

Академик НАН Украины С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь

Теоретическая (предельная) твердость

A new concept, theoretical (limit) hardness, is suggested for quick and effective estimations of the maximum possible hardening of materials, and the formula for its calculation is derived. The estimated values of the theoretical hardness of some materials are analyzed.

В последние годы резко возросла активность в области использования методов определения твердости благодаря созданию приборов, позволяющих с высокой точностью записывать кривые индентирования в координатах нагрузка — перемещение как при нагружении, так и при снятии нагрузки. Анализ кривых индентирования дает возможность определять не только твердость, но и модуль упругости, соотношение полной работы индентирования и ее упругой и неупругой (пластической) составляющих [1–3]. Применяя инденторы с разным углом заточки можно строить, по сути, кривые деформационного упрочнения [4]. Методы наноиндентирования и микроиндентирования позволяют изучать микромеханическое поведение и структурную чувствительность механических свойств на малых образцах, тонких пленках, покрытиях [5].

Так как в опытах по индентированию с записью кинетической диаграммы одновременно определяются и твердость, и модуль Юнга, то их соотношение позволяет сравнивать относительную твердость разных материалов, в том числе в различном структурном состоянии. При этом часто такие соотношения анализируются с использованием так называемого приведенного модуля Юнга ($E^* = E/(1 - \nu^2)$, где ν — коэффициент Пуассона, E — модуль Юнга), поскольку эта величина определяется при обработке кривых индентирования достаточно просто, а коэффициент Пуассона ν для исследуемого материала может быть неизвестным. Заметим, однако, что значения ν обычно находятся в диапазоне 0,1–0,3, так что величины E^* и E отличаются друг от друга менее чем на 10%.

Анализ значений отношения твердости (H) к приведенному модулю Юнга (E^*) для некоторых материалов показывает, что это отношение может достигать значений 0,14 (т. е. $H \approx 0,14E^*$) (табл. 1). Столь высокие значения отношения H/E^* свидетельствуют о значительном упрочнении соответствующих материалов.

Вполне логичной является постановка вопроса, сколь высоким может быть отношение H/E (H/E^*)? Предельную (максимально высокую) величину этого отношения можно

Таблица 1. Отношение твердости (H) к модулю Юнга ($E^* = E/(1 - \nu^2)$) для некоторых материалов [6]

Материал	H , ГПа	$E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}$, ГПа	$\frac{H}{E^*}$
Алмаз	100	1050	0,095
Бор	35	470	0,074
С (аморфный)	59	395	0,149
TiN/BN (нанокристаллический)	69	585	0,118
W ₂ N/a–Si ₃ N ₄ (нанокристаллический)	51	560	0,091
Ti–B–C	71	486	0,146
Zr ₉₈ Cu ₂ N	54	394	0,137

использовать для быстрой и эффективной оценки степени упрочнения материалов. В этой связи нам представляется полезным ввести понятие теоретической твердости. Теоретическую твердость разумно определить как максимальную твердость материала, которая может быть достигнута при условии, что напряжение, вызывающее пластическое течение в материале под индентором, соответствует теоретической прочности на сдвиг этого материала. Теоретическая твердость материала соответствует величине максимально возможного для данного материала упрочнения, что представляет исключительный интерес для анализа предельно упрочненных состояний материалов.

Для оценки значений теоретической твердости материалов будем использовать известные зависимости между теоретической прочностью $\tau_{\text{теор.}}$ и модулем сдвига G или модулем Юнга E , между твердостью H и пределом текучести $\sigma_{0,2}$.

Теоретическая прочность идеальных кристаллов на сдвиг ($\tau_{\text{теор.}}$) оценивалась впервые Я. Френкелем, а затем более подробно была рассмотрена в работах [7, 8]. Проведенные оценки показали, что ее значения могут быть выражены в долях модуля сдвига, т. е. $\tau_{\text{теор.}} = G/\alpha$, а значения α находятся в интервале $5 \ll \alpha \ll 30$. Так как величины G , E и ν связаны соотношением $G = E/2(1 + \nu)$, то выражение для теоретической прочности на сдвиг в долях модуля Юнга имеет вид:

$$\tau_{\text{теор.}} = \frac{E}{2}\alpha(1 + \nu). \quad (1)$$

Поскольку зависимость между твердостью и напряжением течения в общем случае можно выразить как $H \approx \beta\sigma_{0,2}$, где β — коэффициент пропорциональности [9], и, учитывая, что наибольшее нормальное напряжение при растяжении и сжатии равно удвоенному наибольшему касательному напряжению ($\sigma_{\text{max}} = 2\tau_{\text{max}}$), а напряжение, вызывающее пластическое течение в материале, соответствует теоретической прочности на сдвиг этого материала, величину теоретической твердости определим следующим соотношением:

$$H_{\text{теор.}} = \frac{\beta E}{\alpha}(1 + \nu). \quad (2)$$

Величина β , согласно работам [10–12], может находиться в диапазоне 1,5–3,3. Для металлических материалов примем $\beta \approx 3$. Тогда теоретическая твердость при значениях $\alpha = 30$ в зависимости от коэффициента Пуассона материала составит величину $H_{\text{теор.}} \approx 0,1E$. Эти значения представляют собой “нижнюю” границу возможной теоретической твердости.

В табл. 2 приведены оценочные значения “нижней” границы теоретической твердости для некоторых материалов, вычисленные при $\alpha = 30$ и $\beta = 3$, а также для сравнения указаны экспериментальные табличные значения твердости этих материалов. При более “жестком” выборе значений α и β $H_{\text{теор.}}$ может быть и несколько выше. Из таблицы видно, что для алмаза, кремния, сапфира, а также некоторых наноструктурных материалов полученные оценочные значения “нижней” границы теоретической твердости и табличные (экспериментальные) значения твердости достаточно близки.

Так, к примеру, в то время как твердость крупнозернистого хрома составляет всего 1,3 ГПа, твердость осажденного по магнетронной технологии в циклическом режиме ультрамелкозернистого хрома (размер зерна — 60 нм) достигает 18,7 ГПа и приближается к значениям “нижней” границы теоретической твердости (21,3 ГПа). В наших работах [3, 14] было показано, что столь высокая твердость осажденного ультрамелкозернистого хрома значительно превышает значения твердости, вычисленные по уравнению Холла–Петча, и обусловлена частичной ликвидацией несплошностей в границах зерен при внедрении в них

атомов кислорода, обладающих более сильной химической связью с атомами хрома, чем связь между атомами хрома. На основании проведенных исследований нами предложена концепция “полезных” примесей для повышения твердости наноструктурированных материалов путем инженерии границ зерен [3]: внедрение в границы зерен полезных примесей с более сильной химической связью с атомами основного материала в сравнении со связью между атомами основного материала приводит к частичной ликвидации несплошностей, увеличивает когезию между зернами и способствует повышению твердости нанокристаллического материала. Предложенная концепция может быть применена при разработке технологий получения наноструктурных материалов с повышенной прочностью.

В работе [12] с помощью пространственного анализа и метода конечных элементов вычислено отношение работы, затраченной при индентировании упругопластического материала на пластическую деформацию ($W_{\text{полная}} - W_{\text{упругая}}$), к полной ($W_{\text{полная}}$) работе. Необходимо отметить, что указанное отношение соответствует так называемой характеристике пластичности материала — λ , которую нами предложено рассчитывать из получаемых при индентировании кривых нагрузка — разгрузка, вычисляя работу индентора как площадь под соответствующими кривыми [3]. Согласно [2, 12], зависимость отношения твердости к приведенному модулю Юнга (H/E^*) от отношения работ, затраченных на пластическую и полную деформацию (характеристика пластичности при индентировании — λ) материала (рис. 1), может быть аппроксимирована как

$$\lambda = \frac{W_{\text{полная}} - W_{\text{упругая}}}{W_{\text{полная}}} = 1 - 5 \frac{H}{E^*}. \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что максимальное отношение H/E^* может достигать значений 0,14–0,16 при значениях отношения работ (характеристике пластичности) примерно 0,2–0,3.

Следует заметить, что корректность выполненного анализа во многом зависит от точности оценки теоретической прочности и коэффициента пропорциональности в зависимости между твердостью и напряжением течения, т. е. коэффициентов α и β соответственно. Из данных [8] следует, что теоретическая прочность, оцененная даже по ее “нижней” границе, разительно, почти на порядок, отличается от прочности реальных материалов. Вместе с тем в последнее время, в связи с развитием новых технологий получения ультрамелкозернистых состояний, достижение значений прочности, близкой к теоретической, становится

Таблица 2. Оценочные значения “нижней” границы теоретической твердости некоторых материалов

Материал	E , ГПа	$H_{\text{теор.}}$, ГПа	$H_{\text{эксп.}}$, ГПа	$\frac{H_{\text{эксп.}}}{E}$	$\frac{H_{\text{теор.}}}{E}$	Литературный источник
Сапфир	465	37,9	30	0,062	0,098	[6]
Si	160	13,1	11,5	0,072	0,082	[13]
Ge	130	10,7	8	0,062	0,083	[13]
Cr	279	21,3	1,3	0,005	0,076	[13], [14]
Cr (наностр.)			18,7	0,067		
Mo	324	25,1	2	0,006	0,078	[13], [15]
Mo (наностр.)			6	0,019		
Cu	130	9,7	0,45	0,003	0,074	[13], [15]
Cu (наностр.)			1,4	0,011		
Fe	200	15,5	0,8	0,004	0,077	[13], [15]
Fe (наностр.)			8	0,04		

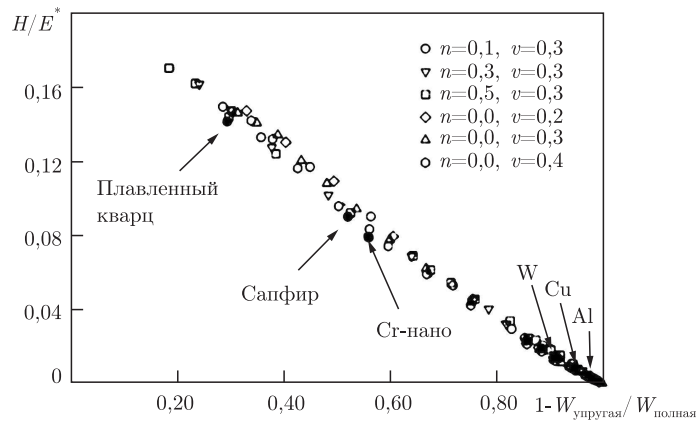


Рис. 1. Зависимость отношения твердости к приведенному модулю Юнга (H/E^*) от отношения работ, затраченных индентором на пластическую и полную деформацию материала (ν — коэффициент Пуассона, n — показатель степени в выражении $\sigma = K\varepsilon^n$, где σ — напряжение течения, ε — деформация) [12]; значения для Cr-нано взяты из работы [14]

вполне реальным. По этой причине дополнительный анализ, направленный на уточнение расчетов теоретической прочности на сдвиг, становится вновь актуальной задачей. Из настоящей публикации, а также данных работ [12] следует, что экспериментально измеренные значения твердости могут даже превышать “нижнюю” границу ее оценки и, таким образом, коэффициент α может быть заметно ниже 30. Если выражение (3) верно, то совершенно очевидно также, что отношение H/E^* не может превышать 0,2. По этой причине экспериментальная проверка выражения (3) в области высоких значений отношения H/E^* также представляет собой весьма важную и интересную задачу. Заметим, что зависимость $H/E^*(\lambda)$ можно использовать как градуировочную кривую, по которой, при известной λ , можно легко определить H/E^* (а для материалов с известным коэффициентом Пуассона и H/E). Поскольку величина λ легко определяется по кривым индентирования, мы получаем в руки инструмент для быстрой и эффективной оценки относительной прочности (твердости).

1. Булычев С. М. Достижения и перспективы испытания материалов непрерывным вдавливанием индентора // Завод. лаборатория. — 1992. — **38**, № 3. — С. 29–36.
2. Oliver W. C., Pharr G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. — 2004. — **19**, No 1. — P. 3–21.
3. Фирстов С. А., Роголь Т. Г., Свечников В. Л. и др. Структура, механическое поведение и нанотвердость поликристаллических хромовых и молибденовых покрытий, полученных методом магнетронного распыления // Металлофизика и новейшие технологии. — 2003. — **25**, № 9. — С. 1153–1164.
4. Мильман Ю. В. Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором // Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя. — Київ: Наук. думка, 1998. — С. 637–656.
5. Фирстов С. А., Роголь Т. Г., Дуб С. Н. и др. Влияние упругопластических характеристик подложки на микромеханическое поведение системы нанокристаллическая хромовая пленка-подложка при наноиндентировании // Металлофизика и новейшие технологии. — 2005. — № 2. — С. 125–133.
6. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surface and Coatings Technology. — 2000. — **125**. — P. 322–330.
7. Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. — Москва: Атомиздат, 1972. — 599 с.
8. Келли А. Высокопрочные материалы / Пер. с англ. — Москва: Мир, 1976. — 261 с.

9. *Tabor D.* Indentation hardness: fifty years on. A personal view // *Phil. Mag. A.* – 1996. – **74**, No 5. – P. 1207–1212.
10. *Джонсон К.* Механика контактного взаимодействия / Пер. с англ. – Москва: Мир, 1989. – 510 с.
11. *Борисенко В. А.* Твердость и прочность тугоплавких материалов при высоких температурах. – Киев: Наук. думка, 1984. – 212 с.
12. *Cheng Yang-Tse, Cheng Che-Min.* Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation // *Appl. Phys. Let.* – 1998. – **73**, No 5. – P. 614–619.
13. *Мильман Ю. В., Галанов Б. А., Чугунова С. И.* Характеристика пластичности, получаемая при измерении твердости. – Киев, 1992. – 26 с. (Препр. / АН Украины. Ин-т проблем материаловедения.)
14. *Firstov S. A., Rogul T. G., Marushko V. T., Sagaydak V. A.* Structure and microhardness of polycrystalline chromium produced by magnetron sputtering // *Вопр. материаловедения.* – 2003. – **1(33)**. – С. 201–205.
15. *Носкова Н. И., Корзников А. В., Идрисова С. Р.* Структура, твердость и особенности разрушения наноструктурных материалов // *Физика метериалов и металловедение.* – 2000. – **89**, № 4. – С. 103–110.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 19.09.2006