

УДК 539.533:661.882

**С. Н. Дуб^{1,*}, В. А. Белоус², Г. Н. Толмачева²,
О. Н. Кайдаш¹, А. И. Лукьянов³, Ю. П. Ущাপовский¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Национальный научный центр

“Харьковский физико-технический институт”, г. Харьков, Украина

³Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина

*lz@ism.kiev.ua

Упругопластический переход при наноиндентировании нитрида титана

Методом наноиндентирования изучено зарождение пластичности при нанодеформировании массивного образца TiN. Показано, что при высокой плотности дислокаций в поверхностном слое образца (механическая полировка) зарождение пластичности в TiN происходит плавно при среднем контактом давлении равном 18,1 ГПа. Отсюда, в приближении сферической формы вершины индентора Берковича, получено, что предел текучести TiN на наноуровне равен 14,5 ГПа.

Ключевые слова: нитрид титана, TiN, наноиндентирование, предел текучести.

В настоящее время наноиндентирование широко применяется для измерения твердости и модуля упругости материалов при глубинах отпечатка намного меньше 1 мкм. Но такими измерениями возможности наноиндентирования не исчерпываются. В вершине реального индентора Берковича всегда есть сферическое затупление с радиусом 100–300 нм. Поэтому при внедрении индентора в контакт на глубине ~ 50 нм происходит упругопластический переход [1]. Это позволяет определять при наноиндентировании также предел текучести материалов на наноуровне, в том числе тонких покрытий и отдельных фаз в многофазных материалах.

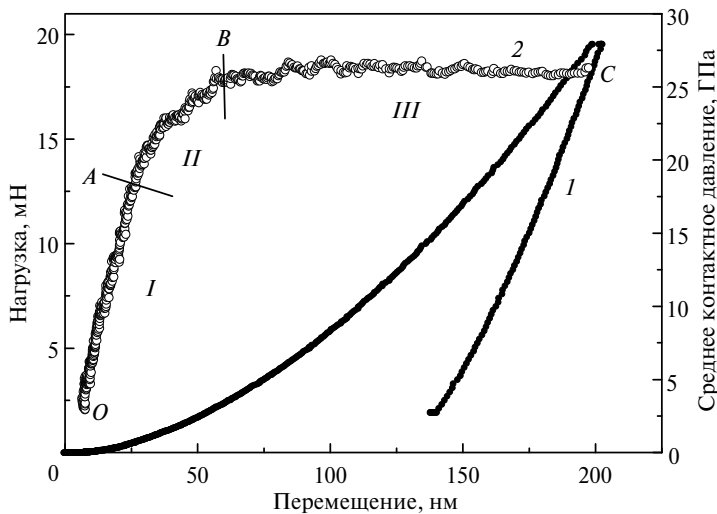
Нитрид титана (TiN) широко известен как твердый, тугоплавкий, коррозионностойкий, нетоксичный, инертный и износостойкий материал [2]. Его используют для изготовления оборудования в пищевой и фармацевтической промышленности, медицинских имплантов, покрытия обрабатывающих ин-

струментов и декоративных деталей фурнитуры. Однако до настоящего времени зарождение пластичности в TiN при наноиндентировании было изучено недостаточно. Насколько авторам известно, имеется только одна публикация на эту тему. Для эпитаксиальных тонких пленок TiN на оксиде магния наблюдался резкий упругопластический переход (*pop-in*) при наноиндентировании [3]. Образование резкого упругопластического перехода в наноконтакте указывает на низкую плотность дислокаций в гомоэпитаксиальных покрытиях. В этом случае зарождение пластичности в области контакта происходит в результате гомогенного зарождения дислокаций в предварительно свободной от дислокаций области под контактом при сдвиговых напряжениях, близких к теоретической прочности материала на сдвиг [4]. Для материалов с высокой плотностью дислокаций в объеме или в поверхностном слое (материалы после механической полировки поверхности образца [5, 6], после предварительной пластической деформации [7], после облучения [8], нанокристаллические тонкие пленки [9–12]) упругопластический переход в наноконтакте плавный. В этом случае зарождение пластичности происходит в результате движения и размножения уже существующих в области контакта дислокаций. Зарождение пластичности при наноиндентировании массивных образцов TiN не исследовано. В данной работе методом наноиндентирования изучены механические свойства отдельного зерна TiN в крупнозернистом поликристаллическом образце. Размер отпечатка при этом был намного меньше размера зерна. Поэтому влияние границ зерен на результаты испытаний исключено.

Поликристаллические образцы TiN получали горячим прессованием при температуре 1900 °С в течение 1 ч. Применяли исходный порошок TiN с размером зерен от 3 до 6 мкм. После спекания размер зерен увеличивался от 6 до 30 мкм. После шлифовки поверхности образца проводили его полировку абразивом. В результате возникала высокая плотность дислокаций в поверхностном слое образца [13]. Механические свойства образца TiN изучали на нанотвердомере Nano Indenter-G200 (“Agilent Technologies”, USA) индентором Берковича с радиусом затупления в вершине ~ 340 нм. Испытания проводили в режиме CSM. При таком режиме наноиндентирования напряжение, которое подается на нагружающее устройство, модулируется низкочастотным и низкоамплитудным сигналом. В результате при внедрении индентора появляются участки кратковременного снижения нагрузки, что позволяет получать зависимость жесткости контакта и среднего контактного давления (СКД) от перемещения на участке внедрения индентора. Нагрузку на индентор Берковича увеличивали до тех пор, пока перемещение индентора не достигало 200 нм. При такой глубине размер отпечатка (~ 2 мкм) был намного меньше размера зерна в образце. Испытания проводили при постоянной скорости деформации, равной 0,05 с⁻¹. Частота сигнала CSM была равна 45 Гц, амплитуда осцилляций – 2 нм. Для сравнения был также испытан образец (0001) сапфира, также после механической полировки поверхности.

Типичная кривая зависимости перемещения вершины индентора h от нагрузки P , полученная для зерна TiN, приведена на рисунке, кривая 1. Перемещение вершины индентора монотонно растет с нагрузкой на индентор, скачки деформации на кривой внедрения индентора, типичные для монокристаллов, отсутствуют. На рисунке, кривая 2 также приведена зависимость СКД от перемещения индентора. На начальном участке в диапазоне перемещений от 0 до 7 нм происходит смятие шероховатости поверхности образца. При перемещении индентора больше чем на 7 нм начинается внедрение ин-

дентора в поверхность образца. До точки A ($h = 26,1$ нм, $P_c = 0,49$ мН, СКД = $18,1$ ГПа ($0,7H$, где H – твердость)) СКД растет прямо пропорционально перемещению. Затем СКД продолжает расти с увеличением глубины отпечатка, но уже не так быстро, как вначале (участок AB). После точки B ($h = 59,8$ нм, $P = 2,36$ мН) СКД уже не изменяется существенно с глубиной отпечатка (участок BC).



Зависимость нагрузки на индентор (1) и СКД (2) от перемещения индентора в поликристаллическом образце TiN, полученного горячим прессованием: A – зарождение пластической деформации; AB – упругопластичный переход; B – начало развитой пластической деформации; режимы деформации в наноконтакте: I – упругий, II – стесненная пластичность, III – развитая пластичность.

Механические испытания проводили пирамидальным индентором Берковича, в вершине которого было затупление в форме сферы радиусом ~ 340 нм. Поэтому в диапазоне перемещений от 0 до 70 нм деформирование поверхности образца выполняли сферическим затуплением в вершине индентора. При перемещениях более 70 нм начинается переход к пирамидальному индентору. Зависимость СКД от перемещения, подобную приведенной на рисунке, раньше наблюдал Д. Тэйбор при внедрении сферичного индентора в упрочненный материал (предварительно пластически деформированный стальной образец) [14]. Д. Тэйбор объяснил наблюдаемый ход зависимости СКД от перемещения h на участке OC сменой режимов деформации в контакте. Согласно Д. Тэйбору, на участке OA имеет место только упругая деформация в контакте (см. рисунок, кривая 2). В точке A сдвиговые напряжения под контактом достигают критического значения, при котором возникает зона стесненной пластической деформации под отпечатком, которая со всех сторон окружена упруго деформированным материалом [14]. При дальнейшем росте нагрузки размер зоны стесненной пластической деформации увеличивается и в точке B она выходит на поверхность образца. В этот момент начинается развитое пластическое течение в контакте (см. рисунок, кривая 2). Таким образом, участок AB на рисунке – это упругопластический переход в контакте при внедрении индентора Берковича в образец. Среднее контактное давление p_c , при котором происходит зарождение пластичности при нанодеформировании материалов сферическим индентором (точка A на рисунке),

связано с критическим сдвиговым напряжением τ_c следующим уравнением [15]:

$$\tau_c = 0,465p_c. \quad (1)$$

Зная критическое сдвиговое напряжение, по критерию Мизеса находили предел текучести Y [15]:

$$Y = \sqrt{3}\tau_c. \quad (2)$$

Результаты измерения критического сдвигового напряжения τ_c и предела текучести Y для TiN на наноуровне приведены в таблице.

Результаты наноиндентирования образцов нитрида титана и сапфира

	E , ГПа	H , ГПа	H/E	P_c , мН	p_c , ГПа	τ_c , ГПа	Y , ГПа	H/Y
TiN	458	25,9	0,056	0,49	18,1 (~ 0,70 H)	8,4	14,5	1,78
Al ₂ O ₃	439	32,0	0,073	0,80	24,4 (~ 0,76 H)	11,3	19,6	1,64

Отношение H/E для TiN заметно ниже, чем для сапфира (см. таблицу), т. е. нитрид титана более пластичный по сравнению с сапфиром [16].

Таким образом, метод наноиндентирования позволяет провести измерения предела текучести хрупких материалов на наномасштабном уровне, в том числе и отдельных зерен в поликристаллических материалах. Впервые определен предел текучести нитрида титана на наномасштабном уровне, который равен 14,5 ГПа.

Методом наноіндентування досліджено зародження пластичності при нанодетормуванні масивного зразка TiN. Показано, що при високій щільності дислокацій у поверхні зразка (механічне полірування) зародження пластичності в TiN відбувається плавно при середньому контактному тиску 18,1 ГПа. Звідси, в наближенні сферичної форми вершини індентора Бекрковича, отримано, що границя плинності TiN на нанорівні дорівнює 14,5 ГПа.

Ключові слова: нитрид титану, наноіндентування, границя плинності.

The onset of plasticity during nanodeformation of a bulk TiN specimen is studied by the nanoindentation. It is shown that with a high density of dislocations in the specimen surface layer (mechanical polishing) plasticity in TiN initiates smoothly under an average contact pressure of 18.1 GPa. Hence, with a spherical approximation of the Berkovich tip, the yield strength of TiN at the nanoscale is determined to be 14.5 GPa.

Keywords: titanium nitride, TiN, nanoindentation, yield strength.

1. Michalske T. A., Houston J. E. Dislocation nucleation at nano-scale mechanical contacts // Acta Mater. – 1998. – 46. – P. 391–396.
2. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications. – Westwood, New Jersey, USA: William Andrew, 1996. – 362 p.
3. Ljungcrantz H., Oden M., Hultman L., Greene J. E., Sundgren J.-E. Nanoindentation studies of single-crystal (001)-, (011)-, and (111)-oriented TiN layers on MgO // J. Appl. Phys. – 1996. – 80. – P. 6725 – 6733.
4. Zbib A. A., Bahr D. F. Dislocation nucleation and source activation during nanoindentation yield points // Metall. Mater. Trans. A. – 2007. – 38. – P. 2249–2255.
5. Дуб С. Н., Петруша И. А., Бушля В. М., Танигучи Т., Белоус В. А., Толмачова Г. Н., Андреев А. В. Теоретическая прочность на сдвиг и зарождение пластической деформации при нанодетормировании кубического нитрида бора // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 2. – С. 20–34.

6. Дуб С. Н., Бражкин В. В., Белоус В. А., Коневский П. В. Сравнительное наноиндентирование монокристаллов твердых и сверхтвердых оксидов // Там же. – 2014. – № 4. – С. 3–21.
7. Dub S. N., Lim Y. Y., Chaudhri M. M. Nanohardness of high purity Cu (111) single crystals: The effect of indenter load and prior plastic sample strain // J. Appl. Phys. – 2010. – **107**, art. 043510.
8. Nazarov M. V., Nazarova T. A., Dub S. N., Banini G. K. SEM and AFM studies on micro and nanoindentation of material // Microsc. Anal. – 2003. – N 9. – P. 13–15.
9. Chen J., Wang W., Qian L. H., Lu K. Critical shear stress for onset of plasticity in a nanocrystalline Cu determined by using nanoindentation // Scr. Mater. – 2003. – **49**. – P. 645–650.
10. Wang Y., Tam E., Shen Y. G. An investigation on the onset of plastic deformation of nanocrystalline solid solution Ti–Al–N films // Eng. Fract. Mech. – 2008. – **75**. – P. 4978–4984.
11. Saladukhin A., Abadias G., Michel A., Zlotski S. V., Uglov V. V., Tolmachova G. N., Dub S. N. Influence of Al content on the phase formation, growth stress and mechanical properties of TiZrAlN coatings // Thin Solid Films. – 2013. – **538**. – P. 32–41.
12. Abadias G., Uglov V. V., Saladukhin I. A., Zlotski S. V., Tolmachova G., Dub S. N., Janse van Vuuren A. Growth, structural and mechanical properties of magnetron-sputtered ZrN/SiN_x nanolaminated coatings // Surf. Coat. Technol. – 2016. – **308**. – P. 158–167.
13. Saito 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.
14. Tabor D. Hardness of metals. – Oxford: Clarendon Press, 1951. – 175 p.
15. Джонсон К. Механика контактного взаимодействия. – М.: Мир, 1989. – 510 с.
16. Milman Yu. V., Golubenko A. A., Dub S. N. Indentation size effect in nanohardness // Acta Mater. – 2011. – **59**. – P. 7480–7487.

Поступило 21.05.18