

УДК 546.471.2.539.23

Коновалов В. А., Терпий Д. Н., Яловенко Д. Р.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Получение и применение и покрытий, обладающих заданными свойствами и кристаллической структурой, является одной из важнейших задач современного металловедения. Необходимость её решения определяется все более расширяющимся практическим их использованием, прежде всего в твердотельной микроэлектронике [1–3], приборном машиностроении и инструментальном производстве [4–7].

Одним из наиболее важных технологических критериев покрытий является их твердость. Современное состояние контроля твердости подобных объектов имеет ряд существенных недостатков. В частности, микротвердость не может быть достоверно определена по стандартным методикам с использованием микротвердомера типа ПМТ-3, поскольку глубина внедрения индентора, даже при малых нагрузках, зачастую сравнима с толщиной покрытия или превышает ее. Вместе с тем, твердость именно поверхностного слоя является определяющим параметром для большинства инструментальных материалов, определяя их износостойкость, а, следовательно, срок службы и качество поверхности обрабатываемых изделий.

Целью данной работы является разработка методики оценочного, но при этом достаточно достоверного определения твердости покрытий при помощи традиционно используемого оборудования.

Измерение микротвердости, как правило, проводится по стандартной методике [8], включающей требования к подготовке поверхности образца, с использованием прибора ПМТ-3, которая хорошо известна, надежна и имеет широкое применение. Однако, в случаях, когда отношение глубины проникновения индентора  $d$  к толщине покрытия  $h$  превышает критическое значение, находящееся в интервале  $0,07 \div 0,2$ , расчетное значение твердости  $H$  существенно зависит от твердости материала подложки и не соответствует характеристике покрытия. Поэтому для определения микротвердости покрытий, применялась методика измерения и расчета, представленная в работе [9] и апробированная авторами работ [10–13].

Контроль толщины покрытий проводился с помощью интерференционного метода и при помощи дифрактометрических исследований (по снижению интенсивности основных линий материала подложки).

Согласно с ней проводятся измерения микротвердости материала подложки  $H_s$  и композита  $H_c$  (т. е. той же подложки с нанесенным покрытием), что позволяет в значительной мере элиминировать влияние материала подложки на рассчитываемые значения твердости покрытия. Для нахождения величины твердости покрытия  $H_f$  используется формула [9]:

$$H_f = H_s + \frac{H_c - H_s}{2C_{1,2} \frac{h}{d} - \left(C_{1,2} \frac{h}{d}\right)^2}, \quad (1)$$

где  $C$  – константа, величина которой зависит от соотношения твердости подложки и покрытия, наличия или отсутствия пластической деформации покрытия в результате воздействия индентора при получении отпечатка.

Авторами рассмотрены только два крайних случая: 1) твердость подложки намного выше твердости покрытия – рекомендуется использовать константу  $C = \sin^2 22^\circ$ ; и 2) твердость подложки намного ниже твердости покрытия – рекомендуется использовать константу  $C = 2\sin^2 11^\circ$  [9].

Для проведения исследований были использованы покрытия диборида гафния с качественно различной структурой, полученные при различных условиях осаждения: нанокристаллические рентгеноаморфные, нанокристаллические без выраженной текстуры, нанокристаллические с различной степенью текстурированности.

Очевидно, что покрытия с различной структурой должны проявлять и существенные различия в физико-механических характеристиках, хотя бы в виду наличия различий в величинах внутренних напряжений, которые могут быть определены по изменениям параметров решетки покрытий по сравнению с массивным образцом. Основные структурные данные для покрытий  $\text{HfB}_2$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Структурные характеристики покрытий  $\text{HfB}_2$ 

Образец	Параметр решетки		$c/a$	ОКР, нм
	$a$ , нм	$c$ , нм		
Массивный, поликристаллический	0,31425	0,34761	1,11	1000
Сильно текстурированный	0,31715	0,35170	1,10	30
Текстурированный	0,32089	0,34645	1,07	15÷20
Без выраженной текстуры	0,3230	0,34012	1,05	10
Аморфноподобный				~ 5

Поскольку основной задачей, поставленной в настоящей работе, являлся сравнительный анализ результатов наноиндентирования с расчетными значениями микротвердости, то для исследований каждого полученного образца применялась следующая схема: вначале на дифрактометре определялись структурные характеристики покрытия. После этого определялись толщина и нанотвердость покрытия (прибор Nano Indenter II фирмы MTS Systems). Затем проводилась серия измерений и расчетов значений микротвердости. На основании полученных данных для каждого образца проводился сравнительный анализ и компьютерный подбор значений коэффициента  $C$  (1), позволяющих получить значения микротвердости наиболее близкие к значениям нанотвердости. Для исследований твердости были выбраны наиболее типичные, с точки зрения структурного совершенства образцы. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Твердость и толщина покрытий  $\text{HfB}_2$ 

№ образца	Структура	Толщина, нм	Нанотвердость, ГПа
1	Сильно текстурированная	1100	41
2	Текстурированная	600	36
3	Не текстурированная	2000	26
4	Нанокристаллическая рентгеноаморфная	2100	13

Для определения величины отпечатка индентора Виккерса (микротвердость) производилось не менее 10 испытаний при различных величинах нагрузки, поскольку, как видно из рис. 1, измерение диагонали отпечатка весьма затруднено.

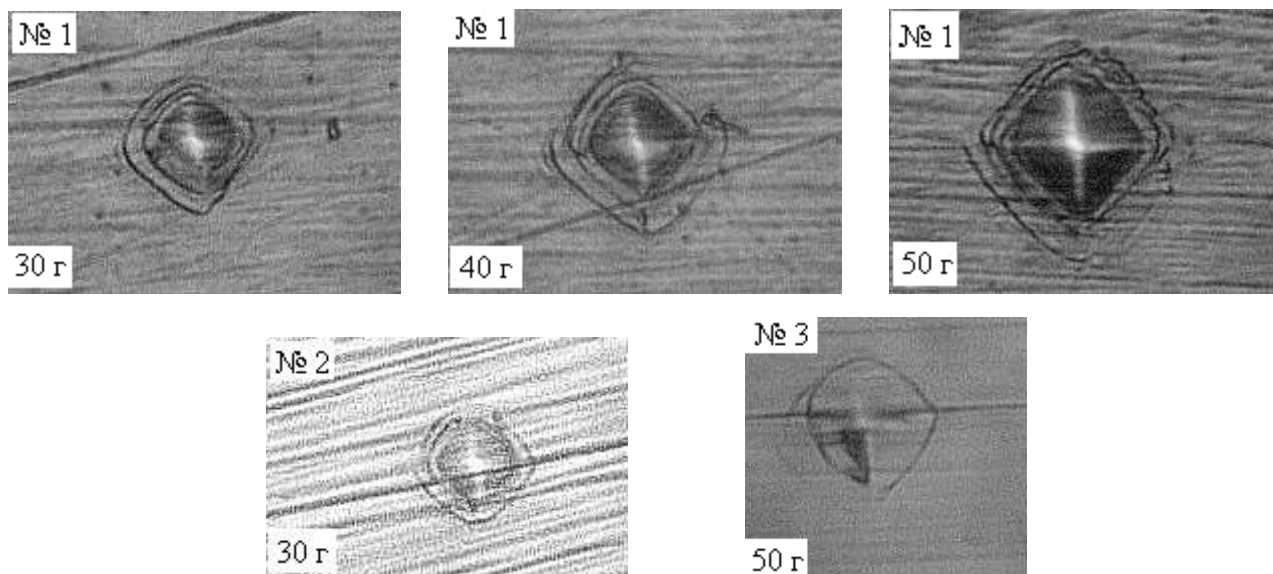


Рис. 1. Отпечатки пирамидки микротвердомера ПМТ-3 на различных покрытиях,  $\times 400$

Данный факт можно было бы отнести за счет несовершенства прибора и техники измерения, однако на стальных образцах (чистой поверхности подложек) при различных нагрузках получали всегда чистые и четкие отпечатки пирамиды (рис. 2).

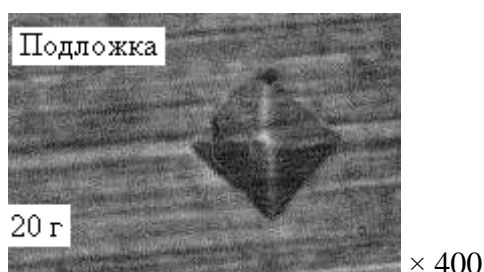


Рис. 2. Пример отпечатка пирамидки микротвердомера ПМТ-3 на образце без покрытия

Некоторые данные измерений по методике микротвердости приведены в таб. 3. Как видно из табл. 2–3 и рис. 3, найденное по стандартной методике значение микротвердости системы «покрытие – подложка» существенно зависит от толщины покрытия и приложенной нагрузки или, что тоже самое, от глубины проникновения индентора. Некоторый разброс значений микротвердости  $H_s$  материала подложки объясняется недостаточным количеством уколов (2–3) в подложку при каждой из выбранных нагрузок для набора статистики, данный факт, тем не менее, не существен, поскольку необходимая статистика набирается за счет значений при разных нагрузках и в выражение (1) подставляется  $H_{ср}$ . В ходе же определения микротвердости системы при каждой нагрузке выполнялось 10–12 уколов.

Очевидно, что в ходе выполнения измерений мы можем столкнуться с несколькими проблемами: первая из них – точность определения размеров отпечатка при определении твердости системы. Как видно из рис. 1, вокруг отпечатка существуют зоны деформации и растрескивания, наличие которых существенно снижает качество изображения отпечатка, и, соответственно, увеличивает ошибку измерения.

Таблиця 3

## Результаты измерений и расчетов микротвердости

$P, Н$	$H_s, ГПа$	$D_c, мкм$	$\delta, мкм$	$H_c, ГПа$	$H_{s\text{ ср}}, ГПа$
Образец № 2					
0,05	2,85	3	0,42	10,3	2,93
0,1	3,05	4,8	0,69	8,05	
0,15	3,02	6,6	0,94	6,38	
0,2	2,85	8,1	1,16	5,65	
0,3	2,92	10,5	1,5	5,05	
0,4	2,93	12,9	1,91	4,46	
0,5	2,86	14,7	2,1	4,29	
Образец № 3					
0,2	2,71	5,7	0,81	11,4	2,7
0,3	2,68	7,8	1,1	9,14	
0,4	2,72	9,6	1,37	8,05	
0,5	2,68	11,4	1,63	7,13	

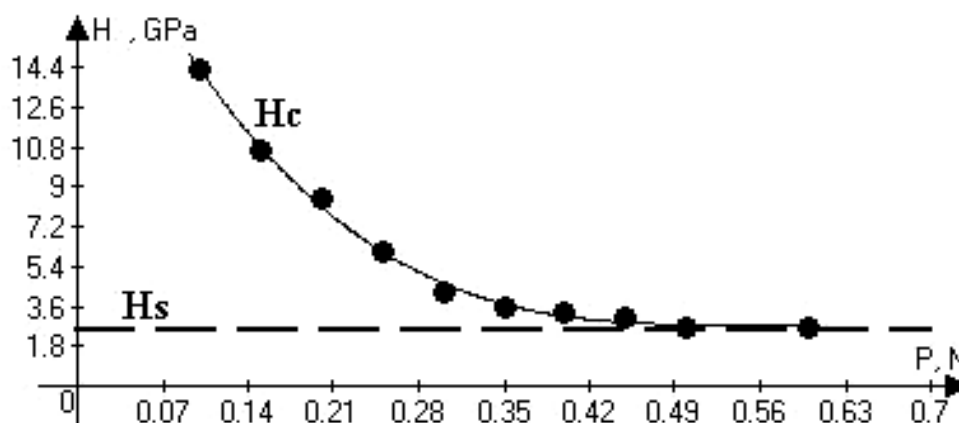


Рис. 3. Результаты расчетов микротвердости при различной нагрузке на инденторе (образец № 1)

Очевидно, что результаты измерений, при которых твердость системы сравнима с твердостью подложки, не могут быть использованы для расчетов твердости непосредственно покрытия. В результате статистических исследований, нами было установлено, что для расчетов по предлагаемой методике могут использоваться только те значения нагрузок, при которых величина  $H_c$  не менее чем вдвое превышает  $H_s$  (см. рис. 3). Причем, соотношение глубины проникновения индентора с толщиной покрытия, менее критично, поскольку изменения пластичности покрытий существенно влияют на усилия, при которых наблюдается их разрушение. К примеру, модуль упругости  $E$  для образцов № 1–4 изменяется от 396 до 187 ГПа, в зависимости от структурного состояния.

Таким образом, первым шагом при определении твердости подобных тонких покрытий, является измерение микротвердости при различных нагрузках, а затем обработка полученных результатов с целью выявления тех значений  $H_c$ , которые могут быть использованы в расчетах.

Затем проводились обработка полученных результатов измерений и расчет микротвердости покрытия при различных значениях коэффициента  $C$ . Пример расчетов представлен на рис. 4.

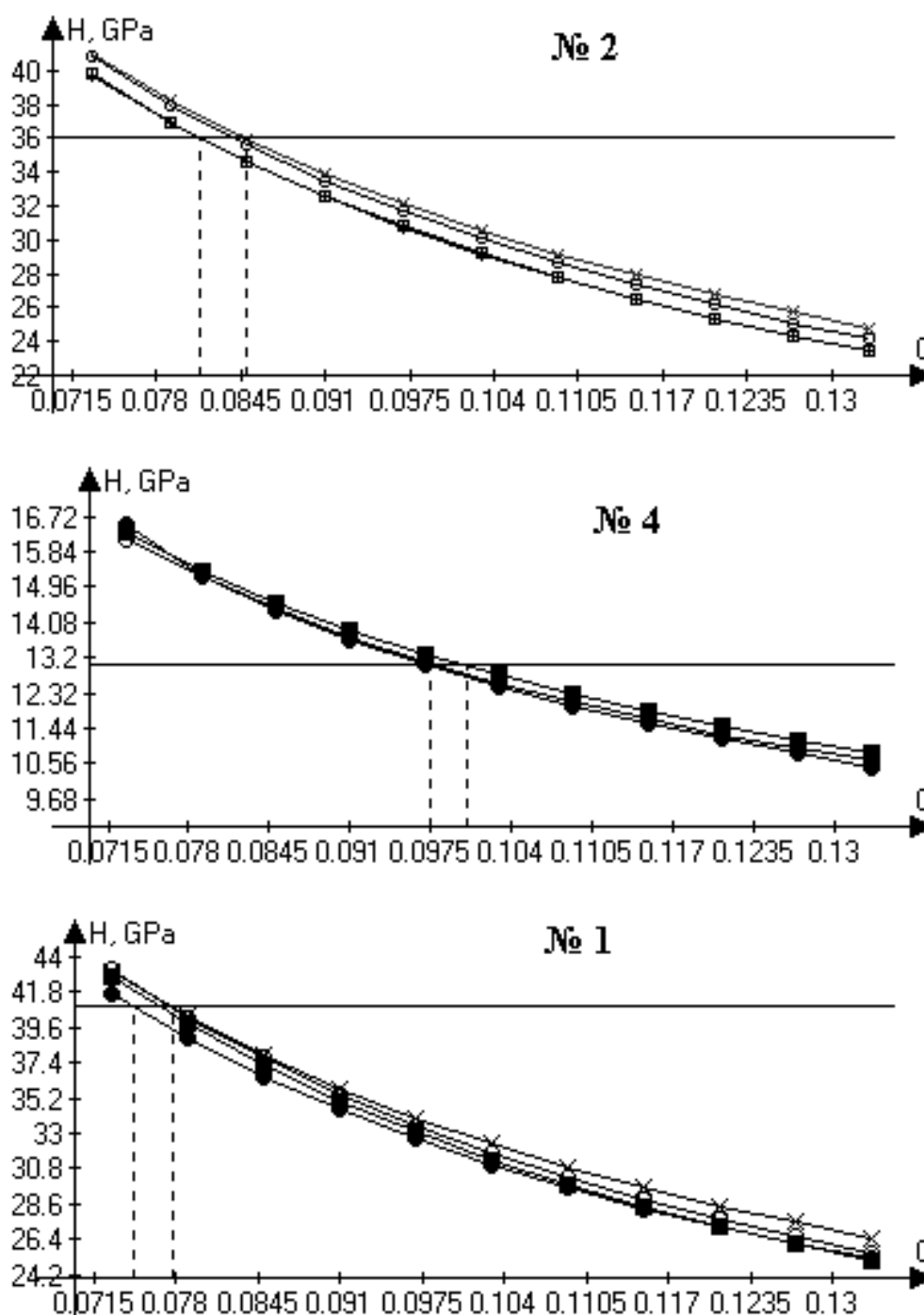


Рис. 5. Результаты определения оптимального значения коэффициента  $C$  на примере образцов № 1, 2 и 4

Как видно из рис. 5, расчет твердости покрытий с различным структурным совершенством (а, следовательно, и различной твердостью), полученных на стальных подложках, следует производить, используя свои интервалы значений параметра  $C$ . По результатам данной работы, для покрытий диборидов тугоплавких переходных металлов, к которым относятся исследованные  $\text{HfB}_2$ , эти интервалы могут быть оценены следующим образом:

- сильно текстурированные  $C \sim 0,0746\text{--}0,078$ ;
- слабо- и нетекстурированные  $C \sim 0,0813\text{--}0,085$ ;
- нанокристаллические рентгеноаморфные  $C \sim 0,098\text{--}0,1$ .

Еще один вопрос, связанный с погрешностью измерений и расчетов, заключается в том, что стальные подложки являются многофазными системами, т. е. состоят из зерен различных фаз, которые могут существенно отличаться друг от друга величинами твердости (например, феррит, перлит, цементит). Под слоем покрытия не удастся определить в какое именно зерно попадает индентор. Данная проблема разрешается традиционным способом. Предварительно на нетравленной подложке набирается статистика не менее чем по 15–20 уколам, а далее, таким же статистическим методом обрабатываются результаты измерений твердости системы при каждой нагрузке.

Полученные результаты были проверены на нескольких независимых образцах, при этом брались средние значения  $C$  для каждого интервала. Относительно значений нанотвердости погрешность составляла менее 10 %, что является вполне приемлемым результатом для оценки твердости покрытий.

## ВЫВОДЫ

Механические характеристики покрытий существенно зависят от их структурного состояния. Предложенная в работе методика позволяет уточнить значения константы  $C$ , используемой при расчетах микротвердости покрытий, характеризующихся различным структурным состоянием. Применение уточненных значений позволяет получать результаты расчетов микротвердости, достаточно точно соответствующие данным наноиндентирования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние условий осаждения поликристаллического кремния на его структурно-морфологические свойства / Турцевич А. С., Наливайко О. Ю., Лесникова В. П., Кравцов С. В., Буйко Л. Д. // *Вакуумная техника и вакуумные технологии : материалы научно-практической конференции, г. Харьков, 14–16 ноября 1995 г.* – Тр. Укр. вакуумного общества. – Том 1. – Киев, 1995. – С. 284–287.
2. Новосядлий С. П. Низькотемпературне осадження діелектричних плівок в технології ВІС / С. П. Новосядлий, Ю. Л. Бірковий, Д. М. Фрейк // *Вакуумная техника и вакуумные технологии : материалы научно-практической конференции, г. Харьков, 14–16 ноября 1995 г.* – Тр. Укр. вакуумного общества. – Том 1. – Киев, 1995. – С. 273–274.
3. Применение тонких титановых фольг, конденсированных в вакууме, при изготовлении магнитных головок / Авраменко Б. А., Дьяков И. Г., Палатник Л. С., Равлик А. Г. // *ВАНТ. Сер. «Вакуум, чистые металлы, сверхпроводники».* – 1998. – Вып. 6(7), 7(8). – С. 173–174.
4. Шулаев В. М. Эффект гигантского прироста твердости в нанокристаллических вакуумно-дуговых покрытиях / В. М. Шулаев, И. М. Неклюдов, А. А. Андреев // *Сб. докладов 7-й междунар. конф. ОТТОМ-7.* – Харьков, 2006. – С. 6–13.
5. *Mechanical properties and electrical conductivity of W–B–C composites fabricated by in situ reaction* / Y. Lee, G. Wen, B. Y. Zhang, T. Q. Lei // *Materials Chemistry and Physics.* – 2006. – V. 97. – P. 277–282.
6. Khor K. A. Formation of hard tungsten boride layer by spark plasma sintering boriding / K. A. Khor, L. G. Yu, G. Sundararajan // *ThinSolid Films.* – 2005. – V. 478. – P. 232–237.
7. Верещака А. С. Работоспособность режущего инструмента с износостойкими покрытиями / А. С. Верещака. – М. : Машиностроение, 1993. – 336 с.
8. Гуляев А. П. *Металловедение* / А. П. Гуляев. – 6-е изд. – М. : Металлургия, 1988. – 647 с.
9. V. Jonsson Hardness measurements of thin films / V. Jonsson, S. Hogmark // *Thin Solid Films.* – 1984. – V. 114, № 2. – P. 257–269.
10. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боридонитридных пленок / Андриевский Р. А., Калинин Г. В., Кобелев Н. П., Соيفер Я. М., Штанский Д. В. // *ФТТ.* – 1997. – Т. 39, № 10. – С. 1859–1864.
11. Андриевский Р. А. Высокорастворяющая просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия наноструктурных боридонитридных пленок / Р. А. Андриевский, Г. В. Калинин, Д. В. Штанский // *ФТТ.* – 2000. – Т. 42, вып. 4. – С. 741–746.
12. Some peculiarities of fracture of nanocrystalline nitride and boride films / Andrievski R. A., Kalinikov G. V., Jauberteau J., Bates J. // *Journal of Mater. Science.* – 2000. – V. 35. – P. 2799–2806.
13. Андриевский Р. А. Размерный эффект в нанокристаллических материалах. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // *Физика металлов и металловедение.* – 2000. – Т. 89 (1). – С. 83–102.