ОМСК

ВЕСТНИК СОВРЕМЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

№ 10 - 1 (25)

2018

НЦ «ОРКА»

ЭЛЕКТРОННОЕ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ПЕРИОДИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

«Вестник современных исследований»

Выпуск № 10-1 (25) (октябрь, 2018).

ISSN 2541-8300

Сайт: http://orcacenter.ru/journal

Издание предназначено для научных и педагогических работников, преподавателей, докторантов, аспирантов, магистрантов и студентов с целью использования в научной работе и учебной деятельности.

Журнал выпускается по материалам международной научно-практической конференции «Вопросы современных научных исследований».

Информация об опубликованных статьях предоставляется в систему Российского индекса научного цитирования – **РИНЦ** (на основании договора о включении журнала в РИНЦ от 15.02.2017 г. №79-02/2017).

За содержание и достоверность статей ответственность несут авторы. Точка зрения редакции не всегда совпадает с точкой зрения авторов публикуемых статей. Ответственность за аутентичность и точность цитат, имен, названий и иных сведений, а также за соблюдение законов об интеллектуальной собственности несут авторы публикуемых статей.

Учредитель и издатель: Научный центр «Орка», 644116, г. Омск, ул. Герцена, 65/1, тел. 8-950-950-21-18, http://orcacenter.ru, info@orcacenter.ru

УДК 621.001.4

Сертификация материалов и покрытий по физико-механическим характеристикам поверхностного слоя

Тополянский П.А.[1], Тополянский А.П.[1], Ермаков С.А.[1], Канаев А.Т.[3], Бийжанов С.К.[3], Сарсембаева Т.Е.[3]

ООО «Плазмацентр», Россия, г. Санкт-Петербург [1],
Санкт-Петербургский политехнический университет[2],
АО «Казахский агротехнический университет имени С. Сейфуллина»,
Республика Казахстан, г. Астана[3]

Рассмотрена методология сертификации и аттестации технологий модификации поверхности и нанесения покрытий по физико-механическим характеристикам поверхностного слоя. Приведены особенности измерения физико-механических свойств – твердости, модуля упругости, упругого восстановления, а также критерии износостойкости поверхностных слоев и покрытий. Изучение физико-механических свойств позволяет оценить и выбрать оптимальную технологию модификации поверхности или покрытие с повышенной долговечностью. Представлены физико-механические характеристики алмазоподобного покрытия DLCPateks системы a-C:H/a-SiOCN, осаждаемого с использованием технологии финишного плазменного упрочнения.

Ключевые слова: наноиндентирование, покрытие, финишное плазменное упрочнение, алмазоподобное покрытие.

Введение

Повышенная надежность и долговечность деталей машин и механизмов, работающих в условиях трения и износа, во многих случаях обеспечивается за счет повышения твердости поверхностного слоя. В действительности же, при реальных условиях эксплуатации минимизация износа зависит от упругости и стойкости к деформациям поверхностного слоя не меньше, чем от твердости [1, 2]. Данные свойства определяются основными физико-механическими характеристиками поверхностного слоя, а именно твердостью, модулем упругости и упругим восстановлением. Измерение этих параметров производят с использованием инструментального индентирования (наноиндентирования) по ГОСТ Р 8.748-2011 (ISO 14577-1:2015), а их изменение возможно путем модификации поверхности или нанесения покрытий. Целесообразность применения покрытий связана с возможностью создания поверхностных слоев, имеющих кардинально отличные характеристики от свойств материала основы. Например, покрытия могут обеспечивать инертные, диэлектрические свойства, снижение уровня внутренних напряжений и растрескивания, залечивание поверхностных микродефектов, минимизацию трибохимических эффектов, повышение термостойкости. При этом выбор и использование таких покрытий основываются на низких значениях коэффициента трения, длительности приработки, тепловыделения при трении, износа трущихся поверхностей и максимальной адгезии к подложке.

Методология измерения физико-механических свойств наноиндентированием

Наноиндентирование проводят при испытаниях в условиях нагрузки и разгрузки индентора с программируемой скоростью (рис. 1). При этом одновременно регистрируется деформационный отклик (глубина отпечатка) в нанометровом разрешении (рис. 2). Одним из результатов испытаний является получение диаграммы изменения нагрузки от глубины отпечатка *F-h*, данные которой обрабатываются методом Оливера-Фарра.

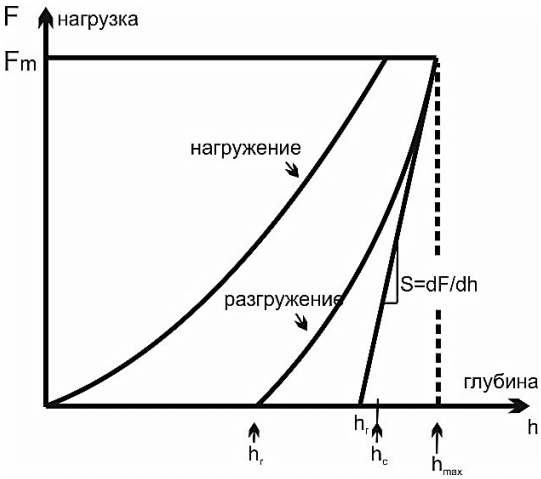


Рис. 1. Диаграмма изменения нагрузки (F) от глубины отпечатка (h), где F_m - максимальная нагрузка; h_{max} - глубина отпечатка при F_m; h_f - глубина отпечатка после снятия нагрузки; h_r - глубина отпечатка в точке пересечения касательной к началу разгрузки

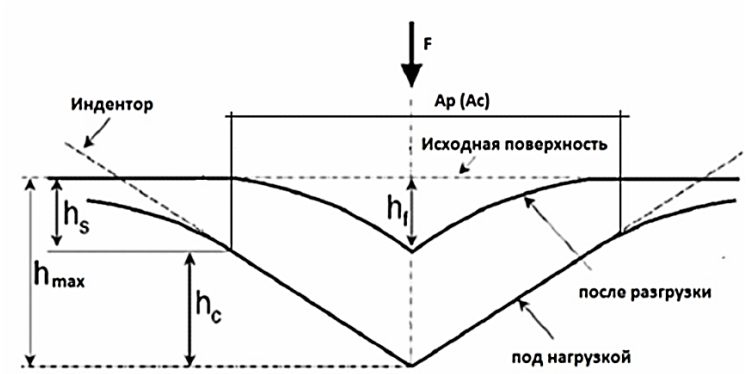


Рис. 2. Геометрические параметры контакта индентора под нагрузкой и после разгрузки, где h_s - внеконтактная глубина внедрения индентора, $h_c=h_{max}-\varepsilon(h_{max}-h_r)$ (ε - коэффициент, зависящий от типа индентора), A_p (A_c) - площадь поперечного сечения на расчетной глубине h_c

Для получения конкретного отпечатка при наноиндентировании к задаваемым параметрам относятся циклограмма изменения нагрузки со временем (рис. 3), максимальная нагрузка (F_m), скорость нагрузки-разгрузки, используемый индентор (Берковича или Виккерса). В соответствии с циклограммой конкретного оборудования глубина индентирования изменяется с образованием отдельных участков (рис. 4). При этом знание глубины индентирования на участке 1 используется для расчета универсальной твердости (HU) или твердости по шкале Мартенса (HM), общей механической работы индентирования (W_{total}), а на участке 3 - для определения пластической твердости (H_{plast}), индентационной твердости или нанотвердости (H_{IT}), индентационного модуля упругости (E_{IT}), работы упругой деформации (W_{elast}). Участок 2 определяет изменение глубины отпечатка при $F_m=const$ за счет ползучести, а участок 4 - изменение глубины отпечатка при F=0.

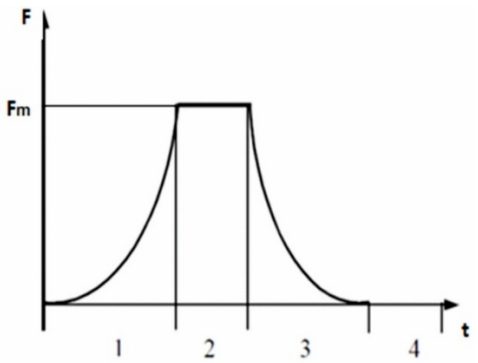


Рис. 3. Циклограмма изменения нагрузки со временем, где 1 - нагружение, 2 - выдержка при F_m, 3 - разгружение, 4 - выдержка при F=0

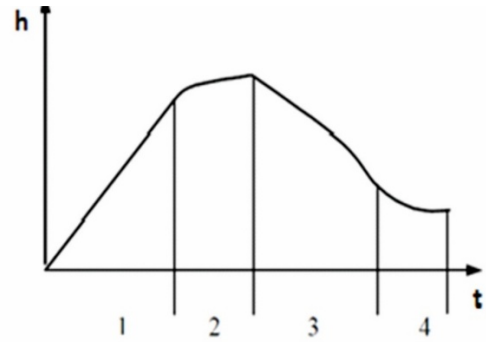


Рис. 4. Изменение глубины индентирования со временем

Важными требованиями для объективного измерения физико-механических характеристик являются обеспечение глубины индентирования при F_m меньше 10% от толщины покрытия (для предотвращения влияния свойств подложки), а также параметра шероховатости R_a в зоне индентирования менее 25 нм. При этом h_m должно быть более $20R_a$. Такая шероховатость возможна при изготовлении образцов по технологии производства металлографических шлифов. При этом после нанесения *PVD* или *CVD* непрозрачных покрытий толщиной более 2 мкм этот параметр может ухудшаться. А при использовании доводки нанесенных покрытий за счет абразивной обработки изменяются характеристики поверхностного слоя. Перед началом измерений целесообразно проводить калибровку оборудования на эталонных образцах с известным модулем упругости и твердостью. В современных приборах для наноиндентирования используются разные инденторы, нагрузки, скорости нагрузки-разгрузки, циклограммы индентирования, возможно определение твердости по разным шкалам. Твердость при инструментальном индентировании характеризует свойство поверхностного слоя материала сопротивляться внедрению сертифицированного индентора при его сосредоточенном воздействии. Чем выше твердость, тем больше сопротивление материала пластической деформации. Измеряемая твердость при инструментальном индентировании имеет разные названия и обозначения:

- универсальная твердость (*HU*) или твердость по шкале Мартенса (*HM*) характеризует как упругие, так и пластические свойства материала, определяется как отношение нагрузки F к площади боковых поверхностей, образуемых индентором с невосстановленным отпечатком под нагрузкой - As(h), где h - значение глубины отпечатка на ветви нагружения F-h диаграммы:

$$HU\ (HM)=F/A_s(h),\ \text{для пирамиды Берковича}\ HU\ (HM)=F/26{,}44\cdot h^2$$

- индентационная твердость или нанотвердость - H_{IT}, (другие названия - твердость по Мейеру, индентационная твердость покрытия по *ISO* 14577-4:2007- H_c), определяется как отношение максимальной нагрузки F_m к площади поперечного сечения невосстановленного отпечатка A_p, определяемой в зоне глубины проникновения индентора h_c (по *ISO* 14577-4:2007 A_p обозначается как A_c):

$$H_{IT}=F_m/A_p(h_c)$$

- пластическая твердость (H_{plast}) по *DIN* 50359 определяется как отношение максимальной нагрузки F_m к площади боковых поверхностей невосстановленного отпечатка при проникновении индентора на глубину h_r (точка пересечения касательной к началу разгрузки) - A:

$$H_{plast}=F_m/A(h_r),\ \text{для пирамиды Берковича}\ H_{plast}=F_m/26{,}44\cdot h_r^2$$

Модуль упругости при инструментальном индентировании характеризует степень жесткости материала или способность материала упруго деформироваться при приложении к нему силы. Чем выше модуль упругости, тем материал является более жестким с повышенной деформационной устойчивостью, и соответственно, более хрупким и менее эластичным. При индентировании измеряется приведенный (эффективный) модуль упругости (E_r), который характеризует упругие деформации, как в покрытии, так и в инденторе. Значение E_r является усредненным показателем по некоторому объему покрытия (в большинстве случаев, пространственно неоднородном). Индентационный модуль упругости E_{IT} определяется с учетом коэффициента Пуассона материала покрытия ν_c:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A_p}} \qquad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_c^{\,2}}{E_{IT}} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \qquad E_{IT} = \frac{\left(1-\nu_c^{\,2}\right)}{\frac{1}{E_r} - \frac{\left(1-\nu_i^{\,2}\right)}{E_i}}$$

где E_r – приведенный модуль упругости [ГПа];

$S=dF/dh$ – контактная жесткость в точке h_{max}, характеризующая наклон начального этапа разгрузочной кривой;

A_p – площадь поперечного сечения контактной поверхности на глубине индентирования h_c;

E_{IT} и ν_c – индентационный модуль упругости и коэффициент Пуассона покрытия;

E_i и ν_i – модуль упругости (для алмаза $1{,}14 \cdot 10^6$ Н/мм^2) и коэффициент Пуассона материала индентора (для алмаза 0,07).

Коэффициент Пуассона, характеризующий зависимость между продольными и поперечными деформациями, для подавляющего большинства материалов лежит в диапазоне $0 \le \nu \le 0{,}5$, поэтому в случае материалов, имеющих высокие модули упругости и малые коэффициенты Пуассона, разница между значениями E_r и E_{IT}, как правило, не превышает 5%. Модуль упругости, являясь физической константой материала, принципиально должен иметь постоянное значение по толщине покрытия, характеризуя его однородность и пористость (рыхлость). Для снижения технологических напряжений на поверхности раздела и обеспечения максимальных адгезионных характеристик модули упругости материалов наносимого покрытия и подложки должны иметь близкие значения. Упругое восстановление (упругая составляющая работы индентирования) при инструментальном индентировании характеризует долю упругой составляющей в общей деформации или степень демпфирования (тенденцию материала возвращаться после снятия нагрузки индентирования к форме отпечатка, полученному при максимальной нагрузке). Упругое восстановление проявляется при индентировании в уменьшении размеров отпечатка при снятии нагрузки. Суммарная механическая работа индентирования W_{total}, связанная с работой упругой и пластической деформаций, складывается из площадей W_{plast} и W_{elast}, получаемых из диаграммы индентирования (рис. 5):

$$W_t = \int_0^{h_{\max}} P dh = \int_0^{h_f} P dh + \int_{h_f}^{h_{\max}} P dh = W_p + W_e$$

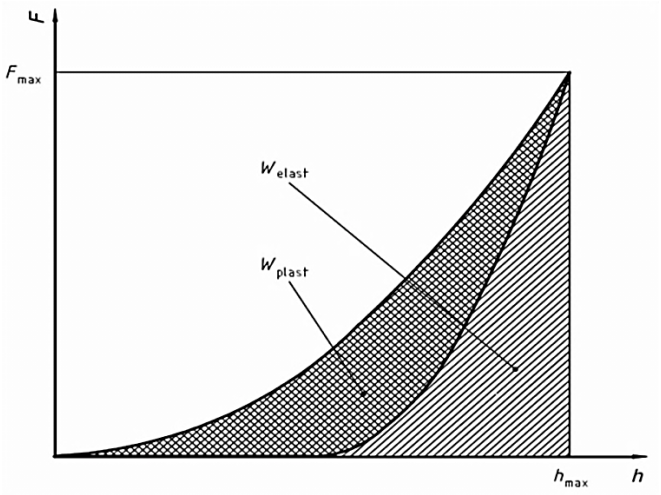


Рис. 5. Диаграмма индентирования с указанием площадей под кривой нагрузки и разгрузки

Упругое восстановление:

$$\eta_{IT} = \frac{W_{elast}}{W_{total}} \times 100 \qquad \text{или} \qquad \eta_{IT} = [(h_m - h_f)/h_m] \cdot 100\ [\%]$$

где h_m - наибольшая глубина индентирования,

h_f - глубина отпечатка после снятия нагрузки.

Высокие значения упругого восстановления (последействия) соответствуют [3]:

- повышенной релаксационной способности материала, особенно релаксации напряжений при циклических нагрузках, обеспечивающей эффективное сопротивление усталостному разрушению;
- высоким демпфирующим свойствам материала, связанным с диссипацией (рассеиванием) накапливаемой энергии в условиях эксплуатационных нагрузок;
- высокому резильянсу материала (способностью запасать упругую энергию и под действием нагрузки упруго деформироваться без разрушения);
- снижению динамической напряженности фрикционного контакта в условиях трения и износа.

Необходимыми условиями повышенной износостойкости покрытий являются максимальные значения стойкости к упругой деформации (индекс пластичности) - H_{IT}/E_r; стойкости к пластической деформации - H_{IT}^3/E_r; упругого восстановления - η_{IT} [1, 2]. Повышенная адгезия покрытия обеспечивается условием близости модулей упругости покрытия и подложки

$$E_{r\ покр} \approx E_{r\ подл} \text{ (или } E_{r\ покр}/E_{r\ подл} < 1).$$

Таким образом, сравнительный анализ материалов покрытий и технологий их нанесения может осуществляться по критериям H_{IT}/E_r, $H_{IT}^3/E_r^{\ 2}$, η_{IT} и сравнением модулей упругости покрытия и подложки. На основании экспериментальных исследований различных материалов индекс пластичности H_{IT}/E_r=0,15 характеризует «идеальную упругость» [4]. Данный критерий может характеризовать структурное состояние материала покрытия (рис. 6): H_{IT}/E_r<0,04 – крупнокристаллические материалы, H_{IT}/E_r≈0,05-0,09 – мелкокристаллические и наноматериалы, H_{IT}/E_r≥0,1 – аморфные и аморфно-нанокристаллические материалы [5].

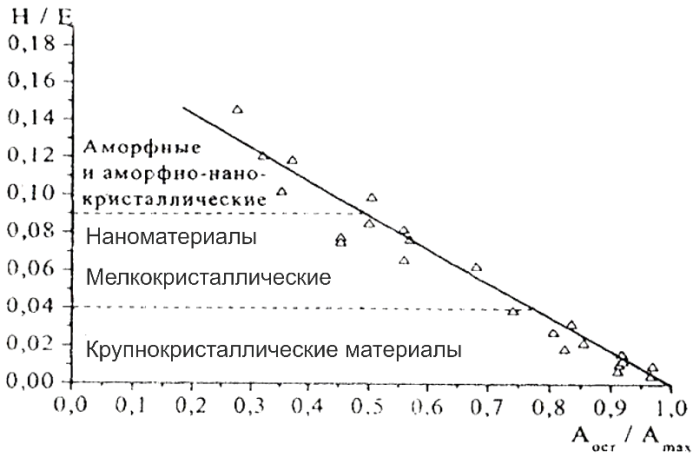


Рис. 6. Зависимость индекса пластичности H_{IT}/E_r от относительной работы остаточной (пластической) деформации различных покрытий на основе карбидов, нитридов и оксидов

Таким образом, на основе анализа физико-механических свойств поверхностных слоев и покрытий может производиться оценка износостойкости поверхностных слоев материалов и их структурного состояния.

Финишное плазменное упрочнение (ФПУ) с нанесением алмазоподобного покрытия DLCPateks

ФПУ - это безвакуумный и бескамерный процесс плазмоструйного осаждения тонкоплёночного покрытия из газовой фазы при использовании малогабаритного плазмохимического реактора с одновременной плазменной активацией реакционного газового потока и локального участка поверхности изделия, на который наносится покрытие (рис. 7). Нагрев изделий при ФПУ не превышает 150°С. В результате ФПУ на рабочих поверхностях образуется неметаллическое аморфное многослойное покрытие с низким коэффициентом трения, повышенной микротвердостью, химической инертностью, гидрофильностью, высокой жаростойкостью и диэлектрическими характеристиками. Для нанесения данных покрытий используются жидкие прекурсоры на основе элементоорганических и неорганических жидкостей семейства СЕТОЛ, суммарный годовой расход которых при односменной работе оборудования составляет примерно 0,5 литра. Покрытия при ФПУ являются аморфно-кристаллическими или аморфными, благодаря использованию прекурсоров, имеющих в своем составе элементы - аморфизаторы (такие как бор и кремний), а также в связи с высокими скоростями охлаждения наносимого покрытия, равными (10^{10}–10^{12}) К/с [6, 7].

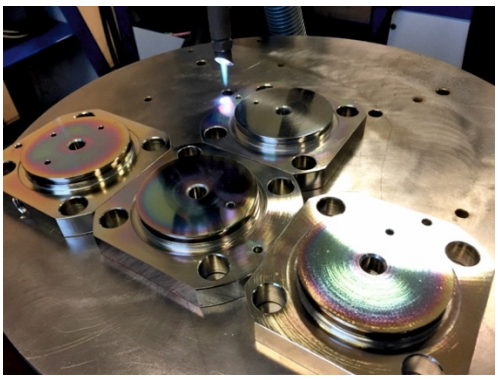


Рис. 7. Процесс ФПУ с нанесением алмазоподобного покрытия *DLCPateks*

Эффективность использования ФПУ основана на возможности локального нанесения покрытия в заданной зоне. Одним из эффективных покрытий, наносимых методом ФПУ, является алмазоподобное покрытие *DLCPateks* системы *a-C:H/a-SiOCN*.

DLC покрытия обладают широким спектром исключительных физических (оптических, электрических), механических и трибологических свойств, которые делают их привлекательными для промышленных применений. Они могут одновременно быть твердыми и эластичными, обладать низкими коэффициентами трения и износа. Благодаря химической инертности эти покрытия устойчивы к коррозионным и окислительным разрушениям в различных средах. *DLC* покрытия состоят из атомов углерода, получаемых из углеродосодержащих материалов - твердых углеродных мишеней, жидких и газообразных углеводородов, фуллеренов. *DLC* покрытия классифицируются на четыре основных вида: аморфные углеродные (*a-C*), гидрогенизированные (содержащие водород) аморфные углеродные (*a-C:H*), тетраэдрические аморфные углеродные (*ta-C*) и тетраэдрические аморфные углеродные, содержащие водород (*ta-C:H*). В связи с тем, что перечисленные виды покрытий обладают низкой адгезионной прочностью, высокими остаточными напряжениями, низкой термоустойчивостью, в микроструктуру *DLC* покрытий вводят различные элементы и соединения, например, кремний, вольфрам, титан, азот, серу, карбиды, нитриды, оксиды. Получение конкретного покрытия зависит от типа источника углерода, режимов осаждения и, соответственно, вида связей (sp^1, sp^2, sp^3), которые удерживают атомы углерода. Большое разнообразие структур и композиций *DLC* покрытий приводит к широкому спектру их свойств (табл. 1). Например, все *DLC* покрытия имеют высокую стойкость к упругой деформации (индекс пластичности) со значениями 0,08-0,2. Для сравнения, наибольшее значение индекса пластичности закаленной инструментальной стали - около 0,04; керамики типа Al_2O_3, ZrO_2, Si_3N_4 или *SiC* - около 0,06; покрытий *TiN, CrN* - 0,08.

Таблица 1. Нанотвердость (H_{IT}), модуль упругости (E_r) и индекс пластичности (H_{IT}/E_r) различных групп *DLC* покрытий [8]

Свойство покрытия	**Вид покрытия**			
	a-C	***a-C:H***	***ta-C***	***ta-C:H***
Твердость, ГПа	12-18	7-30	28-65	28-60
Модуль упругости, ГПа	160-190	60-210	210-650	175-290
Индекс пластичности (H_{IT}/E_r)	0,08-0,1	0,1-0,16	0,1-0,2	0,16-0,21

Физико-механические свойства покрытия DLCPateks, наносимые при ФПУ

При исследованиях применялись нано и микротвердомеры: *TI 750Ubi* (*Hysitron*, США), *Micro Identation Tester MHTX S/N* 01-2476 (*CSM*, Швейцария), НаноСкан (Россия), *Universal Material Tester UMT* 1 (*Bruker*, США), *Dinamic Ultra Micro Hardness Tester DUN*-211*S* (фирма *Shimadzu*, Япония). Перед началом измерений проводилась калибровка оборудования на эталонных образцах с известным модулем упругости и твердостью, в качестве которых использовался монокристалл *Si* (100) и сапфир. Материал подложки образца - термообработанная сталь ШХ15. Толщина нанесенного покрытия составляла порядка 1 мкм. Для измерений на оборудовании первых трех типов образец был один и тот же.

1. Измерения на нанотвердомере *TI750Ubi* (*Hysitron Inc.*, США) с параметрами - нагрузка – 0,1-1 мН, скорость нагрузки-разгрузки – 0,1 мН/с, выдержка при F_m – 1 с. При исследованиях использовался индентор Берковича и сканирующий зондовый микроскоп. Первоначально производилось определение толщины покрытия методом склерометрии (рис. 8), затем - оценка топографии и измерение параметров шероховатости поверхности образца с покрытием (рис. 9, 10).

2.

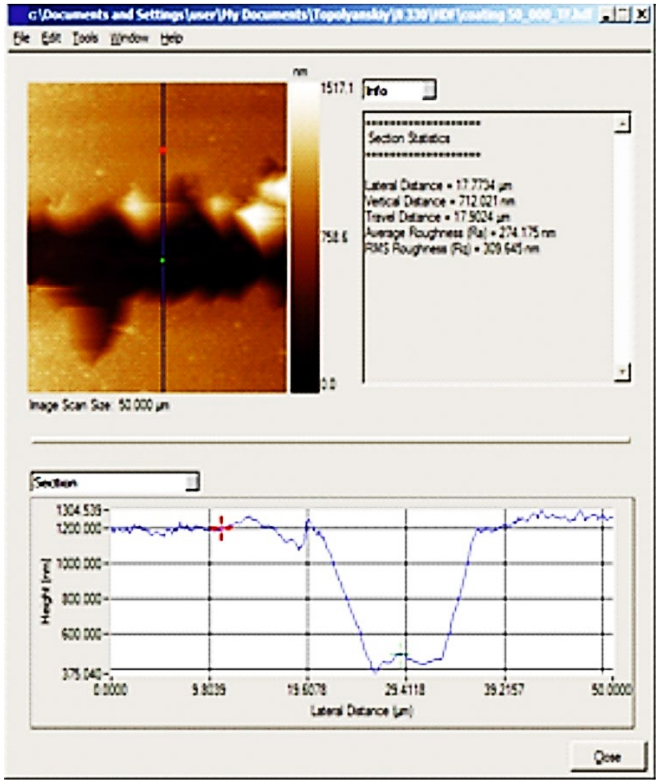


Рис. 8. Протокол определения толщины покрытия

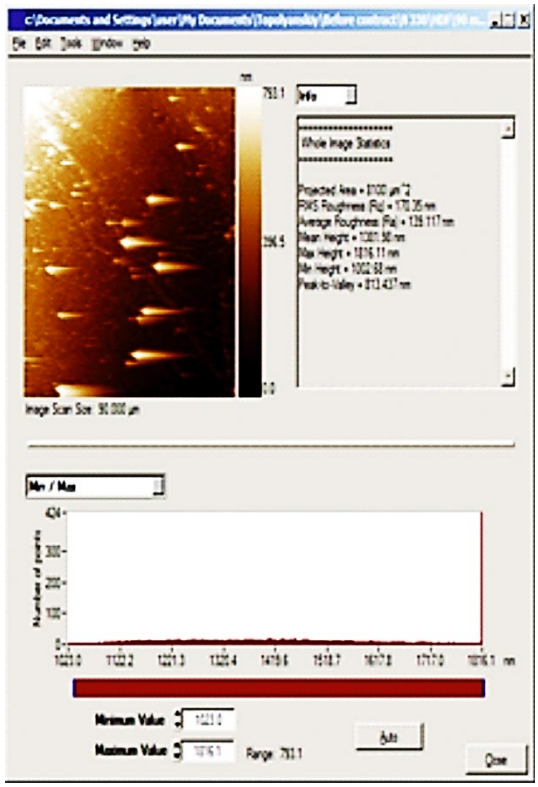


Рис. 9. Протокол с результатами измерений параметров шероховатости

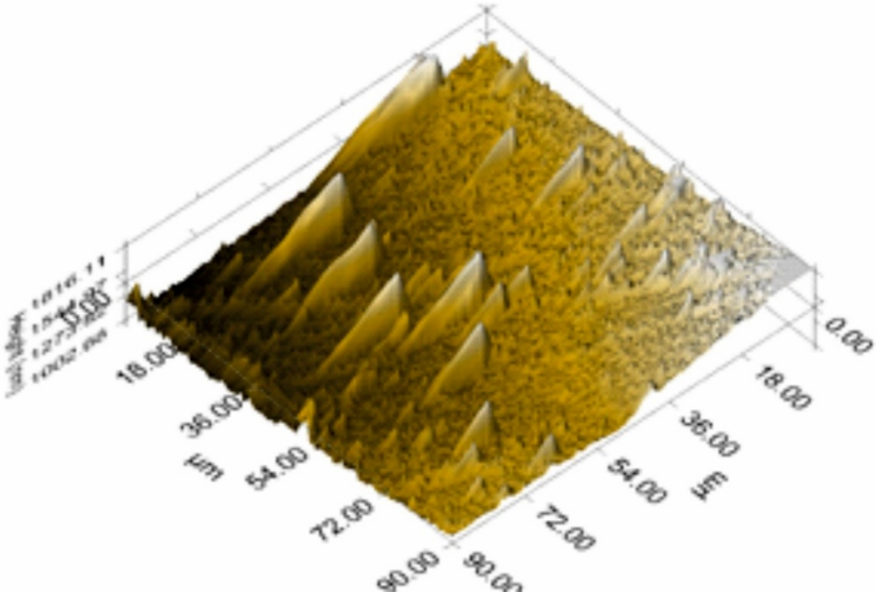


Рис.10. Топография (3D модель) поверхности с покрытием

В результате измерений определена толщина покрытия на исследуемом образце, равная 0,8 мкм, параметр шероховатости в исследуемой зоне составлял R_a=139 нм (вне остроконечных выступов покрытия, которые имели высоту порядка 800 нм).

На рис. 11 и 12 показаны результаты измерений и обработки параметров наноиндентирования. В соответствии с ними (табл. 2) с повышением нагрузки и, соответственно, с увеличением глубины отпечатка h_c твердость уменьшается, что характеризует покрытие *DLCPateks* как градиентное.

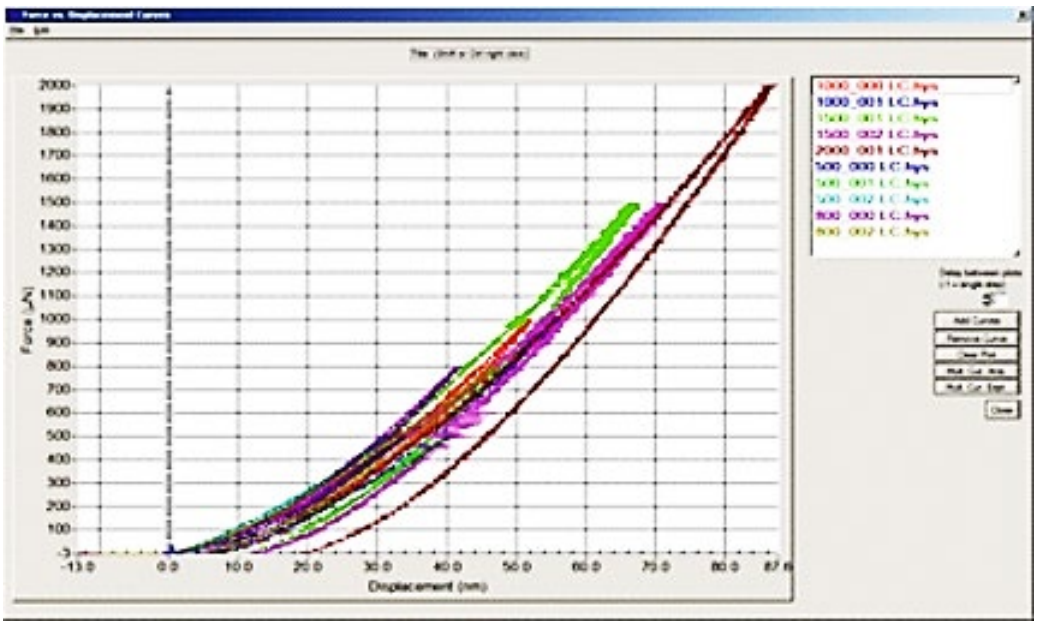


Рис.11. Кривые нагрузки-разгрузки при индентировании *F-h* для разных F_m

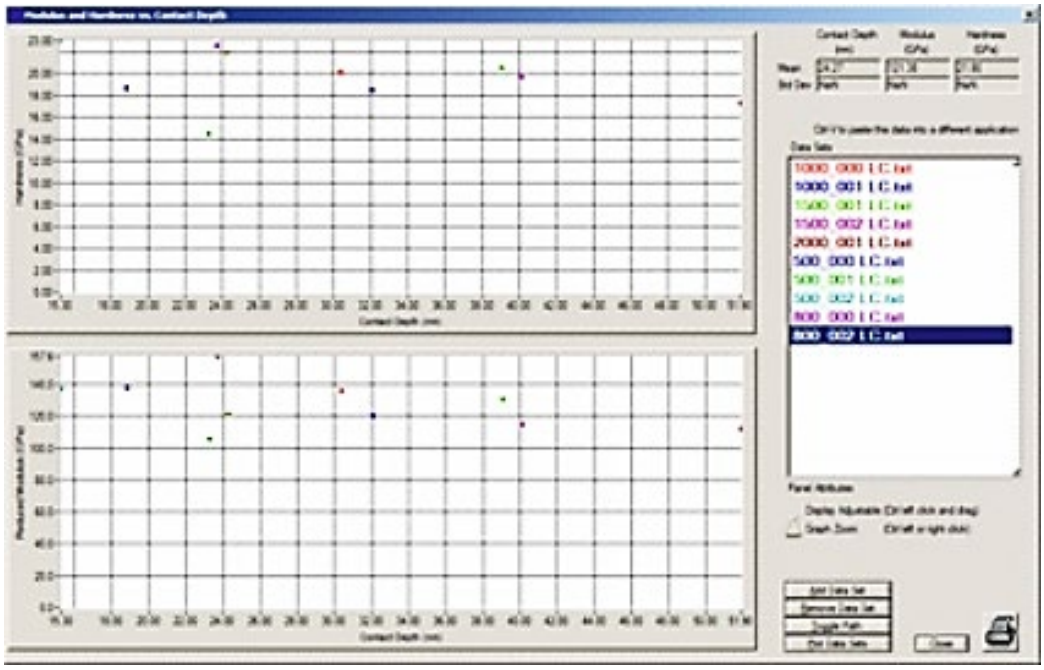


Рис. 12. Зависимости H_{IT} и E_r от контактной глубины

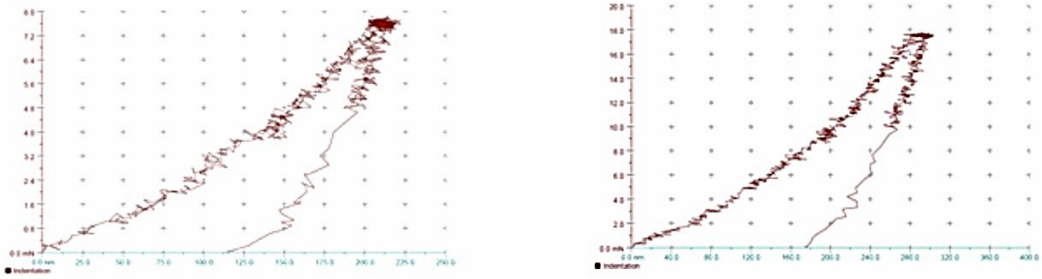
В пределах одной нагрузки твердость изменяется от 14 ГПа до 23 ГПа, что свойственно многокомпонентным покрытиям. Усредненные свойства покрытия *DLCPateks*: нанотвердость - 18 ГПа, модуль Юнга - 127 ГПа, упругое восстановление - 87%. Максимальная глубина индентирования соответствует требованиям стандарта (10% от толщины покрытия).

Таблица 2. Результаты измерений физико-механических свойств покрытия *DLCPateks*, полученных на нанотвердомере *TI750Ubi*

Нагрузка F_m, мкН	Контактная глубина h_c, нм	Модуль Юнга E_r, ГПа	Твердость H_{IT}, ГПа	Максимальная глубина h_{max}, нм	Глубина после снятия нагрузки h_f, нм	Упругое восстановление η_{IT}, %
500	15.30059	137.444	22.99879	32.23361	0.043615	99.86469
500	18.82897	137.521	18.63825	34.22885	5.60626	83.62124
500	23.2736	105.8908	14.45089	40.75997	7.325815	82.02694
800	23.69593	157.6458	22.59111	42.48844	4.975937	88.28873
800	24.26608	121.3765	21.89817	47.74997	6.475717	86.43828
1000	30.34622	136.3204	20.06105	52.63348	5.246103	90.03276
1000	32.08697	120.1616	18.48061	56.54245	2.296852	95.93783
1500	39.07413	131.0547	20.50688	69.07725	10.81418	84.3448
1500	40.09393	114.744	19.69136	72.34362	14.03263	80.60281
2000	51.90117	111.9227	17.28125	87.58891	21.06835	75.94633

3. Измерения на *Micro Identation Tester MHTX S/N* 01-2476 (*CSM*, Швейцария) с параметрами - скорость нагрузки-разгрузки - 0,17 мН/с (для F_m=5 мН) и 0,33 мН/с (для F_m=10 мН), выдержка при F_m - 15 с. В исследованиях использовался индентор Виккерса и оптический микроскоп. Получены усредненные свойства покрытия *DLCPateks*: нанотвердость - 14 ГПа, модуль Юнга - 122 ГПа, упругое восстановление - 50%. Как видно из представленных результатов измерений (рис. 13, табл. 3) максимальная глубина индентирования составляет 47% от толщины покрытия, что нарушает требования стандарта.

4.



а) б)

Рис. 13. Кривые нагрузки-разгрузки *F-h* для образца: *а* - №4, б - №8

Усредненные свойства покрытия *DLCPateks* при максимальной глубине индентирования, равной примерно 25-29% (измерения при нагрузке 5 мН) от толщины покрытия: H_{IT}=21,5 ГПа, E_r =111 ГПа, η_{IT}=57%. В пределах одной нагрузки разброс твердости от 14 до 26 ГПа характеризует покрытие как многокомпонентное.

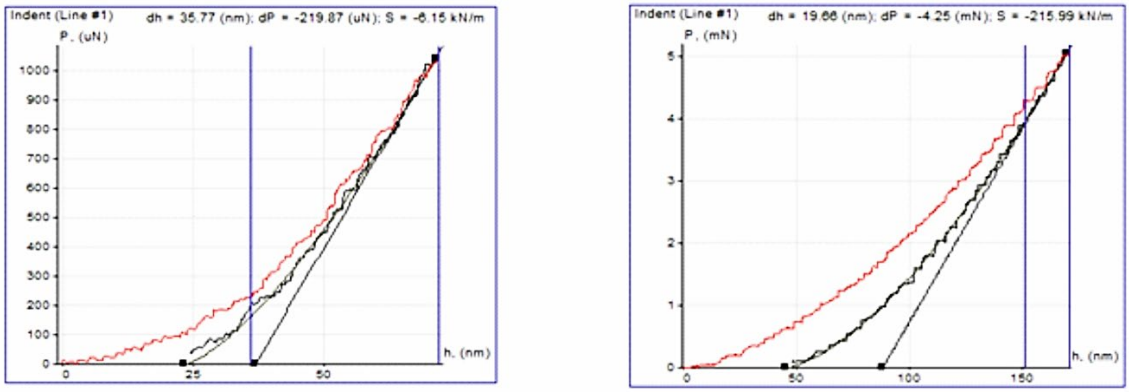
Таблица 3. Результаты измерений физико-механических свойств покрытия *DLCPateks*, полученных на *Micro Identation Tester MHTX S/N* 01-2476

Измерение	Нагрузка F_m, мкН	Контактная глубина h_c, нм	Модуль Юнга E_r, ГПа	Твердость H_{IT}, ГПа	Максимальная глубина h_{max}, нм	Упругое восстановление η_{IT}, %
1	5000	97	118.221	21.380	219	56
2	5000	130	112.735	14.823	230	43
3	5000	122	120.468	23.334	230	47
4	5000	135	90.828	26.927	208	82
5	10000	219	124.872	12.546	323	32

6	10000	259	111.444	11.238	375	31
7	10000	215	148.541	15.118	324	34
8	10000	180	146.355	15.117	288	72
9	10000	152	125.968	13.562	308	51

5. Измерения на нанотвердомере НаноСкан (ФГУ ТИСНУМ, Россия) с параметрами - нагрузка – 1-30 мН. При исследованиях использовался индентор Берковича и сканирующий зондовый микроскоп. Получены усредненные свойства покрытия *DLCPateks*: нанотвердость - 8 ГПа, модуль Юнга - 82 ГПа, упругое восстановление - 70% (рис. 14, табл. 4).

6.



а) б)

Рис. 14. Кривые нагрузки-разгрузки *F-h* при нагрузке: а - 1 мН, б - 5 мН

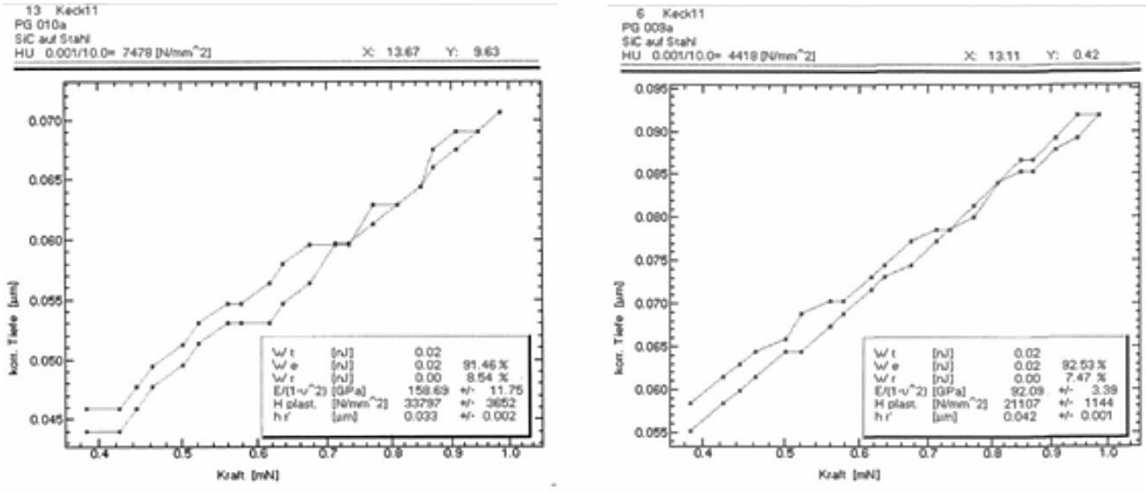
При этом максимальная глубина индентирования составляет 62% от толщины покрытия, что нарушает требования стандарта. Усредненные свойства покрытия *DLCPateks* при максимальной глубине индентирования, равной примерно 10% от толщины покрытия: H_{IT} = 9 ГПа, E_r = 81 ГПа, η_{IT}= 76%. В пределах одной нагрузки разброс твердости от 7 до 10 ГПа характеризует покрытие как многокомпонентное.

Таблица 4. Результаты измерений физико-механических свойств покрытия *DLCPateks*, полученных на нанотвердомере НаноСкан

Нагрузка F_m, мкН	Контактная глубина h_c, нм	Модуль Юнга E_r, ГПа	Твердость H_{IT}, ГПа	Максимальная глубина h_{max}, нм	Упругое восстановление η_{IT}, %
1000	46	76±15	7,4±0,3	73±6	74±11
2000	63	84±6	9,6±0,8	99±6	79±3
5000	108	83	10	169	74
10000	188	87	7,9	260	69
20000	296	84	6,3	390	61
30000	384	79	5,9	499	64

7. Измерения на твердомере *Dinamic Ultra Micro Hardness Tester DUN*-211*S* (фирма *Shimadzu*, Япония) с параметрами - максимальной нагрузки 1 мН, скорость нагружения 0,1 мН $с^{-1}$, максимальная глубины отпечатка 0,07-0,09 мкм, что соответствует менее (10-15)% от толщины покрытия. Для каждого образца выполняли измерение твердости в 5 разных местах поверхности образца (расстояние между ними было 100 мкм).

На рис. 15 представлены кривые непрерывного индентирования и результаты обработки для образцов с разной толщиной покрытия (табл. 5).



а) б)

Рис. 15. Протоколы наноиндентирования покрытия *DLCPateks* для образца: а) № 1; б) № 2

Как видно при меньшей толщине покрытия (образец № 1) значение твердости выше, что может быть объяснено более высокой плотностью нанесенного покрытия. Значения универсальной твердости *HU* и пластической твердости H_{plast} отличается почти в 5 раз, что говорит о необходимости конкретизации сравниваемых шкал твердости. В протоколах измерений E^* - приведенный модуль упругости, а W_e – упругое восстановление.

Таблица 5. Результаты наноиндентирования покрытия *DLCPateks*

№ образца	*HU,* ГПа	H_{plast}, ГПа	E^*, ГПа	W_e, %
1	7,5	34	159	91,46
2	4,4	21	92	92,53

Важно отметить, что преимуществом покрытий с низким модулем упругости является близость значений с модулем упругости стальных подложек, что приводит к минимизации напряжений на границе раздела покрытие-подложка. Для покрытия *DLCPateks* и подложки из стали ШХ15 модули упругости, соответственно, близки, например, для образца №1, 159 ГПа и 211 ГПа.

Результаты проведенных исследований продемонстрировали отличия в значениях физико-механических свойств покрытия *DLCPateks*, измерение которых проводилось на одном и том же образце с использованием трех разных видов оборудования. Различные физико-механических свойств, в основном, связаны с нарушением требований стандарта по глубине индентирования и шероховатости поверхности. Поэтому целесообразно, особенно при независимых экспертизах и исследованиях анализировать табличные значения физико-механических свойств в зависимости от глубины индентирования.

Общие показатели физико-механических свойств покрытия *DLCPateks* на основе исследований с использованием трех типов измерительного оборудования следующие: нанотвердость – 9-23 ГПа, модуль упругости – 81-127 ГПа, упругое восстановление – 57-87%. Индекс пластичности для покрытия *DLCPateks* по результатам измерений, например, на приборе *TI* 750*Ubi* (*Hysitron*, США), равен 0,14.

Для сравнения в табл. 6 приведены характеристики наноиндентирования некоторых известных покрытий [9].

Таблица 6. Физико-механические характеристики различных покрытий

Материал покрытия	H_{IT}, ГПа	E_r, ГПа	η_{IT}, %	H_{IT}/E_r
Ti-Si-N	24	210	76	0,11
Ti-B-N	34	250	81	0,14
Ti-Al-N	41,9	397	74	0,11
Ti-Mo-N	43	442	68	0,10

Выводы

1. Сертификацию и аттестацию поверхностного слоя по параметрам физико-механических характеристик целесообразно использовать для выбора и оптимизации технологий модификации и нанесения покрытий.
2. Объективность определения твердости, модуля упругости и упругого восстановления зависит от параметров применяемого измерительного оборудования и строгого соблюдения требований по глубине отпечатка в зависимости от толщины исследуемого покрытия или глубины зоны модификации, а также параметров шероховатости в зоне исследуемой поверхности.
3. Рассмотренные исследования физико-механических характеристик алмазоподобного покрытия *DLCPateks* системы *a-C:H/a-SiOCN* обеспечивают получение повышенной твердости покрытия при низком значении модуля упругости. Индекс пластичности соответствует 0,12-0,14, что характерно для алмазоподобных покрытий [8].

Список литературы:

1. Tsui T.Y., Pharr G.M., Oliver W.C., Bhatia C.S., White R.L., Anders S., Anders A., Brown I.G. Nanoindentation and nanoscratching of hard carbon coatings for magnetic disks. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 383 (1995) 447
2. Leyland A., Matthews A. On the significance of the H/E ratio in wear control: a nanocomposite coating approach to optimized tribological behavior. Wear. 2000. v. 246, № 1-2. - P. 1-11
3. Cheng Y.T., Cheng C.M. Relationships between hardness, elastic modulus and the work of indentation. Applied Physics Letters. 1998. V. 73. № 5. - P. 614-618
4. Lawn B.R., Howes V.R. Elastic recovery at hardness indentations. Journal of Materials Science. 1981. V. 16. - P. 2745-275
5. Горбань В.Ф., Мамека Н.А., Печковский Э.П., Фирстов С.А. Идентификация структурного состояния материалов методом автоматического индентирования. Сб. докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи, Т. 1. Наноструктурные материалы. Харьков. 2007. - С. 52-55
6. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Санкт-Петербург: Изд-во Политехнического ун-та. 2013. - 406 с.
7. Тополянский П.А., Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский А.П. Исследования свойств нанопокрытия, наносимого методом финишного плазменного упрочнения. Упрочняющие технологии и покрытия. № 2, 2011. - С. 28-34
8. Donnet C., Erdemir A. Tribology of Diamond-Like Carbon Films. 2008. - 664 p.
9. Штанский Д.В., Кулинич С.А., Левашов Е.А., Moore J.J. Особенности структуры и физико-механических свойств наноструктурных тонких пленок. Физика твердого тела. 2003. т. 45. вып. 6. - С. 1122-1129.

© П.А. Тополянский, 2018