

05;12

Размерные эффекты в твердости ГЦК-металлов в микро- и наноразмерной области

© Ю.И. Головин, В.М. Васюков, В.В. Коренков, Р.А. Столяров, А.В. Шуклинов, Л.Е. Поляков

Научно-образовательный центр „Нанотехнологии и наноматериалы“

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,

392000 Тамбов, Россия

e-mail: golovin@tsu.tmb.ru

(Поступило в Редакцию 5 августа 2010 г.)

Методами микро- и наноиндентирования исследованы размерные эффекты в твердости трех ГЦК-металлов: Ni, Cu, Al. Установлены границы областей и характер размерных эффектов разного типа.

Введение

Известно, что свойства веществ в области характерных размеров R^* от единиц до сотен нанометров существенно (а зачастую и радикально) отличаются от макроскопических, что принято квалифицировать как размерные эффекты (РЭ). Изменения свойств материалов при уменьшении R^* могут носить самый различный характер: растущий, падающий, осциллирующий и др. [1–4]. Механические и трибологические характеристики материалов в этом диапазоне размеров пока изучены слабо. Вместе с тем непрерывно идущая миниатюризация электроники, фотоники, сенсорной техники, гибридных микро/наноэлектромеханических систем (МЭМС/НЭМС) и устройств привела к необходимости создания конструктивных и функциональных компонентов с субмикронными характерными размерами.

Одновременно в физическом материаловедении развивается тенденция уменьшения размеров морфологических и структурных единиц разрабатываемых материалов (зерен, субзерен, отдельных фаз, толщины пленочных и многослойных покрытий) с целью улучшения их служебных свойств. Однако простое уменьшение R^* не может увеличивать предел текучести, твердость, прочность и т.д. до бесконечности, хотя бы потому, что в нанобласти прочностные характеристики начинают приближаться к своему естественному верхнему пределу — теоретической прочности идеальных твердых тел. При этом атомные механизмы пластической деформации и разрушения могут сильно отличаться от тех, что реализуются в микро- и макрообъемах. В этой связи экспериментальное изучение РЭ в механических свойствах в широком диапазоне R^* , охватывающем нано-, микро- и макрообласти, и выявление их причин весьма актуальны в настоящее время.

РЭ при индентировании различных материалов (необязательно наноструктурированных) экспериментально зафиксированы во многих работах [4–11]. Очевидно, они обусловлены изменением условий и механизмов деформации при уменьшении размеров пластически деформированной зоны (в первом приближении они пропорциональны глубине отпечатка h). Ясно, что причины, вызывающие РЭ в твердости крупнокристаллических

материалов при изменении h (особенно в наномасштабе), принципиально отличаются от таковых при варьировании размеров зерен, толщины пленок на подложке, сечения образца и т.п. Однако для анализа природы РЭ в твердости необходимо сначала получить надежные экспериментальные данные в широком диапазоне h . Для этого необходимо тщательно подготовить поверхность образца (для устранения последствий предыдущей обработки), откалибровать наноиндентометр на всем интервале рабочих нагрузок и устранить другие многочисленные возможности появления артефактов. Данных, полученных с выполнением всех необходимых предосторожностей, пока очень немного.

Целью работы было экспериментальное исследование РЭ в твердости трех ГЦК-металлов (Ni, Cu, Al) в диапазоне нагрузок, перекрывающем широкий интервал от 0.001 mN до 50 N. Средний размер зерен d в Ni составлял $\sim 12 \mu\text{m}$, в Cu $\sim 30 \mu\text{m}$, а в Al $\gg 1 \text{mm}$.

Методика эксперимента

Первоначальную подготовку исследуемых металлов осуществляли методами механической шлифовки и полировки. Затем образцы проходили стадию электрохимической полировки с целью снятия наклепанного слоя. Измерение твердости H по Мейеру в макро- и микромасштабе проводили на твердомерах Duramin A300 фирмы Struers (Дания) и ПМТ 3М в диапазоне нагрузок на индентор 1–50 N и 0.1–2 N соответственно, нано-твердости — на наноиндентометре G200 фирмы MTS (США) в диапазоне нагрузок на индентор 0.01–200 mN.

Для исключения артефактов в измерениях H в области $20 \text{nm} \lesssim r^* \lesssim 2.5 \mu\text{m}$ проводили проверочную калибровку наноиндентометра на плавленом кварце (рис. 1). Известно, что в нем размерные эффекты в H и E (модуль упругости) отсутствуют, по меньшей мере, в диапазоне h от $\sim 10 \text{nm}$ до единиц микрометров. Из результатов измерений также исключен фактор влияния скорости деформации на твердость. Для этого в наноиндентометре включали режим нагружения с $\dot{\epsilon} = \text{const} = 0.05 \text{s}^{-1}$ вплоть до заданной глубины отпечатка. Из полученных данных (рис. 1) следует, что наноиндентометр G200

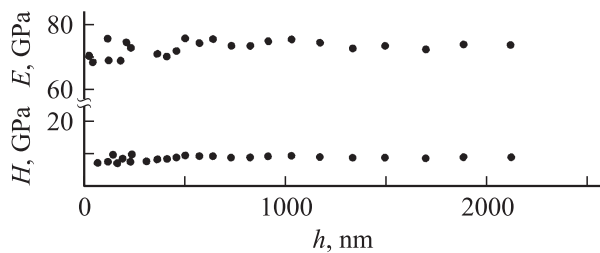


Рис. 1. Данные стандартной калибровки наноиндентометра G200 на плавленом кварце.

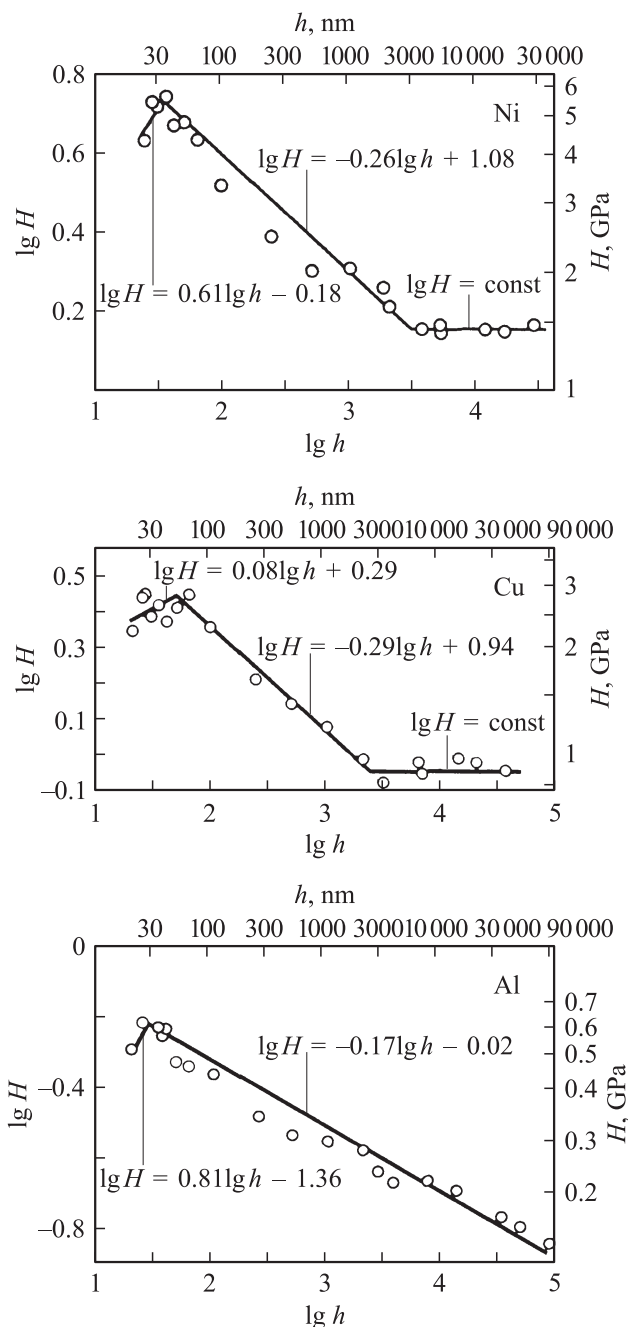


Рис. 2. Зависимости твердости ГЦК-металлов от глубины отпечатка h .

позволяет корректно определять H и E в широком диапазоне h (~ 20 – 2000 nm).

Зависимости $\lg H(\lg h)$, полученные экспериментально на трех ГЦК-металлах (Ni, Cu, Al), были аппроксимированы двумя-тремя линейными участками (рис. 2). Каждая точка на графике является усреднением 10 отдельных значений в области $h > 3000$ nm и 20 – 30 — в области 20 nm $\lesssim h \lesssim 3000$ nm.

Результаты и их обсуждение

Наличие на зависимости $\lg H(\lg h)$ нескольких участков с разным наклоном означает, что РЭ в твердости, проявляющиеся в широком диапазоне характерных размеров, могут иметь различную природу (рис. 2). В работе [12] нами была приведена размерная зависимость $\lg H(\lg h)$ в поликристаллическом Nb и рассмотрены возможные механизмы деформации при локальном нагружении. В данной работе более подробно остановимся на возможных механизмах РЭ в твердости ГЦК-металлов в макро-, микро- и наномасштабе.

В макрообласти (рис. 2) ($h \gtrsim 3.5$ μm) РЭ в твердости большинства ГЦК-металлов практически отсутствуют (для Ni и Cu $H = \text{const}$). В Al участок с коэффициентом наклона $n = 0.17$ простирался на три с лишним порядка величины h (от 30 nm и по меньшей мере до 90 μm). Очевидно, область с $H = \text{const}$ для него располагается при $h \gtrsim 100$ μm .

Обычно полагают, что в области $R^* \approx 0.1$ – 10 μm определяющий вклад в РЭ вносят характерные размеры внутренней структуры (средний размер зерна в поликристаллах, ячеек в дислокационной структуре; толщина пленки или период сверхрешетки мультислойной пленки на поверхности подложки, объем деформированной области и др.). Для описания РЭ в этом диапазоне характерных размеров микроструктуры широкое распространение получило соотношение Холла–Петча:

$$\sigma_c = \sigma_0 + c d_c^{-n},$$

где d_c — характерный размер микроструктуры (например, средний поперечник зерен), σ_0 , n и c — константы для данного материала. Из простейших теорий, учитывающих барьерные свойства границ для подвижных дислокаций, следует, что $n = 0.5$.

При переходе в область $d_c < 100$ nm, как правило, наблюдаются сильные отклонения от закона Холла–Петча, а при $d_c \lesssim 10$ nm ход зависимости $\sigma_c(d_c)$ может поменяться радикально [3–6].

Однако кроме размеров зерен роль масштабирующего фактора могут играть и другие параметры задачи: размер контактного пятна при локальном нагружении, параметры шероховатости поверхности, радиус критического зародыша дислокационной петли или новой фазы, длина свободного пробега элементарного носителя деформации и др. Так, с начала 1960-х гг. известны РЭ в нитевидных кристаллах микрометрового сечения [7].

В них размерным фактором является радиус свободной поверхности образца. В [8,9] показано, что столбики ГЦК-металлов субмикронного и нанометрового сечения, деформируемые одноосным сжатием, демонстрируют еще более сильные РЭ, которые формально можно описать соотношением типа Холла–Петча, но при $n \approx 0.75$.

РЭ в духе Холла–Петча при микроидентировании наблюдались во многих работах [10,11]. Наиболее популярным объяснением природы РЭ в области микронных и субмикронных размеров отпечатка является привлечение концепции геометрически необходимых дислокаций, введенных Наем в теорию дислокаций более полувека назад [13]. Флек и Хатчинсон [14] развили теорию градиентной деформации, которая требует введения характерной длины l^* , определяемой взаимодействием дислокаций в скоплениях.

В основу теории авторов работы [15] было положено соотношение Тейлора $\tau = \alpha G b \sqrt{\rho_t}$ между сдвиговыми напряжениями течения τ и плотностью дислокаций $\rho_t = \rho_s + \rho_g$ в виде $\tau = \alpha G b \sqrt{\rho_s + \rho_g}$ (здесь G — модуль сдвига, b — вектор Бюргера, α — константа порядка единицы, ρ_s и ρ_g — плотность статистических и геометрически необходимых дислокаций соответственно). В микрообласти, когда характерные размеры зоны деформации (диаметр образца, глубина отпечатка, толщина пленки и т.п.) становятся меньше некоторой характерной длины l^* (обычно $l^* \approx 1-10 \mu\text{m}$), возникают размерные эффекты при иdentировании [15]. Исходя из этого, Никс и Гао [15] вывели соотношение для H , из которого следует, что $H \sim 1/\sqrt{h}$.

Однако в настоящей работе (как и во многих других) наблюдается гораздо более медленный рост H с уменьшением h . Коэффициент наклона n в зависимости $\lg H = f(\lg h)$ для исследуемых ГЦК-металлов был примерно в два раза меньше ($n_{\text{mean}} = 0.23 \pm 0.06$), чем в соотношении Холла–Петча ($n = 0.5$) (см. рис. 2). В области $h \lesssim 40 \text{ nm}$ (рис. 2) наблюдается падение H с уменьшением h , которое может быть вызвано активацией недислокационных механизмов пластичности.

Рассмотрим подробнее природу и механизмы РЭ при изменении h :

1. Граница пластически деформированного объема под индентором не является таким же жестким препятствием для дислокаций, что и границы зерен в поликристаллах; она более размыта и более проницаема для дислокаций, т.е. создает более мягкие условия для их блокирования, чем границы зерен.

2. Экстраполяция соотношения Холла–Петча в область $R^* \lesssim 50-30 \text{ nm}$ и его интерпретация в терминах роста плотности геометрически необходимых дислокаций приводит к нереально большим значениям $\rho_g \gtrsim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Меньшая реальная плотность дислокаций приводит к меньшему упрочнению кристалла.

3. В условиях сильно стесненной деформации (в частности, при локальном нагружении) предел текучести может определяться не столько подвижностью дислокаций, сколько скоростью их зарождения и аннигиляции [9].

В результате скорость пластической деформации $\dot{\epsilon}$ определяется соотношением $\dot{\epsilon} = \dot{\rho} b \lambda$, где b — вектор Бюргера, λ — длина „свободного“ пробега дислокаций в кристалле. В общем случае скорость зарождения дислокаций:

$$\dot{\rho} = \frac{\partial \rho_m}{\partial t} = \left(\delta_h \rho_t - \delta_e \frac{\lambda}{d_c} \rho_m - \delta_t \rho_m \right) \langle v_d \rangle,$$

где δ_h , δ_e , δ_t — коэффициенты размножения дислокаций, их выбывания вследствие стока на поверхность образца или захвата непреодолимыми стопорами соответственно; ρ_t и ρ_m — плотность дислокаций суммарная и плотность подвижных дислокаций соответственно; $\langle v_d \rangle$ — средняя скорость движения дислокаций [9]. Варьирование коэффициентов δ_h , δ_e , δ_t позволяет получить практически любое значение n в соотношении Холла–Петча. Малые значения n ($n < 0.5$) могут означать, что с уменьшением размеров локально сформированной области улучшаются условия для зарождения геометрически необходимых дислокаций, например, в точке на оси отпечатка на расстоянии $z \approx 0.5r$ (здесь r — радиус закругления в вершине индентора), поскольку значения напряжения в ней выше, чем средние контактные.

4. С уменьшением h в нанобласти размеров роль дислокационных механизмов пластичности падает, а недислокационных растет [5,16]. Если материал имеет нанокристаллическое строение, то возможны проскальзывание и поворот зерен. Но размерная зависимость от глубины отпечатка или радиуса контакта при локальном нагружении может быть более слабой, чем от диаметра зерен при однородном нагружении. В отсутствие границ зерен в окрестности отпечатка (что актуально для представленных результатов, поскольку в исследованных материалах $d \gg h$ во всем рассмотренном интервале h) могут активироваться как носители деформации неравновесные точечные дефекты и их малоатомные кластеры [6,17–19].

Считается, что диффузионная подвижность точечных дефектов эффективна лишь при ползучести в условиях высоких температур ($T \geq 0.5T_m$, где T_m — температура плавления) и низких приложенных напряжений σ . Начальные стадии внедрения индентора Берковича в кристалл проходят практически в бездислокационной области. Определяющий вклад в скорость ползучести может обеспечивать объемная диффузия по телу зерна, подчиняющаяся закону Набарро–Херринга

$$\dot{\epsilon} = \frac{32a_0^3 \sigma D}{\pi d_c^2 k T} = \frac{32a_0^3 \sigma}{\pi d_c^2 k T} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right),$$

где a_0 — межатомное расстояние; D и Q — коэффициент и энергия активации объемной диффузии соответственно; d_c — размер образца, зерна или деформированной зоны. Границы зерен в нашем случае находятся на большом расстоянии и не могут принимать участия в деформации, тем самым соблюдаются условия применимости закона Набарро–Херринга (высокие значения $\dot{\epsilon}$

при малых h и область почти чисто гидростатического сжатия под индентором способствуют подавлению дислокационной пластичности [6]). Из [20] следует, что по мере уменьшения испытательной нагрузки P (и следовательно, глубины отпечатка h) активационный объем γ уменьшается. Малые величины γ свидетельствуют об определяющей роли избыточных точечных дефектов и их малоатомных кластеров в деформации и массопереносе под индентором.

В [21] показано, что малоатомные кластеры межузельных атомов, образуясь и флуктуируя в зоне локальной деформации под индентором, могут облегчать последующее зарождение дислокационных петель. Иными словами, неравновесные точечные дефекты под контактной площадкой могут быть не только носителями деформации при пластическом течении, но и прекурсорами, предшественниками дислокационных петель критического размера [22].

Диффузионно-дислокационные [23] и дислокационно-дислокационные модели [24] могут описывать образование нанокристаллической структуры под индентором в результате сильной локальной деформации с последующим проскальзыванием и поворотом зерен [5]. Эти модели также предсказывают падение напряжений пластической деформации по мере уменьшения характерных размеров структуры.

Таким образом, при уменьшении размеров локально сформированной области происходит смена механизмов деформации. Одни носители деформации получают преимущества, другие блокируются или вовсе перестают зарождаться.

Заключение

В работе выявлены в широком диапазоне глубины отпечатка h (от 20 nm до 90 μm), немонотонные зависимости твердости ГЦК-металлов. Установлены границы размерных эффектов разного типа.

Погружение индентора от момента его касания поверхности и до образования макроотпечатка проходит в несколько стадий. В области $h \lesssim 30$ nm дислокации не могут играть большой роли в пластическом течении. Более вероятными представляются недислокационные механизмы деформации, в частности, за счет образования и перемещения неравновесных точечных дефектов. Твердость при этом нарастает с увеличением h , поскольку диффузионные механизмы при этом становятся менее эффективными. По мере увеличения размеров отпечатка роль дислокационных механизмов нарастает и H начинает падать, но медленнее, чем в соотношении Холла–Петча. По-видимому, это связано с меньшей блокирующей способностью границ зоны локальной пластической деформации, чем границ зерен.

Наконец, в области h с размерами, гораздо большими, чем характерные размеры дислокационных ансамблей, формирующихся и движущихся самосогласованно, границы локально сформированной области перестают

оказывать влияние на механизмы пластического течения, и твердость перестает зависеть от h .

НИР проведена в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг.

Список литературы

- [1] Springer Handbook of Nanotechnology. Ed. B. Bhushan. New York. Springer, 2010. 1916 p.
- [2] Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. М.: Машиностроение, 2007. 496 с.
- [3] Конева Н.А., Козлов Э.В. // Перспективные материалы. III Междунар. школа „Физическое материаловедение“. Тольятти, Самара, Ульяновск, Казань. ТГУ, МИСиС, 2009. Т. 3. С. 55.
- [4] Головин Ю.И. ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 12. С. 2113–2142.
- [5] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // УФН. 2009. Т. 179. № 4. С. 337–358.
- [6] Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
- [7] Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. М.: Наука, 1969. 158 с.
- [8] Nadgorny E.M. // J. Mater. Res. 2008. Vol. 23. N 11. P. 2829–2835.
- [9] Dimiduk D.M., Uchic M.D., Parthasarathy T.A. // Acta Mater. 2005. Vol. 53. P. 4065–4077.
- [10] Lim Y.Y., Chaudhri M.M. // Phil. Mag. A. 2002. Vol. 82. N 10. P. 2071–2080.
- [11] Manika I., Maniks J. // Acta Mater. 2006. Vol. 54. P. 2049–2056.
- [12] Головин Ю.И., Исаенкова М.Г., Крымская О.А., Васюков В.М., Столяров Р.А., Шуклинов А.В., Поляков Л.Е. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 8. С. 48–51.
- [13] Nye J.F. // Acta Metall. 1953. Vol. 1. N 2. P. 153–162.
- [14] Fleck N.A., Hutchinson J.W. // J. Mech. Phys. Solids. 1993. Vol. 41. P. 1825–1857.
- [15] Nix W.D., Gao H. // J. Mech. Phys. Solids. 1998. vol. 46. N 3. P. 411–425.
- [16] Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. // Progress in Mat. Sci. 2006. Vol. 51. P. 427–556.
- [17] Trelewicz J.R., Schuh C.A. // Acta Materialia. Vol. 55. P. 5958.
- [18] Yang B., Nieh T.G. // Acta Mater. 2007. Vol. 55. P. 295–300.
- [19] Инденбом В.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1970. Т. 12. № 12. С. 526–528.
- [20] Mason J.K., Lund A.C., Schuh C.A. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. B73. P. 054 102–1-0541 102-14.
- [21] Wo P.S., Zuo L., Ngan A.H.W. // J. Mater. Res. 2005. Vol. 20. № 2. P. 489–495.
- [22] Szlufarska I. // Materials Today. 2006. Vol. 9. P. 42–50.
- [23] Колобов Ю.П. Диффузионно контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. Новосибирск. Наука, 1998. 184 с.
- [24] Romanov A.E., Kolesnikova A.L., Ovid'ko I.A., Aifantis E.C. // Mat. Sci. Eng. 2009. Vol. A503. P. 62–67.