НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича

*На правах рукопису*

538.951.405:620.178.015

ГОЛУБЕНКО ОЛЕКСІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ

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

Спеціальність: 01.04.13 – фізика металів

Дисертація на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Науковий керівник
член-кореспондент НАН України,
професор,
доктор фізико-математичних наук
Мільман Юлий Вікторович

Київ – 2021

# 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 $\varepsilon_e$ і пластичної $\varepsilon_p$ 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 $h_ф$, 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 $\varepsilon_p$ і $\varepsilon_t$ – відповідно, пластична та загальна деформації при індентуванні), 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 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 індентування були вивчені і визначені механічні характеристики наноструктурованих матеріалів. Зміна характеру температурної залежності характеристики пластичності $\delta_H$ дає змогу визначати інтервал температур, в якому проявляється надпластичність матеріалів, для яких вона притаманна.

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

## 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 $\varepsilon_e$ and plastic $\varepsilon_p$ 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 $\varepsilon_p$ and $\varepsilon_t$ 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 $\sigma(\varepsilon_t)$ 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 $\delta_H$ 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.

# АННОТАЦИЯ

**Голубенко А.А. Особенности определения физико-механических свойств твердых тел при локальном нагружении в микро- и нанообъемах.** – 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 зависимость твердости кристаллических материалов при наноиндентировании пирамидальными инденторами, для которых выполняется условие: $\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \approx const$ (где $\varepsilon_t$, $\varepsilon_e$ и $\varepsilon_p$ общая, упругая и пластическая деформации, соответственно).

Предложен феноменологический подход к масштабной зависимость твердости, который позволяет не учитывать конкретные дислокационные механизмы деформации при индентировании. Природа масштабной зависимости твердости обсуждается в связи с соотношением упругой $\varepsilon_e$ и пластической $\varepsilon_p$ деформации материала под индентором. Экспериментально установлено, что размерный эффект обусловлен затруднением пластической деформации под индентором при уменьшении размера отпечатка. Снижение $\varepsilon_p$ связано с затруднением в работе дислокационных источников, а также уменьшением средней длины пробега дислокации. Учитывая, что $\varepsilon_t \approx const$, уменьшение $\varepsilon_p$ приводит к возрастанию $\varepsilon_e$, 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 $h_ф$, размере отпечатка твердости (подобно стандартизации размеров образцов при механических испытаниях). Показано, что целесообразно использовать $h_ф = 1000$ нм для пластических материалов с низкой твердостью и $h_ф = 100$ 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 $h_ф$, что позволит более корректно сравнивать результаты измерения нанотвердости, полученные разными исследователями.

Дальнейшие 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 $\varepsilon_p$ и $\varepsilon_t$ – соответственно, пластическая и общая деформации при индентирования), если $\delta_H \geq 0{,}5$ , то есть для всех металлов и большинства тугоплавких соединений и керамик. Существенно, что определение $\delta_A$ не требует знания упругих постоянных материала (модуль Юнга $E$, коэффициент Пуассона $\nu$).

Впервые методом микроиндентирования построены кривые деформации $\sigma(\varepsilon_i)$ для хрупких (при стандартных механических испытаниях) материалов – монокристаллического Si и керамик на основе $TiB_2$ 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 $TiB_2$ 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 $\delta_H$ позволяет определять интервал температур, в котором проявляется сверхпластичность материалов, для которых она свойственна.

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

За темою дисертації опубліковані наступні роботи:

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.Осипьяна (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 ІПМ 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ…… 14
ВСТУП …… 16
1 ІНДЕНТУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ ……. 29
1.1 Найбільш поширені і використовувані методи визначення твердості ……... 29
1.2 Діапазони визначення твердості (макро-, мікро- і нано)……... 35
1.3 Інструментальна твердість, як сучасний метод визначення твердості ……... 38
1.4 Наноіндентуваня, метод дослідження твердості при малих навантаженнях ……... 42
1.5 Аналіз *P-h* – діаграми, метод визначення твердості та модуля Юнга за Олівером і Фарром ……..... 47
1.6 Масштабна залежність твердості, загальні положення та причини виникнення ……... 53
1.6.1 Основні моделі та рівняння масштабної залежність твердості…… 58
1.7 Характеристика пластичності, її визначення і основні положення…….. 63
1.8 Методика побудови кривих деформації при індентуванні…….. 69
1.9 Дослідження і вивчення фазових перетворень методом індентування…….. 74
1.10 Вивчення рухливості дислокацій при індентуванні…….. 80
1.11 Висновки та постановка завдань дослідження…….. 84
2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ……... 86
2.1 Матеріали …… 86
2.2 Методи дослідження ...……. 87

| | | |
|---|---|---|
| 3 | ФІЗИЧНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МАСШТАБНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ МІКРО- ТА НАНОТВЕРДОСТІ ПРИ ИНДЕНТИРОВАНИИ .... | 92 |
| | Вступ ……..……... | 92 |
| 3.1 | Зміна форми відбитка твердості в залежності від навантаження $P$ при індентуванні ...……...…… | 94 |
| 3.2 | Пластична і пружна деформації при наноіндентуванні..……..… | 95 |
| 3.3 | Перевірка співвідношення $ctg\gamma_1 = ctg\gamma - 1{,}77\frac{HM}{E_{ef}}$, яке описує відмінність кута $\gamma_1$ для відновленого відбитка твердості, від відповідного кута $\gamma$ для індентора ....…….…. | 99 |
| 3.4 | Вплив навантаження $P$ на величину нанотвердості ……. | 104 |
| 3.5 | Залежність нанотвердості від переміщення індентора $h$ ……. | 107 |
| 3.6 | Методика перерахунку значень твердості по навантаженню або глибині проникнення індентора, пропозиція стандартизації вимірювань……. | 108 |
| | Висновки до розділу 3…….. | 113 |
| 4 | РОЗВИНЕННЯ РОЗРАХУНКІВ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИЧНОСТІ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ ……. | 116 |
| | Вступ ……..……... | 116 |
| 4.1 | Характеристика пластичності, яка визначається при наноіндентуванні ……. | 117 |
| 4.2 | Масштабна залежність характеристики пластичності $\delta_H$ ……..... | 119 |
| 4.3 | Співвідношення між характеристиками пластичності $\delta_{H(нано)}$ і $\delta_A$ та величиною $\frac{HM}{E}(1-\nu_1-2\nu_1^2)$ …….……... | 123 |
| | Висновки до розділу 4…….. | 125 |
| 5 | ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ МАЛОПЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА КРИВИМИ ДЕФОРМАЦІЇ, ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ІНДЕНТУВАННЯ……. | 128 |

Вступ ……..……... 128

5.1 Побудова кривих деформації методом індентування та їх аналіз на прикладі монокристалічного кремнію……... 129

5.1.1 Дослідження довжини дислокаційних трас $L$ і щільності дислокацій $\rho$ від ступеня деформації під індентором для монокристалічного Si……... 133

5.2 Побудова кривих деформації методом індентування та їх аналіз для керамік SiC та $TiB_2$…… 135

Висновки до розділу 5……. 140

6 ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІКИ ІНДЕНТУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ НАНОМАТЕРІАЛІВ..... 142

Вступ ……..…….. 142

6.1 Криві залежності твердості та характеристики пластичності від температури для наноструктурованих матеріалів …… 142

Висновки до розділу 6……..……. 146

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ …… 147

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ……..…….. 150

ДОДАТОК…… 168

# ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

$b$ – модуль вектора Бюргерса дислокації;

$d$ – діагональ відбитка твердості;

$E$ – модуль Юнга;

$E_{ef}$ – ефективний модуль контактної пари індентор-зразок;

$G$ – модуль зсуву;

$h$ – глибина переміщення індентора;

$HB$ – твердість по Бринеллю;

$HM$ – твердість по Меєру;

$HRA$, $HRC$ та $HRB$ – твердість по Роквеллу (за шкалою А, С і В);

$HV$ – твердість по Вікерсу;

$НБ$ – твердість по Берковичу;

$L$ – довжина дислокаційних трас навколо відбитка мікротвердості;

$P$ – навантаження на індентор;

$S$ – площа поверхні відбитка твердості;

$T$, $t$ – температура (град. К та °С);

$T_{кр}$ – критична температура фазового переходу;

$T_x$ – температура холодноламкості;

$U$ – енергія активації руху дислокацій;

$V$ – активаційний об’єм;

$\gamma$ – кут при вершині індентора між віссю і гранню;

$\gamma_1$ – кут при вершині відбитка твердості між віссю і гранню;

$\delta$ – подовження до руйнування при випробуваннях на згин;

$\delta_H$ – характеристика пластичності при індентуванні;

$\delta_A$ – характеристика пластичності, визначена при

інструментальному індентуванні;

$\dot{\varepsilon}$ – швидкість деформації;

$\varepsilon_e$ – пружна деформація під індентором;

$\varepsilon_p$ – пластична деформація під індентором;

$\varepsilon_t$ – загальна деформація під індентором;

$\nu$ – коефіцієнт Пуассона;

$\rho$ – щільність дислокацій;

$\sigma$ – границя плинності;

$\tau_c$ – критичне напруження зсуву;

$\psi$ – поперечне звуження до руйнування.

# ВСТУП

В останні роки велика увага приділяється розробці наноструктурованих матеріалів, отриманню наношарів і волокон з нанорозмірним діаметром. Перехід до нано розмірів суттєво змінює комплекс фізико-механічних властивостей матеріалів.

Вивчення та визначення механічних властивостей наноструктурних матеріалів, керамік, покриттів і поверхневих шарів, окремих фазових компонентів композиційних матеріалів, а також аналіз різних механічних властивостей зварних з'єднань і інших структур, властивості яких змінюються вздовж поперечного перерізу, має важливе значення для характеристики і порівняння таких матеріалів між собою. Але можливість визначення механічних властивостей подобного роду матеріалів 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 широкого 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.

Методика побудови кривих деформації за допомогою індентування дозволяє отримувати деформаційні криві і визначати характеристики міцності широкого кола матеріалів, включаючи і крихкі, в широкому інтервалі температур. Методами індентування можна характеризувати і визначати пластичність (безрозмірний параметр, який дорівнює частині пластичної деформації в загальній пружно – пластичній деформації під

індентором) крихких (при стандартних механічних випробуваннях) матеріалів.

При індентуванні алмазними пірамідами, навантаження на індентор $P$ може змінюватися в дуже широких межах: від 1000 Н при вимірюванні макротвердості до частки мілліньютона 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. Аткінсон, 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.

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, ГЩУ 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 $\delta_{\text{А}}$ і визначити її кореляцію з характеристикою пластичності $\delta_{\text{Н}}$ (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, ГЩУ 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 °С), оптична та атомно-силова мікроскопія.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації відповідає основним напрямам 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.).

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 $\varepsilon_e$ та $\varepsilon_p$ пружна $\varepsilon_e$ 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 $\varepsilon_p$ під індентором при зменшенні розміру відбитка. Зниження $\varepsilon_p$ обумовлено утрудненням в роботі дислокаційних джерел, а також зменшенням середньої довжини пробігу дислокації. Враховуючи, що для пірамідальних інденторів $\varepsilon_t \approx const$, зниження $\varepsilon_p$ супроводжується зростанням $\varepsilon_e$, 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 $h_ф$ (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 $h_ф$.

- 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 $\delta_A$ 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 $\varepsilon_t$ 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 °C. 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 °C. Показано, що за зміною температурної залежності характеристики пластичності $\delta_H$ з'являється можливість визначати 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 $\delta_A$ та $\delta_H$, 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 $\delta_H$ 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 $TiB_2$ 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 $20 - 900$ °C, 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, Черноголовка, 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 42 рисунків та 10 таблиць.

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 ($\delta_H$ та $\delta_A$).

На відміну від характеристик пластичності, які визначають стандартними методами випробувань на розтяг та стиск, характеристики пластичності $\delta_H$ та $\delta_A$, 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 $\gamma_1$), були проведені тривимірні топометричні

вимірювання за допомогою атомно-силового мікроскопу NanoScope IIIa серії Dimension 3000TM.

Побудова кривих деформації методом індентування в інтервалі температур $20 - 900$ °C, для деяких з досліджуваних матеріалів, була здійснена за допомогою серії тригранних алмазних пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині. 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.

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 $\varepsilon_e$ і пластичної $\varepsilon_p$ 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 $h_ф$, що дозволить більш коректно порівнювати результати вимірювання нанотвердості отримані в різних роботах.

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

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 $\varepsilon_p$ і $\varepsilon_t$ – відповідно, пластична та загальна деформації при індентуванні), якщо $\delta_H \geq 0{,}5$ , тобто для всіх металів та більшості тугоплавких сполук і керамік.

У п’ятому розділі виконані експерименти з побудови кривих деформації крихких і малопластичних матеріалів (монокристал Si, тугоплавкі сполуки $TiB_2$ 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°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 85°), що дозволяє змінювати загальний ступінь деформації під індентором $\varepsilon_t$ в межах від 2% до 30%. Кожен індентор дає можливість отримати середнє значення твердості за Меєром *HM*, якому відповідає певна деформація $\varepsilon_t$. Напруження плину $\sigma$ при загальній деформації $\varepsilon_t$ 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.

Вперше методом мікроіндентування 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 °С) та деформацій ($\varepsilon_t$ = 2 – 30 %). Показано, що в діапазоні температур 400 – 900 ° С, криві мають звичайну для кристалічних матеріалів параболічну форму. За отриманими кривими для Si і кераміки $TiB_2$ визначено параметри деформаційного зміцнення *N* та *n**.

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.

Автором методом індентування було досліджено декілька матеріалів такого класу (наноструктурований Ni і сплав Zn-22 мас.% Al) в діапазоні температур (20 – 700 °C).

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

У висновках сформульовані основні результати, отримані в роботі.

# 1. ІНДЕНТУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ

## 1.1 Найбільш поширені і використовувані методи визначення твердості

Твердість – це властивість матеріалу чинити опір пружно-пластичному деформуванню або руйнуванню в поверхневому шарі при місцевих контактних впливах [1].

Випробування по визначенню твердості – це метод, який полягає, в основному, в проникненні в матеріал, механічні властивості якого невідомі, іншого матеріалу, властивості якого нам відомі. Ця техніка бере свій початок зі шкали твердості Мооса у 1822 р., згідно з якою матеріали, здатні залишати постійні подряпини на іншому еталонному матеріалі, оцінювалися як більш тверді, при цьому алмазу присвоювалось максимальне значення за шкалою яке дорівнює 10. 10-ступінчаста шкала твердості Мооса досі використовується в мінералогії [2] та для оцінки шліфувальних інструментів, але вона не підходить для матеріалів, відмінних від мінералів, тому що диференціація твердості, в цілому дуже мала.

Засновником теорії твердості є Генріх Герц, який ще в 1881 році не тільки запропонував конкретний спосіб визначення твердості, але і розробив теорію проникнення сфери в плаский напівпростір [3]. Герц оцінював твердість по границі переходу від пружної до пластичної деформації при вдавлюванні індентора.

В 1901 році Брінелль, всупереч трактовці твердості як здатності матеріалу чинити опір зміні форми при проникненні в нього більш твердого тіла, запропонував метод оцінки твердості за параметрами відновленого відбитка (тобто після зняття навантаження). Твердість за

Бринеллєм розраховують як відношення навантаження до площі поверхні відновленого відбитка [4]. При цьому процес опору матеріалу при проникненні в нього індентора ігнорується, а фіксується лише факт локальної пластичної деформації зразка після зняття навантаження на індентор.

Твердість за Брінеллєм визначається за діаметром відбитка, який залишає сталева сфера – індентор (Ø10; 5; 2,5 мм), яку вдавлюють в матеріал, що досліджується, при навантаженні $P$. Значення твердості $HB$, записують без одиниць виміру (кгс/мм$^2$) і визначають формулою:

$$HB = \frac{2P}{\pi D( D - \sqrt{D^2 - d^2} )}, \qquad (1.1)$$

де $D$ – діаметр кульки; $d$ – діаметр відбитка. При виборі умов випробування стежать, щоб товщина зразка, як мінімум, в 8 разів перевищувала глибину вдавлення індентора і контролюють діаметр відбитка так, щоб $0{,}24D < d < 0{,}6D$. Цим досягається подібність напружено-деформованого стану в матеріалах, які близькі за властивостями. Методом Брінелля вимірюють твердість матеріалів в діапазоні значень $HB$ від 0,08 до 4,50 ГПа (450 $HB$), тобто не можна виміряти твердість твердих сплавів і керамічних матеріалів. При цьому навали та напливи, що утворюються по краях відбитка через видавлювання матеріалу з під індентора, ускладнюють точне вимірювання діаметра і глибини відбитка.

В 1908 р. Меєр пропонує в якості параметра відбитка використовувати площу його проекції на поверхню зразка, а твердість оцінювати відношенням прикладеного до індентору навантаження до площі проекції відновленого відбитка [5].

В 1922 р. Роквелл пропонує свій метод вимірювання твердості, за яким твердість оцінюється різницею глибин проникнення конічного (або сферичного) індентора під дією послідовно доданих до нього попереднього і основного навантажень [6]. У цьому методі в якості параметра твердості використовується глибина проникнення індентора, виміряна в відносних одиницях після зняття попереднього навантаження [7, 8].

При визначенні твердості матеріалів за Роквеллом, індентором є сталева сфера діаметром 1/16 дюйма або алмазний конус з кутом при вершині 120° (радіус закруглення вершини 0,2 мм). Індентор вдавлюють в матеріал спочатку з силою 100 Н, а потім із силою, яку обирають в залежності від індентора, який застосовується, та очікуваної твердості матеріалу. За одиницю твердості приймають безрозмірну величину, яка відповідає переміщенню індентора на 0,002 мм після видалення основного навантаження при дії попереднього. На практиці числа читаються безпосередньо з циферблату індикатора приладу, який вимірює осьове переміщення індентора і має три шкали, призначені для випробування надтвердих матеріалів (шкала А), матеріалів середньої і високої твердості (шкала С) і матеріалів низької твердості (шкала В). При дослідженні надтвердих матеріалів, а також матеріалів середньої і високої твердості використовують конус, при вивченні матеріалів низької твердості – сферу. Відповідним величинам основних навантажень – 600; 1500 та 1000 Н, відповідають позначення чисел твердості – *HRA*, *HRC* та *HRB*. Метод визначення твердості за Роквеллом також не дає змогу вимірювати твердість крихких матеріалів (напівпровідники, абразивні матеріали, структурні складові композиційних матеріалів), через те, що навантаження, які застосовуються в приладі Роквелла занадто великі та спричиняють руйнування матеріалу.

Вимірювання твердості за Вікерсом було розроблено в 1921 р. Смітом та Сандлендом в якості альтернативи методу Брінелля для

вимірювання твердості матеріалів [9]. Було вирішено, що форма індентора повинна дозволяти отримувати геометрично схожі відбитки незалежно від розміру. Відбиток повинен мати чітко визначені точки вимірювання, а індентор повинен мати високий опір самодеформації. Цим умовам задовольняє алмаз у вигляді піраміди з квадратною основою. Було встановлено, що ідеальний розмір відбитка за Брінеллєм становить 3/8 діаметра кульки. У зв'язку з цим, при визначенні твердості за Вікерсом, було вирішено використовувати індентор у вигляді правильної чотиригранної піраміди з кутом між протилежними гранями 136°. Твердість за Вікерсом простіше у використанні, ніж інші випробування на твердість, оскільки необхідні розрахунки не залежать від розміру індентора, а індентор можна використовувати для всіх матеріалів незалежно від їх твердості. Основний принцип, як і у всіх звичайних вимірах твердості, полягає в спостереженні за здатністю матеріалу чинити опір пластичній деформації від деякого стандартного джерела. Значення твердості розраховують як відношення навантаження на індентор до площі поверхні відбитка:

$$HV = 1{,}854P / d^2, \qquad (1.2)$$

де $d$ – діагональ відбитка твердості. Застосування алмазної піраміди забезпечує геометричну подібність відбитків при будь-яких навантаженнях, внаслідок чого числа твердості $HV$ в великому діапазоні зміни навантажень слабо залежать від їх величини. Вимірювання твердості за Вікерсом може здійснюватися для всіх металів і має одну з найширших шкал серед тестів на твердість. Числа твердості $HV$ і $HB$ практично збігаються в діапазоні їх значень до 4 ГПа.

Випробування твердості за Вікерсом набуло характер найбільш універсального способу, оскільки має найбільш широкий діапазон

навантажень та дає змогу визначати твердість як пластичних, так і самих крихких матеріалів, фазових складових, покриттів, тонких шарів, а також нових синтезованих матеріалів малих розмірів.

Наведені методи вимірювання твердості належать до категорії статичних. Динамічні методи визначення твердості застосовують для вивчення динамічних характеристик матеріалу. Деякі з них засновані на нанесенні відбитку сферою при ударному навантаженні (твердість визначається як опір матеріалу пластичній деформації при ударі), інші – на відскоку від матеріалу ударника (бойка), що вільно падає (твердість визначається як опір матеріалу пружному або пружно-пластичному деформуванню). Багато в чому спосіб визначення твердості вибирають з урахуванням властивостей матеріалу, умов його проведення, завдань вимірювання та характеристикам, що досліджуються та ін.

В цілому вимір твердості можна здійснити багатьма методами, найбільш поширеним з яких є спосіб вдавлення стандартного індентора.

Наведені методи визначення твердості: Брінелля, Роквелла, Вікерса – всі випливають з удосконалення методу індентування одного матеріалу іншим. Існують ще способи вимірювання твердості, пов’язані з роботою пружного і пластичного деформування.

Для того щоб зрозуміти характер твердості, необхідно враховувати склад матеріалу. Однорідні кристали мають просторову решітку, в якій окремі атоми розташовані з постійними інтервалами в визначених осьових напрямах. Міжатомні відстані складають приблизно 0,1 нм. За рахунок сил зв’язку між атомами і щільності упаковки всередині решітки структура просторових решіток тісно пов’язана з твердістю.

Загальновідомо, що твердість металевих сплавів більше твердості їх окремих компонентів. Пов’язано це з тим, що сили зв’язку між молекулами, які відрізняються одна від одної більше, ніж між молекулами,

які схожі одна на одну. Це причина того, що додавання сторонніх елементів в метал також призводить до збільшення твердості.

Твердість металу також залежить від розміру зерна: чим менше розмір зерна, тим більше твердість. На рис. 1.1 наведена для міді залежність твердості за Брінеллем від розміру зерна. Деформаційне зміцнення металів в холодному стані (як приклад прокатка) засноване на збільшенні внутрішніх напружень, викликаних деформацією, і, отже, зменшенням зерен в структурі. Особливо високоміцні метали отримують при розмірі зерен в нанометровому діапазоні.

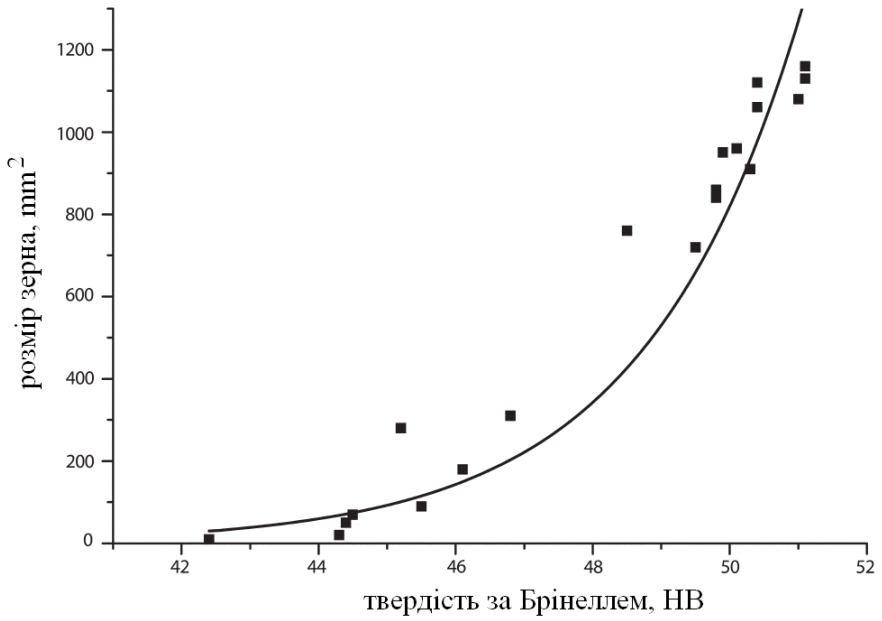



Рисунок 1.1 – Залежність твердості за Брінеллем від розміру зерна для міді. [10]

Випробування, пов’язані з вимірюванням твердості, отримали досить широке поширення, що пояснюється наступними причинами:

а) випробування проводиться швидко і на зручному портативному обладнанні;

б) випробування можна проводити не тільки на зразках, але й на готових деталях, головним чином термічно оброблених; при цьому

досліджені деталі в більшості залишаються придатними для подальшої експлуатації. Для оцінки якості азотованих і цементованих деталей знання твердості є основним;

в) також важливо, що за твердістю можна мати уявлення про деякі інші механічні характеристики матеріалу.

Важливо, що визначені різними методами характеристики твердості виходять різними за величиною та за розмірністю, тому переведення значень твердості з одних в інші можливе тільки за емпіричними формулами і таблицями [11]. Немає прямого зв'язку між різними шкалами і методами визначення твердості.

## 1.2 Діапазони визначення твердості (макро-, мікро- і нано)

Різноманітні методи вимірювання твердості, як по відновленому відбитку, так і по невідновленому (при навантаженому інденторі), прийнято умовно розділяти за діапазонами в залежності від величини навантаження на індентор і, відповідно, до глибини його проникнення в матеріал, який досліджується.

Так методи дослідження матеріалів за локальним навантаженням поділяють на макро-, мікро- і наноіндентування, при цьому межі між ними досить умовні. У міжнародному стандарті ISO 14577 "Metallic Materials-Instrumented lndentation Test for Hardness and Materials Parameters" [12] прийнято такий розподіл методів визначення твердості за діапазонами (табл. 1.1).

Наноіндентування з роздільною здатністю, істотно кращою за 1 нм, і глибиною відбитка, що не перевищує декількох нанометрів, стали називати пікоіндентуванням. За швидкістю прикладення навантаження і тривалості випробування $t_I$ методи індентування зазвичай вважають квазістатичними, якщо $t_I >> 1$ с, або динамічними, якщо $t_I << 1$ с.

Таблиця 1.1 – Розподіл методів визначення твердості за діапазонами.

| Найменування діапазону | Величина навантаження на індентор $P$, Н | Величина проникнення індентора в матеріал $h$, мкм |
|---|---|---|
| Макродіапазон | $2 \le P \le 30000$ | не регламентовано |
| Мікродіапазон | $P < 2$ | $h > 0{,}2$ |
| Нанодіапазон | не регламентовано | $h \le 0{,}2$ |

Слід також зазначити, що іншими міжнародними стандартами регламентуються дещо інші параметри навантажень до вищевказаних діапазонів. Наприклад, мікродіапазон включає в себе навантаження на індентор від 0,098 до 1,961 Н відповідно до ДСТУ ISO 6507 [13], а за американським стандартом – від 0,0098 до 9,807 Н [14]. Незважаючи на деяку невідповідність параметрів в діапазонах вимірювання твердості, можна стверджувати, що в макродіапазон потрапляють відомі стандартизовані методи випробування за Брінеллем, Роквеллом та Вікерсом, в яких використовуються для розрахунку значень твердості параметри відновленого відбитка. До мікродіапазону належать методи, для реалізації яких застосовуються навантаження менше за 2 Н та глибина проникнення індентора при цьому становила більше за 0,2 мкм. Нанодіапазон характеризується будь-якими методами визначення твердості, при яких глибина проникнення індентора не перевищує 0,2 мкм. Зазначений стандарт ISO 14577 [12] орієнтований на визначення твердості під навантаженням і враховує пружну і пластичну складові твердості при індентуванні.

Методи визначення твердості в макро- і мікродіапазонах нічим принципово не відрізняються і розраховуються як відношення навантаження до площі поверхні або проекції відбитка. Але твердість в

нанодіапазоні автори Олівер і Фарр запропонували оцінювати відношенням максимального навантаження до площі проекції не відбитка, а контакту індентора з матеріалом [15 – 17]. Під нанотвердістю [18] (також як і мікро-, та макротвердістю), очевидно, слід розуміти здатність матеріалу чинити опір проникненню в нього більш твердого тіла – індентора. Таким чином, твердість в нанодіапазоні більш правильно було б визначати за тими самими принципами, що і макро- і мікротвердість. Але виміряти відбиток в нанодіапазоні проблематично, тому Олівер і Фарр запропонували свою теорію визначення твердості матеріалу в нанодіапазоні. При цьому максимальна глибина проникнення індентора може досягати 200 нм згідно за [12]. При цьому в якості індентора зазвичай використовують тригранний пірамідальний індентор Берковича.

Наведені вище критерії класифікації за макро-, мікро- та наномасштабами досить формальні, оскільки не містять будь-яких принципових основ. Можна провести і більш фізично обґрунтовану класифікацію методів локальних випробувань, враховуючи характер зміни твердості в функції від прикладеного до індентора навантаження $P$ (або глибини відбитка $h$), частку пластичної деформації в загальній (з урахуванням внеску пружної) і, що найважливіше, її домінуючі мікромеханізми (рис. 1.2) [19].

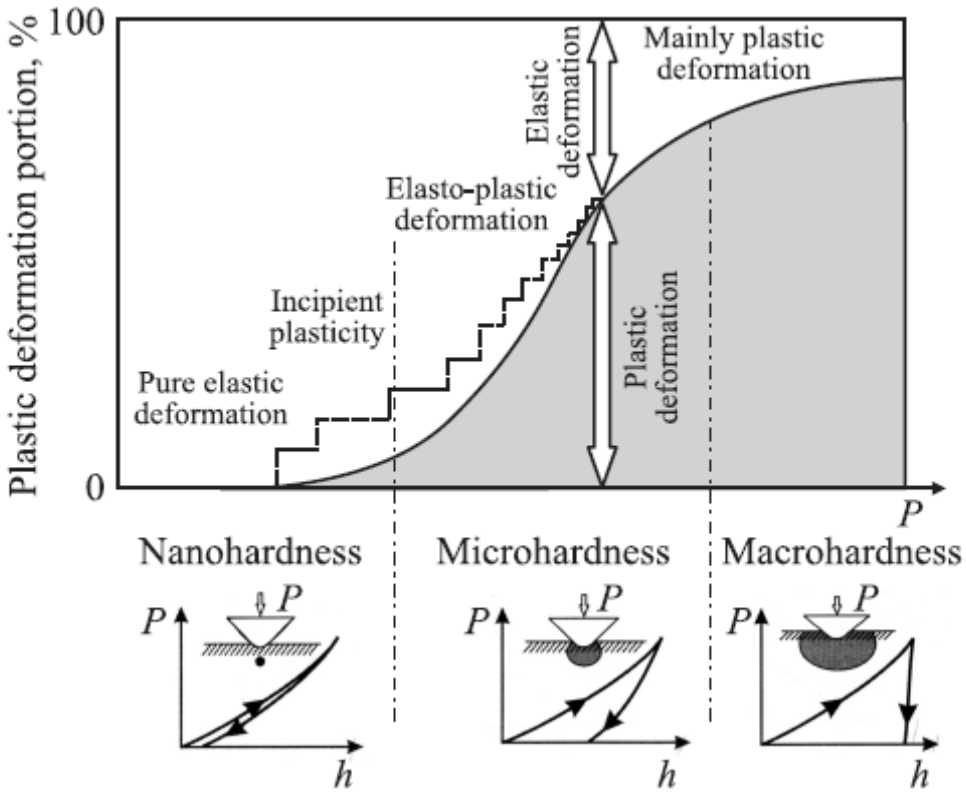



Рисунок 1.2 – Схематичне зображення зміни відносного внеску пластичної деформації в формування відбитка по мірі зростання сили вдавлювання $P$ і зміни відповідних стадій процесу проникнення ідентора в матеріал [19].

Наноіндентування і нанотвердість в такий фізичної класифікації відповідають випадку, коли відбиток утворюється при локальному навантаженні з незначною пластичною деформацією і великою часткою пружної.

## 1.3 Інструментальна твердість, як сучасний метод визначення твердості

Розвиток методів індентування дав можливість використовувати вимірювання твердості для розрахунку модуля пружності, показника

деформаційного зміцнення, в'язкості руйнування (для крихких матеріалів) і в'язкопружних властивостей. Для цього, як правило, застосовують інструментальну твердість.

Інструментальна твердість заснована на простому принципі: індентор особливої геометрії вдавлюється в досліджуваний матеріал, при цьому навантаження на нього $P$ і його переміщення $h$ вимірюються і фіксуються одночасно. В кінці XIX століття Мартенс презентував пристрій, що дозволяє одночасно вимірювати силу вдавлення і глибину проникнення (вимірювання твердості під дією випробувальної сили) [20]. Однак тільки в 1970-х роках визначення переміщення індентора досягло стадії розвитку, яка поклала початок значної діяльності, спрямованої на впровадження нового методу визначення твердості. У цьому контексті слід особливо згадати роботи Грау [21, 22], Вейлера [23] і Денгеля [24].

Як було зазначено, метод інструментальної твердості заснований на безперервному вимірюванні глибини проникнення при збільшенні навантаження. Такі вимірювання в мікронному масштабі були продемонстровані Фреліхом, Грау і Грелльманном [21] в 1977 році, які проаналізували криві навантаження і розвантаження для різних матеріалів та передбачили використання цього методу для вимірювання поверхневих властивостей матеріалів. В 1981 р. Песіка [25] застосував цей метод для вимірювання механічних властивостей іонно-імплантованих металевих поверхонь, що стало популярним застосуванням цього методу впродовж багатьох років [26]. Стілвелл і Тейбор [27] зосередили свої дослідження на вивченні пружного розвантаження відбитка, як це згодом зробили Армстронг і Робінсон [28] в 1974 р., а також Лоун і Ховс [29] в 1981 році. Сучасні методи трактування, мабуть, починаються з Буличова, Альохіна, Шоршорова та Терновського [30], які в 1975 році показали, як можна виміряти площу контакту, використовуючи частину кривої розвантаження з діаграми «навантаження-переміщення». Лубе, Жорж, Марчезіні та Мейл [31] використовували цей метод для випробувань з відносно високим

навантаженням (близько 1 Ньютона), а Дьорнер і Нікс [32] розширили діапазон вимірювання до милі-ньютонів в 1986 році.

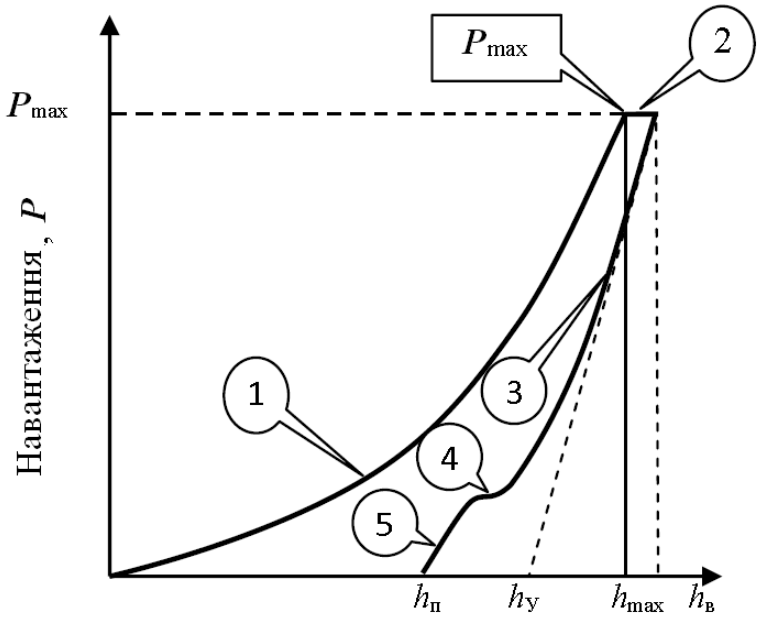
Найбільш часто використовуваний метод аналізу – це вдосконалений підхід Доєрнера і Нікса, зроблений Олівером і Фарром [15] в 1992 році.

Додатковий підхід, спрямований на індентування сферичними інденторами, був запропонований Філдом і Свейном [33, 34] в 1993 р., і згодом було показано, що він еквівалентний методу Олівера і Фарра [35].

Типова крива “переміщення – навантаження”, яка фіксується при інструментальній твердості має наступний вигляд (рис. 1.3) [36].

Частина кривої навантаження при індентуванні може складатися з початкового пружного контакту з подальшими пластичними плином при більш високих навантаженнях. Після розвантаження, якщо відбулася плинність, крива «навантаження–переміщення» йде іншим шляхом доти поки при нульовому прикладеному навантаженню на поверхні зразка не залишиться відбиток. Максимальна глибина проникнення для конкретного навантаження разом з нахилом кривої розвантаження (який вимірюється за дотичною до точки даних при максимальному навантаженні) дають змогу виміряти як твердість $H$, так і модуль пружності матеріалу зразка $E$.

У деяких випадках можна виміряти модуль пружності не тільки за частиною кривої розвантаження, але також за частиною кривої навантаження [37, 38]. Для в’язкопружного матеріалу залежність між навантаженням і глибиною проникнення – нелінійна. Тобто для даного навантаження результуюча глибина проникнення може залежати від швидкості прикладеного навантаження, а також від величини самого навантаження. Для таких матеріалів індентування буде супроводжуватися «повзучістю», що проявляється в зміні глибини при постійному прикладеному навантаженню. Аналіз повзучості по кривій «навантаження–переміщення» дає кількісну інформацію про пружні «тверді» властивості зразка.




1 – ділянка навантаження;

2 – витримка при постійному максимальному навантаженні;

3 – первинне розвантаження;

4 – витримка при постійному мінімальному навантаженні (10-20% від $P_{max}$);

5 – остаточне розвантаження до нульового значення;

$h_п$ – глибина проникнення індентора після розвантаження;

$h_у$ – перетин дотичної до початкової ділянки кривої розвантаження з віссю глибини проникнення індентора;

$h_{max}$ – глибина проникнення індентора, яка відповідає початку витримки при максимальному навантаженні;

$h_в$ – глибина проникнення індентора, яка відповідає кінцю витримки при максимальному навантаженні

Рисунок 1.3 – Типові ділянки діаграми індентування [36].

В крихких матеріалах може відбутися розтріскування відбитка, особливо при використанні пірамідального індентора, такого як тригранний

індентор Берковича або чотиригранний індентор Вікерса. Довжину тріщини, яка часто починається в кутах відбитка твердості, можна використовувати для розрахунку в’язкості руйнування матеріалу зразка [39 – 44].

Оглядові статті [45 – 47] стосовно мікро- і наноіндентування демонструють явну еволюцію в цій області в порівнянні з традиційними макроскопічними вимірюваннями твердості.

Інструментальне індентування – це універсальний метод випробувань, який дає змогу визначати пластичні, пружні та в’язкі властивості всіх можливих матеріалів та їх комбінацій.

## 1.4 Наноіндентуваня, метод дослідження твердості при малих навантаженнях

Сучасна область наноіндентування виникла з прагнення визначити механічні властивості твердих тонких плівок і інших методів приповерхневої обробки матеріалів на початку 1980-х років.

Устаткування для випробування на мікротвердість, доступне на той час, не давало можливості використовувати досить невеликі навантаження, щоб забезпечити глибину проникнення менш необхідних 10 % (або приблизно того) від товщини плівки, щоб уникнути впливу підложки на вимірювання твердості. Навіть якби це було можливо, отриманий розмір відбитка твердості не міг бути визначений з достатньою точністю. Наприклад, похибка вимірювання діагоналі відбитка індентора Вікерса розміром 5 мкм становить близько 20 % при використанні оптичного методу і збільшується зі зменшенням розміру відбитка і може досягати 100 % для відбитка розміром в 1 мкм.

Відмінною рисою більшості тестів з наноіндентування є непряме вимірювання площі контакту, тобто площі контакту між індентором і зразком. При звичайних випробуваннях на твердість площа контакту

розраховується на основі прямих вимірювань розмірів залишкового пластичного відбитка, який залишається на поверхні зразка після зняття навантаження.

У тестах на наноіндентування розмір залишкового відбитка становить близько мікронів і занадто малий для безпосереднього вимірювання. Таким чином, площу контакту прийнято визначати шляхом вимірювання глибини проникнення індентора в поверхню зразка. Це, разом з відомою геометрією індентора, забезпечує непряме вимірювання площі контакту при повному (максимальному) навантаженні. Такий метод іноді називають «індентування з вимірюванням глибини» або «інструментальною твердістю», цілком допустимо використовувати цю техніку і при макроскопічних випробуваннях [48, 49].

Для проведення такого вимірювання система виміру глибини повинна бути прив’язана до поверхні зразка, і це зазвичай робиться шляхом приведення індентора в контакт з поверхнею з дуже невеликим «початковим контактним навантаженням», що, в свою чергу, призводить до неминучого початкового проникненню індентора в поверхню зразка, що необхідно враховувати при аналізі. Потрібні додаткові поправки, що враховують нерівності форми індентора, відхилення системи навантаження та навали (piling-up) матеріалу навколо індентора (див. рис. 1.4).

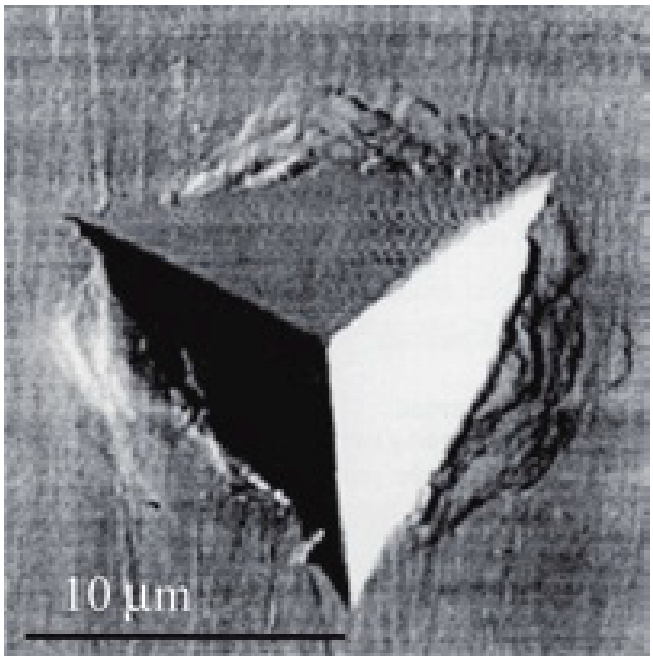
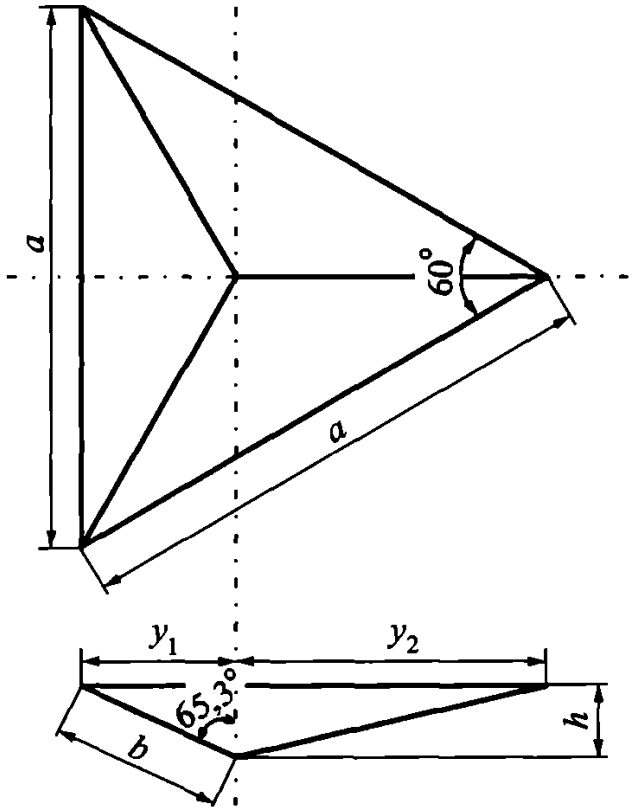



Рисунок 1.4 – Атомна силова мікрофотографія відбитка твердості в сталі, виконана трикутною пірамідою Берковича [50].

Всі ці ефекти роблять внесок в помилки при визначенні глибини проникнення індентора і, як наслідок, в визначення твердості та модуля Юнга. Крім того, масштаб деформації при наноіндентуванні стає порівнянним з розміром дефектів матеріалу, таких як дислокації і розміри зерен.

У техніці наноіндентування використовують індентори різної форми: у вигляді конуса (піраміди), циліндра з плоским торцем, сфери. Кожен з них характеризується своїми особливостями при проникненні в матеріал, перевагами та недоліками.

Найбільш часто застосовується тригранний пірамідальний індентор Берковича (рис. 1.5). Він дає можливість уникнути проблеми зведення чотирьох граней в одну точку, що притаманне індентору Вікерса, і отримати радіус заокруглення вершини < 30 нм. Кут при вершині в піраміді Берковича ($\gamma$ = 65,3°) прийнятий з умови рівності площ відбитків з ідеальною чотиригранною пірамідою Вікерса за рівності глибин їх проникнення в досліджуваний матеріал.




Геометричні співвідношення

$$b = \frac{a}{2\sqrt{3} \cdot sin\,65{,}3^\circ} = 0{,}3178a;$$

$$h = \frac{a}{2\sqrt{3}} \cdot ctg\,65{,}3^\circ = 0{,}1328a;$$

$$y_1 = \frac{a}{2} tg\,30^\circ = \frac{a\sqrt{3}}{6} = 0{,}2887a;$$

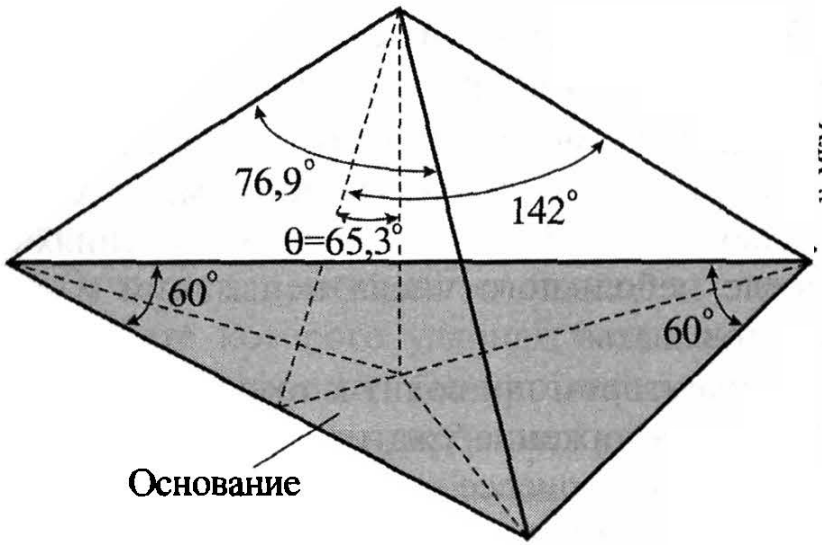
$$y_2 = ctg\,30^\circ = \frac{a\sqrt{3}}{3} = 0{,}5774a$$

площа проекції $A_C = 24{,}56\ h^2$

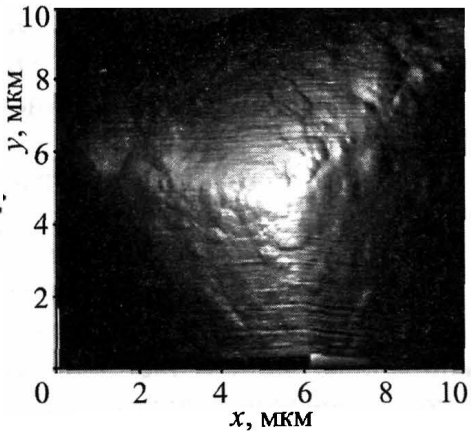
площа поверхні $A = 27{,}05\ h^2$

еквівалентний кут конуса:

$\gamma_{eq} = 70{,}32°$




а)




б)

Рисунок 1.5 – Геометрія ідеального ідентора Берковича (а) і атомно-силове зображення кінчика реального алмазного ідентора після декількох місяців експлуатації [51].

Індентори Берковича і Вікерса мають схоже призначення і практично однакову залежність контактної площі від глибини проникнення завдяки

рівності їх еквівалентних кутів при вершині ($\gamma_{eq}$ = 70,3°). Під еквівалентним кутом треба розуміти напівкут при вершині конуса з таким же зв'язком між глибиною проникнення і площею контактної плями, що і обговорювані піраміди.

Репрезентативна деформація $\varepsilon_t$, яку вони створюють при утворенні зони розвинутої пластичної деформації, також має однакове значення. В роботі [52] пропонувалося оцінювати $\varepsilon_t$ зі співвідношення $\varepsilon_t = \ln \sin \gamma_{eq}$, що для інденторів Берковича і Вікерса становить $\varepsilon_t \approx 0{,}08$. Ця оцінка збігається з наданою раніше в публікаціях [53, 54].

Результати випробувань на наноіндентування надають інформацію про модуль пружності, твердість, деформаційне зміцнення, розтріскування, фазові перетворення, повзучість та поглинання енергії. Розмір зразка дуже малий, і в багатьох випадках випробування можна вважати неруйнівним методом дослідження. Підготовка зразка проста. Оскільки масштаб деформації дуже малий, метод можна застосовувати до тонких поверхневих плівок і поверхнево модифікованих шарів. У багатьох випадках мікроструктурні особливості тонкої плівки або покриття помітно відрізняються від мікроструктури масивного матеріалу через наявність залишкових напружень, переважної орієнтації кристалографічних площин і морфології мікроструктури.

Таким чином, застосування методу наноіндентування охоплює широкий спектр матеріалів, які можна вивчати. Прилади для наноіндентування зазвичай прості у використанні, працюють під управлінням комп'ютера і не вимагають дорогої лабораторної інфраструктури.

## 1.5 Аналіз *P-h* – діаграми, метод визначення твердості та модуля Юнга за Олівером і Фарром

Отримана в результаті індентування *P-h* – діаграма навантаження складається з двох гілок: навантаження і розвантаження. Крива навантаження характеризує опір матеріалу проникненню жорсткого індентора і відображає як пружні, так і пластичні властивості досліджуваного матеріалу. Крива розвантаження визначається головним чином пружним відновленням відбитка індентора. Аналіз таких *P-h* – діаграм дає можливість отримати всю необхідну інформацію про механічні властивості матеріалу під індентором.

Початкова фаза проникнення індентора в матеріал має суто пружний характер і для гладких взаємодіючих тіл простої форми може бути розрахована методами механіки твердого тіла, наприклад за теорією Герца.

Завдання проникнення пірамідального індентора в пружнопластичний напівпростір в загальному вигляді не вирішене досі через складність урахування впливу ребер і притуплення вершини на формування поля напружень в зоні деформування.

Лур'є [55], а потім Снеддон [56] сформулювали і вирішили задачу пружного контакту конуса з напівпростором. Ці рішення були використані Альохіним і Буличовим [57], а потім Дернером та Ніксом [32] для інтерпретації результатів наноіндентування.

Одним з головних припущень цієї теорії є можливість опису кривої навантаження за допомогою рівняння Меєра:

$$P = Ch^{m}, \tag{1.3}$$

де $m \approx 2$ для конічних і пірамідальних інденторів; $C$ – константа матеріалу.

Якщо площа контакту індентора з матеріалом $A_c$ пропорційна квадрату жорсткості $S$ цього контакту то маємо:

$$S = dP / dh = (2/\sqrt{\pi})E_{ef}\sqrt{A_c}\,. \qquad (1.4)$$

Тут $E_{ef}$, – ефективний модуль Юнга, який визначається в теорії пружності зі співвідношення:

$$\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_1^2}{E_1}, \qquad (1.5)$$

де $E$ і $\nu$ – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу індентора,

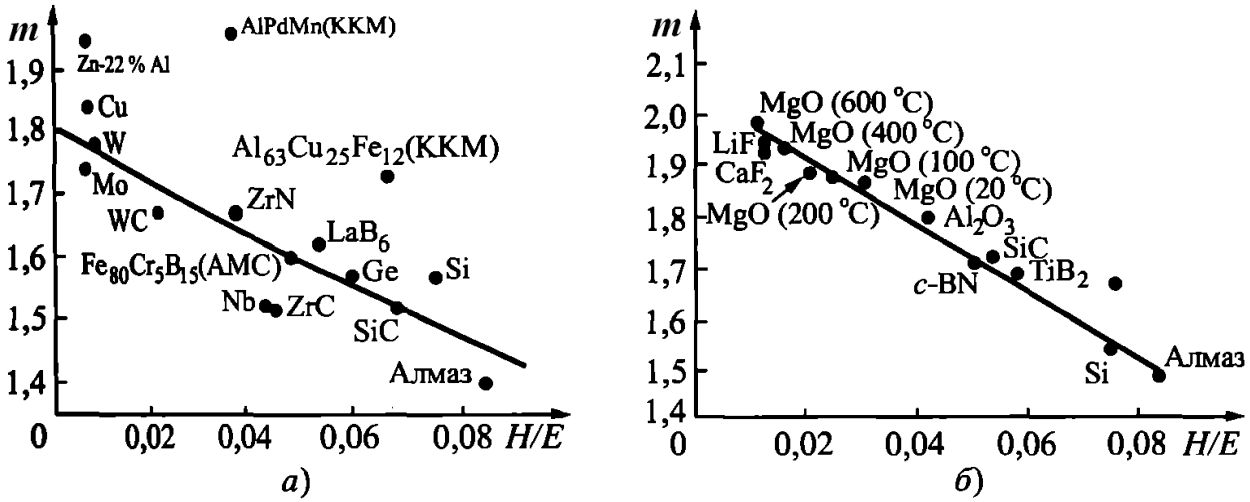
$E_1$ і $\nu_1$ – ті ж характеристики для досліджуваного матеріалу.

Таким чином, вимірюючи $S$ і приймаючи, що $A_c$ дорівнює оптично виміряній площі відбитка, можна отримати значення ефективного модуля Юнга $E_{ef}$, [58]. Знайдене з експерименту значення $E_{ef}$, дозволяє просто визначити модуль пружності матеріалу (при наявності незалежної інформації про величину $\nu_1$).

Даний підхід вимагає виконання закону геометричної подібності і відсутності реального масштабного ефекту в твердості. Тільки в цьому випадку показник ступеня в рівнянні Меєра в точності буде дорівнюватиме *2*. Разом з тим численні експериментальні факти свідчать про те, що рівність $m = 2$ виконується тільки при відносно високих навантаженнях і для обмеженого кола матеріалів.

Існування залежності величини $H$ від розмірів відбитка і навантаження підтверджено експериментами при різних масштабах розмірів відбитка [59]. При малих навантаженнях значення завжди $m < 2$. На рис. 1.6 показана залежність $m$ від твердості матеріалу за Вікерсом, яка

нормована на модуль Юнга [60, 61]. Більш того, величина *m* може залежати від поточної глибини відбитку та способу навантаження [62].




АМС – аморфний металевий сплав; ККМ – квазікристалічні матеріали

Рисунок 1.6 – Залежність *m* від *H/E*, за даними робіт [60] (а) і [61] (б).

Для визначення *H* і *E* методами індентування багатьма авторами пропонувалося використовувати гілку розвантаження *P-h* – діаграми. При зростанні навантаження може відбуватися як пружна, так і пластична деформація, то при розвантаженні можна очікувати лише пружного відновлення відбитка внаслідок дії пружних внутрішніх напружень в околі відбитка.

У роботах [32, 57] показано, що істинна глибина відбитка $h_p$, яка одержана відніманням пружного прогину поверхні від повного переміщення індентора $h_{max}$ при максимальному навантаженні $P_{max}$, може бути знайдена як точка перетину дотичної до кривої розвантаження в її верхній лінійній частини з віссю *h* (див. рис. 1.3). З урахуванням $A \sim h_p^2$ це дає змогу визначити твердість за формулою Меєра (середній контактний тиск):

$$HM = P/A_c \qquad (1.6)$$

($A_c$ – площа проекції відбитка на площину, нормальну до сили вдавлення) при максимальному навантаженні на індентор $P_{max}$ безпосередньо з $P$-$h$ – діаграми: В роботах [63, 64] запропонована вдосконалена методика визначення $H$ та $E$ впродовж усього циклу випробувань, а не тільки в одній точці, де $P = P_{\max}$.

Застосування формули Меєра для розрахунку твердості $H$ не усуває повністю суттєвої різниці між її значеннями, які отримують з відновлених та невідновлених відбитків. Водночас правомірність використання рішення Лур'є-Снеддона для цих цілей була багаторазово підтверджена експериментом.

В результаті численних перевірок та зіставлень найбільш універсальним і зручним для індентування пірамідальними індентора був визнаний метод Олівера і Фарра [15, 17].

Для сферичних інденторів зазвичай віддають перевагу методам, що були розвинуті Свейном [34, 65] та Фішером-Кріпсом [50].

Детальний аналіз Олівером та Фарром [15, 17] рішення Лур'є-Снеддона показав, що пружне відновлення розмірів відбитка і відхилення форми кінчика індентора від ідеальної конічної (або пірамідальної) здійснюють більш істотний вплив на одержане значення твердості, ніж це вважалося раніше.

Крім того, не вся пружна деформація при розвантаженні індентора зосереджена всередині відбитка (рис. 1.7). При локальному навантаженні жорстких матеріалів відбувається пружний прогин всієї поверхні зразка по контуру відбитка (sink-in), а при випробуванні пластичних – видавлювання матеріалу в "навали" (pile-up). В результаті реальна глибина відбитка відрізняється від вимірюваного переміщення індентора.

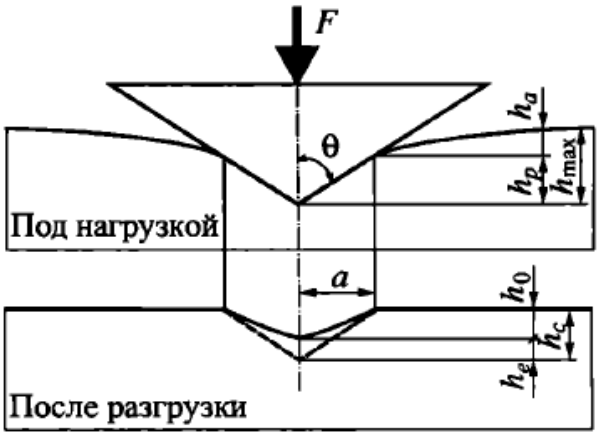



Рисунок 1.7 – Переріз відбитка при максимальному навантаженні (зверху) і після розвантаження (знизу) [51].

Для суто пружного контакту в випадку конічного індентора співвідношення між навантаженням і глибиною проникнення можна записати як [15]:

$$P = \pi\, a/2E_{ef}\, a\ \mathrm{ctg}\ \gamma_1 \qquad (1.7)$$

де $\gamma_1$ – половинний кут при вершині залишкового відбитка; $a$ – радіус плями контакту, а величина $a\mathrm{ctg}\,\gamma_1$ відповідає істинній глибині проникнення індентора $h_\mathrm{p}$ в матеріал.

Нормальне переміщення $h$ довільної точки на поверхні зразка навколо індентора є функцією відстані $r$ від осі симетрії індентора і може бути записано як:

$$h = (\pi/2 - r/a)h_\mathrm{p}, \qquad \mathrm{r} \le a \qquad (1.8)$$

З виразів (1.7) і (1.8) бачимо, що на осі симетрії індентора (тобто при $r = 0$) пружне зміщення поверхні навколо відбитка може бути пов’язано з величиною навантаження співвідношенням:

$$P = (2/\pi)E_{ef}\, h^2\, tg\gamma_1 \qquad (1.9)$$

Диференціювання формули (1.9) дає нахил кривої розвантаження:

$$dP/dh = 2E_{ef}(2/\pi)\, h\, tg\gamma_1 \qquad (1.10)$$

З порівняння виразів (1.9) і (1.10) знаходимо, що:

$$P = (1/2)\,(dp/dh)\, h. \qquad (1.11)$$

Як показано на рис. 1.7, в разі, коли вершина індентора зміщується при розвантаженні на величину $h_e$, точки по периметру відбитка проходять відстань $h_s$. Іншими словами, при $P = P_{max}$ маємо, що $h_{\text{r=0}} = h_{\text{e}}$, а $h_{\text{r=a}} = h_{\text{s}}$. Підставляючи в формулу (1.8) ці граничні умови, отримуємо співвідношення:

$$h_{\text{s}} = h_{\text{e}}\,(\pi - 2)/\,\pi \qquad (1.12)$$

Враховуючи, що в виразі (1.8) при $P_{max}$ виконується рівність $h = h_{\text{r=0}} = h_{\text{e}}$, будемо мати для пружного прогину поверхні зразка при проникненні індентора:

$$h_{\text{s}} = [2(\pi - 2)/\,\pi]P_{\text{max}}\, dh/dP = \eta P_{\text{max}}/S, \qquad (1.13)$$

де коефіцієнт $\eta = 0{,}72$ для конічного індентора, а жорсткість контакту $S = dP/dh$ визначається безпосередньо з $P$-$h$ – діаграми.

Переміщення індентора, яке вимірюється в експерименті, складається з істинної глибини відбитка $h_p$ при максимальному навантаженні на

індентор і величини пружного прогину поверхні зразка по контуру відбитка $h_s$, тобто $h_{\max} = h_p + h_s$.

З геометричних співвідношень для ідеального індентора Берковича отримуємо $A_c = 3\sqrt{3}\, h_p^2 tg^2\gamma = 24{,}5h_p^2$, де $\gamma$ = 65,3° – кут між віссю і гранню індентора. Це дає можливість розрахувати твердість за формулою (1.6) безпосередньо за даними з *P-h* – діаграми з урахуванням всіх особливостей процесу формування відбитка.

Пружний модуль матеріалу також може бути отриманий з виразу для жорсткості контакту $S = dP/dh$ в будь-якій точці кривої розвантаження відповідно до трансформованого співвідношення (1.10):

$$E_{ef} = 0{,}5(dP/dh)/(A_c/\pi)^{0,5} = 0{,}5(dP/dh)h_P\beta\sqrt{\pi/24{,}56} \qquad (1.14)$$

де $\beta$ = 1,034 – поправочний коефіцієнт Кінга для індентора Берковича.

Тоді після підстановки відомих пружних констант матеріалу індентора і коефіцієнта Пуассона досліджуваного матеріалу $\nu$ в формулу (1.5) знаходиться величина $E$.

## 1.6 Масштабна залежність твердості, загальні положення та причини виникнення

Достатньо широке поширення нині отримали наноструктуровані матеріали їх розробка і методи дослідження. При переході до нано розмірів комплекс механічних властивостей матеріалів істотно змінюється. При цьому можливість визначення механічних властивостей нанорозмірних матеріалів обмежена і утруднена. У зв’язку з цим велике значення набули методи визначення широкого комплексу механічних властивостей

матеріалів за допомогою вимірювання мікро- і особливо нанотвердості. Метод нанотвердості дає змогу вивчати механічні властивості матеріалів в нано об’ємі на об’єктах мікроскопічного розміру.

При переході від мікро- до нанотвердості спостерігається різка зміна твердостних характеристик матеріалів, що супроводжується збільшенням значень твердості при зменшенні навантаження, це явище відоме, як масштабна залежність твердості (Indentation Size Effect – ISE).

У 1960 роки Б.І. Пилипчук, аналізуючи всі відомі на той момент теорії твердості, прийшов до висновку, що «твердість повинна характеризуватися не одним числом, а цілою кривою» [66]. У 1980-і роки В.П. Альохін констатує, що існують 4 основні форми залежності мікротвердості від навантаження при дослідженні за методом відновленого відбитка [67]:

1 – зі збільшенням навантаження мікротвердість зменшується (прямий або просто розмірний ефект);

2 – зі збільшенням навантаження мікротвердість збільшується (зворотний розмірний ефект);

3 – зі збільшенням навантаження мікротвердість спочатку збільшується, а потім зменшується;

4 – зі збільшенням навантаження мікротвердість не змінюється.

Аналіз дослідження зміни мікротвердості від навантаження за допомогою методу інструментального індентуванні (із записом кривої залежності навантаження на індентор від переміщення при навантаженні і розвантаженні) показав, що невідновлена мікротвердість також залежить від навантаження [67].

У зв’язку з вивченням наноструктур і нанорозмірних шарів масштабна залежність механічних властивостей в нанообласті набуває великого значення. Це обумовлює підвищений інтерес до масштабної залежності твердості та особливо нанотвердості [68 – 78].

Нанотвердість вимірюється при навантаженнях на індентор менше 10 мН, а переміщення індентора фіксується з точністю до 1 нм, що обумовлює можливість вивчення масштабної залежності механічних властивостей в нанорозмірних областях методом інструментального індентування.

Звичайно, що при вивченні масштабної залежності твердості є специфічні особливості.

При стандартних механічних випробуваннях впливу масштабного фактора на механічні властивості при порівнянні різних матеріалів або матеріалу в різних структурних станах вдається уникнути, випробовуючи зразки однакового розміру. З цих позицій визначення твердості $H$ варто було б також проводити при однаковій діагоналі або глибині відбитка твердості $h$ [79]. Проте, реально при вимірюванні твердості задається навантаження на індентор $P$, а розмір відбитка визначається властивостями матеріалу, з урахуванням масштабного фактора.

Відомо, що твердість по Бринеллю $HB$ суттєво залежить від навантаження на індентор, оскільки при проникненні сфери на різну глибину не виконується закон подоби [53]. В деякій мірі такий вплив на величину твердості усувають за допомогою накладання умови, згідно з якою відношення діаметра відбитка $d_b$ до діаметру сфери $D$ повинно знаходитися в певних межах ($d_b/D$ = 0,2 … 0,4).

Використання в якості індентора жорсткої піраміди (чотири- або тригранної) або конуса, значно зменшує залежність твердості від навантаження, так як форма відбитків при навантаженні різною вагою $P$ подібна, якщо не враховувати пружну деформацію контактної пари індентор – зразок.

При індентуванні алмазними пірамідами, навантаження $P$ може змінюватися в дуже широких межах: від 1000 Н при вимірюванні макротвердості до частки мілліньютона при наноіндентуванні. Хоча і в меншому ступені, але масштабна залежність твердості зберігається і при

індентуванні алмазними пірамідами і цьому питанню присвячено значну кількість робіт [80 – 92 та ін.]. Загалом можна вважати встановленим, що збільшення навантаження і, отже, розміру відбитка призводить в монокристалах до зниження твердості. Найбільш різка залежність $H(P)$ спостерігається в області мікротвердості і, особливо, нанотвердості.

Розмірні ефекти в наношкалі – це величезний клас явищ, що становить ядро нанонауки і нанотехнології. Вони проявляються в електричних, магнітних, оптичних, теплових, дифузійних, каталітичних, механічних та інших властивостях твердих тіл.

Існує багато гіпотез причин існування масштабного ефекту при вимірах твердості. Наведемо основні з них [59]:

1 – вплив зовнішніх вібрацій;

2 – шорсткість поверхні зразка;

3 – наклеп зразка під час полірування;

4 – наклеп зразка при індентуванні;

5 – збільшення відносної похибки вимірювання розмірів відбитків зі зменшенням навантаження;

6 – велика частка пружного відновлення для маленьких відбитків;

7 – зменшення числа дислокацій (або їх відсутність) зі зменшенням об’єму який індентується;

8 – індентування «бездислокаційних» об’ємів матеріалу, коли розмір відбитка можна порівняти з междислокаційною відстанню;

9 – вплив включень і границь зерен;

10 – вплив недосконалості індентора при зменшенні розмірів відбитка;

11 – зміна відношення поверхні контакту до об’єму який індентується;

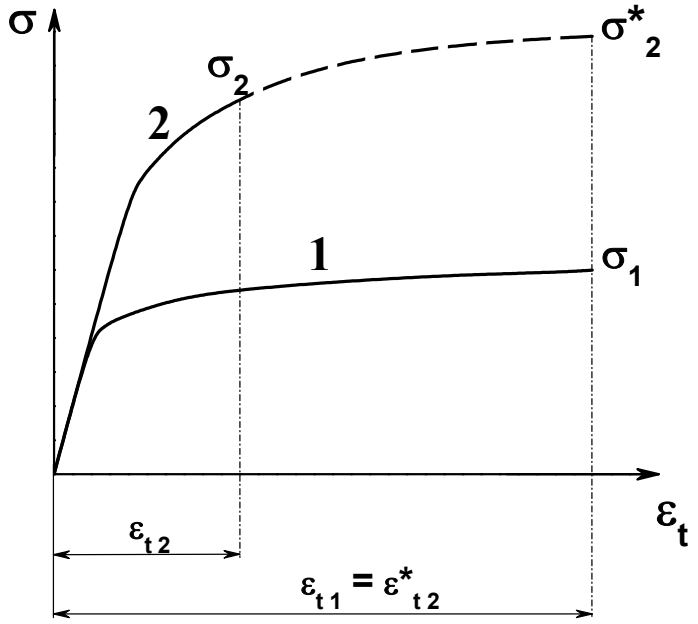
12 – наявність «крайового ефекту», тобто додаткового вигину на краю відбитка

та інші.

Проте до теперішнього часу жодна з вищенаведених гіпотез не знайшла належного підтвердження.

Розглянемо різницю в масштабному ефекті при механічних випробуваннях і при випробуваннях на твердість із застосуванням пірамідальних інденторів.

На рис. 1.8 схематично показано деформаційні криві при випробуванні на розтяг крупнозернистого матеріалу з малою щільністю дислокацій (крива 1) і зміцненого матеріалу (крива 2).




1. початковий кристал, з крупнозернистою структурою і низькою щільністю дислокацій.

2. кристал, зміцнений за допомогою попередньої пластичної деформації, або за допомогою нанорозмірних зерен, або за допомогою нанорозміру діаметра зразка (масштабний ефект), що призводить до збільшення щільності дислокацій.

Пунктирна лінія відповідає кривій деформації кристала 2, якщо руйнування відсутнє. У цьому випадку загальна деформація $\varepsilon_t$ для кристала 2 така ж, як і для кристала 1 $\varepsilon^*_{t2} = \varepsilon_{t1}$.

Рисунок 1.8 – Схема кривих деформації при випробуваннях на розтяг.

Зміцнення може бути досягнуто різними способами: попередньої пластичної деформацією, що призводить до збільшення щільності дислокацій, різким зменшенням розміру зерен, особливо з утворенням наноструктур, а також зменшенням діаметра зразка до нанорозмірів, тобто за допомогою масштабного ефекту.

Таке зміцнення зазвичай супроводжується зниженням пластичності до руйнування, тобто зниженням загального ступеня деформації $\varepsilon_t$. Міцність зміцненого матеріалу $\sigma_2$, як правило, вище, ніж міцність початкового матеріалу $\sigma_1$, проте, порівняння $\sigma_1$ і $\sigma_2$ не чітко описує фізичні умови зміцнення або фізичну природу масштабного ефекту, так як порівняння $\sigma_1$ і $\sigma_2$ зроблено при різних значеннях загальної деформації $\varepsilon_t$. В той же час при індентуванні пірамідальними інденторами макроскопічне руйнування відсутнє для більшості матеріалів, а твердість зміцненого матеріалу відповідає напруженню (міцності) $\sigma_2^*$, але не $\sigma_2$. Значення $\sigma_2^*$ визначається при тій же величині загальної деформації $\varepsilon_t$ ($\varepsilon_t \approx 8\%$ для твердості визначеної індентором Віккерса), що дає змогу розглянути фізичну природу масштабного ефекту в "чистих" умовах, без впливу процесу руйнування.

### 1.6.1 Основні моделі та рівняння масштабної залежність твердості

Останнім часом одним з найбільш популярних способів інтерпретації *ISE* в області мікрометрових розмірів відбитка твердості є використання концепції геометрично необхідних дислокацій, введених Наєм [80].

У роботах [88, 89] плин матеріалу при індентуванні описується ротаційною моделлю Л.М. Брауна, при цьому пластичний плин розглядається як зсув уздовж напівкруглих поверхонь ковзання з центром у

вершині індентора. При такому механізмі деформації виникають геометрично необхідні дислокації (Geometrically Necessary Dislocations – GNDs), що призводять до деформаційного зміцнення. У цій моделі *ISE* пояснюється збільшенням щільності дислокацій по мірі зменшення розміру відбитка, і рухом дислокацій по меншому колу ковзання. Вираз для масштабного ефекту, отриманий в цій моделі для індентора Віккерса, має вигляд:

$$H = A^{*}\alpha^{*}Gb\left(\rho_0 + \frac{ctg\gamma}{bd}\right)^{1/2}, \qquad (1.15)$$

де $H$ – твердість за Меєром, $A^* \approx 3$ для металів, $\alpha^* \approx 1/3$, $G$ модуль зсуву, $b$ вектор Бюргерса, $d$ діагональ відбитка і $\gamma$ кут між віссю і гранню пірамідального індентора.

У найбільш відомої й найчастіше використовуваної моделі Никса і Гао [83] розглянуто індентування твердим (який не деформується) конусом, як показано на рис. 1.9. Для спрощення прийнято, що індентування супроводжується формуванням дислокаційних петель геометрично необхідних дислокацій, з вектором Бюргерса $b$, нормальним до поверхні зразка.

По мірі проникнення індентора в поверхню монокристала, геометрично необхідні дислокації повинні враховувати постійну зміну форми на поверхні. Безумовно, інші дислокації, які називаються статистично розподіленими дислокаціями, згідно Ешбі (1970), які не показані на рисунку, будуть також утворені, і будуть сприяти деформаційному опору. На рис. 1.9 $\theta$ – кут між поверхнею конічного індентора і площиною зразка, $a$ – контактний радіус та $h$ – глибина відбитка.

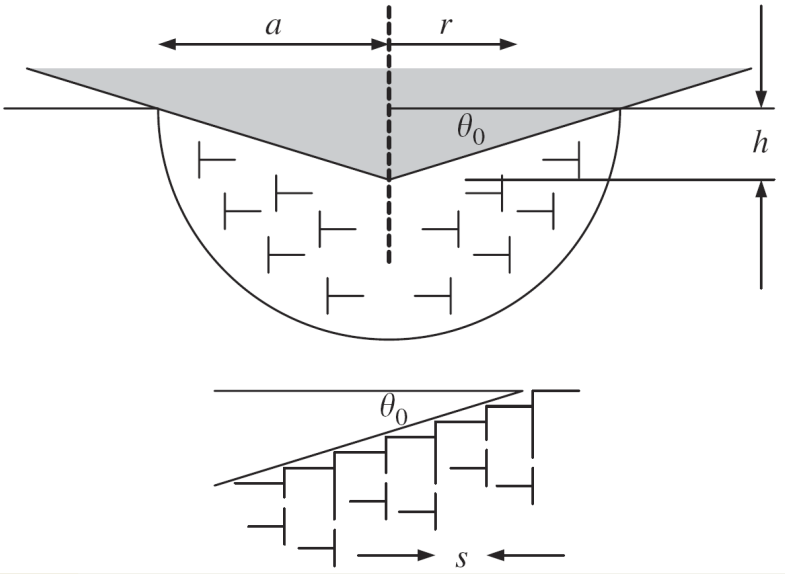



Рисунок 1.9 – Схема розподілення геометрично необхідних дислокацій під індентором [83].

Якщо вважати, що окремі дислокаційні петлі розташовані на рівній відстані уздовж поверхні відбитка, то тоді [83]

$$tan\,\theta = \frac{h}{a} = \frac{b}{s}, \quad s = \frac{ba}{h} \tag{1.16}$$

де $s$ – відстань між окремими кроками (площинами) ковзання на поверхні відбитка, як показано на рис. 1.9. Якщо $\lambda$ – загальна довжина введених петель, то між $r$ та $r$ + d$r$ отримано:

$$d\lambda = 2\pi r \frac{dr}{s} = 2\pi r \frac{h}{ba} dr, \tag{1.17}$$

що, після інтегрування дає

$$\lambda = \int_0^a \frac{h}{ba} 2\pi r dr = \frac{\pi h a}{b} \tag{1.18}$$

Припущено, що всі введені петлі залишаються в межах півсферичного об'єму $V$, який визначається радіусом контакту:

$$V = \frac{2}{3}\pi a^3 \tag{1.19}$$

так що щільність геометрично необхідних дислокацій стає рівною:

$$\rho_G = \frac{\lambda}{V} = \frac{3h}{2ba^2} = \frac{3}{2bh}tan^2\,\theta\,. \tag{1.20}$$

Для того, щоб оцінити опір деформації використовується співвідношення Тейлора, де міцність на зсув знаходиться як:

$$\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho_T} = \alpha Gb\sqrt{\rho_G + \rho_S} \tag{1.21}$$

де $\rho_T$ – загальна щільність дислокацій у відбитку, $\rho_S$ – щільність статистично розподілених дислокацій, $G$ – модуль зсуву, $b$ – вектор Бюргерса і $\alpha$ – константа, яку слід приймати рівною 0,5 в усіх наведених нижче аналізах. При цьому $\rho_S$, як очікується, не залежить від глибини відбитка. Швидше вона залежить від середньої деформації в відбитку, яка пов'язана з формою індентора (tan$\theta$).

Було допущено, що може бути застосовано правило фон Мізеса і що коефіцієнт Тейбора [53], рівний 3, може бути використаний для перетворення еквівалентного напруження плину в твердість:

$$\sigma = \sqrt{3}\tau, \quad H = 3\sigma.$$

За допомогою цих співвідношень тепер можна записати твердість, використовуючи обидва рівняння (1.20) і (1.21) як:

$$\frac{H}{H_0} = \sqrt{1 + \frac{\rho_G}{\rho_S}} = \sqrt{1 + \frac{h^*}{h}}\,, \qquad (1.22)$$

де

$$H_0 = 3\sqrt{3}\alpha G\, b\sqrt{\rho_S}$$

твердість, яка виникла б лише за рахунок статистично розподілених дислокацій, при відсутності будь-яких геометрично необхідних дислокацій,

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

довжина, яка характеризує залежність твердості від глибини. При цьому $h^*$ не є константою для даного матеріалу та геометрії індентора. Швидше вона залежить від щільності статистично розподілених дислокацій в залежності від $H_0$.

Враховуючи, що $d \sim h$, можна переписати рівняння (1.15) та (1.22), у вигляді:

$$H^2 = C\left(1 + \frac{C_1}{h}\right) \qquad (1.23)$$

де $C$ и $C_1$ – *const*.

Залежність такого типу була підтверджена в деяких роботах [83, 84], хоча в багатьох випадках залежність $H^2 \sim \frac{1}{h}$ має білінійний характер, а величини констант $C$ та $C_1$ можуть істотно відрізнятися від теоретичних значень.

Ймовірно, наведені моделі є досить вдалим, але тільки першим наближенням до дислокаційного механізму деформації при індентуванні, тим більш що механізми деформації можуть суттєво відрізнятися для різних кристалічних і некристалічних матеріалів.

Утруднення роботи джерел дислокацій і зменшення середньої довжини вільного пробігу дислокації при зменшенні розміру відбитка повинні бути також прийняті до уваги в майбутніх дислокаційних моделях *ISE*.

З цієї причини важко використовувати наведені вище рівняння для перерахунку твердості і нанотвердості з одного навантаження на індентор на інше.

В даний час існує також ряд теорій і методів, в яких автори пропонують свої методики усунення впливу масштабного ефекту на результати вимірювання інструментальної твердості. У роботах С.О. Фірстова [93, 94] досліджені особливості початкового контакту індентора і поверхні, запропоновано метод коригування початкової ділянки кривої навантаження при проникненні індентора. Таким чином моделюється плавність проникнення індентора при його початковому контакті з поверхнею зразка.

Зазначимо, що виявлення феноменологічних закономірностей розмірних ефектів і атомарних механізмів впливу масштабних факторів (розмірних і тимчасових) на фізико-механічні властивості речовини – одне з центральних завдань наноматеріалознавства.

## 1.7 Характеристика пластичності, її визначення і основні положення

В даний час з’явилося досить багато матеріалів, дослідження і визначення механічних властивостей яких стандартними механічними випробуваннями на розтяг, стиск і згин при кімнатній температурі утруднено, а іноді і просто неможливо в зв’язку з їх низькою пластичністю. Це відноситься до керамічних матеріалів, аморфних сплавів, квазікристалів, нанокристалічних матеріалів, фулеритів і ін. Однак пластичність цих матеріалів можна характеризувати методом індентування.

Під пластичністю як правило розуміється властивість матеріалів зберігати частину деформації після зняття навантаження, яка її викликала, тобто незворотно деформуватися [95 – 97]. Природно, що фундаментальна властивість “пластичність” не може бути визначена у фізиці через надзвичайно багатофакторний процес руйнування.

На практиці пластичність зазвичай характеризують подовженням до руйнування при випробуванні на розтяг ($\delta$) або поперечним звуженням до руйнування ($\psi$).Ці параметри матеріалу мають велике практичне значення, проте, як зазначається в [52, 98], вони не повністю відповідають прийнятому визначенню пластичності, так як характеризують пластичну деформацію, яку витримує матеріал до руйнування, але не його податливість і здатність зберігати деформацію після зняття навантаження .

Обидві характеристики ($\delta$ и $\psi$) залежать не тільки від схильності матеріалу до залишкової (пластичної) деформації під навантаженням, але і від ряду інших параметрів: співвідношення напруження плину і напруження руйнування, деформаційного зміцнення, швидкісний залежності напруження плину і характеру руйнування (транскристаллітне або інтеркрісталлітне, в’язке або крихке). Ці характеристики зазвичай включають рівномірну деформацію і деформацію після утворення стабільної «шийки» і локалізації в ній деформації. Деформація $\varepsilon_c$, при якій зароджується стабільна шийка, визначається умовою [99]:

$$\sigma = \frac{1}{1-m}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial e}\right)_{\dot{e}}.$$

Тут $e$ – істинна деформація, $\dot{e}$ – швидкість деформації; параметр $m$ характеризує вплив швидкості деформації на напруження плину $\sigma$ відповідно до виразу $\sigma = const\cdot\dot{e}^m$.

Отже, $\delta$ і $\psi$ залежать не тільки від міцності матеріалу, яка визначає перехід від пластичної деформації до руйнування, а й від деформаційного зміцнення $\left(\frac{\partial\sigma}{\partial e}\right)_{\dot{e}}$, і від параметра $m$, тобто від швидкісної чутливості напруження плину. Необхідно відзначити, що і швидкість зменшення поперечного перерізу шийки після її утворення залежить від параметра $m$.

Така багатопараметрична залежність в деяких випадках призводить до спотвореної оцінки пластичності матеріалу. Так, в ряді дисперсно-зміцнених сплавів алюмінію $\delta$ знижується при підвищенні температури внаслідок зменшення деформаційного зміцнення і більш раннього формування стабільної шийки. Разом з тим, підвищення температури призводить в цих сплавах до зменшення твердості і більш легкої формозміни при обробці тиском (екструзії, прокатці і ін.), Тобто об'єктивно пластичність сплаву підвищується.

Таким чином, обидві зазвичай використовувані характеристики $\delta$ і $\psi$ не повною мірою відображають фізичний зміст терміна пластичність, а скоріше є зручними і важливими для практики технологічними пробами.

Фізичне визначення пластичності передбачає безперервне її зростання з підвищенням температури, оскільки з ростом температури підвищується рухливість дислокацій (за винятком деяких інтерметалідів).

У зв'язку з викладеним, в роботі [52] було запропоновано визначати пластичність безрозмірним параметром, який дорівнює частці пластичної деформації в загальній пружно - пластичної деформації:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_e} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t}, \qquad (1.24)$$

де $\varepsilon_p$, $\varepsilon_e$ і $\varepsilon_t$ пластична, пружна і загальна деформація, відповідно, причому $\varepsilon_t = \varepsilon_p + \varepsilon_e$. Ця характеристика пластичності відповідає фізичному

уявленню про пластичність, яке наведено у [95], і може бути визначена при будь-якому методі механічних випробувань.

При випробуванні на одноосьовий розтяг (або стиск) в кожній точці кривої деформації можна розділити загальну деформацію $\varepsilon_t$ на пружну і пластичну компоненти і підрахувати характеристику пластичності $\delta_{ten}$ по (1.24) (рис. 1.10) [100].

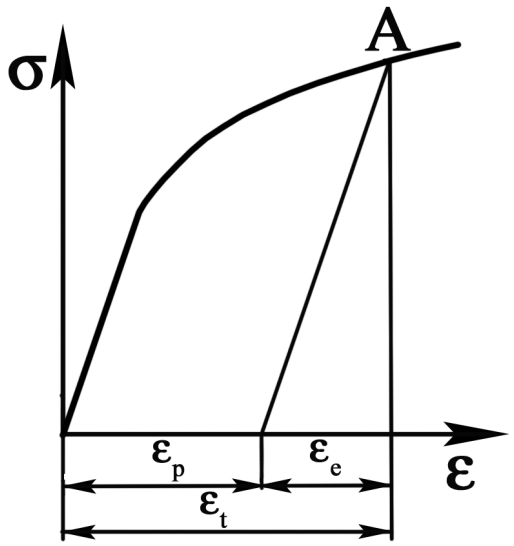



Рисунок 1.10 – Розділення загальної деформації $\varepsilon_t$ в точці $A$ на пластичну ($\varepsilon_p$) і пружну ($\varepsilon_e$) компоненти для розрахунку характеристики пластичності $\delta_{ten}$ [100].

Для випадку випробування на розтяг з (1.24) і закону Гука отримуємо для запропонованої в [52] характеристики пластичності

$$\delta_{ten} = 1 - \frac{\sigma}{\varepsilon_t E}, \qquad (1.25)$$

де $\sigma$ – напруження, необхідне для досягнення деформації $\varepsilon_t$, а $E$ – модуль Юнга.

З виразу (1.25) випливає, що $\delta_{ten}$ залежить від загального ступеня деформації $\varepsilon_t$. Це ж можна віднести і до значення $\delta_H$, яке визначене відповідно до (1.24) іншими методами механічних випробувань. При випробуванні на розтяг на перших стадіях навантаження $\varepsilon_t \approx \varepsilon_e$, а пластична деформація майже відсутня або нескінченно мала. При досягненні критичного напруження зсуву з'являється пластична деформація, і в подальшому її частка зростає, тобто $\delta_{ten}$ зростає.

З огляду на залежність запропонованої в [52] характеристики пластичності $\delta_H$ від ступеня деформації $\varepsilon_t$, порівняння пластичності різних матеріалів запропоновано проводити в [52] при $\varepsilon_t$ = *const*. Ця умова автоматично забезпечується при індентуванні матеріалів індентором у вигляді піраміди, наприклад, чотиригранної піраміди Вікерса або тригранної піраміди Берковича.

В цьому випадку загальна ступінь деформації визначається кутом $\gamma$ між віссю піраміди індентора і її гранню і майже не залежить від навантаження на індентор (для найбільш поширених пірамідальних інденторів Віккерса або Берковича $\varepsilon_t$ = 8…9 %). При цьому малий об'єм деформованого матеріалу, і особливий характер полів напруження зменшують схильність до макроскопічного руйнування, а температура холодноламкості ($T_x$) виявляється значно нижче, ніж при інших методах випробувань [101]. Це дає змогу визначати твердість і характеристику пластичності більшості матеріалів навіть при кріогенних температурах.

Розроблена в [52] методика дає змогу визначити характеристику пластичності, для пірамідального індентора, при мікроіндентуванні як:

$$\delta_H = 1 - \frac{HM}{E \cdot \varepsilon_t}(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2). \qquad (1.26)$$

Тут *HM* – твердість по Меєру, яка розглядається як середній контактний тиск, *E* – модуль Юнга і $\nu_1$ – коефіцієнт Пуассона досліджуваного матеріалу. Загальна деформація $\varepsilon_t$ визначена для пірамідальних інденторів як:

$$\varepsilon_t = -ln\sin\gamma, \qquad (1.27)$$

де $\gamma$ – кут між віссю і гранню піраміди індентора.

Величина характеристики пластичності $\delta_H$ змінюється від 0 для абсолютно пружного матеріалу до 1 – для повністю пластичної деформації. На практиці ці крайні значення не зустрічаються і значення $\delta_H$ знаходяться в інтервалі від 0 до 1.

В [52] було експериментально встановлено, що перехід пластичність – крихкість спостерігається при критичному значенні характеристики пластичності $\delta_{H\,cr} \approx 0{,}9$ для чистих однофазних матеріалів. Матеріали, для яких $\delta_H > \delta_{H\,cr}$, пластичні при стандартних механічних випробуваннях на розтяг і згин ($\delta > 0$).

В [52] було показано, що $\delta_H$ є чутливою до структурного і субструктурного стану матеріалів і може використовуватися для вивчення контролю процесів термомеханічної обробки матеріалів [102, 103]. Існує ряд робіт, в яких було вивчено залежність $\delta_H$ від розміру зерна [104, 105].

Простота визначення $\delta_H$, дозволила провести порівняльний аналіз пластичності покриттів на основі карбідів, боридів, нітридів, отриманих різними методами нанесення [106 – 108]. Використання $\delta_H$ виявилося також ефективним для визначення працездатності керамічних покриттів [109].

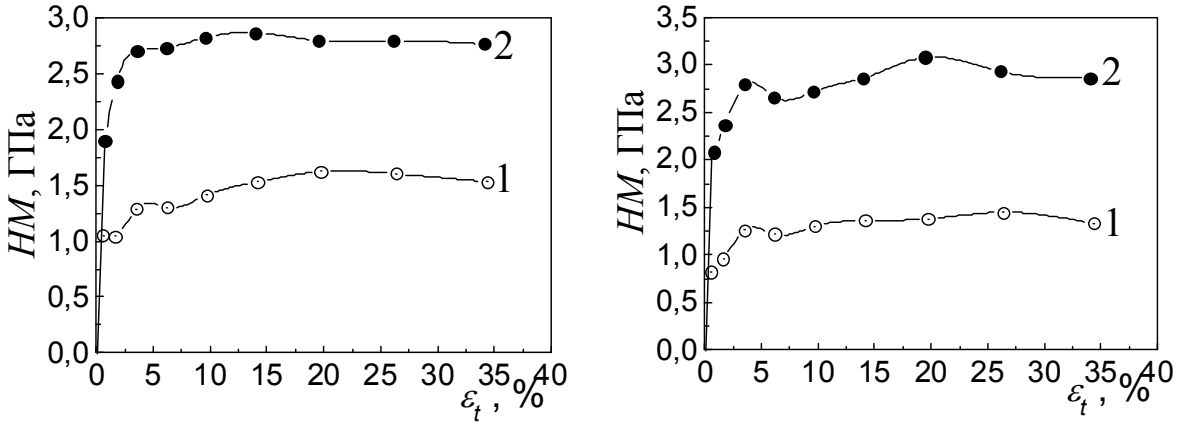
## 1.8 Методика побудови кривих деформації при індентуванні

Крихкі, малопластичні матеріали та покриття, складно досліди за допомогою стандартних механічних випробувань і визначити їх характеристики і властивості. Розвиток методів індентуванні дає змогу порівнювати такі матеріали між собою, та визначити деякі їх механічні властивості. При локальному навантаженні жорстким індентором навіть крихкі матеріали можна продеформувати до достатньо значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування.

Загальна ступінь деформації $\varepsilon_t$, при використанні пірамідальних інденторів, визначається кутом $\gamma$ між віссю піраміди індентора і її гранню (для інденторів Вікерса або Берковича $\varepsilon_t = 8…9$ %).

Головною ідеєю методики побудови кривих деформації методом індентування [98] є застосування комплекту пірамідальних інденторів з різними кутами загострення при вершині (85°, 80°, 75°, 70°, 65°, 60°, 55°, 50°, 45°). Тобто зміна кута загострення дозволяє змінювати ступінь деформації під індентором від 2 до 30 % загальної деформації. Застосування кожного індентора дозволяє отримати одну точку на кривій деформації в координатах „твердість за Меєром $HM$ – загальна деформація $\varepsilon_t$ ”. При побудові кривої деформації $HM - \varepsilon_t$ частина на якій деформація має повністю пружний характер ($\varepsilon_e = \varepsilon_t$), будується теоретичним чином в вигляді прямої, за формулою закону Гука при індентуванні (1.31).

Методика побудови кривих деформації для металевих матеріалів при кімнатній температурі вперше була відпрацьована в роботах [98, 110, 111]. На рис. 1.11 наведено типові криві деформації, отримані для армко-Fe та сталі 20 в деформованому та відпаленому стані [112].




а б

а – армко-Fe; б – сталь 20.

Рисунок 1.11 – Криві деформації в координатах $HM$ – $\varepsilon_t$ для матеріалів в деформованому (2) і відпаленому станах (1) [112].

З рис. 1.11 слідує, що крива має 9 точок, стільки і було використано інденторів.

Слід зауважити, що для керамічних матеріалів не всі 9 інденторів можна залучити для вимірювання твердості, тому що при високих ступенях деформації відбувається інтенсивне крихке руйнування відбитків.

При проникненні індентора в зразок загальна деформація $\varepsilon_t$ складається з пластичної деформації $\varepsilon_p$ та пружної деформації $\varepsilon_e$:

$$\varepsilon_t = \varepsilon_p + \varepsilon_e. \qquad (1.28)$$

З урахуванням впливу стислості ядра деформації під індентором на значення пластичної деформації, яке виконане в роботі [98] стало можливим визначати $\varepsilon_p$ як:

$$\varepsilon_p = -ln\sin\gamma_1, \qquad (1.29)$$

де $\gamma_1$ – кут між віссю та гранню пірамідального відбитку твердості в напрямку дії навантаження.

Завжди $\gamma_1 > \gamma$ ($\gamma$ – кут між віссю та гранню пірамідального індентору або кут загострення). Кут $\gamma_1$ для пірамідальних інденторів можна визначити зі співвідношення:

$$ctg\gamma_1 = ctg\gamma - \frac{HM}{kE_{ef}}, \qquad (1.30)$$

($k$ = 0,565 для пірамідальних інденторів)

де $E_{ef}$ – ефективний модуль контактної пари індентор – зразок (1.5), $HM$ – твердість за Меєром.

Значення пружної деформації $\varepsilon_e$ визначається з рівняння:

$$\varepsilon_e = (1 - \nu - 2\nu^2)\frac{HM}{E}. \qquad (1.31)$$

Урахування пружних властивостей самого індентора та стислості ядра деформації під ним стає суттєвим при дослідженні твердих та надтвердих керамічних матеріалів та тугоплавких сполук.

Через те, що твердість за Меєром $HM$ є середнім контактним тиском і може бути перерахована на напруження плину при стиску ($\sigma$), отримані криві $HM - \varepsilon_t$ є аналогом кривих деформації.

В залежності від матеріалу на кривих $HM - \varepsilon_t$ можна визначати верхню та нижню границю плинності, межу пропорційності, максимальне напруження плину, напруження руйнування та інші характеристики. Також стає можливим визначати деформаційне зміцнення на кожному відрізку кривої.

Існує декілька теорій, які пов’язують твердість за Меєром з напруженням плину $\sigma$.

Так, Тейбор запропонував [53] наступне співвідношення:

$$\frac{HM}{\sigma} = 3. \tag{1.32}$$

Значення твердості *HM* можуть бути також перераховані на напруження плину $\sigma$ за Джонсоном [54]:

$$\frac{HM}{\sigma} = \frac{2}{3}\left(1 + ln\frac{E_{ef}\ ctg\gamma_1}{3\sigma}\right). \tag{1.33}$$

При цьому $\frac{HM}{\sigma} = 1$ – для пружної деформації та $\frac{HM}{\sigma} = 3$ – для повної пластичної деформації.

Стан повної пластичності досягається при $\frac{E_{ef}\ ctg\gamma}{\sigma} = 40$ [54]. Розрахунки показують, що основні виконані виміри відповідають пружно-пластичній деформації, коли $1 < \frac{HM}{\sigma} < 3$. При цьому для металів $\frac{HM}{\sigma} \approx 3$.

Співвідношення $\frac{HM}{\sigma}$ можна також отримати за допомогою теорії Марша [113]:

$$\frac{HV}{\sigma} = 0{,}28 + 0{,}60 \cdot ln\left(\frac{3}{4+\nu} \cdot \frac{E}{\sigma}\right) \tag{1.34}$$

або теорії Танака [114]

$$\frac{HM}{\sigma} = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{3}{2}\chi + ln\frac{E\sqrt{\pi} \cdot ctg\gamma_1}{12(1-\nu)\sigma_s}\right], \tag{1.35}$$

де $\chi = 1$ для металів і $\chi = 1/3$ для керамічних матеріалів.

Також існує ряд схожих робот і методів побудови кривих деформації за допомогою індентування.

Так в роботі С.С. Васаускаса і В.Ю. Жідоніса [115] зміна твердості від ступеня пластичної деформації металу досягалася зміною кута при вершині конічного індентора ($\varphi$). Показано, що застосування декількох конічних інденторів з різними кутами при вершині дає змогу отримувати числа твердості при різних ступенях пластичної деформації, які відповідають деяким точкам на кривій розтягу. Для розрахунку середнього ступеня деформації $\psi_i$ була запропонована формула

$$\psi_i = 1/\left(sin\varphi^*/2\right) - 1 \qquad (1.36)$$

Для ряду металів (свинцю, цинку, міді, латуні, бронзи та ін.) було отримано хороший збіг результатів (з похибкою не більше 10%) даних твердості і механічних випробувань, розрахованих за формулами

$$\sigma_S = 0{,}25 H_S \quad \text{та} \quad \sigma_B = 0{,}30 H_B, \qquad (1.37)$$

де $\sigma_S$ – границя плинності при розтягу, $H_S$ – число твердості, отримане при індентуванні конусом з кутом $\varphi = 160°$ і $\sigma_B$ – границя міцності при розтягу, $H_B$ – число твердості, отримане при індентуванні конусом з кутом $\varphi = 120°$.

Достатньо багато робіт з побудови кривих деформації з використанням індентора у вигляді сфери. Методика розрахунку побудови кривої розтягу по твердості при індентуванні сферичним індентором, запропонована В.М. Шабановим [116, 117], представляє інтерес з точки зору її теоретичної обґрунтованості, але є громіздкою при реалізації.

Існує велика кількість робіт [118 – 120], в яких вирішується завдання вдавлення індентора в пружно-пластичне середовище яке зміцнюється, і пропонуються методи побудови діаграми розтягу матеріалу по кривій інструментального індентування.

Достатньо широко при цьому застосовуються методи інструментального індентування сферичним індентором (роботи М. Бергіні, Л. Бертіні і В. Фортанарі [121]). В яких, з хорошою точністю, отримані криві напруження – деформації металевих сплавів.

Оцінка механічних властивостей на розтяг металевих матеріалів методом індентування сферичним індентором нормована за світовим стандартом ISO/TR 29381:2008 [122] та ГОСТ 22762-77 [123].

## 1.9 Дослідження і вивчення фазових перетворень методом індентування

Методи індентування мають свою специфіку та особливості при деформації матеріалів. Оскільки навантаження $P$ прикладається до порівняно малого об’єму матеріалу, це викликає досить високий тиск і напруження під індентором. Для деяких матеріалів цього тиску виявляється досить, щоб перевищити тиск фазового перетворення і тоді під індентором виникає явище фазового перетворення матеріалу з одного стану в інший.

Вперше явище фазового перетворення при індентуванні (під тиском індентора) було виявлено в 1972 р. і опубліковано в роботі І.В. Гріднєвої, Ю.В. Мільмана і В.І. Трефілова [124].

При вивченні температурної залежності твердості монокристалічних ковалентних кристалів (Si, Ge, InSb; GaAs і алмазу) авторами [124] було виявлено, що при зниженні температури спостерігається різке зростання твердості, як і в інших кристалах, які мають значну ковалентну складову в міжатомному зв’язку. Однак при деякій критичній температурі зростання

твердості для Ge, Si, InSb та алмазу припинялося і аж до 0 К спостерігалася майже атермічна ділянка (рис. 1.12).

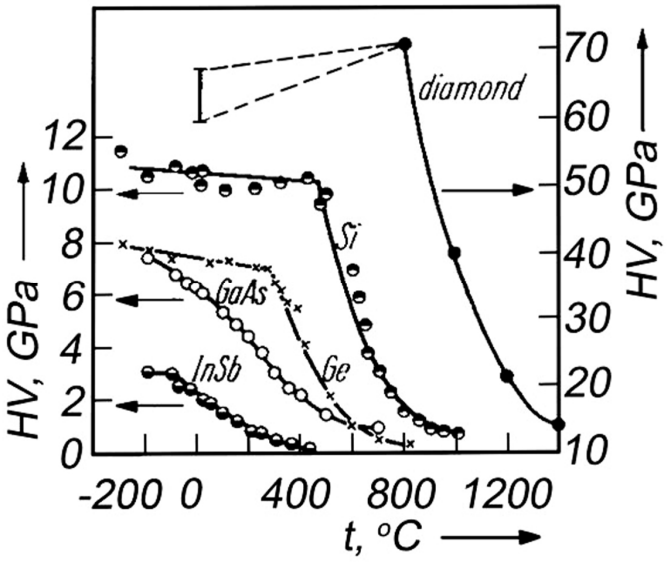



Рисунок 1.12 – Температурна залежність мікротвердості кристалів зі структурою алмазу [124].

Відомо, що твердість пропорційна критичному напруженню зсуву $\tau_c$. В ковалентних кристалах з високим напруженням Пайерлса-Набарро, відповідно до теоретичних уявленнями, $\tau_c$ повинна зростати при зниженні температури, таким чином, атермічна ділянка твердості не відповідала існуючим уявленням про дислокаційний механізм деформації.

В результаті досліджень було встановлено, що твердість на атермічних ділянках приблизно співпадає з тиском фазового перетворення напівпровідник $\rightarrow$ метал. В умовах чистого гідростатичного стиску перетворення напівпровідник $\rightarrow$ метал в Si починається при тиску $p_c$ = 11,3 ГПа і завершується при 12,5 ГПа, тоді як твердість за Меєром на атермічній ділянці $HM \approx 11$ ГПа. Збіг твердості на атермічній ділянці і критичного тиску фазового перетворення також було відзначено для Ge і InSb. Це дозволило зробити припущення, що на атермічній ділянці, на перших стадіях проникнення індентора, тиск під індентором перевищує тиск фазового переходу і відбувається перетворення напівпровідник $\rightarrow$

метал. Індентор проникає в більш м'яку металеву фазу, розмір відбитка зростає, а контактний тиск (який відповідає величині твердості за Меєром $\langle p \rangle = HM$ ) падає доти поки не зрівняється з тиском фазового перетворення.

В роботі [125] вивчалася температурна залежність нанотвердості Si (при мінімальному руйнуванні) і була підтверджена наявність атермічної ділянки в тому ж температурному інтервалі. Проте на температурній залежності критичного напруження зсуву $\tau_c$ – атермічна ділянка була відсутня (рис. 1.13).

Таким чином, твердість на атермічній ділянці відповідає критичному тиску фазового перетворення $p_c$, а не критичному напруженню зсуву $\tau_c$. І фазове перетворення під тиском при індентуванні можливо тільки за умови $p_c < HM$ . В разі $p_c > HM$ – фазове перетворення відсутнє, що і відзначено для GaAs [124].

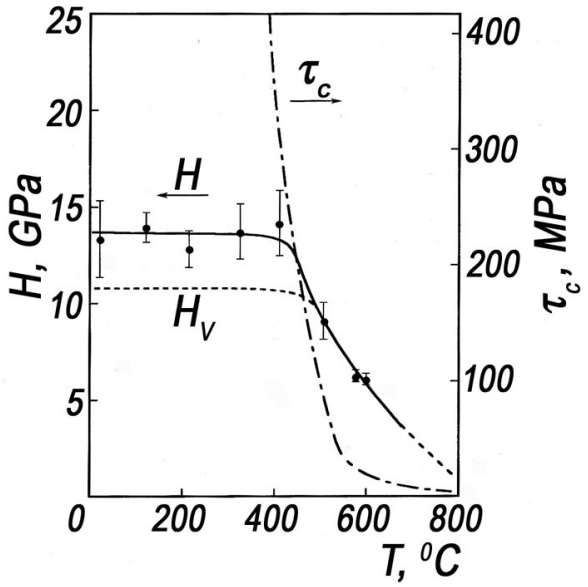



Рисунок 1.13 – Температурна залежність мікротвердості *HV*, нанотвердості *H* і критичного напруження зсуву $\tau_c$ для кремнія [125].

Фазове перетворення при індентуванні кристалів з решіткою алмаза було підтверджено у великій кількості робіт. В роботі [124] зроблено

припущення, що при індентуванні Si, яке супроводжується фазовим перетворенням в металеву фазу, к моменту зупинки індентора навколо нього утворюється тонкий металевий шар. Надалі така структура відбитка була підтверджена ТЕМ дослідженнями.

Питомий електроопір високоомного напівпровідникового Si на 8 порядків перевищує його опір в металевій фазі. Тому в [124], незважаючи на малий розмір відбитка мікротвердості, методом електроопору було підтверджено фазове перетворення при мікроіндентуванні в кремнії.

Початковий опір зразка Si спочатку був високим $R$ = 23000 Ом. Потім на поліровану поверхню зразка нанесли тонкий шар міді шириною 7 мкм, що істотно знизило електроопір. При індентуванні алмазним індентором Вікерса було виявлено, що електроопір зразка додатково знижується на величину $\Delta R$ = 1-2 Ом. Таке зниження електроопору було пояснено як наслідок наявності під індентором шару металевого кремнію. За величиною $\Delta R$ середня товщина шару була оцінена в 50 нм, що виявилося близьким до результатів отриманим пізніше методом ТЕМ.

Подальше вивчення відбитків твердості на Si, ще раз, наочно, підтвердило наявність фазового перетворення (під тиском індентора) напівпровідник $\rightarrow$ метал (рис. 1.14 ) [126].

Електронно-мікроскопічний знімок, поперечного перерізу відбитка твердості в кремнії (рис. 1.14), на якому можна побачити пластичну трансформовану зону $t$, матеріал якої потрапляє в вузьку мікротріщину в кристалічному Si.

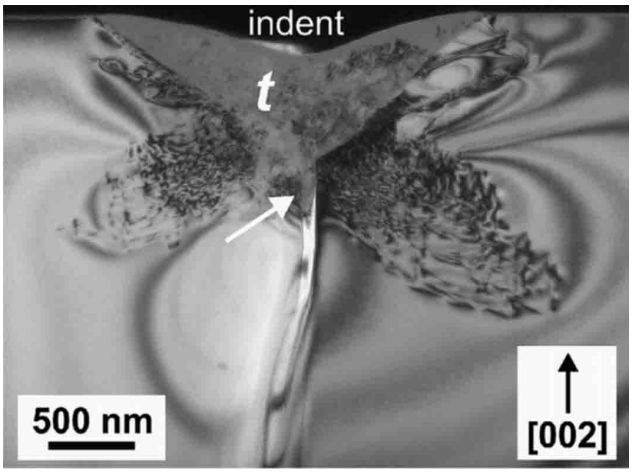


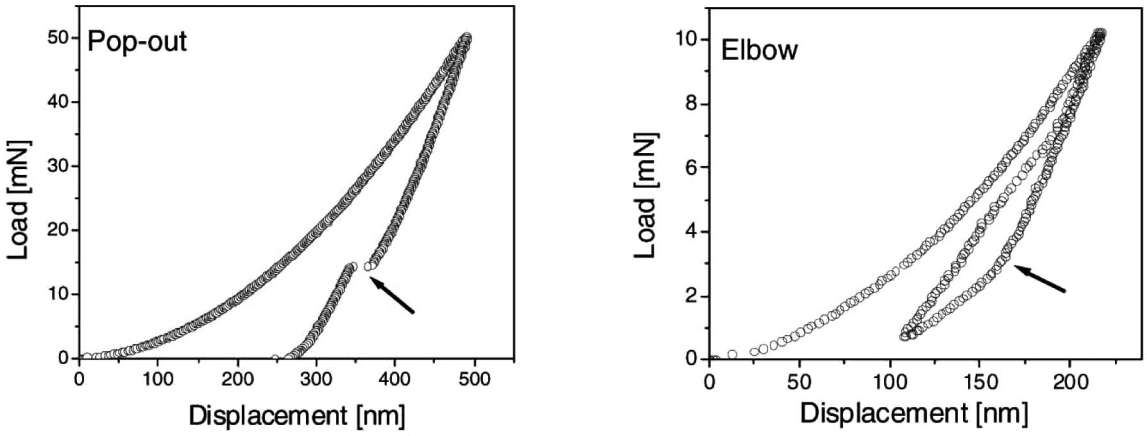

Рисунок 1.14 – Поперечний переріз відбитка
при наноіндентуванні кремнію [126].

Явище фазового переходу також спостерігається і при наноіндентуванні. Встановлено, що при наноіндентуванні Si гострими інденторами спостерігається екструзія металевої фази з під індентора [127]. При цьому металева фаза відразу перетворюється в аморфну фазу. Металева фаза, що залишається під індентором, при розвантаженні також перетворюється в аморфну, якщо швидкість розвантаження досить велика. При меншій швидкості розвантаження в аморфній фазі встигає відбутися часткова кристалізація з утворенням нанокристалічних частинок різних фаз кремнію. При наноіндентуванні особливо чітко фазовий перехід виявляється при розвантаженні зразка (рис. 1.15).

Зміна щільності матеріалу при твердофазних поліморфних перетвореннях спричиняє утворення сходинок і перегинів на кривих розвантаження і повторного навантаження (рис. 1.15).

На кривих розвантаження спостерігається т.зв. «pop-out» (виступ) (рис. 1.15 а) – різке збільшення розміру (об’єму) матеріалу під індентором при перетворенні металевої фази в аморфну (в аморфному стані щільність зазвичай нижче, ніж в кристалічному) або «elbow» (вигин кутом або коліно) (рис. 1.15 б). Криві з «elbow» спостерігаються при малих швидкостях розвантаження, коли фазове перетворення йде повільніше.

Криві з «pop-out» та «elbow» спостерігаються зазвичай при індентуванні індентором Берковича.




а б

а – «pop-out» (виступ), б – «elbow» (вигин кутом).

Рисунок 1.15 – Типові криві наноіндентування в координатах «навантаження $P$ – переміщення індентора $h$» [127].

«Pop-out» притаманний великим навантаженням (при яких швидкість розвантаження буде вищою), а «elbow» – малим навантаженням, коли швидкість розвантаження знижена і зворотне перетворення йде поступово. Крім аморфної фази при повільному розвантаженні, як вже зазначалося, спостерігається також утворення нанокристалів.

«Pop-out» зазвичай чітко виявляється на кривій розвантаження, тоді як для виявлення «elbow» зазвичай проводять повторне навантаження і розвантаження індентора (рис. 1.15 б).

Стрибки деформації, обумовлені фазовим переходом, дають змогу оцінити величину контактного тиску, який викликає цей перехід, та приблизно – об’єм нової фази.

Досліджені методами індентування фазові перетворення спостерігалися також в багатьох інших матеріалах з високою границею текучості: алмазі, інтерметалідах та ін. [128]. При індентуванні аморфних

сплавів і квазікристалів виявлено утворення нанокристалічних зон в смугах зсуву [129], а в алмазі – часткова графітизація в центрі відбитка [130].

Фазові перетворення в умовах наноконтактної взаємодії можуть відбуватися при тисках, набагато менших, ніж при одноосьових випробуваннях і, тим більше, при гідростатичному стиску, причому з набагато більшою швидкістю. Роль фазових перетворень в деформаційній поведінці матеріалів в наноконтактах може бути значно більш суттєвою, ніж при макровипробуваннях.

Значні успіхи у вивченні фазового складу відбитків твердості кристалів з решіткою алмазу були досягнуті методом мікро-раманівської спектроскопії [131]. Було показано, що в Si та Ge під індентором утворюються спочатку металеві фази високого тиску, а надалі, в залежності від швидкості розвантаження індентора, формуються нано-кристалічні або аморфні фази. При цьому аморфні фази формуються зазвичай при великих швидкостях розвантаження, коли кристалізація ускладнена.

Разом з аналізом даних індентування і мікро-раманівської спектроскопії наявність нових фаз під індентором підтверджується електронною мікроскопією, дифракційними та іншими незалежними методами [132].

Явище фазового переходу, при індентуванні, в різних матеріалах до теперішнього часу продовжує широко досліджуватися багатьма вченими і не втратило своєї актуальності.

## 1.10 Вивчення рухливості дислокацій при індентуванні

Рухливість дислокацій в кристалах має значний практичний інтерес для характеристики їх міцності та пластичних властивостей.

Після індентування монокристалів та відповідного витравлення, яке виявляє дислокації, зазвичай утворюється так звана «дислокаційна розетка»

– різке збільшення щільності дислокацій навколо відбитку твердості з центром симетрії в самому відбитку.

Характер розташування дислокацій в розетці і довжина дислокаційних трас, що виникли під дією зосередженого навантаження, в залежності від параметрів навантаження (температура, час, величина навантаження) дозволяє визначити активаційні параметри руху дислокацій та зробити висновки про механізм їх руху [133, 134].

В [134] для монокристалів було отримано рівняння залежності дислокаційних трас $L$ навколо відбитка мікротвердості від навантаження на індентор $P$, температури індентування $T$ та часу навантаження $t$

$$L = C \cdot P^{\frac{m_1}{m_1+1}} \cdot t^{\frac{1}{2m_1+1}} \cdot exp\left[-\frac{U}{kT(2m_1+1)}\right], \qquad (1.38)$$

де $C = \left[(2m_1+1)B\right]^{1/(2m_1+1)} \left(\frac{AN}{\tau_0}\right)^{m_1/(2m_1+1)}$, $A = (1-2\nu)/\pi\sqrt{6}$, $\tau_0 = 1$ кг/мм$^2$, $B$ і $m_1$ – параметри матеріалу, $\nu$ – коефіцієнт Пуассона, $U$ – енергія активації руху дислокації.

В результаті з (1.38) отримуємо, що $\ell \sim P^{n_1}$, де $1/3 \le n_1 < 1/2$ (для ковалентних кристалів $n_1 = 1/3$ при $m_1 = 1$).

Запропоновані рівняння були підтверджені експериментально (рис. 1.16).

Було зроблено припущення, що дислокації рухаються від індентора в пласких рядах і швидкість дислокацій визначається виразом

$$v = const \cdot \tau^{m_1} \cdot exp(-U/kT), \qquad (1.39)$$

де $\tau$ – ефективне напруження.

Параметр $m_1$ можна визначити за рівнянням (1.38) за експериментальними результатами залежності $L \sim f(t)$ або $L \sim f(P)$, а також визначити енергію активації $U$ за температурною залежністю $L \sim f(T)$. *Const* в рівнянні (1.39) також може бути визначена за експериментальними даними.

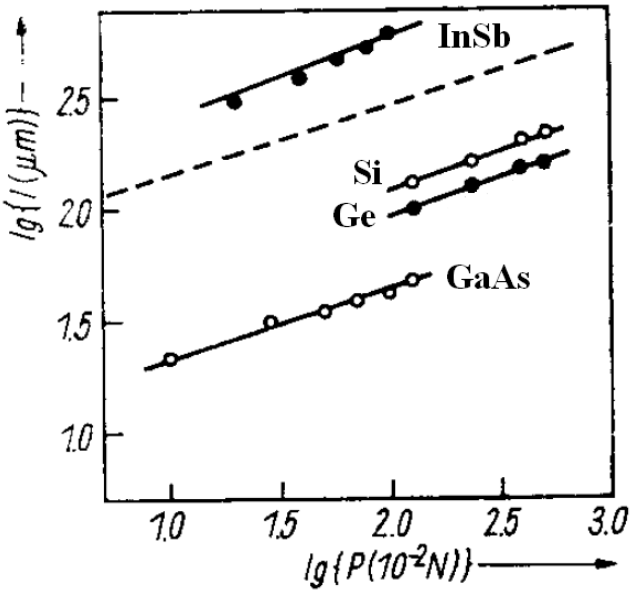



Рисунок 1.16 – Залежність довжини дислокаційних трас $L$ від навантаження на індентор $P$ [134].

Таким чином, існує можливість розраховувати швидкість дислокацій $v$ для різних температур.

В роботі [134] для монокристалів Si, Ge и InSb була експериментально підтверджена експоненціальна залежність $L$ від зворотної температури $1/T$ в рівнянні (1.38) (рис. 1.17).

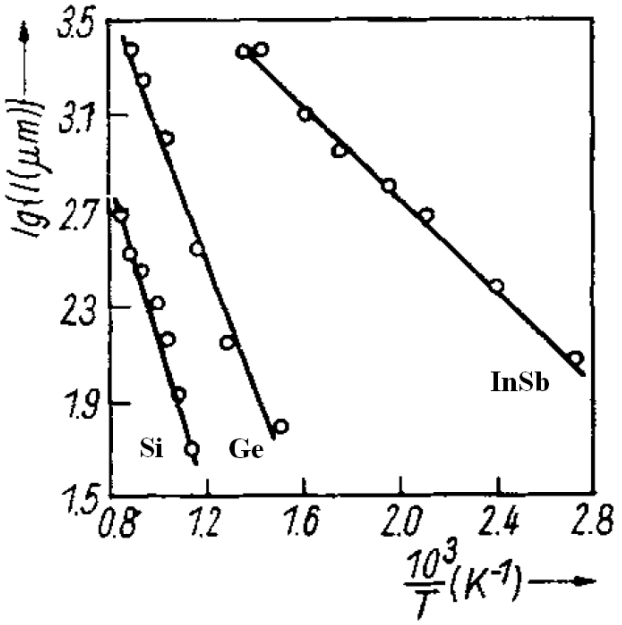



Рисунок 1.17 – Залежність довжини дислокаційних трас $L$ навколо відбитка твердості від зворотної температури [134].

Отримані експериментальні дані надали можливість розрахувати енергію активації руху дислокацій (табл. 1.2).

Таблиця 1.2 – Значення энергії активації $U$ [134].

| Матеріал | $U$ (еВ) з прямих вимірювань швидкості дислокації | $U$ (еВ) з температурної залежності $L$ (рис. 1.17) та рівняння (1.38) при $m = 1$ |
|---|---|---|
| Si | 2,2 [135] | 2,24 |
| Ge | 1,6 [135] | 1,64 |
| InSb | 0,7 [135] | 0,6 |

Розраховані значення $U$ добре співпадають з величинами, отриманими в дослідженнях при прямому визначенні швидкості одиничних дислокацій.

## 1.11 Висновки та постановка завдань дослідження

В літературному огляді описані основні методи дослідження матеріалів за допомогою індентування, показано їх розвиток і широкі галузі використання. Як показано, індентуванням в наш час можна не тільки визначати значення твердості широкого кола матеріалів, але також досліджувати досить велику кількість їх фізико-механічних властивостей.

При цьому слід зазначити, що ряд методик індентування, які використовуються для характеристики механічних властивостей матеріалів, вимагає подальшого розвитку, фізичного обґрунтування та уточнення.

Показана перспективність і необхідність розвитку методів визначення механічних властивостей за допомогою інструментальної твердості (твердість із записом кривої навантаження – переміщення індентора).

Застосування пірамідальних інденторів дає змогу дещо спростити і зменшити обмеження, з якими стикаються дослідники, які використовують індентори іншої геометричної форми.

Одними з головних переваг використання пірамідальних інденторів є подібність форми відбитків при зміні навантаження на індентор, можливість досліджувати матеріали від самих пластичних до самих твердих і крихких. В якості індентора, як правило використовуються алмазні піраміди (трьох- або чотиригранні).

Проте, не дивлячись на переваги, застосування пірамідальних інденторів має ряд недоліків. Хоч при індентуванні ними і є подібність форми відбитків, все ж спостерігаються відмінності у визначенні твердості, пов’язані з масштабною залежністю. Масштабна залежність твердості найбільш різко проявляється при зниженні навантаження на індентор, що при нинішньому розвитку наноіндентування найбільш актуально і потребує уточнення і розвитку.

Виконаний в літературному огляді аналіз показує доцільність проводити в даній роботі дослідження в наступних напрямках:

1. Вивчити зміну величини твердості від навантаження при наноіндентуванні (масштабний ефект). Дослідити і розрахувати нанотвердість для широкого кола матеріалів: металічних матеріалів з ОЦК, ГЦК, ГЩУ решіткою; тугоплавких сполук, керамік 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 $\delta_A$ і визначити її кореляцію з характеристикою пластичності $\delta_H$. Дослідити масштабну залежність цих характеристик. З'ясувати співвідношення між пружною та пластичною деформаціями, що виникають при різному навантаженні на індентор, для широкого кола матеріалів.

3. Розвинути методику визначення механічних властивостей крихких при стандартних механічних випробуваннях матеріалів за кривими деформації, побудованими методом індентування в широкому інтервалі температур. За кривими деформації дослідити зміну механічних властивостей ряду крихких матеріалів при температурах від 20 °С до 900 °С.

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

# 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

## 2.1. Матеріали

В якості предмета для досліджень було взято ряд матеріалів, що має різну кристалічну структуру і характер міжатомного зв'язку: метали з ОЦК-решіткою у вигляді монокристалів або полікристалів високої чистоти, з ГЦК-решіткою і з ГЩУ -решіткою; тугоплавкі сполуки та кераміки (карбіди, бориди); ковалентні кристали.

Масштабна залежність нанотвердості аналізується на прикладі досконалого монокристала міді на площині (111). Обидві площини зразка були спочатку відполіровані алмазною пастою з розміром зерна 1 мкм на водній основі. Потім одна площина зразка була додатково відполірована з використанням 0,25 мкм колоїдного кремнезему. Потім зразок був відпалений в вакуумі 0,000133 Па ($1 \cdot 10^{-6}$ *мм.рт.ст.*) при 560 °С протягом 2 год. Після цього він був електрополірован з використанням розчину $H_2O$:$H_3PO_4$ (1:4,7) протягом 5 хв при різниці потенціалів між зразком і електродом 1,6 В. Вважається, що електрополірування видалило весь пошкоджений поверхневий шар, викликаний механічним поліруванням.

Дослідження профілів відбитків твердості проведено на монокристалічній міді і полікристалічних плівках хрому і молібдену товщиною близько 600 нм. Плівки Cr і Mo були отримані методом магнетронного розпилення на промисловій вакуумній установці МИР-2 [136]. Вони характеризуються наявністю ультрадрібнозернистої структури (середній розмір зерна плівки Mo дорівнює 20 нм, а хрому – 45 нм) і мають високу твердість (20 ГПа для хрому і 9 ГПа для молібдену). Малий розмір зерна призвів до того, що при наноіндентуванні розмір діагоналі відбитка твердості набагато перевищив величину зерна. Це дало можливість

виключити анізотропію властивостей в межах зерна і вважати матеріал однорідним.

Розвинення методики визначення механічних властивостей крихких при стандартних механічних випробуваннях матеріалів за кривими деформації, побудованими методом індентування в широкому інтервалі температур 20 – 900 °С було зроблено на прикладі монокристалічного Si і кераміках на основі $TiB_2$ і SiC.

Досліджено бездислокаційний монокристалічний кремній *n*-типу з питомим електроопором $\rho$ = 60 Ом·см, отриманий методом Чохральського. Всі виміри твердості і дослідження рухомості дислокацій проводили на площині (111).

Карбідо-кремнієву кераміку отримували методом гарячого пресування: суміш порошків SiC з добавками завантажували в графітову матрицю і пресували при 2000 °С під тиском 18 МПа.

Кераміку $TiB_2$ було також отримано методом гарячого пресування.

Для розвитку методик визначення і вивчення механічних властивостей наноструктурованих матеріалів за допомогою індентування, в широкому діапазоні температур, були обрані наноструктурований Ni та сплав Zn-22 мас.% Al. Нанокристалічна структура в Ni із середнім розміром зерна $d_g$ =500 нм була створена крутінням під високим тиском, зразок являв собою диск діаметром 12 мм завтовшки близько 1 мм. Нанокристалічна двофазна структура з $d_g = 400$ нм була створена завдяки евтектичній реакції в класичному надпластичному сплаві Zn-22%Al.

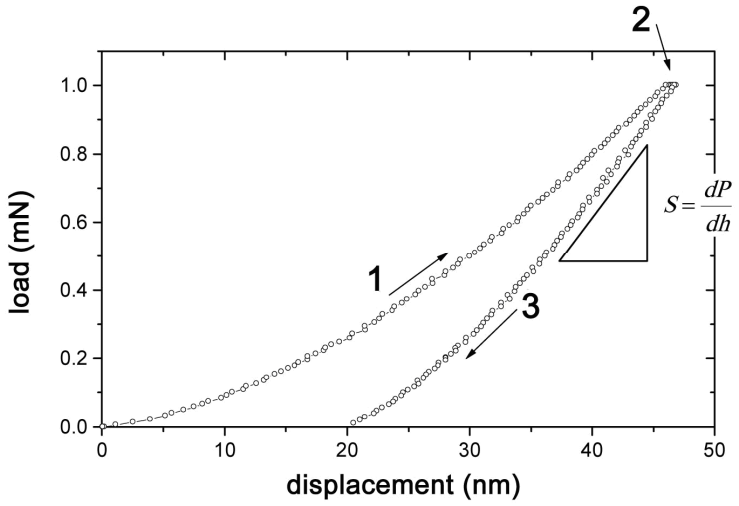
## 2.2. Методи дослідження

Інструментальне індентування (наноіндентування) проводили на нанотвердомірі Nano Indenter II, MTS Systems, USA з алмазним індентором у вигляді тригранної піраміди Берковича.

Точність виміру переміщення вершини індентора для приладу Nano Indenter-II дорівнює ±0,04 нм, точність навантаження на індентор становить ±75 нН. Прилад робить випробування на твердість у діапазоні навантажень від 0,001г до 15г. Мінімальна глибина відбитка, достатня для визначення твердості і модуля пружності, дорівнює $h \approx 30$ нм. Основний режим роботи – навантаження з постійною швидкістю росту навантаження, що змінюється від 0,0001 до 20 мН/с. Точність нанесення відбитка дорівнює ± 400 нм. Для зменшення вібрацій прилад встановлений на віброізольованому столі. Для зменшення теплового дрейфу прилад разом із віброізольованим столом розміщений у дерев'яну шафу, що обклеєна зсередини поролоном.

Випробування проводили по наступній схемі (рис. 2.1):

1. Навантаження до бажаного максимального значення.
2. Витримка протягом 20 с.
3. Зменшення навантаження на 80 %.
4. Витримка при постійному навантаженні протягом 30 с для виміру теплового дрейфу в приборі.
5. Повне розвантаження індентора.




1 – ділянка навантаження, 2 – витримка при максимальному навантаженні, 3 – розвантаження індентора.

Рисунок 2.1 – Схематична діаграма навантаження індентора Берковича.

Швидкість росту навантаження звичайно підбирається таким чином, щоб час навантаження дорівнював 10 – 20 с. Зупинка на 30 с під час розвантаження робиться для виміру швидкості теплового розширення стрижня індентора. Викликано це тим, що температура індентора і зразка ніколи не буває абсолютно однаковою. Тому після контакту індентора зі зразком починається розширення або скорочення стрижня індентора, що прилад сприймає як зміну глибини контакту. Висока чутливість приладу приводить до того, що розходження в температурі зразка і індентора навіть на декілька десятих градуса може істотно спотворити результати випробувань. Щоб зменшити розходження в температурі зразка і індентора, зразок міститься в прилад за 12 годин до початку випробувань. Температура в помешканні підтримується постійною з точністю ±0,5 °С. Випробування не починаються, якщо швидкість теплового розширення стрижня індентора вище 0,05 нм/с. Під час розвантаження для кожного випробування швидкість теплового розширення індентора вимірюється ще раз і в результати вноситься відповідна поправка.

На кожному зразку наносили не менше 10 відбитків на відстані близько 3х – 4х діагоналей його розміру один від одного. Для знаходження нанотвердості і модуля Юнга застосовували методику Олівера і Фарра [15]. Отримані значення модуля Юнга в більшості випадків збігалися з табличними значеннями.

Для монокристала міді (111) і плівок хрому та молібдену нанесення відбитків так само було проведено на нанотвердомірі Nano Indenter II. Відбитки твердості потім досліджували за допомогою атомно-силового мікроскопа (AFM) NanoScope IIIa серії Dimension 3000TM. В цьому випадку ми використовували атомно-силовий мікроскоп в режимі періодичного контакту (Tapping Mode). Наконечники зондів, що використовуються в AFM, були виготовлені з монокристалів $Si_3N_4$. Діаметр наконечників зондів знаходився в діапазоні 20–50 нм. Відскановані зображення нановідбитків, які

отримані методом AFM, використовувалися для визначення передбачуваних площ їх контакту та дослідження перерізу відбитка.

Випробування на мікротвердість, при кімнатній температурі, проводилися на мікротвердомірі ПМТ-3 з використанням, як і при наноіндентуванні, індентора Берковича. Навантаження на індентор становило 2 Н. Це дозволило вивчити масштабну залежність твердості і характеристики пластичності $\delta_H$, використовуючи один і той самий тип індентора.

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 між віссю і гранню індентора (45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 85°), це дозволило змінювати загальну деформацію під індентором від 2% до 30%.

Експерименти виконано на модернізованій установці ВІМ-1 конструкції Лозинського [137]. Система навантаження установки не містить пружних елементів, властивості яких можуть змінюватися при нагріванні. Навантаження при індентуванні визначається вагою самого індентора і стрижня, на якому він закріплений. Індентування проводили при навантаженні 1,15 Н і 2,34 Н. Витримка під навантаженням для кожного відбитка твердості становила 15 сек.

Рівень вакууму в камері нагрівання становив 0,0133 Па ($1 \cdot 10^{-4}$ *мм.рт.ст.*). Даний рівень вакууму підтримувався протягом усього експерименту, щоб запобігти окисленню досліджуваних матеріалів.

Радіаційний нагрів зразка здійснювався молібденовим стрічковим нагрівачем в вакуумі. Вимірювання температури проводилося платино-платинородієвою термопарою. Швидкість нагріву становила 3 °С/хв.

Зразок і індентор витримувалися при кожній температурі близько 15 – 25 хвилин.

У процесі проведення експерименту при кожній температурі було нанесено від 9 до 15 відбитків.

Вивчення наноструктурованих матеріалів в діапазоні температур 20 – 800 °С було також виконано на установці ВІМ-1. При цьому для визначення механічних властивостей цих матеріалів методом індентування, застосовувався чотиригранний індентор Віккерса.

Подальше вимірювання нанесених відбитків твердості проведено при кімнатній температурі (після охолодження зразків) на оптичному мікроскопі МІМ-10 з використанням цифрової камери.

Представлені в роботі результати величини твердості для кожного з вивчених матеріалів складаються з усереднених величин вимірювання не менше 9 – 15 відбитків твердості.

# 3. ФІЗИЧНІ УЯВЛЕННЯ ПРО МАСШТАБНУ ЗАЛЕЖНІСТЬ МІКРО- ТА НАНОТВЕРДОСТІ

Наведені в розділі 1 моделі, що описують *ISE* підтверджені в деяких роботах, хоча в більшості випадків вони мають розбіжності з експериментальними результатами.

У даній роботі запропоновано більш загальний феноменологічний підхід до *ISE*, що дозволяє не враховувати конкретні дислокаційні механізми деформації при індентуванні. У цьому підході використовується, неодноразово підтверджена в експериментах [51, 61, 79, 138, 139], емпірична ступенева залежність $P \sim h^m$ (де $m \approx const$) і природа масштабної залежності твердості обговорюється в зв'язку зі співвідношенням пружної $\varepsilon_e$ і пластичної $\varepsilon_p$ деформації матеріалу під індентором.

В літературному огляді показано, що на будь-якій стадії деформації кристалів пірамідальними інденторами загальна деформація складається з суми пластичної та пружної деформацій $\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p$. (1.28)

При цьому в подальшому ми обговорюємо середні значення деформації на контактній площадці індентор – зразок. При індентуванні виконується закон Гука у вигляді [52] $\varepsilon_e = (1 - \nu - 2\nu^2)\frac{HM}{E}$. (1.31)

Твердість за Меєром *HM* визначається наступним виразом:

$$HM = \frac{P}{S} = \frac{\alpha P}{h^2}, \tag{3.1}$$

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

При зменшенні розміру відбитка твердості (або при зниженні навантаження $P$) пластична деформація $\varepsilon_p$ під індентором утрудняється та знижується. Зниження пластичної деформації обумовлено утрудненням в роботі дислокаційних джерел, а також зменшенням середньої довжини пробігу дислокації. У той же час пружна деформація $\varepsilon_e$ визначається законом Гука (1.31). При використанні пірамідальних інденторів $\varepsilon_t \approx const$ і визначається кутом $\gamma$ при вершині індентора. Тому утруднення пластичної деформації і зниження величини $\varepsilon_p$ відповідно з (1.28) призводить до зростання $\varepsilon_e$ і, отже, згідно із (1.31) до збільшення твердості.

Експериментальні результати, отримані в [140], дали змогу дослідити зміни загальної деформації $\varepsilon_t$ та її компонент $\varepsilon_e$ і $\varepsilon_p$ в області нанотвердості для монокристала міді, при навантаженнях від 0,625 до 125 мН.

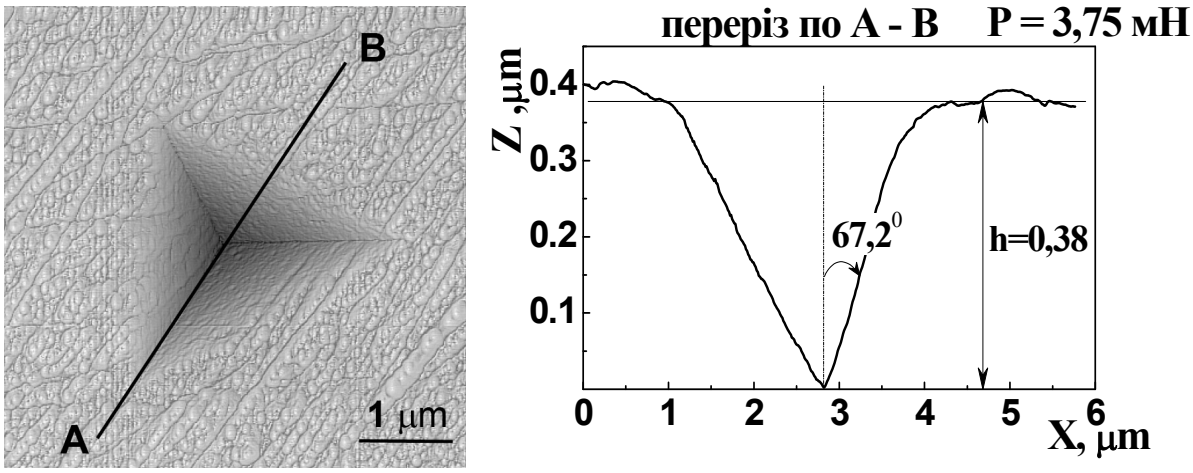
Таким чином, в цьому розділі нами аналізується масштабна залежність нанотвердості мідного монокристала, в зв’язку зі зміною $\varepsilon_e$ і $\varepsilon_p$, а також деякі супутні явища [141]. Під час обговорення масштабної залежності нанотвердості використовуються також отримані автором експериментальні результати і ряд інших опублікованих експериментальних даних [142].

Розглянуто можливість перерахунку нанотвердості з одного навантаження на інше. Обговорюється можливість уникнути впливу масштабного фактора на величину нанотвердості шляхом її вимірювання при стандартному (фіксованому по глибині) розмірі відбитка або шляхом перерахунку твердості на цю стандартну глибину [143]. Запропоновано ряд співвідношень, що описують масштабну залежність нанотвердості.

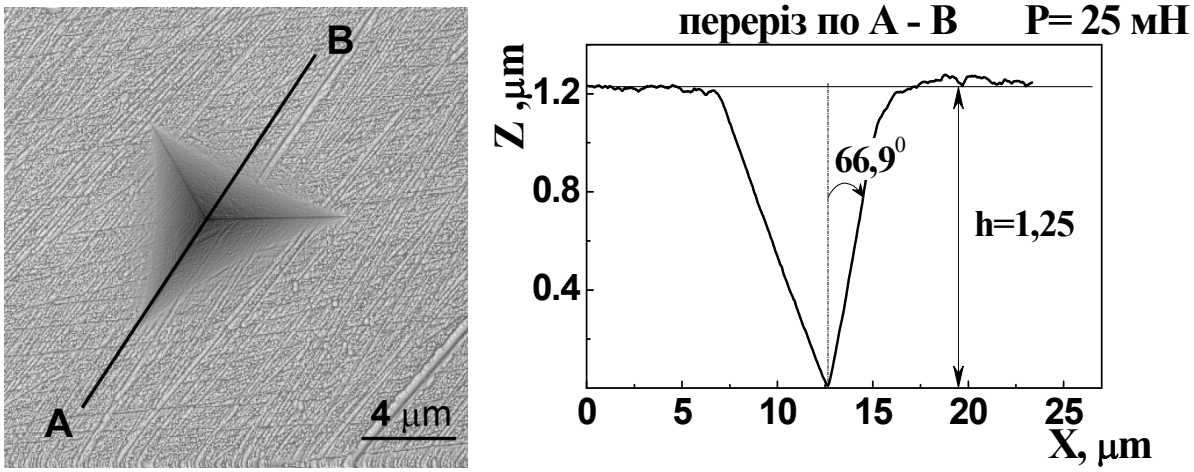
## 3.1. Зміна форми відбитка твердості в залежності від навантаження *P* при індентуванні

При випробуваннях на нанотвердість знаходження твердості *H* матеріалу зазвичай проводиться по кривій навантаження – переміщення індентора за теорією Олівера і Фарра [15, 17] без безпосереднього оптичного вимірювання самого відбитка, з огляду на його занадто малі розміри. 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 дало змогу отримати тривимірні зображення відбитків нанотвердості, які можна використовувати для знаходження істинної площі проекції відбитка (з урахуванням випуклості або ввігнутості сторін відбитка) і кута ($\gamma_1$) між віссю і гранню пірамідального відбитка твердості (рис. 3.1).

За знімками відбитків твердості, отриманими в [140] на атомному силовому мікроскопі, була вивчена їх форма та розмір і головне визначено кут $\gamma_1$. У даній роботі основна увага при вивченні форми відбитка приділена вимірюванню кута $\gamma_1$, оскільки саме зміна цього кута (підвищення $\gamma_1$ при зменшенні навантаження *P*) безпосередньо свідчить про підвищення частки пружної деформації. На рис. 3.1 показано переріз двох відбитків нанотвердості, зроблених на монокристалі міді (111) при навантаженнях $P = 3{,}75$ мН та $P = 25$ мН [141].




а)




б)

Рисунок 3.1 – 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 $\gamma_1$ більше при меншому навантаженні. Отримано $\gamma_1$ = 67,2° при $P$ = 3,75 мН і $\gamma_1$ = 66,9° при $P$ = 25 мН.

## 3.2. Пластична і пружна деформації при наноіндентуванні

Величина пружної деформації $\varepsilon_e$ для монокристала міді (111) була розрахована по (1.31), при цьому було прийнято відповідно до [140]

$E$ = 170 ГПа і $\nu$ = 0,294. Пластична деформація була розрахована відповідно до розвиненої в [98] теорії як: $\varepsilon_p = -lnsin\,\gamma_1$, (1.29)

де $\gamma_1$ – кут між віссю і гранню пірамідального відбитка твердості і визначається зі співвідношення: $ctg\gamma_1 = ctg\gamma - 1{,}77\,\frac{HM}{E_{ef}}$, (1.30)

де $\gamma$ – відповідний кут між віссю і гранню пірамідального індентора. $E_{ef}$ – ефективний модуль Юнга контактної пари індентор – зразок

$1/E_{ef} = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_1^2)/E_1$ (1.5),

де $E$ і $E_1$ та $\nu$ і $\nu_1$ – модуль Юнга і коефіцієнт Пуассона для матеріалу індентора та досліджуваного матеріалу, відповідно.

З виразу (1.30) видно, що $\gamma_1$ дещо більше, ніж γ, внаслідок пружного відновлення відбитка твердості. Співвідношення $\gamma_1 > \gamma$ зазвичай виконується і в експериментах [142]. Причому ця різниця зростає зі збільшенням частки пружної деформації $\varepsilon_e$ в загальній деформації $\varepsilon_t$. Тому відхилення $\gamma_1$ від $\gamma$ має бути суттєвим для твердих матеріалів і, особливо, для надтвердих матеріалів.

Розраховані нами значення пружної $\varepsilon_e$, пластичної $\varepsilon_p$ та загальної деформації $\varepsilon_t$ наведені на рис. 3.2 в залежності від навантаження на індентор $P$.

Видно, що дійсно, для нанотвердості підтверджується поведінка $\varepsilon_t$ , $\varepsilon_p$ і $\varepsilon_e$, запропонована в [79]. При зменшенні навантаження на індентор пластична деформація утрудняється й знижується, тоді, як пружна деформація зростає. Сумарна деформація $\varepsilon_t$ змінюється слабо, але дещо знижується при дуже малих навантаженнях.

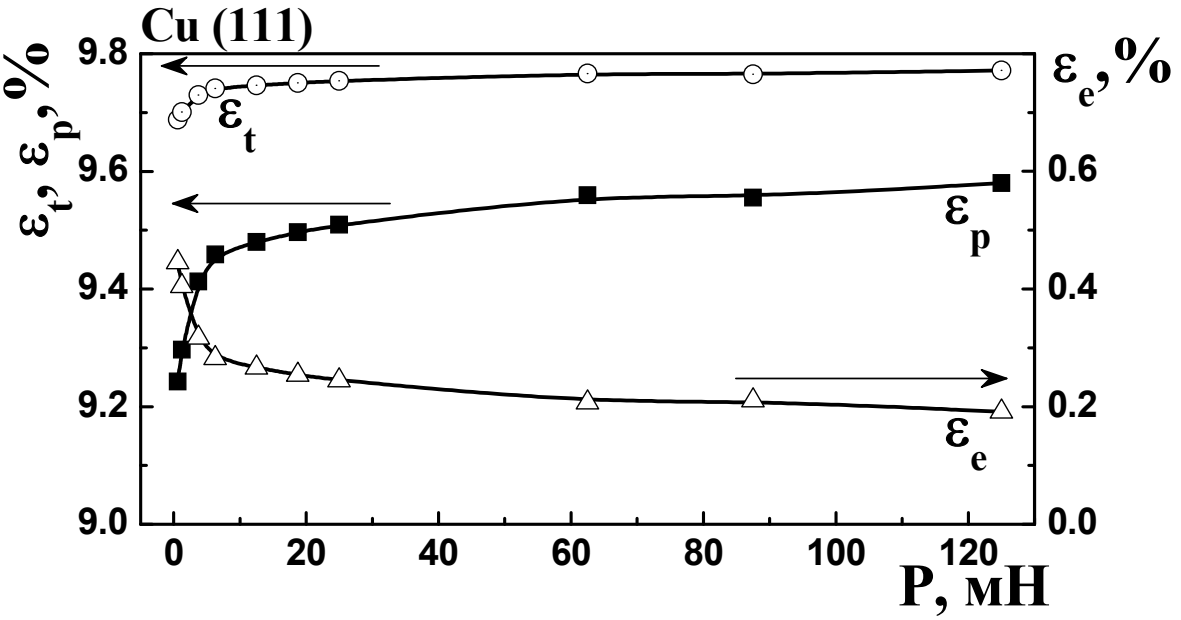



Рисунок 3.2 – Значення пружної $\varepsilon_e$, пластичної $\varepsilon_p$ і загальної $\varepsilon_t$ деформації при індентуванні монокристала міді (111) в залежності від прикладеного навантаження $P$.

Особливо інтенсивна зміна $\varepsilon_p$ та $\varepsilon_e$ 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 $\varepsilon_t$ змінюється слабо, але дещо знижується при дуже малих навантаженнях. Характер зміни пластичної $\varepsilon_p$ і пружної $\varepsilon_e$ складових деформації для широкого класу матеріалів, при мікро- і наноідентуванні, більш детально розглянуто в розділі 4.

Величина кута $\gamma_1$ була також розрахована в цій роботі за рівнянням (1.30) при різних значеннях навантаження $P$. Результати розрахунку $\gamma_1$ наведені на рис. 3.3. Видно, що $\gamma_1$ монотонно збільшується при зниженні $P$. Різниця між значеннями $\gamma_1$ при $P = 3{,}75$ мН та $P = 25$ мН при розрахунку по (1.30) становить близько 0,2 градуса, приблизно, як і при прямому вимірюванні кутів за знімками відбитків твердості, отриманими на атомному силовому мікроскопі (0,25 град. див. рис. 3.1). Проте, абсолютне значення $\gamma_1$ виявляється на 1,5 градуса менше, ніж при прямому вимірі.

Така різниця може бути обумовлена тим, що, в даному випадку, при розрахунку було прийнято $\gamma$ = 65,3°, як це повинно бути для нового індентора, тоді як реально в [140] було взято індентор який використовувався багато років і, в якому кут $\gamma$ дещо збільшений при вершині індентора. Проте збільшення кута $\gamma_1$ в відбитку твердості при зниженні навантаження на індентор $P$ не викликає сумніву, що підтверджує збільшення пружної деформації $\varepsilon_e$ при зниженні $P$.

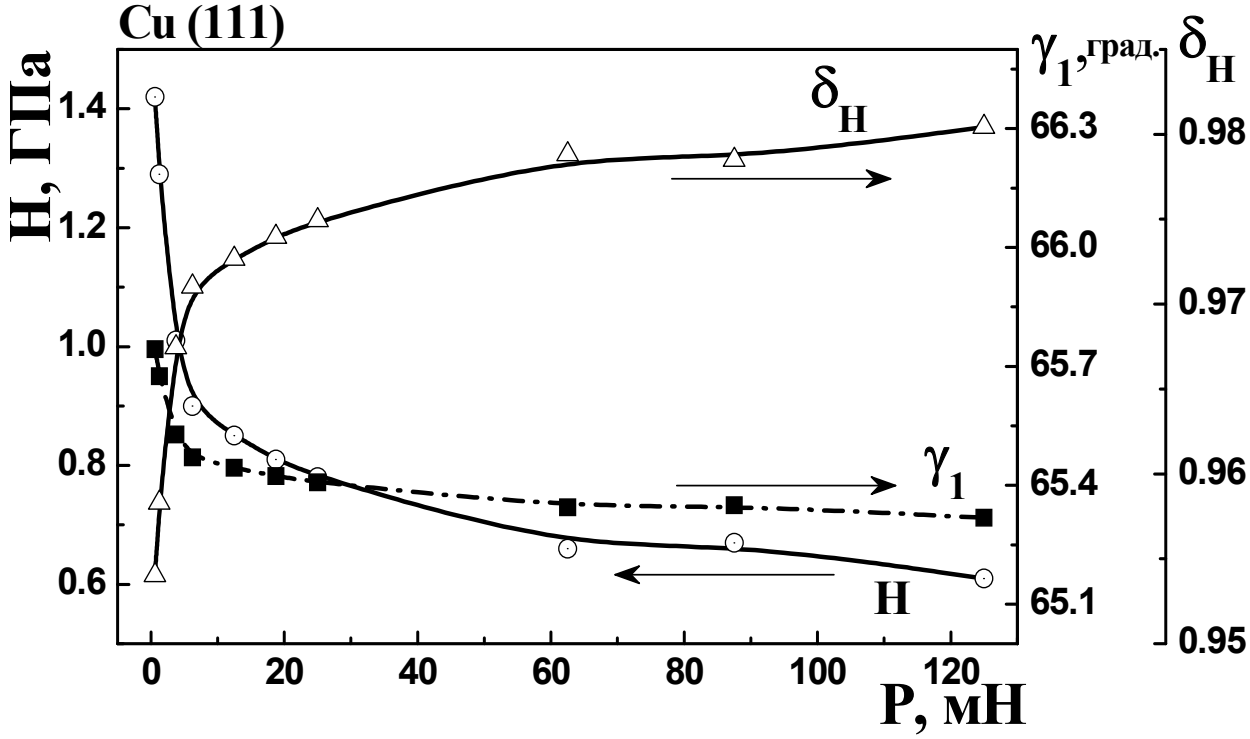



Рисунок 3.3 – Вплив навантаження на індентор $P$ на величину нанотвердості $H$, характеристику пластичності $\delta_H = \varepsilon_p/\varepsilon_t$ і кут $\gamma_1$ між віссю і гранню відбитка твердості на монокристалі міді (111).

Характеристика пластичності $\delta_H$, яка була запропонована в [52] у вигляді:

$$\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = 1 - \frac{\varepsilon_e}{\varepsilon_t}, \qquad (1.24)$$

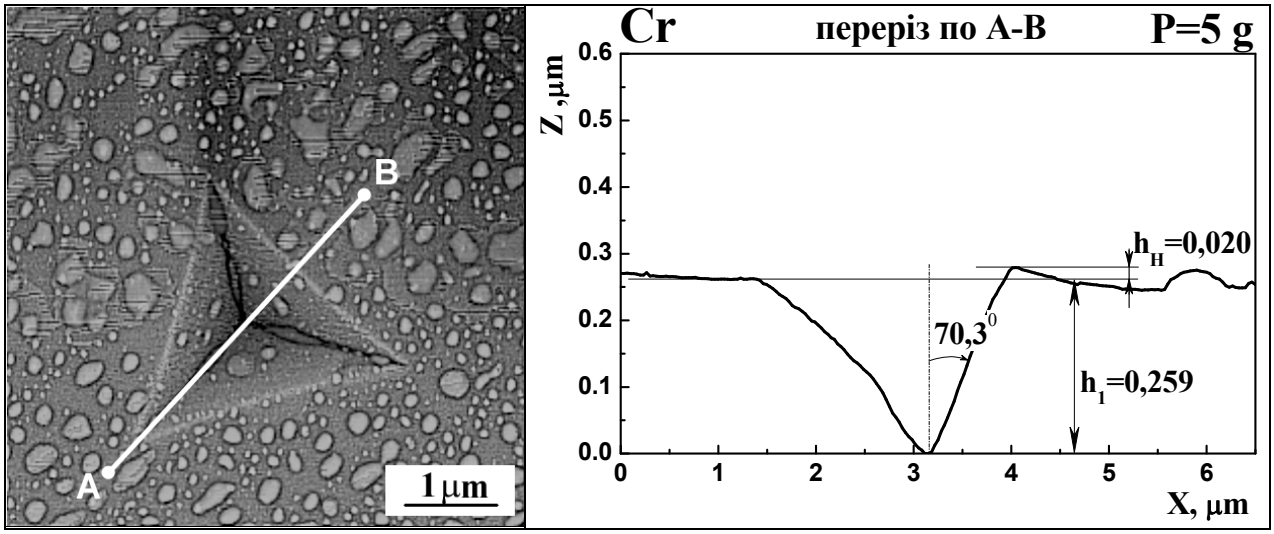
була також розрахована для досліджуваного монокристала міді (рис. 3.3). Величина $\delta_{\text{H}}$ може бути визначена при мікро- і наноіндентуванні (рівняння (1.24), (1.28) – (1.31)).

З рис. 3.3 видно, що зниження навантаження $P$ призводить не тільки до зростання $HM$, але і до зниження $\delta_{\text{H}}$, що особливо різко проявляється при малих навантаженнях.

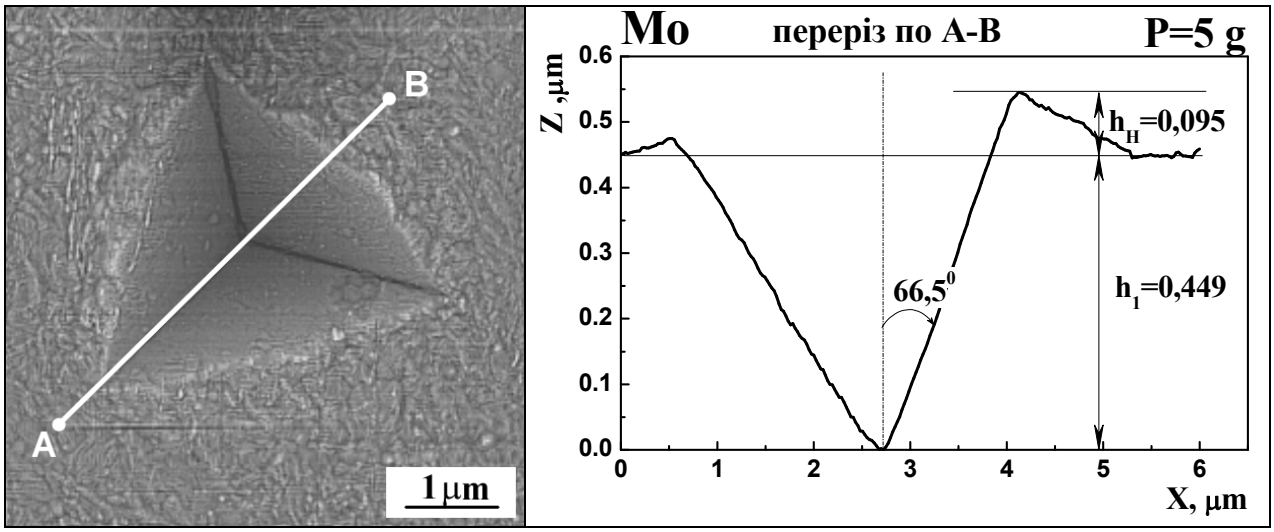
## 3.3. Перевірка співвідношення $ctg\gamma_1 = ctg\gamma - 1{,}77\dfrac{HM}{E_{ef}}$, яке описує відмінність кута $\gamma_1$ для відновленого відбитка твердості, від відповідного кута $\gamma$ для індентора

Наряду, з вивченими вище, твердістю, пластичністю і зміною кута $\gamma_1$ між віссю і гранню пірамідального відбитка, при різних навантаженнях, для монокристала Cu (111), автором були також розраховані і виміряні аналогічні характеристики для тонких плівок хрому і молібдену [142].

Форма відбитків твердості і кут $\gamma_1$ між віссю і гранню пірамідального відбитка, для Cr та Mo, були визначені і вивчені за знімками, отриманим за допомогою атомного силового мікроскопа. Переріз відбитків нанотвердості, зроблених на плівках хрому і молібдену при однаковому навантаженні $P$ = 50 мН, наведено на рис. 3.4.




а)




б)

Рисунок 3.4 – Форма відбитків твердості на плівках хрому (а) та молібдену (б), при навантаженні $P$ = 50 мН.

Розраховані для цих матеріалів значення нанотвердості (*HM*), модуля пружності ($E$) і частки пружної деформації ($\xi = \varepsilon_e/\varepsilon_t = 1 - \delta_H$ ) в загальній пружно – пластичній деформації ($\varepsilon_t$), наведені в таблиці 3.1. Там же наведені експериментально визначені і розраховані по рівнянню (1.30) значення кута між віссю навантаження і гранню відбитка твердості (кут $\gamma_1$).

Таблиця 3.1. Значення кутів $\gamma_1$, твердість, частка пружної деформації $\xi$ тонких плівок хрому і молібдену, осаджених на кремнієву підложку

| Матеріал покриття | Модуль пружності $E$, ГПа | Твердість $HM$, ГПа | Кут $\gamma$, град. (індентора) | Кут $\gamma_1$, град. (виміряний) | Кут $\gamma_1$, град. (розрахований) | Частка пружної деформації $\xi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cr | 281 | 11,44 | 65,3 | 70,3 | 69,0 | 0,23 |
| Mo | 322 | 7,02 | 65,3 | 66,5 | 67,1 | 0,10 |

Як видно з таблиці 3.1 значення кута $\gamma_1$ при вершині відновленого відбитка твердості, отримані теоретично, досить добре відповідають експериментальним значенням $\gamma_1$ (на відміну від експериментів з Cu, наведених вище, ця частина роботи проводилась раніше і кут індентора при вершині був менш затуплений), що є прямим підтвердженням формул, отриманих для розрахунку відповідного кута $\gamma_1$.

Проведені дослідження на тонких плівках хрому і молібдену підтвердили справедливість отриманого в роботах [98, 110, 111] рівняння (1.30). З огляду на це, нами для широкого класу матеріалів була виміряна мікротвердість і методом наноіндентування визначено модуль Юнга (таблиця 3.2). Потім нами, використовуючи співвідношення (1.30) був розрахований кут $\gamma_1$ для відновлених відбитків твердості. Розрахунок був виконаний для індентора Берковича ($\gamma = 65{,}3°$) та для індентора Віккерса ($\gamma = 68°$). Отримані результати наведені в таблиці 3.2 і на рис. 3.5.

З рис. 3.5 видно, що залежність $\gamma_1$ від $HM/E_{ef}$ має близький до лінійного характер, причому деяке відхилення від лінійності спостерігається зі збільшенням відношення $HM/E_{ef}$.

Таблиця 3.2. Мікротвердість (*HM*), модуль пружності (*E*), коефіцієнт Пуассона ($\nu$) величини кутів ($\gamma_1$) і частка пружної деформації ($\xi$) для широкого класу матеріалів

| № | Матеріал | ν | E, ГПа | $E_{ef}$, ГПа | НМ, ГПа | НМ/$E_{ef}$ | $\gamma_1$, град. (γ=65 град.) | $\gamma_1$, град. (γ=68 град.) | $\xi = \varepsilon_e/\varepsilon_t$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Cu*(100) | 0.34 | 130 | 131 | 0.46 | **0.0035** | **65.3** | **68.4** | **0,016** |
| 2 | Al** 99,999 | 0.35 | 70 | 75 | 0.36 | **0.0048** | **65.4** | **68.5** | **0,022** |
| 3 | Cr*(110) | 0.31 | 279 | 246 | 1.70 | **0.0069** | **65.6** | **68.6** | **0,032** |
| 4 | Mo*(001) | 0.35 | 322 | 282 | 1,98 | **0,0070** | **65,6** | **68,6** | **0,026** |
| 5 | Ta** | 0.34 | 185 | 178 | 1.35 | **0.0076** | **65.7** | **68.7** | **0,033** |
| 6 | Nb** | 0.38 | 104 | 112 | 1.10 | **0.0098** | **65.8** | **68.9** | **0,031** |
| 7 | Re** | 0.26 | 466 | 354 | 3.91 | **0.0111** | **66.0** | **69.0** | **0,053** |
| 8 | W*(001) | 0.28 | 420 | 331 | 3.72 | **0.0112** | **66.0** | **69.1** | **0,053** |
| 9 | Ti** | 0.36 | 120 | 124 | 2.10 | **0.0167** | **66.5** | **69.5** | **0,072** |
| 10 | Mo (нано-кристалічний) | 0.35 | 322 | 282 | 7,02 | **0,0249** | **67.1** | **70.2** | **0,098** |
| 11 | BeO** | 0.23 | 400 | 313 | 10.85 | **0.0346** | **68.0** | **71.0** | **0,193** |
| 12 | Cr (нано-кристалічний) | 0.31 | 281 | 247 | 11,44 | **0,0463** | **69.0** | **72.2** | **0,229** |
| 13 | TiN° | 0.25 | 440 | 338 | 18.18 | **0.0537** | **69.7** | **71.5** | **0,288** |
| 14 | WC*(0001) | 0.31 | 700 | 473 | 24.36 | **0.0515** | **69.5** | **72.8** | **0,21** |
| 15 | NbC*(001) | 0.21 | 550 | 390 | 23.87 | **0.0612** | **70.3** | **73.0** | **0,338** |
| 16 | ZrN*(001) | 0.25 | 400 | 316 | 20.74 | **0.0657** | **70.7** | **73.1** | **0,362** |
| 17 | WC-6%Co** | 0.21 | 645 | 433 | 27.54 | **0.0635** | **70.5** | **73.4** | **0,339** |
| 18 | ZrC** | 0.20 | 480 | 354 | 25.15 | **0.0711** | **71.2** | **74.1** | **0,41** |
| 19 | NbC** | 0.21 | 550 | 390 | 29.45 | **0.0755** | **71.6** | **74.2** | **0,42** |
| 20 | $Si_3N_4$** | 0.3 | 324 | 275 | 22.29 | **0.0810** | **72.1** | **74.4** | **0,422** |
| 21 | $TiB_2$** | 0.28 | 540 | 395 | 33.01 | **0.0836** | **72.4** | **74.5** | **0,419** |
| 22 | $LaB_6$*(110) | 0.20 | 439 | 332 | 27.22 | **0.0820** | **72.2** | **74.9** | **0,479** |
| 23 | b-SiC*(111) | 0.22 | 460 | 346 | 36.84 | **0.1066** | **74.5** | **77.0** | **0,599** |
| 24 | $B_4C$° | 0.15 | 500 | 360 | 40.61 | **0.1129** | **75.1** | **77.9** | **0,659** |

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

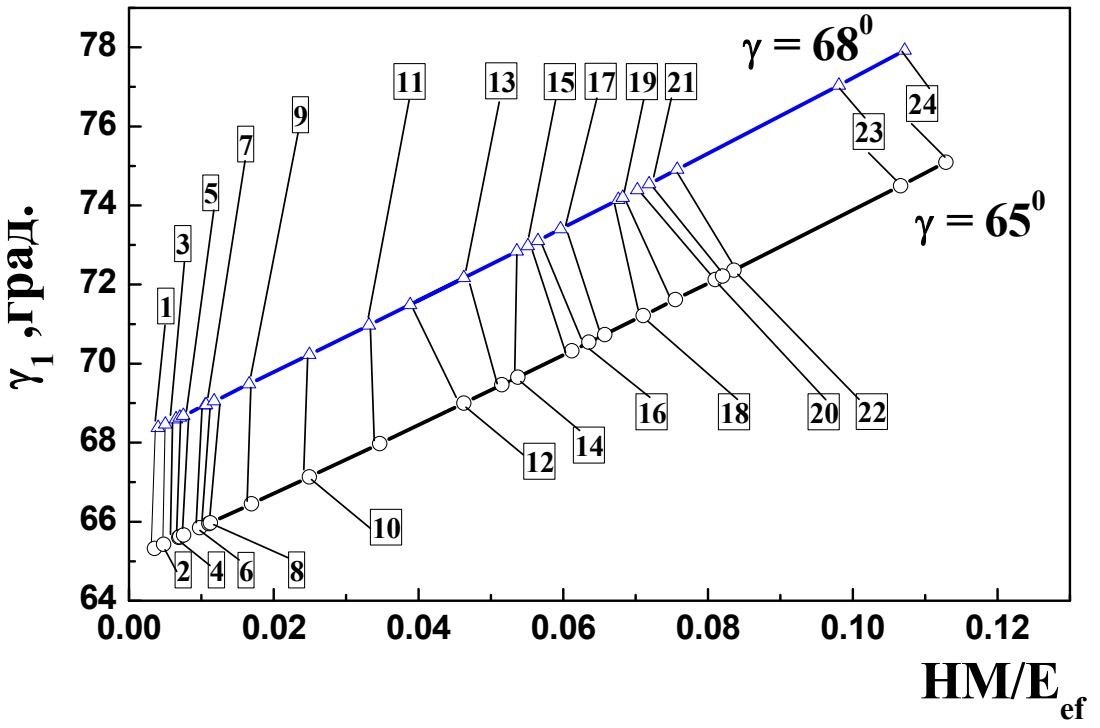



Рисунок 3.5 – Залежність величини кута $\gamma_1$ від відношення твердості ($HM$) до ефективного модулю Юнга ($E_{ef}$) для різних матеріалів при використанні індентора Віккерса ($\gamma$ = 68°) та Берковича ($\gamma$ = 65,3°). Номери на малюнку відповідають матеріалам в таблиці 3.2.

Перевищення величини кута $\gamma_1$ для відновленого відбитку твердості над початковим значенням кута $\gamma$ для індентора, зростає зі збільшенням частки пружної деформації $\xi$ і зменшенням характеристики пластичності $\delta_H$. Різниця $\Delta\gamma = \gamma_1 - \gamma$ виявляється незначною для м'яких металів з низькою часткою пружної деформації $\xi$, а для твердих і надтвердих матеріалів може досягати значень 10 – 12 градусів.

Видно, що проведене визначення кута $\gamma_1$ для Cr та Mo і розраховані значення $\gamma_1$ для інших матеріалів можуть мати самостійне значення при обговоренні результатів наноіндентування різних матеріалів.

## 3.4. Вплив навантаження *P* на величину нанотвердості

Оброблені в цьому розділі результати [140], показують, що контактна глибина проникнення індентора $h_c$ для міді слабо відрізняється від його переміщення *h* (див. табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Значення переміщення індентора *h*, контактної глибини $h_c$ і нанотвердості *H* для монокристала міді (111).

| Навантаження *P*, мН | Переміщення індентора *h*, нм | Контактна глибина $h_c$, нм | Твердість *HM*, ГПа |
|---|---|---|---|
| 0,625 | 103,2 | 98,0 | 1,42 |
| 1,25 | 173,9 | 166,8 | 1,29 |
| 3,75 | 384,5 | 374,1 | 1,01 |
| 6,25 | 530,4 | 517,9 | 0,90 |
| 12,5 | 827 | 811,0 | 0,85 |
| 18,75 | 1060,8 | 1042,2 | 0,81 |
| 25 | 1247 | 1226,5 | 0,78 |
| 62,5 | 2100,8 | 2067,5 | 0,66 |
| 87,5 | 2524,1 | 2480,9 | 0,67 |
| 125 | 3086,1 | 3023,7 | 0,61 |

В той же час відомо, що зазвичай досить добре виконується співвідношення:

$$P = K\left(\frac{h}{h_0}\right)^m, \qquad (3.2)$$

де $K$ – *const*., $h_0$ –переміщення індентора рівне 1 в системі одиниць що використовується. Для нанотвердості доцільно прийняти $h_0$ = 1 нм. Значення показника ступеня $m$ зазвичай трохи нижче 2 [79].

У роботах [51, 61, 138, 139] показано, що параметр $m$ лінійно знижується при збільшенні відношення $H/E$, де $E$ – модуль Юнга. Оскільки при зниженні навантаження на індентор нанотвердість суттєво збільшується, то це може бути однією з причин невеликого зменшення $m$ при зниженні навантаження $P$.

На рис. 3.6 наведена залежність навантаження на індентор $P$ від максимального переміщення індентора $h$ в логарифмічних координатах для монокристала міді (111) (див. табл. 3.3). Ця залежність близька до лінійної, при цьому $m$ = 1,72 і $K$ = 0,00013.

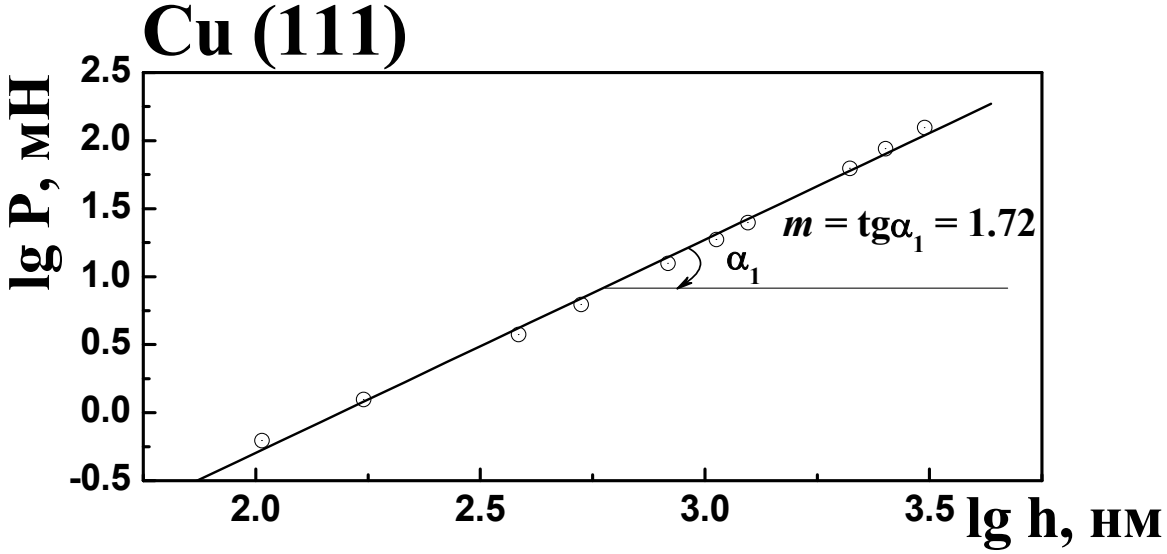



Рисунок 3.6 – Залежність $P(h)$ для монокристала міді (111) в логарифмічних координатах.

Використовуючи вирази (3.1) і (3.2) отримуємо:

$$H = K_1 \cdot P^n, \tag{3.3}$$

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

Суттєво відзначити, що співвідношення (3.3) зазвичай досить добре виконується для монокристалів. Для полікристалів використання цього виразу можливо, якщо розмір відбитка твердості менше розміру зерна [51]. При більш дрібному розмірі зерна довжина площині ковзання визначається розміром зерна $d_g$, і масштабна залежність твердості повинна враховувати і $d_g$ [144]. При вимірюванні нанотвердості співвідношення $h << d_g$ виконується для більшості матеріалів, що дозволяє використовувати співвідношення (3.3) для масштабної залежності нанотвердості.

Залежність *H(P)* для монокристала міді (111) в логарифмічних координатах наведена на рис. 3.7.

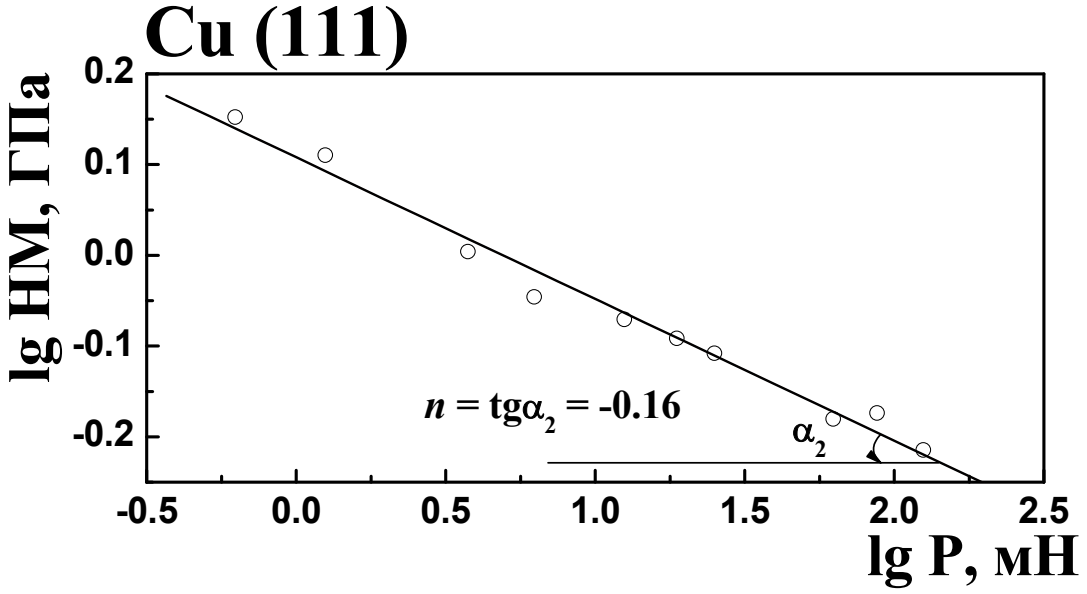



Рисунок 3.7 – Залежність нанотвердості $H$ монокристала міді (111) від навантаження $P$ в логарифмічних координатах.

З рис. 3.7 знаходимо $n$ = -0,16, тоді як розрахунок за (3.3) дає при $m$ = 1,72 те саме значення $n$.

Суттєво зазначити, що при обробці залежності *P(h)* на кривій навантаження монокристала міді (111) в [140] також отримана залежність $P=0{,}00011\cdot h^{1{,}70}$ при $P_{max}$ = 90 мН, тобто близьке значення $m^*$ = 1,70 та $K^*$ = 0,00011. Таким чином, значення $m$ в рівнянні (3.2) і одержуване при обробці кривої навантаження у вигляді ступеневої залежності $P = const \cdot h^{m^*}$, значення $m^*$ дуже близькі, також як значення $K$ та $K^*$.

## 3.5. Залежність нанотвердості від переміщення індентора *h*

Окрім залежностей (1.15), (1.22), (1.23) (див. розділ 1) в літературі прийнято також характеризувати *ISE* ступеневою залежністю *H=f(h)* [51, 84, 145]:

$$H = Ih^i, \tag{3.4}$$

де $I$ та $i$ – *const*.

Використовуючи рівняння (3.1) і (3.2), отримаємо:

$$I = \frac{\alpha \cdot K}{h_0^m} \tag{3.5}$$

та

$$i = \text{m} - 2. \tag{3.5а}$$

Залежність *H(h)* для монокристала міді (111) представлена на рис. 3.8 в логарифмічних координатах.

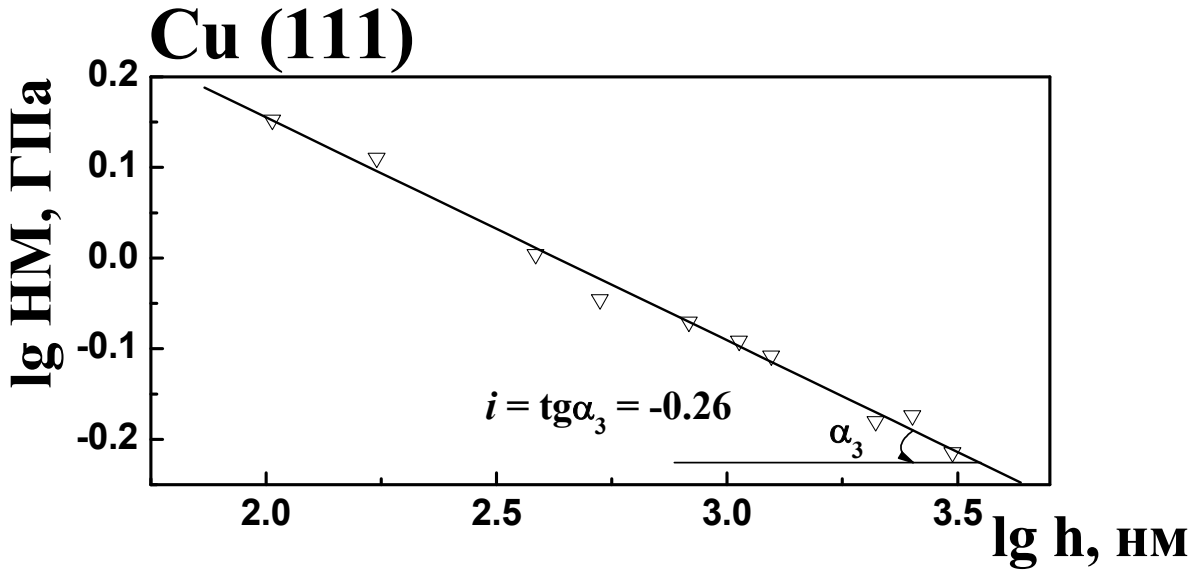



Рисунок 3.8 – Залежність твердості $H$ від величини максимального переміщення $h$ для монокристала міді (111).

З цього рисунка випливає, що співвідношення (3.4) дійсно виконується та $i = -0{,}26$. Відповідно до [145] значення $i$ для різних матеріалів варіюється від -0,12 до -0,32. Розрахунок по (3.5а) для монокристала міді дає значення $i = -0{,}28$, що близько до результату, отриманого з рис. 3.8.

## 3.6. Методика перерахунку значень твердості по навантаженню або глибині проникнення індентора, пропозиція стандартизації вимірювань

Одним з найбільш популярних способів інтерпретації масштабного ефекту при індентуванні (*ISE*), як вже зазначалося у розділі 1, є розвиток концепції геометрично необхідних дислокацій ($\rho_G$) поряд зі статистично розподіленими дислокаціями ($\rho_S$) [80 – 83]. Зіставимо отримані нами результати з виразом $H^2 = C(1+C_1/h)$ (див. розділ 1 рівн. (1.23)), отриманим

в рамках моделі геометрично необхідних дислокацій. З виразу (3.4) отримуємо $H^2 = A^2 h^{2i} = A^2 / h^{2(2-m)}$; при $m$ = 1,5 отримуємо $H^2 \sim \frac{1}{h}$, як і в рівнянні (1.23). При інших значеннях $m$ характер цієї залежності дещо змінюється. Слід також врахувати, що отримане співвідношення не містить вільного члена, який є в (1.23).

Різка залежність нанотвердості від величини навантаження $P$ і глибини проникнення індентора $h$ ставлять питання про необхідність для практичних цілей мати методику перерахунку нанотвердості з одного навантаження на інше. Доцільним також є стандартизація вимірювання нанотвердості в тому плані, що вона повинна визначатися при деякому фіксованому розмірі відбитка або перераховуватися на цей фіксований розмір (подібно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях).

Для перерахунку нанотвердості з одного навантаження $P_1$ на інше навантаження $P_2$ може бути використано співвідношення, отримане в [79] для мікротвердості:

$$HM_2 = HM_1 \left( \frac{P_2}{P_1} \right)^n . \qquad (3.6)$$

(Це співвідношення легко отримати з наведеного в даній роботі виразу (3.3).)

Тут показник ступеня $n = 1 - \frac{2}{m}$, Константа $m$ може бути визначена як $m = \frac{d \log P}{d \log h}$, якщо твердість визначали при різних навантаженнях $P$. З даної роботи також випливає, що 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 $HM_ф$ при фіксованому значенні розміру відбитка $h_ф$ може бути використано співвідношення (3.4), яке ми представимо у вигляді:

$$HM_{ф} = HM\left(\frac{h_{ф}}{h}\right)^{i}. \qquad (3.7)$$

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

При відомій величині $H_ф$ масштабна залежність твердості може бути розрахована за рівнянням:

$$HM = HM_{ф}\left(\frac{h}{h_{ф}}\right)^{i} \qquad (3.7а)$$

Використовуючи отримані автором результати, в даній роботі розраховані константи, що характеризують *ISE*: $m$, $n$, $i$ та розрахована нанотвердість при фіксованому значенні переміщення індентора $h_ф$. Отримані результати наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Значення переміщення індентора $h$ та нанотвердості $H$ при заданій величині максимального навантаження на індентор $P$, значення констант $m$ (див. (3.2)), $n$ (див. (3.3)) та $i$ (див. (3.5а)), а також перераховані значення нанотвердості при фіксованому переміщенні індентора $h_ф$

| | **Матеріал** | $P_{max}$, мН | ***E*,** ГПа | $h_{max}$, нм | ***H***, ГПа | ***m*** | ***n*** | ***i*** | $H_ф$ при $h_ф$ = 100 нм | $H_ф$ при $h_ф$ = 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** | **$Si_3N_4$**** | 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** | **$B_4C$°** | 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** | **$Al_2O_3$*(001)** | 10 | **409** | 144.9 | 33.3 | 1.64 | -0.22 | -0.36 | ***38.0*** | 16.6 |

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

Наведені в таблиці 3.4 результати розрахунку $H_ф$ показують, що *ISE* при вимірюванні нанотвердості дуже істотний.

На рис. 3.9, для перевірки розвинених уявлень, наведено залежності *H(P)* (розрахована за рівнянням (3.6), при $HM_1 = 0{,}85$ ГПа, $P_1 = 12{,}5$ мН, $n = -0{,}16$), а також *H(h)* (розрахована за рівнянням (3.7а), при $HM_ф = 0{,}85$ ГПа, $h_ф = 827$ нм, та $i = -0{,}28$). За значенням однієї точки на кривій і параметра *m* виявляється можливим розрахувати залежності *H(P)* і *H(h)*.

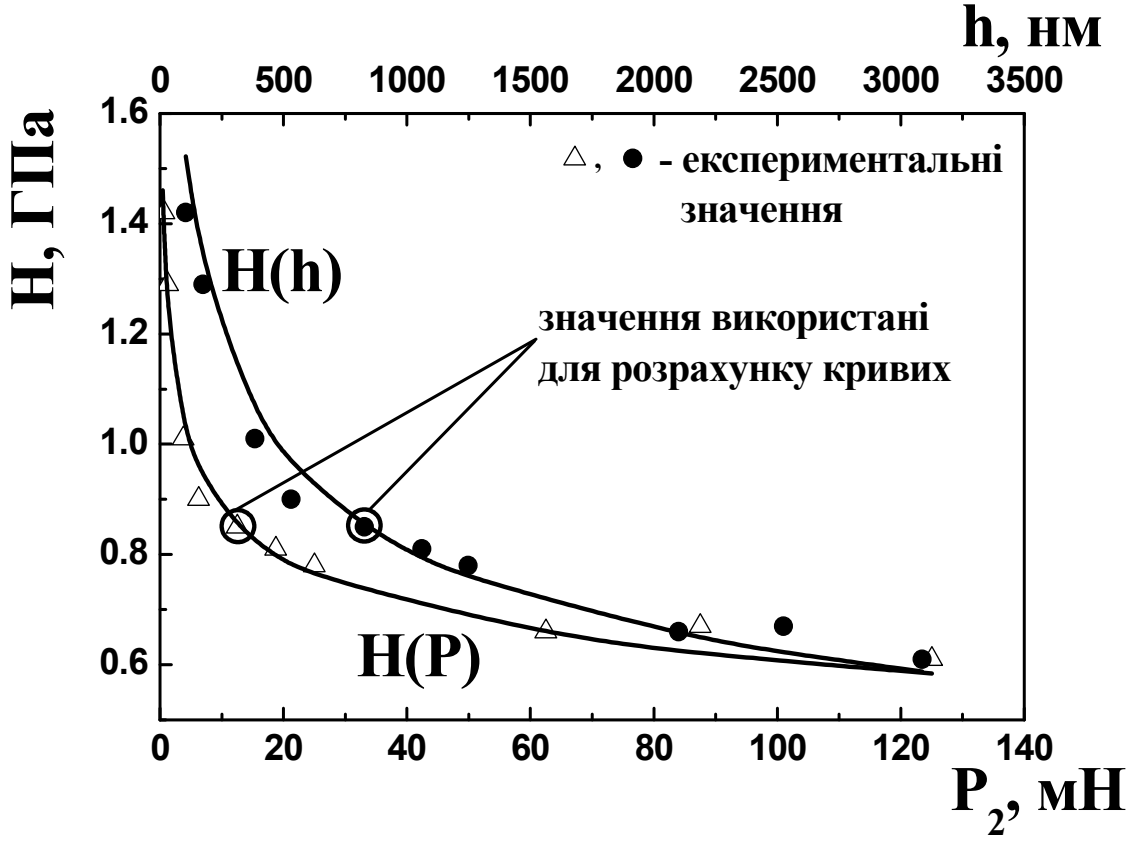



Рисунок 3.9 – Розраховані криві залежності нанотвердості *H* від навантаження на індентор *P* і переміщення індентора *h* для монокристала міді (111) та експериментальні точки (табл. 3.3).

З рис. 3.9 видно, що криві *H(P)* та *H(h)* задовільно співпадають з експериментальними результатами (представленими у вигляді точок (див. табл. 3.3)), що свідчить про коректність розрахунків зроблених за запропонованими формулами і можливості їх використання в подальшому.

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

**Висновки до розділу 3**

1. Експериментально підтверджено, що загальна деформація $\varepsilon_t \approx const$ при наноіндентувані пірамідальними інденторами з різним навантаженням на індентор та різним розміром відбитків. При цьому $\varepsilon_t$ визначається кутом між віссю і гранню індентора, тобто параметрами індентора. Руйнування, не впливає на *ISE*, на відміну від стандартних механічних випробувань (наприклад на розтяг). З цих причин фізична природа масштабного ефекту проявляється краще при наноіндентуванні і в більш “чистих” умовах, ніж при одноосьових деформаційних випробуваннях.

2. Експериментально показано, що масштабний ефект при наноіндентуванні (підвищення твердості при зниженні навантаження на індентор $P$) може бути пояснений утрудненням пластичної деформації $\varepsilon_p$ при зменшенні розміру відбитка і збільшенням пружної деформації $\varepsilon_e$. Зростання пружної деформації згідно з законом Гука призводить до збільшення твердості.

3. Масштабний ефект при наноіндентуванні призводить не тільки до збільшення твердості при зниженні навантаження на індентор, але і до одночасного зменшення характеристики пластичності, яка визначається методом індентування, $\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t}$ ($\varepsilon_p$ – середня пластична деформація на контактній площадці індентор – зразок, $\varepsilon_t$ – загальна деформація). *ISE* при

наноіндентуванні можна охарактеризувати як збільшення твердості і зменшення характеристики пластичності при зменшенні розміру відбитка твердості.

4. Із застосуванням атомно-силового мікроскопа експериментально вивчено співвідношення кутів між віссю і гранню пірамідального індентора та відновленого відбитка твердості ($\gamma$ та $\gamma_1$, відповідно).

Збільшення кута $\gamma_1$ в відбитку твердості, для монокристалічної міді, при зниженні навантаження на індентор $P$, підтверджує збільшення пружної деформації $\varepsilon_e$ при зниженні $P$.

Виходячи з теорії [98] значення $\gamma_1$ розраховане для широкого класу матеріалів використовуючи отримані експериментальні значення $HM$ та $E$. Розрахунок проведено для інденторів Вікерса і Берковича. Теоретичні дані для ряду матеріалів виявилися в хорошій відповідності до експериментальних результатів. Показано, що залежність $\gamma_1$ від $HM/E_{ef}$ має характер близький до лінійного.

Форма відбитка твердості і співвідношення між пластичною та пружною деформаціями під індентором істотно відрізняються для металів і керамічних матеріалів. Для металів кут $\gamma_1$ між віссю пірамідального відбитка і його гранню злегка перевищує відповідний кут індентора $\gamma$. Величина пружної деформації не перевищує 0,5% (менше 10% загальної деформації під індентором), тобто основний внесок в загальну деформацію вносить пластична деформація. В той же час в керамічних матеріалах кут $\gamma_1$ набагато більше, ніж кут $\gamma$ і частина пружної деформації під індентором дуже значна. Величина $\gamma_1 - \gamma$ виявляється незначною для м'яких металів, а для твердих і надтвердих матеріалів може досягати значень 10 – 12 градусів.

Застосування атомно-силового мікроскопа для визначення розміру і форми відбитків нанотвердості, з побудовою профілю перерізів відбитків, є

перспективним напрямком для вивчення механізму деформації при наноіндентуванні.

5. Розвинений в роботі феноменологічний підхід до *ISE*, для якого використовується ступенева залежність навантаження на індентор $P$ до переміщення індентора $h$, у вигляді співвідношення Меєра $P = const \cdot h^m$, дав змогу представити *ISE* для монокристалів в формі $H = K_1 \cdot P^n$ та $H = Ah^i$, де $K_1$ і $A$ – константи, $n = 1 - 2/m$ та $i = m - 2$. Для полікристалів ці відношення, як правило, виконуються, якщо розмір відбитка в кілька разів менше, ніж розмір зерна, що зазвичай має місце при визначенні нанотвердості.

6. Розвинена методика порівняння нанотвердості різних матеріалів або одного матеріалу в різних структурних станах, при якій усувається вплив масштабного ефекту. У цій методиці порівняння твердості проводиться не при $P = const$, а при однаковому розмірі відбитка твердості, що характеризується деяким фіксованим значенням глибини проникнення індентора $h_ф$ (аналогічно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях).

Нанотвердость $HM_1$, отримана при навантаженні $P_1$, може бути перерахована на нанотвердость $HM_2$ при навантаженні $P_2$ за співвідношенням $HM_2 = HM_1\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^n$.

При потребі перерахунок нанотвердості $HM$, отриманої при деякому значенні $h$, на нанотвердость $HM_ф$ при фіксованій величині відбитка $h_ф$ може бути проведений за виразом $HM_ф = HM\left(\frac{h_ф}{h}\right)^i$.

Пропонується в якості $h_ф$ використовувати значення 1000 нм – для металів і 100 нм – для високотвердих матеріалів.

Зазначено, що застосування розвиненої методики дозволяє більш коректно порівнювати результати вимірювання нанотвердості отримані в різних роботах.

# 4. РОЗВИНЕННЯ РОЗРАХУНКІВ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАСТИЧНОСТІ ПРИ ІНДЕНТУВАННІ

Запропонована в роботах Ю.В. Мільмана характеристика пластичності, яка визначається при індентуванні $\delta_{\text{Н}}$, сповна відповідає фізичному уявленню про пластичність матеріалу як його властивості пластично деформуватися під дією навантаження і зберігати залишкові деформації після розвантаження [96, 98]. Важливо, що поняття пластичності не пов’язане з руйнуванням матеріалів, і пластичність не залежить від дуже складного процесу руйнування.

Характеристика пластичності $\delta_{\text{Н}}$ може бути визначена різними методами механічних випробувань (розтяг, стиск, згин) і, як показано в [52, 98], за допомогою індентування.

Введення характеристики пластичності $\delta_H$ дозволило класифікувати практично всі матеріали, як пластичні, так і крихкі при стандартних механічних випробуваннях, за величиною пластичності $\delta_H$ [52, 98, 100, 146].

Уявлення про характеристику пластичності, яка визначається методом індентування, було введено в роботах [52, 98] – стосовно до мікроіндентування. У даній роботі розглянута фізична природа масштабної залежності характеристики пластичності в області наноіндентування [92, 147].

У розділі показані особливості визначення характеристики пластичності при інструментальному індентуванні ($\delta_{\text{А}}$), яке широко використовується при визначенні нанотвердості.

Розглянуто зв’язок між характеристиками пластичності $\delta_H$ та $\delta_A$, обговорюється їх співвідношення. Характеристики $\delta_H$ та $\delta_A$ визначені для великої кількості кристалів з різним характером міжатомного зв’язку і різною кристалічною структурою.

## 4.1. Характеристика пластичності, яка визначається при наноіндентуванні

Визначення нанотвердості зазвичай здійснюють методом інструментального індентування, під яким розуміють індентування із записом кривої навантаження – переміщення індентора. При інструментальному індентуванні, для визначення характеристики пластичності, може бути використаний інший підхід, що полягає у визначенні загальної роботи деформації і роботи, витраченої на пластичну деформацію [148].

На рис. 4.1 приведена крива навантаження і розвантаження індентора в координатах навантаження на індентор $P$ – переміщення індентора $h$, що отримується при інструментальному індентуванні. Характеристика пластичності може бути визначена по цій діаграмі як відношення роботи пластичної деформації до загальної роботи деформації [100]:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_t} = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t}. \qquad (4.1)$$

Тут $A_p$, $A_e$ та $A_t$ – робота, що витрачається на пластичну, пружну і загальну деформацію при проникненні індентора, відповідно. При цьому співвідношення $\frac{A_e}{A_t}$ може бути визначено по співвідношенню площ під кривими навантаження і розвантаження. Передбачається, що пластичної і пружної деформації зазнає тільки досліджуваний матеріал.

Характеристика пластичності $\delta_A$ багато в чому аналогічна $\delta_H$, однак між ними є і деякі відмінності, тому що $\delta_A$ – це частка енергії, яка витрачена на пластичну деформацію у відношенні до загальної витрати енергії при індентуванні.

В той же час $\delta_{\text{Н}}$ – це частка пластичної деформації в загальній деформації при індентуванні.

Обидві характеристики пластичності $\delta_{\text{А}}$ та $\delta_{\text{Н}}$ є безрозмірні параметри рівні нулю при суто пружній деформації, та наближаються до одиниці при суто пластичній деформації.

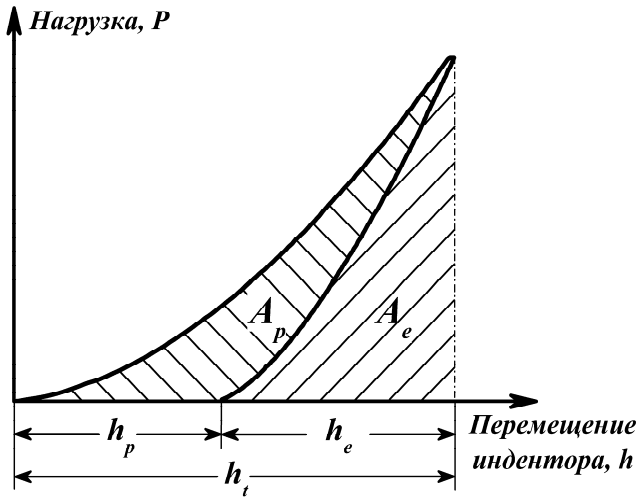



Рисунок 4.1 – Діаграма проникнення пірамідального індентора в координатах навантаження $P$ – переміщення індентора $h$; $h_e$ та $h_p$ – пружне і пластичне переміщення індентора; $A_{\text{е}}$ та $A_{\text{р}}$ – пружна і пластична компоненти роботи деформації при інструментальному індентуванні.

Дуже вагомим є той факт, що визначення характеристики пластичності $\delta_A$ при інструментальному індентуванні не потребує знання інших параметрів матеріалу (твердість, модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона), що підвищує точність визначення цієї характеристики в порівнянні з характеристикою пластичності $\delta_H$, яка визначається за виразом [52]:

$$\delta_H = 1 - \frac{HM}{E \cdot \varepsilon_t}(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2) \qquad (1.26)$$

Зазначимо, що характеристика пластичності при інструментальному індентуванні може бути визначена і за наведеними раніше виразами для $\delta_H$

після визначення інструментальної твердості $H_i$. Проте, в даній роботі розвинуто незалежне визначення характеристики пластичності, оскільки визначення $H_i$ і модуля Юнга $E$ зазвичай пов'язане з прийняттям деяких моделей індентування, що вносить додаткову похибку в результати.

## 4.2. Масштабна залежність характеристики пластичності $\delta_H$

На рис. 4.2 зіставлене значення характеристики пластичності $\delta_{H(нано)}$, розраховане відповідно до [52, 98], з застосуванням результатів інструментального індентування ($P$ = 10 – 120 мН), і значення $\delta_H$ розраховане за результатами вимірювання мікротвердості ($P$ = 2 Н).

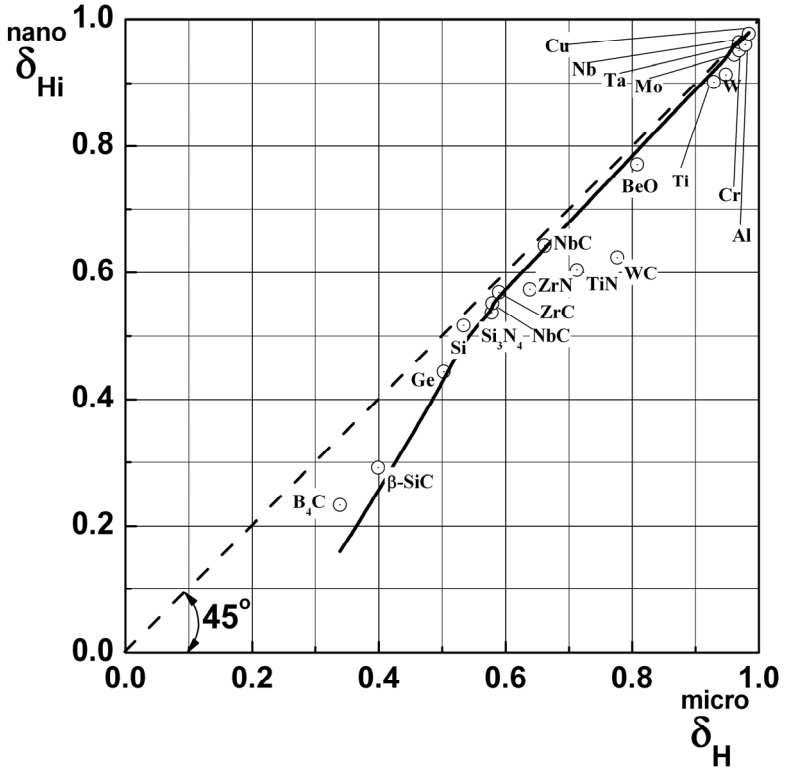



Рисунок 4.2 – Залежність характеристики пластичності, отриманої при наноіндентуванні ($\delta_{H(нано)}$, $P$ = 10 – 120 мН, значення твердості і модуля Юнга визначені згідно [15, 17]), від значення характеристики пластичності, отриманої при мікроіндентуванні ($\delta_H$, $P$ = 2 Н), для різних матеріалів.

В обох випадках розрахунок проводився з використанням рівнянь $\delta_H = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_t} = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_e}$ (1.24), $\varepsilon_p = -ln\sin\gamma_1$ (1.29 та $\varepsilon_e = (1-\nu-2\nu^2)\frac{HM}{E}$ (1.31). З таблиці 4.1 видно, що навантаження при мікроіндентуванні було в 20 або навіть в 200 разів вище, ніж при наноіндентуванні.

Таблиця 4.1. Твердість та значення характеристики пластичності розраховані методами нано- та мікроіндентування для широкого класу матеріалів

| № | Матеріал | *P*, мН | *E*, ГПа | ν | ***HM*** (МИКРО), ГПа P=2 Н | $H_i$, (НАНО) ГПа | A | $A_e$ | $\delta_A$ | $\delta_{Hi}$ (НАНО) | $\delta_H$ (МИКРО) P=2 Н |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | **BeO**** | 10 | **400** | 0.23 | ***10.85*** | 12.8 | 739.2 | 179 | **0.76** | **0.77** | ***0.81*** |
| 3 | **TiN°** | 50 | **440** | 0.25 | ***18.18*** | 24.6 | 7772 | 2859 | **0.63** | **0.60** | ***0.71*** |
| 4 | **$Si_3N_4$**** | 50 | **324** | 0.30 | ***22.29*** | 24.3 | 7826 | 3769 | **0.52** | **0.54** | ***0.58*** |
| 5 | **NbC**** | 50 | **550** | 0.21 | ***23.87*** | 25.2 | 7330 | 3136 | **0.57** | **0.64** | ***0.66*** |
| 6 | **NbC*(001)** | 50 | **550** | 0.21 | ***29.45*** | 31.3 | 6831 | 3105 | **0.54** | **0.55** | ***0.58*** |
| 7 | **ZrN*(001)** | 50 | **400** | 0.25 | ***20.74*** | 24.3 | 7799 | 3258 | **0.58** | **0.57** | ***0.64*** |
| 8 | **WC*(0001)** | 50 | **700** | 0.31 | ***25.72*** | 39.8 | 6144 | 2303 | **0.62** | **0.62** | ***0.78*** |
| 9 | **β-SiC*** | 50 | **460** | 0.22 | ***36.84*** | 44.3 | 6055 | 3511 | **0.42** | **0.29** | ***0.40*** |
| 10 | **ZrC**** | 50 | **480** | 0.20 | ***25.15*** | 26.4 | 7319 | 3130 | **0.57** | **0.57** | ***0.59*** |
| 11 | **$B_4C$°** | 10 | **500** | 0.15 | ***40.61*** | 48.9 | 477 | 318 | **0.33** | **0.23** | ***0.34*** |
| 14 | **Si*(111)** | 50 | **169** | 0.22 | ***11.45*** | 11.9 | 8958 | 4519 | **0.50** | **0.52** | ***0.53*** |
| 15 | **Ge*(111)** | 30 | **130** | 0.21 | ***9.43*** | 10.7 | 5040 | 2474 | **0.51** | **0.44** | ***0.50*** |
| 16 | **W*(001)** | 10 | **420** | 0.28 | ***3.72*** | 6.10 | 1258 | 125 | **0.90** | **0.91** | ***0.95*** |
| 17 | **Mo*(001)** | 50 | **324** | 0.29 | ***2.23*** | 3.21 | 18664 | 1244 | **0.93** | **0.94** | ***0.96*** |
| 18 | **Cr*(110)** | 50 | **279** | 0.31 | ***1.70*** | 2.63 | 20495 | 1256 | **0.94** | **0.95** | ***0.97*** |
| 19 | **Nb**** | 50 | **104** | 0.40 | ***1.10*** | 1.26 | 27144 | 1973 | **0.93** | **0.96** | ***0.97*** |
| 20 | **Ta**** | 50 | **185** | 0.34 | ***1.35*** | 1.74 | 24340 | 1349 | **0.94** | **0.96** | ***0.97*** |
| 21 | **Cu*(100)** | 50 | **130** | 0.34 | ***0.46*** | 0.66 | 41462 | 1417 | **0.97** | **0.98** | ***0.98*** |
| 22 | **Al**** | 120 | **70** | 0.35 | ***0.36*** | 0.66 | 144435 | 5524 | **0.96** | **0.96** | ***0.98*** |
| 23 | **Ti**** | 50 | **120** | 0.36 | ***2.10*** | 2.85 | 1712 | 187 | **0.89** | **0.90** | ***0.93*** |

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

З рис. 4.2 випливає, що завжди $\delta_H$ дещо більше, ніж $\delta_{H(нано)}$. Цей результат виражений тим сильніше, чим нижче значення пластичності $\delta_H$

або $\delta_{H(нано)}$. Так, при $\delta_H > 0{,}5$ , тобто для металів і більшості керамічних матеріалів, різниця між цими величинами невелика. Зниження величини характеристики пластичності при зменшенні навантаження на індентор, при переході в нанообласть, є прямим результатом зростання твердості при зменшенні навантаження (див. табл. 4.1).

Зазначимо, що рис. 4.2 може бути використаний, як калібрувальна крива для перерахунку $\delta_{H(нано)}$ в $\delta_{H(мікро)}$, і навпаки.

З зіставлення розрахованих за виразами (1.29) і (1.31) значень $\varepsilon_p$ та $\varepsilon_e$ при нано- і мікроіндентуванні дійсно випливає, що перехід від мікротвердості до нанотвердості призводить до зниження $\varepsilon_p$ і зростання $\varepsilon_e$ (рис. 4.3), що, як відомо, супроводжується збільшенням твердості.

Цей ефект найбільш яскраво виражений для високотвердих і крихких матеріалів. Так, наприклад, для кераміки на основі $B_4C$ значення пластичної деформації, отримане при мікроіндентуванні, $\varepsilon_{p(micro)}$ становить приблизно 3,3%, тоді як при наноіндентуванні воно знижується до $\varepsilon_{p(nano)} \approx 2{,}4$ %. При цьому величина пружної деформації при мікроіндентуванні кераміки $B_4C$ становить $\varepsilon_{e(micro)} \approx 6{,}5$ %, а при наноіндентуванні зростає до $\varepsilon_{e(nano)} \approx 7{,}9$ % (рис. 4.3).

Для металів з ОЦК решіткою (молібдену, ніобію, хрому та інших) відмінність пластичної і пружної деформацій, отриманих при мікро- і наноіндентуванні, вже не настільки велика. Наприклад, для молібдену $\varepsilon_{p(micro)} \approx 9{,}3$ % та $\varepsilon_{e(micro)} \approx 0{,}4$ %; $\varepsilon_{p(nano)} \approx 9{,}0$ % та $\varepsilon_{e(nano)} \approx 0{,}5$ %.

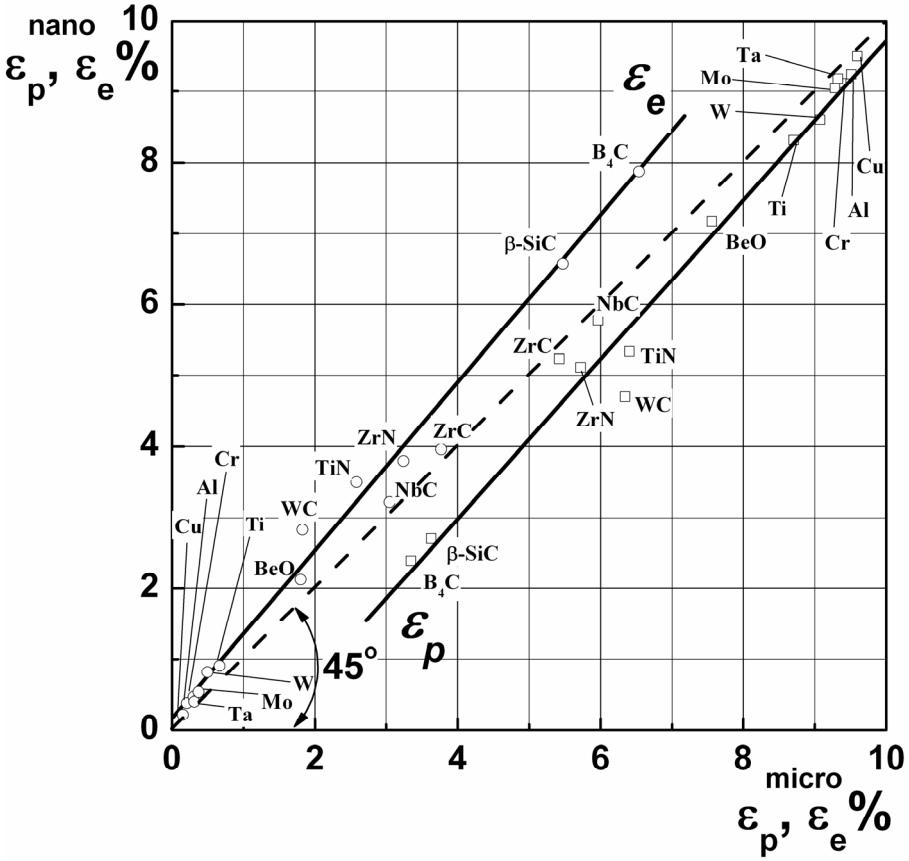



Рисунок 4.3 – Зіставлення значень пластичної (□ - $\varepsilon_p$) і пружної (о - $\varepsilon_e$) складової деформації, розрахованої при нано- та мікроіндентуванні, для різних матеріалів (розрахунок за рівнянням (1.29) і (1. 31), відповідно).

У ГЦК металів (міді, алюмінію та інших) також спостерігається незначна відмінність між значеннями пластичної і пружної деформацій при мікро- і наноіндентуванні. Так, для міді були отримані наступні значення деформацій: $\varepsilon_{p(micro)} \approx 9{,}6$ %, $\varepsilon_{e(micro)} \approx 0{,}15$ %; $\varepsilon_{p(nano)} \approx 9{,}5$ % та $\varepsilon_{e(nano)} \approx 0{,}2$ %.

Отримані дані також підтверджують, що значення повної деформації $\varepsilon_t$ при мікро- і наноіндентуванні для кожного з вивчених матеріалів залишається приблизно постійним.

4.3. Співвідношення між характеристиками пластичності $\delta_{H(нано)}$ і $\delta_A$ та величиною $\frac{HM}{E}(1-\nu_1-2\nu_1^2)$

Вираз (1.26) передбачає лінійну залежність $\delta_H$ від $\frac{HM}{E}(1-\nu_1-2\nu_1^2)$. У даній роботі, як вже зазначалося, $\delta_H$ розраховувалося за рівняннями (1.24), (1.29) і (1.31), а $\delta_A$ визначалося за співвідношенням площ під кривими навантаження і розвантаження за допомогою рівняння (4.1). Було доцільним перевірити правильність основного виразу (1.26) для матеріалів з різним значенням $\delta_H$ та $\delta_A$.

Для того щоб обидві характеристики були визначені при одному навантаженні на індентор, ми використовували значення $\delta_H$, визначене за результатами наноіндентування, тобто $\delta_{H(нано)}$, розраховане за значеннями нанотвердості і модуля Юнга отриманих згідно з [15, 17] (див. табл. 4.1).

На рис. 4.4 наведені значення $\delta_{H(нано)}$ та $\delta_A$, розраховані за результатами інструментального індентування, тобто з одного і того ж експерименту.

Рівняння (1.26) передбачає лінійну залежність $\delta_H$ від $HM(1-\nu-2\nu^2)/E$. З рис. 4.4 випливає, що співвідношення $\delta_H = 1-10{,}2(1-\nu_1-2\nu_1^2)\frac{HM}{E}$ (окремий випадок рівняння (1.26) при використанні індентора Берковича) добре виконується для $\delta_{H(нано)}$ та $\delta_A$ при всіх значеннях цих характеристик вищих за 0,5. При цьому кут $\omega$ нахилу прямої на рис. 4.4 добре співпав з теоретичним значенням $tg\omega = 1/\varepsilon_t = 1/ln\ \ sin\ \gamma \approx 10{,}2$ (де кут $\gamma$ = 65° для тригранного індентора Берковича), яке випливає з (1.26). Таким чином, отримано експериментальне підтвердження рівняння (1.26), отриманого в [52] і відхилення від нього при малих значеннях $\delta_H$, яке передбачене в [98].

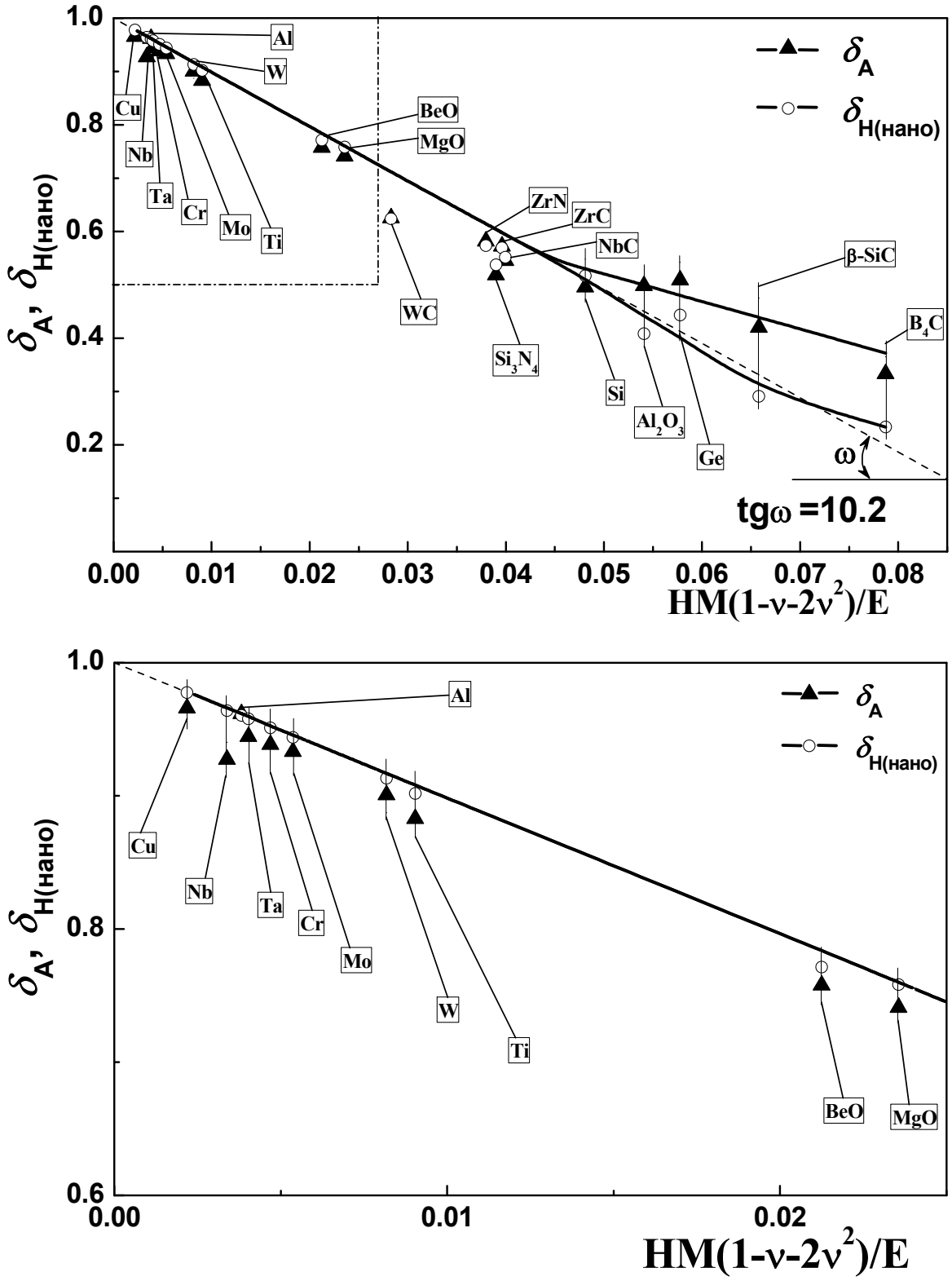



Рисунок 4.4 – Залежність величини характеристики пластичності $\delta_A$, розрахованої за співвідношенням площ під кривими навантаження і розвантаження та характеристики пластичності $\delta_{H(нано)}$, розрахованої за величиною нанотвердості за формулами (1.24), (1.29) і (1.31) від відношення $HM(1-\nu-2\nu^2)/E$, для різних матеріалів.

З рис. 4.4 також видно, що значення $\delta_{H(нано)}$ приблизно дорівнює характеристиці пластичності $\delta_A$, яка визначена по співвідношенню площ під кривими навантаження і розвантаження, коли обидві величини визначені при однаковому навантаженні.

Тому слід визнати, що обидва методи визначення характеристики пластичності можуть вважатися рівноцінними при $\delta_H \geq 0{,}5$ , тобто для всіх металів і більшості тугоплавких сполук.

Розвинені в цій роботі уявлення і методики свідчать про доцільність супроводжувати дослідження мікро- і нанотвердості визначенням і аналізом однієї з характеристик пластичності – $\delta_A$ або $\delta_H$, оскільки вони в значній мірі визначають механічну поведінку і властивості матеріалів [146]. Лише сукупність цих величин ($H$, $\delta_A$ або $\delta_H$) показує прийнятність матеріалів до використання в тих чи інших галузях промисловості.

**Висновки до розділу 4**

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

2. Розвинуто уявлення про пластичність матеріалів, яку визначають методом інструментального індентування (наноіндентування). Якщо при мікроіндентуванні пластичність матеріалів доцільно характеризувати безрозмірним параметром $\delta_H = \dfrac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p + \varepsilon_e}$, де $\varepsilon_p$, $\varepsilon_e$ та $\varepsilon_t$ – пластична, пружна і загальна деформації, відповідно, то при інструментальному індентуванні

характеристика пластичності $\delta_A$, може бути визначена за співвідношенням площ під кривими навантаження і розвантаження:

$$\delta_A = \frac{A_p}{A_p + A_e} = 1 - \frac{A_e}{A_t},$$

де $A_p$, $A_e$ та $A_t$ – робота, що витрачається на пластичну, пружну і загальну деформацію при проникненні індентора, відповідно.

3. Показано, що характеристика пластичності $\delta_A$, яка розрахована при інструментальному індентуванні, практично співпадає з характеристикою пластичності $\delta_H$, яка розраховується для індентора Берковича, відповідно до [52, 98], зі співвідношення $\delta_H = 1 - 10{,}2(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2)\frac{HM}{E}$ ($HM$ – твердість за Меєром, $E$ – модуль Юнга, $\nu_1$ – коефіцієнт Пуассона матеріалу зразка, $\gamma$ – кут між віссю і гранню пірамідального індентора) при $\delta_H \geq 0{,}5$ , тобто для всіх металів і більшості тугоплавких сполук і керамік.

При цьому кут $\omega$ нахилу експериментальної прямої залежності $\delta_H$ (та $\delta_A$) від величини $\frac{HM}{E}(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2)$ добре співпав з теоретичним значенням $tg\omega = \frac{1}{ln\sin\gamma} \approx 10{,}2$ (де кут $\gamma = 65°$ для тригранного індентора Берковича), що випливає з вище написаного співвідношення для розрахунку $\delta_H$.

Таким чином, вперше отримано експериментальне підтвердження співвідношення $\delta_H = 1 - 10{,}2(1 - \nu_1 - 2\nu_1^2)\frac{HM}{E}$, отриманого в [52] і показано наявність відхилення від нього при малих значеннях характеристики пластичності.

4. Суттєво, що визначення характеристики пластичності $\delta_A$ при інструментальному індентуванні не потребує знання інших параметрів матеріалу (твердість, модуль Юнга, коефіцієнт Пуассона), що підвищує точність визначення цієї характеристики в порівнянні з характеристикою пластичності $\delta_H$.

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

# 5. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ МАЛОПЛАСТИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗА КРИВИМИ ДЕФОРМАЦІЇ, ЯКІ ОТРИМАНІ МЕТОДОМ ІНДЕНТУВАННЯ

Можливості визначення традиційними методами механічних властивостей малопластичних матеріалів вельми обмежені в зв'язку з крихким руйнуванням при напруженнях, близьких до границі плинності і навіть більш низьких. Однак, при локальному навантаженні жорстким індентором навіть крихкі малопластичні матеріали можуть бути продеформовані до значних ступенів деформації без макроскопічного руйнування.

Для таких крихких, при стандартних механічних випробуваннях, матеріалів, як Si, $TiB_2$ та SiC в цій роботі були побудовані, в діапазоні температур 20 – 900 °С методом індентування, криві деформації [149]. За основу була взята методика, розроблена Ю.В. Мільманом, яка полягає в застосуванні серії тригранних пірамідальних інденторів з різними кутами між віссю і гранню піраміди при вершині ($\gamma$ = 45°, 50°, 55°, 60°, 65°, 70°, 75°, 80°, 85°), що дає змогу змінювати загальний ступінь деформації під індентором $\varepsilon_t$ в межах від 2% до 30%.

Криві деформації $\sigma - \varepsilon_t$ надають важливу інформацію стосовно розуміння механічної поведінки матеріалів. За ними можна кількісно оцінити такі важливі механічні властивості матеріалу як границя пропорційності, границя плинності та інш. Також стає можливим розрахувати деформаційне зміцнення на кожному відрізку кривої.

Розвинення методики побудови кривих деформації при температурах, відмінних за кімнатну, дало змогу більш широко и досконало вивчати і визначати особливості механічної поведінки мало пластичних матеріалів [150].

Зазначимо, що для деяких крихких матеріалів не всі дев'ять інденторів можна було застосувати, тому що при великих ступенях деформації (гострі індентори з малими значеннями кута $\gamma$) відбувається інтенсивне крихке руйнування відбитків твердості.

## 5.1. Побудова кривих деформації методом індентування та їх аналіз на прикладі монокристалічного кремнію

З використанням серії пірамідальних інденторів побудовані криві деформації для Si в інтервалі температур 20 – 900 °С. Кожен індентор дає можливість отримати середнє значення твердості за Меєром *HM*, якому відповідає певна деформація $\varepsilon_t$. Напруження плину $\sigma$ при загальній деформації $\varepsilon_t$ 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 $\varepsilon_e$ кривої будувалася зі співвідношення: $\varepsilon_e = (1 - \nu - 2\nu^2)\frac{HM}{E}$ (1.31); пластична деформація $\varepsilon_p$ розраховувалася за формулою: $\varepsilon_p = -ln\sin\gamma_1$ (1.29), а загальна $\varepsilon_t$ – за формулою $\varepsilon_t = \varepsilon_p + \varepsilon_e$. (1.28).

На рис. 5.1 наведені криві деформації для монокристалічного кремнію.

Аналіз рис. 5.1 дозволяє зробити висновок про наявність критичної температури $T_{кр}$ = 300 – 400 °С, вище якої криві деформації мають звичайну для кристалічних матеріалів форму з параболічним деформаційним зміцненням, яке досягає 100 %. Нижче за $T_{кр}$ деформаційне зміцнення практично відсутнє. Такий характер кривих деформації корелює з виявленим раніше в роботі [124] явищем фазового переходу напівпровідник $\rightarrow$ метал при індентуванні Si.

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

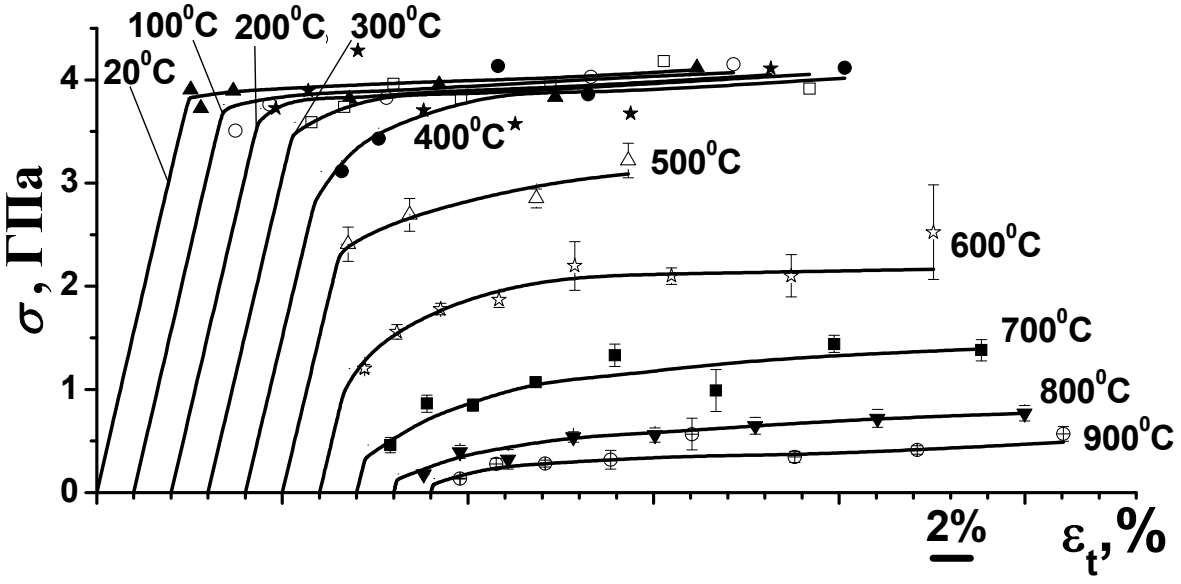



Рисунок 5.1 – Деформаційні криві для монокристалічного Si при різних температурах. Навантаження на індентор $P$ = 1,15 Н.

При аналізі кривих деформації для Si, отриманих при 600 °С та вище, встановлено, що для них притаманне параболічне деформаційне зміцнення з початку пластичної течії. Тому криві $\sigma - \varepsilon_t$ можна апроксимувати відповідно до рівняння Людвіка [151]:

$$\sigma = \sigma_s + N\varepsilon_p^n, \qquad (5.1)$$

де $\sigma_s$ – нижня границя плинності (або границя пропорційності), $\varepsilon_p$ – пластична деформація, $N$ – коефіцієнт деформаційного зміцнення, $n^*$ – показник деформаційного зміцнення.

Якщо механізм деформації дислокаційний, то [152]:

$$N = \beta G b^{1/2} \ell^{-1/2}, \tag{5.2}$$

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

На рис. 5.2 представлена типова для Si крива $\sigma - \varepsilon_p$ при 600 °С у логарифмічних координатах.

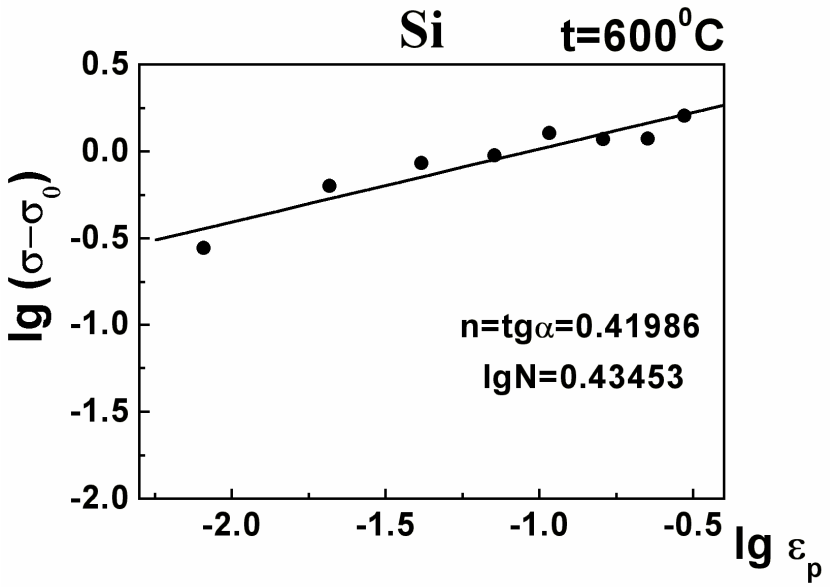



Рисунок 5.2 – Крива $\sigma - \varepsilon_p$ у логарифмічних координатах для монокристалічного Si.

Величина пластичності при індентуванні виявляється достатньою для визначення $N$ і $n^*$. Точки розташовані на прямій, що дає підставу використовувати рівняння Людвіка (5.1) для визначення $N$ та $n^*$, значення яких при різних температурах наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1 – Значення коефіцієнта деформаційного зміцнення $N$ і показника деформаційного зміцнення $n^*$ для монокристалічного Si.

| Температура, °С | $n^*$ | $N$, ГПа |
|---|---|---|
| 600 | 0,42 | 2,72 |
| 700 | 0,55 | 2,37 |
| 800 | 0,45 | 1,08 |
| 900 | 0,56 | 0,92 |

Як бачимо, зі збільшенням температури $N$ зменшується, а значення $n^*$ з врахуванням похибки близькі до 0,5. Відомо [152], що якщо показник деформаційного зміцнення дорівнює 0,5 , то це є однією з ознак дислокаційного механізму деформації.

На рис. 5.3 представлена залежність деформаційного зміцнення $\theta$ та напруження плину $\sigma$ від ступеня пластичної деформації при температурі 600 °С.

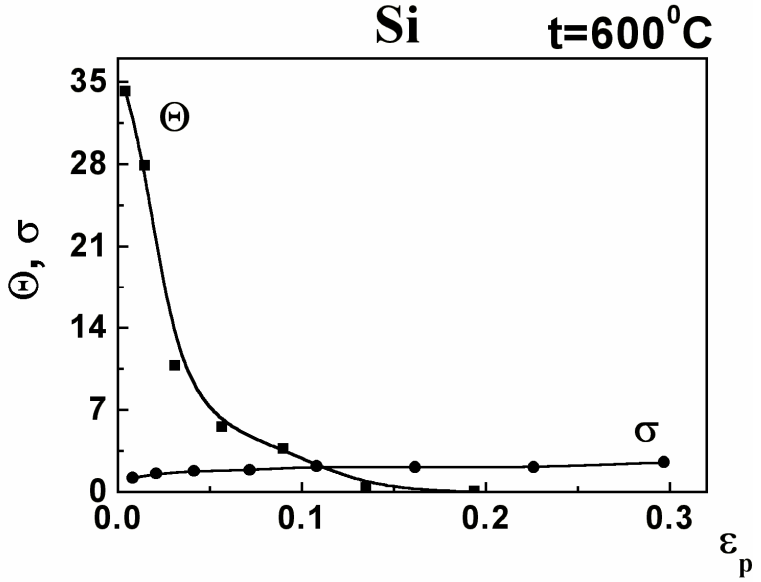
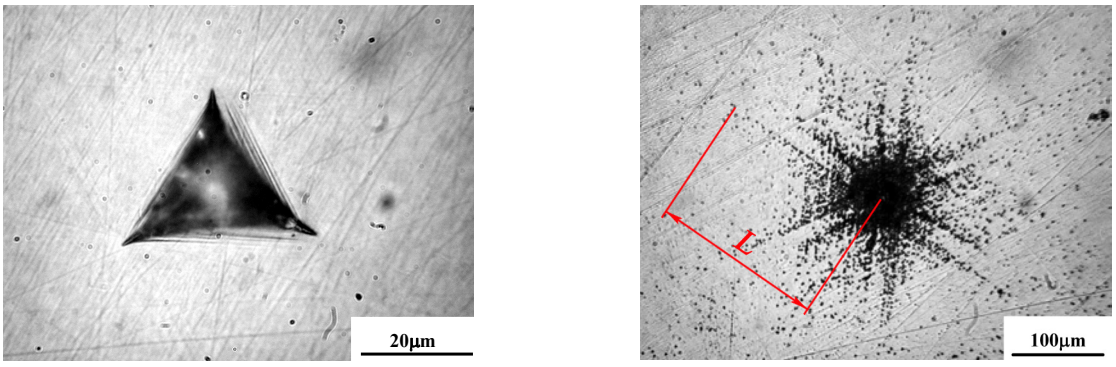



Рисунок 5.3 – Залежність деформаційного зміцнення $\theta$ та напруження плину $\sigma$ для монокристалічного Si від ступеня пластичної деформації $\varepsilon_p$.

Як бачимо, деформаційне зміцнення $\theta = \frac{d\sigma}{d\varepsilon_p}$ різко зменшується з ростом деформації $\varepsilon_p$ і при $\varepsilon_p \approx 12$ % криві $\theta(\varepsilon_p)$ і $\sigma(\varepsilon_p)$ перетинаються, тобто $\theta = \sigma$. Це співвідношення, як відомо з [152], визначає умову початку локалізації деформації. Отже, запропонована методика дозволила визначити деформацію, при якій локалізація пластичної течії стає значною (деформація Консідера – і утворення стабільної "шийки").

### 5.1.1 Дослідження довжини дислокаційних трас $L$ і щільності дислокацій $\rho$ від ступеня деформації під індентором для монокристалічного Si

У даній роботі для монокристалічного Si вперше вивчений вплив кута загострення індентора $\gamma$ (і, як наслідок, ступеня деформації $\varepsilon_i$ при локальному навантаженні) на довжину дислокаційних трас $L$ і щільність дислокацій $\rho$ навколо відбитку твердості. Результати цього дослідження показані на рис. 5.4 – 5.5.




а) б)

Рисунок 5.4 – Відбиток твердості а) і дислокаційна «розетка» виявлена методом витравлення б) на монокристалі Si (111), t = 750 °C, кут загострення індентора $\gamma = 50°$ ($\varepsilon_i = 25$ %).

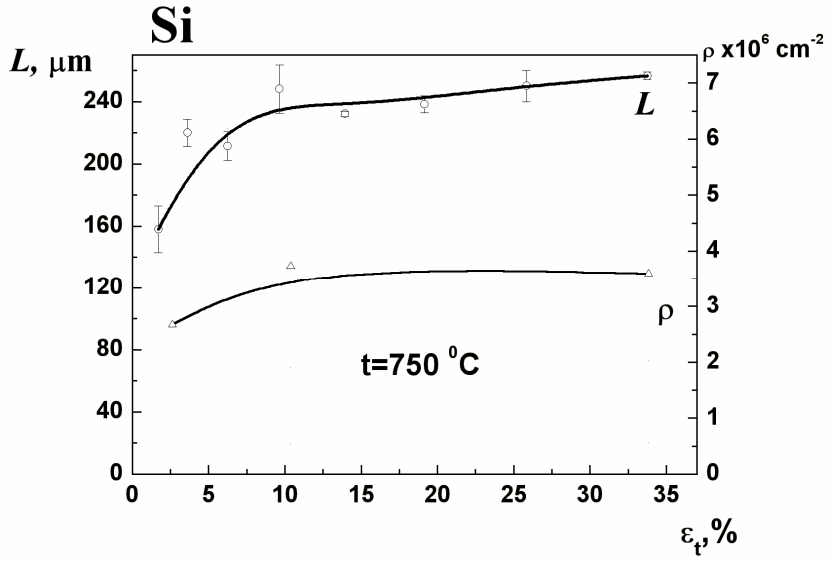



Рисунок 5.5 – Залежність довжини дислокаційних трас $L$ і щільності дислокацій $\rho$ (на відстані $M$ = 100 мкм від центру відбитку твердості) від ступеня деформації під індентором.

Встановлено, що довжина дислокаційних трас дещо зростає із зростанням $\varepsilon_t$. Щільність дислокацій $\rho$, яка розраховувалася на відстані 100 мкм від центру відбитку також зростає із збільшенням $\varepsilon_t$, проте, це зростання дуже невелике в порівнянні з впливом на $\rho$ (і на $L$) температури випробування. Бачимо, що при використанні інденторів з величиною кута між віссю піраміди і її гранню $\gamma > 65°$ та ступенем деформації $\varepsilon_t < 10\ \%$ відбувається деяке зменшення рухливості дислокацій.

В той же час для інденторів з величиною кута $\gamma < 65°$ (тобто більш гострих) рухливість дислокацій практично не залежить від $\gamma$ та $\varepsilon_t$. Це дає можливість використовувати рівняння для рухливості дислокацій при локальному навантаженні, які були розроблені раніше [134] для інденторів з $\gamma \geq 65°$, наприклад для стандартного індентора Вікерса (для якого $\varepsilon_t \approx 8\%$).

З температурної залежності границі плинності (яка була визначена методом індентування за кривими деформації, отриманими при різних температурах) розрахована енергія активації рухливості дислокацій $U$ в монокристалічному кремнії по рівнянню [152]:

$$\sigma = const \sqrt[3]{T}\, exp\, \frac{U}{3kT} \qquad (5.3)$$

де $\sigma$ – границя плинності, $k$ – константа Больцмана, $T$ – температура.

Розрахунки показали $U$ = 2,3 еВ, що збігається із значенням $U$, отриманим прямим методом визначення швидкості дислокацій (методом „ямок витравлення”) [134, 135].

## 5.2. Побудова кривих деформації методом індентування та їх аналіз для керамік SiC та $TiB_2$

У даній роботі також побудовані криві деформації для крихкої кераміки на основі SiC та $TiB_2$. Стандартні механічні випробування для таких матеріалів не дають змоги отримувати криві деформації нижче температур холодноламкості, значення яких для більшості керамічних матеріалів перевищує 1000 °С.

На рис. 5.6 представлені криві деформації при температурах 20, 400, 600, 800, 900 °С для кераміки на основі $TiB_2$.

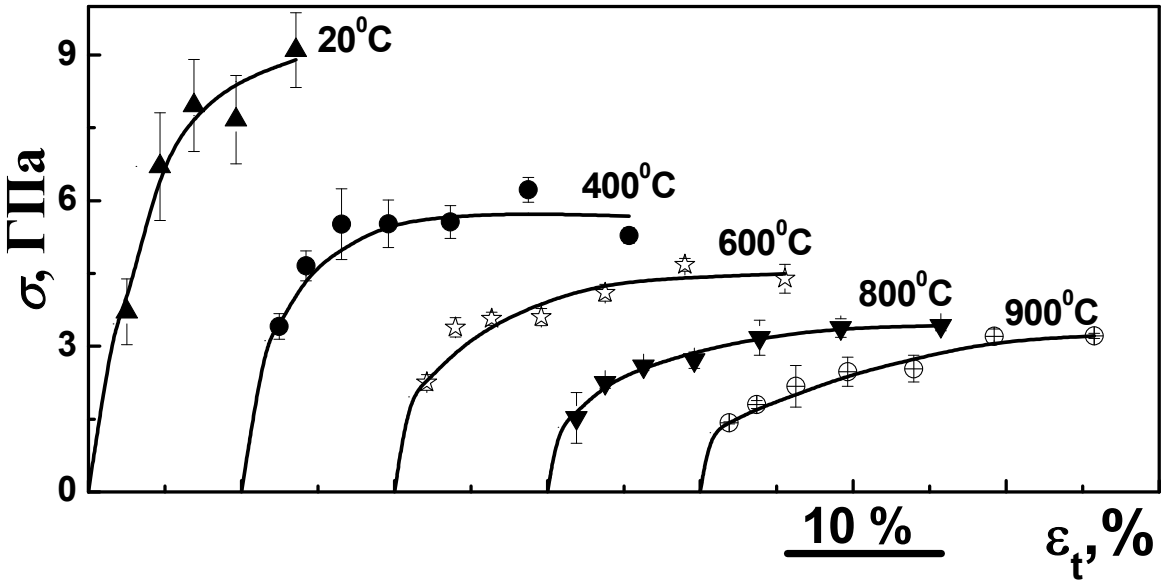



Рисунок 5.6 – Деформаційні криві для кераміки $TiB_2$ при різних температурах. Навантаження на індентор $P$ = 2,34 Н.

При побудові кривих деформації було використано 7 інденторів з 9. У зв'язку з процесами руйнування не вдалося отримати відбиток твердості найгострішим індентором з $\gamma = 45°$, також як і при низьких температурах ($< 400$ °C) не вдалося використати тупий індентор з $\gamma = 85°$ (у зв'язку з великою часткою пружної деформації при утворенні відбитку твердості).

При кімнатній температурі при деформації $\varepsilon_t > 10$ % процеси крихкого руйнування при утворенні відбитку твердості суттєві, тому крива деформації при 20 °C має значний діапазон похибок вимірювання. Починаючи з 400 °C та вище за кривими деформації можливо визначати деформаційне зміцнення. У таблиці 5.2 представлені значення коефіцієнта деформаційного зміцнення $N$ і показника деформаційного зміцнення $n^*$.

Таблиця 5.2 – Значення коефіцієнтів деформаційного зміцнення $N$ і показника деформаційного зміцнення $n^*$ для кераміки $TiB_2$

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

З підвищенням температури $N$ – дещо зменшується, а значення $n^*$ (як і в випадку монокристалічного Si) близько до 0,5, що вказує на дислокаційний механізм деформації цієї кераміки.

Типові відбитки твердості кераміки $TiB_2$, отримані тригранними індентерами з різними кутами загострення і при різних температурах приведені на рис. 5.7.

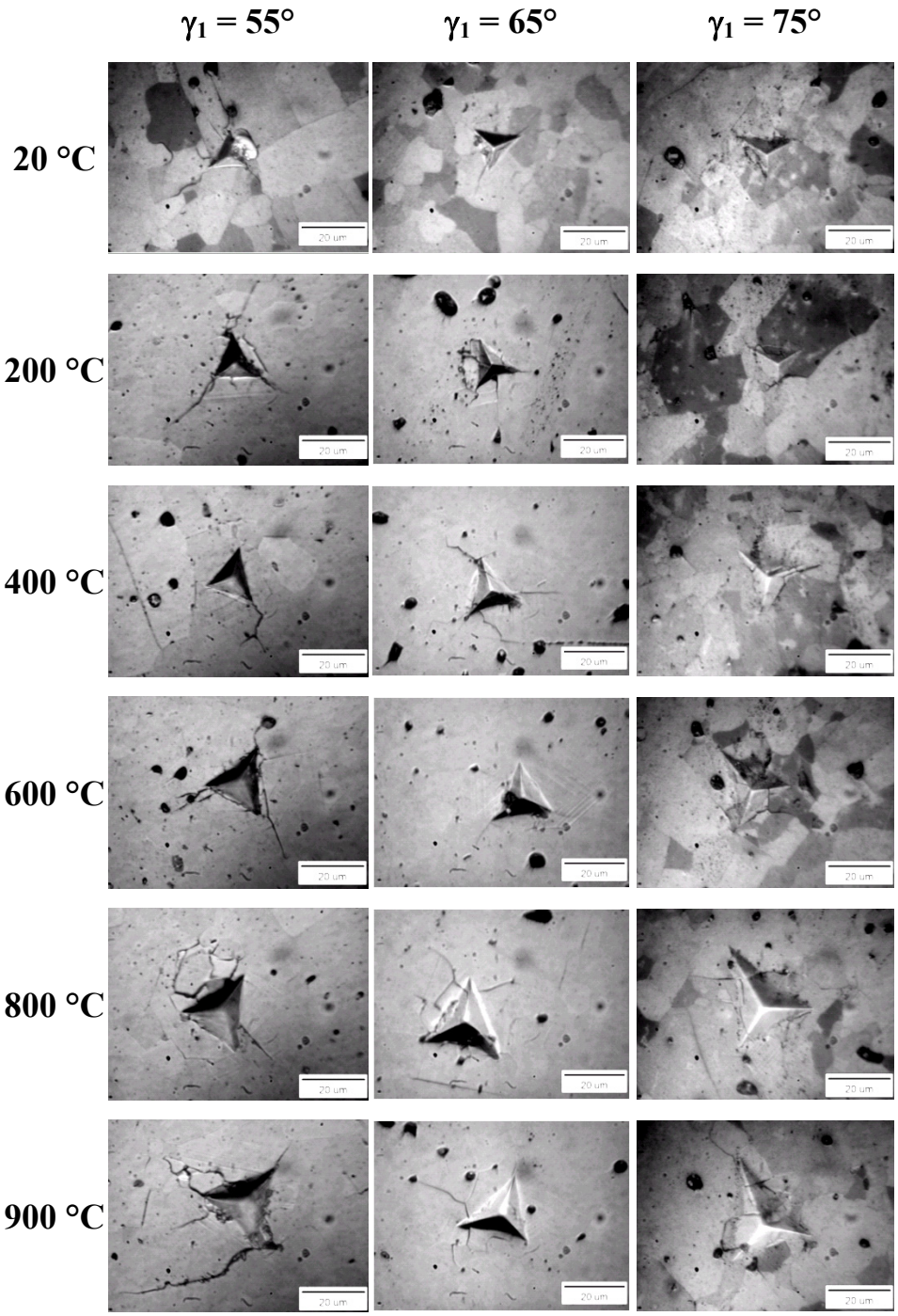



Рисунок 5.7 – Типові відбитки твердості кераміки $TiB_2$, отримані тригранними інденторами з різними кутами загострення, при різних температурах.

Аналіз відбитків твердості показує, що при невисоких температурах і значних деформаціях відбитки супроводжуються тріщинами. З підвищенням

температури кераміка $TiB_2$ стає більш пластичною, і відбитки утворюються з меншою кількістю тріщин.

Як і в випадку кераміки $TiB_2$ при дослідженні кераміки SiC не вдалося використати все 9 інденторів, у зв'язку з процесами крихкого руйнування, які супроводжують утворення відбитків твердості, особливо у випадках використання інденторів з гострими кутами, тобто при ступенях деформації $\varepsilon_t > 10$ %. Побудовані криві деформації кераміки SiC представлені на рис. 5.8.

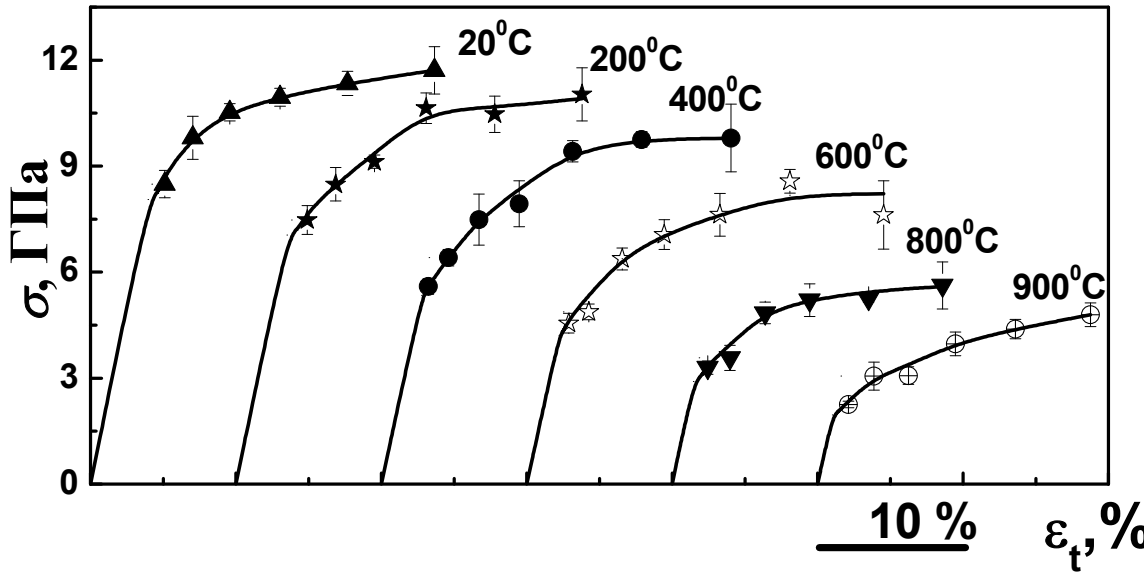



Рисунок 5.8 – Деформаційні криві для кераміки SiC при різних температурах. Навантаження на індентор $P$ = 2,34 Н.

Для кераміки SiC була визначена температурна залежність напруження плину при деформації 0,2%, 2% і 10% (рис. 5.9). Даному крихкому матеріалу властива різка температурна залежність напруження плину. Подібний характер залежності зберігається при всіх досліджених ступенях деформації.

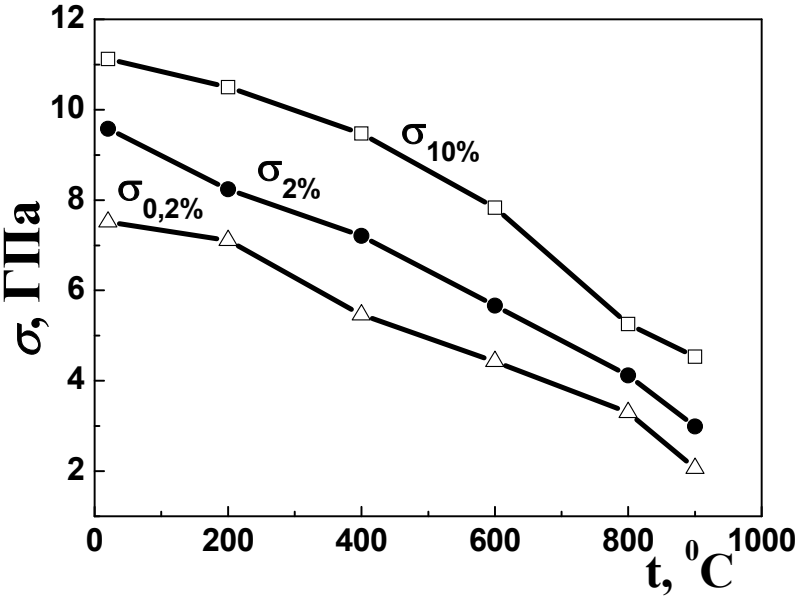



Рисунок 5.9 – Температурна залежність напруження плину кераміки SiC при різних ступенях деформації, визначених за кривими деформації.

Для матеріалів з високим бар'єром Паєрлса – Набаро, а саме такими є досліджені матеріали (Si, $TiB_2$, 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.

**Висновки до розділу 5**

1. На основі розробленої в [98, 110, 111] методики вперше побудовані криві деформації малопластичних матеріалів (Si – в якому, при індентуванні, спостерігається фазовий перехід та керамік на основі SiC і $TiB_2$) в широкому інтервалі температур (20 – 900 °C).

2. Для монокристалічного Si визначена критична температура $T_{кр} \approx 300 – 400$ °C, нижче якої твердість не залежить від ступеня деформації під індентором і приблизно дорівнює критичному тиску фазового переходу, який спостерігається при індентуванні Si. Вище $T_{кр}$ ($T \approx 500 – 900$ °C) значення твердості обумовлені напруженням плину.

3. За кривими деформації для Si було визначено значення пластичної деформації $\varepsilon_p \approx 12$ %, при якій деформаційне зміцнення $\theta$ і напруження плину $\sigma$ рівні, і, отже, стає можливою локалізація пластичної деформації.

4. На прикладі Si, вивчено вплив кута загострення індентора $\gamma$ (і, як наслідок, ступеня деформації $\varepsilon_t$ при локальному навантаженні) на довжину дислокаційних трас $L$ і щільність дислокацій $\rho$ навколо відбитку твердості. Показано, що $L$ та $\rho$ практично не залежать від ступеня деформації $\varepsilon_t > 10$ %, що дозволяє використовувати рівняння для рухливості дислокацій при локальному навантаженні, розроблені раніше [134], для інденторів з $\gamma \geq 65°$, наприклад для стандартного індентора Вікерса, для якого $\varepsilon_t \approx 8$ %.

5. Показано, що з температурної залежності границі плинності (яка була визначена методом індентування за кривими деформації, отриманими при різних температурах) може бути розрахована енергія активації рухливості дислокацій $U$ в монокристалічному кремнії ($U = 2{,}3$ еВ).

6. Вперше визначені параметри деформаційного зміцнення для Si та $TiB_2$ в інтервалі температур $400 – 900$ °C. Встановлено, що для цих матеріалів, показник деформаційного зміцнення $n^* \approx 0{,}5$. Це свідчить про дислокаційний механізм деформації цих матеріалів в зазначеному інтервалі

температур. В той же час коефіцієнт деформаційного зміцнення $N$ істотно вище для $TiB_2$, ніж для Si. При цьому $N$ зменшується із зростанням температури для досліджених матеріалів.

7. Таким чином, показано, що розроблена методика дозволяє отримати криві деформації малопластичних (при стандартних механічних випробуваннях) матеріалів в широкому інтервалі температур і досліджувати механізм деформації цих матеріалів.

# 6. ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІКИ ІНДЕНТУВАННЯ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕХАНІЧНОЇ ПОВЕДІНКИ НАНОМАТЕРІАЛІВ

Дослідження механічних властивостей наноструктурних матеріалів, покриттів і поверхневих шарів виробів має важливе значення для характеристики і порівняння таких матеріалів між собою.

Метод локального навантаження представляє особливий інтерес для дослідження такого класу матеріалів, так як більшість з них виробляється у вигляді невеликих зразків, що істотно ускладнює виконання на них стандартних механічних випробувань. Як зазначалося, методи мікроіндентування дозволяють визначати широкий комплекс механічних властивостей матеріалів: межа плинності, міцності, пластичність, модуль Юнга та ін. Тільки метод локального навантаження може бути використаний для дослідження механічних властивостей тонких покриттів і поверхневих шарів, окремих фазових компонентів композиційних матеріалів, а також аналізу різних механічних властивостей зварних з'єднань і інших структур, властивості яких змінюються вздовж поперечного перерізу.

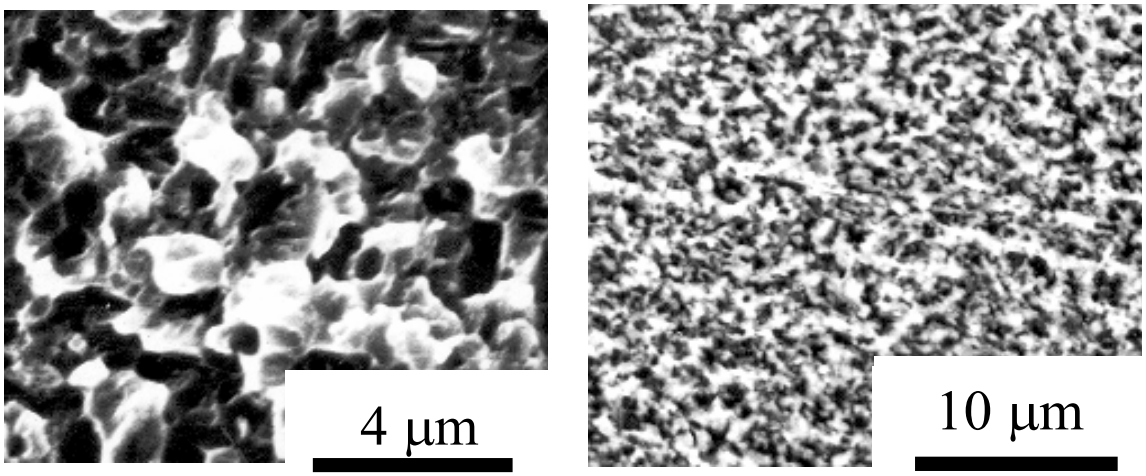
Автором в цій роботі, за допомогою індентування, було досліджено ряд матеріалів подібного роду. Як приклади масивних матеріалів були обрані наноструктуровані Ni і сплав Zn-22 мас.% Al [153].

## 6.1. Криві залежності твердості та характеристики пластичності від температури для наноструктурованих матеріалів

За допомогою растрової електронної мікроскопії (SEM) була досліджена нанокристалічна структура в Ni (рис. 6.1а) із середнім розміром

зерна $d_g$ = 500 нм та нанокристалічна двофазна структура з $d_g$ = 400 нм (рис. 6.1б) в сплаві Zn-22%Al.

З використанням чотиригранного пірамідального індентора Віккерса, при навантаженні на індентор $P$ = 2,34 Н, побудовані криві залежності твердості від температури. Діапазон температур в яких проводилось дослідження для Ni складав 20 – 750 °С. В класичному надпластичному сплаві Zn-22%Al досліди проведено при температурах 20 – 350 °С.




а) б)

а) поверхня зламу Ni;

б) механічно полірована поверхня сплаву Zn-22%Al

Рисунок 6.1 – Мікроструктура масивних наноструктурних зразків, SEM фотографії

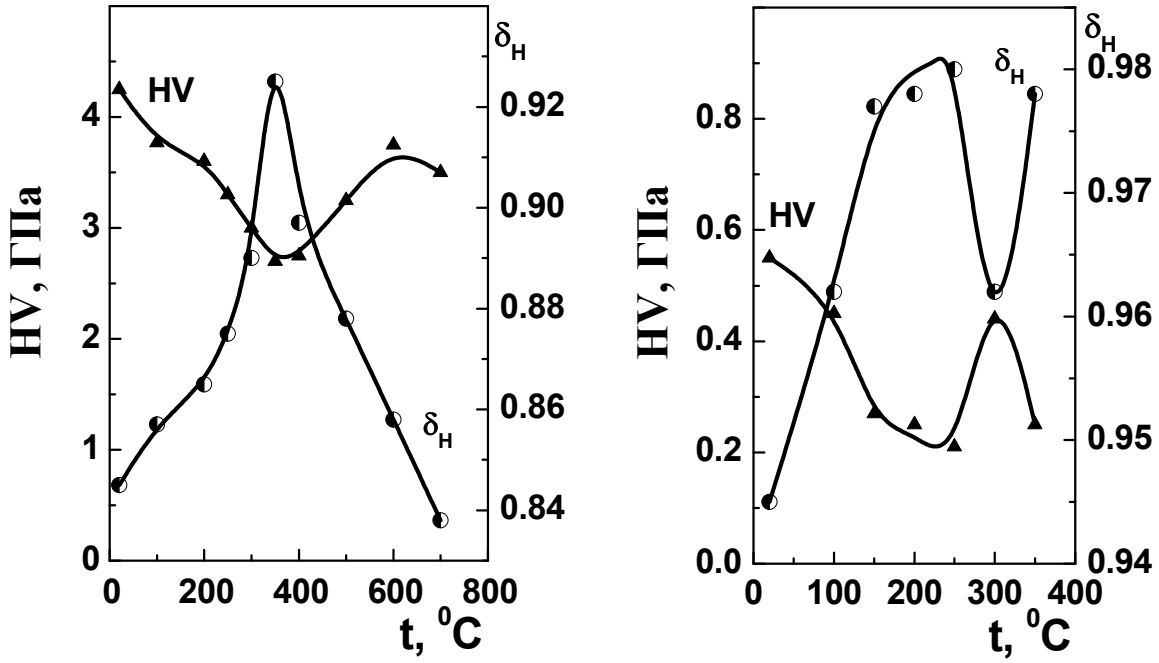
Криві температурної залежності твердості для обох матеріалів наведені на рис. 6.2.

З рис. 6.2 видно існування мінімуму в залежності твердості від температури $HV$(T) і різкому максимумі в залежності характеристики пластичності $\delta_H$ [52] від температури. Характеристика пластичності $\delta_H$ (див. Розділ 4) – безрозмірний параметр, значення якого змінюється від нуля до одиниці, для випадку чисто пружної і чисто пластичної деформації, відповідно.

Залежність модуля Юнга $E$ від температури, яка необхідна для обчислення $\delta_H$ (див. рівняння $\varepsilon_e = \frac{HM}{E}\left(1-\nu_1-2\nu_1^2\right)$ (1.31), $\varepsilon_p = -ln\,sin\,\gamma_1$ (1.29), $ctg\gamma_1 = ctg\gamma - 1.77\frac{HM}{E_{ef}}$ (1.30), $\frac{1}{E_{ef}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_1^2}{E_1}$ (1.5), $\delta_H = \varepsilon_p / \varepsilon_t$ (1.24) [52, 98]) була досліджена для Ni в [154], а для сплаву Zn-22% A1 була визначена з експерименту на розтяг.

Отримані результати для Ni і сплаву Zn-22% Al припускають розвиток надпластичності при температурі що відповідає максимальному значенню $\delta_H$.

Для наноструктурованого Ni цією температурою є 350 °C, а для сплаву Zn-22% A1, максимальна $\delta_H$ знаходиться в інтервалі температур 150 – 250 °C (рис. 6.2).




а) б)

Рисунок 6.2 – Температурна залежність $HV$ і $\delta_H$ для зразків нанокристалічного Ni (а) і Zn-22%Al (б).

Зазвичай твердість матеріалів знижується з підвищенням температури, а $\delta_H$ – підвищується [146, 155, 156]. В той же час в досліджених нанокристалічних матеріалах на кривій $HV(T)$ виявляється мінімум, а на кривій $\delta_H(T)$ – максимум.

Такий незвичний характер температурної залежності твердості та $\delta_H$ може бути пов'язаний з наявністю надпластичності в вивчених наноматеріалах.

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

$$\sigma = k\varepsilon^r \dot{\varepsilon}^{m^*}, \tag{6.1}$$

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

$$\dot{\varepsilon} = const \frac{dD}{dt} \tag{6.2}$$

Використовуючи формулу Тейбора ($\sigma \approx HM/3$) [53] для $\sigma$ і беручи до уваги, що середня деформація під даним індентором $\varepsilon_t = const$, параметр $m^*$ може бути розрахований з відношення:

$$m^* \approx \frac{d\, lg\, HV}{d\, lg\, \dot{\varepsilon}}. \tag{6.3}$$

Результати розрахунків наведені в таблиці 6.1.

Таблиця 6.1 – Параметр надпластичності $m^*$ в наноструктурних масивних матеріалах

| Матеріал | $t$, °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 °С, а в Zn + 22%Al найвища надпластичність досягається при 200 – 250 °С. Для цього сплаву $\delta_H$ 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 °С, коли надпластичність матеріалу проявляється слабо, можна пояснити розвитком процесів повзучості під індентором в цьому легкоплавкому металі, в якому температура евтектоїдного перетворення дорівнює 380 °С.

Результати досліджень свідчать, що максимальне значення $\delta_H$ (розраховане при індентуванні) відповідає температурі надпластичної деформації, що може використовуватися для оцінки цієї температури і для інших матеріалів, для яких притаманне явище надпластичності.

**Висновки до розділу 6**

1. Показано, що метод індентування дає змогу визначати міцність і пластичність для наноструктурованих масивних матеріалів з використанням невеликих зразків. Ці характеристики можуть бути отримані в широкому діапазоні температур.

2. Використання характеристики пластичності ($\delta_H$ або $\delta_A$) для визначення параметрів надпластичності, в тому числі $m^*$, пропонується вперше.

3. Результати досліджень свідчать, що максимальне значення $\delta_H$ (розраховане при індентуванні) відповідає температурі надпластичної деформації, що може використовуватися для оцінки цієї температури і для інших матеріалів в яких проявляється надпластичність.

# ЗАГАЛЬНІ 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 $\varepsilon_t$, $\varepsilon_e$ та $\varepsilon_p$ 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 $\varepsilon_p$ 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 $\varepsilon_p$ призводить до зростання $\varepsilon_e$, 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 ($h_ф$) або за запропонованими формулами здійснювати перерахунок твердості на цю фіксовану глибину, аналогічно стандартизації розмірів зразків при механічних випробуваннях (доцільно використовувати $h_ф$ = 1000 нм для металів і $h_ф$ = 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 $\varepsilon_p$ і $\varepsilon_t$ – 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 $\delta_A$ 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 – $\delta_A$ або $\delta_H$, 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 $\delta_H$ (яка визначається при індентуванні) різко зростає. Це дає змогу використовувати температурну залежність $\delta_H$ для визначення діапазону температур, в якому проявляється надпластичність в наноструктурованих металах.

# СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ


1. Методы определения твердости / [Ю.Н. Подрезов, Д.Г. Вербило, Н.П. Бродниковский и др.] // Неорганическое материаловедение: Энциклопедическое издание. В 2 т. НАН Украины, ин-т проблем материаловедения. – Киев: Наукова Думка, 2008. – (Под ред. Г.Г. Гнесина, В.В. Скорохода). – Т.1: Основы науки о материалах. – С.942-956.
2. Поваренных А.С. Вычисление твёрдости минералов по Моосу на основании кристаллохимических данных / А.С. Поваренных // Минералогический сборник Львовского геологического общества. – 1959. – №13. – С. 84–106.
3. Hertz H. Uber die Beruhrung fester elastischer Korper und uber die Harte / H. Hertz // Verhand1ungen des Vereins zur Beforderung des Gewerbefleibes. – Berlin, 1882. – S. 174–196.
4. Brinell J.A. Congres Intenational des Methodes d'Essai des Materiaux de Construction / J.A. Brinell // Mimoire sur les Bpreuves B bille en acier (Paris). – 1901. – Vol. 2. – P. 83–94.
5. Meyer E. Untersuchen uber Harteprufung und Harte / E. Meyer // Z. ver. deutsche Ing. – 1908. – Vol. 52. – P. 645-654.
6. Rockwell S.P. The Testing of Metals for Hardness / S.P. Rockwell // Transactions of the American Society for Steel Treating – 1922. – Vol. 11, № 11. – P.1013-1033.
7. Full-automatic load–cells system Rockwell type hardness tester LC-200R [Електронний ресурс] // Future-Tech.Corp. – 2002. – Режим доступу до ресурсу: https://www.ft-hardness.com/en/product/pdf/hardnesstester_rockwell01.pdf
8. Ma L. Finite-Element Modeling and Experimental Comparisons of the Effects of Deformable Ball Indenters on Rockwell B Hardness Tests /

L. Ma, S. Low, J. Song //J. Testing and Evaluation – 2003. – Vol. 31, No. 6. – P. 1–10.

9. Smith R.L. Some notes on the use of a diamond pyramid of hardness testing / R.L. Smith, G.E. Sandland // J. Iron Steel Inst. – 1925. – Vol. 111. – P. 285–294.
10. Weingraber H. Technische Härtemessung. Grundlagen, Geräte, Durchführung. / Herbert von. Weingraber. – München. – (Carl Hanser, ed.). – 1952. – 17 s.
11. Standard Hardness Conversion Tables for Metals Relationship Among Brinell Hardness, Vickers Hardness, Rockwell Hardness, Superficial Hardness, Knoop Hardness, and Scleroscope Hardness: ASTM E l40 – 07.2010. – 21 p.
12. ISO 14577. Metallic Materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Part 1: Test method. – Switzerland : ISO Central Secretariat, 2002. – 31 p.
13. ISO 6507-1:2005, IDT: ДСТУ ISO 6507- 1:2007. Матеріали металеві. Визначення твердості за Вікерсом. Частина 1. Метод випробування. – Чинний від 01.01.2009. – Київ: Держспоживстандарт України. 2010. – 16 с.
14. Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of·Materials to ISO 6507 / ASTM E384 [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.zwickroell.com/industries/metals/metals-standards/vickers-test-iso-6507/.
15. Oliver W.C. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments / W.C. Oliver, G.M. Pharr // J. Mater. Res. – 1992. – Vol. 7, No 6. – P. 1564-1583.
16. Swadener J. G. The correlation of the indentation size effect measured with indenters of various shapes / J.G. Swadener, E.P. George, G.M. Pharr //

Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2002. – Vol. 50, is.4. – P. 681-694.

17. Oliver W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / W.C. Oliver, G.M. Pharr // Materials Research Society. – 2004. – Vol. 19, No. 1. – P. 3-20.
18. Мощенок В.И. Наноиндентирование и нанотвердосгь материалов / В.И. Мощенок // Автомобильный транспорт: сб. науч. тр. – Харьков, 2008. – № 22. – С. 151-154.
19. Golovin Yu.I. Nanoindentation and Mechanical Properties of Solids in Submicrovolumes, Thin Near-Surface Layers, and Films: A Review / Yu.I. Golovin // Physics of the Solid State. – 2008. – Vol. 50, No. 12. – P. 2205-2236.
20. Martens A. Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau / A. Martens. – Berlin: Springer, 1898. – 234 c.
21. Fröhlich F. Performance and Analysis of Recording Microhardness Tests / F. Fröhlich, P. Grau, W. Grellmann // Phys Stat Sol (a). – 1977. – Vol 42. – P. 79-89.
22. Grau P. Vickershärte Richtig Gemessen / P. Grau, G. Berg, D. Dengel // Materialprüfung. – 1993. – Vol. 35, No. 11–12. – P. 339-342.
23. Weiler W. Anforderungen an Eindringkörper für die Universalhärteprüfung / W. Weiler and H.-H. Behncke // Materialprüfung. – 1990. – Vol. 32, No. 10. – P. 301-303.
24. Dengel D. Auswirkung einer Spitzenverrundung des Prüfdiamanten auf die Mikrohärte unter Prüfkraft / D. Dengel // Materialprüfung. – 1989. – Vol. 31, No. 7–8. – P. 227–229.
25. Pethica J.B. Microhardness tests with penetration depths less than ion implanted layer thickness in ion implantation into metals / J.B. Pethica // Third International Conference on Modification of Surface Properties of

Metals by Ion-Implantation. Manchester, England, 23-26 June, 1981 / V. Ashworth et al. eds. – Oxford: Pergammon Press, 1982. – P. 147-157.

26. Field J.S. Understanding the penetration resistance of modified surface layers / J.S. Field // Surface and Coatings Technology. – 1988. – Vol. 36. – P. 817-827.
27. Stilwell N.A. Elastic recovery of conical indentations / N.A. Stilwell, D. Tabor // Phys. Proc. Soc. – 1961. – Vol. 78, No. 2. – P. 169-179.
28. Armstrong R.W. Combined elastic and plastic deformation behaviour from a continuous indentation hardness test / R.W. Armstrong, W.H. Robinson // New Zealand Journal of Science. – 1974. – Vol. 17. – P. 429-433.
29. Lawn B.R. Elastic recovery at hardness indentations / B.R. Lawn and V.R. Howes // J. Mat. Sci. – 1981. – Vol. 16. – P. 2745-2752.
30. Determining Young's modulus from the indenter penetration diagram / [S.I. Bulychev, V.P. Alekhin, M. Kh. Shorshorov et al]. // Zavod. Lab. – 1975. – Vol. 41, No. 9. – P. 11137-11140.
31. Vicker's indentation of magnesium oxide / [J.L. Loubet, J.M. Georges, O. Marchesini et al]. // J. Tribol. – 1984. – Vol. 106. – P. 43-48.
32. Doerner M.F. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments / M.F. Doerner, W.D. Nix // J. Mater. Res. – 1986. – Vol. 1, No. 4. – P. 601-609.
33. The determination of surface plastic and elastic properties by ultra-micro indentation / [T.J. Bell, A. Bendeli, J.S. Field et al]. // Metrologia. – 1991. – Vol. 28. – P. 463-469.
34. Field J.S. A simple predictive model for spherical indentation / J.S. Field, M.V. Swain // J. Mater. Res. – 1993. – Vol. 8, No. 2. – P. 297-306.
35. Fischer-Cripps A.C. Study of analysis methods for depth-sensing indentation test data for spherical indenters / A.C. Fischer-Cripps // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16, No. 6. – P. 1579-1584.
36. Сравнение расчетного метода оценки поверхностной нано и микротвердости материалов с методом Оливера и Фарра /

[В.И. Мощенок, М.М. Ляховицкий, И.В. Дощечкина и др.]. // Вісник Харківського національного автомобільно-дорожнього університету. – 2009. – № 46. – С. 43-48.

37. Дуб С.Н. Метод определения модуля Юнга при упругом локальном деформировании / С.Н. Дуб, Н.В. Новиков, Ю.В. Мильман // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №3. – С. 31-38.
38. Кущ В.И. Определение модуля Юнга по упругому участку диаграммы внедрения индентора / В.И. Кущ, С.Н. Дуб, П.М. Литвин // Сверхтвердые материалы. – 2007. – №4. – С. 40-48.
39. Evans A.G. Fracture toughness determination by indentation / A.G. Evans, E.A. Charles // J. Amer. Ceram. Soc. – 1976. – Vol. 59, No. 7. – P. 371-372.
40. Wilshaw T.R. The Hertzian fracture test / T.R. Wilshaw // J. Appl. Phys. – 1971. – Vol. 4. – P. 1567-1581.
41. Niihara K. Evaluation of $K_{1c}$ of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent rations / K. Niihara, R. Morena, D. Hasselman // J. Mat. Sci. Let. – 1982. – Vol. 1. – P. 13 – 16.
42. Matsumoto R.L.K. Evaluation of fracture toughness determination methods as applied to ceria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal / R.L.K. Matsumoto // J. Am. Ceram. Soc. – 1987. – Vol. 70, is. 12 – P. 366 – 368.
43. Galanov B.A., Fracture criterion of composites with a ceramic matrix / B.A. Galanov, O.N. Grigor'ev // Strength Mater. – 1993. – Vol. 25. – P. 726–734.
44. Ceramic-matrix composites: theoretical fundamentals / [B.A. Galanov, O.N. Grigoriev, Yu.V. Milman et al] // Ceramic and Carbon-matrix Composites, ed. by V. Trefilov.-London: Chapman and Hall Publ. – 1995. – P. 1–29.
45. Atkins A.G. Topics in indentation hardness / A.G. Atkins // Metal Science. – 1982. – Vol. 16. – P. 127–137.

46. Pollock H.M. Nanoindentation / H.M. Pollock // Friction, Lubrication, and Wear Technology. ASM Handbook, 1992. – Vol. 18. – P. 419–429.
47. Hay J.L. Instrumented indentation testing / J.L. Hay, G.M. Pharr // Materials Testing and Evaluation, ASM Handbook, 2000. – Vol. 8. – P. 232–243.
48. Ahn J.H. Derivation of plastic stress-strain relationship from ball indentations: Examination of strain definition and pileup effect / J.H. Ahn, D. Kwon // J. Mater. Res. – 2001. – Vol. 16, No. 11. – P. 3170-3178.
49. Thurn J. Depth-sensing indentation at macroscopic dimensions / J. Thurn, D.J. Morris, R.F. Cook // J. Mater. Res. – 2002. – Vol. 17, No. 10. – P. 2679-2690.
50. Fischer-Cripps A. Nanoindentation / Anthony C. Fischer-Cripps. – New York: Publisher Springer-Verlag, 2011. – 288 p.
51. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности / Ю.И. Головин. – Москва: Машиностроение, 2009. – 312 с.
52. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained through hardness measurement (overview No.107) / Yu.V. Milman, B.A. Galanov, S.I. Chugunova // Acta metall.mater. – 1993. – Vol. 41, No. 9. – P. 2523-2532.
53. Tabor D. The Hardness of Metals / D. Tabor. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 130 p.
54. Johnson K.J. Contact mechanics / K.J. Johnson. – Cambridge: Univ. Press, 1985. – 510 p.
55. Лурье А.И. Пространственные задачи теории упругости / А.И. Лурье. – Москва: ГТТИ, 1955. – 408 с.
56. Sneddon I.N. The relationship between 1oad and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile / I.N. Sneddon // Int. J. Engin. Sci. – 1965. – Vol. 3, No. l. – P. 47-57.
57. Булычев С.И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора / С.И. Булычев, В.П. Алехин. – Москва: Машиностроение, 1990. – 224 с.

58. Определение твердости и модуля Юнга по глубине внедрения пирамидального индентора / [Б.А. Галанов, О.Н. Григорьев, Ю.В. Мильман и др.]. // Проблемы прочности. – 1983. – №11. – С. 93–96.

59. Федосов С.А. Определение механических свойств материалов микроиндентированием / С.А. Федосов, Л. Пешек. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2004. – 100 с.

60. Milman Yu.V. Mechanical properties, indentation and dynamic yield stress of ceramic targets / Yu.V. Milman, S.I .Chugunova // Int J. Impact Engng. – 1999. – Vol. 23, is. 1. – P. 629-638.

61. Ren X.J. Indentation-size effect in single-crystal MgO / X.J. Ren, R.M. Hooper, C. Griffiths // Philos. Mag. A. – 2002. – Vol. 82, No. 10. – P. 2113-2120.

62. How hard is fullerene-like CNx? Some observations from the nanoindentation respons of a magnetron-sputtered coating / [I.A. Garcia, E.G. Berastegni, S.J. Bull et al] // Phil. Mag. A. – 2002. – Vol. 82, No. 10. – P. 2133- 2147.

63. Dub S. The transition from elastic to plastic behaviour in AI-Cu-Fe quasicrystal studied by cyclic nanoindentation / S. Dub, N. Novikov, Yu. Milman // Phil. Mag. A. – 2002. – Vol.82, No.10. – P. 2161-2172.

64. Шмегера Р.С. Исследование механического поведения нанаобъемов высокочистой меди / Р.С. Шмегера, С.Н. Дуб // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 1. – С. 39-44.

65. Field J.S. Determining the mechanical properties of small volumes of material from submicrometer spherical indentations / J.S. Field, M.V. Swain // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10, No.1. – P. 101-112.

66. Пилипчук Б.И. Обзор теорий твердости / Б.И. Пилипчук // Тр. институтов комитета стандартов. – Москва-Ленинград: Стандартгиз, 1962. – Вып. 60 (120). – 111 с.

67. Алехин В.П. Структурные и кинетические особенности формоизменения материалов при микровдавливании (обзор) / В.П. Алехин, А.П. Терновский // Сб. Новое в области испытаний на микротвердость. – Москва: Наука. – 1974. – С. 29-52.
68. Atkinson M. Origin of the size effect in indentation of metals / M. Atkinson // Int. J. Mechan. Scien. – 1991. – Vol. 33 – P. 843-850.
69. Chen S.H. A new deformation theory with strain gradient effects / S.H. Chen, T.C. Wang // Int. J. of Plast. – 2002. – Vol.18 – P. 971–995.
70. Elmustafa A.A. Nanoindentation and the indentation size effect: Kinetics of deformation and strain gradient plasticity / A.A. Elmustafa, D.S. Stone // J. Mech. Phys. Solids. – 2003. – Vol. 51 – P. 357–381.
71. Mughrabi H. On the current understanding of strain gradient plasticity / H. Mughrabi // Mater. Scien. Engin. A. – 2004. – Vol. 387–389 – P. 209–213.
72. Durst K. Indentation size effect in metallic materials: Correcting for the size of the plastic zone / K. Durst, B. Backes, M. Göken // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52 – P. 1093–1097.
73. Indentation size effects in the nano- and micro-hardness of fcc single crystal metals / [Z. Zong, J. Lou, O.O. Adewoye et al] // Mater. Scien. Engin.: A. – 2006. – Vol. 434 – P. 178–187.
74. Yang B. Dependence of nanohardness upon indentation size and grain size – A local examination of the interaction between dislocations and grain boundaries / B. Yang, H. Vehoff // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55 – P. 849–856.
75. Durst K. Indentation size effect in spherical and pyramidal indentations / K. Durst, M. Göken, G.M. Pharr // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2008. – Vol. 41: 074005 – P. 1–5.
76. Brown L.M. Indentation Size Effect and the Hall-Petch ‘Law’ / L.M. Brown // Materials Science Forum. – 2011. – Vol. 662 – P. 13–26.

77. Budiarsa I.N. Indentation Size Effect (ISE) of Vickers Hardness in Steels: Correlation with H/E / I.N. Budiarsa // Appl. Mech. Mater. – 2013. – Vol. 391 – P. 23–28.

78. Ruiz-Moreno A. Indentation size effects of ferritic/martensitic steels: A comparative experimental and modelling study / A. Ruiz-Moreno, P. Hähner // Materials and Design. – 2018. – Vol. 145 – P. 168–180.

79. Milman Yu.V. Relationship of hardness to load on the indentor and hardness with a fixed diagonal of the indentation / Yu.V. Milman // Strength of Materials. – 1990. – Vol. 22, is. 6. – P. 840-844.

80. Nye J.F. Some geometrical relations in dislocated crystals / J.F. Nye // Acta Metall. – 1953. – Vol. 1, is. 2. – P. 153-162.

81. Fleck N.A. A phenomenological theory for strain gradient effects in plasticity / N.A. Fleck, J.W. Hutchinson // J. Mech. Phys. Solids. – 1993. – Vol. 41, is. 12. – P.1825-1857.

82. Begley M.R. The mechanics of size-dependent indentation / M.R. Begley, J.W. Hutchinson // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. 1998. – Vol. 46, is. 10. – P. 2049-2068.

83. Nix W. Indentation size effects in crystalline materials: A law for strain gradient plasticity / W.Nix, H.Gao // J Mech Phys Solids. – 1998. – Vol. 46, is. 3. – P.411-425.

84. Feng X. Size effect in nanoindentation / X. Feng, Y. Huang, K. Hwang // Micro and nano mechanical testing of materials and devices / X. Feng, Y. Huang, K. Hwang. – New York: Springer, 2008. – (Yang F, Li JCM, editors).

85. Qiao X.G. The influence of indenter tip rounding on the indentation size effect / X.G. Qiao, M.J. Starink, N. Gao // Acta Mater. – 2010. – Vol. 58, is. 10. – P. 3690-3700.

86. Mott B.W. Micro-indentation hardness testing / Mott B.W.. – London: Butterworths, 1956. – 272 p.

87. Ma Q. Size dependent hardness of silver single crystals / Q. Ma, D.R. Clarke // J. Mater. Res. – 1995. – Vol. 10, is. 4. – P.853 – 863.

88. Microindentations on W and Mo oriented single crystals: an STM study / [N. Stelmashenko, M. Walls, L. Brown et al] // Acta Metall. Mater. – 1993. – Vol. 41, No. 10. – P. 2855-2865.

89. STM study of microindentations on oriented metallic single crystals / [N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown et al] // Mechanical properties and deformation behaviour of materials having ultrafine microstructures. – Dordrecht: Kluwer, 1993. – P. 605-610.

90. McElhaney K.W. Determination of indenter tip geometry and indentation contact area for depth-sensing indentation experiments / K.W. McElhaney, J.J. Vlassak, W.D. Nix // J. Mater. Res. – 1998. – Vol. 13, is. 5. – P. 1300-1306.

91. Lim Y.Y. The effect of the indenter load on the nanohardness of ductile metals: An experimental study on polycrystalline work-hardened and annealed oxygen-free copper / Y.Y. Lim, M.M. Chaudhri // Philos. Mag. A. – 1999. – Vol. 79, is. 12. – P.2979-3000.

92. 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.

93. Firstov S.A. Correction of the diagram of penetration in the course of nanoindentation with regard for the specific features of initial contact / S.A. Firstov, S.R. Ignatovich, I.M. Zakiev // Probl. Tertya Znosh. – 2007. – No. 48. – P. 64-71.

94. Firstov S.A. Size effect in the micro- and nanoindentation and its compensation with regard for the specific features of initial contact / S.A. Firstov, S.R. Ignatovich, I.M. Zakiev // Strength of Materials. – 2009. – Vol. 41. – P.147-155.

95. Ильюшин А.А. Пластичность / А.А. Ильюшин, В.С. Ленский // Физический энциклопедический словарь. – Москва: Советская энциклопедия, 1983. – С.547.

96. Plasticity [Електронний ресурс] // Wikipedia, the free encyclopedia – Режим доступу до ресурсу: https://en.wikipedia.org/wiki/Plasticity_(physics).

97. Орлов А.Н. Пластичность / А.Н. Орлов, В.Р. Регель // Физический энциклопедический словарь. – Москва: Советская энциклопедия, 1965. – Т. 4. – С. 39.

98. Галанов Б.А. Исследование механических свойств высокотвердых материалов методом индентирования / Б.А. Галанов, Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова // Сверхтвердые материалы. – 1999. – №3. – С. 25-38.

99. Hart E.W. Theory of the Tensile Test / E.W. Hart // Acta Met. – 1967. – Vol. 15. – P. 351-355.

100. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained by indentation / Yu.V. Milman // J. Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41. – 074013, P. 1-9.

101. Температура хладноломкости при локальном нагружении кристаллов / [О.Н. Григорьев, И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман и др.] // Физика хрупкого разрушения. – Киев: ИПМ АН УССР, 1976. – С. 124-127.

102. Влияние термообработки на структуру и механические свойства объемноаморфизированных сплавов на основе циркония / [В.С. Шумихин, А.М. Верховлюк, А.А. Щерецкий и др.] // Процессы литья. – 2009. – №3. – С. 59-63.

103. Олейник Г.С. Структурные механизмы пластической деформации керамических материалов / Г.С. Олейник // Электронная микроскопия. – 2014. – Вып.20. – С. 3-30.

104. Юркова А.И. Структура и механические свойства железа после поверхностной интенсивной пластической деформации трением: II.

Механические свойства нано- и субмикрокристаллического железа / А.И. Юркова, Ю.В. Мильман, А.В. Бякова // Деформация и разрушение материалов. – 2009. – №2. – С. 2-8.

105. Юркова А.И. Механические свойства наноструктурного железа, полученного интенсивной пластической деформацией трением / [А.И. Юркова, А.В. Белоцкий, А.В. Бякова и др.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2009. – Т.7, №2. – С. 619-632.
106. Byakova A.V. Specific features of mechanical behaviour of submicrostructured and nanocrystalline ceramic coatings under indentation / A.V. Byakova, Yu.V. Milman, A.A. Vlasov // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2004. – Т.2. – С. 215-225.
107. Byakova A.V. Application of the plasticity characteristic determined by the inde-ntation technique for evaluation of mechanical properties of coatings: I. Specific features of the test method procedure / A.V. Byakova, Yu.V. Milman, A.A. Vlasov // Science of Sintering. – 2004. – Vol. 36. – P. 27-41.
108. Byakova A.V. Application of the plasticity characteristic determined by the inde-ntation technique for evaluation of mechanical properties of coatings: II. Guidelines to coating development and processing control / A.V. Byakova, Yu.V. Milman, A.A. Vlasov // Science of Sintering. – 2004. – Vol. 36. – P. 93-103.
109. Бякова А.В. Структурные аспекты прочности и пути повышения работоспособности карбидных покрытий / А.В. Бякова // Порошковая металлургия. – 2000. – №1-2. – С. 97-106.
110. Milman Yu.V. Determination of Ductility and Stress Strain Curve of WC Based Hard Metals by Indentation Method / Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, S. Luycks // Science of Sintering. – 1997. – No. 29(3). – P. 155-161.
111. Milman Yu.V. New Methods of Micromechanical Testing of Materials by local Loading with a Rigid Indenter / Yu.V. Milman // Advanced Materials

Science: 21st Century, ed. Cambridge International Science Publishing, 1998. – P. 638-659.

112. Мильман Ю.В. Определение механических свойств малопластичных материалов методом индентирования / Ю.В. Мильман, Б.А. Галанов, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова // Polish Ceramic Bulletin. – 1996. – Vol. 50, No. 12. – P. 95-102.
113. Marsh D.M. Plastic Flow in glass / D.M. Marsh // Proc. Roy. Soc., London, Ser. A., – 1964. – Vol. 279, No. 1378. – P. 420-435.
114. Tanaka K. Elastic/plastic indentation hardness and indentation fracture toughness: the inclusion core model / K. Tanaka // J. Mater. Science. – 1987. – Vol. 22. – P. 1501-1508.
115. Васаускас С.С. Диаграмма твердости и ее применение для определения характеристик прочности металлов / С.С. Васаускас, В.Ю. Жидонис // Заводская лаборатория. – 1962. – №5. – С. 605-608.
116. Шабанов В.М. К исследованию распределения контактных напряжений при непрерывном упругопластическом вдавливании индентора / В.М. Шабанов // Заводская лаборатория. – 2003. – № 1.– С. 41-45.
117. Шабанов В.М. Экспресс-диагностика технического состояния металла элементов конструкций АЭС методом кинетического индентирования / В.М. Шабанов // Технологии техногенной безопасности. – 2013. – №3(39). – С. 1-7.
118. Колмаков А.Г. Методы измерения твердости / А.Г. Колмаков, В.Ф. Терентьев, М.Б. Бакиров. – Москва: Интермет Инжиниринг, 2005. – 128 с.
119. Мощенок В.І. Модель феноменологічного зв‘язку між механічними властивостями та мікродеформуванням металів / В.І. Мощенок // Автомобильный транспорт: сб. науч. тр. – Харьков: ХНАДУ. – 2007. – №21. – С. 38-42.

120. Кухарева И.Е. Применение индентирования для построения кривой растяжения / И.Е. Кухарева // Вестник ХНАДУ. – 2011. – Вып. 54. – С. 33-39.

121. Beghini M. Evaluation of the stress–strain curve of metallic materials by spherical indentation / M. Beghini, L. Bertini, V. Fontanari // Int. J. Solids and Structures. – 2006. – Vol. 43, is. 7-8. – P. 2441-2459.

122. Metallic materials – Measurement of mechanical properties by an instrumented indentation test – Indentation tensile properties: ISO/TR 29381:2008(en). Online Browsing Platform (OBP). [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:tr:29381:ed-1:v1:en.

123. ГОСТ 22762-77. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости на пределе текучести вдавливанием шара. – Введен впервые 01.01.1979. – Москва: Из-во стандартов, 1978. – 9 с.

124. Gridneva I.V. Phase transition in diamond-structure crystals during hardness measurements / I.V. Gridneva, Yu.V. Milman, V.I. Trefilov // Phys. Status Solidi (a). – 1972. – Vol. 14. – P. 177-182.

125. Suzuki T. Ultra-microindentation of silicon at elevated temperatures / T. Suzuki, T. Ohmura // Phil. Mag. A. – 1996. – Vol. 74, No. 5. – P. 1073-1084.

126. Lloyd S.J. Deformation under nanoindents in Si, Ge, and GaAs examined through transmission electron microscopy / S.J. Lloyd, J.M. Molina-Aldareguia, W.J. Clegg // J. Mat. Res. – 2001. – Vol. 16, is. 12. – P. 3347-3350.

127. Indentation-induced phase transformations in silicon: influences of load, rate and indenter angle on the transformation behavior / [J.-il Janet, M.J. Lance, S. Wen et al] // Acta Mat. – 2005. – Vol. 53. – P. 1759-1770.

128. Pressure induced phase transition in ceramic materials during indentation / [Yu.V. Milman, W. Gooch, I.I. Timofeeva et al] // CP505, Shock

Compression of Condensed Matter-1999, ed: M.D. Furnish, L.C. Chhabildas and R.S. Hixson, Amer. Inst.of Physics. – 2000. – P. 251–254.

129. Nanocrystallization during nanoindentation of a bu1k amorphous metall alloy at room temperature / [J.-J. Kim, Y. Cyoi, S. Suresh et al] // Science. – 2002. – Vol. 295. – P. 654-657.
130. Gogotsi Y.G. Transformation of diamond to graphite / Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.J. Nickel // Nature. – 1999. – Vol. 401. – P. 663-664.
131. Kailer A. Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations / A. Kailer, K.G. Nickel, Yu.G. Gogotsi // Journal of Raman Spectroscopy. – 1999. – Vol. 30, is. 10. – P. 939-946.
132. High pressure phase transition in silicon / [R.O. Pilzt, J.R. MacLean, S.J. Clark et al] // Phys. Rev. B. – 1995. – Vol. 52. – P. 4072-4078.
133. К вопросу о подвижности дислокаций под действием сосредоточенной нагрузки при внедрении индентора в монокристалл / [И.В. Гриднева, Ю.В. Мильман, В.И. Трефилов и др.] // Препринт №2, ИПМ АН УССР, Киев. – 1979. – 24 с.
134. Analysis of dislocation mobility under concentrated loads at indentation of single crystals / [I.V. Gridneva, Yn.V. Milman, V.I. Trefilov et al] // Phis. Stat. Sol. (a). – 1979. – Vol. 54, No. l. – P. 195-206.
135. Chaudhuri A.R. Velocities and Densities of Dislocations in Germanium and Other Semiconductor Crystals / A.R. Chaudhuri, J.R. Patel, L.G. Rubin // J. Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33, is. 9. – P. 2736-2746.
136. Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления / [С.А. Фирстов, Т.Г. Рогуль, В.Л Свешников и др.] // Металлофизика и новейшие технологии. – 2003. – Т. 25, №9. – С. 1153-1164.
137. Гудцов Н.Т. Изучение процесса старения металлов и сплавов измерением твердости при нагреве в вакууме / Н.Т. Гудцов,

М.Г. Лозинский // Журн. Техн. Физики. – 1952. – Т. 22, №8. – С. 1249-1252.

138. Resistance of covalent crystals to microindentation / [O.N. Grigor'ev, Yu.V. Milman, V.N. Skvortsov et al] // Powder Metall Metal Ceram. – 1977. – Vol. 16, is. 8. – P. 628-634.
139. Mechanical properties of single-crystal lanthanum hexaboride with local loading / [I.V. Gridneva, V.I. Lazorenko, D.V. Lotsko et al] // Powder Metall Metal Ceram. – 1990. – Vol. 29, is. 12. – P. 967-972.
140. Dub S.N. Nanohardness of high purity Cu (111) single crystals: The effect of indenter load and prior plastic sample strain / S.N. Dub, Y.Y. Lim, M.M. Chaudhri // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107, is. 4. – 107:043510.
141. 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.
142. 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.
143. 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.
144. Hou X.D. Study of the interaction between the indentation size effect and Hall–Petch effect with spherical indenters on annealed polycrystalline copper / X.D. Hou, A. Bushby, N.M. Jennett // J. Phys D Appl Phys. – 2008. – Vol. 41, No. 7. – 41:074006 (7p).
145. Manika I. Size effects in micro- and nanoscale indentation / I. Manika, J. Maniks // Acta Mater. – 2006. – Vol. 54, is. 8. – P. 2049-2056.

146. Milman Yu.V. Plasticity of Materials Determined by the Indentation Method / Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova, A.A. Golubenko // Prog. Phys. Met. – 2018. – Vol. 19. – P. 271-308.
147. 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.
148. Cheng Y.T. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation / Y.T. Cheng, C.M. Cheng // J. Appl. Phys. Lett. – 1998. – Vol. 73, No. 5. – P. 614 – 616.
149. 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.
150. 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.
151. Ludwik P. Elemente der Technogyschen Mechanik / P. Ludwik. – Berlin: Springer, 1909. – 57 s.
152. Трефилов В.И. Физические основы прочности тугоплавких металлов / В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. – Киев: Наукова Думка, 1975. – 315 с.
153. 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.
154. Францевич И.Н. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов / И.Н. Францевич, Ф.Ф. Воронов, С.А. Бакута. – Киев: Наукова Думка, 1982. – 286 с.
155. Milman Yu.V. Plasticity characteristic obtained by indentation technique for crystalline and noncrystalline materials in the wide temperature range /

Yu.V. Milman, S.I. Chugunova, I.V. Goncharova // High Temperature Materials and Processes. – 2006. – Vol. 25, No. 1-2. – P. 39-46.

156. Мильман Ю.В. Пластичность, определяемая методом индентирования, и теоретическая пластичность материалов / Ю.В. Мильман, С.И. Чугунова, И.В. Гончарова // Известия РАН. Серия физическая. – 2009. – Т.73, №9. – С. 1282-1289.

# ДОДАТОК

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ


19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.

26. 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.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.

33. 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.Осипьяна (Черноголовка, Россия, 10-14 октября, 2011). Тезисы докладов. – Черноголовка, 2011. – С. 108.
34. 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 ІПМ НАНУ (Київ, Україна, 27-30 листопада 2012). Тези доповідей. – Київ, 2012. – С. 229.
35. 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.
36. 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.