

**АТТЕСТАЦИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ  
МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ**  
ТОПОЛЯНСКИЙ П.А., РОБОЗЕРОВА Н.А., ТОПОЛЯНСКИЙ А.П.,  
ЕРМАКОВ С.А.

Санкт-Петербургский политехнический университет,  
НПФ «Плазмацентр», Санкт-Петербург, Россия

Приведены параметры аттестации тонкопленочных покрытий в соответствии с международными стандартами. Данные параметры позволяют произвести объективную оценку свойств наносимых методами PVD и CVD покрытий.

Ключевые слова: аттестация, покрытия, исследование покрытий.

Characteristics of the thin-film coatings performance evaluation in accordance with the relevant international standards are given. These characteristics provide objective evaluation of the PVD and CVD coatings features.

Key words: performance evaluation, coatings, coatings research.

В процессах повышения долговечности различных изделий мировой тенденцией является широкое использование технологий нанесения покрытий толщиной менее 10 мкм. Во многих случаях при изготовлении изнашиваемых деталей проявляется также тенденция замены технологий наплавки на технологии напыления, технологий напыления на технологии осаждения покрытий. Таким образом, современные тонкопленочные покрытия могут противостоять многим эксплуатационным видам разрушения (в том числе, даже абразивному износу). Активное использование тонкопленочных покрытий в качестве износостойких покрытий делает актуальным вопрос их аттестации, особенно при разработке технологических процессов их осаждения.

В настоящее время наиболее широко используются технологии физического (PVD) и химического (CVD) осаждения покрытий из паровой фазы.

Рассмотрим основные свойства данных покрытий, которые влияют на эксплуатационные характеристики изделия в целом и подлежат аттестации. К таким свойствам относятся: толщина, адгезия, физико-механические характеристики, сплошность, параметры износа, параметры шероховатости, энергия адгезионного взаимодействия [1-3].

### **Толщина покрытий**

Методика определения толщины покрытий соответствует международному стандарту EN 1071-2:2002. Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 2: Determination of coating thickness by the crater grinding method или немецкому аналогу стандарта - DIN EN 1071-2-2003.

Толщина покрытия рассчитывается путем оптических измерений диаметров колец зоны перехода покрытие-подложка на образце с покрытием после испытаний на микроабразивное изнашивание (micro-scale abrasion test). Форма износа представляет сферический отпечаток в виде углубления. Необходимым условием проведения измерений является четкое изображение отпечатка износа и контраста покрытия и подложки. Точность измерений зависит от шероховатости образца с покрытием.

Микроабразивное изнашивание осуществляется при обеспечении точечного контакта двух сопряженных тел – вращающегося стального шара и неподвижного образца с покрытием (ball-on-flat) при наличии в зоне трения абразивосодержащей суспензии (рис. 1). Испытания осуществляются в условиях наклонного расположения образца и прижатия к нему шара за счет собственной массы. Стальной шар имеет три точки опоры – две на приводном

валу и одну на образце с покрытием. Наличие определенного количества абразивосодержащей суспензии в зоне трения шара с образцом обеспечивает быстрое получение отпечатка с износом покрытия и подложки. Нагрузка в зоне контактного трения является постоянной величиной при использовании одинаковых шаров (однотипных размеров и материалов) и угла наклона образца. Условия износа образцов являются одинаковыми при постоянстве шаров, скорости вращения приводного вала, времени испытаний, использования одной и той же абразивосодержащей суспензии и постоянного количества или скорости её ввода.



Рис. 1. Общий вид комплекта оборудования Tribotester PC102 для измерения толщины покрытия при испытаниях на микроабразивное изнашивание

Принцип микроабразивного изнашивания состоит в воздействии когезионно-прочных частиц микронного размера, содержащихся в абразивосодержащей суспензии, которые находятся в зазоре между двумя поверхностями в процессе трения. При этом они производят резание контактирующих поверхностей, действуя как абразивный инструмент. В условиях вращения шара с большим диаметром относительно неподвижного образца с покрытием абразивные частицы удаляют с испытываемого образца выступы шероховатости и само покрытие на точечной поверхности, полируя и выглаживая ее.

### **Адгезия покрытий**

С целью количественной оценки адгезионных характеристик покрытия используется скреч-тестирование (Scratch Test) на основе международных стандартов ISO 20502:2005, ASTM C1624-05 (2010), DIN EN 1071-3-2005. Данный метод позволяет определять нагрузку начального разрушения (образования трещин и сколов) покрытия, в условиях продольного перемещения индентора при переменном его нагружении. При данных исследованиях дополнительно возможно проведение измерений толщины покрытия, сканирование профиля зоны разрушения, определение глубины внедрения индентора, измерение акустического сигнала и визуализация царапины на сканирующем зондовом микроскопе. Нагрузка появления первых разрушений покрытия идентифицируется по резкому изменению глубины внедрения индентора (его «провале» при попадании в трещину или его «всплывании» при попадании на отколовшуюся часть покрытия). Нагрузка, при которой глубина вхождения индентора в композицию покрытие-подложка перестаёт плавно расти, указывает на момент разрушения покрытия.

Использование данного метода возможно только для сравнительной оценки адгезионных свойств одинаковых по химическому составу покрытий равной толщины, наносимых одним и тем же технологическим процессом при использовании одно и того же материала и вида образца с одинаковыми физико-механическими свойствами и параметрами шероховатости, а также при условии идентичности условий эксперимента.

Качественная оценка адгезии покрытия к подложке производится методом вдавливания индентора Роквелла на основании Verein Deutscher Ingenieure Normen VDI 3198 (1991). Здесь оценка адгезионных характеристик покрытий осуществляется путем сравнения эталонного вида покрытия отпечатка с разрушением с видом полученного отпечатка после внедрения в образец с покрытием конусного индентора Роквелла.

### Физико-механические характеристики покрытий

Для определения физико-механических свойств, в соответствии с ISO 14577-4:2007, применяется метод наноиндентирования, который состоит в приложении с программируемой скоростью ультрамалых сил (от 100 до 1000 мкН) к индентору с последующей его разгрузкой также с заданной скоростью и одновременным измерением с высокой точностью перемещения индентора. Получаемая в результате наноиндентирования кривая нагружения (или  $P-h$  - диаграмма) представляет собой нагрузочную и разгрузочную ветви (рис. 2).

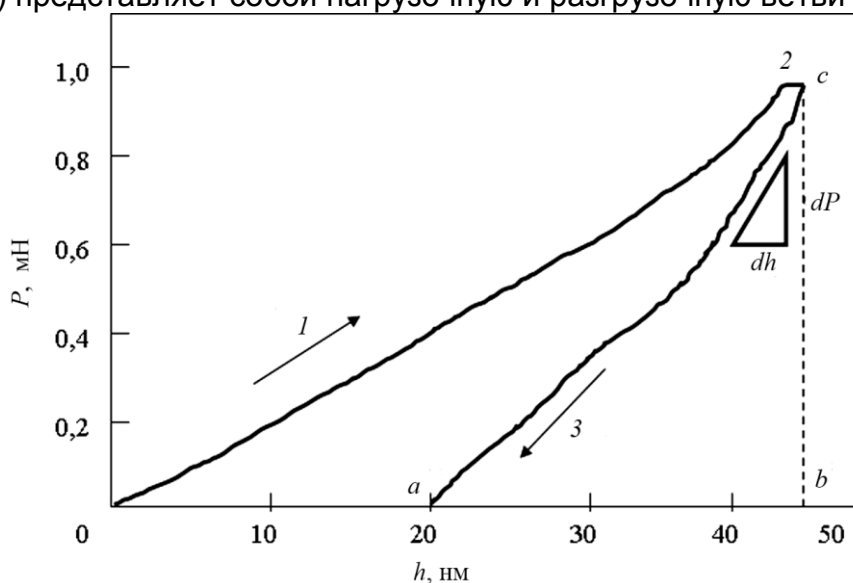


Рис. 2. Диаграмма нагружения индентора  $P-h$ , где 1 - участок нагружения, 2- участок выдержки при максимальной нагрузке, 3 - участок разгрузки индентора

Кривая нагружения характеризует сопротивление материала внедрению жесткого индентора и отражает как упругие, так и пластические свойства исследуемого материала. Разгрузочная кривая определяется главным образом упругим восстановлением отпечатка индентора. Обработка таких  $P-h$  - диаграмм в рамках соответствующих моделей производимая с использованием метода Оливера и Фарра позволяет определить численное значение нанотвердости  $H_{plast}$ , приведенного модуля упругости  $E^* = E/(1-\nu^2)$ , где  $E$  – модуль Юнга,  $\nu$  – коэффициент Пуассона и величины упругого восстановления -  $W_e = h_m - h_r/h_m$ , где  $h_m$  – наибольшая глубина погружения индентора,  $h_r$  – глубина проникновения индентора после снятия нагрузки.

Важно отметить, что значение нанотвердости существенно отличается от микротвердости, которая измеряется после снятия нагрузки с учетом

восстановленного отпечатка, что всегда приводит к изменению его размеров из-за наличия упругих напряжений.

Для повышения стойкости к упругой деформации разрушения и уменьшения пластической деформации материал поверхностного слоя должен обладать высокой твердостью при низком модуле упругости. Высокая твердость материала гарантирует устойчивость к царапинам и абразивному износу, а низкий модуль упругости обеспечивает высокую устойчивость к пластической деформации и позволяет заданной нагрузке распределяться в пределах более широкой области. Для количественной сравнительной оценки стойкости материала покрытия к упругой деформации разрушения используется величина отношения нанотвердости к эффективному модулю упругости  $H_{\text{plast}}/E^*$ , называемая также индексом пластичности покрытия, а для оценки сопротивления пластической деформации применяется параметр  $H_{\text{plast}}^3/E^{*2}$ . В качестве параметра, характеризующего прочность поверхностного слоя, связанного с упругим восстановлением свойств при наноиндентировании, используется параметр упругого восстановления  $W_e$ .

Таким образом, аттестация упрочняющего покрытия по параметрам наноиндентирования может быть произведена на основании определения вышеназванных критериев и их сравнении. При этом более износостойким является покрытие с большими значениями критериев  $H_{\text{plast}}/E^*$ ,  $H_{\text{plast}}^3/E^{*2}$  и параметра  $W_e$ . Кроме этого для минимизации упругих напряжений на границе раздела покрытие-подложка и внутренних остаточных напряжений в системе необходимо стремиться к получению близких значений модулей упругости основы и покрытия.

### **Сплошность покрытий**

Цель испытания - оценка сплошности покрытий при оптимизации технологии их нанесения и контроле качества изделий с покрытием в соответствии с ISO 2085:2010. Anodizing of aluminium and its alloys - Check for continuity of thin anodic oxidation coatings - Copper sulfate test.

При оптимизации технологии важно отслеживать тенденцию уменьшения несплошности покрытия на образцах свидетелях или ее полного отсутствия. Сплошность покрытия характеризуется отсутствием сквозных до поверхности подложки дефектов покрытия (пор, микротрещин, разрывов и т.д.).

Качество покрытия, нанесенного на заданную поверхность, оценивается коэффициентом несплошности -  $K=S_{\text{деф.}}/S_{\text{пов.}} \times 100\%$ , где  $S_{\text{деф.}}$  - площадь дефектной поверхности,  $S_{\text{пов.}}$  - площадь исследуемой поверхности.

При стремлении  $S_{\text{деф.}}$  к  $S_{\text{пов.}}$  параметр  $K$  близок к 100%. В этом случае поверхность максимально дефектна и является несплошной. Наоборот, когда  $S_{\text{деф.}}$  будет намного меньше  $S_{\text{пов.}}$ , параметр  $K$  будет стремиться к нулю, при этом поверхность будет характеризоваться максимальной сплошностью.

Сплошность при отработке технологии нанесения покрытия определяется на образцах, а при контроле качества изделий с покрытием – на самом изделии или образцах-свидетелях. Краевые границы поверхностей не исследуются.

### **Параметры износа**

Назначение – определение параметров износа тонкопленочных покрытий с целью сравнительного анализа:

- при выборе оптимального технологического режима нанесения одного и того же материала покрытия (при использовании одинаковых образцов, имеющих один и тот же химический состав и физико-механические свойства);

- при изучении влияния химического состава, вида и физико-механических свойств различных покрытий (при использовании одинаковых образцов, имеющих один и тот же химический состав и физико-механические свойства);

- параметров износа при использовании одной и той же подложки образцов, имеющих одинаковый химический состав и физико-механические свойства до нанесения покрытия и после его нанесения на оптимальном (или заданном) технологическом режиме;

- при исследовании влияния различных подложек образцов, имеющих разные химические составы и физико-механические свойства, при нанесении на оптимальном (или заданном) технологическом режиме одного и того же материала покрытия.

Методика определения параметров износа покрытий соответствует международному стандарту EN 1071-6:2007 - Advanced technical ceramics - Methods of test for ceramic coatings - Part 6: Determination of the abrasion resistance of coatings by a micro-abrasion wear test или немецкому аналогу стандарта - DIN EN 1071-6:2007.

Параметры износа рассчитываются также, как и толщина покрытия, путем оптических измерений отпечатков износа, имеющих сферическую форму и полученных после испытаний на микроабразивное изнашивание (micro-scale abrasion test) образцов с покрытием на оборудовании (см. рис. 1).

Основными расчетными параметрами при испытаниях на микроабразивное изнашивание являются: для образцов без покрытий (образцов с покрытием при глубине отпечатка меньше толщины покрытия): объемный износ подложки (или объемный износ покрытия при глубине отпечатка меньше толщины покрытия) [мм<sup>3</sup>]; для образцов с покрытием (глубина отпечатка больше толщины покрытия): объемный износ покрытия [мм<sup>3</sup>], объемный износ подложки (с учетом их совместного влияния) [мм<sup>3</sup>], сумма объемного износа покрытия и подложки [мм<sup>3</sup>].

Вспомогательными расчетными параметрами являются: коэффициент износа – отношение объемного износа к длине пути скольжения и нормальной нагрузке [мм<sup>3</sup>/ммН], относительный износ – отношение объемного износа подложки с покрытием к объемному износу подложки без покрытия; скорость изнашивания – отношение величины объемного износа ко времени, в течение которого возник износ [мм/с]; интенсивность изнашивания – отношение величины объемного износа к пути трения, на котором происходило изнашивание [мм<sup>3</sup>/м].

### **Энергия адгезионного взаимодействия**

Назначение – определение энергии адгезионного взаимодействия жидкости (смазки) к тонкопленочному покрытию с целью сравнения и определения влияния химического состава, вида и физико-механических свойств покрытий при отработке технологий или между собой при сравнении исходной поверхности без покрытий.

Методика определения энергии адгезионного взаимодействия жидкости к покрытию соответствует международному стандарту DIN 55660-2:2011-12. Beschichtungsstoffe – Benetzbarkeit – Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels (Paints

and varnishes – Wettability – Part 2: Determination of the free surface energy of solid surfaces by measuring the contact angle) и DIN EN 828:2013-04. Klebstoffe – Benetzbarkeit - Bestimmung durch Messung des Kontaktwinkels und der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen (Adhesives- Wettability- Determination by measurement of contact angle and surface free energy of solid surface).

Данные испытания предназначены для измерения краевого угла смачивания и определения энергии адгезионного взаимодействия конкретной жидкости к покрытию. Испытания позволяют по известным значениям  $\cos \theta$  и  $\sigma_{ж}$  определить энергию адгезионного взаимодействия жидкости (смазки) в соответствии с уравнением Дюпре-Юнга:

$$W_{адг} = \sigma_{ж} (1 + \cos \theta)$$

где  $\sigma_{ж}$  - удельная свободная поверхностная энергия (или поверхностное натяжение) жидкости,  $\theta$  – краевой угол смачивания.

### Шероховатость поверхности

Одним из методов аттестации свойств поверхностного слоя с покрытием, прогнозирующих их износостойкость является оценка параметров шероховатости. В международном стандарте ISO 13565-2:1996 рассматриваются параметра шероховатости  $R_{pk}$ ,  $R_k$  и  $R_{vk}$ , получаемые из построения опорной линии поверхности (кривой Аббота-Файрстона). Данная кривая характеризует процентное содержание материала по высоте шероховатого слоя в пределах максимальной высоты микронеровностей  $R_{max}$  (рис. 3) и строится на основании математической обработки профилограммы поверхности. При этом по оси абсцисс откладывается отношение суммы опорной длины профиля к выбранной базовой длине измеряемого участка (в наших экспериментах равной 2,5 мм). По оси ординат откладывается расстояние соответствующее выбранному уровню (где суммировалась опорная длина профиля) отнесенное к  $R_{max}$ . Кривая характеризуется тремя зонами: участок выступов, участок середины шероховатости и участок впадин. Середина шероховатости в подавляющем большинстве случаев имеет вид наклонной прямой линии, в то время как участки выступов и впадин имеют характерные ответвления. Если на кривой Аббота-Файрстона отсутствует верхний участок вершин, то это означает, что у данной поверхности все ее максимумы расположены на одном уровне. Точно также отсутствие на кривой резко выраженного участка впадин указывает на положение всех местных углублений и царапин на одной прямой линии. На рис. 3 показана профилограмма и кривая Аббота-Файрстона, на которой проведена прямая линия, определяющая ординаты точек и, соответственно, параметры  $R_{pk}$ ,  $R_k$  и  $R_{vk}$ . Критерием выбора прямолинейного участка является наименьшее значение разности ординат в пределах данной кривой.

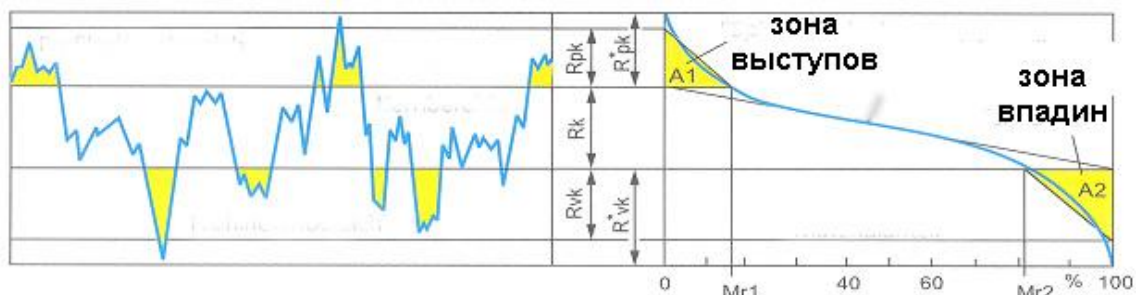


Рис. 3. Профилограмма и кривая опорной поверхности (кривая Аббота-Файрстона)

По кривой Аббота-Файрстона в соответствии с международным стандартом EN ISO 13565-2:1996 определяются параметры, прогнозирующие процесс изнашивания:

- высота выступов быстро изнашивающихся в процессе приработки –  $R_{pk}$ ;
- основа профиля, которая длительное время находится в работе и является несущей поверхностью по мере срабатывания наружных слоев, определяет срок службы или допустимый износ изделия в целом –  $R_k$ ;
- глубина впадин профиля, определяющая способность поверхности к удержанию смазки и продуктов износа –  $R_{vk}$ ;
- сумма параметров, характеризующая изнашиваемость рабочих поверхностей –  $R_{pk} + R_k$ .

Итогом экспертной оценки получаемых параметров, прогнозирующих повышение износостойкости, является вид средней части кривой и численные значения параметров  $R_{pk}$  и  $R_k$ . При этом большую долговечность имеют поверхности с более пологой опорной кривой и меньшими значениями параметров  $R_{pk}$  и  $R_k$ . Действительно, кривая опорной поверхности после приработки в период установившегося изнашивания становится более полой, что соответствует и более высокой ее износостойкости.

В соответствии с международным стандартом ISO 4287:1997 профилограмма поверхности кроме известных параметров ( $R_a$ ,  $R_{max}$ ,  $S_m$ ) оценивается дополнительными параметрами:

-  $RSk$  – характеризующий асимметричность профиля, при этом поверхность с лучшими опорными свойствами имеет отрицательное значение  $RSk$  (рис. 4);

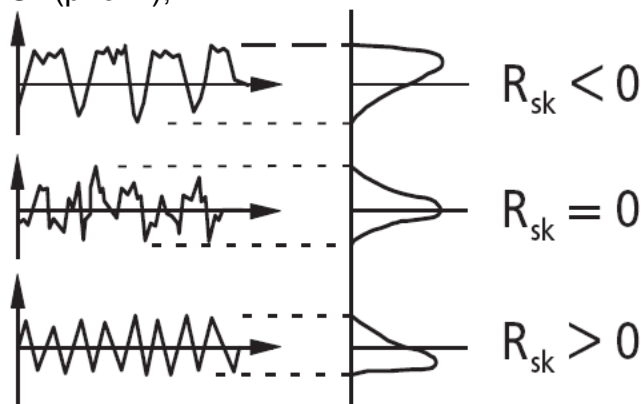


Рис. 4. Изменение параметра асимметричности профиля  $RSk$  для разных профилограмм поверхности

-  $RKu$  – определяющий островершинность профиля, значение которого характеризует остроту кривой плотности распределения выступов и впадин (рис. 5). Если значительная часть выступов и впадин сконцентрирована около средней линии поверхности, то  $RKu = 3$ . Оптимальным значением данного параметра для поверхностей, работающих в условиях трения и износа, является величина близкая к трем.

-  $Rdq$  – среднее квадратическое значение наклонов профиля в пределах базовой длины

$$Rdq = \sqrt{\frac{1}{l} \int \left( \frac{dz}{dx} \right)^2 dx}$$

где  $\frac{dz}{dx}$  - тангенс угла наклона в точке профиля (рис. 6). При этом меньшее значение данного параметра соответствует более высоким антифрикционным характеристикам поверхности.

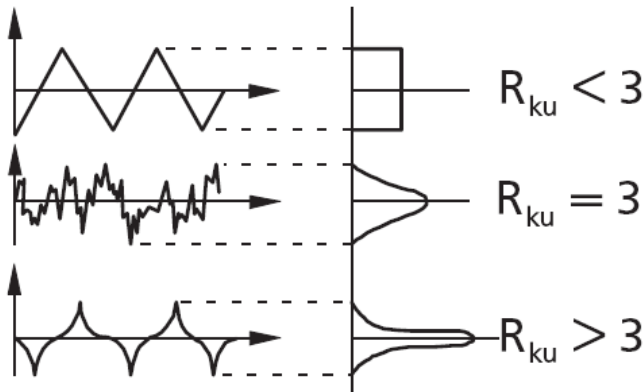


Рис. 5. Изменение параметра острровершинности профиля  $R_{ku}$  для разных профилограмм поверхности

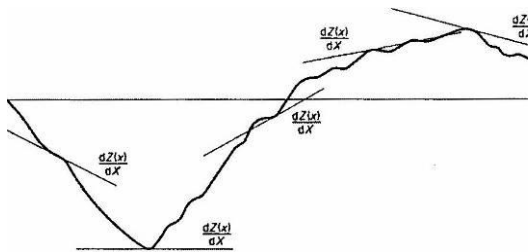


Рис. 6. Определение тангенса угла наклона в точке профиля

-  $RMr$  – отношение опорной длины профиля к базовой длине (чем выше его значение, тем больше опорная поверхность профиля).

## Выводы

Приведенные параметры аттестации тонкопленочных покрытий в соответствии с международными стандартами позволяют произвести объективную оценку свойств наносимых покрытий.

## Литература

1. Тополянский П.А., Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский А.П. Свойства нанопокрyтия, наносимого при финишном плазменном упрочнении. Станочный парк, 2010. №11. - С. 15-23
2. Тополянский П.А., Тополянский А.П., Соснин Н.А., Ермаков С.А. Определение оптимальной толщины покрытия при финишном плазменном упрочнении. Станочный парк, №7 (84), 2011. - С. 27-30
3. Тополянский П.А., Тополянский А.П. Инженерная трибология покрытий. Сб. докладов международного технологического форума «Инновации. Технологии. Производство». - Рыбинск: РГАТУ им. П.А. Соловьева, 2014. - С. 38-39