

# MERJENJE MIKROTRDOTE TRDIH PVD-PREVLEK Z NANOINDENTERJEM (1. del) – Fizikalna opredelitev trdote

Matjaž Panjan, Miha Čekada

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

## POVZETEK

Članek opisuje pojem trdote s fizikalnega vidika. Opisana je povezava trdote z drugimi fizikalnimi količinami. Opisano je, kako mikrostruktura vpliva na trdoto trdih prevlek, zaradi česar se ta razlikuje od trdote masivnih materialov. Predstavljeni so različni modeli, ki poskušajo podati natančno fizikalno definicijo trdote. V zadnjem poglavju pa so opisani različni načini, s katerimi lahko utrdimo material.

## Measurement of PVD hard coating microhardness by Nanoindeter (Part 1) – Physical description of hardness

### ABSTRACT

The article describes hardness from physical point of view. Description of hardness in relation to other physical quantities is given. It is explained how microstructure influences hardness of hard coatings so it differs from hardness of bulk material. Different models that try to give clear physical definition of hardness are described. In the last chapter different ways of hardening the material are introduced.

## 1 FIZIKALNA OPREDELITEV TRDOTE

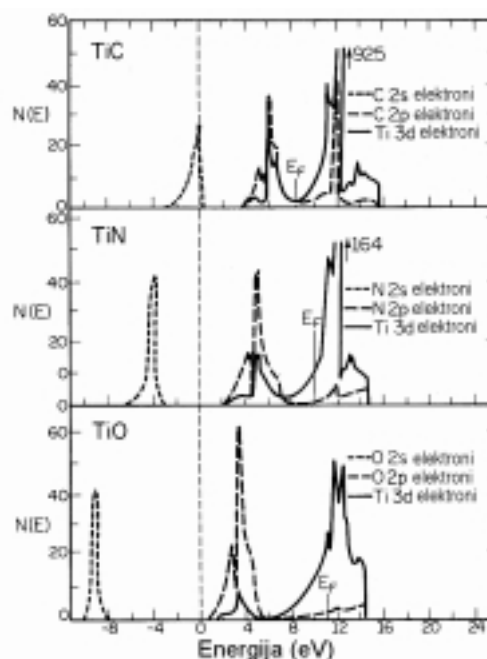
Pojem trdote se nam zdi nekaj samoumevnega in nedvoumnega, vsi znamo razlikovati med trdimi in mehkiimi snovmi, vendar je trdoto s fizikalnega stališča težko natančno definirati. **Trdoto**<sup>1</sup> v splošnem razumemo kot odpornost materiala proti zunanjim mehanskim mehanizmom, ki trajno spremenijo njegovo površino (npr. razenje, vtiskovanje, abrazija). Trdota je kompleksna količina, povezana z različnimi osnovnimi lastnostmi materiala. Na makroskopskem nivoju se trdoto največkrat povezuje s stisljivostnim in strižnim modulom, na atomskem pa z gibanjem dislokacij, močjo kemijskih vezi in togostjo kristalne mreže. Trde snovi imajo veliko mejo plastičnosti in trdnosti ter velik elastični, strižni in stisljivostni modul.

Trdota je eden najpomembnejših parametrov, ki določa odpornost materiala proti mehanskim obremenitvam. Po definiciji je trdota odpornost materiala proti lokalni plastični deformaciji<sup>(1)</sup>. V nekaterih primerih jo definirajo tudi kot odpornost proti elastični in plastični deformaciji. Zaradi načina merjenja (vtiskanje konice v material) trdoto definirajo tudi kot odpornost materiala proti vdoru drugega telesa. Trdota je po eni strani odvisna od elastičnih in plastičnih lastnosti materiala (na plastične lastnosti najbolj

vplivata gibanje dislokacij in nastajanje razpok), po drugi strani pa je odvisna od načina preskušanja. Različni preskusi namreč dajo različne vrednosti trdote, zato je ob podajanju trdote vedno treba navesti tudi postopek merjenja. Pomembno je poudariti, da trdota ni osnovna lastnost materialov, vendar se kljub temu uporablja za njihovo karakterizacijo, saj je pomemben podatek pri izbiri materialov za določeno uporabo.

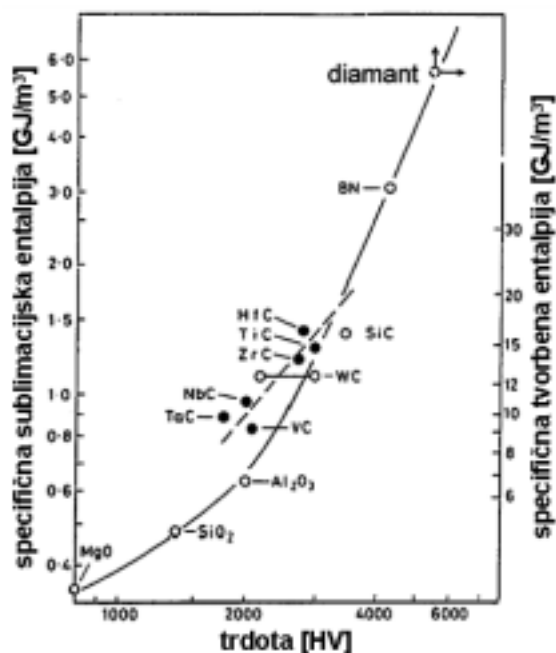
Fizikalni količini, ki ju največkrat povezujemo s trdoto in imata jasno fizikalno definicijo, sta stisljivostni in strižni modul. Vendar sta ti dve količini definirani le za elastično deformacijo, zato ju težko primerjamo s trdoto, ki je odvisna predvsem od plastične deformacije. V splošnem velja, da imajo trši materiali tudi velik stisljivostni in strižni modul. Posebej linearna zveza velja med trdoto in strižnim modulom<sup>(2)</sup>, zato je pri iskanju novih trdih materialov treba preučevati predvsem tiste snovi, ki imajo velik strižni modul, seveda mora hkrati biti velik tudi stisljivostni modul.

Trdota je kompleksna lastnost, povezana z močjo medatomskih vezi, nečistočami v snovi, dislokacijami, razpokami, in je odvisna od več spremenljivk. Snovi z



Slika 1: Izračunane gostote stanj valenčnih elektronov za TiC, TiN in TiO<sup>(3)</sup>.  $E_F$  je Fermijeva energija. Prikazana so stanja C 2p, N 2p, in O 2p, ki vsebujejo tudi prispevke d-stanj titana. 3d-stanja titana so dejansko hibridi stanj p-d<sup>(4)</sup>.

<sup>1</sup>Pojma trdote ne smemo mešati s pojmom trdnosti. Trdnosti je več vrst in določajo mejo, pri kateri se material pretrga (natezna trdnost), prelomi (lomna trdnost)...



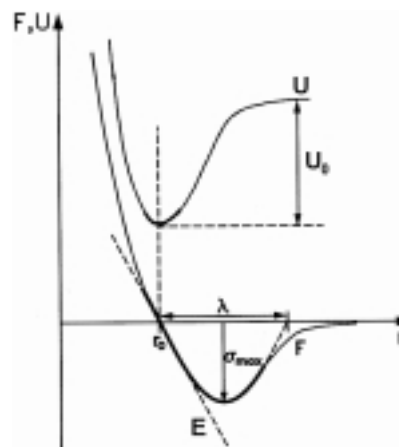
Slika 2: Zveza med trdoto in jakostjo kemičnih vezi (ki je prikazana v obliki tvorbene entalpije – polni krožci in sublimacijske entalpije – prazni krožci) na molski volumen za različne materiale <sup>(5)</sup>

veliko trdoto imajo v splošnem veliko kohezijsko energijo, majhno dolžino vezi in visoko stopnjo kovalentnosti.

Stopnja kovalentnosti je tem večja, čim bolj se orbitali sosednjih atomov prekrivata in čim bolj sta primerljivi energija in velikost teh orbital. V diamantu, ki je najtrši material, obstajajo čiste kovalentne vezi, medtem ko v kubičnem borovem nitridu (c-BN), ki je drugi najtrši material, obstajajo tudi ionske vezi. Nitridi in karbidi prehodnih kovin imajo že kovinski značaj in glede na diamant sorazmerno nizko trdoto. Torej se trdota snovi zmanjšuje sorazmerno z deležem ionskih in kovinskih vezi.

To lahko prikažemo na primeru treh spojin – TiC, TiN in TiO, ki imajo enako kristalno strukturo (B1-NaCl) in podobne mrežne parametre <sup>(6)</sup>. Na sliki 1 so prikazane gostote stanj valenčnih elektronov za vse tri spojine. Za TiC je delež zasedenih orbital pod Fermijevo energijo, ki izvirajo iz  $p$ -stanj ogljika in  $d$ -stanj titana, približno enaka, medtem ko v je TiN gostota  $d$ -stanj manjša od gostote  $p$ -stanj dušika. V TiO pa je gostota  $d$ -stanj že zelo majhna. To pomeni, da se delež prekrivanja  $p$ - in  $d$ -orbital od TiC do TiO zmanjšuje, torej se kovalentnost vezi zmanjšuje in povečuje ionski delež. Sorazmerno se zmanjšuje tudi trdota snovi, tako ima TiC trdoto okrog 3000 kg/mm<sup>2</sup>, TiN 2000 kg/mm<sup>2</sup> in TiO ~1000 kg/mm<sup>2</sup>.

Vendar pa stopnja kovalentnosti vezi ni edini vzrok, ki vpliva na trdoto. Ker se delež valenčnih elektronov večja od C do N in O, se povečuje tudi delež nevezanih stanj. Pri TiC je vseh osem valenčnih

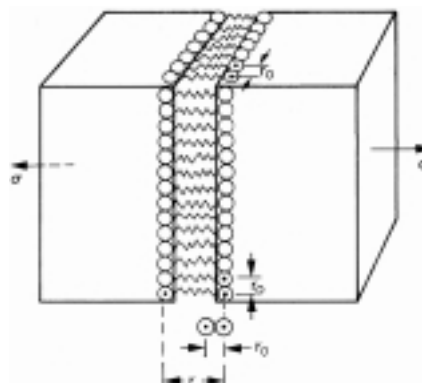


Slika 3: Potencialna energija  $U$  in medatomska sila  $F$  v odvisnosti od razdalje med dvema atomoma <sup>(10)</sup>

elektronov vezanih, zato je Fermijeva energija v minimumu gostote stanj. V TiN, kjer ima dušik en valenčni elektron več od ogljika, pa je Fermijeva energija premaknjena v energijo nevezanih orbital, zato je trdota TiN manjša od trdote TiC.

Trdoto so poskušali preko moči kemijskih vezi povezati s kohezijsko energijo, sublimacijsko entalpijo, površinsko energijo in vibracijsko entropijo <sup>(7-9)</sup>. Vendar ti modeli dajo le grobe napovedi. Na primer, trde materiale lahko modeliramo z globokim atomskim potencialom s strmimi stenami. Merilo globine atomskega potenciala je kohezijska energija, ki pa ne pove nič o obliki potenciala (dosegu vezi). Če dolžino vezi upoštevamo v računu tako, da kohezijsko energijo delimo z molskim volumnom, potem ugotovimo, da obstaja korelacija med to količino in trdoto (slika 2).

Trdota je lastnost površine, vendar je v tesni zvezi z (natezno) trdnostjo, ki pa je lastnost celotne snovi. Za idealen material (material brez površin, dislokacij in razpok) lahko napravimo oceno teoretične trdnosti materiala <sup>(12)</sup>. Na sliki 3 je prikazan atomski potencial med dvema atomoma. Silo v odvisnosti od razdalje med atomoma lahko za  $r > r_0$  aproksimiramo s polovico sinusne funkcije:



Slika 4: Kubični kristal, ki ga modeliramo z vzmetmi <sup>(11)</sup>

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin\left(\frac{\pi}{\lambda}(r - r_0)\right) \quad (1.1)$$

Amplituda funkcije  $\sigma_{\max}$  je ekvivalentna sili, ki je potrebna, da ločimo dva atoma. V našem primeru je to napetost, ki je potrebna, da ločimo dve sosednji medatomske ravnini. Iz strmine premice v bližini ravnovesne lege  $r_0$ , ki je po definiciji enaka elastičnemu modulu  $E$ , lahko izračunamo  $\sigma_{\max}$ :

$$E = r_0 \left( \frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0} = \sigma_{\max} \frac{\pi r_0}{\lambda} \rightarrow \sigma_{\max} = \frac{E \lambda}{\pi r_0} \quad (1.2)$$

Potrebujemo še parameter  $\lambda$ , ki ga ocenimo iz dela, potrebnega, da ločimo dve sosednji atomski ravnini. Delo je enako površinski energiji  $\gamma_p$  novonastalih ravnin in je integral pod krivuljo sile v odvisnosti medatomske razdalje:

$$\int_{r_0}^{r_0+\lambda} \sigma dr = 2\gamma_p \rightarrow \lambda = \frac{\pi\gamma_p}{\sigma_{\max}} \quad (1.3)$$

Teoretična trdnost materiala je potem:

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E\gamma_p}{r_0}} \quad (1.4)$$

Ugotavljamo, da je trdnost tem večja, čim večja sta elastični modul in površinska energija ter čim manjša je medatomska razdalja. Te količine niso neodvisne, ampak so povezane med seboj. Pri nateznem preskusu idealnega materiala moramo upoštevati tudi drsenje ravnin pod vplivom strižne sile. Kritična strižna napetost, ki je potrebna, da premaknemo atome iz ene ravnovesne lege v drugo, je približno enaka  $\tau_{\max} \approx G/6$ , kjer je  $G$  strižni modul <sup>(13)</sup>. Največja teoretična trdnost materiala je večinoma enaka maksimalni strižni napetosti, saj je ta po navadi manjša od  $\sigma_{\max}$ .

Največje vrednosti  $\sigma_{\max}$  imajo materiali s kovalentno in kovinsko vezjo, v ionskih kristalih pa je, zaradi odbojnih sil dolgega dosega,  $\sigma_{\max}$  manjši. Kritična strižna napetost je velika v snoveh, ki imajo usmerjene vezi, zato imajo materiali s kovalentnimi vezmi velike vrednosti  $\tau_{\max}$ , kovine pa majhne. Največjo trdnost in s tem trdoto imajo torej snovi s kovalentno vezjo, ki imajo velik  $\sigma_{\max}$  kot tudi  $\tau_{\max}$ . Meritve pri vzorcih skoraj brez defektov se dobro ujemajo z zgornjimi ocenami. Vrednosti realnih materialov pa se odmikajo za dva velikostna reda, saj na njihovo deformacijo vplivata veliko število dislokacij in razpok. Torej defekti bistveno zmanjšajo teoretično trdoto in trdnost snovi.

## 2 TRDOTA TRDIH PREVLEK

Trdota je ena najpomembnejših lastnosti trdih zaščitnih prevlek. Trde prevleke uporabljamo pred-

vsem za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo v ekstremnih delovnih razmerah. Obrabo materialov, ki so v kontaktu (npr. orodje med rezanjem ali preobliskovanjem kovine) zmanjšamo, če povečamo njihovo trdoto. Trdota prevleke vpliva tudi na trenje in mazanje. V tabeli 1 so zbrani podatki o Vickersovi trdoti, gostoti in elastičnem modulu nekaterih trdih prevlek.

Trdota trdih prevlek se razlikuje od trdote masivnih materialov. Vzrok je predvsem v mikrostrukturi, ki se lahko bistveno razlikuje od tiste v masivni obliki. Mikrostrukturo plasti lahko (pri PVD) uravnavamo s parametri nanašanja, kot so temperatura in hitrost nanašanja, vrsta podlage, obstreljevanje rastoče plasti z ioni iz plazme... V nadaljevanju si bomo pogledali odvisnost trdote in mikrostrukture plasti, ki jo določajo velikost in orientacija zrn, porazdelitev faz in atomov, koncentracija nečistoč ter tekstura.

**Tabela 1:** Vickersova trdota, gostota in elastični modul nekaterih trdih prevlek <sup>(14)</sup>

Material	Vickersova trdota (kg/mm <sup>2</sup> )	Gostota (g/cm <sup>3</sup> )	Elastični modul (GPa)
<b>Ionske vezi</b>			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2100	4,0	400
TiO <sub>2</sub>	1100	4,2	200
ZrO <sub>2</sub>	1200	5,8	200
SiO <sub>2</sub>	1100	2,3	151
<b>Kovalentne vezi</b>			
C (diamant)	~ 10000	3,5	1051
B <sub>4</sub> N	~ 4000	2,5	660
BN	~ 5000	3,5	440
SiC	2600	3,2	480
Si <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1700	3,2	310
AlN	1200	3,3	350
<b>Kovinske spojine</b>			
TiB <sub>2</sub>	3000	4,5	560
TiC	2800	4,9	460
TiN	2100	5,4	590
HfC	2700	12,3	460
TaC	1600	14,5	560
WC	2300	15,7	720
<b>Podlage</b>			
Hitrorežno jeklo	900	7,8	250
WC-6 % Co	1500	8-15	640
Ti	250	4,5	120

### 2.1 Velikost kristalnih zrn in meje med njimi

Za tanke plasti je značilna majhna velikost kristalnih zrn (< 100 nm), v nekaterih primerih celo 5–10 nm. V kovinah in spojinah tankih plasti majhna velikost zrn povzroči utrjevanje, ki se spreminja po Hall-Petchevi zvezi:

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (2.1)$$

kjer je  $H_0$  trdota monokristala,  $d$  povprečna velikost kristalnih zrn in  $k$  konstanta materiala. Majhna kristalna zrna torej povečajo trdoto snovi. Zapisana zveza dobro velja za enofazne kovinske plasti, ne velja pa za enofazne spojine z visokim tališčem (TiN, ZrN, CrN), saj so meritve pokazale, da se kljub majhni velikosti zrn trdota bistveno ne razlikuje od trdote masivnega monokristala.

Več raziskovalcev <sup>(15,16)</sup> je ugotovilo, da je trdota prevlek TiN odvisna od praznin na mejah kristalnih zrn. Več kot jih je, manjša je trdota. Tudi mikro-razpoke in poroznost plasti škodljivo vplivajo na njeno trdoto. Zlasti velika hitrost nanašanja in visok tlak delovnega plina (Ar) povzročita nastanek por v plasti. Povišanje temperature podlage pri nanašanju je najpreprostejši način zmanjša defektov na mejah zrn in s tem povečanja trdote. V tem primeru ne velja več Hall-Petcheva zveza, ker trdota narašča z večanjem zrn. Pri nadaljnjem višanju temperature podlage pa se trdota prevleke zmanjšuje, dokler ne doseže trdote masivnega materiala. V kovinskih prevlekah se trdota s temperaturo podlage vede drugače. Višja temperatura podlag sicer poveča termične napetosti in velikost zrn, vendar se trdota zmanjša.

## 2.2 Metastabilne strukture

Na trdoto prevleke vplivajo tudi metastabilne strukture v plasti. Pojav je posebej izrazit pri PVD-postopkih, kjer poteka nanašanje plasti v razmerah izrazitega termičnega neravnovesja (nizka temperatura nanašanja, prenasičen parni tlak, velika hitrost nanašanja). To povzroči vgrajevanje dušikovih in ogljikovih atomov na intersticijska mesta, zaradi česar nastanejo prenasičene trdne raztopine. Primer take metastabilne strukture je  $Ti + Ti_2N + TiN$ . Vgrajevanje intersticijskih atomov na mrežna mesta povzroči popačenje kristalne strukture, zaradi česar je gibanje dislokacij oteženo in zato se trdota plasti poveča. Metastabilne faze so zamrznjene v plasti vse do ene tretjine tališča, tj. do približno 500–800 °C.

## 2.3 Nečistoče

Čeprav nanašamo trde prevleke v visokem vakuumu, se v plast vgrajujejo atomi argona, ogljika, dušika in kisika, ki se nahajajo v preostali atmosferi, kakor tudi druge nečistoče, ki izhajajo iz stene vakuumske posode. Nečistoče se vgrajujejo na substitucijska ali intersticijska mesta in na meje kristalnih zrn. Čeprav je celotna koncentracija nečistoč le nekaj odstotna, je njihov vpliv na trdoto izrazit. Glavna interakcija med nečistočami in dislokacijami je elektrostatske narave. V kristalih z ionsko oziroma deloma ionsko vezjo se nabite dislokacije odbijajo ali

vežejo na nečistočo (odvisno od valence nečistoče). Pri kovalentnih spojinah pa nečistoče vplivajo na proste vezi dislokacij. Takšne interakcije seveda zmanjšujejo gibljivost dislokacij in povečajo trdoto.

## 2.4 Tekstura plasti

Plasti, ki jih pripravimo s PVD- in CVD-postopki, so pogosto prednostno orientirane. Po navadi ravnine z nizkimi Millerjevimi indeksi ležijo vzporedno s podlago. Na teksturo vpliva veliko parametrov, vendar je najpomembnejša temperatura podlage pri nanašanju. Tekstura lahko zelo vpliva na trdoto, posebej pri materialih, ki imajo omejene drsne sisteme. Tako se na primer trdota prevlek TiC, TiN in ZrC, ki imajo kubično strukturo, razlikuje tudi za faktor dva, glede na to, v kateri ravnini merimo (npr. (111), (100), (110)). Podobna anizotropija velja tudi v materialih s heksagonalno strukturo (WC, SiC).

## 3 POSKUSI FIZIKALNE OPREDELITVE TRDOTE

Kljub mnogim poskusom, da bi našli pravo fizikalno definicijo trdote, je teorija trdote do sedaj ostala le semiempirična. Trdoto so povezali z različnimi lastnostmi materialov, kot so: medatomska razdalja, valenca atomov, vrsta vezi in kristalna struktura, vendar so zveze med trdoto in temi količinami dobljene le iz empiričnih podatkov določene vrste materialov. V nadaljevanju si bomo pogledali nekaj modelov, ki poskušajo fizikalno opredeliti trdoto.

### 3.1 Model Gobla in Scotta

Goble in Scott <sup>(17)</sup> sta preučila izmerjene podatke različnih materialov in ugotovila, da za določene vrste snovi obstaja zveza med trdoto, stisljivostnim modulom in energijo kristalne mreže na enoto volumna. Raziskala sta 81 materialov in jih razdelila v dve skupini: alkalijske halogenide (npr. KBr, InSb) ter sulfide in okside (med te sta uvrstila npr. FeS, ZnO, pa tudi TiN, SiC). Iz primerjave grafov Mohsove trdote ( $H_M$ ) v odvisnosti od stisljivostnega modula ( $K$ ) sta prišla do naslednjih spoznanj:

- ne obstaja jasna povezava med  $H_M$  in  $K$ , ki bi veljala za vse vrste materialov;
- obstaja groba tendenca: večji kot je stisljivostni modul, večja je trdota;
- za določene vrste materialov (alkalijske halogenide, sulfide in okside) pa se zdi, da obstaja zveza med  $H_M$  in  $K$ .

Iz grafov, ki prikazujejo stisljivostni modul  $K$  v odvisnosti od energije kristalne mreže na enoto

volumna enega mola  $U/V_m$ , sta odkrila naslednjo sorazmernost:

$$K \propto \frac{Z_m U}{q V_m} \quad (3.1)$$

kjer je  $q$  število atomov na molekulo,  $m$  število komponent in  $Z$  maksimalna valenca. Nato sta postavila naslednje empirične zveze za trdoto in stisljivostni modul:

$$H_M = 15,38 \frac{Z_e}{V_m^{2/3}}, K = 6,65 \frac{Z_e}{V_m} \text{ za alkalijske halogenide} \quad (3.2)$$

$$H_M = 19,16 \frac{Z_e^{2/3}}{V_m^{2/3}}, K = 10,84 \frac{Z_e^{3/4}}{V_m} \text{ za sulfide in okside}$$

$V_m$  je molski volumen,  $Z_c$  valenca kationov in  $Z_e$  efektivna valenca, ki je enaka  $Z_e = 1 - (T_e - 12)/50,21$  ( $T_e$  je celotno število elektronov v zmesi). Goble in Scott sta iz teh rezultatov prišla do sklepa, da obstaja zveza med trdoto in stisljivostnim modulom, čeprav je zveza posredna in fizikalni pomen ni jasen. Na koncu sta postavila še fizikalno definicijo trdote kot drugi odvod mrežne energije  $U$  po medatomske razdalji  $r$ , kar je podobno definiciji stisljivostnega modula – drugi odvod mrežne energije po volumnu:

$$H = \left( \frac{d^2 U}{dr^2} \right)_{r_0} \text{ in } K = \left( \frac{d^2 U}{dV^2} \right)_{V_0} \quad (3.3)$$

Odvisnost trdote od medatomske razdalje sta Goble in Scott razložila s tem, da naj bi bila trdota (v nasprotju s stisljivostnim modulom) usmerjena količina.

### 3.2 Model Kislyja

Kisly<sup>(18)</sup> je trdoto izračunal iz dela, ki ga opravi konica, ko jo potiskamo v material. Delo naj bi bilo sestavljeno iz naslednjih komponent:

**1. iz elastične deformacije.** Teoretično natezno trdnost, ki je potrebna, da ločimo dve atomski ravnini v idealnem kristalu, smo že izpeljali (enačba (1.4))

$$\sigma_{\max} = \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} \quad (3.4)$$

kjer je  $\gamma$  površinska napetost in  $d$  dolžina kemijskih vezi.

**2. iz plastične deformacije.** Plastično deformacijo povzroča gibanje dislokacij pod vplivom zunanje sile. Kritična strižna napetost za pomnoževanje dislokacij po Frank-Readu je enaka<sup>(13)</sup>:

$$\tau_{FR} = \frac{Gb}{d_0} \quad (3.5)$$

kjer je  $b$  velikost Burgersovega vektorja dislokacije,  $d_0$  razdalja med sosednjima drsnima ravninama in  $G$  strižni modul.

**3. iz nastajanja in gibanja razpok.** Energija, ki nastane med širjenjem razpoke, vsebuje sproščeno deformacijsko energijo na enoto volumna  $\sigma^2/2E$  in površinsko energijo novonastale površine. Za razpoko dolžine  $L$  in širine  $l$  je celotna energija enaka:

$$\frac{U}{l} = 2L\gamma - \frac{\pi L^2 \sigma^2}{4E} \quad (3.6)$$

Z minimizacijo celotne energije po  $L$  dobimo kritično napetost za širjenje razpok:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{E\gamma}{\pi l}} \quad (3.7)$$

Nastajanje razpok je značilno predvsem za krhke materiale; plastično deformacijo pa opazimo izključno v raztegljivih materialih. Trdoto krhkih materialov torej določa najdaljša razpoka.

**4. iz nastanka novih površin.** Za ta člen Kisly predpostavlja, da je trdota sorazmerna površinski napetosti  $\gamma$ .

Kisly potem zapiše trdoto kot:

$$H = c_1 \sqrt{\frac{E\gamma}{d}} + c_2 \frac{Gb}{d_0} + c_3 \sqrt{\frac{2E\gamma}{L}} + c_4 \gamma \quad (3.8)$$

Med  $E$ ,  $G$  in  $\gamma$  obstajajo zveze z vezavno energijo  $E_0$ , deležem kovalentnih vezi  $a_c$  in dolžino vezi  $d$

$$E \propto \frac{E_0 a_c}{d^2}, G \propto \frac{E_0 a_c}{d^3}, \gamma \propto \frac{E_0 a_c}{d^2} \quad (3.9)$$

zato lahko enačbo (3.8) zapišemo kot:

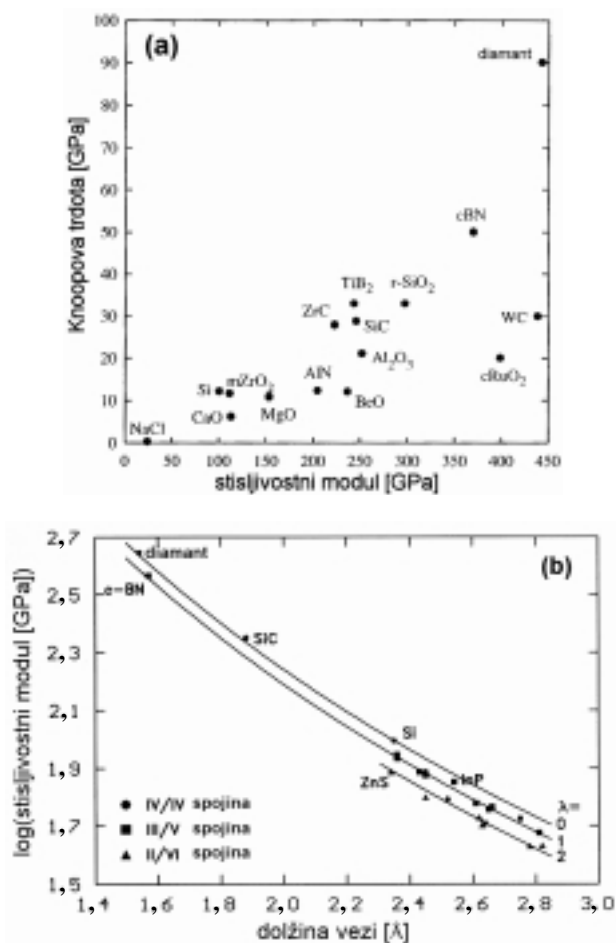
$$H = C_1 \frac{E_0 a_c}{d^{5/2}} + C_2 \frac{E_0 a_c b}{d^3 d_0} + C_3 \frac{E_0 a_c}{d^2 \sqrt{L}} + C_4 \frac{E_0 a_c}{d^2} \quad (3.10)$$

Trdota je torej izražena le z atomskimi parametri ( $E_0$ ,  $a_c$ ,  $d$ ) ter parametri plastične deformacije in lomnosti ( $b$ ,  $d_0$  in  $L$ ). Tudi ta izpeljava velja le za določene vrste snovi: kovalentne spojine ter karbide, nitride in okside z visokim tališčem.

### 3.3 Model Cohena in Liuja

V poglavju 3.1 smo omenili, da sta Goble in Scott ugotovila, da ne obstaja nobena splošna zveza med trdoto in stisljivostnim modulom, ki bi povezovala vse snovi. Vendar pa za skoraj idealne materiale, torej take, ki so izotropni in so skoraj brez defektov, velja, da je trdota približno sorazmerna s stisljivostnim modulom (slika 5a)<sup>(2,19,20)</sup>.

Cohen in Liu<sup>(19)</sup> sta za snovi s kovalentnimi vezmi našla semiempirično formulo za stisljivostni modul, ki je odvisen od dolžine vezi  $d$ , povprečnega koordi-



**Slika 5:** (a) Zveza med Knopovo trdoto in stisljivostnim modulom za izbrane materiale <sup>(21)</sup>, (b) odvisnost stisljivostnega modula od dolžine vezi za nekatere spojine iz IV/IV, III/V in II/VI skupine periodnega sistema. Polne črte predstavljajo  $\lambda = 0$ , 1, 2 <sup>(22)</sup>.

nacijskega števila  $N_c$  in vrednosti  $\lambda$ , ki je enaka 0 za elemente iz IV/IV skupine periodnega sistema (npr. SiC), 1 za III/V in 2 za II/VI:

$$K(\text{GPa}) = \frac{\langle N_c \rangle}{4} \cdot \frac{1971 - 220\lambda}{(d[\text{\AA}])^{3,5}} \quad (3.11)$$

Ta enačba je semiempirična in zanjo ne obstaja prava fizikalna razlaga. Na sliki 5b so prikazani stisljivostni moduli nekaterih spojin IV/IV, III/V in II/VI skupine v odvisnosti od dolžine vezi. Iz grafa je razvidno, da diamant in c-BN precej izstopata. Torej imajo materiali z velikim stisljivostnim modulom (oz. trdoto) kratko vez, nižje število  $\lambda$  in veliko koordinacijsko število. Taki materiali so v periodnem sistemu okrog ogljika. Supertrdi materiali naj bi zato bili spojine bora, ogljika in dušika. Liu in Cohen sta po analogiji z relativno trdo snovjo  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> predložila spojino  $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ki naj bi po njenih izračunih imela podobno trdoto kot diamant. Kljub mnogim poskusom sinteze obstoj take snovi do danes ni bil dokazan.

## 4 NAČINI UTRJEVANJA SNOVI

Trdoto snovi lahko v splošnem povečamo na dva načina: *zmanjšamo gibanje dislokacij in nastajanje razpok* ali pa naredimo zelo čiste materiale, ki so (skoraj) brez defektov ter imajo močne kemijske vezi in togo mrežno strukturo (imajo velik stisljivostni in strižni modul). Trdota idealnih materialov je teoretično dva velikostna reda večja od realnih materialov. Vendar pa je drugi način, če je sploh mogoč, predrag in zelo težko izvedljiv. Poleg tega pa za veliko aplikacij ni treba utrditi celotnega materiala, ampak samo njegovo površino. Klasični postopki, s katerimi utrdimo snov, so: mehansko utrjevanje, zmanjšanje velikosti zrn, dodajanje primesnih atomov in drugih faz. Novejši postopki pa poleg povečanja trdote izboljšajo tudi druge mehanske lastnosti snovi. Trdoto materialov se tako danes povečuje predvsem z nanašanjem trdih tankih plasti, laserskim utrjevanjem, ionsko implantacijo ter procesi nitriranja. V nadaljevanju bomo na kratko predstavili nekatere načine, s katerimi povečamo trdoto snovi.

**Mehansko utrjevanje.** Ko material mehansko utrujemo, prihaja do plastične deformacije oziroma povečanja števila dislokacij (npr. s Frank-Readovim procesom). Ker se dislokacije lahko gibljejo samo po določenih drsni ravlinah (npr. fcc ima 4 ravnine {111}), prihaja med njimi do interakcije, kar pa otežuje njihovo gibanje. Trdota snovi se torej poveča. Nazoren primer je zvijanje kovinske palice. Če palico, ki smo jo zvilili, želimo spraviti v prvotno obliko, potrebujemo večjo silo, kot smo jo porabili za zvijanje. Kovina se je med zvijanjem plastično deformirala in zato utrdila. Mehansko utrjene snovi zmehčamo tako, da odstranimo nakopičene dislokacije. To naredimo s segrevanjem snovi.

**Primesni atomi.** Primesni atomi povzročijo deformacijo mreže okrog sebe, zato se deformirajo tudi drsne ravnine, torej je gibanje dislokacij oteženo. Primer takega utrjevanja je dodajanje cinka v baker (tej zmesi pravimo medenina). Večja kot je koncentracija cinkovih atomov oz. manjša kot je razdalja med njimi, večja je trdota (trdota narašča s kvadratnim korenem koncentracije). Tako utrdimo mnogo kovinskih zlitin, npr. bron, nerjaveče jeklo in druge. Primesne atome lahko dodamo tudi z ionsko implantacijo in nitriranjem.

**Primesi druge faze.** Prisotnost druge faze tudi ovira gibanje dislokacij. Na trdoto odločilno vpliva razdalja med delci druge faze. Manjša kot je razdalja med njimi, večja je trdota. Tako npr. utrujemo jekla – železu v manjših koncentracijah dodamo ogljik in druge legirne elemente (npr. Cr, Mo, W), ki z ogljikom tvorijo karbidna zrna, kar poveča trdoto jekel.

**Zmanjšanje velikosti kristalnih zrn.** Kovine in zlitine so polikristalne z velikostjo zrn med 25  $\mu\text{m}$  in 150  $\mu\text{m}$ . Plastična deformacija polikristala je znatno bolj komplicirana kot deformacija monokristala. Meje med kristalnimi zrni so ovire za gibanje dislokacij, zato z zmanjšanjem povprečne velikosti zrn (oz. z zvečanjem števila mej na enoto površine) utrdimo material. Problem zrnatosti je, da se dislokacije nakopičijo okoli zrn, zato te snovi (npr. keramika) postanejo zelo krhke.

**Trde enoplastne in večplastne prevleke.** Trdoto osnovnega materiala lahko zelo povečamo, če nanj nanese tanko plast tršega materiala (s tem povečamo trdoto, ne pa trdnosti materiala). V splošnem velja, da so trde snovi tudi krhke, z vidika uporabe pa je pomembna tudi velika žilavost, ki pa je lastnost mehkejših snovi. Eden izmed načinov, kako povečamo žilavost in trdoto hkrati, je priprava prevleke v obliki večplastne strukture. V tem primeru je širjenje mikrorazpok in dislokacij veliko težje kot v homogeni plasti, saj delujejo meje med posameznimi plastmi kot ovire za njihovo napredovanje. Tako ima na primer večplastna struktura  $\text{TiN}/(\text{V}_{0,6}\text{Nb}_{0,4})\text{N}$  z debelino posameznih plasti 8 nm, 2- do 2,5-krat večjo trdoto kot posamezne komponente.

**Z vlakni ojačani kompoziti.** Prednost kompozitov, ojačanih z vlakni (npr. ogljikovimi vlakni), je v njihovi majhni gostoti, veliki togosti, trdoti in trdnosti. Te lastnosti so dobre predvsem zaradi velike lomne žilavosti vlaken. Razpoke, ki nastanejo znotraj matrice, pa se ustavijo na meji matrice in vlakna. Dokler so napetosti vzporedne z vlakni, te razpoke ne zmanjšajo trdote. Sicer pa so lastnosti takih kompozitov precej anizotropne. Primeri z vlakni ojačanih kompozitov so: steklena vlakna v polimerih, ogljikova vlakna v različnih matricah, kovinska vlakna ...

**Kompoziti z nanokristali.** Kompozitni materiali, sestavljeni iz nanokristalov v amorfni matrici, imajo zelo visoko trdoto in elastični modul<sup>(23)</sup>. Take snovi morajo izpolnjevati dva pogoja: ne sme priti do mešanja posameznih faz, meja med fazama mora biti zelo ostra. Zaradi majhnosti nanokristalov v njih nastane malo dislokacij, ki se ne morejo razširiti v amorfno matrico. Poleg tega je širjenje razpok v amorfni matrici z nanokristali še oteženo, zato so te snovi zelo trde. Kompoziti v nasprotju s polikristali niso krhki, saj je stik med kristali in matrico mnogo boljši kot med samimi kristali. Primer takega nanokompozita je tanka plast  $\text{nc-TiN/a-Si}_3\text{N}_4$  (nc – nanokristalna faza, a – amorfna faza), ki se odlikuje po zelo veliki trdoti (~7000 HV). Najpomembnejši para-

meter, ki vpliva na trdoto, je velikost nanokristalov (optimalna velikost je manjša od 10 nm).

**Kompoziti z nanocevkami.** Namesto navadnih (makroskopskih) vlaken lahko v snov dodamo tudi nanocevke, za katere je znano, da imajo izredne mehanske lastnosti. Ker je lomna žilavost odvisna od premera nanocevk – manjši kot je premer, večja je trdnost – imajo ti materiali izredno trdnost<sup>(24)</sup>. Danes je to področje predmet mnogih raziskav.

## 5 SKLEP

Trdota ni osnovna lastnost materialov. Je kompleksna količina, ki je na eni strani odvisna od načina preizkušanja, po drugi strani pa je odvisna od različnih fizikalnih količin, kot so stisljivostni modul, strižni modul, gostota dislokacij, razpoke v materialu, kristalna struktura, moč medatomskih vezi ... Zaradi omenjenih razlogov ni možno podati preproste fizikalne definicije trdote, ampak jo lahko opišemo le s semiempiričnimi modeli. Kljub nenatančni definiciji je trdota ena najpomembnejših lastnosti materialov, zato se v praksi tudi pogosto uporablja.

## LITERATURA

- <sup>1</sup>D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, Oxford, (1951)
- <sup>2</sup>D. M. Teter, *MRS Bulletin* **23** (1998), 22–27
- <sup>3</sup>A. Neckel, P. Rastl, R. Eibler, P. Weinberg, K. Schwarz, *J. Phys. C* **9** (1976), 579
- <sup>4</sup>J. E. Sundgren, H. T. Hentzell, *J. Vac. Sci. Tech* **A4(5)** (1986), 2259
- <sup>5</sup>E. A. Almond, *Vacuum* **34** (1984), 835–842
- <sup>6</sup>L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic, New York, (1971)
- <sup>7</sup>C. A. Brookes, *Science of Hard Materials*, IOP, Bristol, 61, (1986)
- <sup>8</sup>J. N. Plendle, P. J. Gielisse, *Phys. Rev. B* **125** (1962), 828
- <sup>9</sup>J. J. Gilman, *J. Appl. Phys.* **41** (1970), 1664
- <sup>10</sup>W. Kulisch, *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*, Springer-Verlag, Berlin, (1999)
- <sup>11</sup>M. F. Ashby, D. H. Jones, *Engineering Materials 1*, Butterworth, Oxford, (1980)
- <sup>12</sup>A. Kelly, N. H. MacMillan, *Strong Solids*, Clarendon, Oxford, (1986)
- <sup>13</sup>C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* John Wiley & Sons, Inc., New York, ed. 6, (1986)
- <sup>14</sup>M. Ohring, *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, (1992)
- <sup>15</sup>W. D. Munz, G. Hessberger, *Vak. Tech.* **30** (1981), 78
- <sup>16</sup>M. K. Hibbs, B. O. Johansson, J. E. Sundgren, U. Helmersson, *Thin Solid Films* **122** (1984), 115
- <sup>17</sup>R. J. Goble, S. D. Scott, *Canadian Mineralogist* **23** (1985), 273
- <sup>18</sup>P. S. Kisly, *Inst. Phys. Conf. Ser.* **75** (1986), 107
- <sup>19</sup>A. Y. Liu, M. L. Cohen, *Science* **245** (1989), 841
- <sup>20</sup>D. M. Teter, R. J. Hemely, *Science* **271** (1996), 53
- <sup>21</sup>J. Haines, J. M. Leger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mat. Res.* **31** (2001), 1–23
- <sup>22</sup>M. L. Cohen, *Solid-State Commun.* **92** (1994), 45
- <sup>23</sup>S. Veprek, S. Reiprich, L. Shizhi, *Appl. Phys. Lett.* **66** (1995), 2640
- <sup>24</sup>P. Calvert, *Nature* **357** (1992), 365