

Experimentální **A**nalýza **N**apětí **2005**

HARDNESS MEASUREMENT OF INHOMOGENEOUS PLASMA SPRAYED COATINGS

MĚŘENÍ TVRDOSTI NEHOMOGENNÍCH PLAZMOVÝCH NÁSTŘIKŮ

Radim Čtvrtlík¹, Martin Stranyánek², Petr Boháč³, Lubomír Jastrabík⁴, Pavel Ctibor⁵,
Miroslav Hrabovský⁶

Paper deals with testing of mechanical properties of plasma sprayed coatings TiO₂ by Depth Sensing Indentation performed on measuring system NanoTest 600™. The NT600™ is a modular measuring instrument with unique design, which applies the loading force in horizontal direction. The platform can measure and evaluate hardness, elastic modulus, adhesion, wear, fracture and also dynamic properties. In the last years the new plasma spraying technology of ceramic and ceramic-metal materials has become as very convenient technique in many industrial and reconstruction processes. The investigated samples of plasma sprayed coatings were prepared in Institute of Plasma Physics of the Academy of Sciences of the Czech Republic. The goal of this paper is to contribute to deepening the knowledge in local distribution of mechanical properties in plasma sprayed coatings, especially of hardness and elastic modulus.

Keywords

Nanoindentation, Oliver-Pharr method, plasma sprayed coatings, TiO₂

Nanoindentace, metoda Oliver-Pharr, plazmové nástříky, TiO₂

Plazmové nástříky

Vyšetřované vzorky byly připraveny technologií plazmového nástříku, jež spočívá v nanášení materiálu ve formě roztaveného či alespoň nataveného prášku na podložku, přičemž se pro ohřev a roztavení využívá plazmatu. Proces je založen na předávání tepelné a kinetické energie mezi proudem plazmatu a nanášeným materiálem. Přivedený prášek je v proudu plazmatu enormně rychle roztaven a strháván směrem k substrátu. Po dopadu tvoří roztavené

¹ Mgr. Radim Čtvrtlík: Společná laboratoř optiky UP v Olomouci a FZÚ AV ČR; 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, tel.: +420-2-66052105, e-mail: ctvrtlik@fzu.cz

² Mgr. Martin Stranyánek: Fyzikální ústav Akademie věd; Na Slovance 2, 182 21 Praha, tel.: +420-2-66052105, e-mail: stranyanek@fzu.cz

³ Ing. Petr Boháč, CSc.: Fyzikální ústav Akademie věd; Na Slovance 2, 182 21 Praha, tel.: +420-2-66052959, e-mail: bohac@fzu.cz

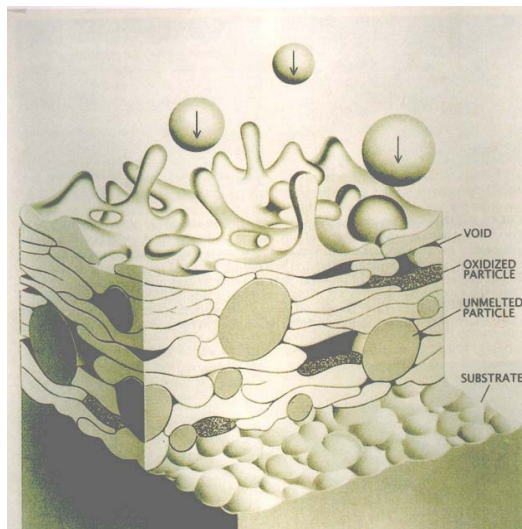
⁴ RNDr. Lubomír Jastrabík, CSc.: Fyzikální ústav Akademie věd; Na Slovance 2, 182 21 Praha, tel.: +420-2-20318437, e-mail: jastrab@fzu.cz

⁵ Ing. Pavel Ctibor, Ph.D.: Ústav fyziky plazmatu Akademie věd; Za Slovankou 3, 182 00 Praha, tel.: +420-2-66053327, e-mail: ctibor@ipp.cas.cz

⁶ prof. RNDr. Miroslav Hrabovský, DrSc.: Společná laboratoř optiky UP v Olomouci a FZÚ AV ČR; 17. listopadu 50, 772 07 Olomouc, tel.: +420-5-85631501, e-mail: hrabovsky@optnw.upol.cz

částice prášku na podložce vrstvu postupně, tak jak jednotlivé přilétající kapky dopadají a tuhnou. Výsledkem je lamelární vrstva (obr. 1). Základní stavební jednotkou nástřiku je tzv. splat, což je lamela vzniklá po ztuhnutí rozstříknutých částic prášku na podložce. Takto může být taven a nanášen prakticky jakýkoliv materiál, jenž má dostatečně velký teplotní interval mezi teplotou tání a vypařování nebo se za vysokých teplot nerozkládá nevratně na složky nežádoucí v nanesené vrstvě. Hlavní výhodou plazmových nástřiků proti ostatním termickým nanášecím technologiím je vysoká teplota a rychlost, kterou je plazma schopno předat prášku. To umožňuje depozici kvalitních vrstev s dostatečným vzájemným spojením jednotlivých lamel a rovněž tavení materiálů s vysokou tavicí teplotou.

Pro technologie plazmových nástřiků je typická přítomnost nevelkého množství nedokonale roztavených částic, které nebyly po dopadu zploštěny, a tedy svým původním tvarem silně narušují homogenitu lamelární struktury nástřiku. Kromě nepravidelných dutin, přibližně o rozměrech částic výchozího prášku, jsou přítomny i dutiny o rozměrech řádově menších, jejichž původ lze spatřovat ve zbytcích kráterů v jednotlivém splatu, či plynové bublině rozdělené při dopadu kapky na víc menších bublin. Dalším charakteristickým rysem plazmových nástřiků je přítomnost trhlin, které jsou důsledkem pnutí v nástřiku během ochlazování. Tyto trhliny jsou přednostně orientovány rovnoběžně s maximálním odvodem tepla, tedy kolmo na průměr splatu a tím kolmo k podložce. Většina materiálů tvoří nástřiky s vícesložkovou a vícefázovou strukturou, což je z mikroskopického hlediska vždy nehomogenní materiál, předpokládáme-li, že každá fáze je schopna rozpustit různé množství dopantů.



Obr.1 Proces formování termického nástřiku

Nanoindentace

Nanoindentace je účinnou experimentální technikou pro charakterizaci elastických a plastických vlastností tenkých vrstev a povlaků, z nichž se dá usuzovat na jejich chování v praxi. Metoda DSI (Depth Sensing Indentation) je založena na vtlačování diamantového hrotu přesně definované geometrie a rozměrů do zkoumaného povrchu, přičemž je během celého indentačního cyklu kontinuálně monitorována a zaznamenávána okamžitá zátěžná síla a poloha hrotu.

Klasický indentační cyklus je tvořen třemi fázemi. První je zatěžovací - řízené zvyšování zátěžné síly až do dosažení zvolené mezní zátěže. Druhá fáze je tvořena časovou prodlevou, při které je vzorek vystaven maximální zátěži; tato část se využívá k vyšetřování creepu. Poslední etapou je řízené odlehčování, během kterého je zátěžná síla snižována až na nulovou hodnotu. Indentační cykly lze z různých důvodů modifikovat, či kombinovat a vytvářet tak indentační sekvence.

Nejčastěji se pro tento druh zkoušky používá indentor typu Berkovich, což je trojboký jehlan s vrcholovým poloúhlem $65,3^\circ$, který má stejný poměr průřezu a indentační hloubky jako indentor Vickersův [1]. Pomocí nanoindentace lze získat základní informace o hloubkovém profilu tvrdosti a modulu, konzistenci vrstvy, jejím praskání nebo creepu.

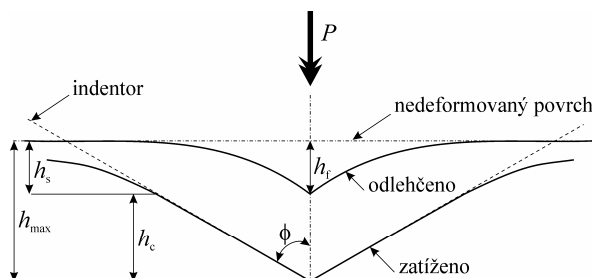
Metoda Oliver-Pharr

Výsledkem nanoindentace jsou okamžité hodnoty zátěžné síly P a hloubky vtisku h . K výpočtu tvrdosti a elastického modulu z těchto dat se v současnosti nejčastěji používá metoda navržená Oliverem a Pharrrem [2]. Výhodou této metody je výpočet přímo z naměřených dat bez analýzy reziduálního vtisku, která byla používána dříve. DSI mimo jiné umožňuje charakterizovat mechanické vlastnosti velmi tenkých vrstev a materiálů s převládající elastickou deformací, u nichž reziduální vtisk není opticky pozorovatelný.

Metoda Oliver-Pharr je založena na předpokladu elasticko-plastického zatěžování a pouze elastického odlehčování. Základními měřenými veličinami vystupujícími v analýze jsou maximální zátěž $P_{\max}$, maximální indentační hloubka $h_{\max}$ a kontaktní tuhost S , definovaná jako směrnice tečny počáteční části odlehčovací křivky. Metoda v podstatě vychází z přístupu Doernera a Nixe, odlehčovací fáze se však nepředpokládá lineární, nýbrž je aproximována mocninnou funkcí, která lépe vystihuje skutečnost:

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (1)$$

kde α a m jsou konstanty.



Obr. 3 Schéma odlehčovacího procesu s vyznačenými veličinami vystupujícími v analýze.

Procedura stanovení tvrdosti H a elastického modulu E vychází z analýzy odlehčovacího procesu, viz obr. 3, kde je „Berkovich“ indenter nahrazen kónickým s vrcholovým poloúhlem $\phi = 70,3^\circ$. Podle tohoto obrázku pro kontaktní (někdy též plastickou) hloubku platí

$$h_c = h_{\max} - h_s = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S}, \quad (2)$$

přičemž $\varepsilon = 0,75$. Je-li známá tvarová funkce hrotu $A = f(h_c)$, pak lze tvrdost H určit ze vztahu

$$H = \frac{P_{\max}}{A}. \quad (3)$$

Výpočet elastického modulu vychází ze vztahu

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (4)$$

kde redukovaný modul E_r je definován vztahem

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}. \quad (5)$$

E_i a ν_i jsou elastický modul a Poissonovo číslo indentoru, v případě diamantu $E_i = 1141$ GPa a $\nu_i = 0,07$ [3].

Měřicí systém NanoTest™ NT600

Experimenty byly provedeny na zařízení NanoTest™ NT600 firmy MicroMaterials, Ltd. Jedná se o modulární měřicí systém určený pro vyšetřování mechanických vlastností tenkých vrstev a povlaků, jenž umožňuje měřit tvrdost, vyhodnocovat elastický modul, adhezi, únavové, lomové, ale také dynamické vlastnosti tenkých vrstev a povlaků.

Základním funkčním prvkem systému je keramické kyvadlo, které je zavěšeno na speciálním čepu. Zátěžná síla je řízena magnetickým polem cívky, umístěné v horní části kyvadla, které je úměrné proudu procházejícímu vinutím. Tímto způsobem je přenášena síla na indenter vnikající do vzorku. Posuv indentoru je měřen pomocí velice přesného kapacitního mostu. Rozlišení přístroje je lepší než $1 \mu\text{N}$ a $0,1 \text{ nm}$. [4]

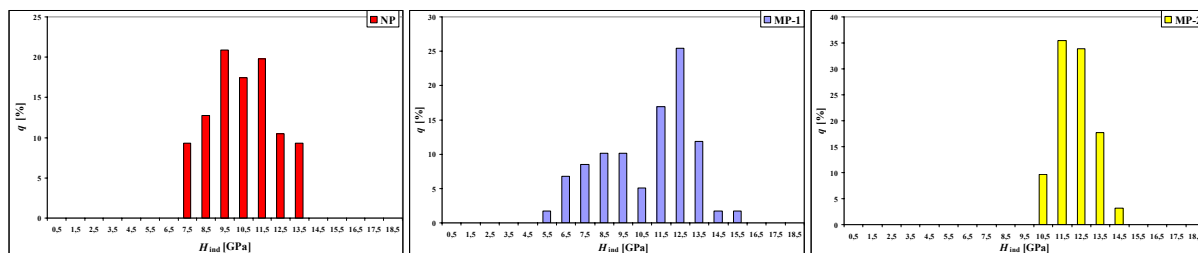
Experiment

Zkoumány byly tři vzorky plazmových nástřiků TiO_2 . První vzorek (NP) byl vytvořen z nanometrického prášku, tvořeného krystalky čistého anatasu o velikosti přibližně 40 nm . Prášek TSGP (thermal spray grade powder) dodávaný do plazmatu byl z nanometrického prášku vytvořen aglomerací na velikost $45\text{--}75 \mu\text{m}$. Nosným plynem byl argon. Výchozím produktem dalších dvou vzorků MP-1 a MP-2 byl přírodní rutil ve formě klasického mikroprášku, nosným plynem byl stlačený vzduch. Vzorek MP-2 byl následně žhán na vzduchu při teplotě 1300°C s výdrží 60 min . Nástřiky byly vytvořeny technologií plazmového stříkání vodou stabilizovaným plazmatronem WSP® PAL 160 v Ústavu fyziky plazmatu akademie věd ČR. Stříkáci vzdálenost byla ve všech třech případech 350 mm . Vzorky tloušťky $1,5 \text{ mm}$ byly vyšetřovány jako tzv. samonosná tělesa (free-standing body), tj. bez substrátu. Nanoindentace byla provedena na metalografických výbrusech v příčném řezu.

Na všech vzorcích bylo provedeno 100 indentačních měření s kalibrovaným indentorem typu Berkovich. Vzdálenost jednotlivých vtisků tvořících matici 10×10 byla $20 \mu\text{m}$. Všechny vzorky byly vyšetřovány při indentační zátěži 50 mN . Zatěžování i odlehčování probíhalo 20 sekund rychlostí 5 mN.s^{-1} . Maximální zátěži byly vzorky vystaveny po dobu 5 sekund .

První etapou analýzy naměřených dat byla jejich nezbytná selekce. Vyhodnocovány byly pouze indentační křivky standardního tvaru, jenž navíc odpovídaly vtiskům umístěným v oblastech bez defektů. Výpočet nanotvrdosti H_{ind} a redukovaného modulu E_r byl proveden podle metody Olivera a Pharra. Spočtené hodnoty jsou uvedeny v tab.1. Z histogramů (obr. 4) vytvořených ze získaných hodnot je patrné, že vzorek MP-1 vykazuje bimodální rozdělení tvrdostí. Na základě tohoto bimodálního rozdělení lze ve vyšetřovaném vzorku rozlišit dvě oblasti, které lze číselně charakterizovat hodnotami tvrdosti $H_{\text{ind-1}} = (7,6 \pm 1,2) \text{ GPa}$ a $H_{\text{ind-2}} = (11,9 \pm 1,1) \text{ GPa}$.

Z následné analýzy zkoumané oblasti výbrusu s reziduálními vtisky provedené v polarizovaném světle vyplývá, že tato skutečnost pravděpodobně souvisí s různou orientací krystalografických rovin.

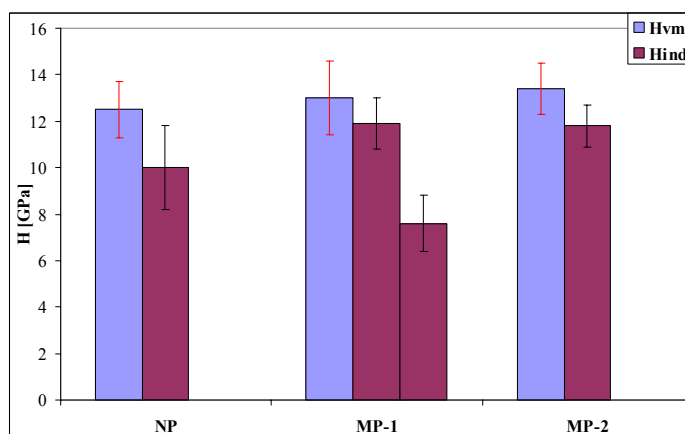


Obr. 4 Histogramy nanotvrdostí pro jednotlivé vzorky (a) NP (b) MP-1 (c) MP-2.

Kromě nanotvrdosti H_{ind} bylo na vzorcích provedeno měření mikrotvrdosti podle Vickerse H_{vm} při zátěži 1 N. Experimentálním zařízením byla Hanemannova hlavice typ D32 usazená na optickém mikroskopu Neophot 2. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tab. 1. Hodnoty pórovitosti, uvedené též v tab. 1, byly stanoveny metodou obrazové analýzy na řezu. Srovnání nanoindentační tvrdosti H_{ind} a tvrdosti podle Vickerse H_{vm} je uvedeno na obr.5.

vzorek	H [GPa]		E_r [GPa]	Pórovitost [%]
	Vickers	Nano - tvrdost		
NP	$12,5 \pm 1,2$	$10,0 \pm 1,8$	$185,1 \pm 22,4$	8,7
MP-1	$13,0 \pm 1,6$	$11,9 \pm 1,1$ $7,6 \pm 1,2$	$209,5 \pm 22,8$ $155,3 \pm 24,1$	7,0
MP-2	$13,4 \pm 1,1$	$11,8 \pm 0,9$	$197,7 \pm 20,1$	4,9

Tab. 1 Naměřené hodnoty tvrdosti (H_{vm} , H_{ind}), redukovaného modulu E_r a pórovitosti.



Obr. 5 Srovnání tvrdostí jednotlivých vzorků. U vzorku MP-1 nanoindentační měření odhalilo existenci dvou složek různých tvrdostí.

Závěr

Byly zkoumány tři vzorky plazmových nástřiků TiO_2 vytvořených technologií plazmového nástřiku vodou stabilizovaným plazmatronem WSP[®] PAL 160. Zatímco první vzorek NP byl vytvořen z nanometrického prášku, tak výchozím produktem vzorků MP-1 a MP-2 byl klasický mikroprášek. Vzorek MP-2 byl navíc z důvodu homogenizace struktury žihán.

Na vzorcích bylo provedeno měření nanotvrdosti metodou DSI, mikrotvrdosti podle Vickerse a pórovitosti. Z naměřených hodnot uvedených v tab. 1 je zřetelná korelace mezi hodnotami tvrdosti a pórovitostí. Tvrdost je klesající funkcí pórovitosti. Maximální hodnoty tvrdosti přísluší žíhanému nástřiku MP-2, který vykazuje minimální pórovitost. Během procesu žíhání totiž došlo k zániku některých trhlin, a tedy homogenizaci struktury.

Použití DSI se i u takto nehomogenních vzorků ukázalo velmi přínosné. Už z pouhé analýzy indentačních křivek se u vzorku MP-1 podařilo odhalit dvě odlišné strukturní složky. Další zkoumání vzorku provedené v polarizovaném světle naznačuje souvislost s různými krystalografickými rovinami. Jak je zřejmé z tab. 1, klasické měření mikrotvrdosti tuto skutečnost neodhalilo z důvodu menší citlivosti metody.

Součástí vyhodnocení experimentálních dat byla nezbytná selekce naměřených indentačních křivek. Tato procedura je přímým důsledkem vyšetřování nehomogenního vzorku. Při procesu zatěžování u vzorků tohoto typu totiž může docházet k propadení do póru pod indentační rovinou, příslušným křivkám odpovídají obecně malé tvrdosti.

Při vyšetřování zkoumaných nástřiků byl použit statistický přístup, kdy bylo vyhodnocováno 100 indentačních křivek každého vzorku. Druhý možný přístup použitelný u nehomogenních vzorků je metoda přesně lokalizovaných vtisků, jejíž podstatou je nanoindentační vyšetřování charakteristických strukturních segmentů vzorku.

Literatura

- [1] Fischer-Cripps, A.C.: A review of analysis methods for sub-micron indentation testing - Vacuum, vol. 58, pp. 569-585, 2000.
- [2] Oliver, W. C., Pharr, G. M.: An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and sensing indentation experiments - Journal of Materials Research, vol. 7, pp.1564-1583, 1992.
- [3] Pharr, G. M.: Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation - Materials Science and Engineering A, vol. 253, pp. 151-159, 1998.
- [4] Beake, B. D., et al.: *Micro Materials NanoTest User Manual* - Wrexham: Micro Materials Ltd., 2004, pp. 96.