

## МИКРО- И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С.А. Крохмаль, Г.Н. Толмачева

*Институт физики твердого тела, материалов и технологий ННЦ “ХФТИ”  
Украина*

Поступила в редакцию 15.10.2011

Проведены сравнительные измерения твердости пиролитических карбидохромовых покрытий двумя методами. Рассмотрены возможности корректного определения твердости материалов на современном оборудовании Nano Indentor G-200 по методу Оливера и Фара путем сравнения с данными измерения микротвердости выполненными с помощью микротвердомера ПМТ-3. Проведена оценка погрешности измерений нанотвердости в зависимости от геометрии используемого наноиндентора и требуемой глубины индентирования с допустимой погрешностью. **Ключевые слова:** микротвердость, нанотвердость, глубина индентирования, пиролитические карбидохромовые покрытия, радиус скругления индентора.

Виконано порівняльні вимірювання твердості піролітичних карбідохромових покриттів двома методами. Розглянуто можливості коректного визначення твердості матеріалів на сучасному обладнанні Nano Indentor G-200 по методу Олівера-Фарра шляхом порівняння з даними виміру микротвердості виконаними за допомогою микротвердоміру ПМТ-3. Проведено оцінку погрешності вимірювань нанотвердості залежно від геометрії використовуваного наноіндентору та необхідної глибини індентування із припустимою погрешністю.

**Ключові слова:** микротвердість, нанотвердість, глибина індентування, піролітичні карбідохромові покриття, радіус скруглення індентора.

They are performed comparative measurements to hardness pyrolytic carbide-chromium coatings by two methods. The considered possibilities of the correct determination of hardness of a material by using the modern equipment the Nano Indentor G-200 by the method Oliver and Farr and comparison with measurement data microhardness executed by means of microhardness by PMT-3. It was performed estimation of inaccuracy of measurements of nanohardness depending on geometries of used nanoindenter and required depths of indenting with allowable inaccuracy.

**Keywords:** microhardness, nanohardness, depth of indenting, pyrolytic carbide-chromium coatings, radius of rounding of the indenter.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы ведущими производителями научно-исследовательского оборудования были разработаны высокоточные приборы и оборудование, предназначенное для количественного измерения и комплексной интерпретации свойств тонких поверхностных слоев, многофункциональных защитных покрытий, многослойных тонких пленок и др. на микро- и наноуровне.

В основу измерений физико-механических свойств материалов современного оборудования положен общепризнанный научной общественностью метод Оливера и Фара [1], расчет твердости материала в котором осуществляется по Мееру. Для измерения микротвердости по Викерсу (один из основных методов старой методики) в расчетах в ка-

честве площади отпечатка используют площадь всей поверхности отпечатка пирамиды, а не площадь проекции отпечатка (по Мееру). Также следует помнить, что измерение твердости по Викерсу проводится по восстановленному отпечатку индентора, а при наноиндентировании (метод Оливера и Фарра) по невозстановленному отпечатку индентора, т.е. по его максимальному проникновению в исследуемый материал. Это также влияет на величину определяемой твердости материала.

Скорость нагружения для современного оборудования, которая оказывает влияние на величину результатов измерения твердости, можно легко задавать в соответствии с сопоставляемыми измерениями. И это позволяет исключить рассмотрение влияния такого фак-

тора на результаты измерений механических свойств материалов.

Необходимо так же учитывать существенную разницу в механических и других свойствах материала при переходе от макро- к наномасштабам объекта [2].

При снижении глубины индентирования все более заметным становится влияние радиуса скругления индентора (его острота). Именно соотношение радиуса скругления и глубины индентирования определяют возможности корректного определения нанотвердости материала при минимальной глубине индентирования. Определенное влияние оказывает также класс исследуемого материала.

В настоящее время существует проблема корректного сопоставления больших массивов уже имеющихся результатов измерения твердости и других физико-механических свойств материалов и покрытий, полученных по старой методике, с данными, получаемыми на современном оборудовании с высокой локальностью измерений, т.е. при малых глубинах индентирования.

Исследование все более и более мелких структурных элементов материалов и покрытий представляет определенную сложность даже для современного оборудования. Даже с помощью современной техники, обладающей возможностью высокоточного фиксирования смещений и нагрузок измерительных инструментов, не всегда удается тривиально решать новые возникающие задачи.

Решение с помощью современного оборудования практических задач по определению физико-механических свойств как пиролитических карбидохромовых покрытий, так и их отдельных слоев толщиной 1 мкм и менее [3], входящих в состав слоистых материалов является одной из целей настоящей работы.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследуемые покрытия получали путем пиролиза хромоорганической жидкости (ХОЖ) “Бархос” (ТУ-1149-78), которая представляет собой смесь гомологов бис-ареновых соединений хрома. Осаждение покрытий производили на плоские подложки из циркония в температурном диапазоне 450 – 570 °С. Толщина,

полученных в ходе экспериментов покрытий, достигала 70 мкм, а скорость их осаждения – 3 мкм/мин. Перед осаждением реакционный объем откачивали до давления  $5 \cdot 10^{-2}$  Торр, нагревали образец до заданной температуры и подавали реагент в зону реакции. Откачку реакционного объема осуществляли с помощью насоса АВЗ-20.

Для исследования физико-механических свойств полученных покрытий образцы с покрытием помощью электроискрового станка разрезали пополам с и изготовляли поперечные металлографические шлифы плоскости разреза обеих частей образца. Одну из “зеркальных” половинок исследовали с помощью микро- и наноиндентирования, а вторую использовали для исследования структуры покрытия, которую выявляли с помощью электрохимического травления в 10% растворе щавелевой кислоты. Фотографии поперечных шлифов “зеркальных” частей одного и того же участка образца с покрытием представлены на рис. 1 и рис. 2 .

Испытания проводились по следующей схеме: поиск поверхности образца (скорость приближения 10 нм/с), рост нагрузки на индентор до тех пор, пока не будет достигнута глубина 200 нм, выдержка при этой нагрузке 10 секунд, уменьшение нагрузки на 90%, выдержка при постоянной нагрузке в течении 100 секунд для измерения теплового дрейфа, полная разгрузка индентора. Точность измерения глубины отпечатка 0,01 нм, нагрузка на индентор – 50 нН. Испытания проводились при постоянной скорости деформации в контакте  $0,05 \text{ с}^{-1}$ . Отпечатки наносили таким образом, чтобы обеспечить возможность измерения твердости каждого слоя, расстояние между отпечатками составляло 3 мкм. Расчет твердости и модуля упругости проводили по анализу полученной нагрузочной кривой по методу Оливера-Фарра.

Параллельно проводили измерения микротвердости с помощью микротвердомера ПМТ-3 с помощью четырехгранной пирамиды Виккерса при нагрузках 0,2 и 0,5 Н по стандартной методике, а также с использованием фотографии отпечатка для измерения его диагоналей с целью повышения точности измерений.

Оптимизация параметров индентирования необходима в обоих случаях. При измерении микротвердости исследуемых покрытий с помощью микротвердомера ПМТ-3 оптимальной является нагрузка 0,5 Н. При нагрузке 0,2 Н точность определения твердости по стандартной методике заметно снижается.

При nanoиндентировании с помощью Nano Indentor G-200 оптимальная глубина индентирования зависит от радиуса скругления наконечника пирамиды Берковича. На момент проведения измерений радиус скругления наконечника индентора составлял 110 нм. Для оценки затупления вершины индентора Берковича были проведены трехмерные топометрические измерения формы отпечатка индентора в образце монокристалла алюминия. Измерения проводили на сканирующем зондовом микроскопе Nano Scope.

Оптимальное значение глубины nanoиндентирования определяли, сравнивая значения твердости измеренной двумя способами с учетом соответствующих поправок на площадь, используемую в формуле для вычисления твердости в каждой из методик.

Следует отметить, что технологически, изготовление трехгранной пирамиды Берковича с более острой вершиной проще, чем изготовление четырехгранной пирамиды Виккерса, поскольку три непараллельных плоскости при пересечении всегда образуют острую вершину пирамиды. А изготовление острой вершины четырехгранной пирамиды требует дополнительных усилий.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена структура пиролиитического карбидохромового покрытия осажденного на подложку из циркония. Первый от подложки слой (толщина ~8 мкм) имеет столбчатую структуру и получен при температуре осаждения 530 – 550 °С. Второй и третий слои получены на поверхности первого в следующем эксперименте при температуре осаждения 480 – 500 °С. Их толщина – 27 и 28 мкм, соответственно. Как видно из рис. 1, внутренние структурные слои, входящие в состав слоев 2 и 3, полученных на втором

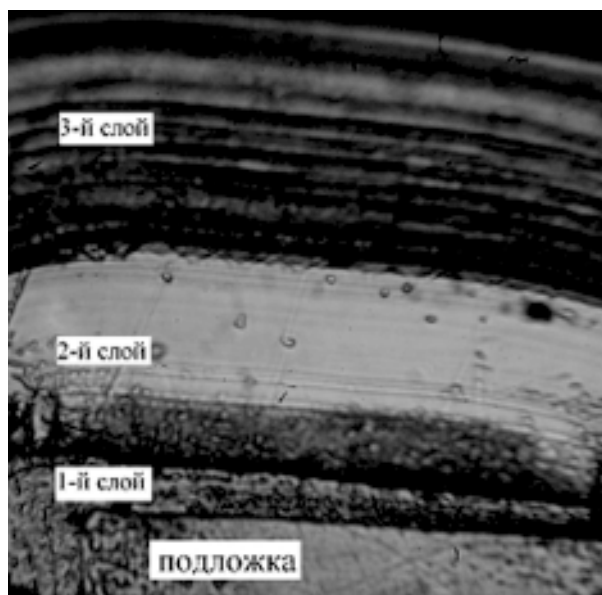


Рис. 1. Структура пиролиитического карбидо-хромового покрытия на Zr подложке, выявленная электрохимическим травлением.  $\times 1200$ .

этапе осаждения покрытия, отличаются между собой по толщине и травимости.

Толщина крупных слоев, внутри слоя 3 покрытия, достигала  $\sim 2 \div 2,5$  мкм, а более тонкие слои между ними имели толщину  $\sim 0,2 \div 0,5$  мкм. Визуально, наиболее крупные слои, внутри слоя 2 покрытия, достигали  $\sim 1$  мкм, а наиболее тонкие из них  $\sim 0,2 - 0,5$  мкм. Более точное определение затруднено тем, что эти мелкие слои плавно (по составу), переходят один в другой, не имея более или менее четкой границы. Размеры структурных элементов таких слоев, скорее всего, имеют еще более мелкие размеры. Это позволяет предположить, что аномально высокая коррозионная стойкость таких покрытий [4, 5], получаемых в определенных диапазонах параметров ведения процесса осаждения покрытий, обусловлена размерами их структурных элементов.

Резкую границу между слоями покрытия возможно получать в ходе реализации некоторых схем PVD процессов осаждения покрытий. Это удобно при проведении измерений, однако не всегда положительно сказывается на механических свойствах получаемых покрытий. Постепенное изменение состава и структуры пиролиитического карбидохромового покрытия в процессе его химического осаждения из газовой фазы должно положительно сказываться на таких эксплуатаци-

ционных свойствах этих покрытий, как например, когезионная прочность слоев. Таким образом, покрытие представляет собой представляет собой композиционный материал состоящий из чередующихся слоев различной твердости, обладающий высокой износостойкостью [6].

Как известно, слои пиролитических карбидохромовых покрытий отличаются как составом, так и твердостью. Так, по данным авторов работы [7], колебание твердости слоев покрытия происходит в диапазоне от 10 до 24 ГПа. Но методику определения твердости и погрешности измерения авторы не указывают.

Наноиндентирование проводили на тех же образцах, что использовались для микроиндентирования с помощью ПМТ-3.

На рис. 2 видны две параллельных дорожки наноиндентирования покрытия. Наноиндентирование проводили на глубину 200 нм с шагом 3 мкм, расстояние между рядами составляло также 3 мкм. Результаты наномеханических испытаний представлены на рис. 3.

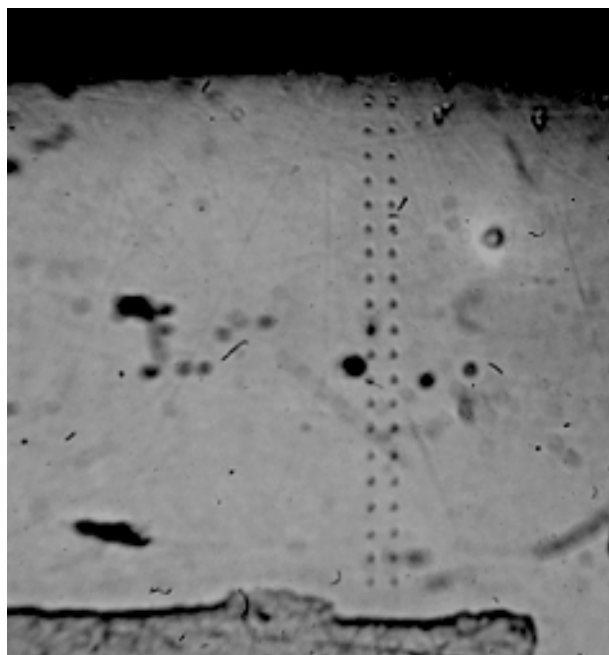


Рис. 2. Поперечный шлиф ответной части образца после наноиндентирования. Толщина покрытия 63 мкм.  $\times 1200$ .

Наивысшая твердость наблюдалась для столбчатой структуры (1-й слой рис. 1) покрытия у подложки (участок между 52 и 60 мкм на рис. 3). Самые низкие значения твердости наблюдались на тонких слоях пок-

рытия. Величина твердости покрытия при глубине индентирования 200 нм, составляла:

- для столбчатой структуры 25 – 26 ГПа (1-й слой);
- для крупных слоев покрытия – 19 – 21 ГПа (3-й слой);
- для мелких слоев – 17 – 19 ГПа (2-й слой).

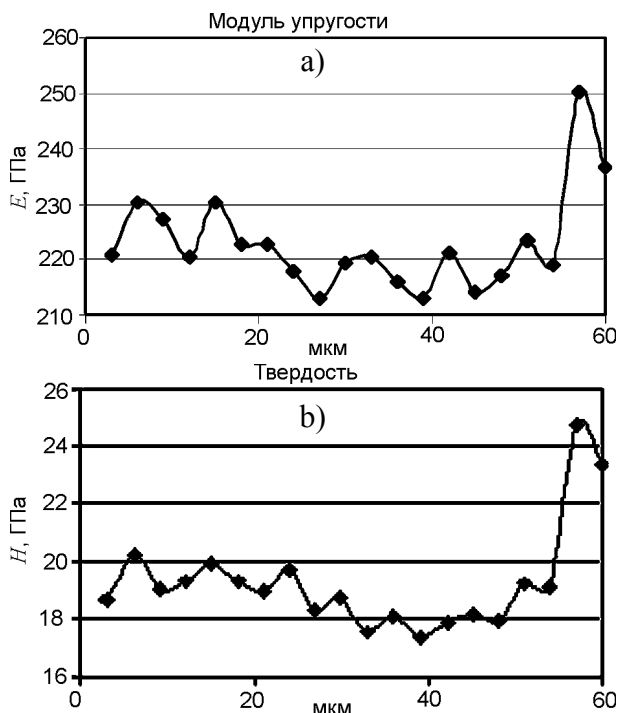


Рис. 3а, б. Графики изменения модуля упругости и твердости карбидохромового покрытия по его толщине. (Nano Indentor G-200).

Следует отметить, что как нижний, так и верхний предел значения твердости материала покрытия, определенный при наноиндентировании, несколько выше значений, характерных для данных образцов с покрытием определяемых с помощью ПМТ-3. Это различие, скорее всего, связано с методикой определения твердости  $H$  по формуле  $H = P/S$ , где  $P$  – нагрузка, а  $S$  – площадь ее приложения. При определении твердости по Виккерсу,  $S$  – это площадь поверхности отпечатка пирамиды, а при определении твердости по Мееру  $S$  – это площадь основания пирамиды отпечатка. Расчеты показывают, что площадь боковой поверхности пирамиды больше в 1,16 раза площади ее основания. Данные в серии измерений микротвердости по Виккерсу этого же образца при нагрузке 0,5 Н представлены в табл. 1.

Таблица 1

Значение микро-твердости, ГПа	13,9	15,1	16,8	18,1	19,9	21,9
% от общего числа измерений	20	25	10	20	20	5

Разделив предельные значения нанотвердости 17 и 26 ГПа на 1,16, получим 14,6 и 22,4 ГПа, соответственно. Учитывая, что погрешность измерения твердости по Виккерсу лежит в пределах от 5 до 20%, в зависимости от твердости измеряемого материала, можно считать, что величины твердости практически совпадают. Таким образом, при глубине наноиндентирования 200 нм достигнуто удовлетворительное совпадение данных измерения микро- и нанотвердости исследуемого покрытия.

Снижение нагрузки индентирования ниже оптимальной величины (0,5 Н) при измерении с помощью ПМТ-3 микротвердости пиролитических карбидохромовых покрытий имеющих достаточно высокую твердость приводит к сильному росту погрешности измерений. Это связано с большой относительной погрешностью оптического измерения диагоналей отпечатков малого размера. Поэтому, для повышения точности измерений при малой нагрузке 0,2 Н, а также с целью оценки погрешности измерения с помощью ПМТ-3, возникающей при снижении размера отпечатка индентора, производили фотографирование этих отпечатков. Измерения диагоналей отпечатка пирамидки Виккерса производили на мониторе при увеличении 2500 и 5000 раз и затем выполняли расчет по стандартной формуле для определения микротвердости покрытия. Данные по микротвердости покрытия определенные двумя способами при нагрузке 0,2 Н приведены в табл. 2. Без сомнения, точность измерений с

применением фотоувеличения отпечатка – возрастает, но все же сам размер отпечатка слишком велик в сравнении с толщинами слоев покрытия и это не позволяет определить твердость отдельного слоя, даже при попадании центра отпечатка в центр слоя.

Характерный размер диагонали отпечатка для пирамиды Виккерса в процессе измерения микротвердости пиролитических карбидохромовых покрытий при нагрузке 0,5 Н составлял 6 – 8 мкм, а при нагрузке 0,2 Н – 5 ÷ 6 мкм. Это означает, что в площадь отпечатка, в обоих случаях, попадает достаточно большое количество слоев покрытия имеющих различную твердость. Следовательно, микротвердость, измеренная при этих нагрузках является интегральной величиной для нескольких слоев покрытия, а измерение твердости отдельного слоя по этой методике не представляется возможным.

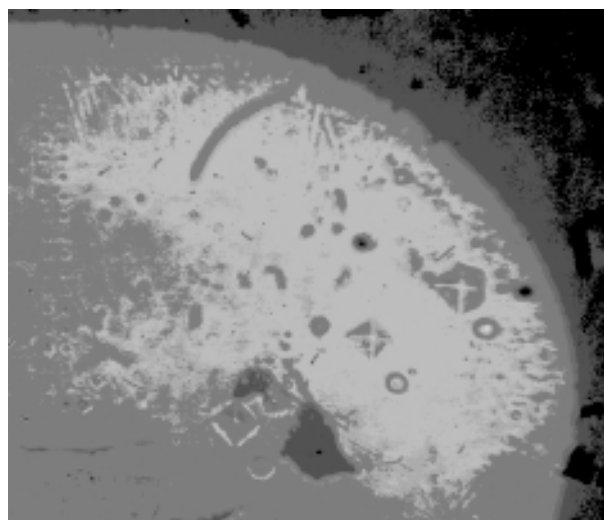


Рис. 4. Сравнение отпечатков полученных при микро- и наноиндентировании. ×1000.

Как видно из рис. 4, размеры отпечатков при индентировании пирамидой Берковича при глубине индентирования 200 нм (Nano Indentor G-200) заметно меньше отпечатков микроиндентирования с нагрузкой 0,5 Н.

Сторона восстановленного треугольного отпечатка пирамидки Берковича при глубине

Таблица 2

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ПМТ-3, (ГПа) станд. методика	11,4	11,4	10,1	10,1	13,2	11,4	13,2	11,4	11,4	10,5	10,1
с применением фото, (ГПа)	17,6	21,5	12,8	13,2	16,2	18,2	17,5	13,4	12,7	11,9	10,9

индентирования 200 нм для пиролитических карбидохромовых покрытий составляет ~960 нм и зависит от механических свойств исследуемого материала. Размер стороны невосстановленного отпечатка пирамидки Берковича при глубине индентирования 200 нм достигает 1500 нм. Диагональ восстановленного отпечатка пирамидки Виккерса для этого же материала лежит в диапазоне от 7 до 9 мкм и зависит от его твердости. Таким образом, это более чем на порядок повышает локальность объема, в котором производится измерение свойств материала. Тем не менее, размер отпечатка пирамидки Берковича превосходит толщину большинства слоев покрытия.

Попытка дальнейшей локализации зоны исследований за счет снижения глубины наноиндентирования возможна только для случаев, когда радиус скругления острия пирамидки Берковича заметно ниже глубины индентирования. Чем меньше глубина индентирования, тем больше погрешность измерения, которая возникает из-за неидеальной формы острия пирамидки, которой только при достаточно большой глубине индентирования можно пренебречь. Так для радиуса скругления 110 нм при снижении глубины индентирования до 50 нм, колебания величины измеренной нанотвердости происходило в пределах от 10 до 80 ГПа. В этом случае объем невосстановленного отпечатка пирамиды Берковича идеальной формы, который входит в формулу для вычисления истинной (объемной) твердости [8], в 1,4 раза больше фактического объема отпечатка реальной пирамиды Берковича с радиусом скругления острия 110 нм для той же глубины проникновения индентора. Для глубины 100 нм – это соотношение, по оценочным расчетам, составляет 1,14 раза.

При глубине индентирования 200 нм различие объемов невосстановленного отпечатка пирамидки Берковича идеальной формы и реальной пирамидки (с радиусом скругления 110 нм) значительно снижается и составляет 1,5%.

Помимо этого, на точность определения твердости материала могут оказывать существенное влияние такие факторы, как из-

менение механизмов пластической деформации материалов при снижении размеров деформируемого объема [9, 10].

## ВЫВОДЫ

1. Размер радиуса скругления используемой для измерений пирамидки Берковича определяет минимальную глубину индентирования обеспечивающую требуемую достоверность измерений.
2. Глубина индентирования 200 нм при радиусе скругления острия пирамидки Берковича 110 нм обеспечивает хорошее совпадение значений микротвердости определенных по стандартной методике с помощью пирамидки Виккерса с данными твердости полученными по методу Оливера-Фара.
3. Не смотря на существенное увеличение локальности измерений, при использовании метода Оливера-Фара, корректное определение твердости отдельных слоев покрытия при тривиальном применении этого метода на имеющемся оборудовании не представляется возможным из-за соотношения размеров отпечатка индентора и толщин слоев исследованного покрытия. Возможно, использование скретч-тестирования поперечного шлифа слоистого покрытия может помочь в решении существующей задачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583.
2. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Микро- и наноконтактное взаимодействие твердых тел// Природа. – 2003. – № 4. – С.60-68.
3. Щуров А.Ф. Структура и механика разрушения покрытий, получаемых термическим разложением хроморганических соединений//В кн.: Применение металлоорганических покрытий и материалов. (Горький, 1987). Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ., М.: Наука. – 1987. – С. 59-61.
4. Соловьева Н.А., Фаличева А.И., Соловьев И.Ф. и др. Взаимосвязь коррозионно-электрохимического поведения, ТКС и химического состава

- ва пленок пиролитического хрома, полученных пиролизом бис-ареновых А-комплексов //В кн.: II Всесозное совещание по металлоорганическим соединениям для получения металлических и окисных покрытий (Горький, 1977): Тез. докл. М.: Наука. – 1977. – С. 58-59.
5. Пашкин В.А., Гусев В.А., Крашенинников В.Н. и др. Влияние добавки дибензилового эфира на процесс осаждения пиролитических карбидохромовых покрытий и их свойства//В кн.: Применение металлоорганических покрытий и материалов. (Горький): Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ., М.: Наука. – 1987. – С. 53-54.
  6. Костенков В.А., Крашенинников В.Н. Эксплуатационные свойства пиролитических карбидохромовых покрытий. – В кн.: Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. – М.: Наука, 1986. – 256 с.
  7. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д., Горовой А.П., Струлев В.М. Исследование физико-механических свойств пиролитических хромовых покрытий//В кн.: Применение металлоорганических покрытий и материалов. (Горький): Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. М.: Наука. – 1987. – С. 68-71.
  8. Мощенок В.И. Определение истинной твердости деталей дорожных машин инденторами различной формы//Вестник ХНАДУ. – Харьков: ХНАДУ. – 2007. – Вып. 38. – С. 285.
  9. Головин Ю.И., Тюрин А.И. Микро- и наноконтактное взаимодействие твердых тел// Природа. – 2003. – № 4.
  10. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикробъемках тонких приповерхностных слоях и пленках//ФТТ. – 2008. – Т. 50, Вып. 12. – С. 2113-2142.
- LITERATURA**
1. 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. – Vol. 7, № 6. – P. 1564-1583.
  2. Golovin Yu.I., Tyurin A.I. Mikro- i nanokontaktnoye vzaimodeystviye tverdykh tel//Priroda. – 2003. – № 4. – S. 60-68.
  3. Shchurov A.F. Struktura i mekhanika razrusheniya pokrytiy, poluchayemykh termicheskim razlozheniyem khromorganicheskikh soyedineniy//V kn.: Primeneniye metalloorganicheskikh pokrytiy i materialov. (Gorkiy, 1987). Tez. dokl. 5<sup>go</sup> Vsesoyuz. soveshch. – M.: Nauka. – 1987. – S. 59-61.
  4. Solovyeva N.A., Falicheva A.I., Solovyev I.F. i dr. Vzaimosvyaz korrozionno-elektrokhimicheskogo povedeniya, TKS i khimicheskogo sostava plenok piroliticheskogo khroma, poluchennykh pirolizom bisarenovykh A-kompleksov// II<sup>oe</sup> Vsesoznoye soveshchaniye po metalloorganicheskim soyedineniyam dlya polucheniya metallicheskih i okisnykh pokrytiy (Gorkiy, 1977): Tez. dokl. – 1977. – M.: Nauka. – S. 58-59.
  5. Pashkin V.A., Gusev V.A., Krasheninnikov V.N. i dr. Vliyaniye dobavki dibenzilovogo efira na protsess osazhdeniya piroliticheskikh karbidokhromovykh pokrytiy i ikh svoystva//V kn.: Primeneniye metalloorganicheskikh pokrytiy i materialov. (Gorkiy): Tez. dokl. 5<sup>go</sup> Vsesoyuz. soveshch., M.: Nauka. – 1987. – S. 53-54.
  6. Kostenkov V.A., Krasheninnikov V.N. Eksploatatsionnyye svoystva piroliticheskikh karbidokhromovykh pokrytiy. – V kn.: Primeneniye metalloorganicheskikh soyedineniy dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytiy i materialov. – M.: Nauka, 1986. – 256 s.
  7. Lakhtin Yu.M., Kogan Ya.D., Gorovoy A.P., Strulev V.M. Issledovaniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv piroliticheskikh khromovykh pokrytiy//V kn.: Primeneniye metalloorganicheskikh pokrytiy i materialov. (Gorkiy): Tez. dokl. 5<sup>go</sup> Vsesoyuz. soveshch. – M.: Nauka. – 1987. – S. 68-71.
  8. Moshchenok V.I. Opredeleniye istinnoy tverdosti detaley dorozhnykh mashin indentorami razlichnoy formy//Vestnik KhNADU. – Kharkov: KhNADU. – 2007. – Vyp. 38. – S. 285.
  9. Golovin Yu.I., Tyurin A.I. Mikro- i nanokontaktnoye vzaimodeystviye tverdykh tel//Priroda. – 2003. – № 4.
  10. Golovin Yu.I. Nanoindentirovaniye i mekhanicheskiye svoystva tverdykh tel v submikroobyemakh tonkikh pripoverkhnostnykh sloyakh i plenkakh//FTT. – 2008. – T. 50, Vyp. 12. – S. 2113-2142.