

АДГЕЗІЯ МЕХАНІЧНО НАПРУЖЕНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ПОКРИТЬ

© Сташко А.І., 2008

Досліджено проблеми погіршення якості поверхневих покриттів в результаті дії пружних деформацій. Подано огляд наукових першоджерел, які висвітлюють вплив механічних напружень на адгезію поверхневих покриттів. Проаналізовано основні можливі механізми адгезійного руйнування та моделі, що їх описують.

The article deals with problems of worsening of surface coatings quality as a result of resilient deformations action. The review of scientific original sources which lights influence of mechanical tensions on adhesion of surface coatings is present. Analysis of basic ways of adhesion destruction and models which describe them is given.

І. Вступ

В результаті формування поверхневого покриття утворена система “покриття–основа” перебуває під впливом механічних напружень [11, 12]. У разі застосування тонких на гнучких основах напруження можуть спричинити помітне її прогинання. Міцно зчеплені з основою покриття розтріскуються та руйнують основу, якщо значення механічних напружень перевищать межі міцності матеріалів. За недостатньої адгезійної міцності напруження викликають самовідшаровування покриття, що може спричинити відмову електронного апарата. Тому покращання механічних властивостей, зокрема адгезії поверхневих покриттів, залишається важливою та актуальною науково-технічною проблемою.

ІІ. Основна частина

Адгезійну міцність системи “покриття–основа” загалом можна оцінити питомою роботою адгезійного руйнування зчеплення [1, 3, 4, 8, 9].

Проте сенс вести мову про адгезійну міцність є лише в тому разі, коли руйнування іде строго по межі розділення покриття та основи. Це означає, що міцність поверхневого зчеплення (адгезія) повинна бути меншою за міцність зчеплення молекул кожної поверхні, що контактує (когезію). Деякі дослідники вважають, що суто адгезійний розрив взагалі є неможливим, оскільки тріщина, що розвивається під навантаженням, проходить почергово в обох тілах. Таке твердження є справедливим лише в окремих випадках в разі сильно розмитих міжфазових меж, наприклад, дифузійного типу. При вимірюванні адгезії плівкових покриттів здебільшого вдається отримати адгезійне руйнування і лише при високих значеннях адгезійної міцності виникає змішаний (адгезійно-когезійний) тип відриву. При сильному розмиванні межі розподілу сила зчеплення може визначатися як проміжна між значеннями міцності матеріалів поверхонь, що контактують.

На основі дослідження деформації та руйнування на мезомасштабному рівні композиції “покриття – основа” [6] було виявлено таке. У системах “покриття – основа”, адгезійна міцність яких є вищою за когезійну, несумісність деформації крихкого жорсткого покриття і пластичної основи зумовлює квазіперіодичне розтріскування покриття і формування в основі мезоструктури у вигляді системи тригранних призм. Сумісна деформація тригранної призми в основі та фрагмента покриття викликає виникнення в покритті згинального моменту, дія якого зумовлює зародження вторинних поперечних і поздовжніх адгезійних та когезійних тріщин. У композиціях “покриття–основа”, когезійна міцність яких вища за адгезійну, деформація розтягу викликає локальний згин в ділянці адгезійної тріщини, що і є основним механізмом відшарування покриття.

Порівняння експериментальних значень адгезійної міцності з теоретичними здійснено у [20]. Досліджувалася міцність зчеплення плівки різноманітних металів з основами із сапфіру. Запропонована модель з'єднання для цих матеріалів передбачала утворення хімічного зв'язку металу з киснем, що входить до складу сапфіру. Результати обчислень подано в табл. 1.

Таблиця 1

Порівняння теоретичних та експериментальних значень енергії адгезії деяких металів на сапфірі

Метал	Енергія адгезії $W_{адг} \times 10^{-3}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-2}$	Сила зчеплення $\times 10^7, \text{ Н/м}^2$	
		Теорія	Експеримент
Au	480	23	9
Ag	590	28	9
Cu	1170	66	20
Cd	1440	62	27
Ni	1750	121	–
Cr	2510	179	50
Ti	2640	126	40

Результати показують, що існує різниця між теоретичними та експериментальними даними. Така різниця може бути зумовлена наявністю механічних напружень, які змінюють адгезійну міцність.

В [13] пропонується спрощена математична модель, яка характеризує взаємозв'язок між адгезією поверхневого покриття та дією механічних напружень:

$$P = F - F' \pm \Delta F, \quad (1)$$

де P – вимірюване на практиці значення адгезійної міцності, Н; F – зусилля зчеплення на межі розділу, Н; F' – вплив механічних напружень, що знижують вимірюване значення адгезійної міцності, Н; ΔF – поправка, що враховує похибку методу вимірювання адгезійної міцності.

Оскільки система “покриття–основа” перебуває в плоскому пружно-деформованому стані, то інтерес викликає власне механізм адгезійного руйнування такої системи. Адже відрив поверхневого покриття від основи відбувається у напрямку, перпендикулярному до напрямку дії розтягувальних внутрішніх механічних напружень.

Появу вертикальної відривної сили можна пояснити так. Контакт поверхневого покриття з основою не може бути абсолютним. На межі розділу системи “покриття–основа” завжди залишаються не заповнені поверхневим покриттям порожнини та інші дефекти. Висока в'язкість покриття, особливості топографії поверхні, недотримання необхідних вимог під час нанесення покриття можуть призвести до того, що в готовій системі “покриття–основа” на межі розділу залишаться пори та порожнини. В результаті знижується рівень адгезійної міцності, адже навколо повітряних порожнин на межі розділу вникає концентрація напружень [9]. В такому разі ділянку системи “покриття–основа” біля краю утвореної порожнини можна розглядати як накладне з'єднання (рис. 1 [2]).

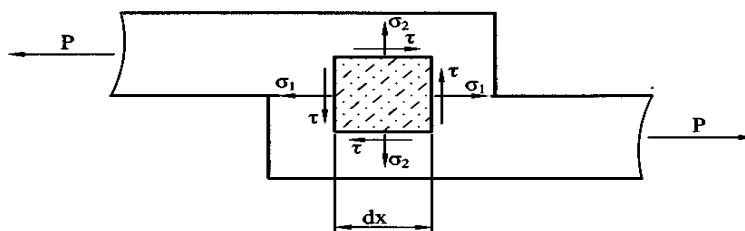


Рис. 1. Модель розподілу напружень в ділянці системи “покриття–основа” біля утвореної при нанесенні порожнини: σ_1 – осьове напруження, МПа; σ_2 – відривне напруження, МПа; τ – торкальне (тангенціальне) напруження, МПа

У з'єднаних частинах виникають нормальні напруження σ_1 та σ_2 і відповідні їм деформації ε_1 та ε_2 :

$$\sigma_1 \cdot h_1 + \sigma_2 \cdot h_2 = \frac{P}{b}, \quad (2)$$

$$\sigma_2 = \frac{P - \sigma_1 \cdot h_1 \cdot h_2}{b \cdot h_2}, \quad (3)$$

де b – ширина накладання, м; h_1, h_2 – товщини з'єднаних шарів (покриття та основи відповідно), м.

Отже, вираз (3) являє собою залежність величини відривного напруження від товщини механічно напружених покриття та основи.

Для об'єктивного аналізу впливу пружних деформацій на адгезію поверхневих покриттів необхідно враховувати, що поля внутрішніх напружень є неоднорідними. Тому при розробленні відповідних моделей потрібно використовувати деякі додаткові припущення та спрощення. Зокрема, [22] пропонує дослідження напружено-деформованого стану ділянки фрагментарного шару покриття здійснювати з урахуванням таких припущень (рис. 2): основа являє собою абсолютно жорстке тіло, тобто $E_1 \gg E_2$; виділена елементарна ділянка покриття перебуває в плоскому напруженому стані ($\sigma_x = \tau_{xy} = \tau_{xz} = 0$); з'єднання покриття та основи абсолютно жорстке.

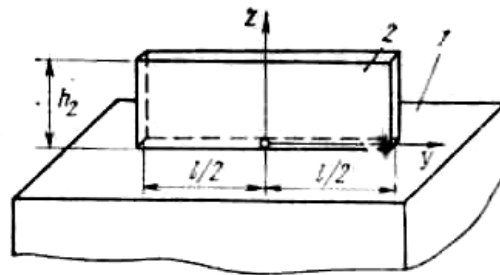


Рис. 2. Спрощена модель для аналізу механічних напружень біля краю покриття:
1 – жорстка основа; 2 – тонкий вертикальний елемент шару покриття

Інше припущення дає змогу не враховувати силову взаємодію між виділеною елементарною ділянкою поверхневого покриття та рештою об'єму покриття. Розв'язок цієї задачі був отриманий в [15] варіаційним методом знаходження мінімальної енергії пружної деформації пластини. З використанням результатів [15] та [22] був виконаний аналіз розподілу механічних напружень вздовж різноманітних характерних напрямів у площині yo_x . Встановлено, що найбільший рівень механічних напружень характерний для області країв пластини.

Модель, в якій враховуються внутрішні силові фактори, що визначають взаємодію між основою та фрагментарним шаром нанесеного поверхневого покриття, розглядається в [13] (рис. 3). На рис. 3, а зображена ділянка двохшарової пластини, що складається з першого шару – основи товщиною h_1 та другого фрагментарного шару покриття товщиною h_2 . У такому разі початок системи координат $oxyz$ – точка o розташована на межі розподілу основа–покриття. Епюр механічних напружень в поперечному перерізі пластини на достатньому віддаленні від краю фрагментарного шару справедливий для випадку, коли в рівноважному стані в покритті наявні механічні напруження розтягу.

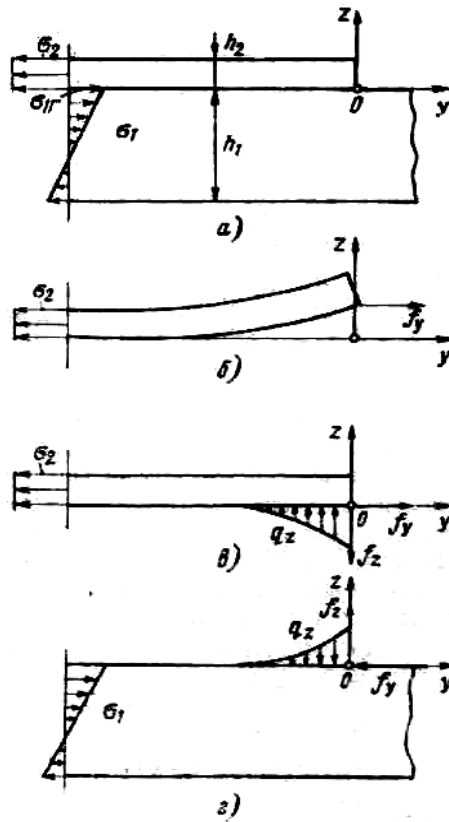


Рис. 3. Модель, що враховує внутрішні силові фактори на межі розділу основа-покриття:

- а – вихідне положення елемента пластини;
- б – покриття під дією горизонтальної складової реакції основи;
- в – покриття під дією сукупності реакцій основи;
- г – основа під дією сукупності реакцій покриття

Якщо розглянуті шари умовно розділити і замінити дію підкладки на покриття силою, спрямованою вздовж осі Oy і рівномірно розподіленою вздовж осі Ox з інтенсивністю на одиницю довжини f_y , то відповідно до теорії позакцентрового розтягу-стиску відокремлений шар зігнеться (рис. 3, б). Звідси випливає, що в двошаровій системі шар покриття вирівнюється за допомогою силової дії з боку основи: зусилля, спрямованого вздовж осі Oz і рівномірно розподіленого вздовж осі Ox з інтенсивністю f_z та розподіленої в площині вздовж краю покриття сили, спрямованої вздовж осі Oz з інтенсивністю q_z (рис. 3, в). Своєю чергою, на основу з боку покриття біля його краю будуть діяти силові фактори, що зображені на рис. 3, г та визначаються за допомогою таких виразів [19]:

$$\begin{cases} f_y = \sigma_2 h_2; \\ f_z = f_y \frac{h_2}{2} \sqrt{E_2 J_2 / f_y}; \\ q_z = \frac{f_z}{\sqrt{E_2 J_2 / f_y}} \exp\left(-\frac{y}{\sqrt{E_2 J_2 / f_y}}\right), \end{cases} \quad (4)$$

$$J_2 = \frac{h_2^3}{12}. \quad (5)$$

Вирази (4) та (5) можна перетворити так:

$$\begin{cases} f_y = \sigma_2 h_2; \\ f_z = f_y \sqrt{3\sigma_2 / E_2}; \\ q_z = \frac{6\sigma_2^2}{E_2} \exp\left(-\frac{2y}{h_2} \sqrt{E_2 / 3\sigma_2}\right). \end{cases} \quad (6)$$

Враховуючи, що границя міцності матеріалів зазвичай на два порядки менша від модуля пружності, тобто $\sigma_2 < (E_2/10^2)$, з (6) випливає співвідношення $f_z < 0,2f_y$; $q_z < 0,06\sigma_2$ [5].

Основними методами вимірювання адгезії є метод нормального відриву [16, 17, 21] та метод зсуву [13, 18], які вимагають виконання експериментальних досліджень.

Розрахунок розподілу напружень методами механіки твердого тіла дає змогу знайти верхню межу значення адгезійної міцності покриття. Реальна адгезійна міцність є дещо нижчою, адже межу між основою та поверхневим покриттям не можна вважати абсолютно ідеальною, оскільки вона містить різноманітні дефекти, які є джерелом виникнення механічних напружень і відповідно визначають початок руйнування. Серед таких дефектів часто трапляються тріщини, які мають тенденцію розростатися під дією навантаження. В місцях періодичного згину зразка виникають напруження розтягу критичної величини, при досягненні яких на межі розділу зароджуються поперечні тріщини. Вони поширюються за механізмом нормального відриву [7].

Експерименти з дослідження поведінки міжфазових тріщин під навантаженням показали, що спочатку проходить порівняно повільний ріст тріщини вздовж межі розподілу, а згодом відбувається її швидке поширення під кутом до межі розподілення до повного руйнування.

Для визначення мікроміцності покриття при утворенні радіальної тріщини можна використати модель, запропоновану в [14]:

$$\sigma_{II} = \frac{P_T}{C^2}, \quad (7)$$

де P_T – навантаження, Н; C – довжина радіальної тріщини, мкм.

Тріщина виникає і росте в тому разі, якщо напруження у вершині тріщини перевищує межі міцності на відрив. Тріщина, розташована на межі “покриття–основа”, відображає рівень адгезії покриття до основи, а величина P_T/C^2 визначає напруження відшарування покриття σ_B .

Характер зміни механічних характеристик по товщині покриття наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Фазовий склад, товщина і властивості покриття на основі сталі У8А*

Вид насичення	Фазовий склад покриття	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Навантаження утворення тріщини P_T , Н	Розміри радіальної тріщини, мкм	Мікроміцність σ_B , ГПа	Показник мікротвердості γ	Навантаження відшарування покриття σ_B , ГПа
Титанування	TiC	18,5	35,7	0,50	39,0	3,2	63,0	6,1
Хромування	$Cr_{23}C_6$	10	17	0,75	34,0	6,5	16,0	22,0
	Cr_7C_6	7,0	15,5	0,70	33,0	6,4	14,0	
	σ -фаза	3,0	–	–	–	–	–	

*Значення показників наведені для центральних зон покриття

Важливо відзначити, що при контакті тонкоплівкових виробів із рідкими середовищами опір росту тріщини різко падає. Це зумовлюється виникненням надлишкового тиску в кінці тріщини під дією капілярних сил (ефект Рубінштейна). А.А. Углов [10] зазначає, що серед рідин, які застосовуються в технології виготовлення тонкоплівкових виробів, вода найбільше сприяє росту тріщин між покриттям та основою. Опір росту тріщин оцінюється за вимірюванням сили, при якій відбувається відшарування покриття.

III. Висновки

1. Порівняння значень адгезії поверхневих покриттів виявило розбіжність між теоретичними та експериментальними результатами досліджень. Однією з причин такої розбіжності може бути вплив механічних напружень, що виникають в поверхневих покриттях при формуванні та експлуатації.

2. Механізм адгезійного руйнування безпосередньо пов'язаний із недосконалістю межі розділу покриття-основа – наявністю різноманітних дефектів (тріщин, повітряних порожнин, пор тощо), що власне і є джерелом виникнення механічних напружень.

3. Відомі моделі містять параметри, які не наводяться у довідниках (розміри тріщини тощо), що ускладнює їхнє використання.

1. Анищенко Л. М., Кузнецов С. Е. Влияние неоднородности удельной силы сцепления пленки с подложкой и неравномерности толщины пленки на величину силы отрыва контактной площадки // *Физика и химия обработки материалов*. – 1982. – № 2. – С. 37–42. 2. Гончаренко В.В. *Технология восстановления и упрочнения лемехов плугов металлокерамическими пластинами: автореф. ... канд. дис.* – М., 2007. – 15 с. 3. Епифанов Г. И. *Физика твердого тела*. – М.: Высшая школа. – 1977. – 288 с. 4. Епифанов Г. И., Мома Ю. А. *Физические основы конструирования РЭА и ЭВА*. – М.: Советское радио. – 1979. – 350 с. 5. Захаров Н.П., Багдасарян А.В. *Механические явления в интегральных структурах*. – М.: Радио и связь, 1992. – 144 с. 6. Нехорошков О.Н. *Влияния ультразвуковой обработки на структуру, свойства и разрушение композиций, образующихся при нанесении покрытий и сварке: автореф. ... канд. дис.* – Томск, 2006. – 16 с. 7. Панин В.Е., Панин С.В., Стефанов Ю.П. *Повышение пластичности конструкционных материалов с упрочненным поверхностным слоем путем “каналирования” поверхностных трещин по сопряженным направлениям максимальных касательных напряжений* // www.icmm.ru/PN/jconf/j_conf_icmm_3140.doc. 8. *Структура и адгезионные свойства отвержденных эпоксидных смол* // <http://www.in1.com.ua/article/13686/>. 9. *Формирование адгезионного соединения. Реферативная статья* // http://org-chem.info/ref/formirovani9_adgezionnogo.html. 10. Углов А.А., Анищенко Л.М., Кузнецов С.Е. *Адгезионная способность пленок*. – М.: Радио и связь, 1987. – 104 с. 11. Ушаков Б.Н., Фролов И.П. *Напряжения в композитных конструкциях*. – М.: Машиностроение, 1979. – 240 с. 12. Чистяков Ю.Д., Райнова Ю.П. *Физико-химические основы технологии микроэлектроники*. – М.: Металлургия. – 1979. – 408 с. 13. *Прецизионная обработка полупроводниковых материалов. Методические разработки для подготовки рабочих кадров с помощью контролируемых устройств типа “Эврика”*. – М.: ЦНИИ “Электроника”, 1982. – 175 с. 14. Хижняк В. Г., Король В.И. *Механічні властивості карбідних покриттів за участю титану та хрому на сталі У8А* // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2003. – Т. 4, № 1. – С. 161 – 165. 15. Aleck V. J. *Thermal stresses in a rectangular plate clamped along an edge*//*J. Appl. Mech.* – 1949. – Vol. 16, N 2. – P. 118–122. 16. Jacobson R., Kruse B. *Measurement of adhesion of thin evaporated films on glass substrates by means of the direct pull method* // *Thin Solid Films*. – 1973. – Vol. 15. – P. 71–77. 17. Jacobson R. *Measurement of the Adhesion of Thin Films* // *Thin Solid Films*. – 1976. – Vol. 34. – P. 191–199. 18. Lin D. S. *The adhesion of metal films to glass and magnesium oxide in tangential shear*//*J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1971. – Vol. 4. – P. 1977–1990. 19. Mader S. *Interaction of mechanical stress with residual defects in implanted Si* // *J. Electronic Materials*. – 1980. – Vol. 9, № 6. – P. 963–976. 20. Mc Donald J.E., Eberhard J.G. *Adhesion in Aluminium Oxide – Metal Systems* // *Trans. Metallurgical Soc. of AIME*. – 1965. – Vol. 233. – P. 512–517. 21. Mittal K. L. *Adhesion measurement of thin films* // *Electrocomponent. Science and Technology*. – 1976. – Vol. 3. – P. 21–42. 22. Zeyfang R. *Stresses and strain in a plate bonding to a substrate: semiconductor devices*//*Solid State Electronics*. – 1971, Vol. 14, N 10. – P. 1035–1039.