

## Влияние малоамплитудных осцилляций нагрузки на наноконтактные характеристики материалов в процессе наноиндентирования

© Ю.И. Головин, В.В. Коренков, С.С. Разливалова

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

E-mail: yugolovin@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2016 г.)

Критически проанализирован метод непрерывного измерения контактной жесткости, позволяющий непрерывно определять физико-механические свойства исследуемых материалов в процессе внедрения индентора под действием медленно растущей нагрузки при наноиндентировании. Границы применимости этого подхода к характеристике определяются условиями тестирования, при которых дополнительное наложение малоамплитудных осцилляций не влияет на механизмы, кинетику и величину пластической деформации материала под индентором. На примере материалов с аморфной структурой, ГЦК- и ОЦК-решетками показано, что различные методы определения наноконтактных характеристик материалов обладают разной чувствительностью к малоамплитудным осцилляциям нагрузки. Определены значения амплитуд осцилляций и диапазон глубин отпечатка, для которых влиянием осцилляций можно пренебречь. Выявлены закономерности влияния осцилляций на поведение контактных (локальных) характеристик исследованных материалов в закритических режимах.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 15-19-00181).

DOI: 10.21883/FTT.2017.06.44483.398

### 1. Введение

В настоящее время метод Оливера–Фарра (OPM), разработанный для извлечения механических характеристик материала из первичных данных наноиндентирования (NI) в виде исходных  $P$ – $h$ -диаграмм, регистрируемых в процессе глубиночувствительного индентирования, является широко распространенным и апробированным на широком круге материалов [1–5]. Здесь  $P$  — сила вдавливания индентора,  $h$  — глубина его погружения в материал. Эта наиболее продвинутая методика обработки „сырых“ данных принята стандартом РФ ГОСТ Р 8.748-2011 и международным стандартом ISO-14577 [6] в качестве количественного метода характеристики физико-механических свойств твердых тел в нано- и микрошкалах. Однако еще более значительно расширить объем информации о деформационном отклике материала в приповерхностном слое позволяет метод непрерывного измерения контактной жесткости (continuous stiffness measurement, CSM) [7–10]. Запатентованный еще в 1989 г. [11], он заключается в наложении на исходную нормальную нагрузку малоамплитудного гармонического возмущения  $P(t) = P_a \sin \omega t$ , где  $P_a$  — амплитуда добавочной гармонической силы,  $\omega$  — ее частота. Благодаря наложению малоамплитудных осцилляций метод CSM (в отличие от OPM) позволяет непрерывно регистрировать механические свойства исследуемых материалов по мере погружения индентора любой геометрии, а также определять упругие и демпфирующие характеристики зоны деформации образца в процессе нагружения, а не после разгрузки индентора [12–15].

Опция CSM дает возможность изучать механические характеристики в пленках толщиной 10 nm и менее [16], отдельных фазах композитных материалов, многослойных покрытиях [17], а также изменение механических свойств с ростом размеров деформированной области (т.е. размерные эффекты); проводить десятки и сотни тестов на сопротивление пластической деформации и усталости в наношкале на одном образце [18]; тестировать на износ отдельные детали микро-/нанозлектромеханических систем [19] и т.д.

По духу и принципам метод CSM является локальным аналогом методов динамического механического анализа [20] и внутреннего трения [21], которые более полувека используются как тончайший инструмент исследования динамики атомных дефектов и релаксационных процессов в различных материалах на макрообразцах. Как известно, во внутреннем трении есть как амплитудно-независимая область, так и амплитудно-зависимая. Это означает, что до некоторой критической амплитуды осцилляций нагрузки/деформации атомарная дефектная структура не претерпевает необратимых изменений в процессе испытаний. Такие испытания можно считать „неразрушающими“. Однако при превышении некоторой критической величины амплитуды осцилляций начинается обратимая перестройка структуры (например, размножение дислокаций, их перемещение на большие расстояния, изменение структуры субграниц и границ зерен и т.п.). В условиях одновременного действия статической и/или медленно нарастающей нагрузки и дополнительной осциллирующей эти явления вызывают акустопластиче-

ский эффект, выражающийся в уменьшении предела текучести, коэффициента деформационного упрочнения и др. [22–24]. Аналогичные явления можно ожидать и при одновременном действии локальной медленно нарастающей нагрузки при NI и добавленных к ней малоамплитудных осцилляций. Поскольку метод CSM рассматривается как чисто измерительный, закономерно возникает вопрос: до какой амплитуды зондирующей осцилляции его можно считать не влияющим на результаты измерений, т.е. „неразрушающим“? Ясно, что это зависит от физико-механических свойств материала, скорости нарастания основной нагрузки и других условий эксперимента.

Существенна и другая сторона вопроса. Невзирая на все технические ухищрения, направленные на подавление малоамплитудных вибраций, последние являются неотъемлемым атрибутом любых механических испытаний. Механическая обработка, шлифовка и полировка, весь спектр трибологических процессов также не обходятся без вибрационного вклада в нагружающее усилие [25]. При этом поведение дефектной структуры материалов в локальных сильнодеформированных объемах под инструментом/индентором в присутствии низкочастотных виброакустических колебаний изучено недостаточно. Правда, в последнее время появились экспериментальные свидетельства того, что физико-механические свойства ряда металлических материалов [4,7,12,23,24,26–28] при локальном нагружении могут значительно измениться при наложении дополнительных гармонических осцилляций нагрузки.

Например, в [29] было рекомендовано уменьшить амплитуду осцилляции до минимальной, равной 0.5 nm, для исследования механических свойств пластичных металлов с помощью CSM либо провести коррекцию данных по нагрузке, смещению и жесткости. Следует отметить, что применение низких амплитуд осцилляции не всегда подходит для исследования поведения механических характеристик материалов в наномасштабе. Так, применение осцилляций с амплитудами  $z = 0.5–1$  nm вызывало сильное снижение отношения сигнал/шум, что вело к большим погрешностям при извлечении характеристик напряжение–деформация в процессе индентирования сферой (радиусами 1 и 100  $\mu\text{m}$ ) [30]. В качестве возможных причин наблюдаемого разрушения в пятне контакта наряду с влиянием гармонической нагрузки на дефектную структуру материала называют, в частности, и методологические погрешности [7,29]. При этом методология CSM продолжает развиваться и совершенствоваться по пути регистрации второй гармоники [31] и за счет этого дальнейшей минимизации погрешности [32]. В большинстве случаев объектом исследования являлись мягкие и пластичные металлы с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой, в то время как для жестких материалов влияние малоамплитудной осцилляции нагрузки на локальные механические свойства изучено мало.

Целью настоящей работы является определение диапазона нагрузок/деформаций, при которых метод CSM можно считать „неразрушающим“ в пределах точности измерений, т.е. не влияющим на механизмы, кинетику и величину пластической деформации под индентором, для материалов, обладающих различной структурой и значениями нанотвердости: аморфного плавленого кварца, монокристаллов арсенида галлия, монокристаллов высокочистых молибдена (99.99%) и вольфрама (99.99%), монокристаллов высокочистого алюминия (99.99%). В запороговых режимах исследование направлено на определение характера влияния дополнительных осцилляций индентора на локальные механические свойства и выявление их зависимости от соотношения амплитуды осцилляций и накопленной деформации.

## 2. Аппаратура, материалы и подготовка образцов

Эксперименты проводились на приборе NanoIndenter G200 фирмы Agilent с помощью алмазного индентора Берковича с радиусом притупления вершины  $R = 20$  nm в диапазоне нагрузок 0.01–100 mN. Тестирование осуществлялось двумя основными модами нагружения: а) традиционной квазистатической без добавления осцилляции, б) посредством метода CSM с наложением дополнительной осцилляции смещения индентора амплитудой  $z = 0.5–8$  nm и частотой 45 Hz. Во время проведения всех экспериментов скорость относительной квазистатической деформации поддерживалась постоянной ( $\dot{\epsilon} = 0.05 \text{ s}^{-1}$ ) с помощью цепей обратной связи в приборе, что позволяло исключить влияние скоростного фактора на величину твердости [33]. Максимальная глубина отпечатков в контрольных образцах (для которых  $z = 0$ ), устанавливаемая протоколом испытания, составляла 25, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 и 2000 nm. Все отпечатки наносились на расстоянии не менее 50  $\mu\text{m}$  друг от друга во избежание их взаимного влияния. Значения твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  усреднялись по данным десяти отпечатков. Сканирование остаточных отпечатков производилось на сканирующем зондовом микроскопе diInnova (Veeco, USA) в полуконтактном режиме атомно-силовой микроскопии (AFM).

В качестве объекта исследования выбрано несколько репрезентативных представителей различных классов материалов: а) мягкий и пластичный металл с ГЦК-решеткой (Al); б) жесткий полупроводник GaAs; в) аморфный плавленый кварц, обычно используемый для калибровки наноиндентометров; г) твердые металлы с объемно центрированной кубической (ОЦК) решеткой, к которым относятся W и Mo.

Монокристаллический Al (99.99%) взят как материал с хорошо изученной дефектной структурой, многократно исследованный методами традиционного NI [26–28]. Поверхность образцов Al размером  $10 \times 10 \times 3$  mm подготавливалась механической шлифовкой с помощью аб-

разива SiC (1200 grit) и полировкой алмазной пастой на устройстве для пробоподготовки „Buehler Vector Power Grid“. После механической полировки поверхностный слой подвергался электрохимической полировке в течение 3 min при плотности тока  $1 \text{ A/cm}^2$  в 10% растворе HCl в этаноле для устранения приповерхностного деформационно-упрочненного слоя.

Нелегированные образцы монокристаллического GaAs (99.999%, Sigma Aldrich) с ориентацией (001) были нарезаны в виде параллелепипедов размером  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}$  и последовательно полировались порошком  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размером частиц 5, 1 и  $0.3 \mu\text{m}$ .

Плавленный кварц намеренно выбран в качестве тестируемого материала, поскольку при комнатной температуре он является линейно упругим материалом с фазовым углом между приложенной силой и деформацией, очень близким к нулю [34].

Образцы молибдена ( $50 \times 50 \times 3 \text{ mm}$ , чистоты 99.95%) и вольфрама ( $6 \times 12 \times 3 \text{ mm}$ , чистоты 99.97%) были изготовлены механической прокаткой (Mo) или путем плавления большого слитка в атмосфере инертного газа (W). Образцы также полировались по стандартной методике с помощью „Buehler Vector Power Grid“ до зеркального блеска. Конечная шероховатость поверхности образцов измерялась методом AFM („tapping mode“) на площадке  $4 \mu\text{m}^2$ . Средняя квадратическая величина шероховатости для всех образцов не превосходила  $2 \text{ nm}$ .

### 3. Методика извлечения экспериментальных данных

Наноконтактные характеристики твердости  $H$  и модуля Юнга  $E$  рассчитывались следующими способами.

1. Методом Оливера–Фарра [1–4] путем анализа разгрузочной ветви  $P$ – $h$ -диаграммы. В этом случае интегральная жесткость  $S = dP/dh$  контакта индентор–

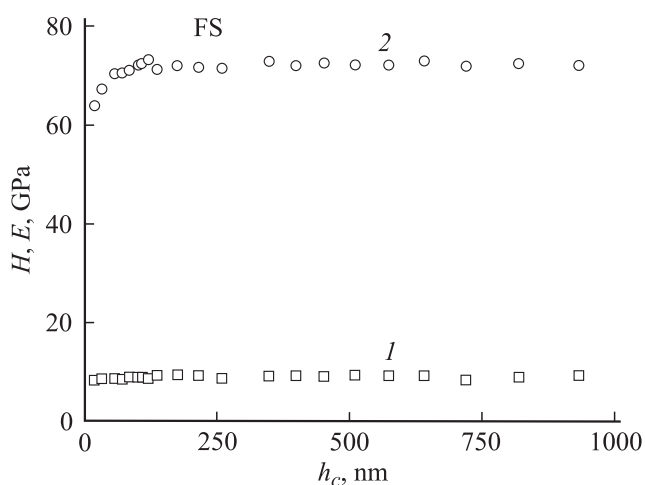


Рис. 1. Зависимости твердости  $H$  (1) и модуля упругости  $E$  (2) от контактной глубины  $h_c$  для плавленого кварца (FS).

образец определяется наклоном кривой разгрузки, которая аппроксимируется степенной функцией вида

$$P = k_i(h_{\max} - h_r)^m, \quad (1)$$

откуда следует

$$S = dP/dh = mB(h_{\max} - h_r)^{m-1}, \quad (2)$$

где  $k_i, m, B$  — материальные константы,  $h_r$  — глубина остаточного отпечатка. Знание величины  $S$  позволяет вычислить истинную глубину отпечатка индентора

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon P_{\max}/S, \quad (3)$$

где  $\varepsilon$  — коэффициент, зависящий от формы индентора ( $\varepsilon = 0.72$  для конического индентора или  $\varepsilon = 0.75$  для парабооида вращения) [4].

Макроскопическая твердость  $H$  определялась традиционным выражением

$$H = P_{\max}/A_c. \quad (4)$$

Величина проекции площади контакта  $A_c$  определялась исходя из соображений геометрического подобия индентора и его отпечатка в материале

$$A_c = 24.56h_c^2. \quad (5)$$

При малых нагрузках (и соответственно малых  $h_c$ ) учитывалось, что форма кончика индентора неидеальна, и формула (5) заменялась функцией площади индентора, которую можно определить различными способами [1,2,35–37]. В настоящей работе функция площади индентора Берковича определялась по стандарту ISOZ-14577 посредством нанесения серии отпечатков в диапазоне нагрузок  $0.06$ – $500 \text{ mN}$  на плавленный кварц, модуль Юнга которого полагался неизменным и равным  $E_{\text{FS}} = 72 \text{ GPa}$ . Для использовавшегося в работе индентора найденная экспериментально функция площади имела вид

$$A_c = 24.43h_c^2 + 49.92h_c + 0.387h_c^{0.5}. \quad (6)$$

При таком выборе  $h_c$  предполагалось, что (6) действует до такой глубины отпечатка, начиная с которой искажением формы кончика индентора можно пренебречь. Зависимости  $H$  и  $E$  плавленого кварца от глубины, полученные при калибровке данного индентора, приведены на рис. 1.

2. Методом CSM действительная часть гармонической жесткости контакта определяется для каждого периода осцилляции следующим выражением:

$$z/P_0 = 1/S = 1/((K_i - m\omega^2)^2 + (D_i\omega)^2)^{0.5}, \quad (7)$$

где  $K_i$  — жесткость подвеса индентора,  $D_i$  — коэффициент затухания,  $m$  — масса подвижных частей измерительной головки. Основные упругие и демпфирующие константы самого прибора Agilent G200 NanoIndenter® известны:  $K_i = 92.02 \text{ N/m}$ ,  $m = 11.6 \text{ g}$ ,

$D_i = 2.66 \text{ N} \cdot \text{s/m}$  [7–10], так что последовательное применение выражений (2), (3) и (6) позволяет находить твердость в любой точке диаграммы нагружения. Как следствие, при этом происходит сканирование твердости по глубине отпечатка в единственном испытании, что заменяет целую серию испытаний методом традиционного NI [7,38,39].

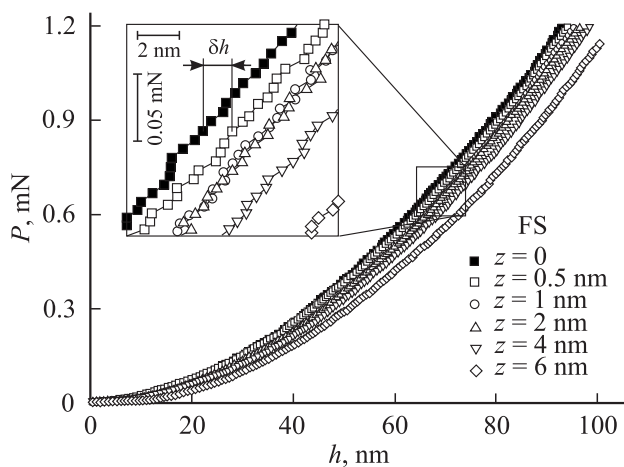
3. Твердость определялась также с помощью ОРМ [1,2] при анализе разгрузочной ветви диаграммы  $P-h$  вблизи  $P_{\max}$  (аналогично методу 1 только с добавлением малоамплитудной осциллирующей компоненты на стадии нагружения). Этот метод фактически позволяет с помощью одной диаграммы нагружения сравнить значения твердости, рассчитанные методами 1 и 2.

4. Площадь проекции отпечатков измерялась прямым методом обработки изображений отпечатков, полученных с помощью АФМ в полуконтактном режиме [36]. По этим данным была рассчитана твердость для  $z = 0$ , которая сравнивалась с рассчитанной на основе ОРМ.

## 4. Результаты

Типичные зависимости нагрузка–смещение индентора при его погружении в плавленный кварц с наложением малоамплитудных осцилляций смещения с  $z = 0.5–6 \text{ nm}$  и без него представлены на рис. 2. Из этого рисунка следует, что величина нагрузки, необходимая для внедрения индентора на фиксированную глубину, последовательно уменьшалась с ростом амплитуды осцилляций смещения: на глубине  $60 \text{ nm}$  она составляла  $P \approx 0.55 \text{ mN}$  при  $z = 0$ ,  $P = 0.53 \text{ mN}$  при  $z = 0.5 \text{ nm}$ ,  $P = 0.48 \text{ mN}$  при  $z = 2 \text{ nm}$ ,  $P = 0.42 \text{ mN}$  при  $z = 6 \text{ nm}$ . При фиксированной нагрузке это приводит в свою очередь к росту глубины погружения индентора  $h$  с увеличением  $z$ .

В качестве меры влияния наложенных осцилляций на локальную деформацию под индентором принята



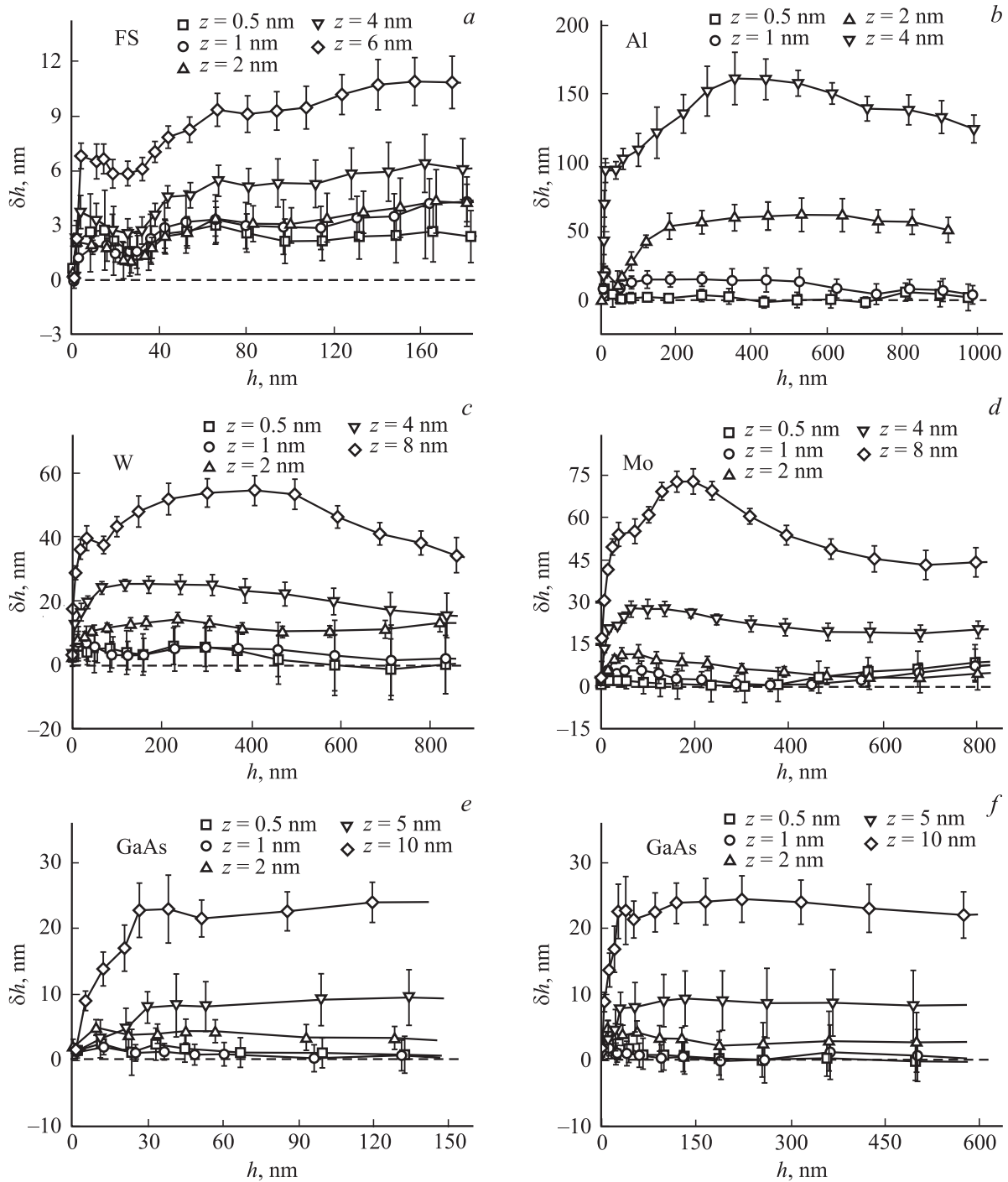
**Рис. 2.** Типичные ветви погружения индентора в плавленный кварц при наложении дополнительной осцилляции смещения с амплитудами от 0.5 до 6 нм и без него.

разность глубин  $\delta h$  между кривыми нагружения с наложением дополнительной осцилляции смещения ( $z > 0$ ) и без него ( $z = 0$ ) в каждой точке с одинаковой нагрузкой (вставка на рис. 2). Здесь  $\delta h$  является количественной характеристикой дополнительной деформации под действием осцилляций. Вдавливание индентора Берковича в плавленный кварц, выбранный как калибровочный материал, выполнялось силой, достигающей в конце нагружения величины  $P_{\max}$  от 0.15 до 440 мН. Зависимости твердости и модуля упругости материала показаны на рис. 1. Модуль упругости плавленного кварца оставался примерно постоянным во всем диапазоне глубин тестирования (равным  $\sim 72 \text{ GPa}$ ). Величина твердости приблизительно соответствовала справочным значениям, равным  $H = 9 \text{ GPa}$ . Данный факт может свидетельствовать о том, что калибровка индентора была проведена корректно.

Зависимости разности  $\delta h$  от глубины внедрения индентора и амплитуды осцилляции смещения показаны на рис. 3 для монокристаллов плавленного кварца (а), алюминия (b), вольфрама (c), молибдена (d) и арсенида галлия (e, f). Из рис. 3 со всей очевидностью следует, что в разных материалах величина  $\delta h$  ведет себя по-разному. Но вместе с тем есть и некоторые элементы сходства.

Прежде всего можно выделить несколько областей характерного поведения  $\delta h$  в зависимости от глубины  $h$ . Сначала следует отметить, что  $\delta h$  при значениях амплитуды осцилляции  $z = 0.5$  и  $1 \text{ nm}$  для всех материалов принимает примерно постоянные значения во всем диапазоне глубин исследования. В первой области происходит резкий рост  $\delta h$  на первых 5 нм внедрения индентора. Данная область, как правило, имела место при больших амплитудах осцилляции смещения для всех материалов: FS (при  $z = 4$  и  $6 \text{ nm}$ ), Al (при  $z = 2$  и  $4 \text{ nm}$ ), Mo (при  $z = 4$  и  $8 \text{ nm}$ ), W (при  $z = 2, 4$  и  $8 \text{ nm}$ ). Возможная причина резкого роста  $\delta h$  — неточность в определении прибором момента контакта индентора с поверхностью образца. Для второй области характерен рост  $\delta h$  на стадии упругопластической деформации (сразу после скачка деформации на Al) до достижения максимальных значений (данная область наблюдалась для всех металлов при  $z \geq 2 \text{ nm}$ ). Наконец, в третьей области происходит постепенное снижение  $\delta h$  с ростом глубины индентирования  $h$  после достижения максимальных значений во второй области (данная область имела место при больших амплитудах осцилляции  $z > 4 \text{ nm}$  для всех материалов).

Рассмотрим более подробно поведение  $\delta h$  с ростом глубины для плавленного кварца и алюминия. Резкий рост  $\delta h$  в случае плавленного кварца происходил при больших амплитудах осцилляции ( $z = 4–6 \text{ nm}$ ) на ранней стадии внедрения индентора в материал (непосредственно на первых 5 нм) (первая область). Вплоть до  $h \approx 30 \text{ nm}$  зависимости  $\delta h$  были параллельными и не демонстрировали роста, затем при  $h = 30 \text{ nm}$  начинался рост  $\delta h$ , увеличивающийся с ростом амплитуды осцилляции смещения (вторая область). Таким образом, можно

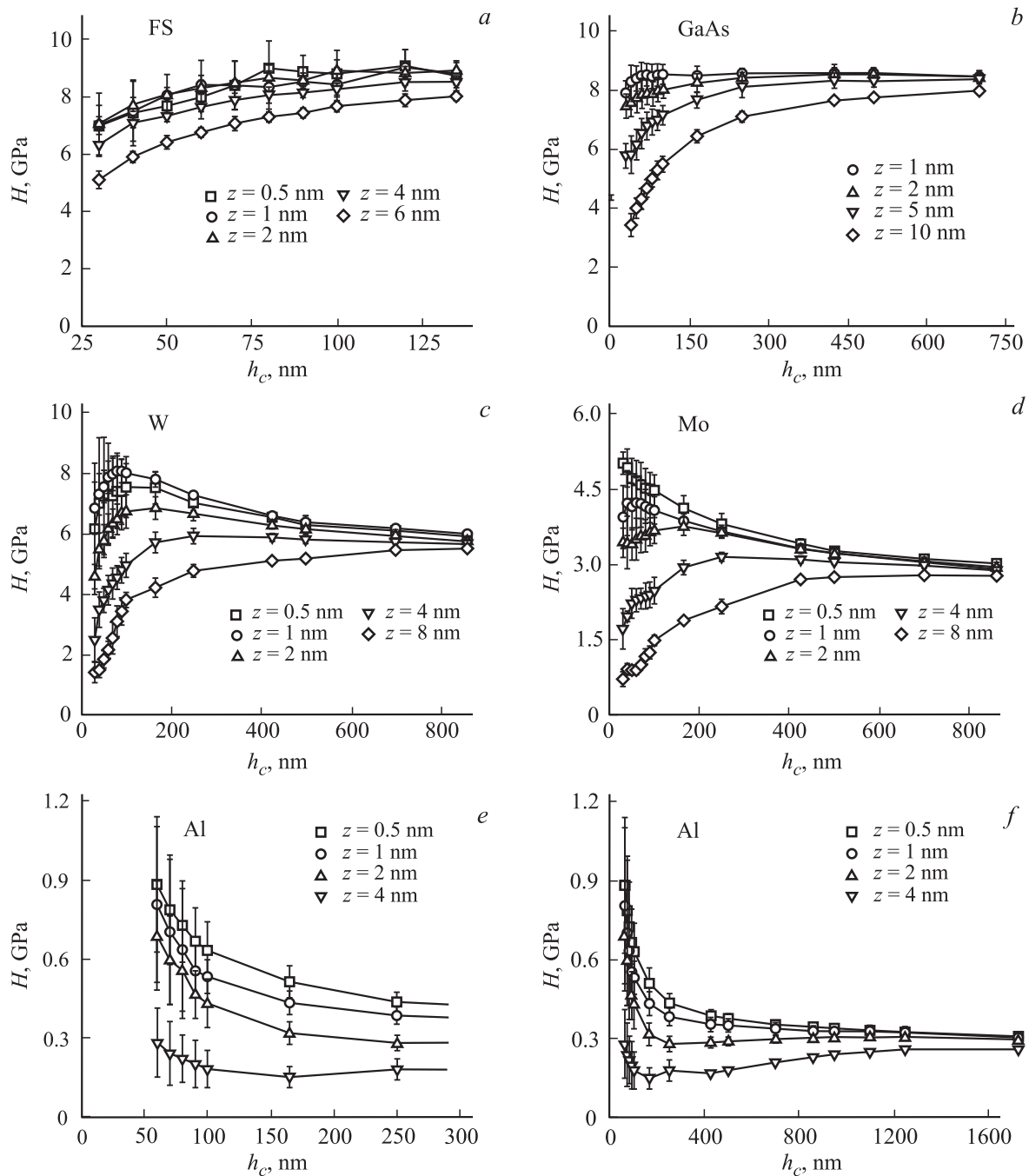


**Рис. 3.** Зависимости добавочного смещения  $\delta h$  от глубины  $h$ , рассчитанные из ветвей нагружения индентора с наложением дополнительной осцилляции смещения при погружении в плавленый кварц (a), монокристаллы алюминия (b), вольфрама (c), молибдена (d), арсенида галлия (e, f).

предположить, что на глубине  $h \sim 30$  nm происходил переход от упругой к упругопластической деформации плавленого кварца. В области чисто упругой деформации ( $h < 30$  nm) дополнительная осцилляция не оказывала влияния на поведение сильнодеформированного объема материала под индентором, в области упругопластической деформации ( $30 < h < 180$  nm) влияние

осцилляции было в разы слабее, чем в кристаллах Al, GaAs, Mo и W.

Для Al величина  $\delta h$  принимала относительно постоянные значения при  $z = 0.5$  и  $1$  nm во всем диапазоне глубин тестирования. За ростом  $\delta h$  в первой области (на первых 5 nm внедрения индентора) следовала область чисто упругой деформации, когда осцилляция



**Рис. 4.** Зависимости твердости  $H$  от контактной глубины  $h_c$  при погружении индентора с наложением дополнительной осцилляции смещения в плавленый кварц (а), монокристалл арсенида галлия (б), вольфрама (с), молибдена (д) и алюминия (е, ф).

не оказывала влияния на поведение материала. При  $h \geq 50$  nm сразу после скачкообразной деформации в области пластической деформации для  $z = 2$  и 4 nm происходил существенный рост  $\delta h$  (вторая область), далее для  $z = 2$  nm величина  $\delta h$  была постоянной, а для  $z = 4$  nm постепенно снижалась (третья область) при  $h > 450$  nm.

Для монокристаллов GaAs и Al переход от упругой к упругопластической деформации происходил скачкообразно и сопровождался быстрым погружением инден-

тора в материал под действием постоянной нагрузки (на глубине внедрения индентора примерно 25–30 nm для GaAs и 8–15 nm для монокристаллов Al при квазистатическом нагружении). Природа скачков на ранней стадии внедрения индентора в GaAs и Al была хорошо изучена и связывалась с гомогенным зарождением дислокаций в материале под индентором [40–45].

На зависимостях  $\delta h$  от глубины для GaAs можно выделить уже четыре характерные области. Для первой области, как и в плавленом кварце, происходил резкий

рост  $\delta h$  на первых 5 nm внедрения индентора для больших амплитуд осцилляций ( $z = 5, 10$  nm). Во второй области, соответствующей чисто упругой деформации, был замечен слабый линейный рост  $\delta h$  с ростом глубины индентирования  $h$ . Рост  $\delta h$  происходил до критической глубины, при которой наблюдался скачок перехода от упругой к упругопластической деформации. Сразу после этого скачка  $\delta h$  демонстрировала незначительный рост только при  $z = 10$  nm (третья область), а затем постепенно снижалась до  $h = 600$  nm (четвертая область). Для меньших  $z$  величина  $\delta h$  не демонстрировала существенного роста после скачка деформации и принимала примерно постоянные значения до глубин  $h = 700$  nm.

Поведение  $\delta h$  для ОЦК-металлов (рис. 3, *c, d*) не имело существенных качественных особенностей по сравнению с ГЦК-металлами. Здесь также можно выделить две области: 0.5–1 nm для W и 0.5–2 nm для Mo, в пределах которых влиянием дополнительных осцилляций смещения можно пренебречь ввиду их малости. В то же время дополнительное смещение  $\delta h$  для W и Mo по абсолютной величине остается в 2.5–3 раза меньше, чем в ГЦК-металлах на той же глубине.

Еще одной величиной, чувствительной к действию малоамплитудных гармонических осцилляций, является твердость  $H$ . Как следует из рис. 4, с ростом  $z$  снижение величины  $H$ , определяемой в каждой точке кривой нагружения методом CSM, возрастало для GaAs, W, Mo и Al и было максимальным при наибольшей амплитуде осцилляции на контактных глубинах  $h_c < 300$  nm. Как следует из рис. 4, *a*, повышение амплитуды дополнительной осцилляции от  $z = 0.5$  до 4 nm не вызывало значительного снижения  $H$  плавленого кварца в диапазоне контактных глубин от 30 до 135 nm. В то же время при  $z = 6$  nm происходило снижение  $H$  приблизительно на 30% при  $h_c = 30$  nm по сравнению с  $H$  при  $z = 0.5$  nm. С дальнейшим увеличением  $h_c$  до 135 nm разница в твердости уменьшалась и становилась незначительной. Следует отметить, что  $\delta h$  при  $z = 6$  nm была намного больше, чем при 0.5, 1, 2 и 4 nm (рис. 3, *a*), и это приводило к снижению  $H$ .

Во всем диапазоне  $h_c$  (от 30 до 700 nm) твердость GaAs при  $z = 1$  nm принимала практически постоянные значения, равные  $8.5 \pm 0.5$  GPa, вариативность значений  $H$  на начальных этапах нагружения (30–100 nm) не превышала 1 GPa. Снижение твердости было значительным на контактных глубинах  $h_c < 300$  nm при  $z = 5$  и 10 nm, что в принципе согласовалось со значительным ростом  $\delta h$  для данных амплитуд осцилляции (рис. 3, *e, f*).

Твердость в наномасштабе сильно снижалась для W и Al уже при  $z = 2$  nm. Для Al она была близка к характерным значениям микротвердости (0.3 GPa) при  $h_c > 150$  nm. Следует отметить, что осцилляция с большими амплитудами смещения может применяться для определения твердости на больших контактных глубинах: более 750–800 nm для GaAs, Mo и W и более 1500 nm для Al.

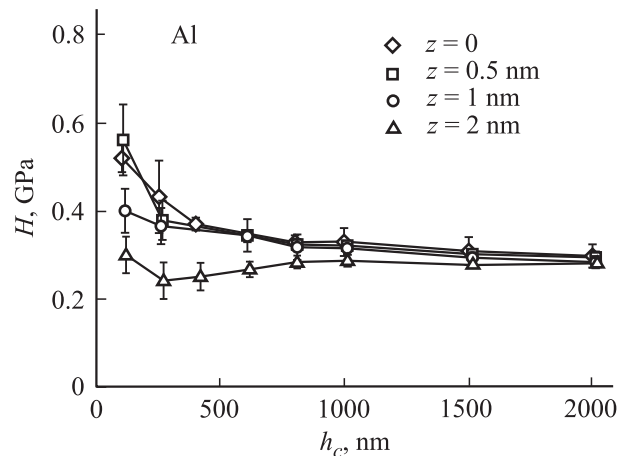
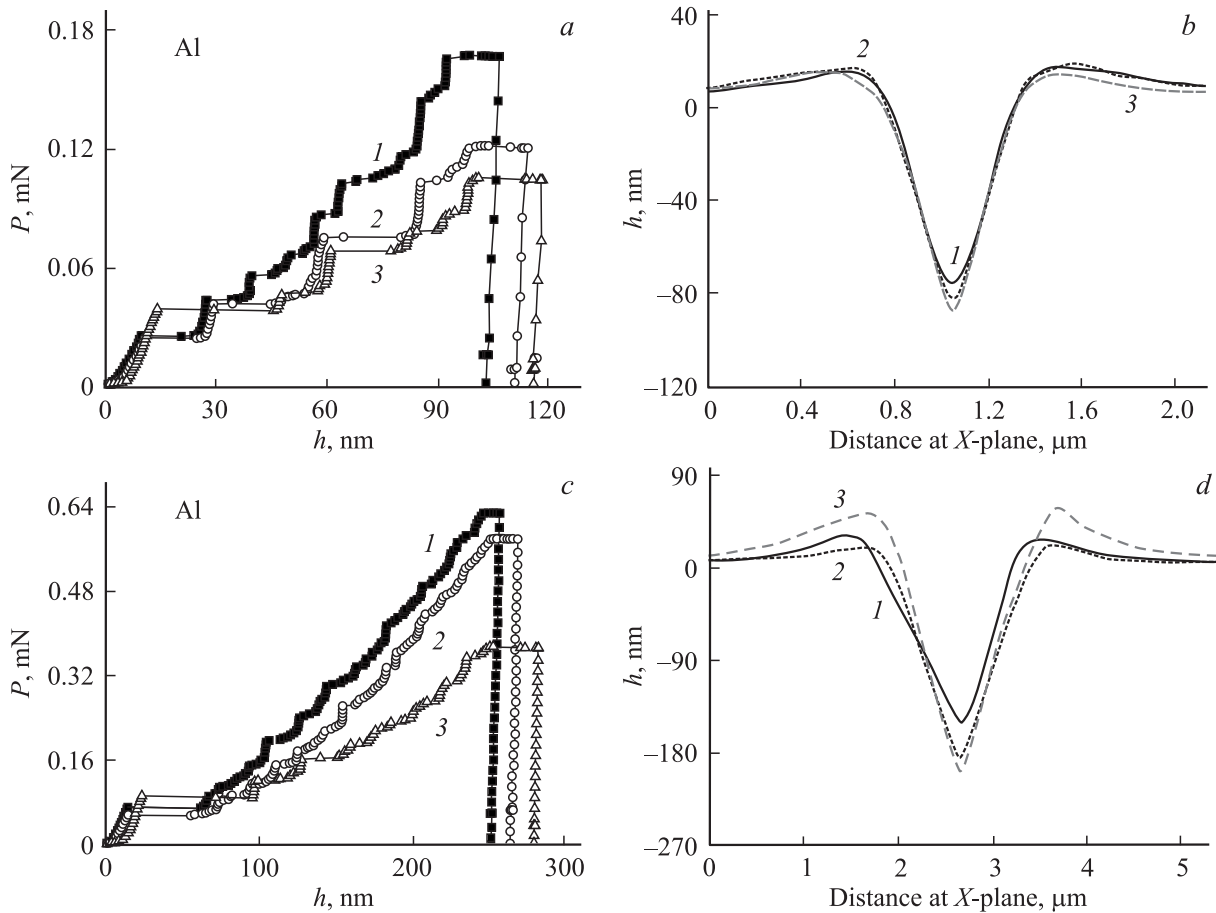


Рис. 5. Твердость алюминия, определенная с помощью ОРМ с наложением дополнительных осцилляций с амплитудами  $z = 0.5, 1$  и  $2$  nm, а также при нагружении без наложения дополнительной осцилляции смещения ( $z = 0$ ).

Как видно из рис. 4, твердость как ГЦК-, так и ОЦК-металлов уменьшалась с ростом контактной глубины и демонстрировала размерный эффект. О размерном эффекте в алюминии известно давно, причем он имел место независимо от способа предварительной обработки: в монокристаллах [46,47], высокочистых (99.99 и 99.9999%) полированных механически поликристаллах алюминия [48], а также в поликристаллах, не подвергавшихся предварительной механической обработке [49]. Применение предварительной механической полировки приводило к более высоким регистрируемым значениям  $H$ , нежели применение электрохимической, однако не исключало наличия размерного эффекта в твердости [50].

Размерный эффект в твердости исследовался и для моно- и поликристаллов ОЦК-металлов [51]. Твердость монокристалла вольфрама зависела не только от величины приложенной нагрузки, но и от ориентации монокристалла и ориентации индентора относительно осей кристалла [52]. При этом твердость монокристаллов  $\langle 100 \rangle$  вольфрама демонстрировала размерный эффект на очень малых глубинах внедрения при индентировании коническими инденторами [53], а также инденторами Берковича и Бирбаума (углом куба) [54].

Предложены две основные теории, интерпретирующие наблюдаемый размерный эффект в твердости на глубинах  $h < 100$  nm. Модифицирование теории градиентной деформации, основанной на дислокационной модели Тэйлора и включающей максимально допустимую плотность геометрически необходимых дислокаций [55], позволяло объяснить появление размерного эффекта в наномасштабе. Результаты моделирования методом конечных элементов на основе предложенной модели показали хорошее согласие с экспериментальными данными о микро- и нанотвердости MgO и Ir. Альтернативная теория градиентной деформации (модель Гербериха и

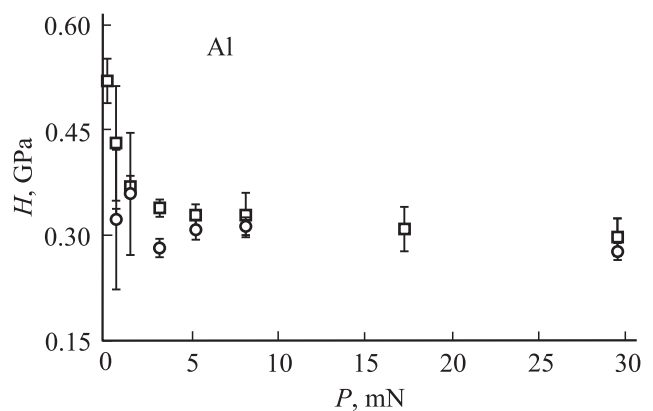


**Рис. 6.** Результаты испытания Al на нанотвердость. *a* — типичные  $P$ – $h$ -диаграммы нагружения индентора при заданной глубине отпечатка 100 нм, полученные при  $z = 0$  (1), 1 (2), 2 нм (3); *b* — профили отпечатков при заданной глубине 100 нм; *c* — типичные  $P$ – $h$ -диаграммы нагружения индентора при заданной глубине отпечатка 250 нм, полученные при  $z = 0$  (1), 1 (2) 2 нм (3); *d* — профили отпечатков при заданной глубине 250 нм.

др. [56]) базируется на анализе отношения работы по пластической деформации поверхности к работе по вытеснению объема материала. Обе модели не включают в рассмотрение влияние дополнительных осцилляций на проявления размерного эффекта в разных материалах.

Твердость Al при наложении осцилляции смещения с  $z$  от 0.5 до 2 нм и без него была рассчитана с помощью ОРМ по разгрузочной ветви  $P$ – $h$ -диаграммы (рис. 5). Для амплитуд осцилляции  $z = 0.5$  и 1 нм твердость при  $100 \leq h_c \leq 2000$  нм имела значение, близкое к твердости при  $z = 0$ . Значительное расхождение в  $H$  наблюдалось при амплитуде осцилляций  $z = 2$  нм на глубинах менее 600 нм. Так, для  $h_c = 250$  нм снижение твердости составляло  $\sim 45\%$ . При наложении осцилляции с  $z = 2$  нм значения твердости в наномасштабе, определенные с помощью ОРМ, были близки к значениям микротвердости алюминия, как и в случае определения твердости в каждой точке кривой нагружения при  $z = 2$  нм (рис. 4, *e, f*). Из этого следует, что наложение осцилляции с  $z = 2$  нм приводит к значительному снижению твердости Al в наномасштабе, определенной как с помощью ОРМ, так и в каждой точке кривой

нагружения методом CSM. Модуль упругости алюминия, рассчитанный из контактной жесткости (2) с помощью ОРМ, соответствовал справочным значениям  $\sim 70$  ГПа



**Рис. 7.** Твердость, определенная путем прямого измерения площади отпечатков по изображениям, полученным методом AFM (кружки) и методом Оливера–Фарра (квадраты) с помощью  $P$ – $h$ -диаграмм при нагружении без наложения осцилляции.



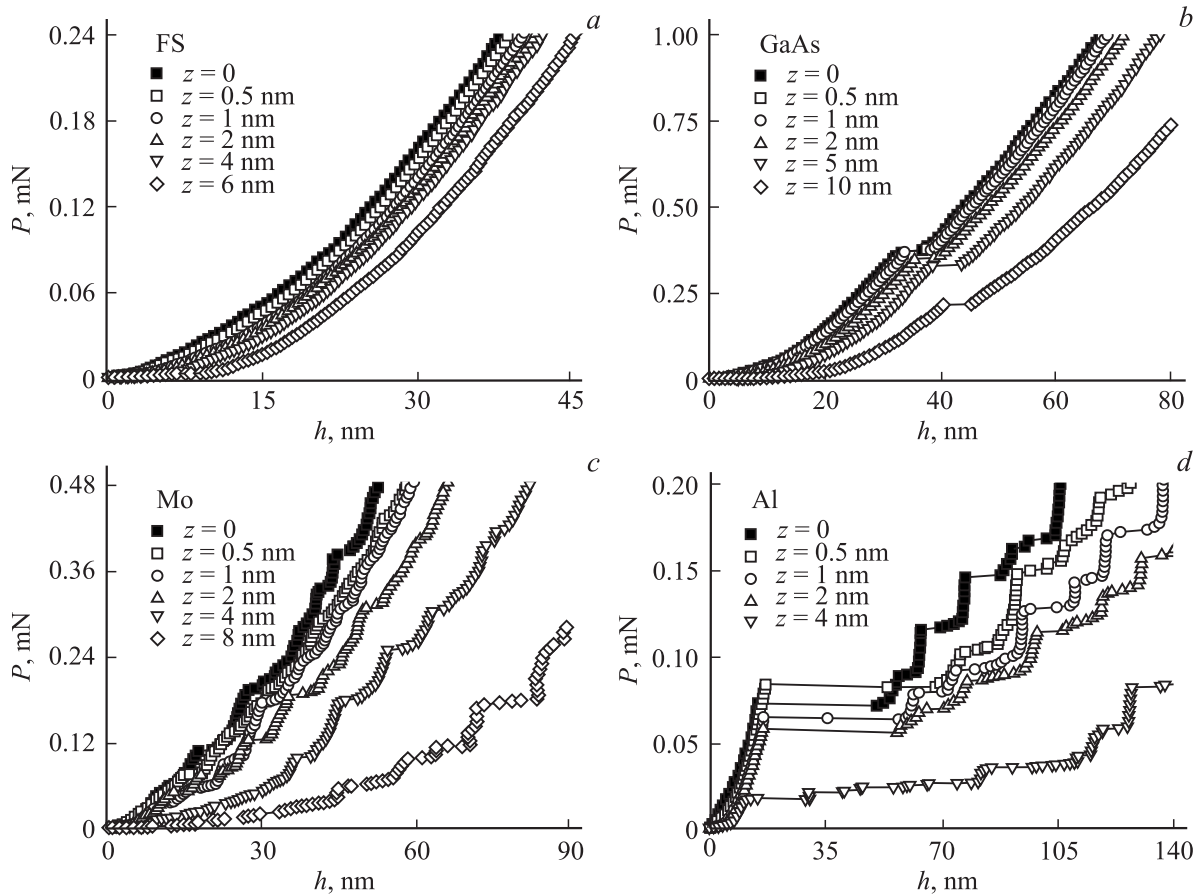


Рис. 8. Типичные  $P-h$ -диаграммы погружения индентора в плавленый кварц (а), арсенид галлия (b), молибден (c) и алюминий (d), полученные с наложением дополнительной осцилляции смещения на ветви нагружения и без него ( $z = 0$ ).

во всем диапазоне  $h_c$ . Следует отметить, что модуль Юнга оказался практически нечувствительным к наложению дополнительной осцилляции с  $z$  от 0.5 до 2 nm. В совокупности с результатами по твердости это дает

возможность заключить, что осцилляция смещения с амплитудой до 0.5 nm может быть рекомендована для наноиндентирования методом CSM монокристаллов высококачественного алюминия и других ГЦК-металлов как не оказывающая существенного влияния на микромеханизмы пластичности под индентором в процессе индентирования в нано- и микрошкалах. Аналогичный результат ранее был получен для плавленого кварца (рис. 1), что дает основание для общности такого заключения. Для ОЦК-металлов нижняя граница независимости  $H$  и  $E$  от амплитуды осцилляций несколько выше и соответствует  $z = 1$  nm.

На рис. 6 изображены профили остаточных отпечатков в Al и соответствующие им диаграммы нагрузка-смещение при использовании метода CSM с наложением осцилляции смещения в диапазоне  $z$  от 0 до 2 nm. При еще большем увеличении  $z$  ( $z > 2$  nm) требовалась все меньшая нормальная нагрузка (рис. 6, a) для погружения индентора на глубину, равную 100 nm (задаваемую перед началом эксперимента условиями нагружения). Остаточные отпечатки индентора, при нагружении которого добавлялась осцилляция  $z = 2$  nm, были глубже в среднем приблизительно на 10 nm. В случае первоначально заданной глубины погружения индентора

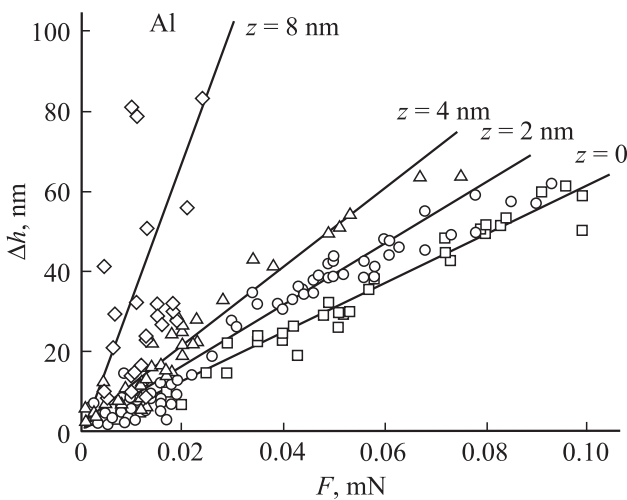
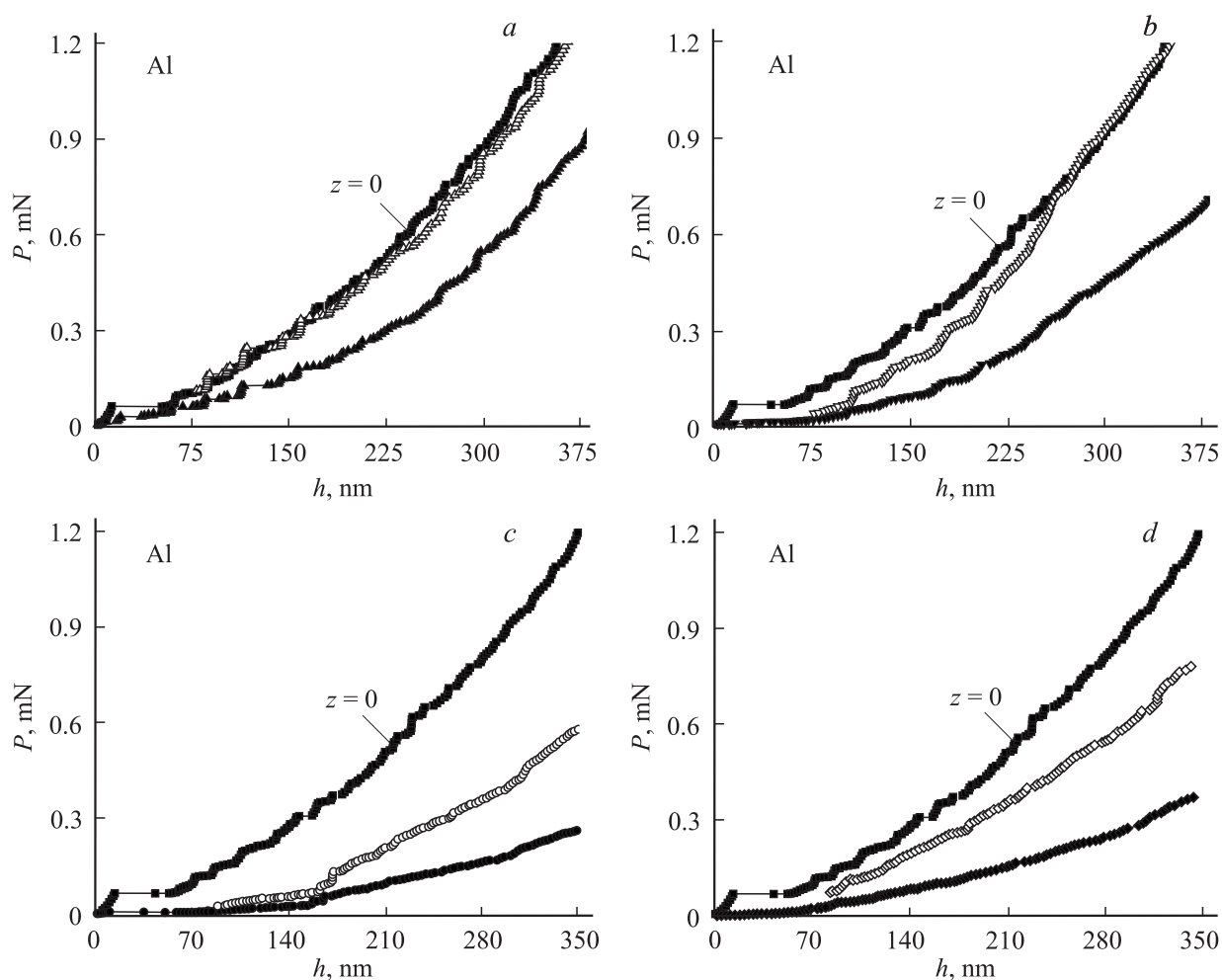


Рис. 9. Зависимость амплитуды первого скачка деформации  $\Delta h$  от величины критической нагрузки  $F$  при разных амплитудах осциллирующей компоненты нагрузки.



**Рис. 10.** Применение коррекции Оливера–Стрейдера–Фарра для ветвей нагружения индентора с наложением осцилляции с амплитудами  $z = 2$  (a), 4 (b), 6 (c), 8 nm (d). Темными символами обозначены типичные исходные кривые без применения коррекции, светлыми — отрезок ветви кривой нагружения, начинающийся после скачкообразной деформации на начальной стадии внедрения индентора, после применения коррекции. Приведена также типичная кривая нагружения при  $z = 0$ .

$h = 250$  nm среднее различие в глубине составляло уже  $\delta h \approx 60$  nm при тех же условиях нагружения. Одновременно наблюдалось значительное увеличение высоты навалов вокруг отпечатков при  $z = 2$  nm, по сравнению с таковой в условиях нагружения при  $z = 0$  и  $z = 1$  nm.

Рост глубины отпечатков, полученных при нагружении с наложением осцилляции  $z = 1$  и 2 nm, может служить подтверждением разупрочнения алюминия в наношкале. Площадь остаточных отпечатков, рассчитанная независимым методом для  $z = 0$  и 1 nm, т.е. прямым измерением площади отпечатков на основе изображений, даваемых AFM [36], не показывает существенного различия в микро- и нанодиапазонах глубин (от 100 до 2000 nm).

На рис. 7 показаны зависимости твердости от нагрузки, определенные двумя способами (ОРМ и прямым измерением площади в полуконтактном режиме AFM) при нагружении без использования дополнительной осцилляции смещения ( $z = 0$ ). Полученные значения  $H$

практически не различались при варьировании  $h_c$  от 250 до 2000 nm. Это согласуется с ранее полученными результатами определения твердости монокристаллов Al двумя способами при нагружении индентора силой 0.015–1 mN [57]. При этом отмечалось, что, несмотря на хорошее согласие между значениями, даваемыми двумя методами, ОРМ систематически завышал  $H$ . При индентировании инденторами Берковича и Виккерса предварительно отожженного алюминия площади отпечатков, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа и предсказанные функцией площади, демонстрировали отклонение не более чем на 5% в диапазоне глубин от 500 nm до тысяч нанометров (для обеих конфигураций инденторов) [47].

Наконец, следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Не только при нагружении Al, но и при внедрении индентора Берковича в GaAs и Mo (рис. 8) наблюдается скачкообразная деформация, связанная предположительно с гомогенным зарожде-

нием дислокаций в материале под индентором [40–45]. Несмотря на более сложный характер поведения диаграмм нагружения при скачкообразной деформации, некоторые особенности воздействия малоамплитудных осцилляций на дефектную структуру исследуемых материалов отчетливо наблюдаются и в этом случае. Так, можно заключить, что GaAs чувствителен к осцилляциям любой амплитуды (рис. 8, *b*), для молибдена зона чувствительности к осцилляциям лежит выше  $z = 1$  nm (рис. 8, *c*), а для алюминия — выше  $z = 0.5$  nm (рис. 8, *d*). Впрочем есть основания полагать, что в GaAs природа скачкообразной деформации отлична от дислокационной и заключается в фазовом переходе от структуры цинковой обманки к структуре каменной соли, который происходит под действием контактного давления [58]. При этом наблюдается зависимость амплитуды первого скачка от  $z$  и критической силы (рис. 9).

Практическое использование метода CSM основывается на предположении о том, что амплитуда гармонических осцилляций смещения/нагрузки должна быть много меньше измеримой глубины отпечатка. Во всех коммерческих приборах (Agilent, Hysitron и т.д.) это требование выполняется, хотя и в различной степени. Например, разрешающая способность NanoIndenter® G200 составляет 0.04 nm, что значительно меньше рекомендуемой амплитуды  $z = 2$  nm. Однако насколько правомерным является использование амплитуд  $z \geq 2$  nm?

В [7,29] предлагается считать, что основными источниками погрешности в CSM являются неопределенности для амплитуд смещения  $\Delta h$ , нагрузки  $\Delta P$  и контактной жесткости  $\Delta S$ , вычисляемые из простых условий

$$P_{\text{app}} = P_{\text{act}} + \Delta P/2 = P_{\text{act}} + \sqrt{2}\Delta P_{\text{rms}}, \quad (8)$$

$$h_{\text{app}} = h_{\text{act}} + \Delta h/2 = h_{\text{act}} + \sqrt{2}\Delta h_{\text{rms}}, \quad (9)$$

$$S_{\text{act}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left( \frac{1}{K} \right)^{1/m} \times \left[ 1 - \left( 1 - \frac{2\sqrt{2}\Delta h_{\text{rms}}}{P_{\text{max}}} S_{\text{app}} \right)^{1/m} \right] \frac{P_{\text{max}}}{\Delta h_{\text{rms}}}. \quad (10)$$

Здесь индекс „act“ обозначает фактическое значение, индекс „app“ — кажущееся значение, индекс „rms“ соответствует среднеквадратичному значению. На практике величины  $P_{\text{app}}$ ,  $h_{\text{app}}$ ,  $\Delta P_{\text{rms}}$  и  $\Delta h_{\text{rms}}$  обычно измеряются наноиндентометрами напрямую. Погрешности этого типа могут быть вызваны тем, что измерительная система CSM в активном режиме регистрирует не пиковые значения  $P$  и  $h$ , а средние величины за один цикл осцилляций; разгрузочные кривые не являются строго линейными, т.е. жесткость в этом случае определяется не как жесткость при пиковой нагрузке. И наконец, индентор может отрываться от поверхности и терять контакт с ней в течение части колебательного цикла, как в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа,

что делает величины  $P$ ,  $h$  и  $S$ , записанные наноиндентометром, по существу бессмысленными.

Все эти обстоятельства должны учитываться в системе уравнений (8)–(10) в виде элементов коррекции, которые были рассчитаны для Cu [29] и использованы нами для аналогичных расчетов в Al (рис. 10). Из этого рисунка следует, что применение данной коррекции оправдано только для  $z \leq 2$  nm, а в остальных случаях коррекция дает завышенное значение  $P$  для всех  $h > 75$  nm. Следовательно, коррекция Оливера–Стрейдера–Фарра [29] не является панацеей и не дает корректного результата при использовании дополнительных осцилляций с  $z > 2$  nm.

## 5. Заключение

Проведенные исследования диапазона нагрузок/деформаций, при которых метод CSM можно считать „неразрушающим“ в пределах точности измерений, позволяют сделать следующие выводы.

1. Как в аморфном плавленом кварце, так и в ГЦК- и ОЦК-металлах можно выделить две области специфического поведения величины  $\delta h$  в зависимости от амплитуды гармонической добавки к нагружающему усилию: быстрого роста  $\delta h = f(h)$  и малых вариаций около постоянной величины  $\delta h \approx \text{const}$ .

2. Чем мягче и пластичнее материал, тем сильнее сказывается влияние гармонических осцилляций нагружающего усилия.

3. При любой исходной жесткости материала в диапазоне амплитуд осцилляции  $z \leq 1$  nm во всех исследованных материалах влиянием дополнительных осцилляций смещения можно пренебречь ввиду их малости.

4. С ростом амплитуды осцилляции смещения  $z$  снижение твердости, определяемой в каждой точке кривой нагружения методом CSM, возрастало для GaAs, W, Mo и Al и было максимальным при наибольшей амплитуде осцилляции на контактных глубинах до  $h_c \approx 300$  nm.

5. Твердость как ГЦК-, так и ОЦК-металлов уменьшалась с ростом контактной глубины, демонстрируя размерный эффект. Добавление осцилляции с амплитудой  $z > 1$  nm приводит к значительному снижению твердости в наномасштабе, определенной как с помощью OPM, так и в каждой точке кривой нагружения по методу CSM. Однако с ростом  $h$  это влияние постепенно снижалось и при  $h$ , больших  $\sim 500$ – $1000$  nm, становилось меньше разброса значений  $H$ .

## Список литературы

- [1] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **19**, 3 (2004).
- [2] W.C. Oliver, G.M. Pharr. J. Mater. Res. **7**, 1564 (1992).
- [3] J. Hay, G. Pharr. ASM Handbook **8**, 232 (2003).
- [4] A.C. Fischer-Cripps. Nanoindentation. Springer, N.Y. (2011). 279 p.

- [5] Nanoindentation in materials science / Ed. J. Nemecek. In Tech, Rijeca (2012). 208 p.
- [6] International Standard ISO 14577. Parts 1–4. Geneva, Switzerland (2013).
- [7] J. Hay, P. Agee, E. Herbert. *Experiment. Techniques* **34**, 3, 86 (2010).
- [8] E.G. Herbert, W.C. Oliver, G.M. Pharr. *J. Phys. D* **41**, 074021 (2008).
- [9] S.R. Kohen, E. Kalfon-Kohen. *Beilstein J. Nanotechnol.* **4**, 815 (2013).
- [10] X. Li, B. Bhushan. *Mater. Charact.* **48**, 11 (2002).
- [11] W.C. Oliver, J.B. Pethica. Patent US 4848141 (1989).
- [12] K.W. Siu, A.H.W. Ngan. *Phil. Mag.* **93**, 449 (2013).
- [13] S. Pathak, S.R. Kalidindi. *Mater. Sci. Eng. R* **91**, 1 (2015).
- [14] M.L.B. Palasio, B. Bhushan. *Mater. Charact.* **78**, 1 (2013).
- [15] P.J. Wei, J.F. Lin. *J. Mater. Res.* **24**, 599 (2009).
- [16] X.Y. Zhou, Z.D. Jiang, H.R. Wang, Q. Zhu. *J. Phys.: Conf. Ser.* **48**, 1096 (2006).
- [17] X. Li, B. Bhushan. *Scripta Mater.* **42**, 929 (2000).
- [18] M. Sczypczak, C. Guerret-Piecourt, S. Bec, J.-L. Loubet, O. Guerret. *J. Eur. Ceram. Soc.* **29**, 1021 (2009).
- [19] M.D. Diop. In: *Nanoindentation in material science* / Ed. J. Nemecek. In Tech, Rieka (2012). P. 205–228.
- [20] R. Foschia, M. Jobin, S. Hengsberger. *Micron* **40**, 51 (2009).
- [21] A. Puskar. *Internal friction of materials*. Cambridge International Science Publ. (2001). 328 p.
- [22] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **42**, 69 (2000).
- [23] K.W. Siu, A.H.W. Ngan. *Phil. Mag.* **91**, 4367 (2011).
- [24] K.W. Siu, A.H.W. Ngan. *Mater. Sci. Eng. A* **572**, 56 (2013).
- [25] C. Du, L. Xie. *Modeling and control of vibrations in mechanical systems*. CRC Press, Boca Raton (2010). 304 p.
- [26] M.J. Cordill, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *J. Mater. Res.* **23**, 1604 (2008).
- [27] M.J. Cordill, M.S. Lund, J. Parker, C. Leighton, A.K. Nair, D. Farkas, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *Int. J. Plasticity* **25**, 2045 (2009).
- [28] M.J. Cordill, N.R. Moody, W.W. Gerberich. *Inter. J. Plasticity* **25**, 281 (2009).
- [29] G.M. Pharr, J.H. Strader, W.C. Oliver. *J. Mater. Res.* **24**, 653 (2009).
- [30] S.J. Vachhani, R.D. Doherty, S.R. Kalidindi. *Acta Mater.* **61**, 3744 (2013).
- [31] G. Guillonneau, G. Kermouche, J. Teisseire, E. Barthel, S. Bec, J.-L. Loubet. *Phil. Mag.* **95**, 1999 (2015).
- [32] G. Guillonneau, G. Kermouche, S. Bec, J.-L. Loubet. *Tribology Int.* **70**, 190 (2014).
- [33] A.H. Almasri, G.Z. Voyiadjis. *J. Eng. Mater. Technol.* **129**, 505 (2007).
- [34] E.G. Herbert, K.E. Johanns, R.S. Singleton. *J. Mater. Res.* **28**, 3029 (2013).
- [35] M. Troyon, L. Huang. *J. Mater. Res.* **20**, 610 (2005).
- [36] L. Charleux, V. Keryvin, M. Nivard, J.-P. Guin, J.-C. Sangleboeuf, Y. Yokoyama. *Acta Mater.* **70**, 249 (2014).
- [37] Ю.И. Головин. *ФТТ* **51**, 2118 (2008).
- [38] B.N. Lucas, W.C. Oliver, J.E. Swindeman. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **522**, 3 (1998).
- [39] Ю.И. Головин. *Наноиндентирование и его возможности*. Машиностроение, М. (2009). 312 с.
- [40] D. Lorenz, A. Zeckzer, U. Hilpert, P. Grau, H. Johansen, H.S. Leipner. *Phys. Rev. B* **67**, 172101 (2003).
- [41] H.S. Leipner, D. Lorenz, A. Zeckzer, H. Lei, P. Grau. *Physica B* **308–310**, 446 (2001).
- [42] J. Li, K.J. Van Vliet, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh. *Nature* **418**, 307 (2002).
- [43] K.J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip, S. Suresh. *Phys. Rev. B* **67**, 104105 (2003).
- [44] T. Zhu, J. Li, K. Van Vliet, S. Ogata, S. Yip, S. Suresh. *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 691 (2004).
- [45] I. Szlufarska. *Mater. Today* **9**, 42 (2006).
- [46] D.A. Lucca, K. Herrmann, M. Klopstein. *CIRP Annals–Manuf. Technol.* **59**, 803 (2010).
- [47] T.Y. Tsui, W.C. Oliver, G.M. Pharr. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **436**, 147 (1996).
- [48] G.Z. Voyiadjis, R. Peters. *Acta Mech.* **211**, 131 (2010).
- [49] A.H. Almasri, G.Z. Voyiadjis. *Acta Mech.* **209**, 1 (2010).
- [50] Y. Liu, A.H.W. Ngan. *Scripta Mater.* **44**, 237 (2001).
- [51] G.Z. Voyiadjis, A.H. Almasri, T. Park. *Mech. Res. Commun.* **37**, 307 (2010).
- [52] N.A. Stelmashenko, M.G. Walls, L.M. Brown, Yu.V. Milman. *Acta Met. Mater.* **41**, 2855 (1993).
- [53] N.I. Tymiak, D.E. Kramer, D.F. Bahr, W.W. Gerberich. *Acta Mater.* **49**, 1021 (2001).
- [54] T. Chudoba, P. Schwaller, R. Rabe, J.-M. Breguet, J. Michler. *Phil. Mag.* **86**, 5265 (2006).
- [55] Y. Huang, F. Zhang, K.C. Hwang, W.D. Nix, G.M. Pharr, G. Feng. *J. Mech. Phys. Solids* **54**, 1668 (2006).
- [56] W.W. Gerberich, N.I. Tymiak, J.C. Grunlan, M.F. Horstemeyer, M.I. Baskes. *J. Appl. Mech.* **69**, 433 (2002).
- [57] A.V. Kulkarni, B. Bhushan. *Mater. Lett.* **29**, 221 (1996).
- [58] D. Chrobak, K. Nordlund, R. Nowak. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 045502 (2007).