

---

## Методы и средства контроля механических свойств микро- и нанометровых покрытий и модифицированных приповерхностных слоев



**Гоголинский  
Кирилл  
Валерьевич**

Генеральный директор ООО «НТТ-Константа» (Санкт-Петербург), к. т. н.



**Власько  
Владимир  
Александрович**

Генеральный директор ЗАО «Константа» (Санкт-Петербург), д. т. н. Научные интересы: контроль физико-механических характеристик, микро- и наноструктуриро-ванных материалов.

### Введение

В настоящее время в разных областях промышленности все чаще применяются технологии нанесения микро- и нанометровых покрытий, а также упрочнения и модификации поверхности для защиты от воздействия окружающей среды, уменьшения трения и износа в подшипниках и трущихся парах, повышения эффективности и увеличения срока службы обрабатывающего инструмента, обеспечения биологической совместимости имплантов в медицине, для декоративных целей и т. д. К таким покрытиям относятся гальванические, плазменные, магнетронные, электродуговые и др. Для упрочнения тонких приповерхностных слоев используются технологии лазерной закалки, химико-термические методы (азотирование, цементация и др.), различные технологии плазменной модификации и активации поверхности. Их толщина может быть от нескольких микрометров до десятков нанометров. Измерение механических параметров (твердость, модуль упругости, прочность и др.) и контроль качества тонких покрытий представляет серьезную научно-техническую проблему, основным принципам решения которой посвящена данная статья.

### Физические основы и общие принципы измерения твердости

Понятие твердости имеет множество разных определений как с точки зрения физической интерпрета-

ции этого свойства твердых тел, так и с точки зрения методики измерений. Наиболее общим представляется определение, что твердость — «способность материала сопротивляться вдавливанию в него более твердого тела» [1, 2]. Методически все известные способы «прямого» измерения твердости заключаются в том, что твердое тело известной формы — индентор — вдавливают в поверхность исследуемого материала с контролируемым усилием, а затем измеряют количественные параметры возникшего дефекта — отпечатка. Существуют два основных способа измерения твердости: путем вдавливания индентора перпендикулярно поверхности (индентирование) и царапания вдоль поверхности с постоянным усилием (склерометрия). В зависимости от того, какой применяется индентор, с каким усилием производится нагружение и какой параметр возникшего при этом отпечатка измеряется, различают разные методы измерения твердости. В частности, метод Бринелля подразумевает вдавливание шарика с дискретным рядом нагрузок с измерением диаметра отпечатка; в методе Роквелла [4] измеряется глубина внедрения индентора после снятия нагрузки, т. е., по сути, глубина отпечатка; в методе Виккерса [5] индентором является четырехгранная пирамида, а измеряют при этом диагональ образовавшегося квадратного отпечатка. Расчет значения или числа твердости производится по-разному для разных методов, в результате возникают соответствующие шкалы твердости, являющиеся безразмерными шкалами порядка, которые позволяют сравнивать величины твердости только качественно (больше-меньше), но не допускают количественную оценку параметра твердости как физической величины. Такое положение вещей приводит к тому, что значения чисел твердости не могут быть корректно сопоставлены между собой в общем случае и допускают сравнения только для похожих материалов и в случае близких параметров измерений (нагрузки).

В этой связи нельзя не сказать о косвенных методах измерения твердости: динамическом (ударном) и ультразвуковом. Приборы, реализующие эти методы, измеряют не собственно твердость как меру деформации материала, а параметры, косвенно связанные с твердостью (диссипацию энергии при ударе, затухание ультразвуковых колебаний и т. п.). В результате градуировка таких приборов производится индивидуально для очень узкого перечня исследуемых материалов с близкими свойствами, а расчет значения твердости осуществляется по таблицам соответствия, составленным именно для конкретного типа материала.

Подобный подход к определению твердости как механической величины и методам ее измерения удовлетворителен, когда речь идет о контроле параметров близких по свойствам материалов с заранее известными свойствами (цветные металлы, черные металлы и т. п.). Однако для измерений свойств таких сложных объектов контроля, которыми являются тонкие пленки и приповерхностные слои, необходимо ввести физически более обоснованное и универсальное определение твердости, которое бы позволило не только количественно оценивать результаты измерений на микро- и наномасштабе, но и сопоставлять их с макроскопическими свойствами других материалов. Это необходимо, в частности, чтобы сравнивать механические свойства деталей, на которые наносится покрытие, и самого покрытия для оценки эффективности и практической пользы от его нанесения.

Вопросы унификации определения твердости были всесторонне рассмотрены в работе [1] и исследованы в контексте измерений на субмикронных и нанометровых масштабах в работе [6]. Для введения «универсального» определения твердости необходимо определить физическую природу деформации тела при вдавливании, а также форму вдавливаемого тела — индентора.

**Деформация.** Большинство современных методов измерения твердости требуют соблюдения условия упруго-пластической деформации и, как следствие, отсутствие хрупкого разрушения материала под индентором. Наиболее полно упруго-пластические свойства твердых тел описываются кривой зависимости напряжения от деформации  $\sigma(\epsilon)$  (рис. 1).

В идеальных модельных условиях такая кривая строится при растяжении (сжатии) стержня, изготовленного из исследуемого материала, с помощью «разрывной машины». Однако использовать этот метод для определения свойств готовых изделий и, тем более, тонких пленок невозможно. При измерении твердости каждый участок поверхности, на который воздействует индентор, подвергается некоторой деформации  $\epsilon$ , при этом в материале возникает соответствующее напряжение  $\sigma$ . Сумма напряжений в каждой точке поверхности под индентором дает силу сопротивления материала нагрузке, приложенной к индентору. Когда в процессе индентирования индентор достиг своей максимальной глубины и остановился, сила, приложенная к индентору, равна силе сопротивления материала. Если эту силу поделить на площадь проекции области контакта, то получится величина, имеющая физический смысл



Рис. 1. Кривая напряжение-деформация

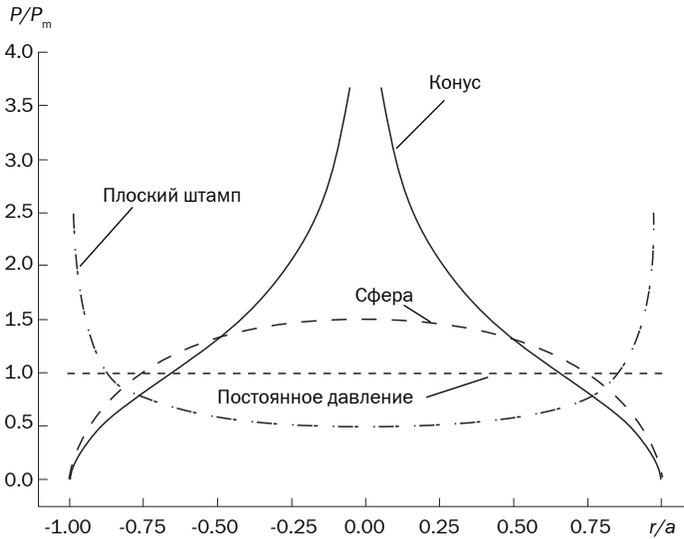


Рис. 2. Профиль распределения давления в площади контакта для инденторов разной формы:  $P$  — локальное давление,  $P_m$  — среднее давление,  $r$  — расстояние от центра,  $a$  — радиус контакта

среднего контактного давления под индентором, измеряемая в паскалях ( $\text{H}/\text{m}^2$ ). Твердость, измеренная в этих единицах, имеет очевидный физический смысл, может сравниваться количественно и служить универсальной шкалой твердости. Однако необходимо учитывать неопределенность данной шкалы, связанную с формой индентора.

В описанной модели в каждой точке области контакта индентора деформация, а, следовательно, и напряжение, зависят от формы индентора. Распределение деформаций под инденторами разной формы приведено на рис. 2 [7]. В результате оказывается, что среднее контактное давление сильно зависит от формы индентора. Поэтому, чтобы исключить данную неопределенность, необходимо выбрать индентор заданной формы, удовлетворяющий требованию самоподобия: характерный размер (диагональ) сечения должен линейно зависеть от расстояния до вершины. Этому требованию удовлетворяют пирамиды: четырехгранная Виккерса и трехгранная Берковича.

### Особенности измерения механических свойств тонких пленок

При измерении механических свойств тонких пленок необходимо учитывать тот факт, что глубина распространения пластической деформации под индентором приблизительно равна радиусу площади контакта индентора (рис. 3а). Поэтому характерный размер площади отпечатка индентора не должен превышать толщины измеряемого покрытия. В противном случае на результат измерений оказывают влияние свойства подложки (рис. 3б).

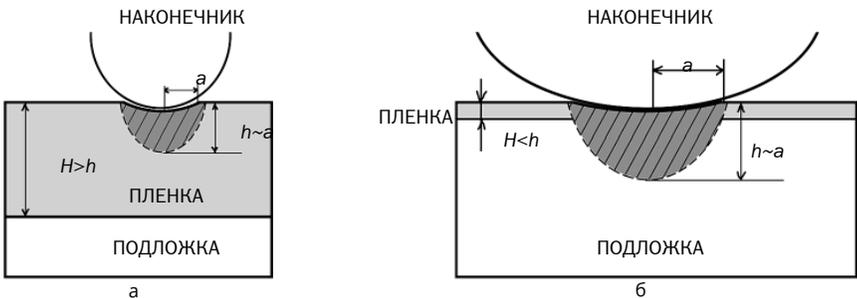


Рис. 3. Иллюстрация влияния подложки на измерение твердости пленок и покрытий: а — измерение твердости покрытия без влияния подложки; б — пример измерения, в основном, свойств подложки

Отличие упрочненных и модифицированных слоев от тонких покрытий заключается чаще всего в наличии или отсутствии границы раздела между поверхностным слоем и подложкой. Покрытия имеют, как правило, иной химический состав и физико-механические свойства, нежели материал подложки, и, следовательно, на границе раздела происходит резкое изменение свойств, приводящее зачастую к возникновению напряженных состояний в системе покрытие — подложка. При поверхностной модификации свойства материала могут плавно меняться по мере заглупления в исходный материал. В этом случае необходимо контролировать не только свойства поверхностного слоя с постоянными свойствами, но и их распределение по глубине.

Для измерения твердости на масштабах до нескольких сотен микрометров традиционно используется метод измерения микротвердости по Виккерсу. Для индентора Виккерса соотношение диагонали контакта к глубине внедрения составляет  $\approx 1/10$ , и, следовательно, глубина внедрения индентора не должна превышать  $1/10$  толщины. При измерении микротвердости тонких пленок методом Виккерса при размерах отпечатка менее 10 мкм возможность точного измерения диагонали отпечатка оптическим микроскопом ограничена его разрешающей способностью. Кроме того, на таких масштабах необходимо учитывать эффект упругого восстановления отпечатка не только упруго-пластичных материалов, но и металлов, который приводит к большой ошибке измерений и завышению измеренного значения твердости (до 2 раз). Из-за этого метод Виккерса позволяет измерять без влияния подложки твердость пленок толщиной не менее 10 мкм.

Для измерения свойств тонких покрытий и поверхностных слоев необходимо применять методы, принципиально отличающиеся от классических методов индентирования, при которых измеряются размеры восстановленного отпечатка.

Для измерения твердости покрытий и модифицированных слоев толщиной менее 10 мкм был разработан метод измерительного индентирования.

### **Метод измерительного индентирования**

Основы метода измерительного индентирования были разработаны в 1960–70 гг. в СССР, где он был более известен как метод «кинетической твердости» [8]. Широкое распространение в мире метод получил после

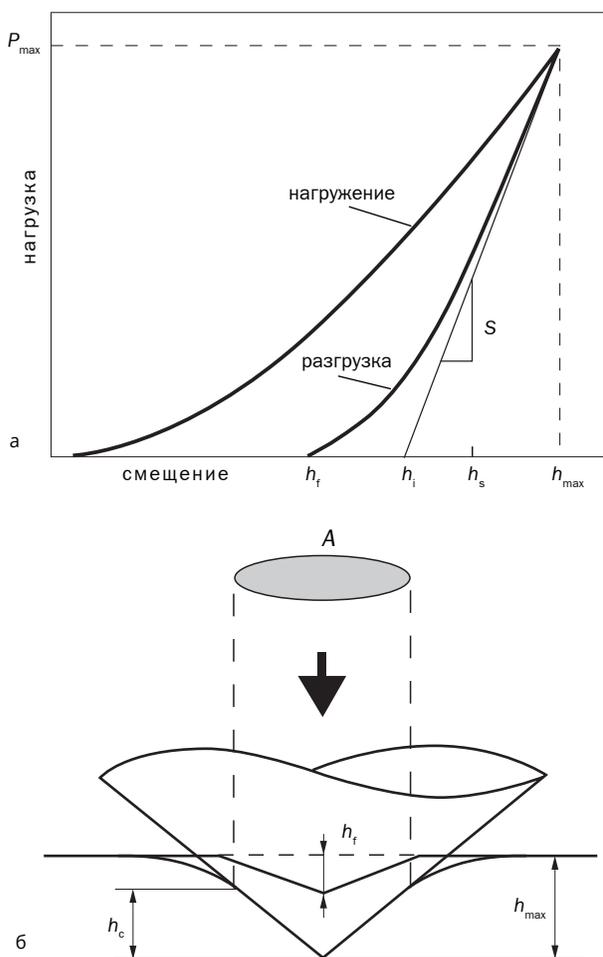


Рис. 4. Алгоритм измерения твердости методом наноиндентирования: *a* — кривая  $P(h)$  зависимости нагружение–внедрение; *б* — схематическая иллюстрация измерения параметров кривой  $P(h)$ , где  $h_{\max}$  — максимальная глубина внедрения индентора,  $h_c$  — глубина внедрения с учетом прогиба поверхности,  $h_f$  — глубина восстановленного отпечатка,  $A_c$  — проекция площади контакта

публикации работы [9], в которой была предложена наиболее согласованная модель анализа экспериментальных зависимостей.

Метод измерительного индентирования заключается в следующем: индентор известной формы под действием нагрузки  $P$  вдавливается

в поверхность образца с постоянной скоростью. При достижении заданной нагрузки  $P_{\max}$  или глубины вдавливания  $h_{\max}$  движение останавливается на определенное время для выдержки материала под нагрузкой. После этого индентор отводится в обратном направлении. В процессе нагружения и отвода индентора (разгрузки) производится фиксация значений нагрузки и соответствующих смещений. Результирующая зависимость представляет собой кривую нагружение-внедрение (рис. 4а).

Используя выбранную теоретическую модель, по данной экспериментальной кривой автоматически рассчитывается твердость. Стандарт ISO 14-577 регламентирует две шкалы твердости:

1. Твердость по Мартенсу  $HM$ , равная отношению максимальной нагрузки  $P_{\max}$  к площади  $A_s$  поверхности части индентора, внедренной в материал:

$$HM = P_{\max} / A_s. \quad (1)$$

При этом  $A_s$  рассчитывается, исходя из геометрии индентора. Для идеального индентора Берковича  $A_s = 26,97h_c^2$ .

2. Твердость индентирования  $H_{IT}$ , равная отношению максимальной нагрузки  $P_{\max}$  к площади  $A_c$  проекции контакта индентора с поверхностью:

$$H_{IT} = P_{\max} / A_c. \quad (2)$$

Для идеального индентора Берковича  $A_c = 24,5h_c^2$ .

Определение твердости  $H_{IT}$  авторы считают более предпочтительным с методической точки зрения, т. к. определить площади проекции отпечатка значительно проще, чем измерить площадь поверхности части индентора, внедренной в материал. Также определение твердости  $H_{IT}$  имеет очевидный физический смысл среднего контактного давления под индентором и измеряется в паскалях ( $H/m^2$ ). Это позволяет перейти при определении значений твердости от безразмерных шкал к физически осмысленной универсальной шкале твердости.

Для анализа кривых нагружения — внедрения используется метод, предложенный Оливером и Фарром [1]. Как было указано, в рамках данного метода твердость  $H$  образца определяется уравнением (2). Наибольшая глубина внедрения  $h_c$  индентора в образец вычисляется по формуле:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon P_{\max} / S = h_{\max} - \varepsilon (h_{\max} - h_i). \quad (3)$$

Константа  $\varepsilon$  зависит от геометрии индентора ( $\varepsilon \approx 0,75$  для индентора Берковича),  $h_i$  — расстояние, соответствующее пересечению касатель-

ной к кривой разгрузки в начальной части с осью смещения (рис. 1а). Жесткость контакта  $S$  определяется по наклону начальной части кривой разгрузки  $P_{\max}$ :

$$S = (dP/dh) |_{P=P_{\max}} \quad (4)$$

Площадь проекции  $A_c$  определяется из заранее заданной функции формы индентора  $A(h)$  при подстановке рассчитанного значения контактной глубины  $h_c$ :  $A_c = A(h_c)$ . Функция формы индентора представляет собой зависимость площади сечения наконечника  $A$  от расстояния вдоль оси индентора  $h$ . Функция  $A(h)$  в рамках данного метода предполагается известной заранее.

Кроме измерения твердости описываемым методом, представляет интерес вычисление эффективного модуля упругости  $E_r$ , который по физическому смыслу наиболее близок к модулю Юнга:

$$E_r = (S/2\beta) (\pi/A_c)^{1/2}. \quad (5)$$

Константа  $\beta$  зависит от формы индентора. Для индентора Берковича с углом при вершине  $142^\circ$   $\beta = 1,034$ .

Благодаря своей простоте и оперативности получения конечного численного результата описанный метод наноиндентирования на сегодняшний день является единственным теоретически обоснованным, экспериментально подтвержденным и наиболее распространенным способом численного измерения твердости и модуля упругости на субмикронных и нанометровых масштабах.

Контроль механических свойств методом наноиндентирования регламентируется международными стандартами ISO 14577 [10] и ASTM E 2546-07 [11]. Недавно введен в действие аналогичный ГОСТ Р 8.748-2011.

### Сравнение с другими шкалами твердости и вопросы метрологии

*Сравнение с методом Виккерса.* Методически и физически наиболее близким измерительному индентированию является метод Виккерса. Для измерения твердости по методам Виккерса и измерительного индентирования используются, соответственно, четырех- и трехгранные алмазные пирамидальные инденторы Виккерса и Берковича. Т. к. эти инденторы эквивалентны (имеют одинаковую площадь проекции при одинаковых глубинах внедрения) и самоподобны (геометрия отпечатка не зависит от глубины внедрения), то соответствующие значения твердости связаны через постоянный коэффициент пересчета по формуле

$$H_{\Gamma} = 0,01057HV \text{ ГПа}. \quad (6)$$

Отличие методов заключается в том, что в методе Виккерса твердость определяется как отношение приложенной нагрузки к площади *поверхности* восстановленного отпечатка, в то время как в методе измерительного индентирования значение твердости равно отношению максимальной приложенной нагрузки к площади *проекции* невосстановленного отпечатка.

Как было сказано, метод измерительного индентирования позволяет исключить ошибки измерений, связанные со значительным упругим восстановлением отпечатка на микронных и нанометровых масштабах измерений, а также с принципиальным ограничением разрешающей способности оптических микроскопов при измерении размеров восстановленного отпечатка. Метод измерительного индентирования лишен этих недостатков и позволяет контролировать свойства разных материалов (от пластиков до твердых кристаллов) в большом диапазоне нагрузок и размеров отпечатка.

В настоящее время структура метрологического обеспечения измерений твердости основана на прослеживаемости ее значений от государственных первичных эталонов твердости к рабочим средствам через рабочие эталоны. Государственные эталоны представляют единичные экземпляры приборов, реализующие методики измерения, регламентируемые соответствующими стандартами [3–5]. Передача размера шкал твердости рабочим средствам измерений осуществляется через рабочие эталоны — меры твердости, калибруемые на соответствующем государственном эталоне твердости.

В настоящее время утвержденная поверочная схема для метода измерительного индентирования отсутствует. Особенности метода требуют нового подхода к процедуре калибровки реализующих его приборов. В первую очередь требуется независимая прецизионная калибровка прикладываемой силы и перемещения, а также методики определения фактической функции формы индентора  $A(h)$ . Точность ее определения особенно критична при измерениях на субмикронных и нанометровых глубинах внедрения, т. к. форма индентора в этой области может значительно отличаться от идеальной. Эквивалентность с методом Виккерса позволяет использовать соответствующие меры микротвердости с учетом формулы пересчета (6).

Проведенные исследования показали, что существующие меры микротвердости (как правило, металлические) не удовлетворяют требова-

ниям однородности свойств при измерениях с субмикронной и нанометровой локальностью.

Для решения задачи корректной калибровки твердомера, реализующего метод измерительного индентирования (нанотвердомера), необходим материал, удовлетворяющий следующим требованиям: физически однородный, изотропный, химически инертный, поддающийся тонкой обработке и обладающий известными свойствами.

В качестве такого материала был выбран аморфный оксид кремния — плавленный кварц. Все известные производители нанотвердомеров включают плавленный кварц в комплект поставки в качестве калибровочной меры. При этом если принять, что твердость такой меры одинакова на всех глубинах индентирования, то эталоном твердости «де факто» становится не прибор, а материал.

Известно, что механизмы пластической деформации различны для материалов с разными химическими связями: ионных кристаллов (металлы), ковалентных кристаллов, полимеров и др. Для адекватного измерения твердости необходимо в качестве эталонов использовать вещества, наиболее близкие к измеряемым по структуре и абсолютным значениям твердости, в частности, такие материалы как сапфир (грань [0001]), монокристаллический вольфрам, поликарбонат.

### **Преимущества метода измерительного индентирования**

Как было показано, метод измерительного индентирования обеспечивает наилучшую из всех существующих методов измерения твердости локальность и прецизионность измерений.

Отсутствие необходимости измерения отпечатка оптическим микроскопом позволяет автоматизировать процесс контроля и набирать большой объем результатов измерений для статистической обработки, что существенно повышает достоверность измерений.

При измерении свойств микро- и наноструктурированных материалов метод измерительного индентирования позволяет обеспечить локальность измерений (характерный размер отпечатка) менее 1 мкм, что позволяет измерять, в том числе, твердость различных фаз и включений. Пример таких измерений приведен на рис. 5.

Существенным отличием метода измерительного индентирования от всех других методов измерения твердости является возможность изме-

рения модуля упругости (Юнга), коэффициента упругого восстановления, ползучести, трещиностойкости и др. [2]

### Приборная база

На российском рынке представлены несколько крупных зарубежных производителей нанотвердомеров: Hysitron, Agilent Technologies (MTS), CSM-Instruments и др. Из российских приборов такого класса известны сканирующие нанотвердомеры серии «Наноскан» [12]. Ограничивает распространение нанотвердомеров их высокая стоимость и сложность в применении и обслуживании. В настоящее время их можно встретить

в основном в исследовательских лабораториях вузов и НИИ. С учетом сказанного в компании «НТТ-Константа» разработан прибор, предназначенный для технологического контроля тонких покрытий и модифицированных приповерхностных слоев, рассчитанный на использование в заводских лабораториях. Основные технические характеристики прибора показаны в табл. 1.

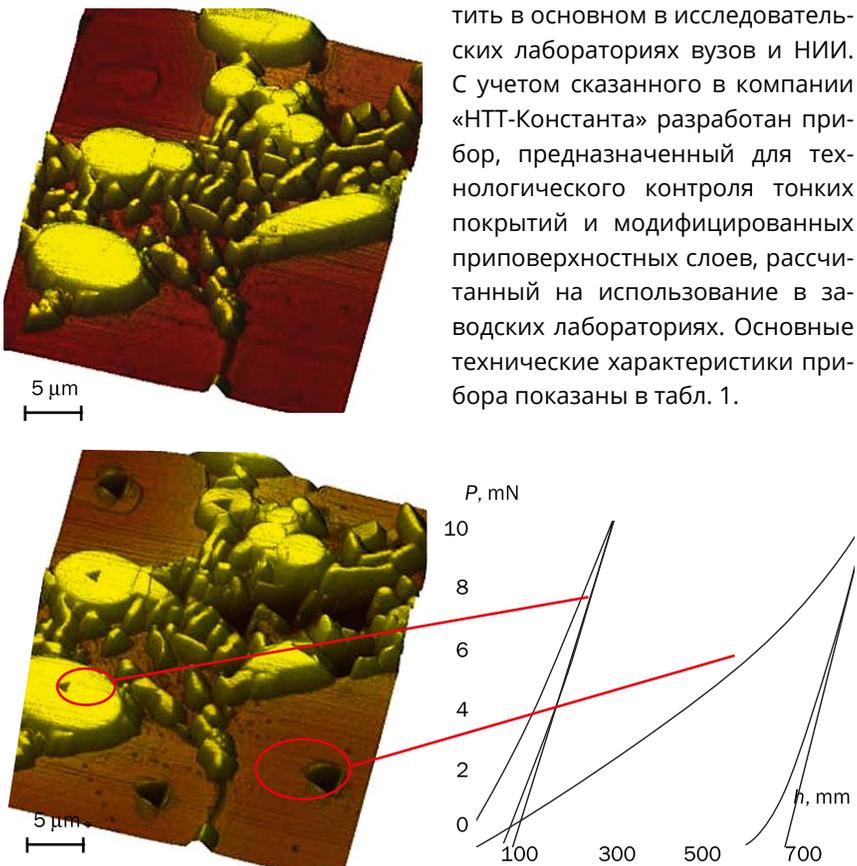


Рис. 5. Измерение свойств отдельных фаз микроструктурированного материала (алюминиевый сплав Д16)

Табл. 1. Основные технические характеристики прибора для технологического контроля тонких покрытий и модифицированных приповерхностных слоев

Диапазон прикладываемой нагрузки	100 мкН $\div$ 1 Н
Разрешение по нагрузке	10 мкН
Диапазон измерения твердости	0,1 $\div$ 60 ГПа (10 $\div$ 6000 HV)
Диапазон измерения модуля упругости	10 $\div$ 1000 ГПа
Диапазон перемещения индентора (макс.)	50 (100) мкм
Разрешение перемещения индентора	1 нм
Размер исследуемых образцов (не более)	50 $\times$ 50 $\times$ 30 мм
Диапазон перемещения предметного столика	50 $\times$ 50 мм
Шаг перемещения предметного столика	1 мкм

При создании этого прибора применены основные принципы и подходы, изложенные в этой статье. Используемые технические решения в конструкции зондов и компоновке прибора обеспечивают высокую стабильность измерений и достоверность получаемых результатов. Применяемые процедуры калибровки и методика измерений соответствуют российским и международным стандартам и учитывают результаты многолетних исследований в этой области.

## Выводы

Измерение механических свойств и, в частности, твердости тонких покрытий и модифицированных слоев требует применения принципиально новых методических подходов и технических решений. Современные приборы — нанотвердомеры, реализующие метод измерительного индентирования, обеспечивают необходимую локальность и прецизионность измерений. Для распространения этого метода для технологического контроля в промышленности необходимо создать метрологическую базу, в том числе: разработать и утвердить нормативно-методическую документацию, включая поверочную схему, методики калибровки и измерений; создать эталонную базу, включая государственный эталон и эталонные меры; разработать рабочие средства измерений, удовлетворяющие требованиям промышленности с точки зрения экономической эффективности и удобства в эксплуатации.

## Литература

1. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. — М.: Наука, 1976.
2. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology — J. Mater. Res. 2004. V. 19. N 1. P. 3–20.
3. ГОСТ 9012–59. Металлы. Метод измерения твердости по Бринеллю.
4. ГОСТ 9013–59. Металлы. Метод измерения твердости по Роквеллу.
5. ГОСТ Р ИСО 6507–1–2007. Металлы и сплавы. Измерения твердости по Виккерсу. Ч. 1. Метод измерения.
6. Гоголинский К. В., Решетов В. Н., Усеинов А. С. Об унификации определения твердости и возможности перехода при ее измерении к размерным величинам. — Измерительная техника. 2011. № 7. С. 28.
7. Морозов Е. М., Зернин М. В. Контактные задачи механики разрушения. — М.: Машиностроение, 1999.
8. Булычев С. И., Алехин В. П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. — М.: Машиностроение, 1990.
9. 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. V. 7. N 6. P. 1564–1583.
10. ISO 14577:2002, 2007. Материалы металлические. Определение твердости и других параметров материалов инструментальным методом вдавливания. Ч. 1–4.
11. ASTM E 2546–07. Standard practice for instrumented indentation testing.
12. Гоголинский К. В., Львова Н. А., Усеинов А. С. Применение сканирующих зондовых микроскопов и нанотвердомеров для изучения механических свойств твердых материалов на наноуровне. — Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 6. С. 28–36.