

УДК 537.533.35

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ В МЕТОДАХ ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Т. А. Кузнецова

Институт порошковой металлургии, ул. Платонова 41, г. Минск, Беларусь

Введение

Современные технологии нуждаются в точном определении физико-механических свойств очень тонких (менее 5 мкм) слоев материала: упрочненных слоев, пленок и покрытий. На физико-механические свойства покрытий сильно влияет метод и технологические режимы их получения. Микротвердость и модуль упругости покрытий одного и того же состава, но полученных различными методами, могут отличаться в два раза и быть несопоставимы со свойствами компактного материала того же состава. Поэтому при разработке нового материала тонких покрытий его свойства должны быть определены экспериментально. Способами, позволяющими получить физико-механические характеристики тонких покрытий, являются методы определения динамической микротвердости с записью кривой «нагрузка – глубина внедрения» [1] и более современное развитие этого же метода – наноиндентирование [2]. В настоящее время в Беларуси, где широко развиваются тонкопленочные технологии, такие приборы отсутствуют. При этом в республике широко распространяются такие высокоразрешающие методы исследования структуры тонких пленок и покрытий как атомно-силовая микроскопия, причем микроскопы представлены зарубежными моделями (Solver, «NT-MDT», Россия), так и белорусскими (Нанотоп, ИММС; NT, ОДО «Микротестмашины»). В этих условиях актуальной становится разработка методик определения микротвердости, пластичности и модуля упругости тонких покрытий с использованием широко распространенных стандартизованных методов индентирования и контроля их результатов (отпечатков) высокоразрешающим методом атомно-силовой микроскопии.

Методика эксперимента

Для индентирования в работе применялись стандартный микротвердомер "Micromet II" фирмы «Buehler Met» с индентором Виккерс для определения статической микротвердости вдавливанием и лабораторная установка для испытаний царапанием с индентором Роквелл. При испытаниях вдавливанием использовалась нагрузка 1 Н. Испытания царапанием проводились при нагрузках 0.2, 0.5, 1.0 и 2.0 Н. Скорость перемещения индентора по поверхности образца при царапании составляла 10 мм/с. Для контроля отпечатков индентирования использовали наноизмерительный комплекс (атомно-силовой микроскоп) NT-206 (ОДО «Мик-

ротестмашины», Беларусь).

Испытания *царапанием* проводили на образцах из стали Р6М5 с молибденовыми ионно-плазменными (электродуговыми) покрытиями толщиной 1 мкм. Покрытия получали методом электродугового испарения в атмосфере Ag при опорном напряжении 110-130 В, токе дуги молибденового катода 160 А. Далее покрытия подвергались азотированию в течение 60 мин в азотно-водородной плазме пульсирующего тока в смеси H_2+Ag+N_2 с содержанием азота 1,5 - 5 % при $U = 570$ В, $P = 60$ Па. Температура подложки составляла (500 ± 100) °С. Дополнительно исследовали образцы из стали Р6М5 без покрытия.

Микротвердость царапанием ($H_{цар}$) рассчитывалась по Мейеру как отношение нагрузки P к половине площади боковой поверхности индентора, внедряющегося в материал $S_{бок}$. С учетом геометрии индентора формула для определения микротвердости царапанием приобретает вид [3, 4]:

$$H_{цар} = \frac{P}{0,5 S_{бок}} = \frac{4P}{\pi D^2 (1 - \cos \frac{\phi}{2})}, \quad (1)$$

где D – диаметр индентора равный 200 мкм; ϕ – угол вдавливания шара.

Модуль упругости определяли на двухслойных покрытиях на основе сплава ZrHf, сформированных по комбинированной технологии. Технология представляет собой сочетание методов нанесения покрытия электродуговым распылением и ионным азотированием в плазме пульсирующего тока. Вначале на поверхности изделия формируется подслой тугоплавкого металла или сплава (ZrHf) толщиной 1 мкм. Подготовленное таким образом изделие подвергается ионному азотированию. Финишной операцией в рассматриваемом технологическом процессе является нанесение на поверхность изделия нитридного покрытия ZrHfN толщиной 3 мкм. Для сравнения результатов и отработки методики исследовались полированные подложки из стали X18H10T, механические свойства которой были заранее известны.

Определение модуля упругости основано на решении контактной задачи Герца об упругом вдавливании шара в полупространство. Для жесткой четырехгранной пирамиды (алмазный индентор Виккерс), внедряющейся в упругую поверхность образца, решение контактной задачи приобретает вид [5]

$$h_{yn} = \sqrt{P} \left(\frac{\pi}{2E_{II}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{4} \right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\operatorname{tg} \theta}, \quad (2)$$

где h_{yn} – контактное сближение в центре вдавливания, или глубина упругого вдавливания, мкм; P – нагрузка на индентор, Н; E_{II} – приведенный модуль упругости – общий модуль системы индентор-образец; θ – половина угла при вершине индентора.

Приведенный модуль упругости E_{II} задается известным уравнением

$$\frac{1}{E_{\Pi}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_u^2}{E_u}, \quad (3)$$

где E и ν – модуль упругости и коэффициент Пуассона образца; E_u и ν_u – модуль упругости и коэффициент Пуассона индентора. Для алмаза принимаем $E_u = 950$ ГПа и $\nu_u = 0,22$. Коэффициент Пуассона образца ν принимаем равным 0,3.

Отсюда

$$E_{\Pi} = \frac{\pi}{2} P \sqrt{\frac{\pi}{4 \operatorname{tg}^2 68^\circ}} \frac{1}{h_{yn}^2} = \frac{0,227P}{h_{yn}^2}, \quad (4)$$

$$E = \frac{1-\nu^2}{\frac{1}{E_{\Pi}} - \frac{1-\nu_u^2}{E_u}} = \frac{0,91}{\frac{1}{E_{\Pi}} - 0,001} = \frac{0,91}{\frac{h_{yn}^2}{0,227P} - 0,001}. \quad (5)$$

Методика определения пластичности тонких покрытий описана в работе [6]. Для исследованных покрытий на основе ZrN она составила 60 %.

Результаты и их обсуждение

Пример АСМ-изображения царапины на поверхности молибденового покрытия после азотирования приведен на рис. 1. Из профиля поперечного сечения определяли ширину и глубину царапины (рис. 1, б). Значения микротвердости царапанием вычисляли по формуле (1). Зависимости значений микротвердости царапанием от нагрузки на индентор для исходного молибденового покрытия, покрытия после азотирования и стали Р6М5 представлены на рис. 2. Зависимости глубины царапания от нагрузки для тех же образцов изображены на рис. 3.

Исследование морфологии царапин на поверхности исходного молибденового покрытия и после азотирования позволяет определить, что при нагрузке 0.2 Н воздействие индентора локализуется в тонком пластичном слое покрытия, образовавшемся на поверхности под действием индентора, без внедрения в покрытие. Для молибденовых электродуговых покрытий глубина царапины уверенно фиксируется предложенным методом, начиная с 0,5 Н (рис. 1). Для исходного молибденового и для азотированного покрытия она составляет 50 нм.

Значения микротвердости царапанием для молибденовых покрытий изменяются в зависимости от нагрузки (рис.2). Для подложки из Р6М5 они остаются практически постоянными. Различные значения микротвердости царапанием молибденовых покрытий толщиной 1 мкм при увеличении нагрузки могут объясняться наличием различных фаз на разной глубине покрытия: пластичных слоев на поверхности и упрочняющих на глубине около 100 нм. Особенно это проявляется у азотированного покрытия.

Применение изложенных выше методических подходов позволило не только зафиксировать изменение морфологии поверхности и качественное перераспределение микромеханических свойств в покрытиях, но и определить значение H_c в различных по глубине слоях покрытий и выявить изменение прочностных свойств по глубине покрытий.

31.5 x 31.5 μm
A = 395.6 nm
Ra = 19.6 Rq = 26.2

8 x 29.4 μm
A = 566.4 nm
Ra = 133.8 Rq = 150.4

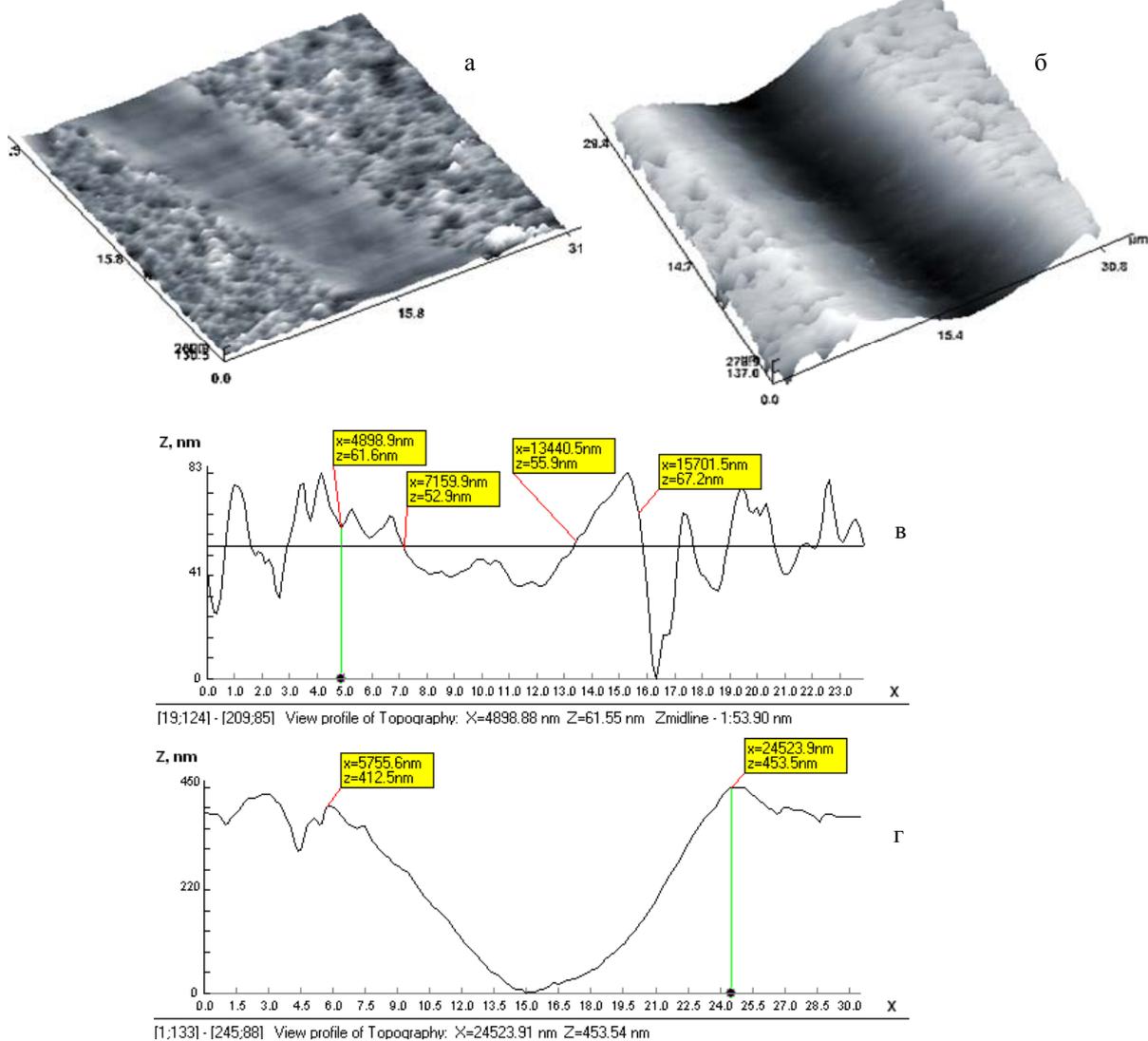


Рис. 1. АСМ-изображение царапин, полученных при нагрузке на индентор 0.5 Н: а) трехмерное изображение поверхности электродугового молибденового покрытия после азотирования; б) трехмерное изображение поверхности стали Р6М5; в) профиль поперечного сечения царапины поверхности электродугового молибденового покрытия после азотирования; г) профиль поперечного сечения царапины поверхности стали Р6М5

Модуль Юнга стали X18H10T, рассчитанный по формулам (4) и (5), при диаметре отпечатка 23,3 мкм и глубине восстановленного отпечатка 2,15 мкм составил 200 ГПа, что совпадает со справочными данными и демонстрирует эффективность метода. Изображение восстановленного отпечатка на поверхности комбинированного покрытия, сформированного на основе ZrHf, представлено на рис. 4. Диаметр отпечатка составил 16,3 мкм, глубина восстановленного отпечатка 1,38 мкм. Модуль Юнга комбинированного покрытия, сформированного на основе ZrHf равен 350 ГПа, что близко к значению 400 ГПа, приведенному в [7].

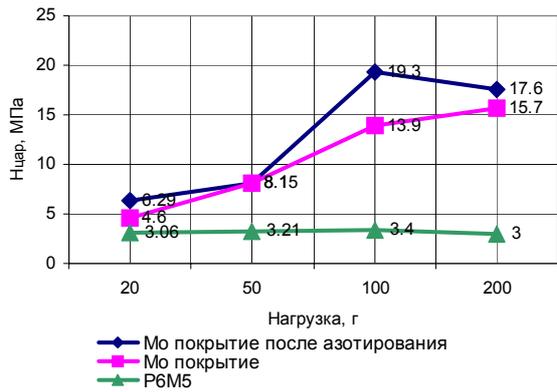


Рис. 2. Зависимости значений микротвердости царапанием от нагрузки на индентор для исходного молибденового покрытия, покрытия после азотирования и стали P6M5

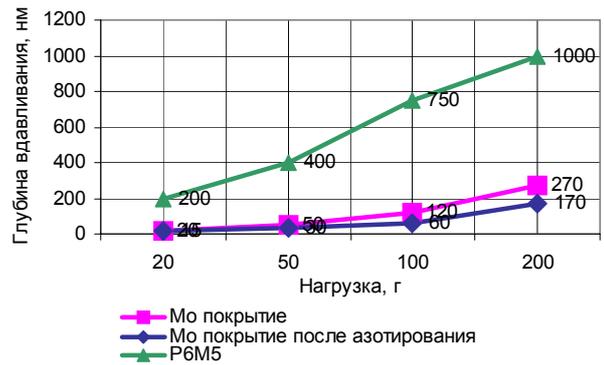


Рис. 3. Зависимости глубины царапания от нагрузки на индентор для исходного молибденового покрытия, покрытия после азотирования и стали P6M5

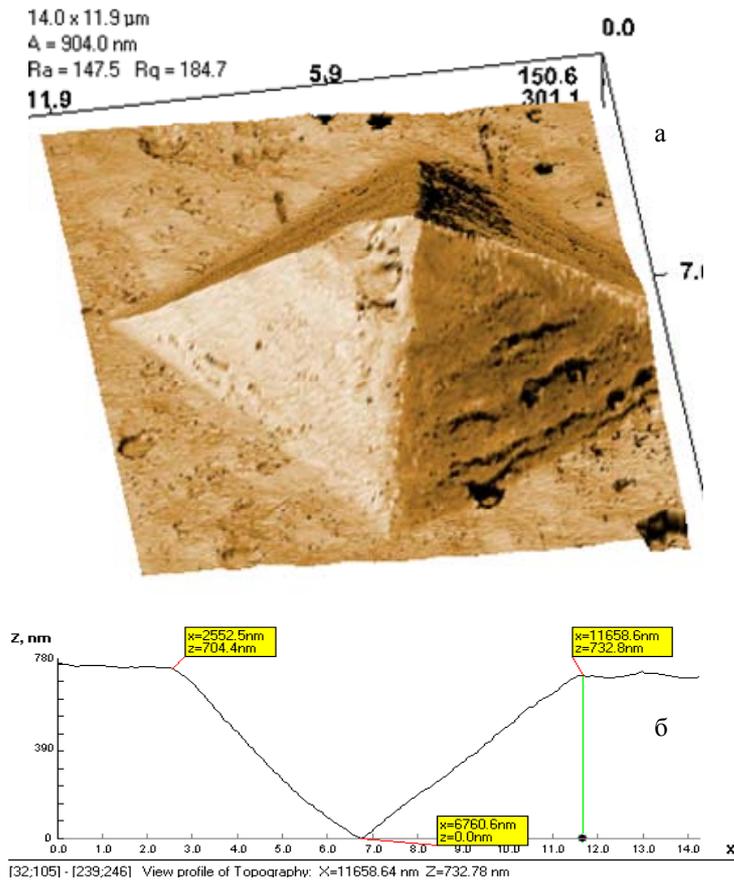


Рис. 4. Изображение отпечатка индентора Виккерса: а) АСМ-изображение перевернутой топографии поверхности комбинированного покрытия на основе ZrHf с восстановленным отпечатком, поле сканирования 14x12 кмк; б) профиль поперечного сечения покрытия с отпечатком

Выводы

Определена микротвердость царапанием молибденовых электродуговых покрытий толщиной 1 мкм. Получены зависимости значений микротвердости царапанием от нагрузки и глубины внедрения индентора от нагрузки для стали Р6М5, молибденового электродугового покрытия толщиной 1 мкм и молибденового покрытия после азотирования. Различные значения микротвердости царапанием молибденовых покрытий толщиной 1 мкм при увеличении нагрузки могут объясняться наличием пластичных слоев на поверхности покрытий и упрочняющих фаз на глубине около 100 нм. Особенно это проявляется у азотированного покрытия.

Показано, как с использованием стандартного широко распространенного лабораторного оборудования (микротвердомера) и атомно-силовой микроскопии определены модуль упругости покрытия толщиной 4 мкм на основе ZrHf и стали X18H10T. Модуль упругости покрытия на основе ZrHf составил 350 ГПа, стали X18H10T – 200 ГПа, что близко к справочным значениям.

Применение представленных методик не требует недоступного дорогостоящего зарубежного оборудования – наноинденторов.

Литература

1. Булычев С. И., Алехин С. И. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. М.: Машиностроение, 1990. 224 с.
2. Fischer-Cripps A. C. Nanoindentation, 2nd Ed. - New York, Springer-Verlag, 2004. 264 p.
3. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. 230 с.
4. Склерометрия / Под ред. М. М. Хрущова. – М.: Наука, 1968. 210 с.
5. Кузнецова Т. А., Андреев М. А., Маркова Л. В., Чижик С. А. Комплексный метод исследования структуры и механических свойств тонких износостойких покрытий с применением индентирования и атомно-силовой микроскопии // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т. 11, № 1. С. 105–109.
6. Кузнецова Т. А., Андреев М. А., Маркова Л. В. Оценка пластичности тонких защитных покрытий исследованием отпечатков микротвердости методом атомно-силовой микроскопии // Сб. докл. 6-го Белорус. семинара по сканирующей зондовой микроскопии, Минск, 2004. С. 54–59.
7. Верещака А. С., Третьяков И. П. Режущие инструменты с износостойкими покрытиями. – М.: Машиностроение, 1986. 190 с.