або з однієї глибини відбитка на якусь фіксовану глибину h_ϕ , що дозволяє більш коректно порівнювати результати вимірювання нанотвердості, отримані в різних роботах.

Показано, що розрахована при інструментальному індентуванні характеристика пластичності $\delta_A = A_p/A_t$ (де A_p і A_t – робота пластичної та загальної деформації,

відповідно), майже співпадає з $\delta_H = \varepsilon_p / \varepsilon_t$ (де ε_p і ε_t – відповідно, пластична та загальна деформації при інденуванні), якщо $\delta_H \geq 0,5$, тобто для всіх металів та більшості тугоплавких сполук і керамік.

Вперше методом мікроінденування побудовані криві деформації $\sigma(\varepsilon_t)$ для крихких матеріалів – монокристалічного Si і керамік на основі TiB_2 і SiC в широкому інтервалі температур (20 – 900 °C) та деформацій ($\varepsilon_t = 2 - 30\%$). За отриманими кривими для Si і кераміки TiB_2 визначено параметри деформаційного зміцнення в інтервалі температур 400 – 900 °C.

За допомогою розвинених методик інденування були вивчені і визначені механічні характеристики наноструктурованих матеріалів. Зміна характеру температурної залежності характеристики пластичності δ_H дає змогу визначати інтервал температур, в якому проявляється надпластичність матеріалів, для яких вона притаманна.

Ключові слова: масштабна залежність твердості, нанотвердість, механічні властивості, пластичність, температура.

АННОТАЦІЯ

Голубенко А.А. Особенности определения физико-механических свойств твердых тел при локальном нагружении в микро- и нанобъемах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.13 – физика металлов – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Развиты физические представления о масштабной зависимости твердости кристаллических материалов при наноиндентировании пирамидальными инденторами, для которых выполняется условие: $\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \approx const$ (где ε_t , ε_e и ε_p – общая, упругая и пластическая деформации, соответственно).

Предложен феноменологический подход к масштабной зависимости твердости, который позволяет не учитывать конкретные дислокационные механизмы деформации при инденитировании. Природа масштабной зависимости твердости обсуждается в связи с соотношением упругой ε_e и пластической ε_p деформации материала под индентором. Экспериментально установлено, что размерный эффект обусловлен затруднением пластической деформации под индентором при уменьшении размера отпечатка. Снижение ε_p связано с затруднением в работе дислокационных источников, а также уменьшением средней длины пробега дислокации. Учитывая, что $\varepsilon_t \approx const$, уменьшение ε_p приводит к возрастанию ε_e , что, в соответствии с законом Гука, ведет к увеличению твердости.

Для устранения размерного эффекта предлагается проводить сравнение твердости различных материалов или одного материала в различных структурных состояниях не при одинаковой нагрузке на индентор $P = const$, а при одинаковом, фиксированном по некой глубине h_ϕ , размере отпечатка твердости (подобно стандартизации размеров образцов при механических испытаниях). Показано, что целесообразно использовать $h_\phi = 1000$ нм для пластических материалов с низкой твердостью и $h_\phi = 100$ нм для высокотвердых материалов.

Для стандартизации результатов твердости различных материалов разработаны формулы и предложен метод пересчета твердости с одной нагрузки на другую или с одной глубины отпечатка на некоторую фиксированную глубину h_f , что позволит более корректно сравнивать результаты измерения нанотвердости, полученные разными исследователями.

Дальнейшее развитие получила методика определения характеристики пластичности при инструментальном индентировании. Показано, что рассчитанная при инструментальном индентировании характеристика пластичности $\delta_A = A_p/A_t$ (где A_p и A_t – работа пластической и общей деформации, соответственно), практически равна $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ (где ε_p и ε_t – соответственно, пластическая и общая деформации при индентировании), если $\delta_H \geq 0,5$, то есть для всех металлов и большинства тугоплавких соединений и керамик. Существенно, что определение δ_A не требует знания упругих постоянных материала (модуль Юнга E , коэффициент Пуассона ν).

Впервые методом микроиндентирования построены кривые деформации $\sigma(\varepsilon)$ для хрупких (при стандартных механических испытаниях) материалов – монокристаллического Si и керамик на основе TiB₂ и SiC в широком интервале температур (20 – 900 °C). Показано, что в диапазоне температур 400 – 900 °C, кривые имеют обычную для кристаллических материалов параболическую форму. По полученным кривым для Si и керамики TiB₂ определены параметры деформационного упрочнения N и n^* . Показано, что с увеличением температуры N – уменьшается, а значение $n^* \approx 0,5$, что свидетельствует о дислокационном механизме деформации этих материалов в интервале температур 400 – 900 °C.

С помощью развитых методик индентирования были изучены и определены механические характеристики наноструктурированных материалов в диапазоне температур 20 – 700 °C. Анализ температурной зависимости твердости и характеристики пластичности δ_H позволяет определять интервал температур, в котором проявляется сверхпластичность материалов, для которых она свойственна.

Ключевые слова: масштабная зависимость твердости, нанотвердость, механические свойства, пластичность, температура.

SUMMARY

Golubenko O.A. Features of determination of physical and mechanical properties of solids under local loading in micro- and nanovolumes. – Manuscript.

Thesis for candidate's degree, specialty 01.04.13 – physics of metal – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The physical ideas about the indentation size effect of crystalline materials at nanoindentation have been developed. A phenomenological approach to the large-indentation size effect, which allows to ignore the specific dislocation mechanisms of deformation during indentation, has been proposed. The nature of the indentation size effect in relation to the ratio of elastic ε_e and plastic ε_p deformation of the material under the indenter is discussed. It is established that the dimensional effect is determined by the difficulty of plastic deformation and the growth of elastic deformation, which leads to an increase of hardness in accordance with Hooke's law.

To standardize the hardness results of different materials, a number of formulas have been developed and a method of calculating the hardness from one load to another or from one imprint depth to some fixed depth h_f has been proposed. This allows a more accurate comparison the results of nanohardness measurements obtained by different researchers.

It is shown that the plasticity characteristic calculated at instrumental indentation $\delta_A = A_p/A_t$ (where A_p and A_t is the work of plastic and total deformation, respectively), almost coincides with $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ (where ε_p and ε_t are plastic and total deformation during indentation, respectively) if $\delta_H \geq 0,5$, i.e. for all metals and most refractory compounds and ceramics.

For the first time, the deformation curves $\sigma(\varepsilon_i)$ for brittle materials – monocrystalline Si and ceramics based on TiB_2 and SiC in a wide range of temperatures (20 – 900 °C) and deformations ($\varepsilon_t = 2 - 30 \%$) has been created. According to the obtained curves for Si and TiB_2 ceramics the parameters of deformation hardening in the temperature range of 400 – 900 °C has been determined.

Using the developed methods of indentation, the mechanical characteristics of nanostructured materials has been studied and determined. Changing the temperature dependence of the plasticity characteristic δ_H makes it possible to determine the temperature range of superplasticity in the materials in which this phenomenon is inherent.

Key words: scale dependence of hardness, nanohardness, mechanical properties, plasticity, temperature.

Підп. до друку 31.03.2021 р. Формат 60×84 1/16. Папір офс. Гарнітура Times New Roman. Ум.-друк. арк. 0,9. Тираж 100 прим. Зам. № 31-20.

Виготівник ТОВ «Видавництво „КІМ”

Свідоцтво про внесення до державного реєстру суб'єктів видавничої справи
серії ДК №2888 від 3.07.2007 р.

03680, м. Київ, вул. Кржижановського, 3, ОКТБ – корп. 5, оф. 140.

Тел.:(044) 221-41-05.