

УДК 539.375.5:621.793.74

Антоненко Д. А., Копылов В. И.

ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОКЕРАМИЧЕСКИМИ СОСТАВЛЯЮЩИМИ

Современные технологии наплавки и нанесения различного рода покрытий позволяют создавать композитные материалы определенной структуры, фазового и химического состава, зависящих в свою очередь от значительного числа параметров [1]. Создание таких систем направлено на решение ряда проблем, связанных с повышением эксплуатационных свойств элементов конструкции или ее конкретных узлов.

В области разработки функциональных покрытий широкое распространение получили методы газотермического напыления для повышения комплекса физико-механических свойств системы основа-покрытие, связанных с защитой от действия коррозионно-эрозийных сред, повышением износостойкости, жаропрочности и жаростойкости. При этом в качестве исходных материалов применяют многокомпонентные материалы, и, в частности, такие системы используются в виде композиционных металлических и металллокерамических порошков [2–5]. В последнее время в инженерии поверхности активизировались работы в области покрытий и тонких пленок, содержащих наноразмерные фазы. Напыление порошков, содержащих ультрадисперсные и наносоставляющие, приводит к значительному повышению физико-механических свойств композитного материала в целом, что обусловлено изменением состава и структуры покрытия [6]. Необходимо создание новых и совершенствование имеющихся методик исследования этих свойств в связи с введением в исходные материалы наносоставляющих, а также установление взаимосвязи параметров нанесения с характеристиками состава и структуры покрытий, что является актуальной научной и технической проблемой.

Важным параметром, определяющим эксплуатационные свойства композитного материала, является его трещиностойкость [7]. В ряде работ [8, 9] рассмотрено влияние наноразмерных керамических составляющих на износостойкость, микроструктуру покрытия на основе различных смесей. Проведена оценка характера разрушения таких систем. Для полученных систем покрытий важна оценка характера разрушения и интенсивности высвобожденной при этом энергии. Однако, в современных публикациях мало внимания обращается на исследование взаимосвязи трещиностойкости и адгезионно-когезионных свойств покрытий с наносоставляющими и их влияния на характер разрушения системы основа-покрытие в зависимости от полученной структуры и технологических параметров нанесения покрытия.

Целью работы являлось определение трещиностойкости материалов с металллокерамическими плазменными покрытиями, имеющими в своем составе наноконпоненты, методом трехточечного изгиба и прогнозирование возможного характера разрушения системы основа-покрытие.

Рассмотрение коэффициентов трещиностойкости для разных участков системы основа-покрытие (покрытие, межфазная зона, приповерхностный слой основы) дает возможность определить характер ее разрушения при различных внешних воздействиях [7, 10, 11]. Согласно этому, при приложении напряжений, температурных полей разрушение может происходить путем трещинообразования и отслоения покрытия по трем вариантам: 1) возникновение трещины в покрытии, его растрескивание и возможное дальнейшее распространение трещин в материал основы; 2) образование трещины на границе раздела основа-покрытие и, как следствие, отслоение покрытия; 3) одновременное растрескивание и отслоение покрытия [10]. Таким образом, процесс создания новых металллокерамических материалов для нанесения газотермических покрытий сталкивается с необходимостью определения когезионных и адгезионных свойств системы при тех или иных внешних воздействиях.

В работе исследовались плазменными покрытиями следующего состава: однослойное покрытие Mo, AlNi; двухслойное покрытие AlNi + Al₂O₃ (фракция оксида алюминия 20–40 мкм); однослойное покрытие AlNi – SiO₂ (механическая смесь терморреагирующего порошка AlNi и порошка SiO₂ – аэросил дисперсностью 40 нм с разным процентным соотношением компонентов).

Определение механических характеристик системы основа – покрытие является одним из основополагающих при оценке её эксплуатационных свойств. Наиболее распространенными исследуемыми характеристиками являются: прочность (σ_e), модуль упругости покрытия (E_n), микротвердость (H_μ), трещиностойкость (K_{1c}). Для их определения созданы различные методики, включающие как экспериментальные, так и расчетные методы [11]. В работе были использованы расчетный и экспериментальный методы исследования трещиностойкости системы основа-покрытие.

Конечной целью расчетной части исследования является определение коэффициентов трещиностойкости K_{1c} (интенсивности высвобожденной энергии G_{1c}), основанное на рассмотрении баланса энергий в момент возникновения трещины в разных участках системы основа – покрытие. Путем введения в расчет критериальных зависимостей предоставляется возможность прогнозирования характера разрушения системы на основе соотношений коэффициентов трещиностойкости K_{1c} и безразмерных параметров. Безразмерные параметры включают в себя: 1) критический параметр Ω_c , описывающий в совокупности растрескивание и отслоение, а также деформационные процессы, проходящие при этом; 2) отношение высвобожденной энергии в покрытии при возникновении трещины к энергии скольжения границы раздела G_{1c}^n/G_{1c}^{mf} ; 3) параметр $R = 0,5K_{1c}^n/K_{1c}^{mf}$, представляющий отношение коэффициентов трещиностойкости покрытия и межфазной зоны (K_{1c}^n, K_{1c}^{mf} – коэффициенты трещиностойкости покрытия и межфазной зоны); 4) c/h – относительная длина отслоения (c – длина трещины, h – толщина покрытия).

Рассмотрена энергия, запасенная в системе в момент возникновения трещины, включающая ряд составляющих [10, 11], таких как: ΔW – работа, выполненная приложенной нагрузкой; ΔW_d – потери, связанные с пластической деформацией в основе; ΔU_s – изменение энергии деформации, вызванное скольжением вдоль границы между основой и покрытием; ΔU_c – энергия деформации, которая освобождается при развитии трещины в покрытии.

Результаты расчетов представлены на рис. 1, где показано распределение составляющих энергии системы в зависимости от приложенного напряжения.

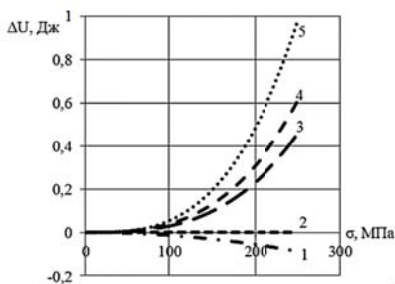


Рис. 1. Баланс энергий системы основа – покрытие в зависимости от приложенного напряжения:

1 – ΔU_c ; 2 – ΔW ; 3 – ΔU_s ; 4 – ΔW_d ; 5 – ΔU

Интенсивность высвобожденной энергии системы при растрескивании равна отношению затраченной на данный процесс энергии к толщине покрытия [7]:

$$G = \Delta U / h. \quad (1)$$

В частности для описанного состояния для данного случая [10, 11]:

$$G = -\frac{\sigma^2 h}{E_n} \left[\frac{\sigma}{3\tau} + \pi F(\Sigma) \right]. \quad (2)$$

В уравнениях (1–2) σ – суммарное напряжение в покрытии (приложенное и остаточное); $F(\Sigma)$ – табулированная функция, зависящая от отношения модуля упругости покрытия и основы $\Sigma = E_n/E_o$; h – толщина покрытия.

Для оценки склонности системы к растрескиванию применяется так называемый критический параметр растрескивания Ω_c , зависящий от напряжения в покрытии и коэффициента трещиностойкости:

$$\Omega_c = K_c / \sigma \sqrt{h} = \sqrt{\pi F(\Sigma)}. \quad (3)$$

При условии, что коэффициент трещиностойкости для покрытия $K_c = \sqrt{G \cdot E_c}$ и, рассматривая уравнения (2–3), получаем выражения для критического параметра растрескивания покрытия:

$$\Omega_c = \left[\frac{\sigma}{3\tau} + \pi F(\Sigma) \right]^{1/2}. \quad (4)$$

В расчете получена зависимость критического параметра растрескивания от безразмерного напряжения σ/Y при разных значениях Σ (Y – предел текучести при одноосном напряженном состоянии) Σ : $\Sigma_1 = 0,3$, $\Sigma_2 = 0,5$, $\Sigma_3 = 1$, $\Sigma_4 = 2$. Теоретическая зависимость критерия растрескивания от безразмерного напряжения σ/Y в покрытии показывает, что при изменении соотношения модулей упругости покрытия и основы трещиностойкость покрытия возрастает. Однако изменение незначительно, и при значениях отношения $\sigma/Y \approx 10$ в логарифмических координатах значение критерия растрескивания равно $\Omega_c \approx 2,8$ для всех случаев Σ .

Суммарное напряжение σ , применяемое в расчетах, называется критическим и представляет собой сумму напряжений в покрытии σ_n и остаточных напряжений $\sigma_{ост}$ [10, 11]. Напряжение в покрытии оценивается, исходя из условия совместности деформаций растяжения в покрытии и приповерхностных слоев основы при испытании образцов с покрытиями на трехточечный изгиб:

$$\sigma_n = \frac{E_n}{E_o} \left[\frac{3P}{2b(H/2)^3} \left(\frac{l}{2} - \frac{H}{2\pi} \right) \frac{H}{2} + \frac{P}{\pi H b} + \frac{2P}{5\pi H b} \right], \quad (5)$$

где $2l$ – расстояние между двумя внешними опорами при изгибе;

b – ширина образца;

H – толщина основы;

P – сила, приложенная к образцу и соответствующая моменту появления трещины в покрытии;

E_n, E_o – модули упругости покрытия и основы соответственно.

В случае нанесения покрытия предоставляется возможность уточнения величины модуля упругости покрытия, учитывая его пористость (θ), а также массовые или объемные доли компонентов (в случае использования смесей):

$$E_n = E_0(1 - \theta); \quad (6)$$

$$E_n = E_1 \xi_1 + E_2 \xi_2. \quad (7)$$

В уравнениях E_1, E_2 – модуль упругости соответствующего компонента θ – пористость покрытия; ξ_1, ξ_2 – объемная доля компонентов смеси (в некоторых случаях используют массовые доли).

Под действием нагрузки для покрытий разного состава наблюдается разный характер разрушения – адгезионное или когезионное разрушение. В некоторых случаях когезионное разрушение может сопровождаться разрывом адгезионных связей.

Рассмотрим поведение системы относительно критического параметра растрескивания представленного в виде суммы составляющих, описывающих разные процессы при разрушении системы основа-покрытие.

С точки зрения баланса энергий, выделенных в результате растрескивания $(GE_n / \sigma^2 h = \pi F(\Sigma))$ и отслоения, соответственно, получаем:

$$\frac{\Delta UE_n}{\sigma^2 h^2} = \pi F(\Sigma) + 2 \int_0^{c/h} \frac{E_n G_{1c}^{m\phi}}{\sigma^2 h} d(c/h), \tag{8}$$

где $G_{1c}^{m\phi}$ – интенсивность выделенной энергии при отслоении пленки.

Для стационарного состояния суммарная энергия деформации ΔU , выделенная как при растрескивании, так и при отслоении покрытия представляется так:

$$\Delta U = 2G_{1c}^{m\phi} c + G_{1c}^n h, \tag{9}$$

где G_{1c}^n – интенсивность высвобождения энергии при растрескивании покрытия. Следовательно, приравнявая уравнения (8) и (9), критическое число растрескивания для системы может быть выражено так:

$$\Omega_c = \sqrt{\pi F(\Sigma) + 2 \int_0^{c/h} \frac{E_n G_{1c}^{m\phi}}{\sigma^2 h} d(c/h) - \frac{2E_n G_{1c}^{m\phi}}{\sigma^2 h} \left(\frac{c}{h}\right)}. \tag{10}$$

Первое слагаемое в (10) описывает трещиностойкость покрытия, второе – состояние отслоение покрытия, а третье описывает деформационные процессы, проходящие при протекании двух описанных выше процессов.

Зависимости Ω_c относительно $G_{1c}^n / G_{1c}^{m\phi}$ и c/h приведены на рис. 2.

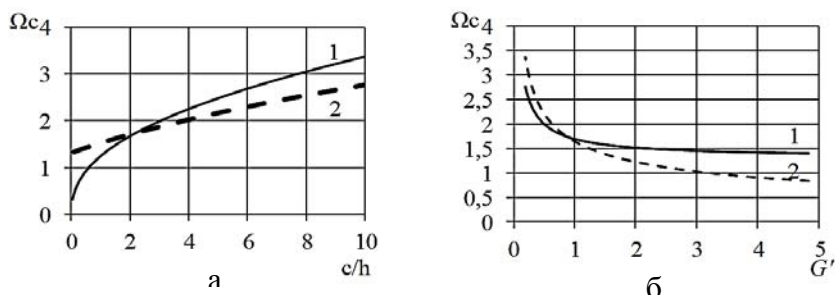


Рис. 2. Зависимости Ω_c от отношений c/h (а) (c – длина межфазной трещины) и $G' = G_{1c}^n / G_{1c}^{m\phi}$ (б) (высвобожденной энергии в межфазной зоне к энергии в покрытии): 1 – межфазная зона; 2 – покрытие

Продемонстрированная на (рис. 2 а) зависимость показывает, что для всех видов покрытий при $c/h > 2$ процессы растрескивания и отслоения проходят одновременно, до этого проходит только растрескивание. Рис. 2, б показывает зависимость критического числа растрескивания и отслоения от отношения высвобожденной энергии в покрытии к высвобожденной энергии в межфазной зоне и показывает, что при $G' > 1$ происходит процесс аналогичный, описанному выше.

Прочность адгезионных связей между покрытием и основой зависит от фактической площади их контакта, и оценивалась на базе микроструктурной модели взаимодействия покрытия и поверхностных слоев основы [12, 13].

Согласно модели рассматривается дискретный контакт газотермического покрытия с основой, который представляется в виде отдельных пятен контакта ламелей с поверхностью основы. Нагрузка, необходимая для разрушения отдельного пятна контакта оценивается выражением:

$$p' = 2y\sqrt{2yK_{1c}(1 - f(z))}, \tag{11}$$

где K_{1c} – коэффициент трещиностойкости покрытия;

$f(z) = 0,339z^2 + 0,136z^5, z = 2y/h$;

h – расстояние между пятнами контакта радиуса y ;

$f(z) \ll 1$ для данных условий.

Определив площадь фактического контакта [12] покрытия с основой и необходимую нагрузку для его разрушения, можно оценить прочность сцепления покрытия с основой. Фактическая площадь контакта зависит от множества факторов, включающих технологические параметры напыления, структуру, состав покрытия и другие, что в свою очередь влияет не только на адгезионные, но и на когезионные свойства покрытия. На рис. 3 показана зависимость энергии адгезии от скорости частиц на примере порошка молибдена.

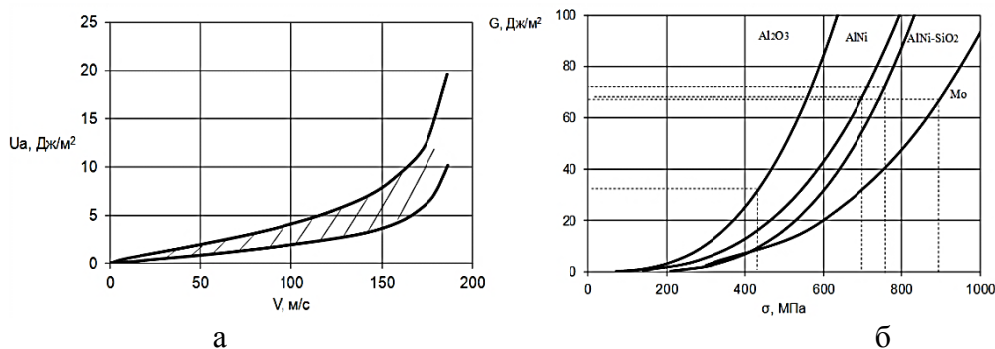


Рис. 3. Зависимость энергии адгезии от скорости частиц на примере порошка молибдена: а) изменение работы адгезии U_a в зависимости от скорости частиц; б) зависимость высвобожденной энергии в момент возникновения трещины для разных систем покрытий от напряжения в покрытии

На рис. 3, а заштрихованная область показывает диапазон скоростей частиц и энергий адгезии исследуемых покрытий, на рис. 3, б штриховыми линиями показаны критические значения параметров.

На рис. 4 продемонстрирована зависимость прочности сцепления от коэффициента трещиностойкости, которая связывает когезионные и адгезионные свойства напыленных покрытий.

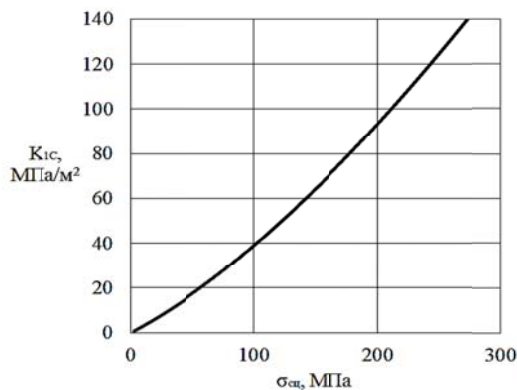


Рис. 4. Зависимость трещиностойкости и прочности сцепления газотермических покрытий от коэффициента трещиностойкости

Для исследованных систем основа-покрытие характер разрушения покрытия в условиях приложенного изгибающего напряжения различен. Для покрытий на основе термореагирующего порошка NiAl наблюдалось преимущественно когезионное разрушения покрытия, при этом интенсивность высвобожденной энергии в покрытии составила порядка 50–65 Дж/м² при напряжениях в покрытии 600–650 МПа. Для системы основа – покрытие NiAl/Al₂O₃ наблюдалось адгезионное разрушение покрытия, при этом интенсивность высвобожденной энергии в межфазной зоне составила 25–30 Дж/м² при напряжениях в покрытии 350–450 МПа. Исследование покрытий на основе смеси AlNi – SiO₂ показали, что покрытия проявляют когезионный характер разрушения, при этом интенсивность высвобожденной энергии составила порядка 75–85 Дж/м² при напряжениях в покрытии 700–750 МПа.

ВЫВОДЫ

Предложенная методика, основанная на рассмотрении параметров трещиностойкости и изучении прочностных свойств плазменных покрытий, дает возможность оценить когезионные свойства металлокерамических покрытий и спрогнозировать возможный характер разрушения системы основа – покрытие в зависимости от отношения модулей упругости покрытия и основы, приложенных напряжений, технологических параметров нанесения, структуры и состава покрытия.

Согласно такому подходу предоставляется возможность разработать технологию нанесения газотермических покрытий нового состава и структуры, содержащих, в частности, наносоставляющие, например, на базе смеси Al₂O₃ – SiO₂.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термическое напыление. Современное состояние : учебное электронное текстовое издание / отв. ред д-р техн. наук. Ю. С. Коробов; ФГАОУ ВПО УрФУ. – Екатеринбург, 2010. – 115 с.
2. Руденская Н. А. Плазменные покрытия на основе оксидов TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ с аморфнокристаллической структурой / Н. А. Руденская, Г. П. Шнейкин, В. А. Копысов // *Материалы, технологии и оборудование для упрочнения и восстановления деталей машин*. – УП «Технопринт», 2003. – С. 78–80.
3. Зенкин Н. А. Повышение эксплуатационных характеристик композиционных материалов путем оптимизации упрочняющих технологий / Н. А. Зенкин, В. И. Копылов. – К. : Голов.спеціаліз. ред. літ. мовами нац. меншин України, 2002. – 272 с.
4. Копилов В. І. Процеси іонно-плазмового плакування порошків для газотермічних покриттів / В. І. Копилов, І. В. Смирнов, І. А. Селіверстов // *Наукові вісті національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. – 2009. – № 3(65). – С. 11–20.
5. Смирнов И. В. Багатофункціональні плазмові покриття на основі порошкових сумішей з нанорозмірними складовими та порошків плакованих вакуумно-дуговим методом : автореф. дис. на стиск. степені д-ра техн. наук. – К., 2012. – 36 с.
6. Рево С. Л. Структура та властивості наношаруватих систем на основі перехідних металів та вуглецю : дис. ... д-ра техн. наук. / С. Л. Рево. – К., 2006. – 345 с.
7. *Механика разрушения и прочность материалов : справочное пособие : В 4 т. / под общей ред. В. В. Панасюка*. – Киев : Наук. думка, 1988. – 488 с.
8. *Correlation of microstructure and wear resistance of Al₂O₃-TiO₂ coatings plasma sprayed with nanopowders* / J. Ahn, B. Hwang, E. P. Song, S. Lee, N. J. Kim. // *Metall. Mater. Trans.* – 2006. – Vol. 37A. – P. 1851–1861.
9. Berndt C. C. *A Fracture Mechanics Approach to the Adhesion of Flame and Plasma Sprayed Coatings* / C. C. Berndt, R. McPherson // in *Proc. 9th Int. Thermal Spraying Conf.*, D.J.H. Zaai, ed., Nederlands Instituut voor Lastechnick. – Hague, 1980. – P. 310–316.
10. Копылов В. И. Использование критериев разрушения для оценки прочностных свойств газотермических покрытий / В. И. Копылов, И. В. Смирнов, Н. А. Долгов // *Проблемы техники*. – 2004. – № 4. – С. 3–11.
11. Копылов В. И. Исследование трещиностойкости плазменных покрытий из оксида алюминия / В. И. Копылов, И. В. Смирнов, Н. А. Долгов // *Вибрация в технике и технологиях*. – 2004. – № 5(37). – С. 90–92.
12. Максимович Г. Г. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями / Г. Г. Максимович, В. Ф. Шатинский, В. И. Копылов. – Киев : Наук. думка, 1983. – 264 с.
13. Копилов В. І. Адгезійні властивості і міцність зчеплення газотермічних покриттів / В. І. Копилов, І. В. Смирнов, Д. О. Антоненко // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2010. – № 1. – С. 93–103.