

А.М. Игнатова, А.М. Ханов, А.П. Скачков

Пермский государственный технический университет

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КАМНЕЛИТЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ

Проведено исследование камнелитых материалов методом непрерывного наноиндентирования трехгранной пирамидкой Берковича, и установлены структурные закономерности.

Конструкционные материалы и изготовленные из них детали машин, технологические узлы и т.д. в процессе эксплуатации находятся в постоянном контакте между собой и окружающими средами, предметами и частицами различных веществ и материалов. Первоначальной стадией всех видов такого взаимодействия твердых тел (механическое, механохимическое, гальваническое) является контактирование в небольшом количестве точек, происходит так называемое наноконтактное взаимодействие. Эти точки воспринимают на первоначальной стадии всю нагрузку, поэтому можно утверждать, что процессы, происходящие на этих наночастицах в приповерхностных слоях, определяют эксплуатационные свойства материалов и изделий, а именно износостойкость, химическую и каталитическую активность поверхности, способность выдерживать ударные нагрузки [1].

Основываясь на этом факте, ученые, стремящиеся создать материалы с высокой твердостью, обратились к наноструктурированию, чтобы обеспечить достаточное количество частиц с высокими механическими свойствами в поверхностных слоях материала или покрытия. Наноструктурированию могут быть подвергнуты не только металлы и полимеры, но и силикатные материалы, такие как керамика, или материалы, относящиеся к группам стеклообразных, стеклокристаллических и слюдокристаллических. Примером материала, относящегося к группе стеклокристаллических, является камнелитые материалы [2].

Камнелитые материалы – продукт высокотемпературной переплавки сырья минерального (основные и ультраосновные горные породы) и техногенного (металлургические шлаки, топливные золы и т.д.) происхождения, является материалом на основе силикатов, представляет собой сложную оксидную многокомпонентную систему. В настоящее время применяется в промышленности в качестве абразиво- и коррозионностойкого материала, так как обладает высокой твердостью и химической стойкостью. Классические методики (по Бринеллю, по Роквеллу), позволяющие изучать твердость на

макроуровне путем усреднения характеристик по всей поверхности контакта, не являясь достоверными применительно к каменному литью, а присвоение балла твердости в соответствие со шкалой Мооса не дает представления о природе этого свойства [3, 4, 5].

Изучение структуры и свойств камнелитого материала, а также необходимость разработки основ структурообразования требуют возможности исследовать и фиксировать процессы и значения свойств в зонах наноконтакта. Оборудование для проведения таких исследований и измерений должно локализованно воздействовать в нанобъемах и учитывать большую разницу в механических и других свойствах материала при переходе от макро- к наномасштабам.

Сегодня наиболее распространенным методом измерения механических свойств материала в наномасштабе является метод наноиндентирования. Принципиальная схема проведения исследований свойств поверхности материала методом наноиндентирования представлена на рис. 1.

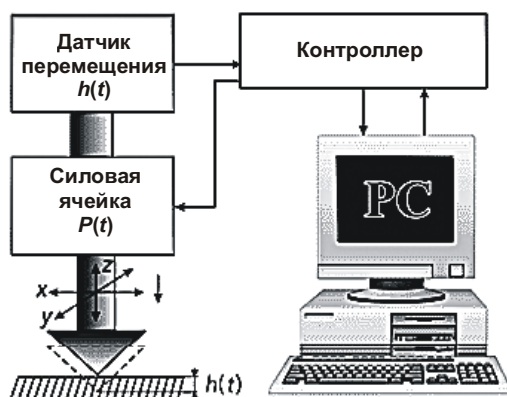


Рис. 1. Принципиальная схема наноиндентирования поверхности

Теоретической основой данной методики является аналитическое решение так называемой задачи Герца, оно заключается в математической модели, описывающей взаимные деформации двух твердых шаров при их сжатии. Эта модель применима к описанию взаимодействия индентора и образца, но только в том случае, когда поверхностные силы ничтожно малы по сравнению с суммарными силами взаимодействия, а радиус площади контакта индентора с образцом существенно меньше радиуса самого индентора [1].

На практике в процессе индентирования производится измерение зависимости глубины проникновения индента от приложенной нагрузки. Поскольку форма индента заранее известна (индентор Берковича – усеченная трехгранная алмазная пирамидка), определяются локальные значения твердости и модуля Юнга без непосредственного измерения площади отпечатка. Для оп-

ределения исследуемых величин используется расчетная методика Оливера – Парра, она позволяет определить общую глубину внедрения индентора (h_{total}), глубину пластического контакта (h_{plastic}) и остаточную глубину (h_{final}) (рис. 2). В соответствии с этим методом зависимость нагрузки P от глубины внедрения индентора h и остаточного отпечатка описывается зависимостью:

$$P = a(h - h_f)^m,$$

где a и m – константы, зависящие от формы индента [6].

Графическое выражение этой зависимости представлено на рис. 3.

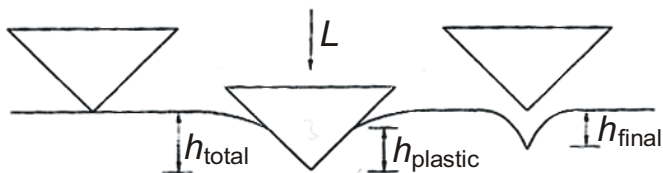


Рис. 2. Схема приложения нагрузки и разгрузки при наноиндентировании

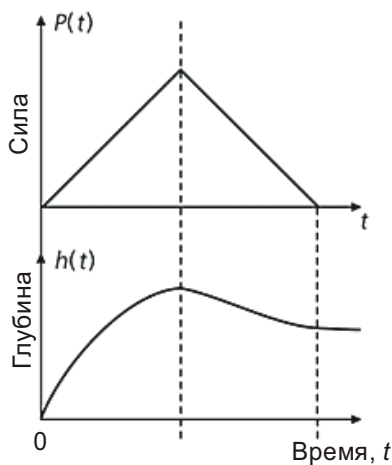


Рис. 3. Зависимости усилия P и глубины погружения h от времени при внедрении индентора

Современные установки для наноиндентирования оснащены оптическими микроскопами высоко разрешения, позволяющими осуществлять выбор места проведения эксперимента, осуществлять фото- и видеосъемку. Позиционировать место индентирования позволяет высокоточный прецизионный двигатель. Существует несколько моделей современных установок для наноиндентирования, принцип их работы одинаковый, отличаются они между собой техническими характеристиками и набором функций.

В данной работе рассматриваются результаты исследований, полученные с помощью прибора NanoTest-600 (производитель Micro Materials Ltd., Великобритания). Устройство данного прибора представлено на рис. 4, общий вид – на рис. 5. В состав установки входят:

- модуль индентирования с системой поддержания стационарной температуры;
- блок управления;
- монитор, на который выводится изображение с микроскопа;
- компьютер с программным обеспечением [7].

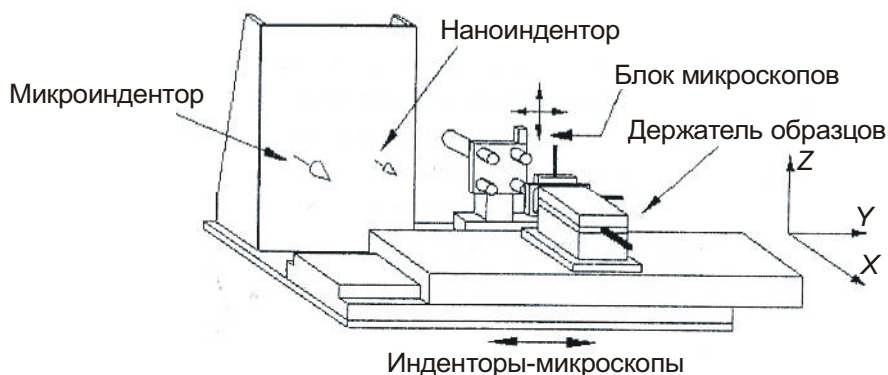


Рис. 4. Схема установки NanoTest-600

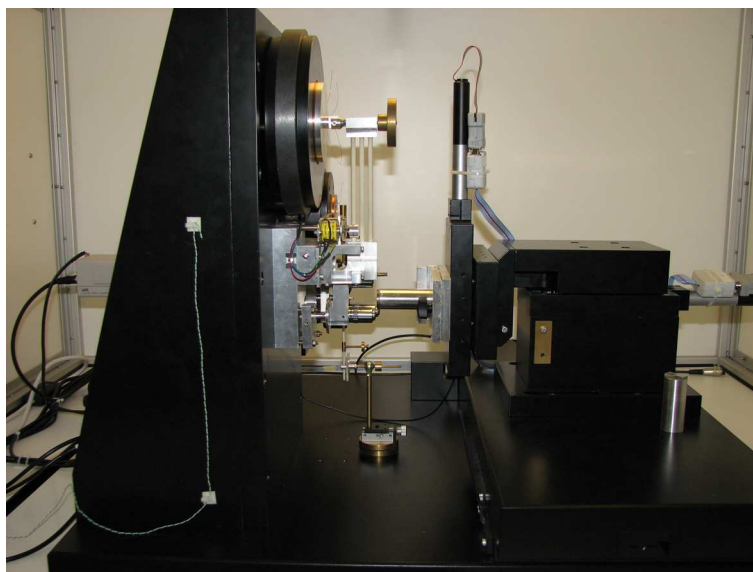


Рис. 5. Общий вид установки

С помощью NanoTest-600 можно проводить несколько типов экспериментов:

- индентирование к нормали поверхности;
- сканирование и царапание (склерометрия), заключающееся в нанесение царапины с заданной нагрузкой или на заданную глубину с последующем измерением и анализом профиля царапины;
- испытания на ударную вязкость.

Рассмотрим технические характеристики установки NanoTest-600:

| Технические характеристики | Измерения в режиме «нанотест» |
|------------------------------|-------------------------------|
| Сила нагружения образца | 0,1–500 мН |
| Разрешение по нагрузке | < 30 мН |
| Глубина индентирования | до 50 мкм |
| Температурный диапазон | до 750 °С |
| Толщина образца | от 20 нм |
| Применяемы тип индентора | Berkovich |
| Рекомендуемый размер образца | 1×1 см ² |

К образцу для наноиндентирования отсутствуют жесткие требования, поэтому испытания могут проводиться на образцах, вырезанных из различных участков каменной отливки, что позволяет приблизиться к условиям, возникающим в реальных микро- и наноконтактах, и смоделировать при хорошо контролируемых условиях элементарные процессы в областях, сильно деформированных высокой локальной нагрузкой.

Перед проведением измерений в управляющей программе задают параметры испытания: нагрузка, скорость нагружения, время выдержки под нагрузкой и скорость разгрузки. Регистрация зависимости силы сопротивления P от смещения (глубины погружения h или тангенциального перемещения x) происходит непрерывно, поэтому наноиндентирование часто называют непрерывным индетированием. Результаты представляются в виде диаграмм, типичный вид диаграммы представлен на рис. 6 [1].

В работе проводились испытания образцов камнелитых материалов, полученных из горнблендита с добавлением хромовой руды. Химический состав образцов представлен в таблице [4, 5].

Химический состав горнблендитового каменного литья

| Соединение | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | FeO | MgO | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | K ₂ O+ Na ₂ O | Cr ₂ O ₃ | Прочее |
|--------------|------------------|--------------------------------|-----|------|-----|--------------------------------|------------------|--|--------------------------------|--------|
| Доля, мас. % | 47,3 | 12,5 | 9,5 | 10,9 | 8,3 | 3,4 | 2,3 | 2,1 | 0,5 | 0–20 |

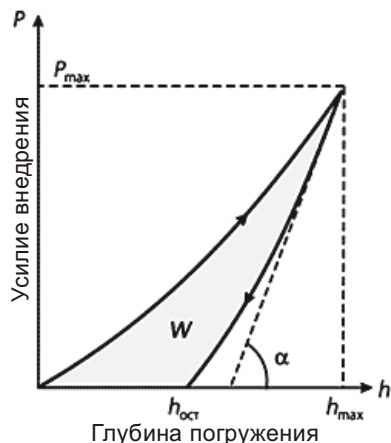


Рис. 6. Типичные диаграммы «сила – перемещение» при наноиндентировании:

$h_{\max(\text{total})}$ – максимальная глубина погружения индентора;
 $h_{\text{ост}(\text{fin})}$ – глубина отпечатка, оставшегося после снятия нагрузки

Проведение наноиндентирования камнелитого материала связано с определенными особенностями, прежде всего, с выбором наночастка для приложения нагрузки. Микроскопия камнелитого материала обычно проводится в проходящем свете, по ее результатам были выявлены кристаллические структурные составляющие. Кристаллическая составляющая в горнблендитовом каменном литье представляется двумя фазами, одна из которых визуально идентифицируется как хромшпинелид (рис. 7, б – темные кристаллы правильной формы), а другая – как клинопироксен (рис. 7, б – кристаллический ореол вокруг бурых кристаллов хромшпинелида). Также прослеживается характер распределения: по всей видимости, он зависит от течения расплава, кристаллизационной и гравитационной ликвации. Химический состав и идентификация кристаллических структурных составляющих установлены с помощью микрорентгеноспектрального микрозондового анализа. Установки наноиндентирования позволяют осматривать поверхность только в отраженном свете, поэтому, чтобы проводить эксперименты на выявленных предварительно конкретных кристаллических составляющих, следовало ориентироваться по косвенным признакам, а именно по контрастности и форме видимых на поверхности структурных образований. На рис. 7 представлены фотографии, полученные при микроскопии камнелитого материала в проходящем и отраженном свете. Кроме того, в силу высокой шероховатости поверхности камнелитого материала следы от индента не являются отчетливыми (рис. 8) [5].

Среди всех проведенных нами экспериментов на образцах камнелитого материала наиболее интересными для дальнейшего анализа являются резуль-

таты, полученные при исследовании кристаллов хромшпинелида и пироксенового ореола вокруг них, а также при исследовании участка, где присутствовали сразу все составляющие (хромшпинелиды, клинопироксены и аморфная фаза).

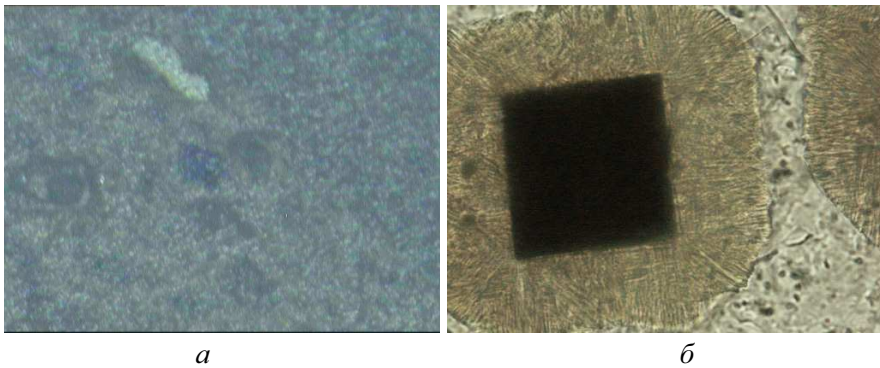


Рис. 7. Изображения, полученные при микроскопии камелитого материала: *a* – в отраженном свете на установке NanoTest-600; *б* – в проходящем свете на оптическом микроскопе, $\times 500$

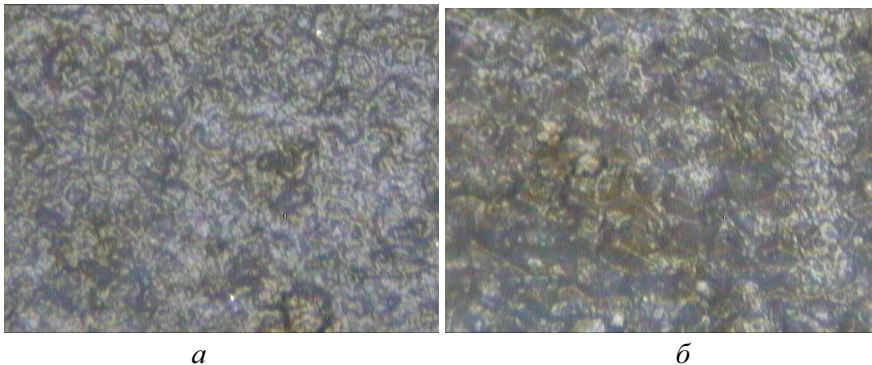


Рис. 8. Изображения, полученные при микроскопии камелитого материала: *a* – до индентирования; *б* – после индентирования, $\times 1000$

Изображение участка, на котором проводились испытания кристаллов хромшпинелида и пироксенового ореола, представлен на рис. 9.

Нагрузка, приложенная к данному участку, составляла $F = 100$ мН, распределение значений твердости и приведенного локального модуля упругости по площади данного участка были получены по 100 точкам, общий вид диаграмм для камелитого материала представлен на рис. 10. Результаты были визуализированы в виде топографической схемы, результаты представлены на рис. 11.

Участок, на котором проводился эксперимент сразу по всем трем структурным составляющим, представлен на рис. 12, он имеет более вытянутую форму.



Рис. 9. Участок для проведения испытаний твердости частиц хромшпинелида и клинопироксена, $\times 1000$

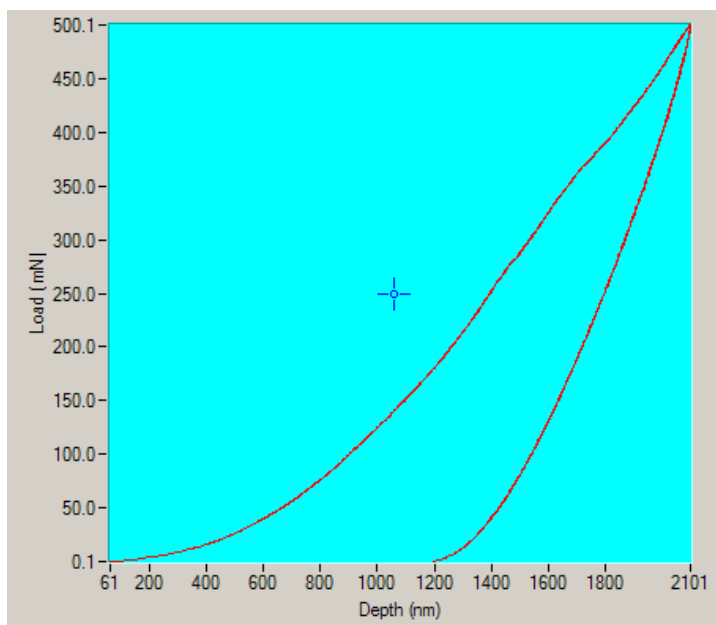


Рис. 10. Типичный вид диаграммы «сила – перемещение» для камнелитого материала

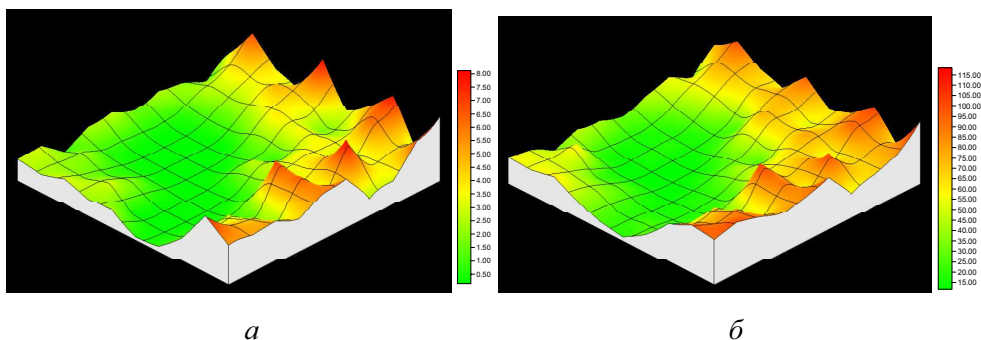


Рис. 11. Топография распределения свойств по площади участка эксперимента:
a – твердость (H , ГПа); *б* – приведенный модуль упругости (E , ГПа)

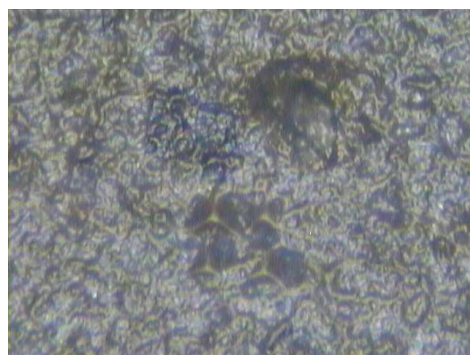


Рис. 12. Участок для проведения испытаний твердости
 всех структурных составляющих, $\times 2000$

Нагрузка, приложенная к данному участку, составляла также $F = 100$ мН, распределение значений твердости и приведенного локального модуля упругости по площади данного участка были получены также по 100 точкам. Результаты визуализации испытаний представлены на рис. 13.

Анализ данных, полученных в ходе серии экспериментов, позволил установить, что в структуре камнелитого материала встречаются не крупные частицы размером 10–20 мкм, которые обладают крайне высокой твердостью порядка > 10 ГПа. Для сравнения, конструкционная сталь обладает твердостью 1,5–2 ГПа, в зависимости от марки. Также установлено, что в структуре встречаются составляющие с крайне низкой твердостью, они имеют внешний вид включений и, как правило, окружены средой со средним значением твердости 3 ГПа.

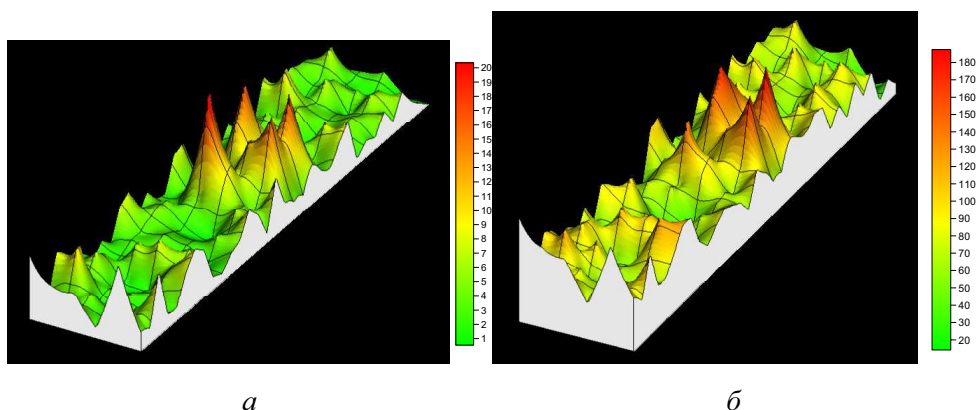


Рис. 13. Топография распределения свойств по площади участка эксперимента:
a – твердость (H , ГПа); *б* – приведенный модуль упругости (E , ГПа)

Поскольку камнелитой материал – оксидный материал, обладающий природой, близкой к природе силикатов, для более точной идентификации этих структурных составляющих по показателям твердости можно воспользоваться установленными ранее взаимосвязями между твердостью и структурой минералов в геологии. Согласно этим взаимосвязям:

- твердость тем больше, чем меньше размеры атомов или ионов;
- твердость увеличивается с увеличением валентности, или заряда катионов, входящих в данный минерал;
- твердость возрастает с увеличением плотности упаковки;
- в оксидах и силикатах наибольшая твердость принадлежит соединениям тех катионов, для которых отношение радиуса катиона к радиусу аниона отвечает нижнему пределу устойчивости координационного числа. Причем для силикатов, содержащих алюминий в шестерной координации, твердость выше, чем в алюмосиликатах с четверной координацией алюминия;
- присутствие в соединении гидроксильных ионов воды несколько понижает твердость.

Как следствие этих двух закономерностей выделяют еще две:

- твердость изменяется обратно пропорционально межатомным расстояниям, а именно расстоянием между катионом и анионом;
- твердость изменяется прямо пропорционально плотности химических связей. Влияние размера иона легче всего проследить на примере изоморфной группы, где все вещества имеют одну и ту же кристаллическую структуру. Хорошим примером может служить твердость гематита (4,5) и корунда (9,0). Влияние валентности, или заряда, четко проявляется при сравнении соединений с одинаковой структурой и близкими размерами ионов.

Такая же взаимосвязь существует между твердостью и коэффициентом плотности упаковки: чем выше коэффициент плотности упаковки, тем твер-

дость выше. Невероятно, но иногда, если коэффициент плотности упаковки больше 6, то обычно твердость минерала равна 6 или больше (по Моосу).

Имеются и некоторые второстепенные закономерности, например, чем ниже твердость, тем ниже точка плавления. Кроме того, твердость повышается с понижением температуры; так, твердость льда приближается к 6 при температуре $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Известны также некоторые аномалии в изменении твердости, в частности, ее значения для промежуточных членов некоторых рядов твердых растворов могут быть несколько выше, чем твердость обоих конечных членов таких рядов [9].

Совместив значения твердости со взаимосвязями, выявленными в геологии, и результатами ранее проведенных рентгеноспектральных микронзондовых исследований, мы пришли к выводу, что частицы, обладающие наибольшей твердостью, являются кристаллами хромшпинелида, общая среда со средним показателем твердости является аморфной структурной составляющей, а наиболее «мягкие» структурные составляющие представлены пироксенитами и клинопироксенитами и оливином.

Учитывая данные, полученные нами ранее при петрографических исследованиях (микроскопии в проходящем свете), можно утверждать, что частицы хромшпинелида являются основными структурными составляющими, обеспечивающими основное эксплуатационное свойство каменного литья – износостойкость. Наличие «мягких» частиц пироксенов свидетельствует о том, что в процессе работы при контакте с абразивом они выкрашиваются, тем самым обеспечивается упрочнение каменного литья в процессе работы, что означает отсутствие старения и долговечность. Аморфная матрица со средним показателем твердости и модуля упругости позволяет компенсировать хрупкость основных рабочих структурных элементов.

Полученные данные свидетельствуют, что метод наноиндентирования является наиболее точным способом определения физико-механических свойств камнелитого материала и других оксидных и силикатных материалов с высокогетерогенной структурой. Метод наноиндентирования может быть использован для изучения структуры камнелитого материала, а совмещая полученные данные с результатами идентификации структурных составляющих, можно установить более подробные взаимосвязи: «структура → эксплуатационное свойство → технологический параметр».

Список литературы

1. Износостойкость и структура твердых наплавов / М.М. Хрущов [и др.]. – М.: Наука, 1971. – 350 с.
2. Игнатова А.М., Ханов А.М., Чернов В.П. Исследование и разработка основных правил управления структурным миром силикатов применительно к каменному литью // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к наноиндустрии: сб. тезисов II Всерос. конф. – Ижевск: Изд-во Ижевск. гос. техн. ун-та, 2009. – С. 45.
3. Булычев С.И., Алехин В.П. Испытание материалов непрерывным вдавливанием индентора. – М., 1990. – 236 с.
4. Игнатова А.М., Чернов В.П., Ханов А.М. Кристаллизационно-ликвационная модель-схема формирования стеклокристаллических материалов каменного литья // Материалы V Всерос. науч.-техн. конф. «АНТЭ-09». Казань, 2009. – С. 127–132.
5. Исследование и разработка основных правил управления структурным миром силикатов и технологий получения стеклокристаллического и слюдокристаллического каменного литья / А.М. Игнатова [и др.] // Студент и научно-технический прогресс: материалы XLVII матер. науч.-студенч. конф. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2009. – С. 161.
6. 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.
7. Скачков А.П., Пестренин В.М. Применение МДТТ в современном материаловедении (наноматериалы и нанотехнологии). – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 2007. – 60 с.
9. Булах А.Г. Общая минералогия. – СПб.: Наука, 2002. – 450 с.

Получено 20.02.2010