

# Получение, структура, свойства

УДК 661.65:661.55

С. Н. Дуб, Р. С. Шмегера, И. К. Засимчук (г. Киев)

## **Предел текучести в субмикрообъемах монокристаллов**

*Методом наноиндентирования исследована специфика перехода от упругого к упругопластическому деформированию в бездефектных монокристаллах при локализации деформации в субмикронной области. Для испытанных монокристаллов на глубинах около 20—50 нм наблюдали резкий переход от упругой к упругопластической деформации. Для нахождения предела текучести по данным наноиндентирования использован анализ напряженно-деформированного состояния в области контакта. Показано, что предел текучести в субмикрообъемах монокристаллов в десятки-сотни раз превосходит их предел текучести на макроскопическом уровне и приближается к величине теоретического предела упругости на сдвиг. В рамках феноменологической модели зарождения дислокаций обсуждается механизм перехода от упругого к упругопластическому деформированию. Показано, что переход вызван гомогенным зарождением дислокаций в контакте.*

**Ключевые слова:** наноиндентирование, предел текучести, теоретическая прочность.

**Введение.** В последнее время, в связи с развитием современных технологий, существенно возрос интерес к исследованию механических свойств материалов на субмикро- и наномасштабном уровне. Такой масштаб могут иметь как отдельные элементы структур и систем (нанофазные и нанокристаллические материалы, субмикро- и наномеханические устройства), так и области локальной деформации макротел (например, при атомно-силовой микроскопии, записи и считывании информации зондовыми наномеханическими устройствами, при тонком помоле, механическом сплавлении, абразивном изнашивании и др.). Имеющиеся экспериментальные данные (см., например, [1]) указывают на то, что механические свойства большинства материалов испытывают значительные изменения в субмикронных масштабах. Особенно влияние масштабного фактора сказывается на параметрах, характеризующих переход от упругого к упругопластическому деформированию, а также на механизмах зарождения и протекания начальных стадий пластической деформации. Исследование специфики такого упругопластического перехода в субмикро- и нанообъемах материалов представляет интерес

как с точки зрения физики прочности и пластичности, так и материаловедения — определения механических свойств и механического поведения материалов в реальных процессах, когда деформация локализована в областях субмикронных размеров.

Одним из основных современных методов исследования механических свойств материалов в таком масштабе является метод наноиндентирования (depth-sensing indentation) [2], заключающийся в прецизионном нагружении плоской поверхности образца алмазным индентором Берковича (трехгранная пирамида) с одновременной регистрацией усилия внедрения  $P$  (с разрешением  $\sim 0,1$  мкН) и глубины внедрения  $h$  (с разрешением  $\sim 1$  нм), что позволяет локализовать деформацию в субмикронной области исследуемого материала. По результатам индентирования строится так называемая  $P$ - $h$ -диаграмма (диаграмма нагружения индентора), являющаяся, в некотором смысле, аналогом классической  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммы, получаемой при макроскопических испытаниях, например, при одноосном растяжении/сжатии. Анализ  $P$ - $h$ -диаграмм позволяет исследовать влияние масштабного фактора на механическое поведение материалов, а также при помощи специальных методик [2—5] определять количественно ряд величин, характеризующих механические свойства субмикрообъемов материалов.

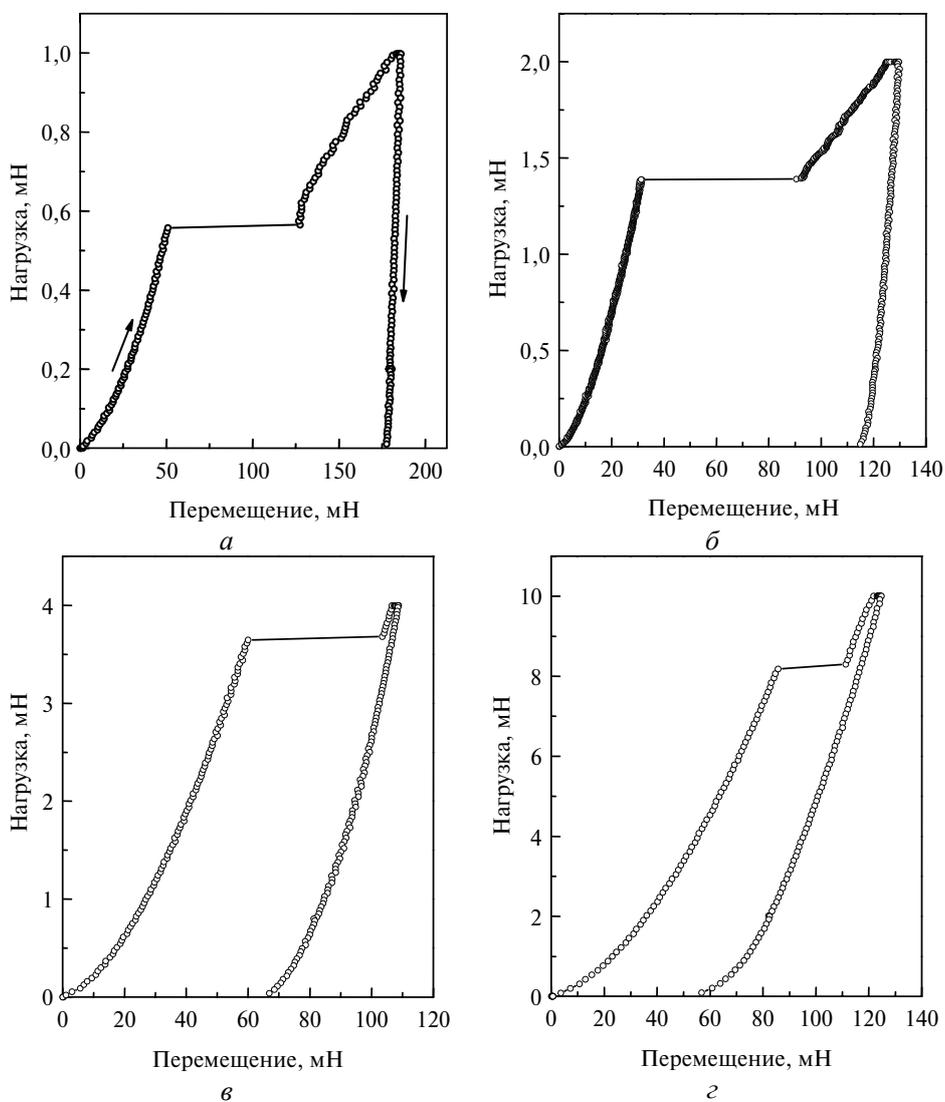
Исследованию методом наноиндентирования упругопластического перехода в субмикрообъемах различных материалов посвящено довольно значительное количество работ (см., например, [6—11] и указанную там литературу). Показано, что в субмикрообъемах практически любых бездефектных кристаллических материалов высокой чистоты наблюдается резкий переход от упругого к упругопластическому деформированию. При этом разгрузка индентора до скачкообразного приращения глубины показывает чисто упругое поведение материала без каких-либо следов пластической деформации. В то же время, непосредственно после скачка деформации на поверхности образца возникал пластический отпечаток. Переход от упругого к упругопластическому деформированию при наноиндентировании (скачкообразное приращение глубины на  $P$ - $h$ -диаграмме) соответствует аналогичному переходу при традиционных макроиспытаниях (одноосное растяжение/сжатие), проявляющемуся в виде так называемого “зуба текучести” на  $\sigma$ - $\varepsilon$ -диаграммах [12]. Исходя из указанной аналогии скачкообразный упругопластический переход при наноиндентировании, может быть использован для определения верхнего предела текучести (предела текучести при “нулевой” пластической деформации) в субмикро- и нанообъемах материалов. Однако сколько-нибудь последовательный и корректный анализ экспериментальных данных по наноиндентированию монокристаллов с точки зрения количественной оценки предела текучести в субмикрообъемах материалов до настоящего времени отсутствует.

Целью настоящей работы было исследование методом наноиндентирования специфики скачкообразного упругопластического перехода в различных кристаллических материалах, оценки предела текучести в субмикрообъемах этих материалов и феноменологическом анализе механизма указанного перехода.

**Экспериментальная часть.** Переход от упругого к упругопластическому деформированию в субмикрообъемах кристаллических материалов исследовали на приборе “Nano Indenter-II” фирмы MTS, устройство и принцип действия которого описаны в [4]. Испытания проводили с помощью индентора Берковича при нагрузках 0,2—20,0 мН и глубинах отпечатков до 200 нм. В

качестве исследуемых образцов материалов использовали монокристаллы металлов объемноцентрированные кубические (Mo, W) и гранцентрированные кубические (Al, Cu) высокой чистоты (не менее 99,99 %), монокристаллы карбидов ( $B_4C$ ,  $ZrC$ ), оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ) и нитридов (cBN), поверхности которых получали квазихрупким скалыванием или механической полировкой с последующим химическим травлением. Испытания монокристалла cBN проводили на ростовой грани (111). Все приведенные экспериментальные данные получены путем усреднения по результатам не менее пяти независимых измерений.

$P$ - $h$ -диаграммы для исследуемых образцов показаны на рисунке. Как видно, на начальной стадии деформирования можно выделить два характерных участка: монотонного роста глубины внедрения  $h$  с увеличением нагрузки  $P$  и скачкообразного приращения  $h$ . Разгрузка индентора до скачкообразного приращения глубины внедрения показывает чисто упругое поведение материала без каких-либо следов пластической деформации [4].



Типичные  $P$ - $h$ -диаграммы наноиндентирования монокристаллов меди ( $a$ ), молибдена ( $б$ ), оксида магния ( $в$ ) и карбида циркония ( $з$ ).

При достижении нагрузки некоторого критического значения  $P_{кр}$  происходил скачок деформации (“pop-in”), после которого на поверхности образца возникал пластический отпечаток. Естественно, этот скачок деформации можно рассматривать как переход от чисто упругого деформирования к упругопластическому и, следовательно, из анализа напряженно-деформированного состояния материала в момент непосредственно перед скачком можно оценить предел текучести материала на субмикронном уровне.

**Анализ результатов.** Заметим, что на основании данных по атомно-силовой микроскопии и результатов численного моделирования [5] следует, что вершину индентора в нашем приборе до глубин внедрения  $\leq 100$  нм можно рассматривать (эффективно) как сегмент сферы радиуса  $R = 410$  нм. В связи с этим, для анализа напряжений под индентором на упругой стадии внедрения можно воспользоваться результатами решения контактной задачи Герца о внедрении сферы в упругое полупространство. Как известно [13], максимальные сдвиговые напряжения  $\tau_{max}$  в этом случае равны

$$\tau_{max} = \frac{1}{2} |\sigma_1 - \sigma_3| \cong [0,61 - 0,23(1 + \nu)] p_{max}. \quad (1)$$

Здесь  $\sigma_1$  и  $\sigma_3$  — главные напряжения;  $p_{max}$  — максимальное контактное давление:

$$p_{max} = \frac{3}{2} \frac{P}{\pi a^2}; \quad a = \left( \frac{3PR}{4E_*} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

где  $P$  — нагрузка на индентор;  $a$  — радиус области контакта;  $E_*$  — приведенный модуль Юнга:

$$\frac{1}{E_*} = \frac{1 - \nu_{инд}^2}{E_{инд}} + \frac{1 - \nu^2}{E}, \quad (3)$$

$\nu$ ,  $E$  и  $\nu_{инд}$ ,  $E_{инд}$  — коэффициенты Пуассона и модули Юнга образца и индентора соответственно.

Теперь, если воспользоваться полученными экспериментальными значениями для величины критической нагрузки  $P_{кр}$  перехода к упругопластической деформации в контакте, то при помощи формул (1)—(3) можно оценить критическую величину максимального сдвигового напряжения  $\tau_{max}(P_{кр})$ . Эту величину, в силу выражения (1) (совпадающего, фактически, при  $\tau = \tau_{max}(P_{кр})$  с условием пластичности Треска [13]), можно рассматривать в первом приближении как предел текучести  $\tau_t^0 = \tau_{max}(P_{кр})$  при “нулевой” пластической деформации. Заметим, что “макроскопическим” аналогом величины  $\tau_t^0$  является так называемый верхний предел текучести, определяемый из  $\sigma$ - $\epsilon$ -диаграмм, имеющих “зуб текучести” [12].

Полученные по формулам (1)—(3) оценки величины  $\tau_t^0$  для исследуемых материалов приведены в таблице. Здесь же, для сравнения, приведены известные [12] значения предела текучести, полученные при макроиспытаниях монокристаллов, а также значения теоретического предела упругости при сдвиге [14]:  $\tau_{теор} \cong \frac{\mu c}{2\pi h}$ , где  $\mu$  — модуль сдвига,  $c$  — постоянная решетки и  $h$  — расстояние между атомными плоскостями. При этом принято (без существенной погрешности в данном случае) общеупотребительное приближение:  $c/h \approx 1$ . Как видно из приведенных значений, верхний предел текучести  $\tau_t^0$

при локализации деформации в субмикрообъеме с характерными (100—300 нм) размерами практически для всех исследованных материалов в десятки-сотни раз выше, чем “макроскопический” предел текучести этих материалов и приближается к величине теоретического предела упругости при сдвиге.

### Пределы текучести материалов на субмикро- и макроскопическом уровне

Материал	$E$ , ГПа	$\nu$	$P_{кр}$ , мН	$\Delta h$ , нм	$\tau_T^0$ , ГПа (субмикрообъем)	$\tau_T$ , ГПа (макрообъем)	$\mu/2\pi$ , ГПа
(111) Al	72	0,35	0,25	96	3,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	4,6
(011) Cu	153	0,35	0,51	84	6,3	$1,0 \cdot 10^{-3}$	7,6
(001) Mo	336	0,30	1,4	66	15,8	$80,0 \cdot 10^{-3}$	19,1
(001) W	447	0,28	7,5	133	27,8	—	24,7
(001) MgO	305	0,18	3,8	43	22,0	$130,0 \cdot 10^{-3}$	21,2
(001) ZrC	415	0,19	7,2	24	32,0	—	27,7
(0001) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	408	0,23	19,9	39	47,0	—	23,4
B <sub>4</sub> C*	495	0,18	7,9	5	36,0	—	33,4
(111) cBN	909	0,12	19,4	9	64,2	—	64,6

\* Поликристаллический образец с размером зерна около 30 мкм.

### Механизм зарождения пластической деформации в монокристаллах.

При рассмотрении механизма зарождения пластической деформации в субмикрообъемах материала при наноиндентировании считается общепринятым, что образование сравнительно большого (порядка десятков нанометров (см. таблицу)) скачкообразного приращения глубины  $\Delta h$  внедрения индентора связано с зарождением и движением дислокаций. Подтверждением этому является как непосредственное наблюдение дислокационных петель методами просвечивающей электронной микроскопии сразу после скачка деформации [8], так и моделирование методами молекулярной динамики зарождения дислокаций в процессе индентирования [15].

Зарождение дислокационных петель может происходить либо непосредственно (гомогенное зарождение дислокаций на некотором характерном расстоянии  $l$  в совершенной, т. е. бездефектной кристаллической решетке), либо в результате действия некоторого линейного источника (гетерогенное зарождение), имеющего характерный размер  $l$  [16]. Заметим, что таковым может служить источник типа Франка-Рида, представляющий собой, как известно [16], закрепленную дислокационную линию (в этом случае  $l$  является половиной расстояния между точками закрепления дислокации). Причинами подобного закрепления могут быть примеси в кристалле, изломы дислокационной линии или узлы дислокационной сетки. Из энергетических соображений следует [17], что как в случае гомогенного, так и в случае гетерогенного зарождения дислокационной петли необходимы сдвиговые напряжения:

$$\tau \geq \frac{\mu b}{l}, \quad (4)$$

где  $\mu$  — модуль сдвига;  $b$  — величина вектора Бюргера.

Полагая в (4)  $\tau = \tau_{\max}(P_{кр})$ , находим с учетом (1)—(3) выражение для оценки характерного размера области, в которой локализован источник дислокаций:

$$l \approx \frac{\mu b R^{2/3}}{\pi[0,61 - 0,23(1 + \nu_2)](6P_{кр} E_*^2)^{1/3}}. \quad (5)$$

Значения  $l$ , полученные по формуле (5) для каждого из рассматриваемых материалов, лежат в пределах  $l \approx 20 \pm 3 \text{ \AA}$ , что исключает гетерогенное зарождение дислокаций в результате действия источников типа Франка-Рида, характерный размер которых обычно составляет величину порядка десятых долей микрона [16]. Такие размеры ( $\sim 20 \text{ \AA}$ ) источника соответствуют, как известно [12], расстояниям, на которых в совершенной решетке происходит непосредственное (гомогенное) зарождение дислокаций. Таким образом, исходя из оценки величины предела текучести  $\tau_T^0 = \tau_{\max}(P_{кр})$  и из оценки характерного размера области, где происходит зарождение дислокаций, можно прийти к заключению, что переход от упругого к упругопластическому деформированию в субмикроробъектах материалов связан с гомогенным зарождением дислокаций в результате достижения величиной сдвиговых напряжений теоретического предела упругости решетки на сдвиг.

Заметим, что в общем случае зарождение и движение дислокаций в монокристалле возможно только вдоль некоторых кристаллографических плоскостей (определяемых геометрией структуры) и в некоторых определенных направлениях, лежащих в этих плоскостях, и, естественно, для каждого направления характерна определенная величина сдвиговых напряжений, которая должна быть достигнута, чтобы произошло зарождение и движение дислокаций. Заметим также, что при индентировании (при наноиндентировании — в особенности) возможны и другие механизмы пластической деформации, отличные от дислокационного, например, краудинный. Последний, по мнению авторов [18], имеет место при сосредоточенном деформировании некоторых соединений, в частности,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . На это, по-видимому, указывают и некоторые наши результаты по  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. таблицу). Так, если практически для всех исследуемых материалов  $\tau_T^0 = \tau_{\max}(P_{кр}) \approx \frac{\mu}{2\pi}$ , что, фактически, указывает на дислокационную моду пластичности, то для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эта величина в два раза больше.

Естественно, что эти факторы должны быть учтены при более детальном и более полном исследовании. Тем не менее, даже исходя из выше приведенных оценок, можно сделать вывод о существенном влиянии масштабного фактора на величину предела текучести при локализации деформации в субмикронных масштабах.

### Выводы

Методом наноиндентирования исследовано явление скачкообразного перехода от упругого к пластическому механическому поведению бездефектных монокристаллов при локализации деформаций в субмикронной области. Показано, что предел текучести в субмикроробъектах монокристаллов высокой чистоты приближается к величине теоретического предела упругости на сдвиг. В рамках феноменологической модели показано, что скачкообразный переход от упругой к упругопластической деформации вызван гомогенным зарождением дислокаций в наноконтакте. С практической точки зрения многократное повышение предела текучести на субмикронном уровне будет положительно отображаться, например, на стойкости наноинструмента и деталей субмикромеханических устройств, но будет создавать трудности при

обработке и локальном пластическом деформировании подложек в различных нанотехнологиях.

1. *Bhushan B.* Nanoscale tribophysics and tribomechanics // *Wear.* — 1999. — **225—229.** — P. 465—492.
2. *Oliver W. C., Pharr G. M.* An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // *J. Mater. Res.* — 1992. — **7,** N 6. — P. 1564—1583.
3. *Dub S., Novikov N., Milman Yu.* The transition from elastic to plastic behaviour in Al—Cu—Fe quasicrystal studied by cyclic nanoindentation // *Phil. Mag. A.* — 2002. — **82,** N 10. — P. 2161—2172.
4. *Дуб С. Н., Новиков Н. В.* Испытания твердых тел на нанотвердость // *Сверхтв. материалы.* — 2004. — № 6. — С. 16—33.
5. *Куц В. И., Дуб С. Н., Литвин П. М.* Определение модуля Юнга по упругому участку кривой нагружения индентора Берковича // Там же. — 2007. — № 4. — С. 40—48.
6. *Kramer D., Huang H., Kriese M. et al.* Yield strength predictions from the plastic zone around nanocontacts // *Acta Mater.* — 1998. — **47.** — P. 333—343.
7. *Дуб С. Н., Шмегера Р. С.* Исследование механического поведения нанообъемов высокочистой меди // *Сверхтв. материалы.* — 2005. — № 1. — С. 39—43.
8. *Minor A. M., Lilleodden E. T., Stach E. A., Morris J. W. Jr.* Direct observations of incipient plasticity during nanoindentation of Al // *J. Mater. Res.* — 2004. — **19,** N 1. — P. 176—182.
9. *Головин Ю. И., Дуб С. Н.* Скачкообразный переход от упругого к упругопластическому деформированию на начальной стадии наноиндентирования // *Доклады РАН.* — 2003. — **393,** № 2. — С. 180—183.
10. *Tromas C., Colin J., Coupeau C. et al.* Pop-in phenomenon during nanoindentation in MgO // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* — 1999. — **8.** — P. 123—128.
11. *Lorenz D., Zeckzer A., Hilpert U. et al.* Pop-in effect as homogeneous nucleation of dislocations during nanoindentation // *Phys. Rev. B.* — 2003. — **67.** — P. 172101—172104.
12. *Берштейн М. Л., Займовский В. А.* Механические свойства металлов. — М.: Металлургия, 1979. — 495 с.
13. *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия. — М.: Мир, 1989. — 510 с.
14. *Келли А.* Высокопрочные материалы. — М.: Мир, 1976. — 261 с.
15. *Li J., Van Vliet R. J., Zhu N. et al.* Atomistic mechanisms governing elastic limit and incipient plasticity in crystals // *Nature.* — 2002. — **418.** — P. 307—310.
16. *Новиков И. И.* Дефекты кристаллического строения металлов. — М.: Металлургия, 1975. — 208 с.
17. *Хириш Дж., Лоте Н.* Теория дислокаций. — М.: Атомиздат, 1972. — 600 с.
18. *Андреевский Р. А., Ланин А. Г., Рымашевский Г. А.* Прочность тугоплавких соединений. — М.: Металлургия, 1974. — 232 с.

Ин-т сверхтвердых материалов

Поступила 30.05.08

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т металлофизики

им. Г. В. Курдюмова НАН Украины