

УДК 620.178.1

С. Н. Дуб*, В. И. Куц, О. Н. Кайдаш, В. П. Серета,
Т. С. Панасюк (г. Киев)

*Iz@ism.kiev.ua

Зарождение пластического течения в карбиде бора при наноиндентировании

Методом наноиндентирования исследовано зарождение пластического течения при нанодеформировании образца кристаллического карбида бора. Впервые наблюдался резкий упругопластический переход (pop-in) при внедрении индентора в карбид бора в результате гомогенного зарождения дислокаций в области отпечатка. Анализ данных наноиндентирования для случая гомогенного зарождения дислокаций в области контакта позволил выполнить экспериментальную оценку теоретической прочности при сдвиге и предельной твердости карбида бора.

Ключевые слова: карбид бора, наноиндентирование, упругопластический переход, теоретическая прочность при сдвиге, предельная твердость.

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании механических свойств материалов на наномасштабном уровне важное значение имеют представления о теоретической прочности. В 1926 г. Я. И. Френкель на основе анализа сил межатомного взаимодействия показал, что сдвиговые напряжения, необходимые для начала пластической деформации в идеальном кристалле, равны $G/2\pi$, где G – модуль сдвига [1]. Такие напряжения стали называть теоретической прочностью при сдвиге или, просто, теоретической прочностью. Фридель Ж. [2] назвал эту величину более осторожно – теоретический предел упругости. Последнее название более точно, но прижилось первое – теоретическая прочность при сдвиге. Возможно, здесь сыграло роль то, что для монокристаллов металлов теоретический предел упругости оказался в десятки и сотни раз выше экспериментально установленного предела прочности металлов. Значительное расхождение между теорией и экспериментом указывало на то, что кристаллические твердые тела содержат дефекты, облегчающие переход от упругой к упругопластической деформации. Такие дефекты кристаллической решетки (в первую очередь, дислокации) впоследствии были обнаружены прямым наблюдением на просвечивающих электронных микроскопах.

Долгое время получать экспериментальные оценки теоретической прочности при сдвиге удавалось только при испытаниях нитевидных кристаллов диаметром в несколько микрометров (“усов”) [3, 4]. Испытания на растяжение бездислокационных нитевидных монокристаллов металлов показали, что значения теоретической прочности при сдвиге равны $(G/10)–(G/15)$ [1]. Получение нитевидных кристаллов малого диаметра весьма трудоемко и не всегда возможно. Поэтому в последнее время для изготовления цилиндрических микрообразцов диаметром до долей микрометров (micro-pillars) начали

широко применять фокусированный ионный пучок [5–7]. Такие микрообразцы затем испытывают на сжатие на нанотвердомерах, оснащенных алмазным индентором в форме плоского штампа. Перечисленные методы механических испытаний применимы только к пластичным материалам, в первую очередь металлам и сплавам. Образцы из хрупких материалов при деформировании разрушаются до начала пластического течения, что не позволяет оценить их предел текучести. Можно пойти по другому пути – уменьшать не размеры образца, а размер локально деформированной области, например применять наноиндентирование (НИ). При НИ большинство твердых и сверхтвердых неметаллических материалов даже при комнатной температуре деформируется упругопластически, что позволяет характеризовать их как упругие, так и пластические свойства. При НИ образцов монокристаллов с низкой плотностью дислокаций можно легко реализовать ситуацию, когда размер отпечатка становится намного меньше среднего расстояния между дислокациями и тестировать идеальную кристаллическую решетку. В этом случае на кривой внедрения индентора наблюдается резкий скачок деформации (pop-in), вызванный зарождением дислокаций в ранее свободной от дислокаций области под отпечатком и началом пластического течения в контакте. Такие испытания позволяют делать экспериментальную оценку теоретической прочности при сдвиге и предельной твердости кристаллических материалов. Следовательно, НИ позволяет исключить влияние дислокаций в массивных образцах и исследовать механические свойства идеальных кристаллов, в том числе и хрупких [8–10].

Имеется только несколько публикаций по исследованию механических свойств карбида бора методом НИ [11–14], в которых были измерены твердость и модуль упругости, а также исследованы структурные превращения в карбиде бора под действием высокого (~ 40 ГПа) давления под индентором. Было показано, что высокие давления в контакте вызывают образование фаз разупорядоченного и аморфного карбида бора в области отпечатка [11–13]. Образование pop-in на кривой внедрения индентора в этих работах не наблюдали.

Таким образом, для карбида бора зарождение пластического течения при внедрении индентора не изучено. Поэтому целью данной работы было исследование упругопластического перехода в образце крупнозернистого поликристаллического карбида бора, поверхность которого была подготовлена электролитическим травлением для удаления дефектного поверхностного слоя, образовавшегося при механической полировке.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образец был получен горячим прессованием порошка карбида бора. После порезки поверхность образца полировали алмазными пастами. Затем проводили электролитическое травление поверхности образца в водном растворе КОН.

Механические испытания проводили на приборе Nano Indenter II (“Nano Instrument Innovation Center”, Oak Ridge, USA) с применением алмазного индентора Берковича, радиус затупления в вершине которого был ~ 400 нм [15]. Испытания проводили при нагрузках 5, 10 и 50 мН. Скорость роста нагрузки на индентор подбирали такой, чтобы время нагружения до максимальной нагрузки было равно 30 с. Твердость и модуль упругости карбида бора находили при анализе кривой разгрузки индентора по методике Оливера и Фара [16]. Расчет зависимости среднего контактного давления (СКД) от

перемещения вершины индентора Берковича на участке нагружения индентора выполняли по методике, предложенной в [17, 18]. Модуль упругости также оценивали при анализе начального упругого участка внедрения индентора [15]. С этой целью применяли конечноэлементный анализ модельной контактной задачи. Математическая модель контакта представляла собой осесимметричную задачу теории упругости, при этом индентор был телом вращения с образующей, вид которой был определен по данным атомно-силовой микроскопии вершины индентора Берковича [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Электролитическое травление поверхности образца карбида бора выявило границы зерен, что позволило оценить их размер. Получено, что в образце преобладают зерна размером 20–30 мкм, отдельные зерна достигали 100 мкм. Размеры отпечатков (~ 0,7 мкм и ~ 2 мкм при нагрузках 10 и 50 мН соответственно), полученных при НИ, были намного меньше размера зерна карбида бора в образце. Следовательно, авторы определяли твердость не образца в целом (зерна и границы зерен), а отдельных зерен. То есть определяли твердость монокристаллического карбида бора. Ориентация зерен была неизвестна. Впрочем, для карбида бора анизотропия твердости невысокая [11]. Авторами было получено, что твердость зерен карбида бора при нагрузке 10 мН равна $45,3 \pm 2,2$ ГПа, а модуль упругости равен 482 ± 21 ГПа (анализ кривой разгрузки индентора). Полученные результаты хорошо согласуются с данными Домнича и Гогоци ($H = 41$ ГПа при нагрузке 100 мН и выше) и Яна и др. ($H = 42$ ГПа) по наноиндентированию плоскости (0001) монокристалла В₄С [11–14]. Это заметно выше, чем микротвердость по Виккерсу H_V карбида бора, которая равна 28 ГПа при нагрузке 3 Н [19]. Более низкая микротвердость карбида бора по Виккерсу вызвана тем, что испытания проводили при намного более высоких нагрузках, чем при наноиндентировании.

Диаграмма внедрения индентора Берковича для образца карбида бора, полученная при нагрузке до 50 мН, приведена на рис. 1, где видно, что на кривой внедрения индентора при нагрузке $P_c \approx 8$ мН и перемещении ~ 80 нм наблюдается резкое увеличение глубины отпечатка на ~ 5 нм за доли секунды (pop-in). Подобные ступеньки на кривой внедрения индентора часто наблюдаются для монокристаллов металлов, и они вызваны гомогенным или гетерогенным зарождением дислокаций в области под отпечатком при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности на сдвиг. Но в монокристаллах металлов ступенька на кривой внедрения образуется при намного меньших (доли микроныютона) нагрузках, а глубина провала – намного больше (50–80 нм). Увеличение глубины контакта намного меньше, чем даже в сапфире [20]. Для выяснения природы этого явления в карбиде бора были проведены испытания при нагрузке несколько ниже и выше 8 мН (5 и 10 мН соответственно). При нагружении до 10 мН на кривой внедрения индентора уже образуется ступенька и после разгрузки индентора образуется остаточный пластический отпечаток (рис. 2). До образования ступеньки контакт вершины индентора с поверхностью образца карбида бора был чисто упругим (рис. 3). Зависимость СКД от перемещения индентора для карбида бора приведена на рис. 2, видно, что СКД растет от нуля до 49,7 ГПа при нагрузке 8 мН и перемещении 81 нм. После образования ступеньки СКД падает до 45 ГПа и затем не изменяется при дальнейшем росте нагрузки в исследованном нами диапазоне перемещений. Следовательно, pop-in на кривой внедрения индентора в карбид бора – это переход от упругой к упругопластической

деформации в наноконтакте. В более ранних работах [11–14] pop-in в карбиде бора не наблюдали, так как испытания проводили на поверхности образца карбида бора, подготовленной механической полировкой алмазными пастами. Известно, что механическая полировка даже такого малопластичного материала, как монокристалл сапфира, приводит к образованию поверхностного слоя толщиной около 200 нм с высокой плотностью дислокаций [21]. И в этом случае в контакте имеет место плавный упругопластический переход, вызванный размножением и движением уже существующих в области контакта дислокаций [20, 22]. Дефектный поверхностный слой был удален при электролитическом травлении поверхности образца перед испытаниями. Это позволило впервые реализовать ситуацию, когда размер отпечатка намного меньше среднего расстояния между дислокациями и наблюдать гомогенное зарождение дислокаций в карбиде бора при внедрении индентора.

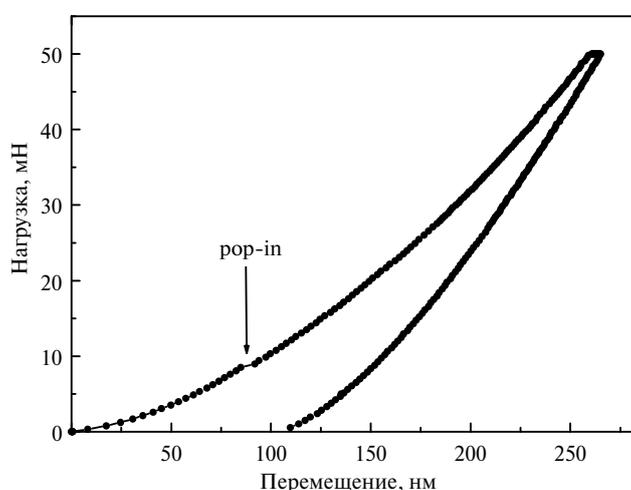


Рис. 1. Диаграмма внедрения индентора Берковича для карбида бора, полученная при максимальной нагрузке, равной 50 мН.

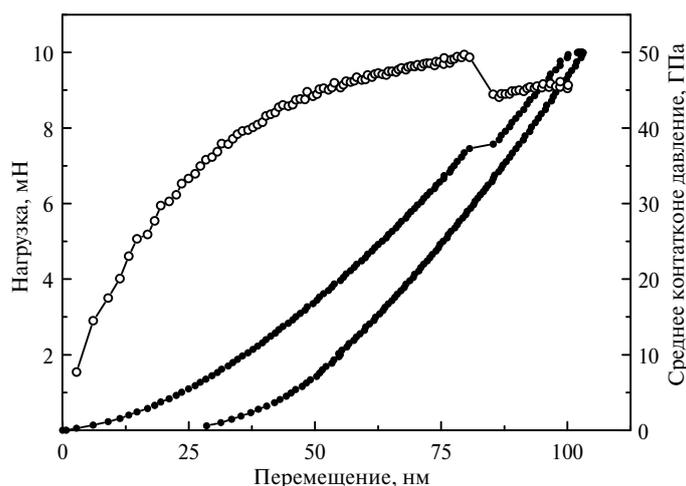


Рис. 2. Диаграмма внедрения индентора (●) и зависимость СКД от перемещения вершины индентора (○) для карбида бора; максимальная нагрузка – 10 мН.

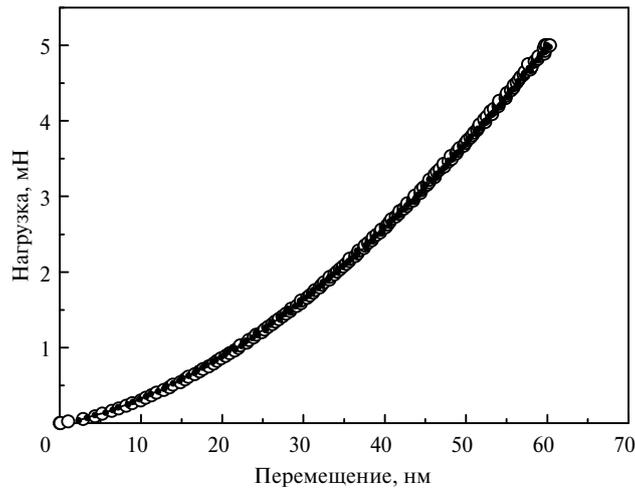


Рис. 3. Диаграмма внедрения индентора для карбида бора, полученная при нагрузке 5 мН; кривые нагружения (○) и разгрузки (●) индентора накладываются друг на друга.

Таким образом, начальный участок кривой внедрения индентора до момента образования *pop-in* (~ 80 нм) является чисто упругим. Для его анализа можно применять контактную теорию упругости и определить модуль упругости, СКД и максимальные сдвиговые напряжения в момент зарождения дислокаций в области отпечатка. Считается, что вершина индентора Берковича до глубины около ~ 30 нм близка по форме к сфере. Для нашего прибора эффективный радиус затупления равен 407 нм [22]. Поэтому решение задачи об упругом контакте сферы с полупространством (задача Герца) можно применять для анализа упругого участка кривой внедрения индентора до образования скачка деформации. Для сферического индентора связь нагрузки P и упругого перемещения h задается уравнением Герца [18]

$$P = \frac{4}{3} E_r R^{0,5} h^{1,5}, \quad (1)$$

где R – радиус сферы; E_r – приведенный модуль упругости. Отсюда, зная радиус затупления, можно определить модуль упругости образца E . Глубина упругого контакта при внедрении сферического индентора равна половине перемещения индентора. Поэтому уравнение Герца в нашем случае можно применять при перемещениях от нуля до 60 нм. Выполненные попытки определить модуль упругости карбида бора с применением уравнения Герца показывают, что невозможно подобрать такое значение модуля упругости, чтобы расчетная кривая $P-h$, полученная из уравнения (1), в диапазоне от нуля до 60 нм полностью совпадала с экспериментальной (рис. 4). Более того, оказывается, что при аппроксимации упругого участка экспериментальной диаграммы нагружения степенной функцией показатель степени t изменяется от значения 1,4 на начальном ($h < 10$ нм) участке до 1,62 при $h > 40$ нм [15], а не является постоянным и равным 1,5, как следует из теории Герца для сферического индентора. Поэтому авторы применяли экспериментально-теоретическую методику определения локального модуля упругости, основанную на сравнении данных НИ с результатами численного моделирования контактного взаимодействия в системе индентор – образец [15]. Для определения геометрических параметров эквивалентного индентора в виде тела вращения, необходимых для адекватной постановки модельной контактной

задачи, использовали АФМ-изображение отпечатка индентора Берковича в материале с низким упругим восстановлением. Модуль Юнга определяли решением обратной задачи теории упругости из условия наилучшего соответствия экспериментальной и расчетной диаграмм внедрения. Наилучшее совпадение экспериментальной и расчетной кривых получено при значении модуля упругости 440 ГПа (рис. 5). Это заметно ниже, чем дает анализ кривой разгрузки по методу Оливера и Фара (482 ГПа) и хорошо совпадает со справочными данными для карбида бора (440–450 ГПа [23]). Приведенные данные показывают, что учет реальной формы вершины индентора Берковича обеспечивает более высокую по сравнению с известными методами точность измерений модуля упругости материалов при НИ.

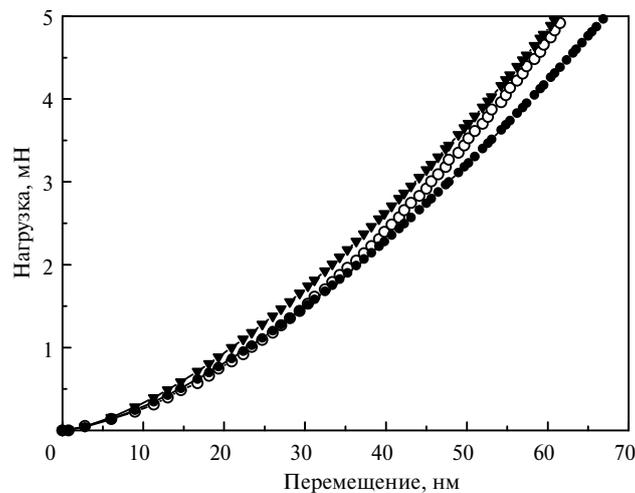


Рис. 4. Кривая упругого внедрения индентора Берковича для карбида бора: эксперимент (○) и теория Герца (▼, ●); модуль упругости при расчетах принимали равным 440 (●) и 550 (▼) ГПа.

Обычно при нахождении максимальных сдвиговых напряжений в момент образования *pop-in* на кривой внедрения делается допущение, что форма вершины близка к сферической [8–10]. Для сферического индентора максимальные сдвиговые напряжения $\tau_{кр}$ в области контакта равны [24]

$$\tau_{кр} \approx 0,47p_{ср}, \quad (2)$$

где $p_{ср}$ – среднее контактное давление.

Среднее значение СКД в момент упругопластического перехода ($P = P_{кр}$) для карбида бора равно $50,7 \pm 2,9$ ГПа (см. рис. 2). Из уравнения (2) получаем, что максимальные сдвиговые напряжения $\tau_{кр}$ при $P = P_{кр}$ для карбида бора в среднем равны $23,6 \pm 1,4$ ГПа ($\sim G/9$). Для карбида бора теоретическая прочность при сдвиге равна 32,5 ГПа ($G/2\pi$, $G = 204$ ГПа [25]), а теоретическая твердость (среднее контактное давление, при котором максимальные сдвиговые напряжения равны теоретической прочности при сдвиге) в приближении сферического индентора – 72 ГПа. Таким образом, сдвиговые напряжения в контакте в момент упругопластического перехода приближаются к теоретической прочности карбида бора при сдвиге, а СКД – к теоретической (упругой) твердости. Близость величины максимальных сдвиговых напряжений в момент зарождения пластического течения к теоретической прочности карбида бора при сдвиге указывает на то, что имело место гомогенное зарожде-

ние первой дислокационной петли в области контакта в результате локальной потери устойчивости кристаллографической решетки. После упругопластического перехода твердость падает до 45 ГПа (упругопластическая твердость). Низкая подвижность дислокаций в карбиде бора приводит к тому, что его предельная (51 ГПа) твердость близка к упругопластической (45 ГПа). Для материалов с высокой подвижностью дислокаций (ГЦК металлы) предельная твердость на порядок выше упругопластической [20].

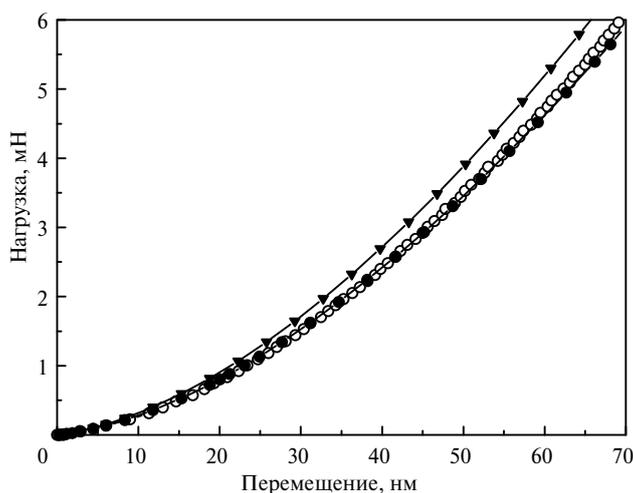


Рис. 5. Экспериментальная (○) и расчетные (▼, ●) кривые упругого внедрения индентора Берковича для карбида бора; модуль упругости при расчетах принимался равным 520 (▼) и 440 (●) ГПа.

ВЫВОДЫ

Электрополировка позволила убрать дефектный слой на поверхности образца и впервые наблюдать резкий упругопластический переход (pop-in) при нанодеформировании карбида бора. Впервые выполнена экспериментальная оценка теоретической прочности при сдвиге и предельной твердости карбида бора: предельная твердость карбида бора равна 51 ГПа, при экспериментальной оценке теоретической прочности при сдвиге карбида бора получено значение 23 ГПа ($G/9$).

Авторы благодарят А. И. Харламова (ИПМ НАН Украины) за предоставление образца поликристаллического карбида бора и травление его поверхности.

Методом наноіндентування досліджено зародження пластичної течії при нанодеформуванні зразка кристалічного карбіді бора. Вперше спостерігався різкий пружнопластичний перехід (pop-in) при зануренні індентора у карбід бора внаслідок гомогенного зародження дислокацій в області відбитка. Аналіз даних наноіндентування для випадку гомогенного зародження дислокацій у області контакту дозволив зробити експериментальну оцінку теоретичної міцності під час зсуву та граничну твердість карбіді бора.

Ключові слова: карбід бора, наноіндентування, пружнопластичний перехід, теоретична міцність під час зсуву, гранична твердість.

The onset of plasticity in nanodeformation of crystalline boron carbide was studied by nanoindentation. Sharp elastic-plastic transition (pop-in) at indenter penetration in results of homogeneous dislocations in the region of indent was observed for the first time. Analysis of experimental data of nanoindentation in the case of homogeneous dislocation nucleation in the region of contact allow us to make experimental estimates of theoretical shear stress and ultimate hardness of boron carbide.

Keywords: boron carbide, nanoindentation, elastic plastic transition, theoretical shear strength, ultimate hardness.

1. Келли А. Высокопрочные материалы. – М.: Мир, 1976. – 261 с.
2. Фридель Ж. Дислокации. – М.: Мир. – 1967. – 643 с.
3. Надгорный Э. М., Осипьян Ю. А., Перкас М. Д., Розенберг В. М. Нитевидные кристаллы с прочностью, близкой к теоретической // УФН – 1959. – **68**. – С. 625–662.
4. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука, 1969. – 155 с.
5. Bei H., Shim S., George E. P. et al. Compressive strengths of molybdenum alloy micro-pillars prepared using a new technique // Scripta Mater. – 2007. – **57**. – P. 397–400.
6. Nadgorny E. M., Dimiduk D. M., Uchic M. D. Size effects in LiF micron-scale single crystals of low dislocation density // J. Mater. Res. – 2008. – **23**. – P. 2829–2835.
7. Dehm G. Miniaturized single-crystalline fcc metals deformed in tension: new insights in size-dependent plasticity // Progress Mater. Sci. – 2009. – **54**. – P. 664–688.
8. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – **46**. – P. 391–396.
9. Дуб С. Н., Лобода П. И., Богомол Ю. И. и др. Механические свойства нитевидных кристаллов HfB₂ // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 4. – С. 51–62.
10. Biener M. M., Biener J., Hodge A. M., Hamza A. V. Dislocation nucleation in bcc Ta single crystals studied by nanoindentation // Phys. Rev. B. – 2007. – **76**, art. 165422.
11. Domnich V., Gogotsi Y., Trenary M., Tanaka T. Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**. – P. 3783–3785.
12. Yan X. Q., Li W. J., Goto T., Chen M. W. Raman spectroscopy of pressure-induced amorphous boron carbide // Ibid. – 2006. – **88**, art. 131905.
13. Ge D., Domnich V., Juliano T. et al. Structural damage in boron carbide under contact loading // Acta Mater. – 2004. – **52**. – P. 3921–3927.
14. Domnich V., Reynaud S., Haber R. A., Chhowalla M. Boron carbide: structure, properties, and stability under stress // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. – **94**. – P. 3605–3628.
15. Куц В. И., Дуб С. Н., Литвин П. М. Определение модуля Юнга по упругому участку кривой нагружения индентора Берковича // Сверхтв. материалы. – 2007. – № 4. – С. 40–48.
16. 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**. – P. 1564–1583.
17. Новиков Н. В., Дуб С. Н., Мильман Ю. В. и др. Применение метода наноиндентирования для изучения фазового превращения полупроводник–металл в кремнии // Сверхтв. материалы. – 1996. – № 3. – С. 36–45.
18. 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**. – P. 2161–2172.
19. Ghosh D., Subhash G., Sudarshan T. S. et al. Dynamic indentation response of fine-grained boron carbide // J. Am. Ceram. Soc. – 2007. – **90**. – P. 1850–7.
20. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А. и др. Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // Сверхтв. материалы. – 2014. – № 4. – С. 3–21.
21. Saitow T., Hirayama T., Yamamoto T., Ikuhara Y. Lattice strain and dislocations in polished surfaces on sapphire // J. Am. Ceram. Soc. – 2005. – **88**. – P. 2277–2285.
22. Kramer D., Huang H., Kriese M. et al. Yield strength predictions from the plastic zone around nanocontacts // Acta Mater. – 1999. – **47**. – P. 333–343.
23. Berg G., Friedrich C., Broszeit E., Berger C. Data collection of properties of hard materials – Handbook of ceramic hard materials / Ed. R. Riedel. – Weinheim: Wiley-VCH, 2000. – Vol. 2. – P. 965–990.
24. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
25. Brazhkin V. V., Alexander G. L., Hemley R. J. Harder than diamond: Dreams and reality // Phil. Mag. A. – 2002. – **82**. – P. 231–253.

Ин-т сверхтвердых материалов

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Ин-т металлофизики

им. Г. В. Курдюмова НАН Украины

Поступила 17.04.14