
**НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ
МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ**

УДК 620.178.152.34

**ЭФФЕКТИВНАЯ И ИСТИННАЯ АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ
ТОНКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

© 2019 г. Н. А. Воронин

*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия**e-mail: voroninn@inbox.ru*

Поступила в редакцию 12.02.2019 г.

Принята к публикации 24.04.2019 г.

В статье проведен анализ применимости энергетического подхода к оценке адгезионной прочности тонких покрытий, отслаивающихся при инструментальном индентировании. Теоретически установлено влияние толщины покрытия на величину адгезионной прочности. Получены аналитические зависимости, позволяющие рассчитывать вклад упругой деформации подложки в адгезионную прочность слоистой системы. Предложено ввести понятия эффективной величины и истинной величины адгезионной прочности для оценки вклада толщины покрытия в обеспечение работоспособности тонких покрытий.

Ключевые слова: адгезия, адгезионная прочность, тонкие покрытия, топокомпози́ты, инструментальное индентирование, отслаивание

DOI: 10.1134/S0235711919040163

Применение в узлах трения материалов с поверхностной слоистой структурой (твердых тел с тонким покрытием – топокомпози́тов) позволяет значительно расширить возможности трибологов по созданию материалов с требуемым набором триботехнических характеристик [1]. Адгезионная прочность покрытия к основе является важной физико-механической характеристикой, определяющей возможность безотказной эксплуатации изделий из топокомпози́та и решающим критерием эффективности применяемой технологии упрочнения. Сцепление покрытия и основы для методов получения покрытий обусловлено межатомными силами, поэтому на адгезионную прочность влияют предварительная подготовка поверхности детали перед нанесением покрытия (чистота поверхности), а также физико-механические и структурные характеристики поверхности подложки.

Состояние вопроса. В настоящее время существует более ста различных методов определения адгезии покрытий, для которых используются образцы различной геометрии. Однако для каждого метода характерно использование некоторой движущей силы или накопленной энергии с целью отслоения покрытия от основы. Энергия может быть представлена через внешнюю силу, приложенную к покрытию, или может быть накоплена в покрытии под действием внутренних напряжений. В результате таких испытаний в основном определяют критическую величину коэффициента интенсивности напряжений K или скорость высвобождения энергии деформации G [2].

Инструментальное индентирование [3], широко используемое для измерения механических свойств покрытий, таких как твердость и модуль упругости, можно использовать для оценки адгезионной прочности покрытия к основе. В этом случае внедрением жесткого конического или пирамидального индентора можно спровоцировать

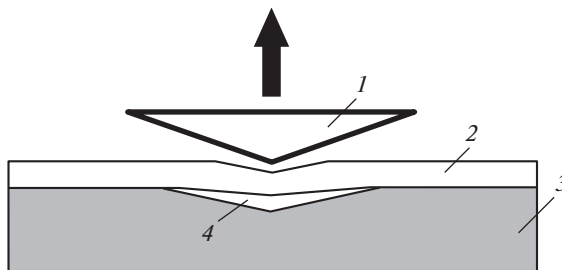


Рис. 1. Схема отслаивания покрытия при индентировании в период разгрузки: 1 – индентор, 2 – покрытие, 3 – подложка, 4 – отслаивание (полость).

отслоение пленки от подложки и затем рассчитать адгезионную прочность, используя ту или иную модель разрушения границы раздела.

В работах [4–6] рассмотрены несколько современных моделей возникновения отслаивания покрытия, основанных на применении энергетического подхода. Одни из них для расчета адгезионной прочности покрытий используют скачкообразное отклонение на кривых диаграммы внедрения в координатах “нагрузка–внедрение”, фиксируемое на ветви нагружения [4, 5]. В предложенных моделях возникновению трещины на границе раздела предшествует поперечное разрушение покрытия по толщине.

В других моделях предлагается использовать для оценки адгезии покрытий результаты анализа дополнительного линейного восстановления кривой разгрузки, связанного с упругим восстановлением отслоившегося покрытия при разгрузке [4, 6]. Когда покрытие теряет связь с подложкой (рис. 1) под вершиной индентора, края покрытия все еще прикреплены к краю контакта, и по мере снятия нагрузки с индентора, покрытие, действуя как плоская упругая мембрана, распрямляется и выталкивает индентор как пружина. На кривой разгрузки диаграммы внедрения появляется линейный участок разгрузки с резко отличающимся наклоном, по отношению к наклону кривой разгрузки, который бы наблюдался в случае жесткой связи покрытия и основы в процессе всего цикла индентирования. Предполагается, что работа, рассеиваемая в этом процессе, определяется площадью между экспериментальной кривой и экстраполяцией кривой разгрузки из более высоких нагрузок, где не происходит межфазного разрушения.

Отслаивание покрытия под вершиной индентора при разгрузке в процессе проведения всего цикла инструментального индентирования (нагрузка, выдержка, разгрузка) подтверждено экспериментально [4, 6] и в результате численного моделирования [7].

Энергия межфазного разрушения была проанализирована с использованием мембранной теории [8] и экспериментальных данных кривой разгрузки диаграммы внедрения в слоистую систему. В этом случае величину адгезионной прочности G покрытия определяем по формуле [4]

$$G = \frac{K_c^2}{32\pi^2 h E_1^*}, \quad (1)$$

где h – толщина покрытия; $E_1^* = \frac{E_1}{1 - \mu_1^2}$ – приведенный модуль упругости материала покрытия; μ_1 – коэффициент Пуассона материала покрытия; K_c – тангенс угла наклона (жесткость) кривой разгрузки в области малых величин нагрузок, там, где кривая

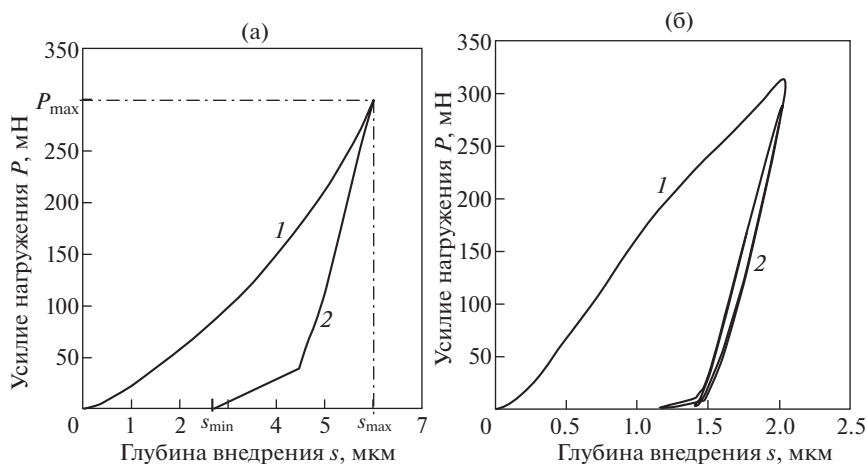


Рис. 2. Вид (а) типовой диаграммы внедрения с регистрацией отслаивания покрытия при разгрузке для образца с толстым покрытием и (б) экспериментальной диаграммы внедрения с тонким покрытием. 1 – кривая нагружения, 2 – кривая разгрузки.

разгрузки принимает линейный вид. Это удобный метод оценки энергии межфазного разрушения G , поскольку значения K_c и E_1^* можно получить непосредственно из экспериментальных результатов. Формула (1) применима только для толстых покрытий, для которых можно заведомо пренебречь влиянием деформации материала основы на диаграмму внедрения.

В данной статье рассматриваются теоретические основы определения адгезионной прочности тонких покрытий, учитывающие влияние упругой деформации материала основы. Предлагаются аналитические зависимости для расчета адгезионной прочности покрытий в зависимости от их толщины. Обосновывается предложение о введении понятий эффективной величины и истинной величины адгезионной прочности. Приводятся результаты расчета истинной адгезионной прочности реального топокомпозита по предложенной методике.

Постановка задачи. В диаграммах внедрения, полученных для толстых покрытий и регистрирующих явление отслаивания покрытия от основы в виде линейного участка разгрузки на кривой разгрузки (рис. 2а) постулируется отсутствие влияния упругой деформации основы на упругую деформацию отслоившегося покрытия. Для тонких покрытий влиянием упругого восстановления материала основы при разгрузке пренебречь нельзя. Это следует из теории деформирования топокомпозитов [9]. Наличие линейного участка разгрузки на кривой разгрузки экспериментальной диаграммы внедрения также имеет место (рис. 2б) [10]. Однако использование зависимости (1) приводит к неверным и не сопоставимым значениям адгезионной прочности.

В работе [11] был предложен метод анализа механики контактного взаимодействия инденторов различной формы с поверхностью компактного упругопластичного твердого тела, который позволил теоретически рассчитать кривые нагрузки-внедрения (диаграмму внедрения) в компактный материал, где механические свойства (твердость и модуль упругости), как образца, так и индентора принимаются в качестве входных параметров. Для упругопластического контакта кривая разгрузки отличается от кривой нагрузки. Поведение разгрузки считается полностью упругой, а сама кривая может быть описана выражением

$$P = \left(\frac{2E^*}{\pi} \operatorname{tg} \alpha \right) s^2, \quad (2)$$

где s – глубина индентора в поверхность образца, отсчитываемая от свободной поверхности; E^* – комбинированный модуль упругости, учитывающий модули упругости материала исследуемого образца и индентора; α – эквивалентный угол конуса (70.3° для индентора Берковича).

В работе [9] на основе рассмотрения механики контактного взаимодействия сферического твердого индентора с упругим жестко пластичным двухслойным полупространством была разработана математическая модель, позволяющая рассчитывать деформационно-силовые параметры контакта и ряд эффективных характеристик слоистого тела в широком диапазоне значений толщины покрытия, радиуса сферического индентора, нагрузки, упругих и пластических характеристик материалов, составляющих слоистое тело. В частности, была получена аналитическая зависимость для определения эффективного модуля упругости E_c^* слоистой системы через упругие параметры, характеризующие материал основы и покрытия слоистого тела при индентировании жесткого пирамидального индентора в слоистую систему

$$E_c^* = E_0^* \Phi^{-3/2}, \quad (3)$$

где Φ – упруго-геометрический параметр, диапазон существования которого $1 \leq \Phi \leq \bar{E}^{-2/3}$ для $0 \leq \frac{s}{h} \leq \infty$; $\bar{E} = E_0 E_1^{-1}$ – эффективная упругая константа слоистого тела; E_1, E_0 – модули нормальной упругости материалов покрытия и основы; h – толщина покрытия, s – глубина внедрения в материал с покрытием.

Эффективный модуль упругости E_c^* топокомпозитной поверхности можно рассчитать по формуле (3) по методике, описанной в работе [9].

Теоретически кривые диаграммы внедрения при инструментальном индентировании твердых тел с топокомпозитным строением (слоистая система типа тонкое покрытие – подложка) можно получить, если учесть совместное влияние механических характеристик материала основы и покрытия на характер кривых нагружения и разгрузки [12]. Таким образом, кривая разгрузки, представляющая упругое деформирование слоистой системы, определяется выражением, аналогичным (2)

$$P = \left(\frac{2E_c^*}{\pi} \operatorname{tg} \alpha \right) s^2, \quad (4)$$

где E_c^* – эффективный модуль упругости слоистой системы.

Анализ равенства (2) и (4) и кривых разгрузки (рис. 2) для толстых и тонких покрытий показывает, что различие в кривых разгрузки заключается в присутствии в кривой разгрузки для тонкого покрытия вклада упругой деформации материала подложки. Учет закономерности действия упругой деформации подложки в области проявления потери адгезионной связи покрытия и его упругого восстановления до равновесного состояния может служить основой для объективной коррекции зависимости (1) и расчета реальной (истинной) адгезионной прочности тонких покрытий.

Целью работы является установление вклада толщины покрытия в общую величину адгезионной прочности покрытия к подложке.

Решение задачи. Для решения задачи определения адгезионной прочности тонких твердых покрытий различной толщины надо учесть при расчете K_c из (1) – параметра жесткости отслоившегося покрытия – вклад упругой деформации материала основы, величина которого зависит от толщины покрытия. Решение поставленной задачи реализуется следующим образом.

Строится модельная диаграмма внедрения слоистой системы, моделирующей твердое тело с покрытием толщиной покрытия h_m , в виде кривой нагружения и кривой разгрузки (рис. 3). Так как в решении поставленной задачи кривая нагружения не

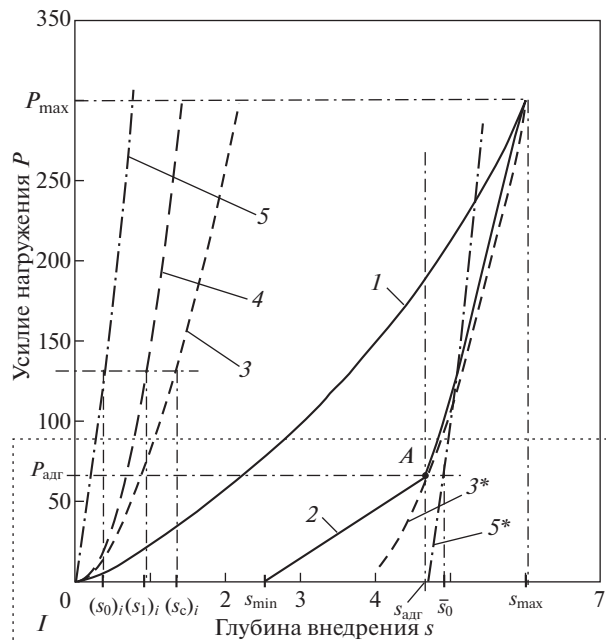


Рис. 3. Модельная диаграмма внедрения (1, 2) и теоретические кривые разгрузки (3, 4, 5). А – точка начала отслаивания покрытия. Обозначения кривых приведены в тексте.

участвует, то кривая нагружения представляется условной кривой или строится по зависимости, указанной в работе [12]. Кривая разгрузки (рис. 3, кривая 3) строится по зависимости (4), описывающая процесс деформирования слоистой системы без отслаивания покрытия. Теоретическая кривая разгрузки слоистой системы строится из начала координат графика и переносится (дублируется) в область кривой нагружения (рис. 3 кривая 3*), путем совмещения вершины кривой разгрузки с точкой кривой нагружения, соответствующей максимальному значению нагрузки P_{\max} . Значение максимальной нагрузки при построении кривой нагружения выбирается в области значений глубины внедрения близких или равных толщине покрытия. На кривую разгрузки, совмещенной с кривой нагружения слоистой системы, вносится изменение в виде прямой, обеспечивающее кривой разгрузки в ее нижней части графика участок отслоения покрытия, путем модельного копирования участка отслоения с диаграммы внедрения реального изделия с покрытием, которое приведено на рис. 2б. Такое изменение кривой разгрузки слоистой системы будет имитировать на модельной диаграмме внедрения участок отслаивания (рис. 3, кривая 2) модельного покрытия слоистого тела. Координаты $[s_{\text{адг}}, P_{\text{адг}}]$ точки А кривой разгрузки (рис. 3), характеризующие место пересечения с ней кривой, имитирующей участок упругого отслаивания покрытия, фиксируются для дальнейших операционных действий.

На том же графике строится кривая разгрузки (рис. 3, кривая 4) для компактного однородного материала с характеристиками материала покрытия из рассматриваемой модельной слоистой системы. Разница между значениями глубин внедрения для кривых разгрузки слоистого тела и материала основы при одной и той же нагрузке дает значения глубин внедрения для описания кривой упругой деформации материала основы (рис. 3, кривая 5) в составе слоистого тела. Это следует из анализа баланса энер-

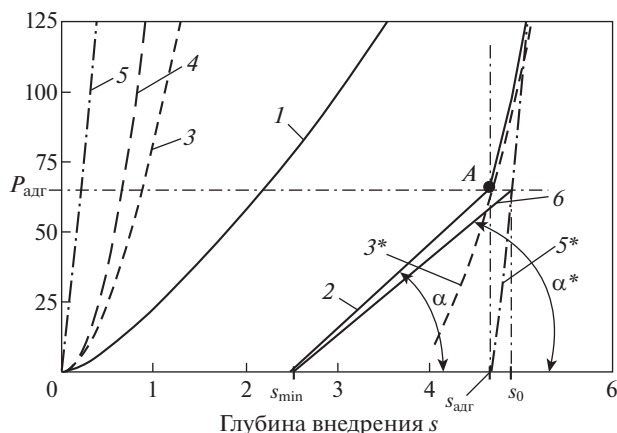


Рис. 4. Вид области I диаграммы внедрения из рис. 3. α^* – угол наклона линии 7 к оси абсцисс. Обозначения кривых приведены в тексте.

гий диссипации на упругую деформацию материалов компонентов слоистого тела и собственно слоистого тела, установленного в работе [12].

Упругая деформация основы слоистого тела может быть записана в виде выражения (рис. 3)

$$(s_0)_i = (s_c)_i - (s_1)_i,$$

где $(s_0)_i$ – текущее значение упругой деформации материала основы в слоистом теле, $(s_c)_i$ – текущее значение упругой деформации слоистого тела и $(s_1)_i$ – текущее значение упругой деформации материала покрытия в слоистом теле.

Совмещаем теоретическую кривую 5 (рис. 3) упругой деформации материала основы с модельной кривой разгрузки путем смещения кривой 5 по оси абсцисс в точку, характеризующую координаты точки A (начала отслаивания покрытия) на оси абсцисс, то есть $s_{\text{адг}}$ (рис. 3). Кривая 5* на рис. 3 показывает результат совмещения кривой упруго деформирования материала основы в слоистом теле с кривой разгрузки слоистой системы. Устанавливаются координаты двух точек, определяющие положение прямой линии, характеризующей упругое деформирование отслоившегося покрытия без учета вклада упругой деформации основы – $[s_{\text{мин}}, 0]$ и $[s_0, P_{\text{адг}}]$ (рис. 4), через которые проводится прямая линия (рис. 4, кривая 6). Тангенс угла наклона кривой 6 характеризует жесткость отслоившегося покрытия без учета вклада упругой деформации основы ($K_c^* = \text{tg } \alpha^*$).

Аналогичные действия производятся на модельных диаграммах внедрения, для еще двух слоистых систем с теми же параметрами механических свойств компонентов слоистой системы, но с толщиной по величине большей и меньшей, то есть для $h_b > h_m$ и $h_n < h_m$. Анализируется влияние толщины покрытия на угол наклона кривой 6 на рис. 4.

Результаты решения и обсуждение. Теоретическая диаграмма внедрения, представленная на рис. 3, была построена для модельной слоистой системы, имеющей значения, характеризующие покрытие и основу: твердость материала покрытия и основы – 4 и 2 ГПа, соответственно; модуль упругости материала покрытия и основы – 500 и 200 ГПа; толщина покрытия 5 мкм.

Для оценки влияния толщины покрытия было проведено сопоставление работы упругого деформирования материала основы в слоистых системах с толщинами 3 и 8 мкм. Кривые разгрузки слоистых систем для трех исследуемых в работе толщин

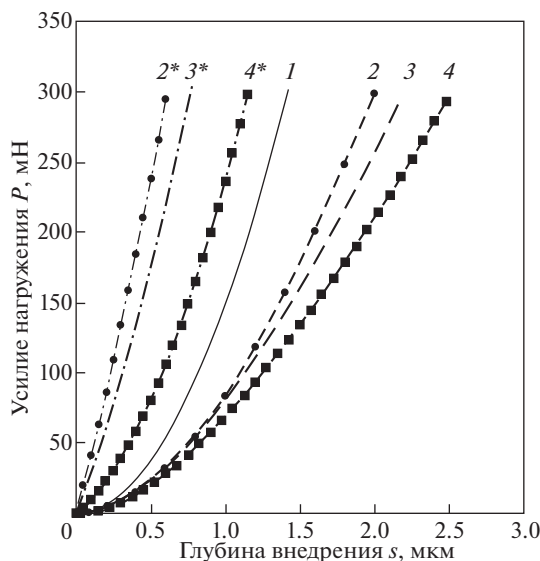


Рис. 5. Кривые упругого деформирования материала покрытия (1), слоистой системы (2, 3, 4) и основы слоистой системы (2*, 3*, 4*). Толщина покрытий: 2 – 8, 3 – 5, 4 – 3 мкм.

покрытий слоистой системы представлены на рис. 5. Там же приведены кривая разгрузки для материала покрытия (кривая 1) и кривые упругого деформирования материала основы (кривые 2*, 3*, 4*) в слоистой системе с тремя различными толщинами покрытия. Наглядно видно, что работа, затрачиваемая на деформирование материала основы в слоистой системе, снижается с увеличением толщины покрытия. Следовательно, для конкретных значений механических характеристик материалов компонентов слоистой системы существуют свои определенные значения максимальных толщин покрытий, для которых можно использовать традиционную зависимость для определения адгезионной прочности покрытия. Для меньших толщин покрытий следует учитывать влияние материала основы.

С термодинамической точки зрения истинная работа адгезии поверхности раздела двух разнородных тел определяется как количество энергии, которое необходимо затратить, чтобы создать свободные поверхности [13]. Энергия адгезии учитывает химическую природу граничных связей. Измеряемая величина адгезионной прочности в методах, где реализуется отрыв покрытия от подложки, представляет собой практическую работу адгезии или вязкость разрушения границы раздела. В случае отрыва от подложки, покрытие и/или подложка обычно испытывают пластическую деформацию, поэтому очень сложно отделить истинную энергию адгезии от полной измеренной энергии.

В методе разрушения границы раздела инструментальным индентированием, рассматриваемом в данной статье, помимо известных эффектов, присущих методам отрыва покрытия от поверхности, присутствует вклад упругой деформации подложки при малых толщинах покрытия. Отмечаемые в литературе достоинства (оперативность и простота) инструментального индентирования для оценки адгезионной прочности можно расширить на объекты с тонкими и субтонкими по толщине покрытиями, за счет учета вклада упругой деформации материала подложки. Другим преимуществом метода индентирования является возможность использования значений адгезионной прочности, рассчитываемой за вычетом вклада упругой деформации материала основы, для сопоставления его со значениями адгезионной прочности, рас-

считываемых для покрытий различной толщины и оценки степени воспроизводимости технологического процесса получения покрытий.

Известно, что для тел с тонкими покрытиями (топокомпозитов) значения твердости и модуля упругости, измеренные методом инструментального индентирования, являются переменными величинами и тем более изменяемыми, чем больше различаются между собой механические характеристики компонентов (покрытие, основа) слоистого тела. Характеристики, определяющие пластические и упругие свойства (твердость и модуль упругости) поверхности с топокомпозитной структурой в научно-технической литературе получили название эффективных или композиционных – эффективный модуль упругости и композиционная твердость. При оценке адгезионной прочности покрытий методом индентирования целесообразно также ввести понятия эффективной адгезионной прочности, рассчитываемой с учетом толщины покрытия и истинной, рассчитываемой без учета влияния упругой деформации материала основы слоистого тела.

Используя разработанный в данной статье подход к оценке адгезионной прочности твердых защитных покрытий, было проведено исследование адгезии покрытия толщиной 5 мкм из нитрида титана (TiN), нанесенного магнетронным способом, на алюминиевый сплав Д16Т. Характерная экспериментальная диаграмма внедрения представлена на рис. 26. Расчет адгезионной прочности покрытия проводился по формуле (1) с учетом влияния толщины покрытия и без учета. Результаты расчета дали значения эффективной адгезионной прочности $G = 9.1 \text{ Дж/м}^2$, а истинной $G^* = 7.5 \text{ Дж/м}^2$. И эффективная и истинная адгезионная прочность покрытия TiN несколько ниже значений вязкости разрушения покрытий из тугоплавких соединений, известных в научно-технической литературе. Так для покрытий SiC и CrN на стальных подложках, эффективная адгезионная прочность находится в диапазоне значений от 10 до 70 Дж/м² [13, 14]. Однако, если учесть, что ионно-плазменные покрытия характеризуются наличием значительных остаточных напряжений, и что в процессе изготовления (высокотемпературного синтеза) исследуемого покрытия была большая вероятность увеличения их значений в результате более высокой теплопроводности алюминиевой основы по сравнению со стальной, можно считать, что полученные значения адгезионной прочности исследуемого в данной статье покрытия достаточно объективно отражают уровень адгезии покрытия к основе.

Выводы. Теоретически установлено влияние толщины покрытия на величину адгезионной прочности при использовании метода инструментального индентирования. Получены аналитические зависимости, позволяющие рассчитывать вклад упругой деформации подложки в адгезионную прочность слоистой системы с топокомпозитным строением. Предложено ввести понятия эффективной и истинной величины адгезионной прочности для учета вклада толщины покрытия в обеспечение работоспособности тонких покрытий. Приведены результаты расчета истинной адгезионной прочности реального покрытия, которые подтверждают обоснованность практического использования предложенной в статье методики расчета адгезионной прочности тонких покрытий.

Информация о финансовой поддержке. Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, Соглашение № 14.607.21.0166 от 26 сентября 2017 г., проект RFMEFI60717X0166.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронин Н.А. Ключевые проблемы обеспечения качества и работоспособности поверхностей трения из топокомпозитов // Ж. Трение и износ. 2006. Т. 27. № 5. С. 540.
2. Александров А.В., Потапов В.Д. Основы теории упругости и пластичности // Учеб. для вузов. М.: Высшая школа, 1990. С. 370.

3. ГОСТ Р 8.748-2011. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании. Ч. 1. Метод испытаний. М.: Стандартинформ, 2013. С. 23.
4. *Wei P.J., Liang W.L., Ai C.F., Lin J.F.* A new method for determining the strain energy release rate of an interface via force-depth data of nanoindentation tests // *Nanotechnology*. 2009. V. 20. P. 1.
5. *Chen J.* Indentation-based methods to assess fracture toughness for thin coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V. 45. P. 1.
6. *Chen J., Bull S.J.* Indentation fracture and toughness assessment for thin optical coatings on glass. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. № 18. P. 5401.
7. *Chen J., Bull S.* Finite element analysis of contact induced adhesion failure in multilayer coatings with weak interfaces // *Thin Solid Films*. 2009. № 517. P. 3704.
8. *Wei P.J., Chio S.B., Liang W.L., Lin J.F.* Determining buckling strain energy release rate through indentation-induced delamination // *Thin Solid Films*. 2011. № 519. P. 4889.
9. *Воронин Н.А.* Эффект толщины покрытия и материала основы на механические свойства и несущую способность упрочненных поверхностей. Методы упрочнения поверхностей деталей машин / Под ред. Г.В. Москвитина. М.: КРАСАНД, 2008. С. 91.
10. *Кравчук К.С.* Определение адгезионной прочности тонких покрытий методом инструментального индентирования // Сборник докладов XII Международной научно-технической конференции “Трибология – машиностроению 2018”. М., 2018. С. 356.
11. *Fischer-Cripps A.C.* Nanoindentation. Third Edition. New York: Springer, 2008. P. 279.
12. *Voronin N.A.* Modeling of an Indentation Diagram for Topocomposites // *J. Mach. Manuf. Reliab.* 2018. V. 47. № 5. P. 430.
13. *Volinsky A.A., Moody N.R., Gerberich W.W.* Interfacial toughness measurements for thin films on substrates // *Acta Materialia*. 2002. V. 50. P. 441.
14. *Wang Q., Zhou F., Yana J.* Evaluating mechanical properties and crack resistance of CrN, CrTiN, CrAlN and CrTiAlN coatings by nanoindentation and scratch tests. // *Surface & Coatings Technology*. 2016. V. 285. P. 203.