

## BADANIA NANOINDENTACYJNE POWŁOK NATRYSKANYCH METODĄ HVOF

### Streszczenie

W artykule przedstawiono analizę nanotwardości w zależności od odległości od powierzchni warstwy. Opierając się na teorii zaproponowanej przez W.C. Oliver et al. i modelu proporcjonalności zaproponowany przez Bandyopadhyay P.P et al przeskalowano zmienne tak by otrzymać liniową zależność wiążącą siłę wciskającą wgłębnik z kwadratem głębokości penetracji. Nachylenie prostej zdeterminowane jest twardością materiału, a wszelkie odstępstwa od liniowości związane są z niejednorodnością struktury materiału.

### WSTĘP

Pojawienia się technologii cienkich warstw spowodowało konieczność precyzyjnego badania ich właściwości. Dalszy rozwój technologii przygotowania proszków (komponentów warstw) wymusił dogłębne analizy elastyczności i twardości cienkich powłok. Do tych metod należy badanie twardości z zastosowaniem nanotesterów. Typowe wgłębniki wciskane są w materiał z siłą od kilku do kilkudziesięciu mN. Do najpopularniejszych wgłębników należą wgłębniki o geometrii: Berkovicha, Vickersa, Cube, Spherical [1, 2]. Możliwość analizy przemieszczania się wgłębnika pod wpływem siły wciskającej jak i reakcji materiału wypychającego wgłębnik umożliwiła wyznaczenie twardości i modułu elastyczności (modułu Younga). Nowoczesne nanotestery umożliwiają dogłębną analizę reakcji materiału na siłę deformującą ten materiał. Do pełnego zrozumienia oddziaływania materiału na bodziec zewnętrzny nie wystarczy już tylko wyznaczyć twardość materiału czy moduł Younga choć są to podstawowe parametry wykorzystywane w inżynierii. W pracy przedstawiono analizę krzywych load-unload. Analiza ta koncentruje się na przybliżeniu kształtu krzywej load i powiązanie z podstawowym parametrem opisującym właściwości materiału jakim jest twardość.

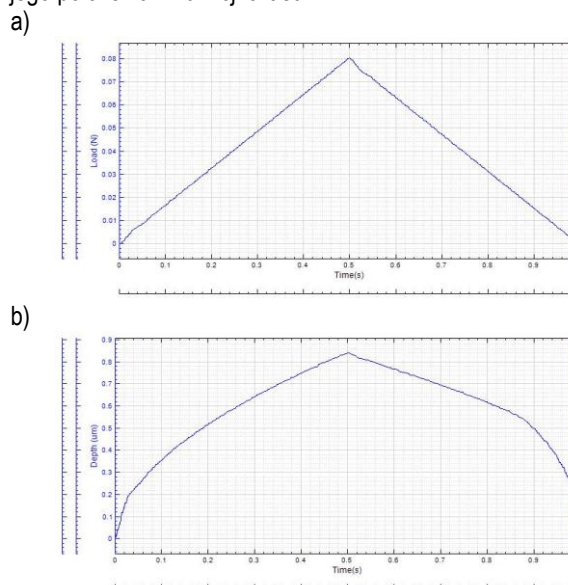
### 1. METODYKA BADAŃ

Wszystkie próbki zostały osadzone w technologii high velocity oxy-fuel spraying (HVOF). Do wytworzenia powłok wykorzystano HVOF spray gun, TAFA-JP-5000. Próbka fused silica posłużyła jako próbka kalibrująca nanotester jak i do pomiarów względnych z pozostałymi próbkami. Strukturę i chemiczny skład proszku i warstw analizowano przy użyciu mikroskopu skaningowego JSM-5400 z ISIS 300 Oxford (EDS) i FEI Nova™ NanoSEM 200. Zaprezentowano badania przeprowadzone testerem nanotwardości Nanovea którym mierzono twardość badanych próbek stosując interdeno o geometrii zaproponowanej przez Berkovich'a.

#### 1.1. Mechaniczne właściwości uzyskane techniką nanoindentacji

Klasykne już badania pomiaru twardości nanotesterem wykorzystują kształt krzywej load-unload uzyskiwanej w czasie analizy przemieszczania się wciskanego wgłębnika w materiał jak i śledzenie jak ten wgłębnik wypychany jest przez badany materiał [3]. Najważniejszymi punktami analizy jest głębokość na jaką wcisnął się wgłębnik oraz siła która go tam doprowadziła. Krzywa Load odzwierciedla zmianę położenia wgłębnika dla stałego tempa wzro-

stu siły w czasie (np. 160 mN/min). Po osiągnięciu zaplanowanej wartości siły zaczyna się proces odwrotny. Na wgłębnik działa siła malejąca z tym samym tempem co przy tworzeniu krzywej load. Na poniższym rysunku 1 pokazano zmianę siły działającej na wgłębnik jak i jego położenia w funkcji czasu.



Rys. 1. a) zmiana siły sterującej wgłębnikiem w funkcji czasu, b) zmiana położenia wgłębnika w funkcji czasu.

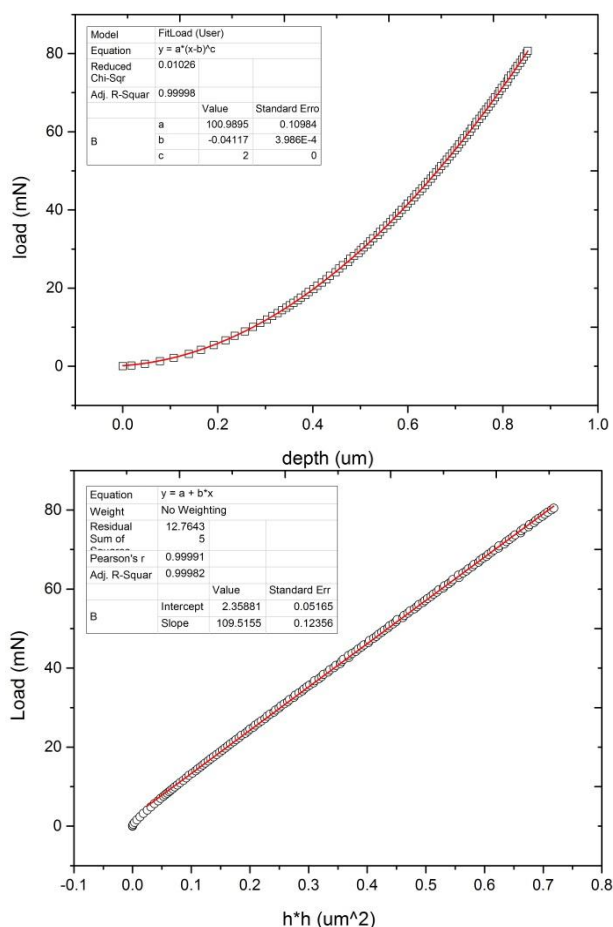
Pomiar twardości wykorzystuje osiągniętą wartość głębokości i użytej siły do wyznaczenia twardości

$$H = \frac{P}{A} \quad (1)$$

gdzie  $P$  – maksymalna użyta siła,  $A$  – powierzchnia poboczniczy wgłębnika Berkovicha odcisnięta przy zastosowanej sile  $F$ .

W przypadku materiałów o jednorodnej strukturze wystarczające jest użycie siły pozwalającej wgłębnikowi przekroczyć warstwę powierzchniową. W tym przypadku jest to siła około 1 mN. Jej wartości wynika z analizy rysunku 1 b), na którym widać skokową zmianę nachylenia krzywej po około 0.02 sekundy od startu pomiaru. Przeanalizowano początkową część tego wykresu dla kilku materiałów w tym dla fused silica. W każdym przypadku obserwuje się efekt wzrostu nachylenia w początkowej fazie pomiaru nanotwardości. Podobny efekt zaobserwowano w pracach w pracy np. Bandyopad-

hyang et al. [4]. Poniższy rysunek 2 prezentuje przemieszczenie wglębnika w skali przesunięcia i kwadratu przesunięcia. Przeskalowanie osi odciętych umożliwia otrzymanie prostej.



**Rys. 2.** a) krzywa load uzyskana dla fused silica wraz z parametrami dopasowania krzywej drugiego stopnia, b) ta sama krzywa lecz przeskalowana oś odciętych do  $h^2$ .

Podobnie jak to zrobił W.C. Oliver, do krzywej z rysunku 2 a) można dopasować krzywą, którą można opisać równaniem [5].

$$P = \alpha(h - h_n)^m \quad (2)$$

gdzie  $\alpha$ ,  $h_n$ ,  $m$  współczynniki dopasowania,  $h$  argument funkcji, tutaj odpowiedzialny za głębokość wciśnięcia wglębnika Berkovicha

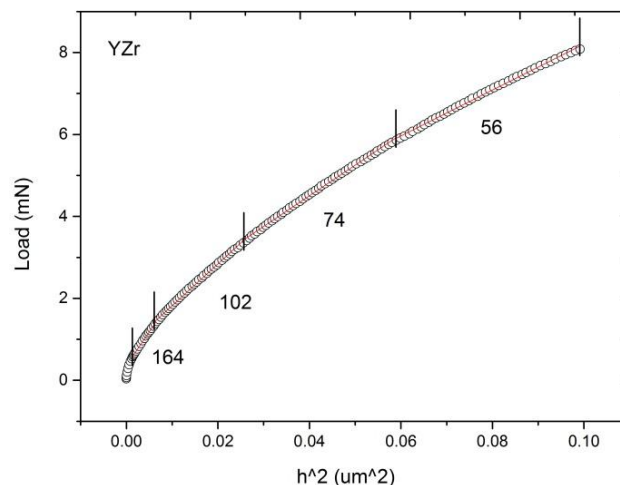
Współczynnik  $h_n$  umożliwia przesunięcie wykresu wzdłuż osi  $x$ . Jeżeli pomiar zaczyna się do zera wtedy wartość  $h_n$  przyjmuje wartość równą 0. Parametr  $m$  związany jest z powierzchnią i w przypadku jednorodnego materiału w badanej objętości przyjmuje on wartość równą 2. Parametr  $m$  zawiera właściwości materiału wpływające na jego twardość. Gdy stopień dopasowania nie jest zadawalający oznaczać to może niejednorodność badanego materiału. Na rys 2 a), 2 b) przedstawiono propozycje przeskalowania osi odciętych tak by ona prezentowała kwadrat przemieszczenia wglębnika ( $h^2$ ). W takiej sytuacji możemy napisać:

$$F = d + \alpha h \quad (3)$$

gdzie  $\alpha$  –nachylenie prostej.

Współczynnik kierunkowy prostej odpowiada parametrowi z równania (2). Niestety w pomiarach uwiadcniają się odstępstwa od tej zgodności parametrów. Wszelkie odstępstwa punktów od prostej

informują o niejednorodnościach materiału wynikających ze zmian struktury, współistnienia innych faz czy też zanieczyszczeń materiału. Takie odstępstwa obserwuje się również na krzywej z rys. 2 b). Poniższy rysunek 3 prezentuje przykład próbki niejednorodnej. Punkty pomiarowe nie układają się wzdłuż jednej prostej. Wyznaczono aż cztery obszary o różnej twardości w zależności od głębokości penetracji.



**Rys. 3.** Obszary o różnej wartości twardości, które występują w przypadku niejednorodności fazowej badanej próbki. Na rysunku zaznaczono nachylenie prostej

Bezpośrednie obliczenie twardości ze współczynnika nachylenia prostej nie jest jednoznaczne. Proporcja powierzchni odcisniętej liczonej jako  $24.56 \cdot h^2$  nie zawsze daje właściwe wyniki. Wykorzystując nanotester konieczne jest uwzględnienie deformacji wglębnika. Do obliczeń twardości wydaje się korzystne zastosowanie względności pomiarów. W obliczeniach można wykorzystać rezultaty pomiarów dla próbki wzorcowej. W niniejszych badaniach za wzorec posłużyła próbka fused silica. Przyjmijmy, że obliczone nachylenie prostej prezentowanej na rysunku 2 b) dla fused silica odzwierciedla twardość. Proporcja nachylenia prostej dla badanego materiału do nachylenia prostej próbki wzorcowej będzie odpowiadać proporcji twardości wzorca do twardości badanego materiału. I tak, jeżeli współczynnik kierunkowy dla fused silica jest równy 109 (na współczynnik mają wpływ parametry testera), a jego twardość jest równa  $(9.4 \pm 0.4)$  GPa to współczynnik badanego materiału powinien być proporcjonalny

$$h_E = h_{FS} \frac{a_E}{a_{FS}} \quad (4)$$

gdzie  $h_E$  poszukiwana twardość,  $h_{FS}$  twardość wzorca np. fused silica,  $a_{FS}$  współczynnik kierunkowy uzyskany dla wzorca,  $a_E$  współczynnik kierunkowy prostej otrzymany dla badanej próbki. Kilka rezultatów otrzymane na drodze proporcji zawiera tabela 1.

Analiza właściwości materiałów zazwyczaj koncentruje się na takich parametrach jak: twardość, moduł Younga i liczba Poissona. Pojawienie się technik analizujących tempo wciskania wglębnika w badany materiał i jego powrotu do stanu wyjściowego umożliwia szersze spojrzenie na parametry odzwierciedlające właściwości materiału. Najlepszym obrazem właściwości próbki jest sam wykres load-unload lecz z powodów praktycznych wygodniej używać parametrów. Oczywiście parametry te starają się odzwierciedlić wielkość i kształt tej krzywej. Twardość liczymy np. na podstawie wzoru (1). Moduł elastyczności na podstawie zmian  $dP/dx$ . Jednak parametry te nie odzwierciedlają w pełni cech materiału.

Dane w badaniu twardości otrzymane testerem zostały przedstawione na płaszczyźnie sił i kwadratu wgłębienia wgłębnika Berkovicha  $f(h^2)$ . Z dopasowania prostej do punktów zaprezentowanych pomiarowych otrzymano poszukiwany parametr  $\alpha$  – nachylenie prostej. Dla analizowanej fused silica osiągnął on wartość  $109.34 \pm 2.50$ . Nachylenie prostej dla  $Al_2O_3-13TiO_2$ : 148.32. Korzystając z zależności 4 szacowana twardość otrzymuje wartość 12.75 GPa. Oszacowana wartość jest zgodna ze średnią otrzymaną z serii pomiarów nanotwardości dla tej próbki. Otrzymane wyniki zestawiono w poniższej tabeli 1.

**Tab. 1.** Zestawienie rzeczywistych wartości twardości z wartościami szacowanymi oraz wartości wyliczonych z równania 5.

Próbka	Twardość (GPa)	Szacowany współczynnik $\alpha$	Oszacowana twardość (GPa) wzór 4
Fused silica	$9.4 \pm 0.4$	$109.34 \pm 2.55$	-
$Al_2O_3-13TiO_2$	$8.8 \pm 2.3$	$148.32 \pm 0.44$	$12.75 \pm 0.44$
WC	$21.5 \pm 1.05$	$239.37 \pm 1.23$	$20.6 \pm 0.11$
FN	$7.9 \pm 1.1$	$97.74 \pm 0.54$	$8.4 \pm 0.1$

W kolumnie drugiej zawarte są wyniki uzyskane w bezpośrednich pomiarach twardości. Kolumna czwarta zawiera wartości obliczone na podstawie równania 4.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzono porównanie współczynnika nachylenia prostej obrazującej zmianę użytej siły w funkcji kwadratu przemieszczenia wgłębnika. Na podstawie proporcji między współczynnikami kierunkowymi dla próbki wzorcowej i badanych próbek oszacowano ich twardość. W tabeli 1 umieszczono wartości twardości otrzymane z pomiarów bezpośrednich i metodą proporcjonalną. W przypadku gdy próbki stanowiły jednorodny materiał w obrębie penetracji wgłębnika notuje się dużą zgodność wyników. Rozbieżność wyników może być wywołana niejednorodnością próbki, zarówno pod względem chemicznym jak i fizycznym. Porównanie tych samych wyników badań na rysunku 2 a) i 2 b) podkreśla prostotę analizy jednorodności badanego materiału. W miejscu gdy punkty układają się wzdułuż omawianej prostej o innym nachyleniu świadczyć to może o zmianie twardości. Analiza nachylenia prostej z rysunku 3 pokazuje zmianę twardości w głąb materiału.

## BIBLIOGRAFIA

- Ahn J-H, Kwon D., Microchemical estimation of composite hardness using nanoindentation technique for thin – film coated system. *Materials Science and Engineering A*, vol. 285, 2000, p. 172-178.
- Kot M., Analiza właściwości mechanicznych układów powłokopodłoże przy użyciu metody indentacji z wykorzystaniem wgłębników o różnej geometrii. *Tribologia: teoria i praktyka*, Polskie Towarzystwo Tribologiczne, Instytut Technologii Eksploatacji – Państwowy Instytut Badawczy, 42, nr 2, 2011, s. 47-60.
- Oliver W.C., Pharr G.M., An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research*, vol. 7, 1992, p. 1564-1583.
- [Bandyopadhyay P.P., Chicot D., Venkateshwarlu B., Racherla V., Decoopman X., Lesage J., Mechanical properties of conventional and nanostructured plasma sprayed alumina coatings, *Mechanics of Materials* 53 (2012) 61–71.
- W.C. Oliver et al.: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and

refinements to methodology, *J. Mater. Res.*, Vol. 19, No. 1, 2004.

## NANOIDENTATIONS RESEARCH OF HVOF THERMAL SPRAY COATINGS

### Abstract

*The article presents an analysis of nanohardness depending on the distance from the surface layer. Based on the theory proposed by WC Oliver et al. and proportionality model proposed by Bandyopadhyay et al PP scaled variables so as to obtain a linear relationship linking the indenter pressing-in force with the square of the depth of penetration. The slope is determined by the hardness of the material, and any deviation from linearity are associated with inhomogeneity of the material structure*

Autorzy:

dr **Medard Makrenek** – Politechnika Świętokrzyska, Wydział Zarządzania i Modelowania Komputerowego, [fizmm@tu.kielce.pl](mailto:fizmm@tu.kielce.pl)  
 dr hab. inż. **Wojciech Żórawski** – Politechnika Świętokrzyska, Wydział Mechatroniki i Budowy Maszyn, Centrum Laserowych Technologii Metali