

**Сопротивление  
деформированию  
и разрушению  
материалов  
с функциональными  
покрытиями**

**Долгов Н.А.**

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Тернопільський державний технічний університет  
імені Івана Пулюя

М.А.Долгов

**ОПІР ДЕФОРМАЦІЇ І РУЙНУВАННЮ МАТЕРІАЛІВ  
З ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОКРИТТЯМИ**

Рекомендовано до друку на засіданні Вченої ради  
Тернопільського державного технічного університету  
імені Івана Пулюя  
(протокол № 7 від 30 червня 2009 р.)

**ТЕРНОПІЛЬ «КРОК» 2010**

Ва 733381

УДК 539.3:621.793

Долгов М.А. Опір деформації і руйнуванню матеріалів з функціональними покриттями. – Тернопіль:Крок.– 2010. – 231с.

У монографії розглянуто особливості деформації і руйнування функціональних покриттів. Розглянуто різні методи нанесення покриттів. Проаналізовано механізми руйнування покриттів і методи визначення механічних властивостей системи основа-покриття. Розглянуто проблеми у області стандартизації при визначенні міцнісних властивостей покриттів.

Розглянуто різні аналітичні підходи до визначення розподілу нормальних і дотичних напружень в одно- та двошарових покриттях. Наведено ряд розроблених методик для визначення пружних і міцнісних властивостей покриттів. Описано методики визначення адгезійної і когезійної міцності одно- і двошарових покриттів при випробуваннях плоских зразків на розтягування.

Досліджено вплив технологічних параметрів на механічні властивості покриттів, одержаних методом плазмового напылення. Досліджено вплив магнітної обробки, ультрафіолетового опроміювання і електроіскрового гідроудару на механічні властивості полімерних композиційних покриттів.

Розрахована на науковців, технологів і конструкторів усіх галузей машинобудування. Буде корисна також викладачам і студентам, відповідних спеціальностей.

24 табл., 95 рис, список літератури 447 посилань

Рецензенти:

Доктор технічних наук, професор

В.В.Федоров

Доктор технічних наук, професор

Ю.В.Дзядикевич

ISBN 978-966-2362-02-2



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

Тернопольский государственный технический университет  
имени Ивана Пулюя

Н.А.Долгов

**СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЮ И  
РАЗРУШЕНИЮ МАТЕРИАЛОВ  
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

Рекомендовано к печати Ученым советом  
Тернопольского государственного технического университета  
имени Ивана Пулюя  
(протокол № 7 от 30 июня 2009 г.)

**ТЕРНОПОЛЬ «КРОК» 2010**



УДК 539.3:621.793

Долгов Н.А. Сопротивление деформированию и разрушению материалов с функциональными покрытиями. – Тернополь:Крок.– 2010. – 231с.

В монографии рассмотрены особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий. Рассмотрены различные методы нанесения покрытий. Проанализированы механизмы разрушения покрытий и методы определения механических свойств системы основа-покрытие. Рассмотрены проблемы в области стандартизации при определении прочностных свойств покрытий.

Рассмотрены различные аналитические подходы к определению распределения нормальных и касательных напряжений в одно- и двухслойных покрытиях. Приведен ряд разработанных методик для определения упругих и прочностных свойств покрытий. Описаны методики определения адгезионной и когезионной прочностей одно- и двухслойных покрытий при испытаниях плоских образцов на растяжение.

Исследовано влияние технологических факторов на механические свойства покрытий, полученных методом плазменного напыления. Исследовано влияние магнитной обработки, ультрафиолетового облучения и электроискрового гидроудара на механические свойства полимерных композиционных покрытий.

Рассчитана на научных работников, технологов и конструкторов всех отраслей машиностроения. Будет полезна также преподавателям и студентам, соответствующих специальностей.

24 табл., 95 рис, список литературы 447 ссылок

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор

В.В.Федоров

Доктор технических наук, профессор

Ю.В.Дзядикевич

ISBN 978-966-2362-02-2

UKRAINIAN MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE

Ternopil Ivan Pul'uj State Technical University

N.A.Dolgov

**DEFORMATION AND FRACTURE RESISTANCE OF  
MATERIALS WITH FUNCTIONAL COATINGS**

Recommended for printing on Academic Council of the Ternopil Ivan  
Pul'uj State Technical University  
(Record No 7, June 30, 2009)

**TERNOPIL «KROK » 2010**

UDC 539.3:621.793

N.A. Dolgov. Deformation and fracture resistance of materials with functional coatings. Ternopil:Krok.– 2010. – 231p.

The deformation and fracture features of functional coatings are considered in the monograph. Different coatings techniques are considered. Fracture mechanisms of the coatings and techniques for determining mechanical properties of the coatings are analysed. An overview of existing standard test methods for determining strength properties of the coatings is given. Advantages and disadvantages of standard test methods are discussed.

Different analytical approaches for determining the normal and shear stress in one and two-layer coatings are considered. Several developed techniques for determining elastic and strength properties of the coatings are resulted. The techniques for determining adhesion and cohesion strength of one and two-layer coatings at tensile test of the flat dog-bone specimen are described.

Influence of spraying parameters on mechanical properties of the plasma-sprayed coatings is studied. Influence of magnetic treatment, ultraviolet irradiation and electric-spark hydroblow on mechanical properties of polymer composition coatings is studied.

This book is intended for scientists, technologists and senior technicians in research and development laboratories, as well as for teachers and students in universities, technical colleges and other higher education establishments.

Tables 24. Illustrations 95. Bibliographic sources 447.

Reviewers:

Prof. Dr. of Sci.(Eng.)

V.V.Fedorov

Prof. Dr. of Sci.(Eng.)

Ju.V.Dzjadykevych

ISBN 978-966-2362-02-2



MINISTERIUM FÜR BILDUNG UND  
WISSENSCHAFT DER UKRAINE

Ivan Puluj Technische Staatsuniversität Ternopil

N.A.Dolgov

**DEFORMATIONS- UND ZERSTÖRUNGSFESTIGKEIT DER  
MATERIALIEN MIT FUNKTIONALEN BESCHICHTUNGEN**

Für die Publikation empfohlen vom wissenschaftlichen Rat  
der Technischen Universität  
Ternopil (Protokoll Nr. 7, 30 Juni 2009)

**TERNOPIL «KROK » 2010**

UDC 539.3:621.793

N.A. Dolgov. Deformations- und Zerstörungsfestigkeit der Materialien mit funktionalen Beschichtungen. Ternopil:Krok. – 2010. – 231s.

In der Monographie werden Besonderheiten von Deformation und Zerstörung der Materialien mit funktionalen Beschichtungen betrachtet. Beleuchtet werden auch verschiedene Beschichtungsmethoden. Es werden Mechanismen der Beschädigung von Beschichtungen und Untersuchungsmethoden von mechanischen Eigenschaften des Systems Substrat-Beschichtung analysiert. Erforscht werden auch Fragen der Standardisierung bei Ermittlung der Beschichtungsfestigkeit.

Untersucht werden verschiedene Messmöglichkeiten für normale und Schubspannungen in einfach- und doppelbeschichteten Systemen. Geschildert werden eine ganze Reihe der entwickelten Messmethoden für elastische Eigenschaften und Festigkeitseigenschaften der Beschichtungen. Auch Methoden für die Bestimmung der Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeit von einfach- und doppelbeschichteten Systemen bei der Prüfung von flachen Proben auf Zugfestigkeit wurden beleuchtet.

Analysiert wird der Einfluss von technologischen Faktoren auf mechanische Eigenschaften der plasmabeschichteten Proben. Untersucht wird auch die Auswirkung der magnetischen Bearbeitung, UV-Bestrahlung und des elektro-hydraulischen Schlag auf mechanische Eigenschaften der polymeren Dispersionsbeschichtungen.

Die Monographie ist für wissenschaftliche Mitarbeiter, Technologen, Entwickler aller Bereiche des Maschinenbaus bestimmt. Nützlich ist sie auch für Ausbilder und Studenten der entsprechenden Fachrichtungen.

24 Tabellen, 95 Bilder, Literaturverzeichnis mit 447 Referenzen.

Rezensenten:

Prof. Dr. V.V.Fedorov

Prof. Dr. Ju.V.Dzjadykevych

ISBN 978-966-2362-02-2

## ПРЕДИСЛОВИЕ

В настоящее время материалы с функциональными покрытиями широко используются. Особенность системы основа-покрытие состоит в том, что ее несущая способность обеспечивается за счет материала основы, а покрытие выполняет защиту поверхности от воздействия внешних факторов. Адгезионные соединения, к числу которых относятся и системы основа-покрытие, не позволяют использовать расчетные зависимости, положенные в основу сопротивления материалов, теории упругости и механики разрушения для однородных (гомогенных) материалов. Учёт краевых эффектов и сингулярности напряжений для неоднородных материалов приводит к уточнению теорий деформирования и разрушения материалов с функциональными покрытиями на основе гипотез, которые учитывают эти эффекты.

Следует отметить, что покрытие имеет структуру, для которой характерны пористость, микротрещины и неоднородности. Структура покрытий неоднородна вследствие наличия фаз разных материалов и соединений в покрытии. Неоднородность покрытия проявляется не только по толщине. Кроме того, материалы основы и покрытия имеют различные механические свойства. Вышеперечисленные факторы усложняют разработку моделей напряженного состояния системы основа-покрытие для решения задач механики покрытий, которая является одним из разделов современной механики деформируемого твердого тела. Предметом механики покрытий является, во-первых, разработка методов определения свойств покрытий, во-вторых, исследование процессов деформирования и разрушения материалов с функциональными покрытиями, в-третьих, а также разработка методов расчета на прочность и оптимального проектирования элементов конструкций с покрытиями. Эти направления механики покрытий тесно связаны между собой, так как правило, покрытие разрабатывается одновременно с конструкцией (изделием, деталью) на которое и наносится.

Важное место в механике покрытий принадлежит также и технологическим задачам. Технологии нанесения покрытий еще



не достаточно отработаны и устойчивы, а свойства покрытий зависят от технологических режимов их нанесения. К тому же существует большое количество методов нанесения функциональных покрытий. Поэтому выбор материала покрытия, проектирование конструкции покрытия и оптимизация технологического процесса нанесения покрытий должны составлять единое целое.

Исследование сопротивления деформированию и разрушению материалов с функциональными покрытиями является актуальной проблемой в механике покрытий. Ещё одним направлением механики покрытий является моделирование, в основу которого положены гипотезы, характеризующие напряженное состояние в системе основа-покрытие. Созданные на их основе аналитические модели напряженного состояния, способствуют созданию методов расчета на прочность элементов конструкций с покрытиями. Следовательно, построение моделей для определения напряженного состояния системы основа-покрытие является актуальным направлением в механике покрытий. Реализация моделей позволяет создать методики определения механических свойств системы основа-покрытие. Указанной проблеме и ее решению посвящена данная монография. В ней освещаются следующие вопросы:

- 1) разработка разных по точности и трудоемкости моделей для определения напряженного состояния системы основа-покрытие;
- 2) исследование механизмов разрушения покрытий;
- 3) исследование распределения нормальных и касательных напряжений для одно- и двухслойных покрытий, анализ этих напряжений;
- 4) исследование сингулярности напряженного состояния в зонах свободной кромки покрытия в зависимости от упругих и геометрических характеристик системы основа-покрытие, а также конфигурации покрытия;
- 5) решение прикладных задач механики покрытий, а также экспериментальное обоснование полученных результатов.

Автор надеется, что разработанные модели для определения напряженного состояния в системе основа-покрытие позволят получать решения актуальных прикладных задач при разработке,

конструировании и расчетах на прочность покрытий, что в конечном итоге создаст предпосылки для совершенствования и внедрения новых функциональных покрытий, а также перспективных технологий их создания.

Монография представляет собой пример современного научного исследования, когда в рамках одной работы рассматриваются методы определения механических свойств покрытий, а также методы исследования напряженного состояния системы основа-покрытие, которые позволяют корректно и достоверно определять прочностные свойства покрытий. Достоверность результатов, приведенных в монографии, базируется на многогранном подходе, который объединяет теоретические и экспериментальные методы исследований.

В разделе 1 рассмотрены особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий. Приведена классификация функциональных покрытий и требования к ним. Рассмотрены различные методы нанесения покрытий. Проанализированы механизмы разрушения покрытий. Рассмотрены и проанализированы различные модели и методы определения напряженного состояния в материалах с покрытиями.

В разделе 2 проанализированы методы определения механических свойств системы основа-покрытие. Показана необходимость определения упругих и прочностных свойств покрытий. Рассмотрены проблемы в области стандартизации при определении прочностных свойств покрытий. Даны рекомендации по выбору методики испытаний для определения механических свойств покрытий.

В разделе 3 рассмотрены различные подходы для определения напряженного состояния в одно- и двухслойных покрытиях при воздействии на них механических нагрузок. Рассмотрена концентрация напряжений в системе основа-покрытие. Исследована сингулярность полей напряжений в образцах с покрытиями. Показана необходимость учета сложного напряженного состояния в образцах при определении адгезионной и когезионной прочностей покрытий. Выведены аналитические зависимости для определения распределения напряжений образце с двухслойным покрытием при испытаниях на растяжение.

В разделе 4 приведен ряд разработанных методик для определения упругих и прочностных свойств покрытий при растяжении и изгибе образцов. Описаны методики определения модуля упругости покрытий при осесимметричном и внецентренном нагружении образцов. Приведены различные подходы к определению модуля упругости покрытий при испытаниях на четырехточечный изгиб. Описаны методики определения прочностных свойств одно- и двухслойных покрытий при испытаниях на растяжение. Приведена методика определения трещиностойкости покрытий.

В разделе 5 исследовано влияние технологических факторов на механические свойства покрытий, полученных методом плазменного напыления. Исследована трещиностойкость плазменных покрытий. Исследована адгезионная прочность полимерных покрытий, нанесенных на плазменнонапыленный подслои.

В разделе 6 исследовано влияние внешних полей на механические свойства полимерных композиционных покрытий. Исследованы механические свойства полимерных покрытий с наполнителями, содержащими модифицированные олигомеры. Исследовано влияние магнитной обработки, ультрафиолетового облучения, электроискрового гидроудара на прочностные и деформационные характеристики полимерных композиционных покрытий.

Естественно, круг рассматриваемых в монографии вопросов не раскрывает полностью проблемы, относящейся к сопротивлению и разрушению материалов с функциональными покрытиями. Критические замечания, предложения и рекомендации, касающиеся содержания монографии, будут приняты автором с благодарностью. Автор надеется, что данная монография будет своеобразным трамплином для дальнейших исследований в данной области.

Автор выражает глубокую признательность своему учителю д-ру техн. наук, профессору Б.А.Ляшенко, который способствовал как научным, так и творческим успехам автора.

Автор выражает глубокую благодарность д-ру техн. наук, профессору П.Д.Стухляку за помощь и поддержку при написании монографии.



## Предисловие

---

Автор выражает искреннюю признательность д-ру техн. наук, профессору А.В.Букетову за ценные и полезные замечания, сделанные им при обсуждении и редактировании рукописи монографии.

## **РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

### **1.1 Классификация функциональных покрытий и требования к ним**

В связи с развитием техники актуальными стали вопросы повышения работоспособности и долговечности деталей, которые подвергаются воздействию различных видов нагрузок и температур. Решение этих проблем требует научно-обоснованного подхода к выбору материалов и совершенствования методов защиты их поверхности от воздействия эксплуатационных факторов.

При эксплуатации деталями используются характеристики металлов не во всем объеме, а только в поверхностном слое. Поэтому довольно часто проводится замена дорогостоящих легированных сталей и цветных металлов на более дешевые низколегированные стали, у которых модифицированы свойства поверхности. Такие изменения достигаются как насыщением поверхностного слоя металла определенными химическими элементами, так и нанесением защитного функционального покрытия.

В сочетании с прочностными свойствами основного металла модифицирование поверхности обеспечивает повышение эксплуатационных характеристик деталей. Выбор определенного материала покрытия и соответствующих технологических режимов его нанесения позволяет влиять на поверхностные свойства деталей (твердость, теплопроводность, теплостойкость, коррозионную стойкость, износостойкость и т. д.), при этом, не изменяя свойства основного материала.

При выборе покрытия необходимо принимать во внимание следующие факторы:

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

- назначение детали, изделия, элемента конструкции;
- условия эксплуатации детали, изделия, элемента конструкции;
- функциональное назначение покрытия;
- свойства покрытия и его влияние на механические характеристики материала основы;
- стоимость покрытия.

При оценке условий эксплуатации необходимо принимать во внимание весь спектр факторов, которые воздействуют на материал с покрытием. Среди наиболее типичных эксплуатационных факторов, оказывающих разупрочняющее действие на функциональные покрытия, можно выделить механические — воздействие внешних нагрузок статического и динамического характера; температурные — воздействие температуры и термоударов; воздушную и газовую среду с содержанием в ней пара, пыли и других примесей; водную среду; кислоты, щелочи, солевые растворы разных концентраций и другие жидкие среды, например, растительные масла, нефтепродукты и т. п.; климатические, к которым, кроме упомянутых выше факторов, относятся также радиация и влажность воздуха; воздействие энергетических силовых полей — электромагнитного, вибрационного, ультразвукового полей, ультрафиолетового, радиационного излучения и т. п.

Покрытия могут выполнять различные функции: износостойкие, антифрикционные, антикоррозионные, теплозащитные, теплоотражающие, теплопоглощающие, жаростойкие, технологические, антипригарные, электропроводные, изоляционные, каталитические, светопоглощающие, радиопоглощающие, светоотражающие, ретенционные, биосовместимые и т. д. Если покрытие должно одновременно выполнять несколько функций, то выбирается оптимальное решение с точки зрения прочности, стабильности и экономичности.

### **1.1.1 Требования, предъявляемые к покрытиям**

Эти требования зависят от назначения покрытий и весьма разнообразны. Однако для большинства покрытий, независимо от



способов их нанесения и условий эксплуатации, можно выделить ряд общих требований. К ним относятся:

- плотность и сплошность,
- адгезионная прочность,
- когезионная прочность,
- деформационные характеристики,
- равномерность покрытия по толщине,
- стабильность свойств.

**Плотность и сплошность** являются важнейшими свойствами покрытия, которые обеспечивают изолирующий эффект и препятствуют воздействию агрессивной среды на поверхность основного материала. От этих свойств зависят влагопоглощение и водостойкость покрытий.

Основным фактором, влияющим на плотность и сплошность, является проницаемость покрытия, т. е. наличие в нем пор и капилляров. По мере увеличения толщины покрытий поры перекрываются, покрытие становится непроницаемым для газов и жидкостей, хотя внутренняя пористость сохраняется.

Наличие пористости влияет как отрицательно на эксплуатационные характеристики покрытий (например, снижаются антикоррозионные и электроизоляционные свойства материалов), так и положительно (например, для маслостойких покрытий).

Наиболее важными для материалов с покрытиями являются механические свойства, характеризующие их отношение к силовым (от механических нагрузок), тепловым или другим воздействиям. К ним относятся деформационные характеристики и прочностные свойства, определяющие соответственно способность материалов с покрытиями сопротивляться деформированию и разрушению под действием внешних сил. Эти свойства зависят от структуры покрытия и особенностей адгезионной связи между покрытием и основой.

**Адгезионная прочность** характеризует способность адгезионного соединения сохранять свою целостность [1]. Количественно эту характеристику выражают сопротивлением разрушению адгезионного соединения при действии внешних усилий. Данные об адгезионной прочности, полученные разными методами, не сопоставимы и часто бывают противоречивы. Значение адгезионной прочности зависит не только от метода ее

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

измерения, но и от способа отрыва [2]. Поэтому проведение сравнительных испытаний на адгезионную прочность должно осуществляться на образцах одного и того же размера при одинаковых условиях нагружения.

**Когезионную прочность** можно рассматривать как дополнительную характеристику прочностных свойств покрытий. Однако следует отметить, что создание покрытия с большой когезионной прочностью и недостаточной адгезионной прочностью не будет иметь практического значения вследствие преждевременного отслоения покрытия. С другой стороны, нецелесообразно создание системы основа-покрытие с необоснованно большой адгезионной прочностью, так как она бывает не только бесполезна, но в ряде случаев и вредна [3,4].

К **деформационным характеристикам** покрытий относится модуль упругости, который позволяет определить когезионную прочность, остаточные напряжения в покрытиях, их вибропоглощающую способность, температурный коэффициент линейного расширения и т. д. Особенности деформационных характеристик покрытий определяются их пористостью и микроструктурой. Это, прежде всего, относится к модулю упругости, который существенно ниже, чем у компактных материалов.

**Равномерность покрытия по толщине** является важным фактором, влияющим на его долговечность. Выбор толщины покрытия осуществляется из условий его эксплуатации и экономических факторов. Увеличение толщины покрытия может снизить его адгезионную прочность и повысить остаточные напряжения в нем, поэтому к выбору толщины покрытия необходимо относится весьма обосновано.

О работоспособности покрытий в тех или иных условиях судят по изменению их функциональных характеристик после испытаний в условиях, имитирующих эксплуатационные. Поэтому проблема обеспечения **стабильности свойств покрытий** весьма актуальна. Исследуются следующие виды стабильности покрытий: диффузионная [5,6], фазовая [7-11], термическая [12-23], структурная [24-28] и термомеханическая [29,30]. Нестабильность свойств покрытий существенным образом снижает их долговечность и работоспособность.

## 1.1.2 Методы нанесения функциональных покрытий

Ниже приведены наиболее распространенные методы нанесения покрытий различного функционального назначения. В основу предложенной классификации методов положены характерные физические и химические процессы, возникающие при нанесении покрытий.

**Оксидирование.** Оксидирование — процесс искусственного образования оксидной пленки на поверхности металла [31,32]. Тонкое покрытие может нести защитную (пассивирование), технологическую (подслой для нанесения на него лака, краски, жировой смазки и т. д.) и декоративную (воронение) функции на деталях из черных металлов, алюминия, меди, цинка и их сплавов. Также оксидирование может использоваться для получения тонких электроизоляционных слоев. Процесс нанесения покрытия осуществляется химическими (в воздухе или жидкой среде — щелочах, кислотах) или электрохимическими (анодирование) методами.

**Фосфатирование.** Фосфатирование — это процесс образования на поверхности металла нерастворимого в воде пористого инертного слоя фосфорнокислых солей [31-33]. Защищает от коррозии (при дополнительном нанесении лакокрасочного покрытия). Используется в качестве антифрикционных покрытий и для получения электроизоляционного слоя.

**Гальванические покрытия.** Получают электрохимическим методом осаждения при воздействии постоянного электрического тока на обрабатываемых деталях металлов из водных растворов их солей [34-38]. Деталь и металл, который необходимо нанести в качестве функционального покрытия, погружают в раствор солей этого металла. Между деталью-электродом и пластиной осаждаемого металла пропускают ток. При этом покрываемая деталь является катодом, а пластина осаждаемого металла — анодом. В процессе нанесения покрытия анод растворяется, а металл из раствора осаждается на катоде. Растворимый анод иногда заменяют нерастворимым, в этом случае необходимо поддерживать заданную концентрацию электролита.

Нанесение гальванических покрытий обычно осуществляется в один или несколько слоев. Недостатками этого

метода являются неравномерность толщины покрытий, низкая производительность при нанесении покрытий, большой расход воды и ее загрязнение. Рассмотрим некоторые гальванические покрытия подробнее.

*Хромовые покрытия.* Применяются для защиты от износа, коррозии, воздействия высоких температур, а также восстановления изношенных деталей. Хромированию подвергают преимущественно изделия из стали и чугуна, а также из сплавов на основе меди, цинка, никеля и алюминия. Хромовые гальванические покрытия достаточно пористые, поэтому для предотвращения коррозии на деталь наносят несколько слоев, например, медь-никель-хром или никель-медь-никель-хром.

*Цинковые покрытия.* Применяются для защиты от коррозии, а также для восстановления посадочных поверхностей малонагруженных деталей небольших размеров. Цинк по сравнению с другими металлами, применяемыми для нанесения гальванических покрытий, наименее токсичен.

*Кадмиевые покрытия.* Вследствие большой стоимости, дефицитности и токсичности продуктов коррозии кадмий имеет ограничения по применению в качестве покрытий. Кадмирование применяют для защиты от коррозии и придания поверхности красивого внешнего вида. Заменяется более дешевым и доступным цинковым покрытием, так как антикоррозионные свойства этих металлов подобны.

*Железные покрытия.* Применяются при восстановлении изношенных стальных и чугунных деталей, для повышения износостойкости и упрочнения рабочих поверхностей из малоуглеродистых и среднеуглеродистых сталей, а также для подготовки легированных сталей к оксидированию.

*Медные покрытия.* Применяются для улучшения приработки трущихся деталей, уплотнения зазоров, восстановления изношенных деталей, а также для создания на поверхности металла токопроводящего слоя с малым сопротивлением. Широко используются в качестве промежуточных слоев при защитно-декоративном хромировании стальных и цинковых деталей.

*Никелевые покрытия.* Применяются для защитно-декоративной и декоративной отделки деталей, а также для защиты от химической коррозии в условиях повышенных

температур и агрессивных сред. Используются в качестве подслоя для повышения адгезионной прочности внешнего покрытия.

**Диффузионные покрытия.** Образуются при химико-термической обработке углеродистых и легированных сталей в результате диффузии в поверхностные слои неметаллов или металлов из внешней активной среды при высокой температуре [39-44]. Процесс диффузионного насыщения изменяет фазовый состав и структуру поверхности металла.

Диффузионные покрытия позволяют повысить твердость поверхности, сопротивление износу, усталости, коррозии, радиационному облучению. Кроме этого улучшаются теплофизические, магнитные и электрические свойства деталей, а также работоспособность машин при повышенных температурах. Различают четыре основных метода их получения: насыщение из твердой, паровой, жидкой и газовой фаз.

**Газотермические покрытия.** Газотермическое напыление представляет собой процесс нанесения покрытий, основанный на нагреве исходного материала до жидкого или пластического состояния и распылении его на основу с помощью газовой струи. К газотермическим способам относят плазменное, газопламенное и детонационное напыления, а также различные комбинации этих способов [45-55].

Напыление позволяет получать теплостойкие, теплозащитные, износостойкие, коррозионно-стойкие и другие покрытия. Этим объясняется их широкое применение.

**Плазменные покрытия.** Процесс плазменного напыления заключается в инъекции материала покрытия, обычно в виде порошка заданного состава, в высокотемпературный плазменный газовый поток, который создается в плазменной пушке. В этом потоке частицы порошка плавятся и разгоняются по направлению к поверхности детали. Расплавленная капля деформируется при ударе о поверхность и растекается по ней, что обеспечивает формирование слоистой структуры напыленного слоя.

**Газопламенные покрытия.** При газопламенном напылении необходимый запас тепловой кинетической энергии сообщается частицам порошка в процессе взаимодействия их с пламенем смеси "кислород-горючий газ". В качестве горючего газа используются ацетилен, природный газ, водород

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

и другие газы. Пламя образуется в результате сгорания на срезе сопла горючей смеси, вытекающей с большей скоростью из отверстий горелки. Напыляемый материал подается в высокотемпературную зону пламени в виде порошка, стержней или проволоки.

*Детонационные покрытия.* При детонационном напылении порошковые материалы под действием детонации, возникающей при взрыве горючих газов, ускоряются и выбрасываются на напыляемую поверхность. Среди газотермических способов напыления этот метод позволяет наносить покрытия с наибольшей адгезионной прочностью. Распыляемые частицы ударяются о поверхность и расплющиваются, образуя тонкие чешуйки, которые закрепляются на шероховатой поверхности детали за счет механического и физико-механического взаимодействия с материалом основы. В результате взаимодействия отдельных чешуек образуется своеобразная структура напыляемого покрытия. Чем больше скорость соударения частиц, тем выше прочность наносимого покрытия.

Характеристики различных методов напыления приведены в табл. 1.1.

Преимущества технологии газотермического напыления [45,49,50,55]:

- высокая универсальность процессов напыления, позволяет наносить покрытия широкого функционального назначения, а также покрытия для восстановления размеров изношенных деталей;

- малое термическое воздействие на основу (температура ее нагрева не превышает 373...423 К) позволяет исключить нежелательные структурные превращения в ней, а также избежать деформаций;

- возможность нанесения покрытий на практически любой материал;

- отсутствие ограничений на размеры напыляемых деталей;

- возможность нанесения покрытий на локальные поверхности;

- возможность нанесения многослойных покрытий;

- высокая технологичность процесса напыления;

- высокая производительность процесса напыления;
- возможность автоматизации процесса;
- нанесение равномерного покрытия с минимальными пропусками для последующей механической обработки;
- возможность эксплуатации деталей с напыленными покрытиями без последующей механической обработки.

Таблица 1.1

## Технические показатели различных методов напыления

Метод напыления	Вид напыляемого материала	Температура струи, пламени, детонации, К	Скорость истечения струи, пламени, детонации, м/с	Скорость частиц, м/с
Плазменный	порошок, проволока	5000...15000	1000...2900	50...1000
Газоплазменный	порошок, проволока	1800...3500	150...160	20...80
Детонационный	порошок	2500...5800	2000...3000	600...1000

Недостатки технологии газотермического напыления [45,49,50,55]:

- незначительная стойкость напыленных покрытий к ударным нагрузкам;
- анизотропия свойств напыленных покрытий;
- низкий коэффициент использования материала при нанесении покрытий на мелкие детали;
- использование перед напылением активационной обработки поверхности (например, дробеструйной);
- повышенный уровень шума.

**Погружением в металлический расплав** наносят покрытия цинка, олова, алюминия и ряда сплавов [56]. Защищают этим методом в основном сталь. Достоинством этого метода является высокая производительность. Поэтому комплекс оборудования для покрытий из расплавов хорошо вписывается в непрерывные технологические линии.

**Плакирование** — это метод нанесения покрытий за счет механического и термомеханического воздействия на два или более соединяемых материалов [57-59]. Плакированию подвергают различные металлы и сплавы. Так, например, стали можно плакировать цинком, магнием, алюминием, никелем, танталом, серебром, ниобием, медью и ее сплавами. Плакирование реализуется за счет взрыва, прокатывания и экструзии. Так получают би- и триметаллы в виде ленты, листа, полос, проволоки, труб и других изделий простой геометрической формы. Таким же образом наносят различные антифрикционные покрытия на детали машин. Недостатком метода является возможность получения покрытий только на изделиях простой формы.

**Композиционные покрытия** представляют собой композиции, состоящие из матрицы и дисперсных частиц. Создание композиционных покрытий является одним из перспективных направлений в современных технологиях нанесения покрытий. Принцип получения композиционных покрытий основан на том, что покрытие состоит из матрицы и дисперсного наполнителя различных размеров и видов. В зависимости от природы наполнителей покрытия приобретают износостойкие, антифрикционные, антикоррозионные, антипри-



гарные, изоляционные, электропроводные, магнитные, светопоглощающие, светоотражающие и радиопоглощающие свойства. Благодаря этому такие покрытия находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и поиск путей управления их свойствами является важной задачей. Эффективность использования композиционных покрытий во многом определяется природой дисперсной фазы. Внедрение частиц в матрицу позволяет получать материалы, превосходящие по функциональным свойствам существующие ненаполненные материалы.

*Газотермические композиционные покрытия.* Применение напыления для создания гомогенных покрытий (металлических или неметаллических) описано выше. Газотермические методы используют также для создания композиционных покрытий. В практике напыления применяют гетерогенные порошки сложной структуры — композиционные [55]. В этой работе приведена также классификация методов получения плакированных и конгломератных композиционных порошков.

*Электрохимические композиционные покрытия* получают из суспензий, представляющих собой электролиты с добавкой определенного количества высокодисперсного порошка, или из эмульсий, образующихся при введении в электролиты гидрофобных жидкостей, а также из пенообразных сред. При наложении электрического тока на поверхности покрываемого изделия осаждается металл (матрица) и частицы порошка, которые цементируются матрицей [32,60]. Процесс осаждения таких покрытий обычно проводят при непрерывном перемешивании суспензии, при этом частицы постоянно находятся во взвешенном состоянии и осаждение происходит быстрее. Выбор способа перемешивания определяется конфигурацией детали, условиями электролиза и экономическими факторами. Перспективным дисперсным материалом композиционных покрытий является наноструктурный углерод [61,62].

*Электрофоретические композиционные покрытия* [60,63,64]. Электрофоретический способ можно считать универсальным поскольку он позволяет создать композицию из любых порошкообразных веществ, диспергированных в жидкой

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

среде с низкой электропроводимостью. Для уплотнения покрытий применяется последующая высокотемпературная обработка в нейтральной среде или вакууме и обработка давлением.

При электрофорезе осаждение проводят из суспензий, в состав которых помимо жидкой среды и дисперсных частиц вводят органические жидкости, пленкообразующие и поверхностно-активные вещества. Можно получать покрытия металлами, которые не осаждаются из водных растворов. В качестве наполнителя применяют порошки, размер частиц которых составляет 1...10 мкм. Иногда используются частицы больших или меньших размеров. Достоинствами электрофоретического метода является возможность получения равномерных по толщине покрытий на деталях сложной конфигурации, сокращение потерь материала, а также высокая скорость процесса нанесения покрытия.

*Покрытия из жидких полимерных композиций.* Формирование полимерных композиционных покрытий основывается на процессах полимеризации в эпоксидных, полиэфирных и других смолах [65-71]. Жидкие полимерные композиции наносят кистью, пульверизатором или методом окунания. Для повышения реологических, эластических, а иногда и прочностных свойств полимерных композиционных покрытий в композицию добавляют пластификатор. Для повышения эксплуатационных свойств покрытий в композицию вводят волокнистые и дисперсные наполнители. Наполнители и другие составляющие (модификаторы, катализаторы) вводят в композицию после тщательного перемешивания пластификатора и связующего, после чего добавляют отвердитель.

Достоинством этих покрытий является относительно простая технология их создания. К недостаткам можно отнести неравномерность покрытий по толщине и использование при их изготовлении токсичных материалов (отвердителей), которые вызывают полимеризацию смолы.

*Стекловидные покрытия* [72]. Процессы смачивания и контактного взаимодействия материалов с расплавами силикатов достаточно подробно исследованы и описаны в работе А.А.Аппена [73]. Широкое распространение на практике получили покрытия, формирующиеся из силикатных сплавов.

Вопросы, касающиеся состава таких покрытий, их свойств, методов нанесения, а также вопросы, связанные с их разработкой, освещаются в регулярно издающихся сборниках Института химии силикатов РАН (Санкт-Петербург).

Стекловидные покрытия, формирующиеся из расплавов стекол, делятся на стеклоэмалевые, стеклокристаллические и стеклокерамические покрытия. В стекловидные покрытия вводят различные дисперсные добавки. В качестве добавок используют оксиды, силикаты, бориды, металлы и т. д. Однако стекловидные покрытия имеют ряд недостатков, к числу которых относят недостаточно высокую устойчивость к действию ударных нагрузок, резких колебаний температур и т. д.

Таким образом, методов нанесения покрытий существует большое количество. Покрытия имеют как достоинства, так и недостатки. Поэтому выбор покрытия и способа его нанесения является важной научно-технической задачей, которую необходимо решать для каждого конкретного случая.

## *1.2 Механизмы разрушения покрытий*

### **1.2.1 Причины адгезионного и когезионного разрушения покрытий**

Покрытия могут разрушаться по различным механизмам. В механике разрушения покрытий различаются следующие основные механизмы разрушения: растрескивание покрытий [74], межслойное разрушение многослойных покрытий, отслоение по границе адгезионного контакта [75,76], потеря устойчивости [75], развитие трещины из покрытия в материал основы [77-79]. Процессы разрушения покрытий обычно представляют собой взаимодействие различных механизмов с преобладающим влиянием одного или некоторых из них.

Отслоение и растрескивание среди отмеченных механизмов являются одними из основных. Теоретическое и экспериментальное изучение процессов отслоения и растрескивания покрытий имеет следующие направления:

- улучшение характеристик всей системы основа-покрытие;
- совершенствование технологий нанесения покрытий;

- разработка и проектирование новых видов покрытий;
- создание научно-обоснованных рекомендаций по эксплуатации покрытий;
- разработка методов контроля повреждений в покрытиях;
- создание моделей для прогнозирования долговечности покрытий.

Механика разрушения покрытий существенно отличается от классической механики разрушения. Существует ряд причин, вследствие которых происходит адгезионное и когезионное разрушение покрытий. Рассмотрим их подробнее.

**Технологические причины.** К ним относятся неотработанность технологии нанесения покрытий: выбор материалов, предварительная подготовка поверхности основы и т. д. Остаточные напряжения, как вместе с эксплуатационными нагрузками [80], так и без них, могут вызвать разрушение покрытий [81-86]. К технологическим причинам также относятся механическая обработка [87-90], отклонения от технологии и производственный брак.

**Краевые эффекты в системе основа-покрытие.** Под краевым эффектом в системе основа-покрытие понимается такое напряженное состояние, при котором существуют области, в пределах которых напряжение имеет быстро меняющийся характер, а за пределами этих областей изменение напряжений происходит достаточно медленно. Вследствие краевых эффектов в области свободных кромок покрытий возникают напряжения, которые вызывают их отслоение [91-96]. Когда в покрытии возникают остаточные напряжения растяжения, то его отслоение также начинается у свободной кромки [97].

**Конструктивные концентраторы напряжений.** Практически все типы макроконцентраторов напряжений являются источниками возможных отслоений: изменения толщины конструкции (рис. 1.1), разнотолщинность покрытия, шероховатость поверхности [98] и т. д.

**Ударные и контактные нагрузки.** Удары приводят к различным локальным повреждениям в зависимости от энергии, конфигурации детали т. д. Все эти случаи сопровождаются отслоением и растрескиванием покрытия [99-102]. Контактные нагрузки также вызывают разрушение покрытий [103-106].

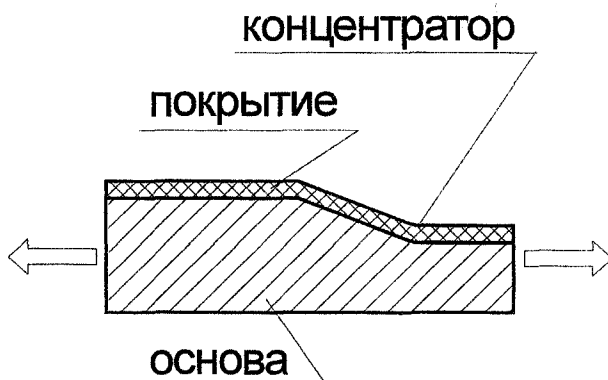


Рис. 1.1. Изменение толщины конструкции

**Циклические нагрузки.** Механизмы отслоения покрытий при воздействии циклических нагрузок [107-119] разнообразны и зависят от вида нагрузок, воздействия среды и т. д. При циклическом действии нагрузок проявляются также синергетические эффекты [120-123]. Механизмом роста трещин отслоения является постепенное накопление повреждений, микротрещин, пластических зон перед фронтом трещины и т. д., что снижает прочность конструкции в целом. Отмечается как положительное, так и отрицательное влияние покрытий на циклическую прочность.

### 1.2.2 Модели разрушения системы основа-покрытие

Для изучения причин, вида и характера разрушения систем основа-покрытие необходимо учитывать их напряженное состояние при испытаниях и воздействии эксплуатационных нагрузок. В системе основа-покрытие при воздействии механических нагрузок возникает неоднородное напряженное состояние вследствие различия упругих свойств материалов, составляющих систему. Возникающие напряжения могут приводить как к отслоению, так и растрескиванию покрытия.

Эти напряжения могут вызывать:

1. Появление первичной трещины в покрытии (рис. 1.2).

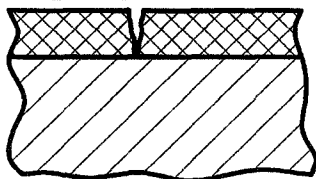


Рис. 1.2. Появление первичной трещины

2. Появление первичной поперечной трещины в покрытии с последующим ее развитием вдоль зоны адгезионного контакта основы и покрытия (рис. 1.3).

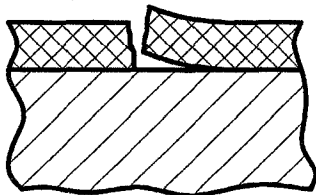


Рис. 1.3. Развитие трещины вдоль зоны адгезионного контакта

3. Появление многочисленных поперечных трещин в покрытии (рис. 1.4).

4. Развитие трещины из покрытия в материал основы (рис. 1.5).

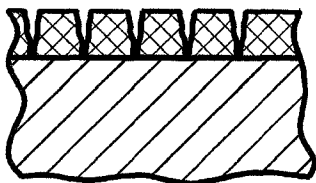


Рис. 1.4. Появление многочисленных поперечных трещин в покрытии

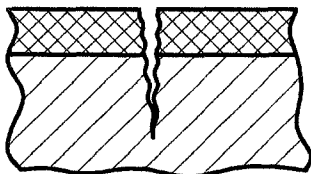


Рис. 1.5. Развитие трещины из покрытия в материал основы

Структура покрытий (рис. 1.6) отличается от структуры компактного материала. На рис. 1.7-1.11 показано, как влияет структура покрытия на механические свойства системы основа-покрытие.

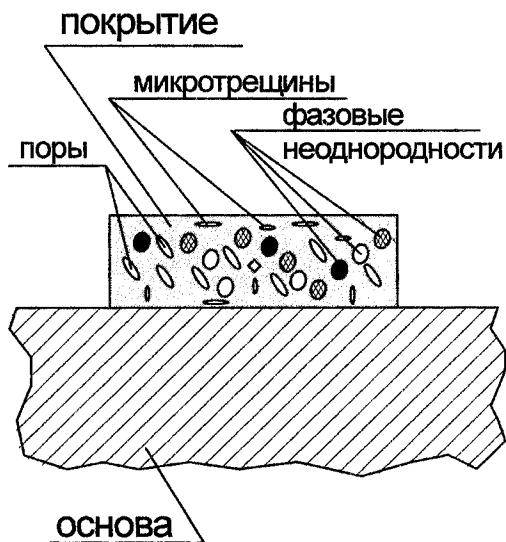


Рис. 1.6. Структура покрытия

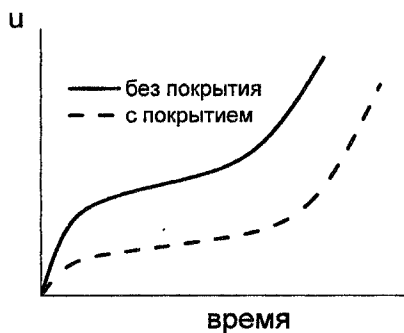


Рис.1.7. Влияние покрытия на износ

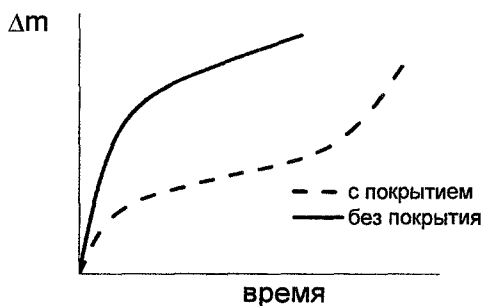


Рис. 1.8. Влияние покрытия на окисление

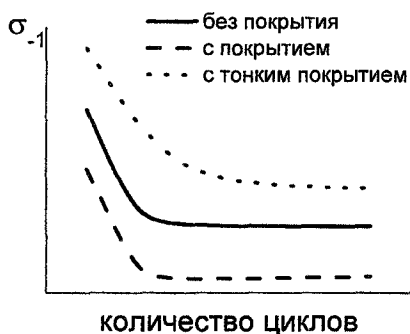


Рис. 1.9. Влияние покрытия на усталостную прочность

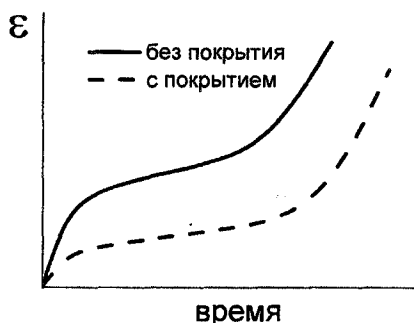


Рис. 1.10. Влияние покрытия на ползучесть



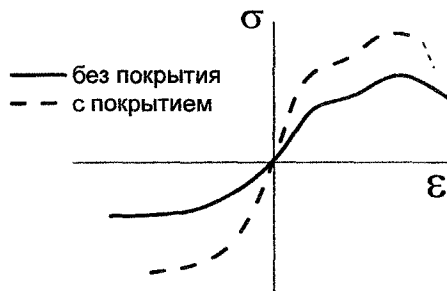


Рис. 1.11. Влияние покрытия на деформационные характеристики

Критерием эффективности системы основа-покрытие могут быть оптимальные механические свойства ее составляющих. Система будет иметь высокие прочностные свойства, если покрытие имеет оптимальную адгезионную прочность или если при воздействии эксплуатационных факторов возникают минимальные деформации. Величина этих деформаций будет уменьшаться при оптимальном соотношении упругих свойств основы и покрытия. Под действием нагрузок трещины в покрытии могут распространяться вдоль его толщины или вдоль зоны адгезионного контакта. Понимание причин возникновения напряжений в покрытиях и механизмов их разрушения необходимо для прогнозирования долговечности и оптимизации их свойств. Для общего понимания механизмов разрушения материалов с покрытиями необходимо рассматривать модели с покрытиями бесконечной длины. Однако для практического применения более целесообразно рассматривать модели разрушения для покрытий конечной длины.

### **1.3 Напряженное состояние в деформированном покрытии**

Несущая способность системы основа-покрытие зависит от ее прочностных свойств и напряженного состояния, которое определяется упругими свойствами основы и покрытия, их геометрическими параметрами и видом нагружения. Вышесказанное относится как к элементам конструкций с

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

покрытиями, так и к образцам, используемым для исследования прочностных свойств системы основа-покрытие.

Вследствие различия упругих свойств основы и покрытия напряженное состояние системы основа-покрытие неоднородное. Адгезионное и когезионное разрушения происходят в областях, где напряжения достигают критических значений. Достоверные сведения об адгезионной и когезионной прочностях можно получить только при учете неоднородности напряженного состояния в материалах с покрытиями или при использовании образцов с покрытиями, в которых неоднородностью полей напряжений можно пренебречь. Однако, как в образцах, так и в элементах конструкций с покрытиями, существуют значительные неоднородности напряженного состояния. Поэтому для определения распределений напряжений в системе основа-покрытие обычно используются различные модели.

Из эксперимента проще всего определить критическую нагрузку, при которой происходит адгезионное разрушение покрытия. Делением нагрузки, при которой происходит отслоение покрытия, на площадь адгезионного контакта основы и покрытия можно оценить адгезионные свойства покрытия. Однако полученная величина позволяет только косвенно оценить адгезионные свойства, так как при этом не учитывается концентрация полей напряжений в плоскости адгезионного контакта.

У большинства методов испытаний образцов с покрытиями адгезионное разрушение начинается в местах возникновения максимальных напряжений. По своей природе величина максимальных напряжений в зоне отслоения более корректно и точно характеризует адгезионные свойства, чем величина описанная выше. Однако распределение напряжений в образце с покрытием носит сложный характер. Ниже приведены и анализируются различные модели и методы определения напряженного состояния системы основа-покрытие.

### **1.3.1 Модели и методы определения напряженного состояния системы основа-покрытие**

Особенностью системы основа-покрытие является способность передавать через адгезионный контакт нагрузку как

в покрытие, так и в основу. Рассмотрим случаи, в которых напряжения в покрытии возникают вследствие приложенных к основе усилий. Известен ряд моделей и методов, которые используются для определения распределения напряжений в покрытиях и зоне адгезионного контакта.

При расчете различных адгезионных соединений (систем основа-покрытие, многослойных материалов, композиционных материалов) делают различные предположения, касающиеся уровня напряжений в них. При исследовании напряженного состояния в адгезионных соединениях предполагается различный характер распределения касательных напряжений.

В основу первой модели положено предположение, что напряжения в системе (матрица-волокно) пропорциональны различию перемещений составляющих этой системы [124]. В работах [124,125] приводится, так называемая, модель сдвигового запаздывания (shear-lag model) для образца цилиндрической формы. Касательные напряжения в плоскости адгезионного контакта рассчитывают по формуле:

$$\tau = K_1 \frac{sh(K_2(l/2 - x))}{ch(K_2 \cdot l/2)}, \quad (1.1)$$

где:

$K_1, K_2$  - коэффициенты, которые зависят от геометрических и упругих свойств матрицы и волокна.

Для моделей, предложенных в [124,125], коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  представлены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  для цилиндрических моделей, предложенных в [124,125]

Модель	[124]	[125]
$K_1$	$\frac{\beta E_f A_f (1 - E_m / E_f)}{2\pi r_f E_m}$	$\frac{\lambda A_m (1 - E_m / E_f)}{4A_m (E_f / E_m) + A_f}$
$K_2$	$\beta$	$\frac{\lambda}{2r_f}$

где:

$$\beta = \left( \frac{H}{E_f A_f} \right)^{1/2}; \quad (1.2)$$

$$\lambda = 2 \left( \frac{2\sqrt{2}(G_f/E_f)(1+(A_f/A_m)(E_f/E_m))}{(\sqrt{2}-1)+(G_f/G_m)\left(\sqrt{(A_m/A_f+2)}-\sqrt{2}\right)} \right)^{1/2}; \quad (1.3)$$

$$H = \frac{2\pi G_m}{\ln(r_m/r_f)}; \quad (1.4)$$

$A_m^1, A_f$  - площади поперечного сечения матрицы и волокна соответственно;

$E_m, E_f$  - модули упругости матрицы и волокна соответственно;

$G_m, G_f$  - модули сдвига матрицы и волокна соответственно;

$r_m, r_f$  - радиусы матрицы и волокна соответственно;

$l$  - длина волокна;

$x$  - расстояние от конца волокна.

Приведенные в работе [126] выражения позволяют рассчитать коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  для плоской модели. Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  (см. табл. 1.3) получены на основе тех же допущений, которые предложены в работах [124,125] для образца цилиндрической формы.

Таблица 1.3

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  для плоских моделей [126]

Модель	[124]	[125]
$K_1$	$\frac{\beta E_f A_f (1 - E_m / E_f)}{2t}$	$\frac{\lambda A_m (1 - E_m / E_f)}{2 A_m (E_f / E_m) + A_f}$
$K_2$	$\beta$	$\frac{\lambda}{2r_f}$

<sup>1</sup> Здесь и далее, условные обозначения приняты в соответствии с цитируемым литературным источником.

где:

$$\lambda = 2 \left( \frac{2(A_m/E_f + A_f/E_m)}{(A_m/A_f)(A_f/G_f + A_m/G_m)} \right)^{1/2}; \quad (1.5)$$

$$H = \frac{2G_m t}{r_m - r_f}; \quad (1.6)$$

$t$  - толщина;

$r$  - половина ширины.

Различные модели сдвигового запаздывания рассмотрены также в работах [127-131]. Обзор работ, посвященных использованию модели сдвигового запаздывания при изучении адгезионных соединений, представлен в [132].

Гипотезы о том, что напряжения системе основа-покрытие пропорциональны различию перемещений основы и покрытия, привели к разработке различных моделей [133,134]. Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  в соответствии с работой [134] приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  в соответствии с работой [134]

Модель	[134]
$K_1$	$\frac{k\varepsilon}{1/(E_s H) + 1/(E_c h)}$
$K_2$	$k$

где:

$$k = \sqrt{L \cdot \left( \frac{1}{E_s H} + \frac{1}{E_c h} \right)}; \quad (1.7)$$

$$L = 2 \frac{G_s \cdot G_c}{\frac{H}{G_s} + \frac{h}{G_c}}; \quad (1.8)$$

$E_s, E_c$  - модули упругости основы и покрытия соответственно;

$G_s, G_c$  - модули сдвига основы и покрытия соответственно;

$2H, h$  - толщины основы и покрытия соответственно;  
 $\varepsilon$  - относительное удлинение основы;  
 $l$  - длина покрытия;  
 $x$  - расстояние от края покрытия.

В работах [135,136] приведен анализ напряженного состояния системы основа-покрытие, в основе которого также лежит модель сдвигового запаздывания. Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  в соответствии с работой [135] приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Коэффициенты  $K_1$  и  $K_2$  в соответствии с работой [135]

Модель	[135]
$K_1$	$(-\varepsilon) \cdot \sqrt{\frac{E_c h_c G_s}{h_s}} \cdot F_1(\xi)$
$K_2$	$\beta$

где:

$$H = \frac{bG_s}{h_s} \cdot F_1(\xi); \quad (1.9)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{G_s}{h_s h_c E_c}} \cdot F_1(\xi); \quad (1.10)$$

$F_1(\xi)$  - некоторая функция, описанная в [135];  
 $h_s$  и  $h_c$  - толщины основы и покрытия соответственно.

Другой оригинальный подход, предложенный в работе [137], основан на том, что распределение касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта основы и покрытия имеет вид синусоиды; а максимальные касательные напряжения  $\tau_{\max}$  возникают при удалении от края покрытия на четверть его длины. Распределение касательных напряжений в соответствии с [137] имеет вид:

$$\tau = \tau_{\max} \cdot \sin \frac{2\pi \cdot x}{l}, \quad (1.11)$$

где:

$$\tau_{\max} = \frac{\pi \cdot h}{l} \sigma_{\max};$$

$$\sigma_{\max} = E \cdot \varepsilon_f;$$

$h$  - толщина покрытия;

$l$  - длина покрытия.

В работе [138] предложено использовать полусинусоидальное распределение для касательных напряжений. В соответствии с этим предположением максимальные касательные напряжения  $\tau_{\max}$  находятся на краю покрытия. Распределение касательных напряжений в соответствии с [138] имеет полусинусоидальный характер:

$$\tau = \tau_{\max} \cdot \sin \frac{\pi \cdot x}{l}. \quad (1.12)$$

В работе [139] предположено, что касательные напряжения распределены линейно по длине адгезионного контакта и имеют максимальные напряжения на концах покрытия, которые вычисляются из выражения:

$$\tau_{\max} = \frac{4h \cdot \sigma_c^{av}}{l}, \quad (1.13)$$

где:

$h$  - толщина покрытия;

$\sigma_c^{av}$  - средние растягивающие напряжения в покрытии;

$l$  - длина покрытия.

В работе [140] используется линейное распределение касательных напряжений. Максимальные касательные напряжения на концах покрытия определяют из выражения:

$$\tau_{\max} = \frac{4h \cdot \sigma_o}{l_f}, \quad (1.14)$$

где:

$h$  - толщина покрытия;

$\sigma_o$  - максимальные напряжения растяжения в покрытии;

$l_f$  - длина покрытия.

В работах [141,142] представлен подход к определению нормальных и касательных напряжений в покрытии и основе при приложении к последней растягивающей нагрузки. В работе [143] рассмотрен процесс растяжения покрытия, которое

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

нанесено на основу. Отмечено, что появление трещин в покрытии вызывает снижение напряжений. Было показано, что напряжения снижаются обратно пропорционально расстоянию от трещины в покрытии. Отмечен регулярный характер трещин, которые возникают при растяжении покрытия. Показано, что расстояние между трещинами оказывается одинаковым и определяется в основном степенью деформации основы.

Подобный вывод о распределении касательных напряжений в пластине с односторонним покрытием при растяжении был сделан в работе [144]. Анализ напряженного состояния был проведен на основании уравнений равновесия и показал, что касательные напряжения в зоне адгезионного контакта снижаются обратно пропорционально расстоянию от края покрытия.

В работе [145] построена мембранная модель для тонких покрытий. Эта модель позволяет характеризовать только касательные напряжения в покрытии. В работе [146] приведены балочная и мембранная модели для участка покрытия соединенного с упругим полупространством. В отличие от мембранной модели, балочная модель учитывает изгибную жесткость.

В работе [147] предполагается проскальзывание в плоскости адгезионного контакта основы и покрытия, вследствие чего величина касательных напряжений в зоне проскальзывания постоянна. Подход к определению напряжений, предложенный в работе [148], предполагает в зоне адгезионного контакта основы и покрытия идеальное пластическое поведение материала и равномерное распределение касательных напряжений.

В работе [149] получено интегрально-дифференциальное уравнение для определения напряжений в покрытии  $\sigma_{f,x}(x)$ . Эти напряжения зависят от расстояния до свободного края покрытия:

$$\sigma_{f,x}(x) = \sigma_o - \frac{2h}{\pi} \cdot \frac{E_f(1-\nu_s^2)}{E_s(1-\nu_f^2)} \int_0^\infty \frac{\partial \sigma_{f,x}(u)}{\partial u} \cdot \frac{du}{x-u}, \quad (1.15)$$

где:

$\sigma_o$  - однородные напряжения в покрытии;

$h$  - толщина покрытия;



$E_s, E_f, \nu_s, \nu_f$  - модули упругости и коэффициенты Пуассона основы и покрытия соответственно;  
 $x$  - расстояние от свободного края покрытия.

В работе [150] отмечено, что покрытия растрескиваются после нагружения. Напряжения в покрытии между двумя трещинами  $\sigma_{xx}^f(x)$  находятся из выражения:

$$\sigma_{xx}^f(x) = \frac{\sigma_o^s}{K} + \sigma_r^f - \frac{2h}{\pi \cdot K} \cdot \int_{-1/2}^{+1/2} \frac{\partial \sigma_{xx}^f(u)}{\partial u} \cdot \frac{du}{x-u}, \quad (1.16)$$

где:

$\sigma_o^s$  - напряжения, приложенные к основе;

$\sigma_r^f$  - остаточные напряжения в покрытии;

$h$  - толщина покрытия;

$K$  - отношение модуля упругости основы к модулю упругости покрытия;

$L$  - длина покрытия между двумя трещинами (т. е. длина нетреснутого фрагмента покрытия);

$u$  - расстояние в продольном направлении, равное нулю в середине сегмента покрытия и равное  $-L/2$  и  $+L/2$  на краях фрагмента покрытия.

В выражении (1.16) первая составляющая соответствует нетреснутому покрытию и идеальной передаче напряжений вдоль поверхности адгезионного контакта основы и покрытия при упругой деформации. Интегральные составляющие соответствуют взаимодействию, вызванному близостью свободных поверхностей и снижению уровня напряжений. Это уравнение решается конечно-разностным методом при предположении, что оба материала деформируются упруго.

В работе [151] рассмотрена задача, когда к грани упругой полуплоскости, растягиваемой на бесконечности равномерно распределенными усилиями интенсивности  $p$ , жестко прикреплена абсолютно гибкая пластинка (покрытие) длины  $2l$  с жесткостью на растяжение  $E_s$ , отнесенной к единице ширины пластинки (рис. 1.12). Получено интегрально-дифференциальное уравнение для определения касательных напряжений  $\tau(x)$ :

$$\frac{d}{a}T(x) - \frac{1}{\pi} \cdot \int_{-l}^l \frac{T'(\xi)}{\xi - x} \cdot d\xi = \frac{P}{2},$$

$$T(x) = \int_{-l}^x \tau(\xi) \cdot d\xi, \quad (1.17)$$

где:

$d = \frac{lE_2}{2E_s(1-\nu_2^2)}$  или  $d = \frac{lE_2}{2E_s}$  для случая плоского деформируемого или плоского напряженного состояния соответственно;

$E_2, \nu_2$  - модуль упругости и коэффициент Пуассона основы соответственно.

Решение уравнения (1.17) получено в виде:

$$T(x) = \frac{P}{2(1+d/\sqrt{2})} \cdot \sqrt{l^2 - x^2} \quad (1.18)$$

Анализ этого выражения позволяет сделать вывод, что максимальные касательные напряжения возникают при  $x = \pm l$ .

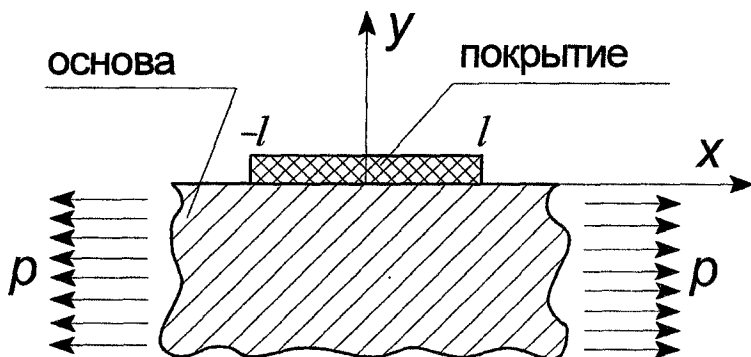


Рис. 1.12. Растяжение упругой полуплоскости с покрытием

В работе [152] приведена аналитическая модель для расчета напряжений в покрытии с трещиной, которая образовалась после воздействия растягивающих напряжений. Нормальные

напряжения в покрытии толщиной  $h$  на достаточном удалении  $x$  от трещины можно определить из выражения:

$$\sigma_x(x) = \left( 1 - \frac{\beta}{2} \cdot \frac{h^2}{(L/2 - x)^2} \right) \sigma_{f_0}, \quad (1.19)$$

где:

$$\beta = 6,2 \cdot \frac{E_f}{E_s} \cdot \frac{1 - \nu_s^2}{1 - \nu_f^2},$$

$E_s, E_f, \nu_s, \nu_f$  - модули упругости и коэффициенты Пуассона основы и покрытия соответственно;

$h$  - толщина покрытия;

$x = L/2$  - место расположения трещины;

$\sigma_{f_0}$  - напряжение в покрытии.

В работе [75] приведена аналитическая модель распределения напряжений вблизи свободной кромки покрытия. Показано, что при растяжении образца с покрытием величина касательных напряжений мала, кроме областей вблизи свободных кромок покрытия.

Наряду с аналитическими методами во многих работах для анализа систем основа-покрытие, подверженных механическому нагружению используют численные методы [153-156]. Хотя эти методы более гибки в отношении геометрических параметров и упругих свойств системы основа-покрытие, однако они менее привлекательны по сравнению с достаточно простыми и относительно точными аналитическими решениями.

Максимальные касательные напряжения в соответствии с различными моделями системы основа-покрытие можно определить из выражения:

$$\tau_{\max} = \frac{K_\tau \cdot h \cdot \sigma_c}{l}, \quad (1.20)$$

где:

$K_\tau$  - коэффициент, учитывающий различные подходы к определению распределения касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта;

$h$  - толщина покрытия;

## Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

$\sigma_c$  - максимальные нормальные напряжения в покрытии (вдали от свободного края покрытия);  
 $l$  - длина покрытия.

Коэффициенты  $K_\tau$  для различных моделей приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Коэффициенты, учитывающие различные подходы к определению максимальных касательных напряжений

$K_\tau$	Модель
6	[126]
2	[127,128]
$\pi$	[137,138]
4	[140]

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что максимальные касательные напряжения, определяемые по разным моделям, отличаются. Поэтому при расчетах на прочность элементов конструкций с покрытиями необходимо стремиться использовать наиболее точную и достоверную модель.

### 1.3.2 Растрескивание и отслоение деформированного покрытия

Возможные варианты разрушения системы основа-покрытие при воздействии на нее растягивающих нагрузок представлены ниже. Вид разрушения зависит от свойств основы и покрытия, а также от свойств зоны адгезионного контакта. Характер разрушения покрытия зависит как от напряженного состояния в системе основа-покрытие, так и от наличия в покрытии дефектов, неоднородностей, несплошностей. При воздействии растягивающих напряжений на неповрежденное покрытие, длина которого совпадает с длиной основы, т.е. покрытие без свободной кромки (рис. 1.13), в зоне адгезионного контакта не возникают касательные напряжения. Поэтому покрытие не может отслаиваться, а единственным возможным способом разрушения является растрескивание покрытия (рис. 1.14). В большинстве случаев плотность трещин в покрытии является постоянной

величиной [143,157,158], хотя отмечается и случайный характер распределения плотности трещин [159-162].

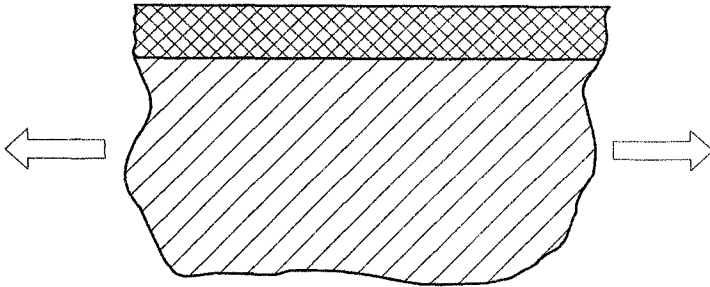


Рис. 1.13. Система основа-покрытие при воздействии растягивающих нагрузок

В работе [161] приведены диаграммы растяжения образцов с покрытиями. Показано, что статистические особенности процесса растрескивания покрытия при растяжении полимерной основы удовлетворительно описываются распределением Вейбулла. Распределение напряжений в окрестности трещин получено с помощью конечно-элементного комплекса ABAQUS. Обсуждены явления повреждения основы в окрестности трещин в покрытии.

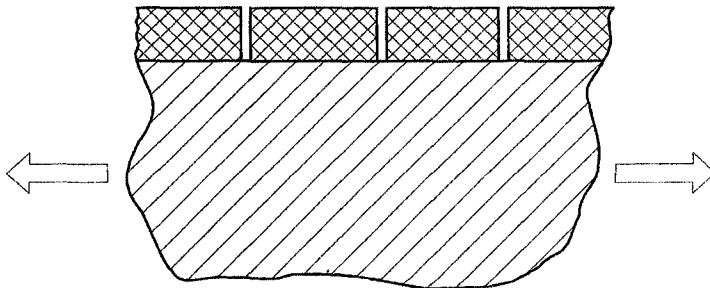


Рис. 1.14. Растрескивание покрытия

В зависимости от прочностных свойств системы основа-покрытие плотность трещин в покрытии может увеличиться до некоторого критического значения. В покрытии при двусном напряженном состоянии образуется сетка трещин [163]. Эти трещины формируют из цельного покрытия множество

### Особенности деформирования и разрушения функциональных покрытий

островков. Этот вид разрушения в англоязычной литературе носит название "mud cracking" (растрескивание глины), так как подобный характер трещин в форме многоугольников наблюдается при высыхании глины. Однако необходимо отметить следующее, если напряженное состояние в покрытии одноосное или двуосное с одним из главных напряжений намного превышающем другое, то трещины в нем возникают параллельно друг другу [147,164-166].

После растрескивания вблизи трещин в основе могут возникнуть пластические деформации (рис. 1.15). Если же покрытие имеет высокую адгезионную прочность, а основа хрупкая, то трещины в покрытии вызовут растрескивание основы (рис. 1.16). При недостаточной адгезионной прочности покрытие может отслоиться от основы (рис. 1.17).

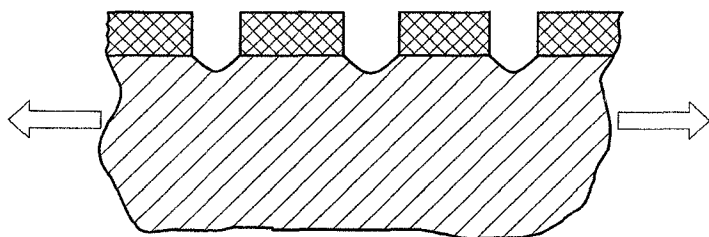


Рис. 1.15. Растрескивание покрытий на пластичной основе

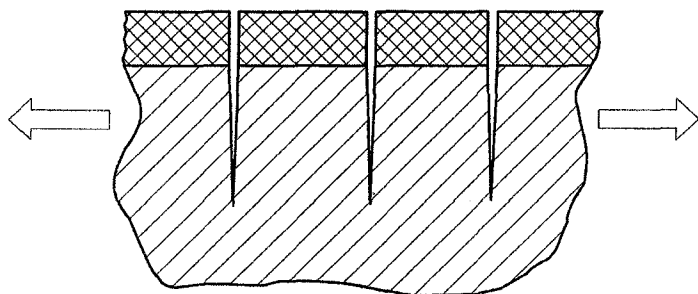


Рис. 1.16. Растрескивание основы

Нормальные напряжения, вызвавшие растрескивание покрытия, снижаются до нуля в зоне трещин. Происходит релаксация напряжений. По мере удаления от трещины эти

напряжения возрастают. В середине образовавшихся фрагментов покрытия возникают максимальные нормальные напряжения и может произойти дальнейшее растрескивание покрытия на более мелкие фрагменты.

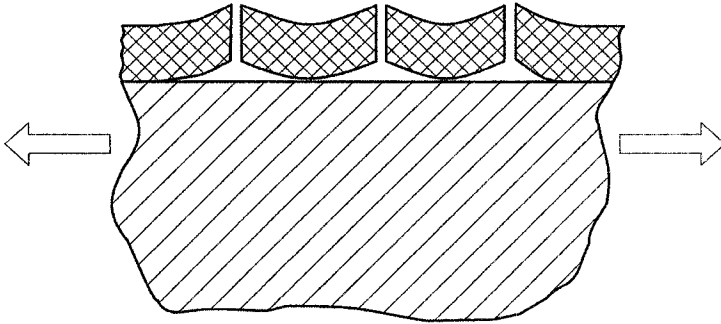


Рис. 1.17. Отслоение покрытия

В работе [143] была предпринята попытка определения длины фрагментов покрытия после растрескивания. Было положено, что при нагружении основы в покрытии возникают трещины. Длина фрагмента покрытия  $L$  и деформация  $\varepsilon$  находятся в следующей взаимозависимости:

$$\ln\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right) = 4g\left(\frac{1}{L} - \frac{1}{L_0}\right), \quad (1.21)$$

где:

$L_0$  и  $\varepsilon_0$  - выбираются из подходящих значений экспериментальных точек;

$g$  - константа, имеющая размерность длины.

В работах [165,166] минимальное значение расстояния между трещинами в покрытии  $\lambda$  определяют по формуле:

$$\lambda = 8h \left( 1 - \sqrt{1 - 0,5 \frac{K_{lc}^2}{\sigma_f^2 \cdot h}} \right), \quad (1.22)$$

где:

$h$  - толщина покрытия;

$K_{lc}$  - трещиностойкость покрытия;

$\sigma_f$  - нормальные напряжения в покрытии при его разрушении.

В соответствии с этим выражением  $\lambda$  уменьшается нелинейно с увеличением  $\sigma_f$ .

Образование трещин в покрытии вызывает перераспределение напряжений, в результате чего может произойти его отслоение. Снижение уровня касательных напряжений возможно при отслаивании покрытия или при возникновении пластических деформаций в зоне адгезионного контакта.

Таким образом, рассмотрены требования, предъявляемые к функциональным покрытиям. Проанализированы достоинства и недостатки различных методов нанесения покрытий. Рассмотрены механизмы адгезионного и когезионного разрушения покрытий. Проанализированы модели и методы определения напряженного состояния в деформированном покрытии. Показаны достоинства и недостатки аналитических методов определения напряженного состояния в покрытии.

### *Литература к разделу 1*

1. Басин В.Е. Адгезионная прочность.- М.: Химия, 1981.-208с.
2. Вакилов А.Н., Потерин Р.В., Прудников В.В., Прудникова М.В. Расчет адгезионных характеристик металлов и расплавов// Физика металлов и металловедения.-1995.-Т.79, Вып.4.-С.13-22.
3. Ляшенко Б.А., Цыгулев О.В., Кузнецов П.Б. Необходимо ли всегда повышать адгезионную прочность покрытий? // Проблемы прочности.- 1987.- № 5.- С.69-73
4. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А. Определение оптимальной адгезионной прочности покрытий // Пленки и покрытия ' 2001: Труды 6-й Междунар. конф. "Пленки и покрытия'2001" / Под ред. В.С.Клубника.- СПб: Изд-во СПбГТУ, 2001.-С.613-617.
5. Strangman T.E., Felten E.J., Ulion N.E. High temprature oxidation resistan coatings for the directionally solidified Ni-Nb-Cr-Al eutectic superalloy// Amer. Ceram. Soc. Bull. -1977. -V.56, No8.-P.700-705.
6. Самойленко В.М., Пашенко Г.Т., Настас Г.Н. Исследование стабильности современных защитных покрытий на никелевых сплавах// Полет. Общероссийский научно-технический журнал. - 2008. - № 7. - С.58-60.
7. Семенов А.П., Скрыль О.В. О стабильности жаростойкости диффузионных и конденсаторных покрытий// Жаростойкие неорганические покрытия.-Л.: Наука, 1990.-С.176-179.



8. Brandon J.R., Taylor R. Phase stability of zirconia-based thermal barrier coatings. Part I. Zirconia-yttria alloys// Surface and Coatings Technology.- 1991.- V.46, No1.- P.75-90.
9. Matsumoto M., Aoyama K., Matsubara H. et al. Thermal conductivity and phase stability of plasma sprayed  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $La_2O_3$  coatings// Surface and Coatings Technology.- 2005.- V.194, No1.- P.31-35.
10. Endrino J.L., Derflinger V. The influence of alloying elements on the phase stability and mechanical properties of AlCrN coatings// Surface and Coatings Technology.- 2005.- V.200, Nos1-4.- P.988-992.
11. Lu X.D., Wang H.M. High-temperature phase stability and tribological properties of laser clad  $Mo_2Ni_3Si/NiSi$  metal silicide coatings// Acta Materialia.- 2004.- V.52, No18.- P.5419-5426.
12. Ляшенко Б.А., Долгов Н.А., Ситникова А.Я. Оценка термостабильности титановых сплавов со стеклокерамическими покрытиями // Температуроустойчивые функциональные покрытия.- Ч.2.- Санкт-Петербург: Отд. опер. полиграфии НИИХ СПбГУ, 1997.- С.113-115.
13. Ляшенко Б.А., Долгов Н.А., Ситникова А.Я. Термостабильность свойств титанового сплава со стеклокерамическим покрытием // Температуро-устойчивые функциональные покрытия: Труды XVIII совещания по температуроустойчивым функциональным покрытиям. - Ч.2. - Тула: Изд-во Тул. гос. пед. ун-та им. Л.Н.Толстого, 2001.- С.157-161.
14. Sato T., Ohtaki S., Fukushima T. et al. Mechanical properties and thermal stability of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals with diffused ceria in the surface// Adv. Struct. Ceram.: Symp., Boston, Mass Dec.1-13, 1986.- Pittsburg, 1987.- P.147-154.
15. Willmann H., Mayrhofer P.H., Persson P.O. et al. Thermal stability of Al-Cr-N hard coatings// Scripta Materialia.- 2006.- V.54, No.11.- P.1847-1851.
16. Karvankova P., Veprek-Heijman M., Zawrah M.F., Veprek S. Thermal stability of nc-TiN/a-BN/a-TiB<sub>2</sub> nanocomposite coatings deposited by plasma chemical vapor deposition// Thin Solid Films.- 2004.- V.467, Nos1-2.- P.133-139.
17. Barshilia H.C., Jain A., Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nanolayered TiN/CrN multilayer coatings// Vacuum.- 2003.- V.72, No3.- P.241-248.
18. Talin A.A., Marquis E.A., Goods S.H. et al. Thermal stability of Ni-Mn electrodeposits// Acta Materialia.- 2006.- V.54, No7.- P.1935-1947.
19. Lee K.W., Chen Y.H., Chung Y.W., Keer L.M. Hardness, internal stress and thermal stability of TiB<sub>2</sub>/TiC multilayer coatings synthesized by magnetron sputtering with and without substrate rotation// Surface and Coatings Technology.- 2004.- V.177-178.- P.591-596.
20. Barshilia H.C., Rajam K.S. Raman spectroscopy studies on the thermal stability of TiN, CrN, TiAlN coatings and nanolayered TiN/CrN, TiAlN/CrN multilayer coatings// Journal of Materials Research.- 2004.- V.19, No11.- P.3196-3205.

21. Matsumoto M., Yamaguchi N., Matsubara H. Low thermal conductivity and high temperature stability of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ - $La_2O_3$  coatings produced by electron beam PVD// Scripta Materialia.- 2004.- V.50, No6.- P.867-871.
22. Mitterer C., Mayrhofer P.H., Musil J. Thermal stability of PVD hard coatings// Vacuum.- 2003.- V.71, Nos1-2.- P.279-284.
23. Hultman L. Thermal stability of nitride thin films// Vacuum.- 2000.- V.57, No1.- P.1-30.
24. Ягодкин Ю.Д., Пастухов К.М., Дальский А.А. Структурная стабильность и жаростойкость покрытий NiCrAlY// Металловед. и терм. обраб. мет.-1990.-№6.-С.40-42.
25. Carvalho P., Vaz F., Rebouta L. et al. Structural stability of decorative  $ZrN_xO_y$  thin films// Surface and Coatings Technology.- 2005.- V.200, No1-4.- P.748-752.
26. Xie L., Jordan E.H., Padture N.P., Gell M. Phase and microstructural stability of solution precursor plasma sprayed thermal barrier coatings// Materials Science and Engineering A.- 2004.- V.381, Nos1-2.- P.189-195.
27. Gouma P.I., Dutta P.K., Mills M.J. Structural stability of titania thin films// Nanostructured Materials.- 1999.- V.11, No8.- P.1231-1237.
28. Leushake U., Krell T., Schulz U. et al. Microstructure and phase stability of EB-PVD alumina and alumina/zirconia for thermal barrier coating applications// Surface and Coatings Technology.- 1997.- V.94, Nos1-3.- P.131-136.
29. Ляшенко Б.А., Ермолаев В.В., Жабрев В.А., Марси Г., Долгов Н.А. Методика оценки термомеханической стабильности жаростойких покрытий // Температуро-устойчивые функциональные покрытия.- Ч.1.- Санкт-Петербург: Отд. опер. полиграфии НИИХ СПбГУ, 1997.- С.50-53.
30. Ляшенко Б.А., Ермолаев В.В., Долгов Н.А. Влияние термических и механических нагрузок на процесс накопления повреждений в материалах с покрытиями// III Междунар. конф. "Научн.-техн. проблемы прогнозирования надежности и долговечности конструкций и методы их решения", С.-Петербург 19-21 октября 1999г.: Труды конф.- СПб: СГТУ, 1999.- С.40-41.
31. Грилихес С.Я. Оксидные и фосфатные покрытия металлов. - 5-е изд., перераб. и доп. - Л. : Машиностроение, 1985. - 96 с.
32. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий. Справочник. М., Металлургия, 1985.-288с.
33. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование. - М.: Глобус, 2008. - 144с.
34. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. - М.: Металлургия, 1974. - 560с.
35. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2 т. / В.И.Игнатъев, Н.С.Ионичева, А.В.Марейчев и др.; Под ред. М.А.Шлугера. - М.: Машиностроение, 1985 - Т. 1.- 1985. - 240с.

36. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник: В 2 т. / Ф.Ф.Ажогин, И.Н.Андреев, В.А.Казаков и др.; Под ред. М.А.Шлугера, Л.Д.Тока. - М.: Машиностроение, 1985 - Т. 2.- 1985. - 247с.
37. Баранов Е.А., Бельный М.А., Гарбер М.И. и др. Инженерная гальванотехника в приборостроении// Под ред. А.М.Гинберга.- М.: Машиностроение, 1977. -512с.
38. Грилихес С.Я., Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика.- Л.: Химия, 1990.-288с.
39. Карпенко Г.В., Похмурский В.И., Далисов В.Б. и др. Влияние диффузионных покрытий на прочность стальных изделий.- К.: Наук. думка, 1971. -168с.
40. Шатинский В.Ф., Несторенко А.И. Защитные диффузионные покрытия. - К.: Наук. думка, 1988. -272с.
41. Ляхович Л.С. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1981. - 424с.
42. Хижняк В.Г., Король В.І. Структура та механічні характеристики дифузійних карбідних покриттів на сталях// Металознавство та оброб. металів. - 2002. - № 3. - С.3-8.
43. Федорак Р.М. Дифузійне залізнення та цементация титану// Металознавство та оброб. металів. - 1998. - № 4. - С.52-55.
44. Хижняк В.Г., Помарин Ю.М., Курило Н.А., Медова И.Ю. Диффузионные покрытия на основе карбидов титана, ванадия и хрома на стали У8А// Современ. электрометаллургия. - 2007. - №4. - С.30-33.
45. Ивашко В.С., Куприянов И.Л., Шевцов А.И. Электротермическая технология нанесения защитных покрытий. - Мн.: Наука и техника, 1996. - 375с.
46. Мчедлов С.Г. Газотермическое покрытие в технологии упрочнения и восстановления деталей машин (обзор). Ч.1. Газопламенное и детонационное напыление// Сварочное производство.-2007.-№10.-С.35-45.
47. Мчедлов С.Г. Газотермическое покрытие в технологии упрочнения и восстановления деталей машин. Ч.2. Плазменное напыление // Сварочное производство.-2008.-№5.-С.36-48.
48. Кудинов В.В., Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. - М.: Металлургия, 1992. -432с.
49. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Агеев С.С. и др. Газотермические покрытия. - Екатеринбург: Наука, 1994. - 320с.
50. Куприянов И.Л., Геллер М.А. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления. - Мн.: Наука и техника, 1990. -176с.
51. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления: Учеб. пособие для вузов. - М.: Изд-во МГТУ им.Н.Э.Баумана, 2003.- 356с.
52. Корж В.М., Кузнецов В.Д., Борисов Ю.С., Ющенко К.А. Нанесения покрытия: навч. посібник для вищих навч. закладів/ За ред. К.А.Юшенка.- К.: Арістей, 2005. - 204с.

53. Ющенко К.А., Борисов Ю.С., Кузнецов В.Д., Корж В.М. Інженерія поверхні: підручник для вищих навч. закладів. - К.: Наукова думка, 2007. - 559с.
54. Цырлин М.И. Плазменные полимерные покрытия на основе терморезистивных материалов // Наука и технологии на рубеже XXI века: Материалы научн.-техн. конф. - Минск: Бел. гос. политехн. академия, 2000.-С. 35-40.
55. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Ардатовская Е.Н. Газотермические покрытия из порошковых материалов. - К.: Наукова думка, 1987. - 544с.
56. Виткин А.И., Тейндл И.И. Металлические покрытия листовой и полосовой стали.- М.:Металлургия, 1971.- 494с.
57. Гельман А.С. Плакирование стали взрывом. - М.: Машиностроение, 1978.- 191с.
58. Анцупов В.П. Теория и практика плакирования изделий гибким инструментом. - Магнитогорск: МГТУ, 1999. - 248с.
59. Повышение качества поверхности и плакирование металлов: Справочник / А.Кнаушнер, П.Киммерль, Х.Эрхардт и др.; под ред. А.Кнаушнера; пер. с нем. Е.К.Бухмана, В.Н.Пальянова; под ред. А.Ф.Пименова. - Москва: Металлургия, 1984. - 368 с.
60. Сайфулин Р.С. Неорганические композиционные материалы. - М.: Химия, 1983. -300с.
61. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Электроосаждение композиционных покрытий никель-фуллерен  $C_{60}$  // Защита металлов. - 2007. - Т. 43, №4. - С.418-420.
62. Неверная О.Г., Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д. Композиционные электрохимические покрытия железо-никель-фуллерен  $C_{60}$  // Покрытия и обработка поверхности: материалы Междунар. конф. - М.: РХТУ, 2009. - С.90-91.
63. Дейнега Ю.Д., Ульберг З.Г. Электрофоретические композиционные покрытия.- М.: Химия, 1989. -240с.
64. Сайфулин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. - М: Химия, 1977.-270с.
65. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. - Тернопіль: Збруч, 2008.- 208с.
66. Стухляк П.Д., Букетов А.В. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. - Тернопіль: Збруч, 2009.-237с.
67. Tiitu M., Talo A., Forsen O., Ikkala O. Aminic epoxy resin hardeners as reactive solvents for conjugated polymers: polyaniline base/epoxy composites for anticorrosion coatings// Polymer.- 2005.- V.46,№18.- P.6855-6861.
68. Белый В.А., Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Полимерные покрытия. - Минск: Наука и техника, 1976.-414с.

69. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композиционные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы. - Мн.: Навука і тэхніка, 1992. - 256с.
70. Monetta T., Bellucci F., Nicodemo L., Nicolais L. Protective properties of epoxy-based organic coatings on mild steel// *Progress in Organic Coatings*.- 1993.- V.21, No4.- P.353-369.
71. Angeles M.E., Magana C.R., Rodriguez F.J. Multiple thermal immersion ageing of commercial epoxy coatings// *Anti-Corrosion Methods and Materials*.- 2009.- V.56, No3.- P.154-161.
72. Технология эмали и защитных покрытий: Учеб. пособие/ Под ред. Л.Л.Брагиной, А.П. Зубехина. - Новочеркасск: Юж.-Рос. гос. техн. ун-т, 2003. - 486с.
73. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. - 2-е изд., пер. и доп.-Л.: Химия, 1976.-296с.
74. Chai H. Fracture mechanics analysis of thin coatings under plane-strain indentation // *International Journal of Solids and Structures*.- 2003.- V.40, No3. - P.591-610.
75. Alaca B. E., Saif M.T.A., Sehitoglu H. On the interface debond at the edge of a thin film on a thick substrate // *Acta Materialia*. - 2002.- V.50.- P.1197-1209.
76. Kim S.R., Nairn J.A. Fracture mechanics analysis of coating/substrate systems. Part I: Analysis of tensile and bending experiments // *Engineering Fracture Mechanics*.- 2000.- V.65, No5.- P.573-593.
77. Chung Y.L., Pon C.F. Boundary element analysis of cracked film-substrate media// *International Journal of Solids and Structures*.- 2001.- V.38, No1.- P.75-90.
78. Chi S., Chung Y.L. Cracking in coating-substrate composites with multi-layered and FGM coatings// *Engineering Fracture Mechanics*.- 2003.- V.70, No10.- P.1227-1243.
79. Zhang T.Y., Zhao M.H. Equilibrium depth and spacing of cracks in a tensile residual stressed thin film deposited on a brittle substrate// *Engineering Fracture Mechanics*.- 2002.- V.69, No5.- P.589-596.
80. Schlichting K.W., Padture N.P., Jordan E.H., Gell M. Failure modes in plasma-sprayed thermal barrier coatings// *Materials Science and Engineering A*.- 2003.- V.342, Nos1-2.- P.120 -130.
81. Howard S.J., Tsui Y.C., Clyne T.W. Effect of residual stresses on the debonding of coatings. I. A model for delamination at a bimaterial interface// *Acta Metallurgica et Materialia*.- 1994.- V.42, No8.- P.2823-2836.
82. Tsui Y.C., Howard S.J., Clyne T.W. The effect of residual stresses on the debonding of coatings. II. An experimental study of a thermally sprayed system// *Acta Metallurgica et Materialia*.- 1994.- V.42, No8.- P.2837-2844.
83. Teixeira V. Residual stress and cracking in thin PVD coatings// *Vacuum*.- 2002.- V.64, Nos3-4.- P.393-399.

84. Wiklund U., Gunnars J., Hogmark S. Influence of residual stresses on fracture and delamination of thin hard coatings// *Wear*.- 1999.- V.232, No2.- P.262-269.
85. Yang Y.C., Chang E. Influence of residual stress on bonding strength and fracture of plasma-sprayed hydroxyapatite coatings on Ti-6Al-4V substrate// *Biomaterials*.- 2001. - V.22, No13.- P.1827-1836.
86. Qian G., Nakamura T., Berndt C.C. Effects of thermal gradient and residual stresses on thermal barrier coating fracture// *Mechanics of Materials*.- 1998.- V.27, No2.- P.91-110.
87. Клименко С.А., Муковоз Ю.А. Механическая обработка износостойких покрытий. - К.: Об-во "Знание" УССР, 1990. - 29с.
88. Клименко С.А., Муковоз Ю.А., Полонский Л.Г., Мельничук П.П. Точение износостойких защитных покрытий. -К.: Техніка, 1997.-146с.
89. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общей ред Н.В.Новикова. - Т.5: Обработка материалов лезвийным инструментом/ Под ред. С.А.Клименко. - Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2006.-316с.
90. Михайлов А.А. Обработка деталей с гальваническими покрытиями. - М.: Машиностроение, 1981. - 144с.
91. Thouless M.D., Evans A.G., Ashby M.F., Hutchinson J.W. The edge cracking and spalling of brittle plates// *Acta Metallurgica*.- 1987.- V.35, No6.- P.1333-1341.
92. Zhang X.C., Xu B.S., Wang H.D., Wu Y.X. Analytical modeling of edge effects on the residual stresses within the film/substrate systems. I. Interfacial stresses// *Journal of Applied Physics*. - 2006. - V.100, No11. - P.113524.1-113524.9.
93. Hsueh C.H. Analyses of edge effects on residual stresses in film strip/substrate systems// *Journal of Applied Physics*.- 2000.- V.88, No5.- P.3022-3028.
94. Тамуж В.П., Блумберг Н.Н. Краевые эффекты и концентрация напряжений в многослойных композитных пластинах// *Механика композитных материалов*. -1980. -№ 3. -С.424-435.
95. Yu H.H., He M.Y., Hutchinson J.W. Edge effects in thin film delamination// *Acta Materialia*.- 2001.- V.49, No1.- P.93-107.
96. Begley M.R., Ambrico J.M. Delamination of thin films from two-dimensional interface flaws at corners and edges// *International Journal of Fracture*.- 2001.- V.112, No3.- P.205-222.
97. Cannon R.M., Fisher R., Evans A.G. Decohesion of thin films from ceramics// *Materials Research Society Symposium Proceedings*.- 1986.- V.54.- P.799-804.
98. Ahrens M., Vassen R., Stover D. Stress distributions in plasma-sprayed thermal barrier coatings as a function of interface roughness and oxide scale thickness// *Surface and Coatings Technology*.- 2002.- V.161, No1.- P.26-35.

99. Bouzakis K.D., Siganos A. Fracture initiation mechanisms of thin hard coatings during the impact test// *Surface and Coatings Technology*.- 2004.- V.185,Nos2-3.- P.150-159.
100. Voevodin A.A., Bantle R., Matthews A. Dynamic impact wear of TiC<sub>x</sub>N<sub>y</sub> and Ti-DLC composite coatings// *Wear*.- 1995.- V.185,Nos1-2.- P.151-157.
101. Knotek O., Bosserhoff B., Schrey A. et al. A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test// *Surface and Coatings Technology*.- 1992.- V.54,No1-3.- P.102-107.
102. Heinke W., Leyland A., Matthews A. et al. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests// *Thin Solid Films*.- 1995.- V.270, Nos1-2.- P.431-438.
103. Oliveira S.A., Bower A.F. An analysis of fracture and delamination in thin coatings subjected to contact loading// *Wear*.- 1996.- V.198,Nos1-2.- P.15-32.
104. Lee K.S., Wuttiphon S., Hu X.Z. et al. Contact-induced transverse fractures in brittle layers on soft substrates: a study on silicon nitride bilayers// *Journal of the American Ceramic Society*.- 1998.- V.81,No3.- P.571-580.
105. Miranda P., Pajares A., Guiberteau F. et al. Contact fracture of brittle bilayer coatings on soft substrates// *Journal of Materials Research*.- 2001.- V.16,No1.- P.115-126.
106. Qasim T., Bush M.B., Hu X., Lawn B.R. Contact damage in brittle coating layers: Influence of surface curvature// *Journal of Biomedical Materials Research. Part B: Applied Biomaterials*.- 2005.- V.73,No1.- P.179-185.
107. Ляшенко Б.А., Сорока Е.Б. Особенности высокочастотного нагружения материалов с покрытиями // *Проблемы прочности*. - 1998. - №5. - С.134-138.
108. Ohki M., Hwu T., Mutoh Y. et al. Damage characteristics of plasma sprayed wear-resistant ceramic coatings under thermal cycle// *J. Japan Thermal Spraying Soc.*- 1999.- V.36,No1.- P.12-19.
109. Hwang J.U., Ogawa T., Tokaji K. et al. Fatigue strength and fracture mechanisms of WC cermet-sprayed steel// *Journal of the Society of Materials Science*.- 1996.- V.45,No8.- P.927-932.
110. Трапезон А.Г., Ляшенко Б.А., Рутковский А.В. О влиянии вакуумных покрытий на сопротивление усталости технического титана// *Проблемы прочности*. - 1995.- №11. - С.32-40
111. Трапезон А.Г. Методологические проблемы при исследовании тонкопленочных упрочняющих покрытий// *Проблемы прочности*. - 2007. - №2.- С. 99-112.
112. Кравчук Л.В., Буйских К.П., Семенов Г.Р. и др. Исследование термоциклической долговечности покрытий для камер сгорания газовых турбин// *Проблемы прочности*. - 1999. - № 1. - С.60-67.
113. Трошенко В.Т., Грязнов Б.А., Малашенко И.С. и др. Циклическая прочность рабочих лопаток турбин из литых никелевых сплавов// *Проблемы прочности*. - 2007. - № 2. - С.5-14.

114. Грязнов Б.А., Майборода В.С., Налимов Ю.С. и др. Исследование влияния видов обработки поверхности и многослойного покрытия пера лопаток на их характеристики сопротивления усталости // Проблемы прочности. - 1999. - №5. - С.109-116.
115. Браиловский Г.Э. Термоциклическая ползучесть и жаростойкость сплава ЭП99 с газотермическим теплозащитным покрытием // Проблемы прочности. - 1993. - №6. - С.39-43.
116. Гецов Л.Б., Рыбников А.И., Малашенко И.С. Циклическая прочность жаропрочных сплавов с покрытиями // Проблемы прочности. - 1988. - №12. - С.30-35.
117. Буйских К.П., Барило В.Г. Долговечность сплава ЖС6У с защитными покрытиями при термоциклическом нагружении // Проблемы прочности. - 1989. - №8. - С.42-47.
118. Рыбников А.И., Гецов Л.Б., Малашенко И.С. Долговечность жаропрочных сплавов с защитными покрытиями при термоциклическом нагружении // Проблемы прочности. - 1990. - №5. - С.35-41.
119. Браиловский Г.Э., Ляшенко Б.А., Борисов Ю.С. и др. О механизмах разрушения газотермических теплозащитных покрытий при термоциклировании // Проблемы прочности. - 1994. - №2. - С.44-47.
120. Иванова В.С., Закирничная М.М., Кузеев И.Р. Синергетика и фракталы. Универсальность механического поведения материалов: Учеб. пособие. - Уфа: Уфим. гос. нефтяной техн. ун-т, 1998. - 366с.
121. Иванова В.С. Синергетика. Прочность и разрушение металлических материалов. - М.: Наука, 1992. - 158с.
122. Шанявский А.А. Моделирование усталостных разрушений металлов. - Уфа: Монография, 2007. - 498с.
123. Иванов О.П., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы сложных систем. - Томск: Томский гос. ун-т, 2008. - 277с.
124. Cox H.L. The elasticity and strength of papers and other fibrous materials // British Journal of Applied Physics. - 1952. - V.3. - P.72-79.
125. Dow N.F. Study of stresses near a discontinuity in a filament-reinforced composite metal. General Electric Co Rep. R 63SD61.-1963.
126. Tyson W.R., Davies G.J. A photoelastic study of the shear stresses associated with the transfer of stress during fibre reinforcement // British Journal of Applied Physics. - 1965. - V.16, No2, Febr. - P.199-205.
127. Aveston J., Kelly A. Tensile first cracking strain and strength of hybrid composites and laminates // Philosophical Trans. Royal. Society of London, Ser. A. Mathematical and Physical Sciences. - 1980. - V.294, No1411. - P.519-534.
128. Aveston J., Kelly A. Theory of multiple fracture of fibrous composites // J. Mater. Sci. - 1973. - V.8, No3. - P.352-362.
129. Garrett K.W., Bailey J.E. Multiple transverse fracture in 90 degrees cross-ply laminates of a glass fiber-reinforced polyester // J. Mater. Sci. - 1977. - V.12, No1. - P.157-168.



130. Garrett K.W., Bailey J.E. Effects of resin failure strain on tensile properties of glass fiber-reinforced polyester cross-ply laminates // *J. Mater. Sci.* -1977.- V.12, No11.-P.2189-2194.
131. Gille G. Investigations on mechanical behaviour of brittle wear-resistant coatings - II. Theory // *Thin Solid Films.*-1984.- V.111.- P.201-218.
132. Nairn J.A., Mendels D.A. On the use of planar shear-lag methods for stress-transfer analysis of multilayered composites// *Mechanics of Materials.*-2001.- V.33, No6.- P.335-362.
133. Guo G., Osaki H., Keer L.M., Wheeler D.R. Measurement of the intrinsic bond strength of brittle thin films on flexible substrates // *Journal of Applied Physics.* -1990.-V.68, No4.-P.1649-1654.
134. Уманский Э.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий// *Космические исследования на Украине.*- 1975.-Вып.6.-С.58-64.
135. Ting B.Y., Ramalingam S., Winer W.O. An experimental investigation of the film-to-substrate bond strength of sputtered thin film using a semi-quantitative test method // *J. Tribol. ASME.* -1985.-V.107, No4.-P.478-482.
136. Ting B.Y., Winer W.O., Ramalingam S. A semi-quantitative method for thin-film adhesion measurement// *J. Tribol. ASME* -1985.-V.107, No4. - P.472-477.
137. Agrawal D.C., Raj R. Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface // *Acta Metallurgica.* - 1989.-V.37, No 4.-P.1265-1270.
138. Shieu F.-S., Raj R., Sass S.L. Control of the mechanical properties of metal-ceramic interfaces through interfacial reactions// *Acta Metallurgica et Materiala.*- 1990.- V.38, No11.- P.2215-2224.
139. Tien J.K., Davidson J.M. Effects and the oxidation of metals// (edited by J.V.Cathcart). *Metallurgical Society of AIME, New York.*-1975.- 200p.
140. Wheeler D.R., Osaki H. Intrinsic bond strength of metal films on polymer substrates. A new method of measurement// *Mettallization of Polymers/ E Sacher, J.-J. Pireaux and S.P. Kowalczyk (Eds), ACS Symposium Series.*-1990.-No440.-P.500-512.
141. Chow T.S. Theory of unsymmetric laminated plates// *Journal of Applied Physics.* -1975.-V.46, No1. - P.219-221.
142. Chow T.S., Penwell R.C., Lin C.A. Interfacial phenomena between brittle and polymeric films// *Polym. Eng. and Science.* - 1977.-V.17, No7.-P.436-439.
143. Grosskreutz J.C., McNeil M.B. The fracture of surface coatings on a strained substrate // *Journal of Applied Physics.* -1969.-V.40, No1.-P.355-359.
144. Козуб И.Ю., Алексюк М.М., Эпик А.П., Сосновский Л.А. Методы исследования механических свойств материалов с защитными покрытиями// *Жаростойкие и теплостойкие покрытия.*- Л.: Наука, 1969.- С.472-477.
145. Erdogan F., Joseph P.F. Mechanical modeling of multilayered films on elastic substrate. Parts I and II// *J. Electronic Packaging.* -1990.-V.112, No4.- P.309-326.

146. Shield T.W., Kim K.S. Beam theory models for thin film segments cohesively bonded to an elastic half space// *Int. J. Solids and Structures*. -1992.- V.29, No9.-P.1085-1103.
147. Hu M.S., Evans A.G. The cracking and decohesion of thin films on ductile substrates // *Acta Metallurgica*. -1989.-V.37, No3.- P.917-925.
148. Kelly A., Tyson W.R. Tensile Properties of fibre-reinforced metals: copper/tungsten and copper/molybdenum// *J. Mech. Phys. Solids*.-1965.- V.13.- P.329-350.
149. Hu S.M. Film-edge-induced stress in substrates// *Journal of Applied Physics*. -1979. -V.50, No7.-P.4661-4666.
150. Harry E., Rouzaud A., Ignat M., Juliet P. Mechanical properties of W and W(C) thin films: Young's modulus, fracture toughness and adhesion // *Thin Solid Films*.- 1998.-V.332, Nos1-2. - P.195-201.
151. Александров В.М., Мхитарян С.М. Контактные задачи для тел с тонкими покрытиями и прослойками.- М.: Наука, 1983.- 488с.
152. Mezin A. An analytical solution for stress relaxation in cracked coatings // *Surface and Coatings Technology*. -2003. - V.166, Nos2-3. - P.160-166.
153. Bansal P., Shipway P.H., Leen S.B. Finite element modelling of the fracture behaviour of brittle coatings// *Surface and Coatings Technology*.- 2006.- V.200, Nos18-19.- P.5318-5327.
154. Luo J.F., Liu Y.J., Berger E.J. Interfacial stress analysis for multi-coating systems using an advanced boundary element method// *Computational Mechanics*.- 2000.- V.24, No6.- P.448-455.
155. Bennani H.H., Takadom J. Finite element model of elastic stresses in thin coatings submitted to applied forces // *Surface and Coatings Technology*. - 1999.-V.111, No1.-P. 80-85.
156. Djabella H., Arnell R.D. Finite element comparative study of elastic stresses in single, double layer and multilayered coated systems// *Thin Solid Films*.- 1993.- V.235, Nos1-2.- P.156-162.
157. Hsueh C.H., Wereszczak A.A. Multiple cracking of brittle coatings on strained substrates// *Journal of Applied Physics*. - 2004.- V.96. - P.3501-3506.
158. Zhang X.C., Xuan F.Z., Zhang Y.K., Tu S.T. Multiple film cracking in film/substrate systems with mismatch strain and applied strain// *Journal of Applied Physics*.- 2008.- V.104, No6. -P.063520-063528.
159. Ramboarina R., Lepage J. A statistical approach for cracking of deposits: determination of mechanical properties// *Mechanics of coating, Leeds-Lion 16 Tribology Series, 17*. (Ed. D.Dowson, C.M.Taylor, M.Godet). - 1990. - P.209-213.
160. Mezin A. Aspects statistiques de la multifissuration unidirectionnelle des revêtements// *Acta Metallurgica et Materiala*.-1995.-V.43, No8.-P.3151-3157.
161. Mezin A., Sajid B. Unidirectional multiple cracking of coatings described through random sequential placement of rods on a line// *Thin Solid Films*.- 2000.- V.358, No1-2.- P.46-55.

- 
162. Yanaka M., Tsukahara Y., Okabe T., Takeda N. Statistical analysis of multiple cracking phenomenon of a  $\text{SiO}_x$  thin film on a polymer substrate// *Journal of Applied Physics*. -2001. -V.90. - P.713-719.
163. Nakasa K., Takata S., Ichigo H. An analysis of island-delamination type cracking pattern in the brittle film coated on a disk under axisymmetric tension// *Engineering Fracture Mechanics*.- 1998.-V.59,No2.- P.191-202.
164. Gille G. Strength of thin films and coating // *Current Topics in Materials Science* (Edited by E.Kaldis). - North-Holland (Elsevier), Amsterdam, Netherlands. - 1985. - V.12. -P.420-472.
165. Thouless M.D. Crack spacing in brittle films on elastic substrates// *Journal of the American Ceramic Society*. -V.74.- 1990.- P.2144-2146.
166. Thouless M.D., Olsson E., Gupta A. Cracking of brittle films on elastic substrates// *Acta Metallurgica et Materiala*. -V.40. -1992.- P.1287-1292.

## РАЗДЕЛ 2. АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОСНОВА-ПОКРЫТИЕ

Для исследования механических свойств системы основа-покрытие широко используются различные экспериментальные методы. Свойства покрытия существенно зависят как от способа, так и от технологических режимов их нанесения.

Сведения о механических свойствах покрытия и системы основа-покрытие, приведенные в литературе и полученные с помощью различных методик, часто противоречивы. Это обстоятельство подтверждает большой интерес к проблеме, показывает ее неразрешенность и актуальность. Тот факт, что результаты определения механических свойств системы основа-покрытие не всегда корректно сопоставимы, позволяет сделать вывод о несовершенстве методологического подхода к исследованиям. Нижеследующий анализ позволяют оценить проблему в целом, способы ее разрешения, а также показать тенденции и перспективы в исследовании механических свойств системы основа-покрытие.

### 2.1. Методы определения модуля упругости покрытия

Модуль упругости является одной из констант, характеризующих упругие свойства материала. Хотя Т.Юнг ввел понятие модуля упругости еще в 1809 году, только во второй половине XIX века наступила эра широкого использования модуля Юнга.

Покрытия отличаются от материалов в компактном виде пористой структурой. Результаты экспериментов показывают, что с увеличением пористости модуль упругости пористых металлов уменьшается [1-3]. Зависимость между модулем упругости  $E$  и пористостью в керамике имеет вид [4]:

$$E = E_0 \cdot (1 - 1,9P),$$

где:

$P$  - объемная доля пор в керамике;

$E_0$  - модуль упругости при  $P = 0$ .

По А.А.Аппену [5] модуль упругости стекла находится в обратной зависимости от объемного содержания в нем пузырьков, т.е. от сферической пористости:

$$E = E_0 \cdot (1 - a\Pi),$$

где:

$E_0$  - модули упругости образца без пузырей и с пузырями соответственно;

$a$  - константа;

$\Pi$  - объемная сферическая пористость.

Модуль упругости эмалевого покрытия в 1,3-1,8 раза меньше модуля упругости исходной эмали, взятой в виде отдельного образца [5].

Зависимость модуля упругости  $E$  от пористости, приведенная в работе [6], имеет вид:

$$E = 308 \cdot (1 - P)^{2,58},$$

где:

$P$  - пористость.

Нормальный и сдвиговой модуль упругости монотонно убывают с ростом пористости и в общем виде могут описываться обобщенной степенной биномиальной функцией [7,8]:

$$\chi = \chi_0 \cdot (1 - \Pi)^m,$$

где:

$\chi$  - численная характеристика модуля для пористого тела;

$\chi_0$  - численная характеристика модуля для материала, не содержащего пор;

$\Pi$  - пористость;

$m$  - некоторый показатель степени, который больше единицы.

Модуль упругости материала в компактном виде и того же материала в виде газотермического покрытия может отличаться в 5-9 раз [9]. Модули упругости одних и тех же покрытий, полученных при разных условиях напыления, также отличаются [10,11]. Кроме того, модуль упругости покрытия в направлении нормальном его поверхности отличается от модуля упругости в направлении параллельном его поверхности [12-17]. Модуль упругости при сжатии больше модуля упругости при растяжении

[18]. Модуль упругости спеченной керамики больше чем у керамических материалов в виде покрытия [9,19]. Так, например, модуль упругости детонационного покрытия из  $Al_2O_3$  меньше модуля упругости спеченного оксида алюминия [11]. Модули упругости детонационных покрытий больше модулей упругости плазменных покрытий [10,11]. В работах [20-22] показано, что модуль упругости покрытия зависит от такого конструктивного фактора как толщина. В работе [23] модуль упругости для плазменных покрытий измерялся методом консольного изгиба балки. Результаты испытаний приведены в табл. 2.1. Модуль упругости напыленного покрытия из Mo был также определен методом консольного изгиба балки [24]. В этой работе было отмечено, что модуль упругости покрытия изменяется от 300 ГПа до 70 ГПа при изменении его толщины от 0,15 мм до 0,8 мм.

Таблица 2.1

Модули упругости покрытий [23]

Материал покрытия	Толщина покрытия, мм	Модуль упругости покрытия $E_c$ , ГПа
$Al_2O_3$	0,30	179,50
	0,39	158,0
	0,53	117,75
	0,92	44,70
	1,24	31,80
	1,58	31,80
$ZrO_2$	0,51	172,3
	0,98	95,0

Таким образом, необходимость экспериментального определения модуля упругости для каждого конкретного покрытия очевидна. Экспериментальные методы определения модуля упругости покрытий делятся на статические и динамические. Статическими методами измеряют модули упругости покрытий, отделенных от основы и модули упругости покрытий при совместном деформировании основы и покрытия. Способы определения модуля упругости покрытий при статическом приложении нагрузки приведены на рис. 2.1.

При определении модуля упругости покрытия, которое было отделено от основы, образцы подвергают следующим видам

нагружения: трех- и четырехточечному изгибу [25-28], консольному изгибу [18,29], растяжению [26,30] и сжатию [12].

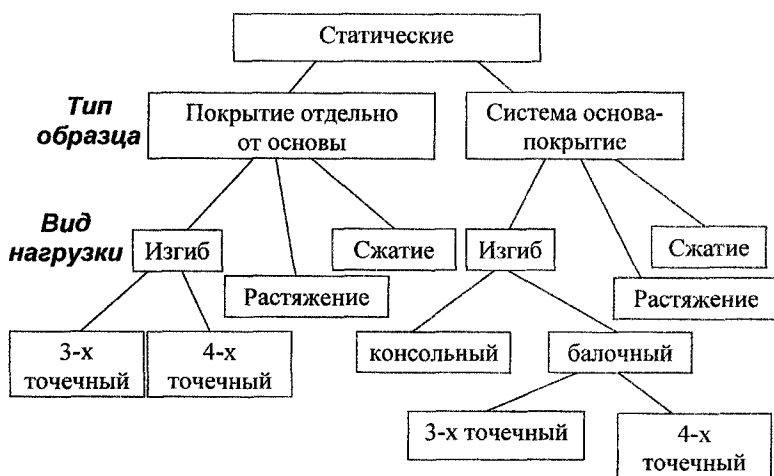


Рис. 2.1. Способы определения модуля упругости покрытий при статическом приложении нагрузки

Модули упругости покрытий определяются также при совместном деформировании основы и покрытия. Модуль упругости определяют при следующих испытаниях: трехточечном изгибе образца с покрытием [20,31-35]; четырехточечном изгибе образца с покрытием [28,32,36-43]; изгибе консольной балки, на которую с двух сторон нанесено покрытие [44]; изгибе консольной балки с покрытием на одной стороне [18,45-47]; вдавливанием индентора [14,48-58]. В работе [59] приведены зависимости для определения модуля упругости покрытия, полученные методом “составного сечения”, при растяжении и изгибе плоских образцов с покрытиями.

Динамическим методом модуль упругости покрытий определялся в работах [36,60-68]. В работе [69] отмечено, что при измерении констант упругости статическими методами возникают большие трудности при изготовлении брусков-образцов, при этом незначительные величины упругой деформации приводят к заметным погрешностям при измерении. В этой же работе отмечено, что динамические методы

определения модуля упругости покрытий, разработанные более детально, приводят к меньшим погрешностям.

Величина статических и динамических модулей упругости покрытий отличается [70]. Поэтому использовать значение упругих характеристик, полученных динамическими методами при решении задач, где нагрузка прикладывается статически, не вполне корректно. Таким образом, требования к методике определения упругих характеристик должны быть согласованы с задачами, в которых будут использованы полученные значения.

## **2.2. Анализ и классификация методов определения адгезионной прочности**

При исследовании механических свойств покрытий первую очередь уделяют адгезионной прочности. Значение адгезионной прочности зависит не только от вида связи между телами, вступившими в контакт, но и от метода ее измерения, а также от способа отрыва [71]. Так как не существует единого научного подхода к объяснению механизма адгезии и достоверных расчетных методов определения адгезионной прочности, то ее определяют экспериментально. Определение адгезионной прочности покрытий с учетом особенностей технологии их нанесения и других факторов является важной научно-практической задачей.

Многочисленные методы определения адгезионной прочности [72-74] имеют как преимущества, так и недостатки. В настоящее время не существует единого универсального метода, который удовлетворяет всем требованиям. Значения адгезионной прочности, полученные разными методами не всегда можно корректно сопоставить. Результаты определения адгезионной прочности зависят от формы и размеров образца, вида и характера нагрузки, краевых эффектов, напряженного состояния в зоне адгезионного контакта и т. п. факторов.

Необходимо учитывать, что при эксплуатации элементов конструкций с покрытиями последние в большинстве случаев отслаиваются вследствие касательных напряжений, возникающих в зоне адгезионного контакта. В связи с этим для получения более достоверной информации об адгезионной прочности



необходимо использовать методы, основанные на сдвиге покрытия по границе раздела с основой.

Существует большое количество разрушающих и неразрушающих методов определения адгезионной прочности покрытий. Отсутствие единой методики испытаний вызывает необходимость их классификации. Такая классификация позволит выбрать необходимую методику, при которой условия проведения испытаний будут имитировать эксплуатационные нагрузки элементов конструкций с покрытиями. Кроме того, классификация позволит получать достоверные и хорошо воспроизводимые результаты испытаний. Исходя из вышеизложенного, разделим методы определения адгезионной прочности на количественные и качественные.

### 2.2.1. Методы количественной оценки

Количественные методы характеризуются высокой точностью измерения адгезионной прочности и позволяют изучать закономерности механического поведения системы основа-покрытие при испытаниях. Достоинством количественных методов является также возможность различных способов нагружения образцов.

**Штифтовые методы.** Для определения адгезионной прочности используют штифтовые методы и их разновидности. Суть этих методов заключается в следующем. В отверстие шайбы по скользящей посадке подгоняется штифт (рис. 2.2). Поверхность штифта полируют совместно с поверхностью шайбы. Затем на эту поверхность наносится покрытие. Адгезионную прочность определяют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{\pi R^2}, \quad (2.1)$$

где:

$P$  - усилие вытягивания штифта, при котором происходит отрыв покрытия;

$R$  - радиус штифта.

Используют ступенчатые [75], конические [76,77], усеченные конические [78] и кольцевые штифты [79]. Однако эти методы имеют недостатки. Между штифтом и шайбой образуется

зазор до 10 мкм, который может вызвать появление сил Ван-дер-Ваальса [80]. Погрешность в результаты измерений может также внести сваривание или склепывание, которое происходит в газотермических методах нанесения покрытий при соударении потока частиц с поверхностью штифта. В большой зазор могут проникать частицы. Поэтому применяются штифты с тонкопластинчатой головкой, которая препятствует проникновению порошка в зазор [81]. Использование конического штифта также позволяет уменьшить зазор между штифтом и шайбой.

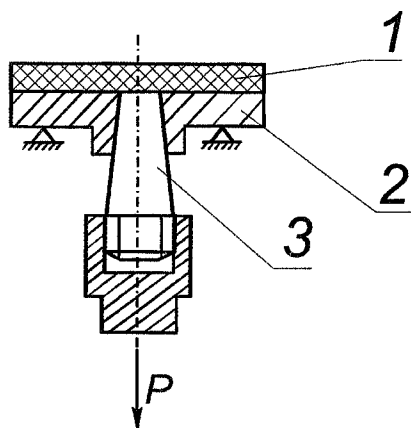


Рис.2.2. Схема испытаний на адгезионную прочность штифтовым методом:  
1 - покрытие; 2 - шайба; 3 - конический штифт

Проведенный в работе [82] анализ напряженно-деформированного состояния в покрытии при испытаниях штифтовым методом показал наличие концентрации напряжений по краю штифта в момент отрыва. В зависимости от отношения радиуса штифта  $R$  к толщине покрытия эквивалентные напряжения могут превышать в 20-50 раз напряжения, определяемые по формуле (2.1).

Поэтому при испытаниях по штифтовой методике часто наблюдается не только адгезионное, но и когезионное разрушение покрытия. При уменьшении отношения радиуса штифта к толщине покрытия концентрация напряжений уменьшается.

В работе [76] отмечено, что при толщинах плазменных покрытий более 0,7 мм наблюдается адгезионный характер разрушения, при толщинах менее 0,45 мм — когезионный характер разрушения. При толщинах менее 0,2 мм происходит даже прорыв напыленного слоя. В области промежуточных толщин покрытий (0,45...0,7 мм) наблюдается смешанный адгезионно-когезионный характер разрушения. С концентрацией напряжений связана и зависимость прочности сцепления от геометрических размеров штифта и шайбы [83].

Для уменьшения прогиба покрытий и повышения точности измерений при значительных площадях деформаций предложено использовать штифт, торцевая поверхность которого имеет сферическую форму и выступает над поверхностью шайбы [84]. Такая конструкция поверхности штифта повышает жесткость, нанесенного на него покрытия, и уменьшает его прогиб. Достоинством такого образца является также отсутствие заклинивания при минимальном зазоре.

При измерении адгезионной прочности штифтовыми методами имеют место существенные случайные и систематические ошибки, зависящие как от конструктивных параметров образцов, так и от условий нанесения покрытий. Поэтому оптимизация технологических режимов нанесения покрытий по результатам, полученным данными методами, не всегда целесообразна.

**Методы нормального отрыва.** Исключить недостатки измерений адгезионной прочности штифтовыми методами, связанные с прогибом и прорезанием покрытий, можно с помощью методов нормального отрыва (рис. 2.3). Форма и конфигурация образцов для испытаний может быть различна: от цилиндров до усеченных шаров [85-87].

Однако существенным недостатком данных методов является низкая прочность клеев. Кроме того, значительный краевой эффект и концентрация напряжений приводят к трудностям при интерпретации результатов измерений. При повышенных температурах испытаний невозможно использование этих методов вследствие деструкции клея. Кроме того, клей проникает в пористую структуру покрытия, что может привести к искажению результатов измерений. К недостаткам этих методов относится также ограниченность использования,

поскольку они позволяют определять адгезионную прочность при нормальном отрыве и не позволяют осуществить приложение сдвиговых нагрузок. Несмотря на недостатки и высокую погрешность результатов испытаний методы нормального отрыва позволяют количественно определять адгезионную прочность покрытия.

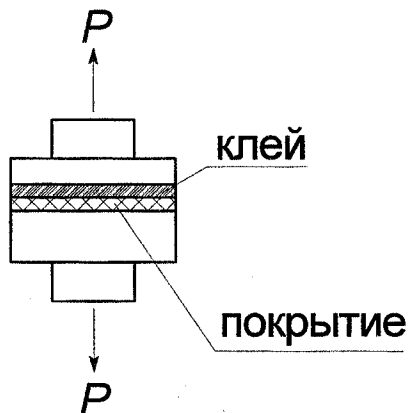


Рис.2.3. Схема испытаний на адгезионную прочность методом нормального отрыва

**Метод центробежных сил.** Определение адгезионной прочности проводится с использованием центробежных сил на специальном оборудовании — центрифугах. Цилиндрический образец с покрытием вращают вокруг оси (рис. 2.4). Возникающая при этом центробежная сила стремится оторвать покрытие. Впервые использование центрифуги для отслоения покрытий было предложено в 1946 Ф.Д.Холвортом [88]. Однако значительный прогресс в конструировании оборудования для испытаний был достигнут позднее [89,90].

Адгезионную прочность рассчитывают по формуле:

$$\sigma = 4\pi^2 \cdot n^2 \cdot r \cdot \rho \cdot h, \quad (2.2)$$

где:

$\rho$  - плотность покрытия;

$h$  - толщина покрытия;

$n$  - частота вращения ротора, при котором происходит отслоение покрытия;

$r$  - радиус ротора.

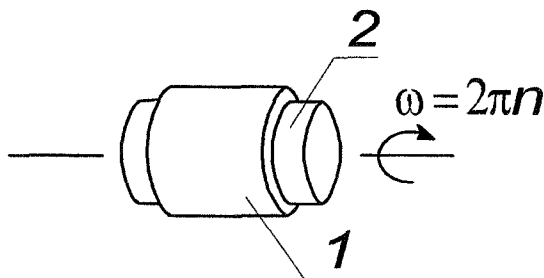


Рис. 2.4. Метод центробежных сил ( $\omega$ -скорость вращения ротора):  
1 - покрытие, 2 - цилиндрический образец

В этом методе используется достаточно сложное оборудование, так как инерция необходимая для создания отрывающего усилия при скоростях вращения более 20000 об/мин весьма высока. Кроме того, сложно контролировать момент отрыва покрытия для расчета адгезионной прочности при изменяющихся скоростях вращения ротора. Необходимо также отметить, что в случае очень тонких покрытий не возможно достичь требуемой для их отрыва центробежной силы, которая зависит от массы покрытия и ускорения. Не смотря на это, метод используется для определения адгезионной прочности различных покрытий [91,92].

**Ультразвуковой метод.** Суть этого метода состоит в том, что образец с покрытием подвергается ультразвуковой вибрации с помощью электромагнитного или пьезоэлектрического преобразователей [93]. При критических значениях частоты и амплитуды покрытие отслаивается. Рассчитывают величину силы, вызывающей отслоение покрытия.

Адгезионную прочность определяют по формуле:

$$\sigma = \rho \cdot h \cdot a, \quad (2.3)$$

где:

$\rho$  - плотность покрытия;

$h$  - толщина покрытия;

$a$  - ускорение, при котором происходит отслоение покрытия.

При использовании частоты колебаний 10 МГц можно достичь ускорения в  $10^9$  раз превышающее ускорение свободного

падения. Подобные ускорения создают и с помощью метода центробежных сил [90].

**Метод растяжения образца с покрытием [94].** Основан на совместной деформации основы и покрытия. В качестве основы использовали стандартный плоский образец для испытаний на растяжение (ГОСТ 1497-84) [95]. На образец симметрично с обеих сторон наносится покрытие до половины длины рабочей части (рис. 2.5). Плоская форма образца принята как наиболее технологичная с точки зрения нанесения покрытия и контроля его толщины.

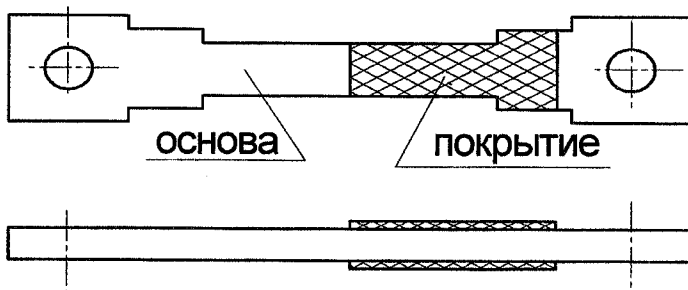


Рис. 2.5. Плоский образец для испытаний на растяжение с покрытием

Перед проведением испытаний на образец наклеивают тензодатчики для определения деформаций основы и покрытия. Для регистрации деформации, при которой происходит разрушение покрытия, используют явление акустической эмиссии. На образец с покрытием, который установлен в захваты разрывной машины, крепят датчик акустической эмиссии. Датчик акустической эмиссии располагают на участке с покрытием в нерабочей зоне образца. Момент разрушения в системе основа-покрытие определяют по резкому усилению уровня сигнала акустической эмиссии. При растяжении образца возможно два вида разрушения покрытия: отслоение и растрескивание. Размещение датчика акустической эмиссии в нерабочей зоне обеспечивает отсутствие паразитного сигнала при удлинении покрытия.

Деформация, при которой появляется акустический сигнал повышенной интенсивности, является критической для испытываемой системы основа-покрытие и за ее величину

принимают деформацию основы  $\varepsilon^{кр}$ . Величина  $\varepsilon^{кр}$  является характеристикой деформативности системы основа-покрытие.

Адгезионную прочность покрытия определяют по величине максимальных касательных напряжений, возникающих в плоскости адгезионного контакта, при отслоении покрытия. Эти напряжения вычисляют по зависимостям, которые приведены в работе [96].

**Метод вздутия.** Для определения адгезионной прочности покрытий используют метод вздутия. Вздутие покрытия осуществляют за счет давления газа или жидкости через сквозное отверстие в материале основы [97-100]. Определяют площадь отрыва покрытия и давление, необходимое для его отрыва. Испытания трудоемки и требуют разработки специального оборудования. Недостатком этого метода является трудность изготовления образцов.

**Метод индентора.** Величину адгезионной прочности оценивают методом вдавливания индентора [101-105]. Определяют нагрузку, приложенную к индентору, при которой начинается отслоение покрытия.

**Метод царапания.** Суть метода состоит в том, что алмазный или твердосплавный резец перемещается вдоль поверхности покрытия (рис. 2.6). Вертикальную нагрузку  $P$  увеличивают до тех пор, пока не произойдет отслаивание покрытия. Критическую нагрузку, вызвавшую отслоение покрытия, используют для определения адгезионной прочности. Первоначально метод был разработан для определения адгезии напыленных металлических пленок на стекло [106]. В настоящее время широко используется для определения адгезионных свойств различных покрытий [53,107,108].

Наблюдение за процессом царапания производится:

- с помощью оптического микроскопа,
- сканирующей электронной микроскопии,
- интерференционной оптической микроскопии.

При постепенном увеличении нагрузки на резец наблюдают или резкое увеличение царапины, или периодичность повреждений поверхности покрытия. Для регистрации момента отслаивания покрытия используют сигналы акустической эмиссии.

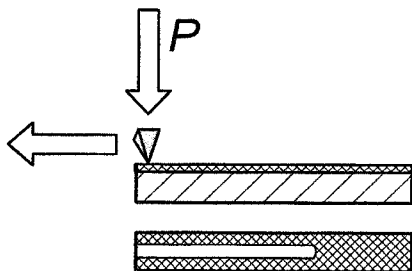


Рис. 2.6. Схематическое изображение метода царапания

Разновидностью этого метода является нанесение нескольких параллельных канавок. При таких испытаниях о величине адгезионной прочности делают вывод по расстоянию между канавками, при котором покрытие начинает отслаиваться.

### 2.2.2. Методы качественной оценки

Для качественной оценки адгезионной прочности используются разные методы, основанные на одновременной деформации покрытия и основы. Нарушение сцепления покрытия с основой позволяет оценить свойства адгезионного соединения. Деформацию осуществляют с помощью разных видов нагружения. Отслоение покрытия вызывают напряжения, возникающие в зоне адгезионного контакта.

**Метод клейкой ленты.** В этом методе для отслаивания покрытия используют клейкую ленту, прикрепленную к поверхности покрытия. Достоинством метода является относительно простая подготовка образцов к испытаниям. К недостаткам метода относится низкая точность определения адгезионной прочности и влияние клея на адгезионную прочность.

**Абразивный метод.** Используют в качестве экспресс-метода контроля адгезионной прочности [109] (рис. 2.7). Испытуемый образец с покрытием обдувают абразивом. При некачественном покрытии происходит его частичное отслоение или растрескивание. Достоинство метода состоит в быстроте испытаний и отсутствии необходимости изготовления специальных образцов.



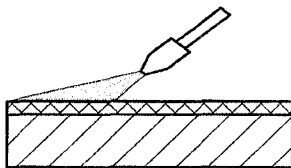


Рис. 2.7. Абразивный метод

**Ударный метод.** Существует большое количество методов оценки адгезионной прочности с помощью ударных нагрузок [110-113]. Косвенно можно оценить адгезионную прочность после ударов шарика, который неоднократно под действием нагрузки ударяет поверхность покрытия [114]. Подсчитывают количество ударов шарика о поверхность до разрушения покрытия.

**Неразрушающие методы контроля.** Для измерения адгезионной прочности используют также неразрушающие методы контроля. Они основаны на корреляции между адгезионной прочностью и физическими свойствами адгезионных соединений. Это следующие методы: электронно-микроскопический, люминесцентный, радиометрический, ультразвуковой, фотометрический, модуляционно-поляриметрический и ряд других.

### *2.3. Измерение когезионной прочности покрытий*

Попытка характеризовать систему основа-покрытие свойствами только адгезионного контакта выглядит неубедительно [80,115,116]. С другой стороны, сведения только о когезионной прочности покрытия не позволяют сделать вывод о прочностных свойствах системы основа-покрытие в целом.

Когезионную прочность может быть реализована только при достаточной адгезионной прочности покрытия. Поэтому бессмысленно создание покрытия с высокой когезионной прочностью, которое остается нереализованным вследствие отслоения его от основы. Также нецелесообразно создание системы основа-покрытие с слишком высокой адгезионной прочностью [116,117].

Методы измерения когезионной прочности покрытий весьма многочисленны. Считается, что измерить когезионную

прочность экспериментально относительно просто. Определяют прочность на растяжение покрытия при отделении его от основы [9], не учитывая тот факт, что изготовление образцов является довольно трудоемким процессом.

Проводят также испытания покрытий на изгиб. Для этого из отделенного от основы покрытия изготавливают образцы и измеряют их прочность при изгибе [118-120]. Прочность хрупких покрытий при изгибе легче измерить, чем при растяжении [10]. Кроме того, определяют предел прочности покрытия на растяжение и на изгиб при испытаниях образцов, у которых на основу нанесено покрытие [121].

Работ, в которых исследуют прочность покрытия при сжатии не так много, как работ, в которых измеряют прочностные характеристики покрытий при растяжении и изгибе. Возможно, одной из причин этого является сильная зависимость прочности при сжатии от формы образца. Прочность при сжатии показывает максимальное сжимающее напряжение, которое выдерживает образец до разрушения.

Так как тонкие образцы могут терять устойчивость по Эйлеру, то сжатию подвергают массивные образцы в виде цилиндров диаметром от 5 до 10 мм и высотой, равной полутора-двум диаметрам [120]. Полученные данные использовать при расчетах на прочность покрытий следует крайне осторожно.

Для определения прочности при сжатии используют также образцы из покрытий в виде тонкостенного кольца [12]. Использование таких образцов позволяет не учитывать радиальные напряжения. Если диаметр кольца велик, то оно не потеряет устойчивости по Эйлеру. Но, если толщина кольца мала, а диаметр велик, то оно может при сжатии терять локальную устойчивость. Эти ограничения осложняют практическое применение образцов данной формы.

Покрытия оказывают лучшую сопротивляемость напряжениям сжатия, чем растяжения. Так пределы прочности при растяжении и сжатии для одного и того же покрытия могут отличаться в 4 раза и более [122].

О прочности хрупкого покрытия судят по числу циклов нагружения до разрушения покрытия [123]. При испытаниях на прочность покрытий металлический образец, с нанесенным на него покрытием, нагружают циклической нагрузкой.

Предложенный способ позволяет получать прочностные характеристики покрытий в условиях, близких к эксплуатационным, и обеспечивает обоснованный выбор покрытий для различных изделий.

#### *2.4. Измерение трещиностойкости покрытий*

Еще одним важным параметром, характеризующим прочностные свойства покрытий, является трещиностойкость. Эта характеристика используется при выборе материала покрытия, оптимизации режимов нанесения покрытий, а также для анализа причин разрушения покрытий. В покрытии существуют дефекты, которые являются концентраторами напряжений. В этих местах возникают трещины, которые могут вызывать когезионное разрушение покрытия.

Для компактных материалов и относительно толстых покрытий трещиностойкость измеряется достаточно просто [124,125]. Однако определение трещиностойкости для тонких покрытий<sup>1</sup> вызывает трудности вследствие их небольшой толщины [126]. В большинстве работ трещиностойкость покрытий определяют методами индентирования [127-134]. Для определения трещиностойкости используют также царапание [135-137], методы испытаний на изгиб [138,139] и растяжение. Рассмотрим эти методы подробнее.

**Индентирование.** Индентирование является наиболее широко используемым методом определения трещиностойкости покрытий. В работе [132] использовалась ионно-лучевая обработка поверхности покрытия для создания в нем предварительной трещины. Это вызывало появление изгибающего момента вблизи трещины и способствовало росту трещин. Несимметричный индентор Кнупа использовался для создания условий плоской деформации при испытаниях. Поэтому при нагружении с помощью этого индентора трещины в покрытии возникали параллельно предварительно созданной

---

<sup>1</sup> Деление на толстые и тонкие покрытия весьма условно и зависит от технологии нанесения, способа нагружения при испытаниях, а также толщины покрытия и основного материала. Так, например, в работе [20] под толстыми покрытиями, понимают покрытия, у которых толщина приблизительно равна толщине основы.

трещине. Трещиностойкость выражалась как функция затупления вершины трещины  $\delta$  перед когезионным разрушением покрытия:

$$K_{Ic} = \sqrt{m\delta\sigma_y E}, \quad (2.4)$$

где:

$m$  - безразмерная константа, приблизительно равная 2,0 при условии плоской деформации [140];

$\sigma_y$  - предел текучести покрытия;

$E$  - модуль упругости покрытия.

Недостатки этого метода связаны с трудностью создания предварительной трещины и измерением степени затупления вершины трещины с помощью сканирующей электронной микроскопии.

Используют также индентирование без предварительно созданной трещины. Когда уровень напряжений превышает критическое значение, то начинается растрескивание или отслоение покрытия. Сначала измеряют длину радиальных трещин  $c$ , а затем рассчитывают величину трещиностойкости  $K_{Ic}$  по следующей зависимости:

$$K_{Ic} = \delta \cdot \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{P}{c^{\frac{3}{2}}}\right), \quad (2.5)$$

где:

$P$  - нагрузка, приложенная к индентору;

$E$  - модуль упругости покрытия;

$H$  - твердость покрытия;

$\delta$  - эмпирическая константа, которая зависит от геометрических размеров и вида индентора. Для алмазной пирамиды Викерса  $\delta = 0,016$  в соответствии с [141].

Длину трещины  $c$  определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии. Недостатками этого метода являются сложность определения длины трещины, а также не возможность использования методики при небольшой величине трещиностойкости покрытия.

В работах [142-144] предполагается, что между нагрузкой индентирования  $P$  и длиной радиальной трещины  $c$  существует следующая зависимость:

$$\frac{P \cdot \chi_r}{c^{3/2}} = K_{Ic} - 2\sigma(c)^{1/2}, \quad (2.6)$$

где:

$\sigma$  - остаточные напряжения на поверхности.

Для индентора Берковича  $\chi_r = 0,016(E/H)^{1/2}$ . Так как величины  $P$ ,  $E$ ,  $H$  и  $c$  можно определить экспериментально, то построение графика зависимости величины  $\frac{P \cdot \chi_r}{c^{3/2}}$  от значения  $2(c)^{1/2}$  приводит к прямой линии, которая пересекает ось ординат в точке с координатой  $(0, K_{Ic})$ , и имеет наклон равный величине  $\sigma$ . Первоначально этот метод разрабатывался для однородных материалов, но используется и для определения трещиностойкости покрытий [145].

**Царапание.** При таких испытаниях определяют нагрузку, при которой появляется первая когезионная трещина в покрытии. В работе [146] определяли критическую нагрузку, вызывающую появление когезионных трещин. Вводится термин “scratch toughness” (трещиностойкость при царапании) [147].

В работе [137] определяли трещиностойкость тонких покрытий по формуле:

$$K_{Ic} = \sigma \sqrt{b} \cdot f(a, b), \quad (2.7)$$

где:

$\sigma$  - полученные с помощью метода конечных элементов напряжения растяжения, которые вызывают появление трещины в покрытии при царапании;

$a$  - длина трещины;

$b$  - расстояние между трещинами;

$f(a, b)$  - безразмерная функция, которая зависит от длины трещины  $a$  и расстояния между трещинами  $b$ .

Так как  $a \gg b$ , то выражение (2.7) преобразуется в следующее:

$$K_{Ic} = \sigma \sqrt{b/2} \quad (2.8)$$

В связи с тем, что расчет величины  $\sigma$  производится с помощью метода конечных элементов, то практическое использование этого метода весьма затруднено.

**Испытания на изгиб.** Для покрытий, которые отделены от основы, измерение трещиностойкости подобно измерению трещиностойкости для компактных материалов. Однако создание трещины перед началом эксперимента в тонких покрытиях вызывает определенные технологические сложности.

Поэтому испытание на изгиб проводят без предварительно созданной трещины [148-150]. Трещиностойкость определяют по деформации, при которой количество трещин сильно увеличивается. Увеличение числа трещин определяют по увеличению амплитуды сигналов акустической эмиссии, получаемых от установленных на покрытиях датчиков [151], или непосредственным измерением плотности трещин [152]. Наблюдение за процессом образования трещин осуществляют с помощью методов сканирующей электронной микроскопии [153].

**Испытания на растяжение.** Для покрытий, которые можно отделить от основы, трещиностойкость определяют стандартными методами для компактных материалов [154].

Таким образом, можно сделать вывод, что методы измерения трещиностойкости покрытий весьма многочисленны. В то же время необходимо отметить, что при испытаниях на трещиностойкость возникают определенные методологические трудности, связанные с малой толщиной покрытия.

## ***2.5. Стандартизация в области определения прочностных свойств покрытий***

Не существует единого стандартного метода определения адгезионной прочности покрытий [155]. В основу стандарта ASTM C633-01 [156] положен метод нормального отрыва цилиндрических образцов. Подобные стандарты существуют и в других странах [157-161].

Образец для испытаний в соответствии со стандартом ASTM C633-01 [156] показан на рис. 2.8. В стандартах [156-161] используют цилиндрические образцы, которые отличаются диаметрами (от 25,4 мм в [156] до 40 мм в [158]). Концентрация напряжений вблизи края образцов зависит от их диаметра. Поэтому величина адгезионной прочности может отличаться при испытаниях с помощью этих стандартов. Для снижения концентрации напряжений предлагают различные конфигурации

образцов [164,165]. Другие ограничения связанные с применением этих стандартов на основе метода нормального отрыва описаны выше.

Стандарт ASTM D4541-2002 [166] предназначен для определения механических свойств покрытий. В стандарте определяют прочностные характеристики покрытий при испытаниях на растяжение образцов нагрузкой, которая приложена нормально к поверхности основы. Растягивающая нагрузка может вызвать адгезионный отрыв покрытия, отрыв одного из слоев многослойного покрытия, когезионное разрушение покрытия, разрушение клея или комбинацию этих видов разрушения. В зависимости от вида разрушения получают ту ли иную прочностную характеристику покрытия.

В стандарте JIS H 8504-1999 [167] рассмотрены области применения и ограничения на использование следующих методов оценки прочности сцепления покрытия: метода вдавливания, метода царапания, метода среза, метода нагрева, метода термоудара, метода клейкой ленты, метода отрыва, метода испытания на растяжение, метода испытания на изгиб.

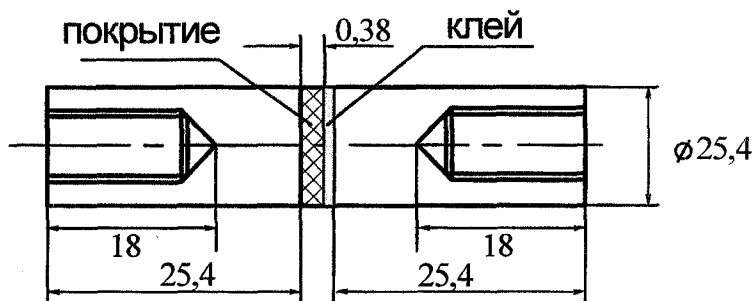


Рис. 2.8. Образец для испытаний по ASTM C633-01  
(0,38 мм - минимальная толщина покрытия)

Метод испытаний на отрыв для определения прочности сцепления покрытия приведен в ГОСТ 9.304-87 [168]. Стандарт распространяется на газотермические покрытия из цинка, алюминия и их сплавов, предназначенные для защиты от коррозии стали и чугуна, и устанавливает общие требования к поверхности основного металла, к покрытиям и методам контроля. В соответствии с этим стандартом адгезионную

прочность определяют при равномерном отрыве покрытия, нанесенного на торец образца, который склеивают с контробразцом без покрытия. Испытания проводят на образцах, имеющих цилиндрическую форму диаметром 25 мм и высотой 16 мм (рис. 2.9). Толщина покрытия должна быть не менее 0,2 мм. Для повышения прочности клеевого соединения поверхность контробразца подвергают струйно-абразивной обработке. Для склеивания образцов и контробразцов применяют клей на основе эпоксидной смолы. При склеивании необходимо обеспечить совмещение осей испытуемого образца и контробразца с точностью 0,1 мм. Натек клея с цилиндрической поверхности образцов удаляют в процессе загустевания клея, когда он находится в пластическом состоянии, или после затвердевания. Образцы закрепляют в специальном центрирующем приспособлении, обеспечивающем соосность при наложении нагрузки, и помещают в испытательную машину. Испытания проводят на испытательных машинах, обеспечивающих плавное нагружение образца со скоростью 1-10 мм/мин. Прочность сцепления покрытия  $\sigma$  вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S}, \quad (2.9)$$

где:

$P$  - разрывное усилие;

$S$  - площадь поперечного сечения образцов.

Прочность сцепления испытуемого покрытия вычисляют как среднее арифметическое результатов пяти испытанных образцов.

В соответствии с этим стандартом проводят также качественную оценку прочности сцепления покрытия с основным металлом методом нанесения сетки царапин. Для этого на поверхность контролируемого покрытия острием режущего инструмента (твердость материала острия должна быть выше твердости покрытия не менее чем на 30%) наносят сетку царапин. Царапины прорезают до основного металла. На контролируемой поверхности не должно быть отслаивания покрытия.

Стандарт ГОСТ 9.301-86 [169] распространяется на металлические и неметаллические неорганические покрытия,



получаемые электрохимическим, химическим и горячим способами, устанавливает общие требования к поверхности основного металла и покрытиям в процессе их производства, а также к контролю качества основного металла и покрытий. Стандарт не распространяется на покрытия, используемые в качестве технологических подслоев, на никелево-хромовые, медно-никелевые и медно-никелево-хромовые, имеющие только декоративное назначение, и не учитывает изменения покрытий, появившиеся при сборке и испытаниях изделий.

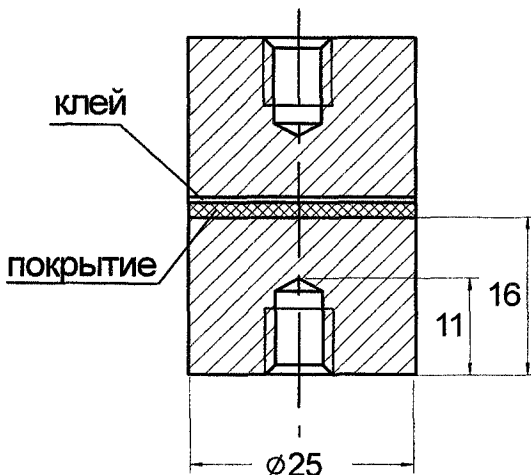


Рис. 2.9. Образец для испытаний по ГОСТ 9.304-87

Стандарт ГОСТ 9.302 - 88 [170] определяет:

- 1) внешний вид покрытия,
- 2) толщину покрытия,
- 3) пористость покрытия,
- 4) прочность сцепления покрытия,
- 5) защитные характеристики неметаллических органических покрытий,
- 6) химический состав покрытия,
- 7) маслостойкость покрытий,
- 8) защитные характеристики металлических покрытий,
- 9) функциональные свойства покрытий,
- 10) методы определения остаточных напряжений металлических электрохимических покрытий.

Для контроля прочности сцепления покрытий стандартом предусмотрено использование ряда методов, в частности, метод полирования, метод крацевания, метод изгиба, метод навивки, метод растяжения, метод нанесения сетки цапапин (метод рисок), метод вдавливания (штамповки), метод протирания. Метод контроля выбирают в зависимости от вида покрытия с учетом свойств основного металла и металла покрытия, типа и назначения детали.

**Метод полирования** применяют для твердых покрытий толщиной до 30 мкм. Для полирования применяют круги из бязи, фетра и других материалов, пасту ПХВ типа ГОИ. Время полирования не менее 15 с, скорость полирования 20...30 м/с. После полирования на контролируемой поверхности не должно быть вздутий или отслаиваний покрытия.

**Метод крацевания** применяют для покрытий толщиной не более 20 мкм. Для крацевания применяют стальные и латунные (для мягких покрытий) щетки с диаметром проволоки 0,1...0,3 мм. Частота вращения щеток составляет 1500...2800 мин<sup>-1</sup>. Время крацевания не менее 15 с. После крацевания на контролируемой поверхности не должно быть вздутий или отслаивания покрытия.

**Метод изгиба** применяют для покрытий на деталях, изготовленных из материала толщиной или диаметром не более 3 мм. При проведении контроля деталь (образец) с покрытием изгибают вручную или с помощью плоскогубцев под углом 90° в одну сторону, затем в другую до излома. В месте излома не должно быть отслаивания покрытия. Растрескивание покрытия не учитывается.

**Метод навивки** применяют для покрытий на проволоке. Проволоку диаметром до 1 мм включительно навивают на стержень утроенного диаметра, проволоку диаметром более 1 мм — на проволоку того же диаметра так, чтобы образовалось не менее трех витков с сохранением расстояния между витками, равного диаметру проволоки. После навивки не должно быть отслаивания покрытия. Растрескивание покрытия не учитывается.

**Метод растяжения** применяют для покрытий на пружинах. Пружины с диаметром проволоки до 1 мм включительно контролируют выпрямлением, более 1 мм — растяжением пружины

на двойную длину. После выпрямления или растяжения не должно быть отслаивания покрытия. Растрескивание покрытия не учитывается.

**Метод нанесения сетки царапин (метод рисок).** Метод применяют для покрытий толщиной не более 20 мкм. На поверхности контролируемого покрытия острием (твердость материала острия должна быть выше твердости покрытия) наносят не менее трех параллельных рисок с расстоянием между ними от 2 до 3 мм и перпендикулярно к ним также не менее трех параллельных рисок. Риски наносят в одном направлении острием, установленным под углом 30°, глубиной до основного металла. После контроля не должно быть отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов.

**Метод нагрева** применяют для покрытий на любых деталях, кроме имеющих паяные соединения, выполненные низкотемпературными припоями. При проведении контроля деталь (образец) с покрытием нагревают до температуры, указанной в стандарте, выдерживают при данной температуре в течение одного часа и охлаждают на воздухе. После контроля не должно быть вздутия или отслаивания покрытия.

**Метод изменения температур** применяют для покрытий на любых деталях, кроме имеющих паяные соединения, выполненные низкотемпературными припоями. При проведении контроля деталь (образец) с покрытием нагревают до температуры, указанной в стандарте, выдерживают при данной температуре в течение 15 минут и быстро охлаждают погружением в воду с температурой от 15 до 25°C. После контроля не должно быть вздутия или отслаивания покрытия.

**Метод опилочки** применяют для покрытий толщиной более 5 мкм. Контроль проводят на образцах, вырезанных из детали перпендикулярно к поверхности покрытия, с площадью поперечного сечения не менее 2 см<sup>2</sup>. Образец зажимают в тисках и опиливают по срезу напильником с набором мелких зубьев. Опилочку проводят в направлении от основного металла к покрытию под углом 45°. Для мелких деталей допускается срез с одной стороны до вскрытия основного металла. После контроля не должно быть отслаивания покрытия.

**Метод выдавливания (штамповки)** производится по ГОСТ 10510-80. После контроля не должно быть шелушения и

отслаивания покрытия. Растрескивание основного металла не учитывается.

**Метод протирания.** При проведении контроля поверхность покрытия вручную протирают белой бумагой или карандашной резинкой в течение 2-3 с. Контроль проводят не ранее чем через 24 часа после хроматирования. После контроля не должно быть изменения цвета пленки или ее удаления с покрытия.

Стандарт ДСТУ 2831-94 [171] распространяют на металлические и неметаллические неорганические защитные и защитно-декоративные покрытия деталей и составных единиц велосипедов, мотоциклов, мопедов. В стандарте установлены требования к покрытиям, к выбору видов и толщин покрытий, а также к поверхности основного металла. Качество металлических и неметаллических покрытий контролируют в соответствии с требованиями ГОСТ 9.301-86 и ГОСТ 9.302-88. Места проверки толщины покрытий указывают в технологической документации.

Стандарт ДСТУ 2639-94 [172] предназначен для испытаний на прочность сцепления газотермических покрытий, которые работают при высоких температурах.

ДСТУ 3366-96 [173] определяет общие требования к методам триботехнических испытаний газотермических износостойких покрытий, предназначенных для эксплуатации в режиме смешанного трения, а также к условиям изготовления и испытаниям образцов с газотермическими покрытиями и оценки полученных результатов.

Метод царапания для определения адгезионной прочности описан в DIN V ENV 1071-3 (1994) [174]. Различные стандартные методы для определения адгезионной прочности приведены также в [175].

Проведенный анализ стандартных методов испытаний покрытий позволяет сделать вывод о том, что не существует единой методики определения прочностных свойств покрытий. Всем методам присущи те или иные недостатки, области их применения ограничены требованиями стандартов, что осложняет сравнительный анализ свойств, полученных с помощью разных стандартов.

## 2.6. Рекомендации по выбору методики испытаний

Анализ, обоснование и разработка рекомендаций по использованию методов испытаний для определения механических свойств функциональных покрытий является, одним из наиболее важных этапов исследования, который позволяет сделать вывод о поведении покрытий при эксплуатации.

Довольно часто значения адгезионной прочности, полученные после испытаний образцов с покрытиями, не соответствует реальным значениям. Чтобы уменьшить различие в результатах измерения адгезионной прочности на образцах и реальных значений адгезионной прочности следует рекомендовать определенную последовательность операций по выбору методов испытаний образцов с функциональными покрытиями.

Сначала необходимо рассмотреть условия эксплуатации конструкции (детали, изделия), провести анализ температурных полей, напряженного состояния и воздействия внешней среды. При этом учитывают градиенты температур по сечению и условия теплообмена с окружающей средой, скорость и цикличность нагружения, возможность протекания различных физико-химических процессов, обусловленных контактом с внешней средой. На основании анализа условий эксплуатации выявляют основные факторы, ограничивающие прочностные свойства, а также факторы, влиянием которых можно пренебречь. Определяют погрешность методики испытаний. Это позволит упростить выбор режимов нагружения, среды испытаний и размеров образцов для испытаний.

Затем осуществляют выбор метода испытаний, который наиболее более полно охватывает влияние всех факторов. Если такой метод отсутствует среди известных, то следует разработать новый метод, который будет наиболее более полно отражать реальные условия эксплуатации конструкции (детали, изделия).

По результатам испытаний, проведенных на образцах в соответствии с выбранной или разработанной методикой, проводят определение механических свойств системы основа-покрытие. В случае если они не попадают в регламентированные поля допусков, то на основании анализа процессов разрушения

покрытий и их микроструктуры, разрабатывают научно-обоснованные рекомендации по оптимизации технологического процесса нанесения функциональных покрытий.

### *Литература к разделу 2*

1. Поляков В.В., Головин А.В. Модули упругости пористых металлов// Физика металлов и металловедения.-1995.-Т.79,Вып.2.-С.57-60.
2. Cytermann R. Contiguity and properties of porous materials// *Fragm. Form and Flow Fract. Media: Proc. of 3 conf., Neve Jean, 1986.-Bristol, 1986.-P.458-472.*
3. Бальшин М.Ю., Федоров С.Г. Контактные и упругие характеристики порошковой меди// Изв. АН СССР. Металлы.-1965.-№1.-С.166-172.
4. Огнеупоры для космоса: Справочник. - М.: Металлургия, 1967.-268с.
5. Аппен А.А. Температурустойчивые неорганические покрытия.-Л.: Химия, 1976.-296с.
6. Phani K.K., Niyogi S.K. Elastic modulus-porosity relationship for  $Si_3N_4$ // *Journal of Materials Science Letters.*- 1986.- V.6, No5.-P.511-515.
7. Харламов Ю.А. Прогнозирование пористости порошковых покрытий// Порошковая металлургия.-1990.-№12.-С.36-41.
8. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких материалов и соединений. - К.: Техника, 1982.-167с.
9. Хасуи А. Техника напыления. Пер. с яп. -М.: Машиностроение, 1975.-288с.
10. Tucker Jr R.C. Structure property relationships in deposits produced by plasma spray and detonation gun techniques// *Journal of Vacuum Science and Technology.*- 1974.- V.11, No4.- P.725-734.
11. Kawase R., Tanaka K., Hamamoto T., Haraguchi H. Study on elastic constant and residual stress measurements during ceramic coating// *Thermal Spray Research and Application: Proc. of the 3th National Thermal Spray Conf., Long Beach, California, 20-25 May 1990.-P.339-342.*
12. Price M.O., Wolfla A., Tucker R.C. Some comparative properties of laves- and carbide strengthened coating deposited by plasma spray or detonation gun// *Thin Solid Films.*-1977.-V.45, No2.-P.309-319.
13. McPherson R., Cheang P. Elastic anisotropy of APS alumina coatings and its relationship to microstructure// *Proc. Satellite Symp. High Performance Ceramic Films and Coatings 7th Int. Meeting on Modern Ceramics Technologies (7th CIMTEC - World Ceramics Congress) Montecatini Terme, Italy, 27-30 June 1990.- 1990.- P.277-290.*
14. Kim H.J., Kweon Y.G. Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests// *Thin Solid Films.*- 1999.- V.342, No1-2.- P.201-206.

15. Tani K., Nakahira H., Miyajima K., Harada Y. Thermal and elastic-anisotropy of thermally sprayed coatings// Materials Transactions JIM. - 1992.- V.33, No6.- P.618-626.
16. Johnson C.A., Ruud J.A., Bruce R., Wortman D. Relationships between residual stress, microstructure and mechanical properties of electron beam physical vapor deposition thermal barrier coatings // Surface and Coatings Technology.- 1998.- V.109, Nos1-3.-P.80-85.
17. Sevostianov I., Kachanov M. Plasma-sprayed ceramic coatings: anisotropic elastic and conductive properties in relation to the microstructure; cross-property correlations// Materials Science and Engineering A.- 2001.- V.297, No1-2.- P.235-243.
18. Tsui Y.C., Doyle C., Clyne T.W. Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 1: Mechanical properties and residual stress levels// Biomaterials.- 1998.- V.19, No22.- P.2015-2030.
19. Kuroda S., Clyne T.W. The quenching stress in thermally sprayed coatings// Thin Solid Films.-1991.-V.200, P.49-66.
20. Roche A.A., Guilleminet J. Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates// Thin Solid Films. - 1999.-V.342.- P.52-60.
21. Khan M.S.A., Clyne T.W. Microstructure and abrasion resistance of plasma sprayed cermet coating // Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems, C.C.Berndt (Ed.), Published by ASM International, Materials Park, Ohio-USA, 1996.-P.113-122.
22. Koutsomichalis A., Badekas H. Plasma-sprayed copper-nickel-indium coatings on titanium-alloys// Materials and Manufacturing Processes.- 1995.- V.10, No5.- P.1087-1092.
23. Вирник А.М., Мельников Е.В., Телегин Г.П., Рошин Б.В. Свойства и применение плазменно-напыленных материалов в конструкциях МГД-генераторов// Жаростойкие покрытия для защиты конструкционных материалов, Л.: Наука, 1977.- С.151-153.
24. Анциферов В.Н., Шмаков А.М., Агеев С.С., Буланов В.Я. Газотермические покрытия/ Под ред. В.Н.Анциферова; РАН УрО, Ин-т металлургии, Екатеринбург: Наука, 1994.- 318с.
25. Войтенко А.Ф., Копетман Л.Н. Определение характеристик упругости и прочности порошковых покрытий// Проблемы прочности.-1993. - №3. - С.94-97.
26. Thurn G., Schneider G.A., Bahr H.A., Aldinger F. Toughness anisotropy and damage behavior of plasma sprayed ZrO<sub>2</sub> thermal barrier coatings// Surface and Coatings Technology.- 2000.- V.123, No2-3.- P.147-158.
27. Захаров Б.М., Новиков В.Н., Варигин А.Б. др. Исследование механических характеристик плазменного покрытия ВКНА// Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания "Теория и практика газотермического нанесения покрытий": В 2-х т. // Отв. ред. Н.Миллер и др. - Рига: Зинатне.- 1980-Т.2.-С.55-57.

28. Siemers P.A., Mehan R.L. Mechanical mechanical and physical properties of plasma-sprayed stabilized zirconia// *Ceram. Eng. Sci. Proc.* -1983. -V.4.- P.828-840.
29. Thompson J.A., Clyne T.W. The effect of heat treatment on the stiffness of zirconia top coats in plasma-sprayed TBCs// *Acta Materialia.*- 2001.- V.49,№9.- P.1565-1575.
30. Azarmi F., Coyle T., Mostaghimi J. Young's modulus measurement and study of the relationship between mechanical properties and microstructure of air plasma sprayed alloy 625// *Surface and Coatings Technology.*- 2009.- V.203,№8.- P.1045-1054.
31. Fawcett N. A novel method for the measurement of Young's modulus for thick-film resistor material by flexural testing of coated beams // *Measurement Science and Technology.*- 1998.- V.9,№12.-P.2023-2026.
32. Yilbas B.S., Arif A., Gondal M.A. HVOF coating and laser treatment: three-point bending tests// *Journal of Materials Processing Tech.*- 2005.- V.164-165.- P.954-957.
33. You J.H., Hoschen T., Lindig S. Determination of elastic modulus and residual stress of plasma-sprayed tungsten coating on steel substrate// *Journal of Nuclear Materials.*- 2006.- V.348,№1-2.- P.94-101.
34. Wan D., Zhou Y., Bao Y. Evaluation of the elastic modulus and strength of unsymmetrical Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating on Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> substrate by a modified relative methodology// *Materials Science and Engineering A.*- 2008.- V.474,№1-2.- P.64-70.
35. Li H., Khor K.A., Cheang P. Young's modulus and fracture toughness determination of high velocity oxy-fuel-sprayed bioceramic coatings// *Surface and Coatings Technology.*- 2002.- V.155,№1.- P.21-32.
36. Hsueh C.H. Some considerations of determination of residual stresses and Young's module in ceramic coatings// *Journal of the American Ceramic Society.*- 1991.-V.74,№7.-P.1646-1649.
37. Tassini N., Patsias S., Lambrinou K. Ceramic coatings: A phenomenological modeling for damping behavior related to microstructural features// *Materials Science and Engineering A.*- 2006.- V.442,№1-2.- P.509-513.
38. Richard C.S., Lu J., Beranger G., Decomps F. Study of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings. Part 1. Microstructures and modulus// *Journal of Thermal Spray Technology.* - 1995. - V.4,№4.-P.342-346.
39. Chiu C.C. Determination of the elastic modulus and residual stresses in ceramic coating using a strain gage// *Journal of the American Ceramic Society.*- 1990.-V.73,№7.-P.1999-2005.
40. Watkins R., Green D.J., Ryba E.R. Determination of Young's modulus in chemically vapor-deposited SiC coating // *Journal of the American Ceramic Society.*- 1993.-V.76,№8.-P.1965-1968.
41. Asada H., Kishi Y., Hirose Y. Measurement of Young's of TiC-coated film by the X-ray method // *Thin Solid Films.*- 1993.- V.236.- P.247-252.



42. Kim Y. Elastic modulus measurement of thin film using a dynamic method// Journal of Electronic Materials.- 1997.- V.26, No9.- P.1002-1008.
43. Kucuk A., Berndt C.C., Senturk U. et al. Influence of plasma spray parameters on mechanical properties of yttria stabilized zirconia coatings. I: Four point bend test// Materials Science and Engineering A.- 2000.- V.284. - P.29-40.
44. Вязовская Л.М., Гутман Г.Н., Фокин В.Г. Определение модуля упругости тонких покрытий// Зав. лаб.-1986.-Т.52, №10.-С.76-77.
45. Khan A., Philip J., Hess P. Young's modulus of silicon nitride used in scanning force microscope cantilevers// Journal of Applied Physics.- 2004.- V.95, No4.- P.1667-1672.
46. А.с.1281868 СССР, МКИ G 01 В 5/30. Способ определения модуля упругости покрытий/ М.Л.Козлов (СССР) №3872871/25-28; Заявлено 09.01.85; Опубл. 07.01.87; Бюл №1.-2с.
47. Rybicki E.F., Shadley J.R., Xiong Y., Greving D.J. A cantilever beam method for evaluating Young's modulus and Poisson's ratio of thermal spray coatings// Journal of Thermal Spray Technology.- 1995.-V.4, No4.-P.377-383.
48. Микитишин С.И., Банах Ю.О., Здобнова Е.С., Запоточный В.И. Устройство непрерывного внедрения индентора в материал для определения модуля Юнга и микротвердости// Зав.лаб. -1991.- Т.57, №9.- С.68-69.
49. Ding Y.Q., Zhang Y., Northwood D.O., Alpas A.T. PVD NiAl intermetallic coatings: microstructure and mechanical properties// Surface and Coatings Technology.- 1997.- V.94-95, V.1-3.- P.483-489.
50. Манохин А.И., Шоршоров М.Х., Кудинов В.В., Булычев С.И. Оценка механических свойств покрытий методом непрерывного вдавливания индентора// Защитные покрытия на металлах. -1986. -Вып.20. -С.61-66.
51. Макушкин А.П. Методика определение модуля упругости полимерных покрытий// Завод. лаб.-1973.-Т.39, №2.-С.207-209.
52. Wallace J.S., Ilavsky J. Elastic modulus measurements in plasma sprayed deposits// Journal of Thermal Spray Technology.- 1998.- V.7, No4.- P.521-526.
53. Rats D., Hajek V., Martinu L. Micro-scratch analysis and mechanical properties of plasma-deposited silicon-based coatings on polymer substrates// Thin Solid Films.- 1999.- V.340, Nos1-2.- P.33-39.
54. Musil J., Kunc F., Zeman H., Polakova H. Relationships between hardness, Young's modulus and elastic recovery in hard nanocomposite coatings// Surface and Coatings Technology.- 2002.- V.154, Nos2-3.- P.304-313.
55. Bucaille J.L., Stauss S., Schwaller P., Michler J. A new technique to determine the elastoplastic properties of thin metallic films using sharp indenters// Thin Solid Films.- 2004.- V.447.-P.239-245.
56. Bellan C., Dhers J. Evaluation of Young modulus of CVD coatings by different techniques// Thin Solid Films.- 2004.- V.469.- P.214-220.

57. Li J., Ding C. Determining microhardness and elastic modulus of plasma-sprayed  $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$  coatings using Knoop indentation testing// *Surface and Coatings Technology*.- 2001.- V.135, No2-3.- P.229-237.
58. Leigh S.H., Lin C.K., Berndt C.C. Elastic response of thermal spray deposits under indentation tests// *Journal of the American Ceramic Society*.- 1997.- V.80, No8.- P.2093-2099.
59. Ярошевская Л.Я., Ляшенко Б.А., Толстопятов Р.В., Смищенко О.П. К вопросу об оценке метода составного сечения для определения упругих свойств эмалевых покрытий// *Проблемы прочности*. - 1972. - №5. - С.120-123.
60. McKee D.W., Shores D.A., Luthra K.L. The effect of  $\text{SO}_2$  and NaCl on high temperature hot corrosion// *J. Electrochem. Soc.*- 1978.-No3.-P.411-419.
61. Куприанов И.Л., Ивашко В.С., Верстак А.А. и др. Плазменное напыление теплозащитных покрытий// *Порошковая металлургия*.-1992.- №16.-С.77-84.
62. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. - М: Машиностроение, 1981.-192с.
63. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление. - М.: Машиностроение, 1985.-240с.
64. Варвус И.А., Строган Б.Г. Копылов В.И. Изменение физико-механических свойств композита диборид титана-медь при нагреве// *Порошковая металлургия*.-1989.-№1.-С.61-64.
65. Salvadori M.C., Brown I.G., Vaz A.R., Melo L.L., Cattani M. Measurement of the elastic modulus of nanostructured gold and platinum thin films// *Phys. Rev. B*.- 2003.- V.67, No15.- P.1-4.
66. Lavrentyev A.I., Rokhlin S.I. An ultrasonic method for determination of elastic moduli, density, attenuation and thickness of a polymer coating on a stiff plate// *Ultrasonics*.- 2001.- V.39, No3.- P.211-221.
67. Maddalena A. Determination of Young's modulus of thin films// *Journal of the American Ceramic Society*.- 1992.- V.75, No10.- P.2915-2917.
68. Arai M., Kishimoto K. Estimation method of Young's modulus of thermal barrier coating layer based on free bending vibration// *Journal of the Society of Materials Science, Japan*.- 2003.- V.52, No9.- P.1135-1139.
69. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. - Новосибирск: Наука, 1986.-200с.
70. Maier-Schneider D., Maibach J., Obermeier E., Schneider D. Variations in Young's modulus and intrinsic stress of LPCVD-polysilicon due to high-temperature annealing // *J. Micromech. Microeng.* 1995.-V.5, No2.- P.121-124.
71. Вакилов А.Н., Потерин Р.В., Прудников В.В., Прудникова М.В. Расчет адгезионных характеристик металлов и расплавов // *Физика металлов и металловедения*.-1995.-Т.79, Вып.4.-С.13-22.
72. Mittal K.L. Adhesion measurement of thin films// *Electrocomponent Science and Technology*.- 1976.- V.3.- P.21-42.

73. Mittal K.L., Kern W. Selected bibliography on adhesion measurement of films and coatings// Journal of Adhesion Science and Technology.- 1987.- V.1, No1.- P.247-262.
74. Steinmann P.A., Hintermann H.E. A review of the mechanical tests for assessment of thin-film adhesion// Journal of Vacuum Science and Technology A. - 1989.- V.7.- P.2267-2272.
75. Шаривкер С.Ю. Прочность сцепления плазменных напыляемых покрытий с основанием// Порошковая металлургия.- 1967.- №6.- С.70-73.
76. Ляшенко Б.А., Ришин В.В., Зильберберг В.Г., Шаривкер С.Ю. Прочность сцепления плазменных покрытий с основой// Порошковая металлургия. -1969. - №4.-С.96-100.
77. Ляшенко Б.А., Шаривкер С.Ю., Ришин В.В. и др. Прочность сцепления плазменно напыленных покрытий при высоких температурах // Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Труды IV Всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. - Л.: Наука, 1969.- С.289-294.
78. А.с. 914971 СССР, МКИ G 01 N 19/04. Устройство для определения адгезионной прочности покрытия на отрыв/ М.Э.Рахимов (СССР). - №2773024/25-28; Заявлено 24.05.79; Опубликовано 23.03.82. Бюллетень №11.- 3с.
79. Рогожкин В.М., Смирнов Ю.В., Петров В.Я. Определение адгезионной прочности газотермических покрытий // Порошковая металлургия.-1982.- №7.-С.87-91.
80. Бартенев С.С., Федько Ю.П., Григоров А.И. Детонационные покрытия в машиностроении - Л.: Машиностроение, 1982. -215с.
81. Дорожкин Н.Н., Зуев И.М. К определению прочности сцепления металлического покрытия с основой// Заводская лаборатория.- 1968.- №4. - С.480-481.
82. Пузряков А.Ф., Еремичев А.Н., Гаранов В.А. Механизм разрушения напыленных покрытий при определении адгезионной прочности штифтовым методом // Порошковая металлургия.-1984.-№4.-С.94-98.
83. Ляшенко Б.А., Ришин В.В., Астахов Е.А., Шаривкер С.Ю. Исследования прочности сцепления детонационно-напыленных покрытий// Проблемы прочности. - 1972.- №3. - С.35-38.
84. А.с 1073637 СССР, МКИ G 01 N 19/04. Образец для определения прочности сцепления элементов соединения при отрыве/ Е.П.Генин, В.В.Бродко, В.С.Ивашко, В.В.Голубев (СССР). - №3501191/25-28; Заявлено 18.10.82; Оpubл. 15.02.84; Бюл. №6.- 3с.
85. Catherall J.A., Kortegas K.E. Measurement of bond strength of flame sprayed deposits// Metal Construction and British Welding Journal. - 1972.- V.4.- P.11-13.
86. Bohme D. Modification of a known and development of a new testing method for the determination of the adhesive strength of thermally sprayed coatings// International Conference "Advances in Surface Coating Technology".- London (13-15 Feb. 1978).- V.1.- P.87-97.

87. А.с. 855443 СССР, МКИ G 01 N 19/04. Образец для определения адгезионной прочности и способ его изготовления/ В.А.Куперман, В.Л.Авраменко, М.И.Федосюк (СССР). - №2790891/25-28; Заявлено 05.07.79; Опубл. 15.08.81; Бюл №30.- 3с.
88. Hallworth F.D. Bond testing of silver-plated engine bearings// Automotive and Aviation Ind.- 1946.- V.95,№2.- P.30.
89. Beams J.W. Production and use of high centrifugal fields// Science.- 1954.- V.120,№3121.- P.619-625.
90. Beams J.W., Breazeale J.B., Bart W.L. Mechanical strength of thin films of metals// Physical Review.- 1955.- V.100,№6.- P.1657-1661.
91. Понизовский В.М., Спелков Г.П. Определение прочности сцепления хромовых покрытий со стальной основой методом больших центробежных полей // Заводская лаборатория. - 1974. - Т.40,№1. - С.107-109.
92. Alter H., Soller W. Molecular structure as a basis for adhesion. Ultracentrifugal measurement of the adhesion of epoxy polymer// Industrial and Engineering Chemistry.- 1958.- V.50,№6.- P.922-927.
93. Moses S., Witt R.K. Evaluation of adhesion by ultrasonic vibrations// Industrial and Engineering Chemistry.- 1949.- V.41,№10.- P.2334-2338.
94. Ляшенко Б.А., Шаривкер С.Ю., Цыгулев О.В. и др. Методика определения механических характеристик композиции металл - защитное покрытие// Проблемы прочности. - 1989. - №8. - С.113-115.
95. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение; Введ. 01.01.86. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 28с.
96. Уманский Э.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий// Космические исследования на Украине.- 1975.-Вып.6. - С.58-64.
97. Dannenberg H.J. Measurement of adhesion by blister method// Journal of Applied Polymer Science.- 1961.- V.5.- P.125-134.
98. Xiao L.H., Su X.P., Wang J.H., Zhou Y.C. A novel blister test to evaluate the interface strength between nickel coating and low carbon steel substrate// Materials Science and Engineering A.- 2009.- V.501,Nos1-2.- P.235-241.
99. Hinkley J.A. A blister test for adhesion of polymer films to SiO<sub>2</sub>// Journal of Adhesion.- 1983.- V.16, No2.- P.115-125.
100. Arrigoni M., Barradas S., Braccini M. et al. A comparative study of three adhesion tests (EN 582, similar to ASTM C 633, LASAT(LASr adhesion test), and bulge and blister test) performed on plasma sprayed copper deposited on aluminium 2017 substrates// Journal of Adhesion Science and Technology.- 2006.- V.20,№5.- P.471-487.
101. Kim J., Jeong J., Lee K.R., Kwon D. A new indentation cracking method for evaluating interfacial adhesion energy of hard films// Thin Solid Films.- 2003.- V.441,Nos1-2.- P.172-179.
102. Mehrotra P.K., Quinto D.T. Techniques for evaluating mechanical properties of hard coatings// Journal of Vacuum Science and Technology A.- 1985.- V.3,№6.- P.2401-2405.

103. Vasinonta A., Beuth J.L. Measurement of interfacial toughness in thermal barrier coating systems by indentation// *Engineering Fracture Mechanics*.- 2001.- V.68, No7.- P.843-860.
104. Drory M.D., Hutchinson J.W. Measurement of the adhesion of a brittle film on a ductile substrate by indentation// *Proc. R. Soc. Lond. A.* - 1996. - V.452, No1953.- P.2319-2341.
105. Li W., Siegmund T. An analysis of the indentation test to determine the interface toughness in a weakly bonded thin film coating-substrate system// *Acta Materialia*.- 2004.- V.52, No10.- P.2989-2999.
106. Heavens O.S. Some factors influencing the adhesion of films produced by vacuum evaporation// *Journal de Physique et le Radium*.- 1950.- V.11, No7.- P.355-360.
107. Heinke W., Leyland A., Matthews A. et al. Evaluation of PVD nitride coatings, using impact, scratch and Rockwell-C adhesion tests// *Thin Solid Films*.- 1995.- V.270, Nos1-2.- P.431-438.
108. Bull S.J., Berasetegui E.G. An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing// *Tribology International*.- 2006.- V.39, No2.- P.99-114.
109. Schossberger F., Franson K.D. Adhesion of evaporated metal films// *Vacuum*.- 1959.- V.9.- P.28-35.
110. Bouzakis K.D., Asimakopoulos A., Michailidis N. et al. The inclined impact test, an efficient method to characterize coatings' cohesion and adhesion properties// *Thin Solid Films*.- 2004.- V.469.- P.254-262.
111. Knotek O., Bosserhoff B., Schrey A. et al. A new technique for testing the impact load of thin films: the coating impact test// *Surface and Coatings Technology*.- 1992.- V.54, Nos1-3.- P.102-107.
112. Batista J.C., Godoy C., Matthews A. Impact testing of duplex and non-duplex (Ti, Al) N and Cr-N PVD coatings// *Surface and Coatings Technology*.- 2003.- V.163-164.- P.353-361.
113. Zhu X., Dou H., Ban Z. et al. Repeated impact test for characterization of hard coatings// *Surface and Coatings Technology*. - 2007. - V.201, Nos9-11.- P.5493-5497.
114. Arai T., Fujita H., Watanabe M. Evaluation of adhesion strength of thin hard coatings// *Thin Solid Films*.- 1987.- V.154, No1.- P.387-401.
115. Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Копылов В.И. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями. - К.: Наук. думка, 1983.-264с.
116. Ляшенко Б.А., Цыгулев О.В., Кузнецов П.Б. Необходимо ли всегда повышать адгезионную прочность защитных покрытий? // *Проблемы прочности*.-1987.-№5.-С.70-74.
117. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А. Определение оптимальной адгезионной прочности покрытий // *Пленки и покрытия ' 2001: Труды 6-й Междунар. конф. "Пленки и покрытия'2001" / Под ред. В.С.Клубникина.*- СПб: Изд-во СПбГТУ, 2001.-С.613-617.

118. Федько Ю.П. Детонационный метод нанесения покрытий // Технология машиностроения. -1981.-№6.-С.7-10.
119. Гладковский В.А., Зинштейн М.Л. Механические свойства высокопрочных материалов с покрытиями, полученными методом плазменного напыления// Термопрочность материалов и конструктивных элементов. -К.: Наук. думка, 1967.-Вып.4.-С.119-122.
120. Демиденко Л.М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. -М.: Металлургия, 1979.-216с.
121. Горбатенко В.Е., Кричевский Ю.И., Донченко Д.М. Определение прочности эмалевых покрытий на изгиб// Заводская лаборатория. -1970.-№8.-С.999-1001.
122. Дехтярь Л.И., Муравьев А.И., Лоскутов В.С. и др. Влияние размеров деталей на основные характеристики плазменнонапыленного нихрома// Тезисы докладов VIII Всесоюзного совещания "Теория и практика газотермического нанесения покрытий": В 2-х т.// Отв.ред. Н.Миллер и др. - Рига: Зинатне, 1980.-Т.2.-С.23-26.
123. А.с. 597940 СССР МКИ G 01 N 3/00. Способность испытания хрупких покрытий на прочность/ Л.А.Ярошевская, И.Г.Шерман, Л.А.Северов (СССР).- №2337071/25-28; Заявлено 09.03.,76; Опубликовано 15.03.78; Бюл. №10.- 2с.
124. Черепанов Г.П. Механика хрупкого разрушения. - М.: Наука, 1974. - 640с.
125. Гогоци Г.А., Мудрик С.П. Трещиностойкость керамики при скалывании кромки образцов// Проблемы прочности. - 2004. - №5. - С. 133-137.
126. Leung D.K., He M.Y., Evans A.G. The cracking resistance of nanoscale layers and films// Journal of Materials Research. - 1995.- V.10.- P.1693-1699.
127. Xia Z., Curtin W.A., Sheldon B.W. A new method to evaluate the fracture toughness of thin films// Acta Materialia.- 2004.- V.52.- P.3507-3517.
128. Cantera E.L., Mellor B.G. Fracture toughness and crack morphologies in eroded WC-Co-Cr thermally sprayed coatings// Materials Letters.- 1998.- V.37, No.4-5.- P.201-210 .
129. Lima M.M., Godoy C., Modenesi P.J., et al. Coating fracture toughness determined by Vickers indentation: an important parameter in cavitation erosion resistance of WC-Co thermally sprayed coatings// Surface and Coatings Technology.- 2004.- V.177.- P.489-496.
130. Lawn B.R., Evans A.G., Marshall D.B. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system// Journal of the American Ceramic Society.- 1980.- V.63.- P.574-581.
131. Volinsky A.A., Vella J.B., Gerberich W.W. Fracture toughness, adhesion and mechanical properties of low-K dielectric thin films measured by nanoindentation// Thin Solid Films.- 2003.- V.429.- P.201-210.
132. Tsui T.Y., Joo Y.C. A new technique to measure through film thickness fracture toughness// Thin Solid Films.- 2001.- V.401.- P.203-210.

133. Бякова А.В., Горбач В.Г. Сопротивление разрушению и оценка хрупкой прочности покрытий с начальным полем остаточных напряжений// Проблемы прочности. -1994.- №1. - С.51-61.
134. Бякова А.В. Особенности определения микротвердости при оценке конструкционной прочности покрытий// Проблемы прочности. -1995.-№9.- С.44-54.
135. Sundararajan S., Bhushan B. Development of a continuous microscratch technique in an atomic force microscope and its application to study scratch resistance of ultrathin hard amorphous carbon coatings// Journal of Materials Research.- 2001.- V.16.- P.437-445.
136. Hoehn J.W., Venkataraman S.K., Huang H., Gerberich W.W. Micromechanical toughness test applied to NiAl// Materials Science and Engineering A.- 1995.- V.192.- P.301-308.
137. Holmberg K., Laukkanen A., Ronkainen H. et al. A model for stresses, crack generation and fracture toughness calculation in scratched TiN-coated steel surfaces// Wear.- 2003.- V.254.- P.278-291.
138. Jaeger G., Endler I., Heilmair M. et al. A new method of determining strength and fracture toughness of thin hard coatings// Thin Solid Films.- 2000.- V.377.- P.382-388.
139. Jiang Z., Lu F.X., Tang W.Z. et al. Accurate measurement of fracture toughness of free standing diamond films by three-point bending tests with sharp pre-cracked specimens// Diamond and Related Materials.- 2000.- V.9.- P.1734-1738.
140. Wells A.A. Application of fracture mechanics at and beyond general yielding// British Welding Journal.- 1963.- V.10, No11.- P.563-570.
141. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements// Journal of the American Ceramic Society.- 1981.- V.64, No9.- P.533-538.
142. Fett T. An analysis of the residual stress intensity factor of Vickers indentation cracks// Engineering Fracture Mechanics.- 1995.- V.52, No4.- P.773-776.
143. Marshall D.B., Lawn B.R. An indentation technique for measuring stresses in tempered glass surfaces// Journal of the American Ceramic Society.- 1977.- V.60, No1-2.- P.86-87.
144. Scharf T.W., Deng H., Barnard J.A. Mechanical and Fracture-Toughness Studies of Amorphous SiC-N Hard Coatings Using Nanoindentation// Journal of Vacuum Science and Technology A.- 1997.- V.15, No3.- P.963-967.
145. Malzbender J., G. de With, J.M.J. den Toonder. Elastic modulus, indentation pressure and fracture toughness of hybrid coatings on glass // Thin Solid Films.- 2000.- V.366, Nos1-2 .-P.139-149.
146. Voevodin A.A., Rebholz C., Schneider J.M. et al. Wear resistant composite coatings deposited by electron enhanced closed field unbalanced magnetron sputtering// Surface and Coatings Technology.- 1995.- V.73, No3.- P.185-197.

147. Voevodin A.A., Zabinski J.S. Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation// *Thin Solid Films.*- 2000.- V.370,Nos1-2.- P.223-231.
148. Gille G., Wetziga K. Investigations on mechanical behaviour of brittle wear-resistant coatings I. Experimental results// *Thin Solid Films.*- V.110, Nos1-2.- P.37-54.
149. Gille G. Investigations on mechanical behaviour of brittle wear-resistant coatings II: Theory // *Thin solid films.*- 1984.-V. 111,No3.- P. 201-218.
150. Cox L.C. The four-point bend test as a tool for coating characterization// *Surface and Coatings Technology.* -1988. -V.36, Nos3-4. - P.807-815.
151. Von Stebut J., Lapostolle F., Bucsa M., Vallen H. Acoustic emission monitoring of single cracking events and associated damage mechanism analysis in indentation and scratch testing // *Surface and Coatings Technology.* - 1999. - V.116-119. -P.160-171.
152. Wiklund U., Bromark M., Larsson M. et al. Cracking resistance of thin hard coatings estimated by four-point bending// *Surface and Coatings Technology.* - 1997. -V.91,Nos1-2. - P.57-63.
153. Kalnas C.E., Mansfield J.F., Was G.S., Jones J.W. *In situ* bend fixture for deformation and fracture studies in the environmental scanning electron microscope// *Journal of Vacuum Science and Technology A.* - 1994. - V.12,No3. - P.883-885.
154. ГОСТ 25.506-85. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости при статическом нагружении. - М.: Изд-во стандартов, 1985. - 61с.
155. Долгов Н.А. Стандартизация в области определения прочностных свойств покрытий // Матер. 9-й Междунар. научн.-практ. конф. 21-25 сентября 2009, Ялта "Качество, стандартизация, контроль: Теория и практика".-К.: АТМ Украины.-2009.-С.53-55.
156. ASTM C633-01(2008): Standard method of test for adhesion or cohesive strength of flame-sprayed coatings. - Annual Book of ASTM Standards, American STM.- Philadelphia, PA, 1982.- Part 17.- P.636-642.
157. JIS H 8666-1994: Test methods for ceramic sprayed coatings.- Tokyo: Japanese Standards Association, 1994.
158. JIS H 8667-2002: Test methods for cermet sprayed coatings.- Tokyo: Japanese Standards Association, 2002.
159. DIN 50160: Determination of adhesive strength in the traction-adhesive strength test (Ermittlung ger Haftzugfestigkeit im Stinzugversuch), DIN-Normen, Beuth Verlag GmbH, Berlin 30, Aug 1981.
160. AFNOR NF A91-202-79: Characteristics and methods of test for metal spraying. - Association Francaise de Normalisation, Tour Europe, Cedex 792880, Paris, Oct 1979.
161. JIS H 8402-2004: Test methods of tensile adhesive strength for thermal-sprayed coating.



162. ISO 14916-1999: Thermal spraying — Determination of tensile adhesive strength.
163. ISO 13779-4:2002: Implants for surgery. Hydroxyapatite. Determination of coating adhesion strength.
164. Han W., Rybicki E.F., Shadley J.R. An improved specimen geometry for ASTM C633-79 to estimate bond strengths of thermal spray coatings// Journal of Thermal Spray Technology.- 1993.- V.2, No2.- P.145-150.
165. Greving D.J., Shadley J.R., Rybicki E.F. Effects of coating thickness and residual stresses on the bond strength of ASTM C633-79 thermal spray coating test specimens// Journal of Thermal Spray Technology.- 1994.- V.3, No4.- P.371-378.
166. ASTM D4541-2002: Standard test method for pull-off strength of coatings using portable adhesion testers.
167. JIS H 8504-1999: Methods of adhesion test for metallic coatings. - Tokyo: Japanese Standards Association, 1999.
168. ГОСТ 9.304-87: Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля; Введ. 01.07.87. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 7с.
169. ГОСТ 9.301-86: Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования; Введ. 27.02.86. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 15с.
170. ГОСТ 9.302-88: Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля; Введ. 01.01.79. - М.: Изд-во стандартов, 1986. - 53с.
171. ДСТУ 2831-94 (ГОСТ 28617-95): Покрыття металеві та неметалеві неорганічні веломотовиробів. Загальні вимоги та методи контролю; чинний від 01.07.95. - К: Держстандарт України, 1995. - 17с.
172. ДСТУ 2639-94: Єдина система захисту від корозії та старіння. Покрыття газотермічні. Метод визначення міцності зчеплення покриття з основою нормальним відривом в умовах температур до 1770 К; чинний від 01.01.95. - К.: Держстандарт України, 1995. - 12с.
173. ДСТУ 3366-96 (ГОСТ 30431-96): Покрыття газотермічні зносостійкі. Триботехнічні методи випробувань. Загальні вимоги; чинний від 01.07.95. - К: Держстандарт України, 1994. - 13с.
174. DIN V ENV 1071-3 (1994): Methods for testing ceramic coatings; Determination of adhesion using the scratch test.
175. ISO 2819-1995: Metallic coatings on metallic substrates. Electrodeposited and chemically deposited coatings. Review of methods available for testing adhesion.

### **РАЗДЕЛ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ В ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК**

#### **3.1 Концентрация напряжений в системе основа-покрытие**

Определение концентрации напряжений в материалах с покрытиями является актуальной задачей. Концентрация напряжений вблизи свободной кромки покрытия влияет на возникновение и развитие трещины в зоне адгезионного контакта. Следовательно, определение концентрации напряжений вблизи свободной кромки необходимо для исследования механизмов разрушения покрытий как при эксплуатации, так и при испытаниях. Для экспериментального определения адгезионной прочности также необходимо исследование концентрации напряжений в образцах с покрытиями.

Различные модели определения концентрации касательных напряжений, возникающие в плоскости адгезионного контакта, приведены в разделе 1.3. Однако эти модели не позволяют определить концентрацию нормальных напряжений, возникающую вблизи свободной кромки покрытия. Ниже приводится подход к исследованию концентраций касательных и нормальных напряжений вблизи свободной кромки покрытия в образце, который подвергается растяжению [1].

##### **3.1.1 Свободная кромка покрытия как концентратор напряжения**

Для прямоугольной пластинки с покрытием характерно неравномерное распределение напряжений по поперечному сечению. Отклонения от равномерного распределения напряжений наблюдаются в окрестности сечений возле свободной кромки покрытия, где резко изменяется поперечное сечение.

Рассмотрим подверженную растяжению пластинку с двусторонним покрытием. В области свободной кромки

покрытия имеет место деформация поперечных сечений, вызванная продольным неравномерным растяжением основы. При этом наибольшие удлинения и соответственно напряжения получит основа в области кромки, которая является источником концентрации напряжений.

Методами механики деформированного тела, опирающимися на гипотезу плоских сечений, задачи о распределении напряжений в зонах концентрации напряжений не решаются. Такие задачи решают методами теории упругости или численными методами, а также исследуют экспериментально.

Численные расчеты и точные решения задач методами теории упругости показывают, что местные отклонения от равномерного распределения напряжений, вызванные концентрацией напряжений, быстро затухают по мере удаления от кромки покрытия и на расстояниях порядка нескольких толщин покрытия распределение напряжений можно считать практически равномерным.

Приложенная к основе внешняя сила вызывает внутренние усилия внутри образца (основа с покрытием). Внутренние силы, распределяются по всему сечению деформируемого тела. Распределение внутренних сил в каждой части сечения различно. Внутренние силы изменяют свое направление вблизи кромок и в этих областях концентрируются напряжения. Так как напряжения в этих областях выше, чем в других частях образца с покрытием, то они могут вызвать разрушение в данной области (отслоить покрытие или разрушить основу). При уменьшении угла наклона свободной кромки снижается уровень возникающих напряжений. Поэтому такие покрытия более долговечны.

У свободной кромки возникают высокие уровни напряжений как растяжения, так и сдвига. Сложное напряженное состояние возникает только в небольшой области вблизи кромки. В других точках образца с покрытием возникают только растягивающие напряжения.

На концентрацию напряжений в образце с покрытием влияют как различие упругих свойств составляющих системы, так и его ступенчатая геометрическая конфигурация, выражающаяся в изменении размеров поперечного сечения вследствие некоторой конечной толщины покрытия.

### 3.1.2 Исследование концентрации нормальных и касательных напряжений

В работах, посвященных исследованию напряженного состояния систем основа-покрытие (см. раздел 1.3), учитывается концентрация касательных напряжений в зоне адгезионного контакта и не учитывается концентрация нормальных напряжений в основе (рис. 3.1).

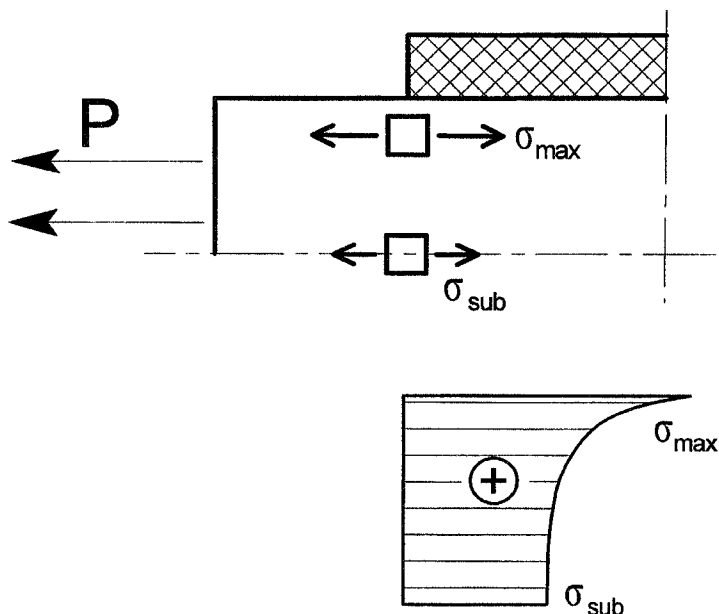


Рис. 3.1. Концентрация нормальных напряжений в образце с покрытием

Рассмотрим образец с покрытием нанесенным симметрично на верхнюю и нижнюю поверхности основы (рис. 3.2). Основа подвергается растяжению. В покрытии и в основе в районе точки  $A$  возникнет концентрация касательных напряжений. Кроме того, вблизи этой точки возникнет концентрация нормальных напряжений в основе  $\sigma_z$ . Поперечное сечение свободного края покрытия  $A-D$  изменит форму на криволинейную  $A-E$ . Также изменит и основа форму поперечного сечения  $A-B$  на  $A-C$ . В направлении адгезионного контакта кривизна поперечного сечения уменьшается. Причиной

возникновения концентрации напряжений в основе является покрытие, которое препятствует свободному растяжению материала основы.

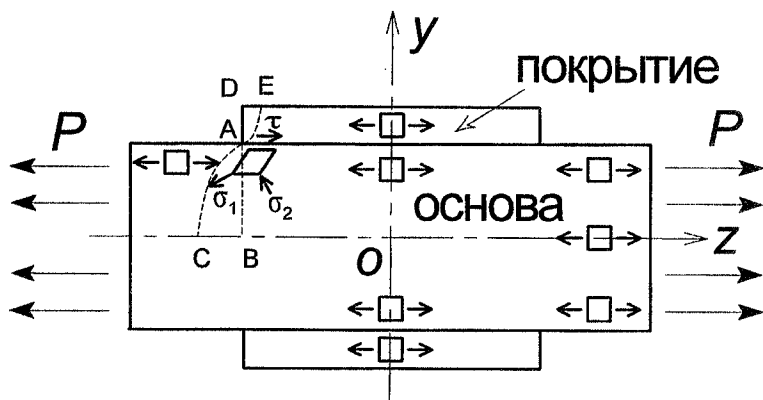


Рис. 3.2. Расчетная схема образца с покрытием

Материал основы в районе точки  $A$  деформируется в результате взаимодействия внешних растягивающих нагрузок  $P$  и касательных нагрузок в плоскости адгезионного контакта. Вследствие этого изменяется направление главных напряжений  $\sigma_1$  по направлению к плоскости адгезионного контакта, а поперечные сечения основы и покрытия вблизи точки  $A$  имеют наибольшее изменение от прямолинейного. Эти особенности системы основа-покрытие вызывают появление в районе точки  $A$  высоких деформаций сдвига. Этот сдвиг не является обычным симметричным (чистым) сдвигом, так как в направлении действия внешней нагрузки (оси  $z$ ) основа не может свободно растягиваться, а в поперечном направлении (оси  $y$ ) не может свободно сдвигаться вследствие наличия адгезионного контакта между покрытием и основой.

Проанализируем деформацию бесконечно малого квадратного элемента основы ( $abcd$ ) длиной  $dz$  и высотой  $dy$ , выделенного в основе в районе точки  $A$  (рис. 3.3). Выделенный элемент под действием главных напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , направление которых близко к направлению его диагоналей, будет испытывать по оси  $z$  только сдвиг, а по оси  $y$  только растяжение.



где:

$\tau$  - касательные напряжения в точке  $A$ ;

$\sigma_{z \max}^s$  - нормальные напряжения, возникающие вследствие касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта.

Таким образом, можно принять, что в точке  $A$ , где максимальные растягивающие деформации скачкообразно переходят в деформации несимметричного сдвига и величина напряжений  $\sigma_2$  невелика, справедливо равенство:

$$\tau = \frac{\sigma_{z \max}^s}{2}, \quad (3.3)$$

а максимальные растягивающие напряжения в основе  $\sigma_z^s$  вычисляются по формуле:

$$\sigma_z^s = \sigma_{sub} + 2\tau, \quad (3.4)$$

где:

$\sigma_{sub}$  - растягивающая нагрузка, приложенная к торцам основы;

$\tau$  - максимальные касательные напряжения, возникающие в плоскости адгезионного контакта и рассчитываемые по зависимостям, приведенным в работе [2].

Исследовались образцы с плазменным NiCr покрытием. В качестве основы использовалась нержавеющая сталь 12Х18Н9Т толщиной  $2H$ . Толщина покрытия составляла  $h$ , а его длина — 4,44 мм. Геометрические характеристики образцов приведены в табл. 3.1. Упругие свойства покрытия и основы определяли по методике [3]. Значения модулей упругости  $E$  и коэффициентов Пуассона  $\mu$  для основы и покрытия приведены в табл. 3.1. Для сравнения определяли также напряжения в образцах с покрытиями, у которых модуль упругости и коэффициент Пуассона принимался равным соответствующим характеристикам нержавеющей стали 12Х18Н9Т. Такие образцы (№ 2,4,6) представляют собой однородное тело с концентратором в виде галтели.

Растягивающая нагрузка  $\sigma_{sub}$ , приложенная к торцам основы составляла 100 МПа. Толщину покрытия изменяли от

0,16 до 0,43 мм. Толщина образца (основа+покрытие) оставалась постоянной и составляла 2 мм.

Таблица 3.1

Геометрические и упругие характеристики основы и покрытия

№ образца	Геометрические характеристики образцов		Упругие характеристики			
			основы		покрытия	
	$H$ , мм	$h$ , мм	$E_s$ , ГПа	$\mu_s$	$E_c$ , ГПа	$\mu_c$
1	0,84	0,16	210	0,28	71	0,23
2	0,84	0,16	210	0,28	210	0,28
3	0,73	0,27	210	0,28	71	0,23
4	0,73	0,27	210	0,28	210	0,28
5	0,57	0,43	210	0,28	71	0,23
6	0,57	0,43	210	0,28	210	0,82

Для расчета напряжений в образце с покрытием использовали графовую модель упругого тела [4-6]. Поскольку расчетная схема образца с покрытием имеет две оси симметрии, то можно ограничиться решением задачи в симметричной постановке и рассмотрением только четверти сечения образца (рис. 3.4). Распределение напряжений  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  в сечении  $A-B$  образца (см. рис. 3.2) и плоскости адгезионного контакта основы и покрытия приведено на рис. 3.5 и рис. 3.6 соответственно. Численные расчеты показали, что напряжение  $\sigma_1$  больше напряжения  $\sigma_2$ . Рассчитанные численным и предложенным аналитическим методами напряжения с образце с покрытием приведены в табл. 3.2.

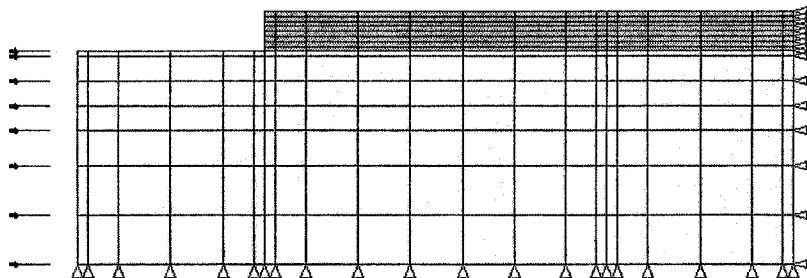


Рис. 3.4. Конечно-элементная модель образца с покрытием



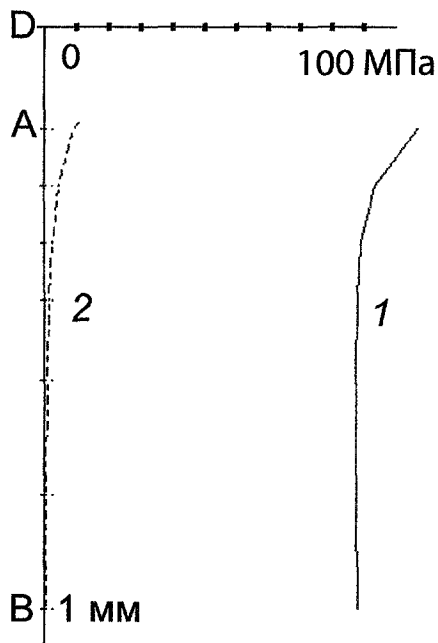


Рис. 3.5. Распределение главных напряжений  $\sigma_1(1)$  и  $\sigma_2(2)$  в сечении  $A-B$  образца

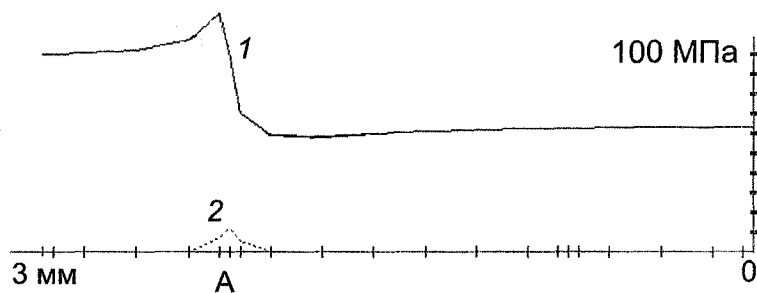


Рис. 3.6. Распределение главных напряжений  $\sigma_1(1)$  и  $\sigma_2(2)$  в плоскости адгезионного контакта

Таблица 3.2

Расчетные значения напряжений в системе основа-покрытие

№ образца	Методы расчета напряжений					
	Численный				Аналитический	
	$\sigma_1$ , МПа	$\sigma_2$ , МПа	$\sigma_z^s$ , МПа	$\tau$ , МПа	$\sigma_z^s$ , МПа	$\tau$ , МПа
1	120	12,9	120	18,6	134,9	17,5
2	150	24,1	147	42,3	164,8	32,4
3	126	19,0	125	23	141,1	20,5
4	162	32,7	158	52,2	178,2	39,1
5	133	25,1	132	26,3	144,9	22,4
6	174	39,4	170	57,6	187,1	43,6

Таким образом, исследована концентрация нормальных и касательных напряжений, которые возникают при растяжении образцов с покрытиями. Анализ полученных результатов, позволяет сделать вывод о необходимости принимать во внимание концентрацию нормальных напряжений в основе как при испытаниях образцов, так и при эксплуатации элементов конструкций с покрытиями.

### 3.2 Сингулярность полей напряжений в системе основа-покрытие

#### 3.2.1 Анализ краевых задач

Экспериментальные исследования образцов с покрытиями показывают, что отслоение покрытия от основы начинается с края покрытия даже без наличия начальной трещины в плоскости адгезионного контакта. В элементах конструкций с покрытиями при эксплуатации, начало отслоения покрытия с краевой зоны обусловлено сингулярностью напряжений. Работы, посвященные определению напряженного состояния в деформированном покрытии (см. раздел 1.3), основаны на зависимостях, которые учитывают только концентрацию касательных напряжений в области свободной кромки покрытия. Поэтому необходимость исследования сингулярности полей напряжений в зависимости от

геометрических характеристик образца с покрытием и упругих свойств основы и покрытия очевидна.

Начало изучению сингулярности полей напряжений было положено в работе [7], в которой была определена сингулярность напряжений в пластинах различной конфигурации из однородных и композиционных материалов. Задача о распределении напряжений в теле, образованном разнородными изотропными упругими материалами, была рассмотрена в работе [8]. Задача о распределении напряжений в системах из разнородных материалов была рассмотрена также в работе [9]. Для анизотропного материала, состоящего из системы анизотропных слоев, разделенных изотропными слоями задача была решена в работе [10]. Задача о нахождении сингулярности полей напряжений для клиньев из двух различных материалов рассматривалась в многочисленных работах [11-18].

Существует большое количество публикаций по анализу концентрации напряжений в зоне свободной кромки покрытия как аналитическими, так и численными способами [19]. Для аналитического решения задач используют метод возмущений [20,21] и метод комплексных потенциалов [22,23]. В работе [24] было рассмотрено возникновение трещин между покрытием и основой в зоне свободной кромки вследствие концентрации напряжений. В работе [25] была разработана аналитическая модель для анализа напряжений в зоне свободной кромки покрытия. Ниже приведено определение сингулярности полей напряжений в образце с покрытием [26,27].

### 3.2.2 Постановка задачи

Рассмотрим систему основа-покрытие. Каждая составляющая системы является упругим и изотропным материалом. Расчеты проведем для образца с покрытием, который используется для определения когезионной и адгезионной прочности (рис.2.5). Схема образца представлена на рис.3.7, где  $L$ ,  $2H$  - длина и толщина основы;  $l$ ,  $h$  - соответственно длина и толщина покрытия ( $l < 2H$ ;  $h < 2H$ ). При расчетах используем полярную систему координат (рис. 3.8). Тогда положение любой точки образца (основы и покрытия) определяется расстоянием от начала координат и углом  $\theta$  между

радиус-вектором  $r$  и осью  $z$ . Покрытие занимает область  $0 < \theta \leq \pi/2$ . Модули упругости  $E$  и сдвига  $G$ , а также коэффициенты Пуассона  $\mu$  обозначим соответственно  $E_c, G_c, \mu_c$  и  $E_s, G_s, \mu_s$ , здесь и далее индексы  $c$  относятся к покрытию,  $s$  — основе.

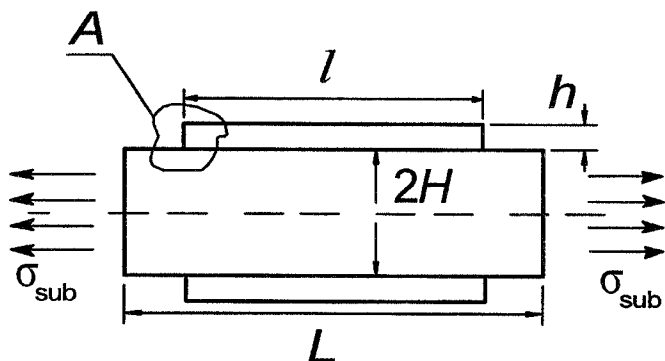


Рис. 3.7. Схема образца с покрытием

Для решения краевой задачи используем бигармонические уравнения теории упругости для функции напряжений  $\varphi$ , зависящей от  $r$  и  $\theta$  (функции Эри) [28].

$$\begin{aligned} \nabla^4 \varphi_s &= 0, \\ \nabla^4 \varphi_c &= 0, \end{aligned} \quad (3.5)$$

где:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}. \quad (3.6)$$

Общие решения уравнений (3.5) отыскиваем в виде

$$\varphi_s = r^{\lambda+1} f_s(\theta), \quad (3.7)$$

где:

$$f_s(\theta) = C_1 \sin(\lambda+1)\theta + C_2 \cos(\lambda+1)\theta + C_3 \sin(\lambda-1)\theta + C_4 \cos(\lambda-1)\theta; \quad (3.8)$$

$$\text{и } \varphi_c = r^{\lambda+1} f_c(\theta), \quad (3.9)$$

где:

$$f_c(\theta) = C_5 \sin(\lambda+1)\theta + C_6 \cos(\lambda+1)\theta + C_7 \sin(\lambda-1)\theta + C_8 \cos(\lambda-1)\theta \quad (3.10)$$

( $C_1, \dots, C_8$  - произвольные постоянные).

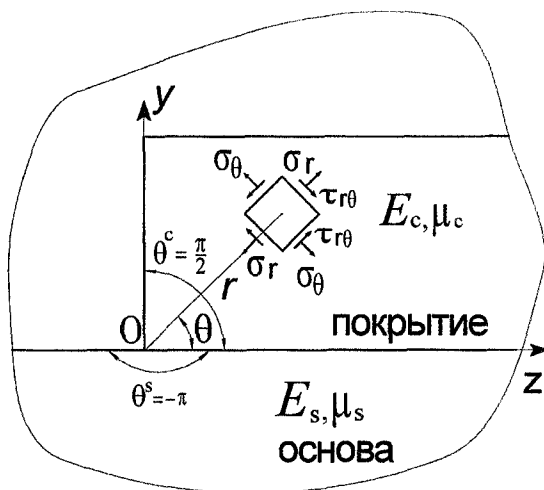


Рис. 3.8. Элемент образца с покрытием в полярной системе координат (область  $A$  из рис 3.7)

Компоненты напряжений и перемещений определяются по формулам:

$$\begin{aligned}
 \sigma_r^s &= r^{\lambda-1} [f_s''(\theta) + (\lambda+1)f_s'(\theta)]; \\
 \sigma_\theta^s &= r^{\lambda-1} [\lambda(\lambda+1)f_s(\theta)]; \\
 \tau_{r\theta}^s &= -r^{\lambda-1} \lambda f_s'(\theta); \\
 2G_s u^s &= r^\lambda [-(\lambda+1)f_s(\theta) + (1+\mu_s)^{-1}g_s'(\theta)]; \\
 2G_s v^s &= r^\lambda [-f_s'(\theta) + (1+\mu_s)^{-1}(\lambda-1)g_s(\theta)],
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

где:

$$g_s(\theta) = 4(\lambda-1)^{-1} [C_3 \cos(\lambda-1)\theta + C_4 \sin(\lambda-1)\theta];$$

и

$$\begin{aligned}
 \sigma_r^c &= r^{\lambda-1} [f_c''(\theta) + (\lambda+1)f_c'(\theta)]; \\
 \sigma_\theta^c &= r^{\lambda-1} [\lambda(\lambda+1)f_c(\theta)]; \\
 \tau_{r\theta}^c &= -r^{\lambda-1} \lambda f_c'(\theta); \\
 2G_c u^c &= r^\lambda [-(\lambda+1)f_c(\theta) + (1+\mu_c)^{-1}g_c'(\theta)]; \\
 2G_c v^c &= r^\lambda [-f_c'(\theta) + (1+\mu_c)^{-1}(\lambda-1)g_c(\theta)],
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

где:

$$g_c(\theta) = 4(\lambda - 1)^{-1} [C_7 \cos(\lambda - 1)\theta + C_8 \sin(\lambda - 1)\theta].$$

При  $r \rightarrow 0$  компоненты напряжений пропорциональны  $r^{\lambda-1}$ , компоненты перемещений —  $r^\lambda$ , где  $\lambda-1$  - порядок сингулярности поля напряжений,

$$\begin{aligned} \sigma_r^s; \sigma_r^c; \sigma_{r\theta}^s &\sim r^{\lambda-1}; \\ \sigma_r^c; \sigma_r^c; \sigma_{r\theta}^c &\sim r^{\lambda-1}; \\ u^s, v^s, u^c, v^c &\sim r^\lambda. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Для данного случая перемещения соответствуют плоскому напряженному состоянию. К основе приложена растягивающая нагрузка  $\sigma_{\text{sub}}$  (рис. 3.7). Другие поверхности свободны от нагрузки. Таким образом, имеем следующие граничные условия и условия непрерывности:

$$\begin{aligned} \tau_{r\theta}^c &= \tau_{r\theta}^s, & \theta &= 0; \\ \sigma_\theta^c &= \sigma_\theta^s, & \theta &= 0; \\ \sigma_\theta^s &= 0, & \theta &= -\pi; \\ \tau_{r\theta}^s &= 0, & \theta &= -\pi; \\ \tau_{r\theta}^c &= 0, & \theta &= \frac{\pi}{2}; \\ \sigma_\theta^c &= 0, & \theta &= \frac{\pi}{2}; \\ u^c &= u^s, & \theta &= 0; \\ v^c &= v^s, & \theta &= 0. \end{aligned} \quad (3.14)$$

После подстановки граничных условий (3.14) в уравнения (3.11)-(3.12) получим систему восьми линейных уравнений относительно постоянных  $C_1, \dots, C_8$ :

$$\sum_{i=1}^8 C_i \cdot a_{ij}(\lambda) = 0, \quad (3.15)$$

где:

$a_{ij}(\lambda)$  - коэффициенты при неизвестных произвольных постоянных представлены  $i = 1, \dots, 8; j = 1, \dots, 8$  (табл.3.3).

Таблица 3.3

Коэффициенты  $a_{ij}(\lambda)$  системы уравнений (3.15)

$a_{ij}$	$i$			
$j$	1	2	3	4
1	$-(\lambda+1)$	0	$-(\lambda-1)$	0
2	0	-1	0	-1
3	$-\sin(\pi(\lambda+1))$	$\cos(\pi(\lambda+1))$	$-\sin(\pi(\lambda-1))$	$\cos(\pi(\lambda-1))$
4	$(\lambda+1) \times \cos(\pi(\lambda+1))$	$(\lambda+1) \times \sin(\pi(\lambda+1))$	$(\lambda-1) \times \cos(\pi(\lambda-1))$	$(\lambda-1) \times \sin(\pi(\lambda-1))$
5	0	0	0	0
6	0	0	0	0
7	0	$-(\lambda+1)$	0	$-(\lambda+1) + 4/(1+\mu_s)$
8	$-(\lambda+1)$	0	$-(\lambda-1) + 4/(1+\mu_s)$	0

(продолжение табл. 3.3)

$a_{ij}$	$i$			
$j$	5	6	7	8
1	$(\lambda+1)$	0	$(\lambda-1)$	0
2	0	1	0	1
3	0	0	0	0
4	0	0	0	0
5	$(\lambda+1) \times \cos(\pi/2(\lambda+1))$	$-(\lambda+1) \times \sin(\pi/2(\lambda+1))$	$(\lambda-1) \times \cos(\pi/2(\lambda-1))$	$-(\lambda-1) \times \sin(\pi/2(\lambda-1))$
6	$\sin(\pi/2(\lambda+1))$	$\cos(\pi/2(\lambda+1))$	$\sin(\pi/2(\lambda-1))$	$\cos(\pi/2(\lambda-1))$
7	0	$(\lambda+1)G_s/G_c$	0	$-G_s/G_c \times (4/(1+\mu_c) - (\lambda+1))$
8	$(\lambda+1)G_s/G_c$	0	$-G_s/G_c \times (4/(1+\mu_c) - (\lambda-1))$	0

Существование нетривиальных значений  $C_1, \dots, C_8$  возможно, если

$$|\Delta(\lambda)| = 0 \quad (3.16)$$

где:

$|\Delta(\lambda)|$  - определитель 8-го порядка, составленный из коэффициентов при  $C_1, \dots, C_8$ .

Приравняв определитель нулю, получим характеристическое уравнение относительно  $\lambda$ . Исследование этого характеристического уравнения представляет интерес при изучении поведения напряжений и перемещений. Особый интерес с точки зрения сингулярности представляет область малых значений  $r$  ( $r \rightarrow 0$ ).

### 3.2.3 Решение характеристического уравнения

Характеристическое уравнение (3.16) имеет бесконечное количество действительных и комплексных решений. Ограничив область решений неравенством  $0 < \text{Re}(\lambda) < 1$ , получим порядок сингулярности для полей напряжений и перемещений. Отметим, что  $\lambda = 0$  и  $\lambda = 1$  — тривиальные решения характеристического уравнения, соответствующие перемещению и вращению абсолютно твердого тела.

Анализ данного уравнения показал, что порядок сингулярности полей напряжений и зависит только от упругих характеристик и конфигурации системы основа-покрытие и не зависит от условий нагружения.

Решение характеристического уравнения получено численно, его корни представлены на рис. 3.9. Как видно существуют три области: 1 - соответствует одному действительному корню характеристического уравнения, 2 - характеризуется двумя действительными корнями, 3 - соответствует комплексному корню, действительная часть которого характеризует сингулярность. В области 1 отмечается сильная сингулярность:  $-0,5 \leq \lambda - 1 \leq -0,3$ , в области 2 кроме сильной сингулярности имеет место слабая сингулярность, которую также необходимо учитывать, так как ее влияние проявляется на



достаточном удалении от точки 0, когда сильная сингулярность уже не влияет на поля напряжений и перемещений.

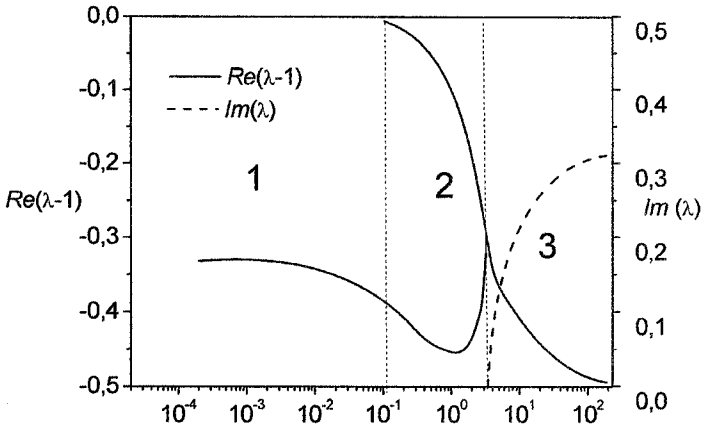


Рис. 3.9. Корни характеристического уравнения: сплошная линия —  $Re(\lambda-1)$ ; штриховая —  $Im(\lambda)$

Порядок сингулярности зависит также от угла  $\theta$  свободной кромки относительно поверхности основы. Зависимость показателя сингулярности  $\lambda-1$  от угла  $\theta$  представлена на рис. 3.10, где сплошная линия соответствует случаю  $G_s = G_c$ ,  $\mu_s = \mu_c = 0,3$ . Решение для угла  $\theta = \pi$  совпадает с известным результатом, полученным в механике разрушения. Кривые 1-5 соответствуют различным конфигурациям покрытия и соотношениям упругих постоянных основы и покрытия, которые получены ранее [29,30] (табл. 3.4). С уменьшением угла  $\theta$  сингулярность полей напряжений уменьшается и стремится к нулю при  $\theta \rightarrow 0$ . Таким образом, чем меньше угол  $\theta$ , тем меньше концентрация напряжений в системе основа-покрытие.

На рис. 3.11 представлены значения сингулярности для двух конфигураций плазменных покрытий ( $\theta = \pi/4$  и  $\theta = \pi/2$ ) — табл. 3.4. Видно, что сингулярность полей напряжений зависит как от упругих характеристик основы и покрытия, так и от угла свободной кромки. В свою очередь, упругие характеристики покрытий зависят от технологических факторов. Поэтому, изменяя технологические факторы, можно влиять на сингулярность полей напряжений в системе основа-покрытие.

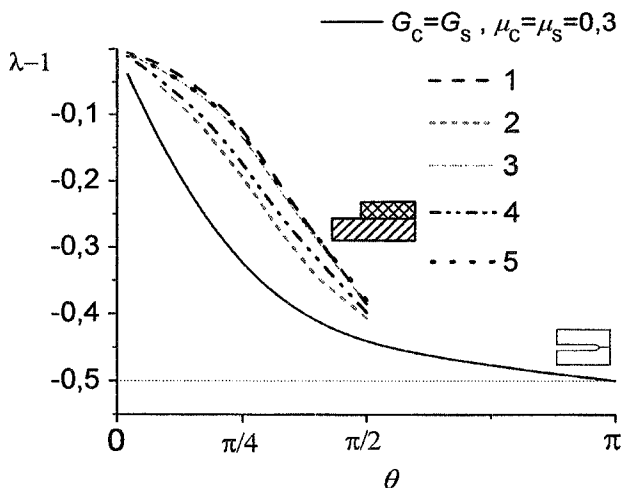


Рис. 3.10. Зависимость показателя сингулярности  $\lambda-1$  от угла  $\theta$ : 1-5 соответствуют различным конфигурациям покрытия и соотношениям упругих постоянных основы и покрытия (см. табл. 3.4)

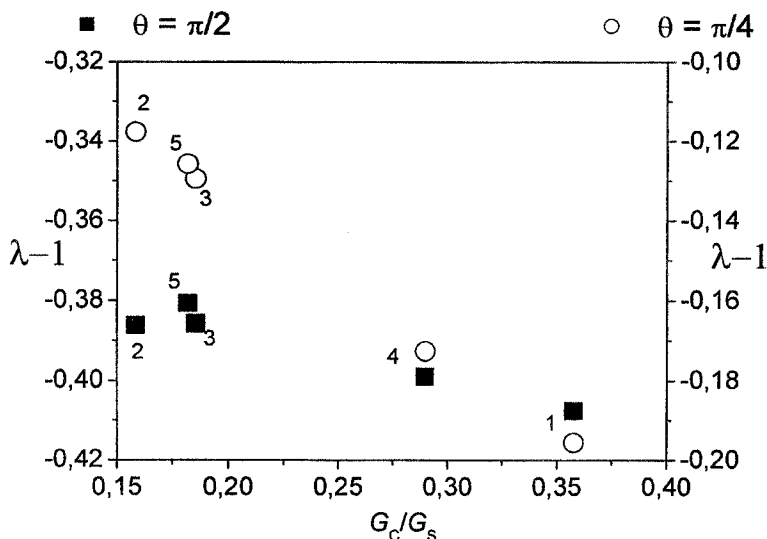


Рис. 3.11. Значения показателя сингулярности  $\lambda-1$  для плазменных покрытий: 1-5 соответствует различным соотношениям упругих постоянных основы и покрытия (см. табл. 3.4)

Таблица 3.4

Упругие свойства покрытий и основы [29,30]

№ покрытия	Материал покрытия или основы	Модуль упругости $E$ , ГПа	Коэф. Пуассона $\mu$
1	$(\text{MgAl}_2\text{O}_4+30\%\text{Al}_2\text{O}_3)+50\%\text{NiCr}$	71	0,21
2	$\text{Dy}_2\text{O}_3$	33	0,27
3	$\text{Dy}_2\text{O}_3+18\%\text{TiO}_2$	38	0,25
4	$\text{Dy}_2\text{O}_3+25\%\text{Mo}$	58	0,22
5	$\text{Y}_2\text{O}_3$	37	0,24
основа	12X18H10T	210	0,28

На рис. 3.12 представлены значения  $\lambda$  для плазменных покрытий №1 - №5, которые нанесены на основу 12X18H10T (см. табл. 3.4).

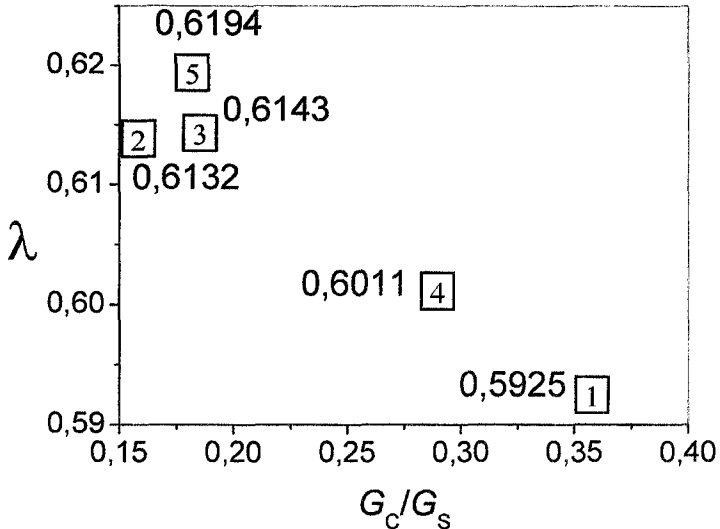


Рис. 3.12. Значения  $\lambda$  для плазменных покрытий №1 - №5 на основе 12X18H10T (см. табл. 3.4)

### 3.2.4 Определение напряжений в образце с покрытием

Напряженное состояние вблизи свободной кромки покрытия определяют из выражений:

$$\sigma^s(r, \theta) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot f_s(\theta) \quad (3.17)$$

$$\sigma^c(r, \theta) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot f_c(\theta) \quad (3.18)$$

где:

$K$  - коэффициент интенсивности напряжений.

Компоненты напряжений в полярной системе координат определяют из выражений:

$$\sigma_r^s = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi_s}{\partial r}; \quad (3.19)$$

$$\sigma_\theta^s = \frac{\partial^2 \varphi_s}{\partial r^2}; \quad (3.20)$$

$$\tau_{r\theta}^s = -\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi_s}{\partial r} \right); \quad (3.21)$$

$$\sigma_r^c = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi_c}{\partial r}; \quad (3.22)$$

$$\sigma_\theta^c = \frac{\partial^2 \varphi_c}{\partial r^2}; \quad (3.23)$$

$$\tau_{r\theta}^c = -\frac{\partial}{\partial r} \left( \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \varphi_c}{\partial r} \right). \quad (3.24)$$

Для образца с покрытием ( $\theta^s = \pi/2$ ;  $\theta^s = -\pi$ ) (рис. 3.8) напряжение в области адгезионного контакта, т. е. при  $\theta = 0$  запишем в виде:

$$\sigma_r^c(r, 0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (-\lambda(\lambda+1)C_1 - \lambda(\lambda-3)C_4) \quad (3.25)$$

$$\sigma_r^s(r, 0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (-\lambda(\lambda+1)C_6 - \lambda(\lambda-3)C_8) \quad (3.26)$$

$$\sigma_\theta^c(r, 0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (\lambda(\lambda+1)(C_2 + C_4)) \quad (3.27)$$

$$\sigma_{r\theta}^s(r,0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (\lambda(\lambda+1)(C_6 + C_8)) \quad (3.28)$$

$$\tau_{r\theta}^c(r,0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (\lambda(\lambda+1)C_1 + \lambda(\lambda-1)C_3) \quad (3.29)$$

$$\tau_{r\theta}^s(r,0) = \frac{K}{r^{1-\lambda}} \cdot (\lambda(\lambda+1)C_5 + \lambda(\lambda-1)C_7) \quad (3.30)$$

Для того, чтобы определить коэффициенты  $C_1, \dots, C_8$  из системы восьми линейных уравнений (3.15) положим  $C_8 = 1$ . А затем определим оставшиеся коэффициенты  $C_1, \dots, C_7$ .

Расчеты проводили для плазменного покрытия №1 (см. табл. 3.4) толщиной  $h = 0,16$  мм. Покрытие нанесено на основу из нержавеющей стали 12X18H10T (табл. 3.4). Для данной системы основа-покрытие  $\lambda = 0,5925$ .

Коэффициенты  $C_1, \dots, C_8$  рассматриваемой системы основа-покрытие, полученные для случая плоского напряженного состояния, приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Коэффициенты  $C_1, \dots, C_8$  для покрытия №1 на основе 12X18H10T (см. табл. 3.4)

$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$	$C_7$	$C_8$
-0,5477	0,1944	0,1718	1,4514	-0,6316	0,6458	-0,1560	1

Значение  $K$  зависит от геометрических размеров образца и нагрузки приложенной к образцу (рис. 3.7). С помощью метода конечных элементов [31] были определены распределения напряжений в образце с покрытием при нагрузке приложенной к основе, равной  $\sigma_{\text{sub}} = 100$  МПа и геометрических размерах образца:  $2H = 4,44$  мм;  $L = 2l = 8,88$  мм;  $b = 6$  мм ( $b$  - ширина образца).

На рис. 3.13 представлены распределения нормальных и касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта основы и покрытия. На рис. 3.14 показаны распределения напряжений с учетом того, что оси абсцисс и ординат приведены в логарифмическом масштабе. Из рис. 3.14 видно, что полученные точки хорошо ложатся на прямую линию в диапазоне  $0,002 \text{ мм} < r < 0,01 \text{ мм}$  ( $-3,1 < \lg r < -2,3$ ). Наклон этой

линии позволяет сделать вывод о величине коэффициента интенсивности напряжений  $K$ . Величину  $K$  определяем из выражения:

$$K = \frac{\sigma_{sub}}{(\lambda - 1) \cdot (\lambda + 1)(C_6 + C_8)} \cdot \frac{\lg(\sigma_{\theta}^c(r,0)/\sigma_{sub})}{\lg r}. \quad (3.31)$$

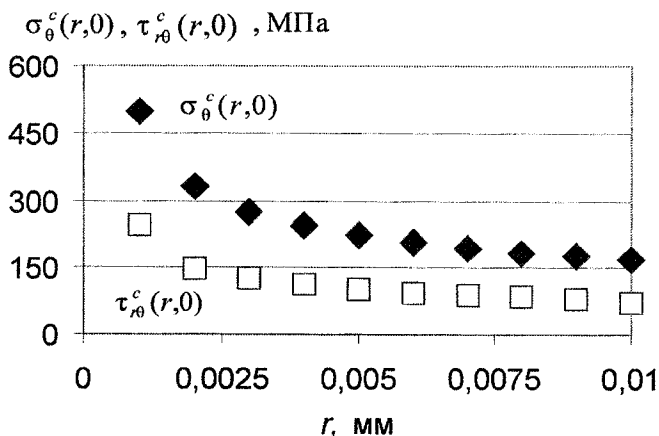


Рис. 3.13. Распределение нормальных и касательных напряжений вблизи свободного края покрытия

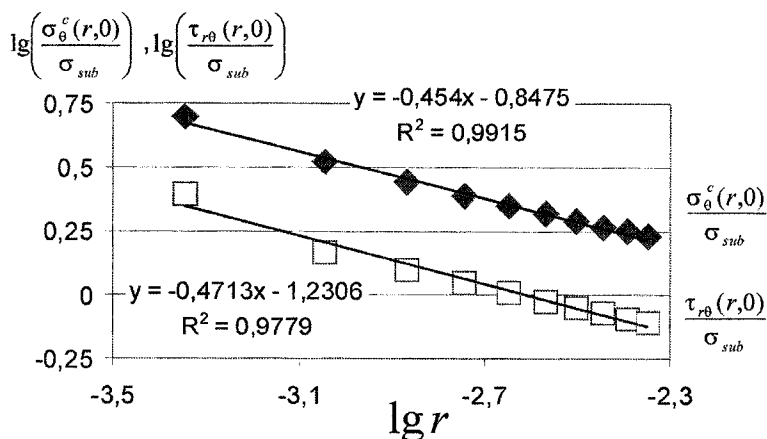


Рис. 3.14. Распределение нормальных и касательных напряжений вблизи свободного края покрытия (логарифмический масштаб на осях абсцисс и ординат)

Размерность полученной величины  $K$  составляет  $\frac{H}{\text{мм}^{(1+\lambda)}} = \frac{H}{\text{мм}^{1,59}}$ , а величина — 71,7.

Таким образом, можно сделать вывод, что конфигурация свободной кромки покрытия (угол  $\theta$ ), геометрические размеры образца и величина внешней нагрузки влияет на величину  $K$  и не влияют на отношение нормальных и касательных напряжений в области свободной кромки покрытий, которое остается постоянной величиной. При растяжении образцов с покрытием, у которого  $\theta^c = \pi/2$  (рис. 3.8), невозможно осуществить отслоение покрытия только за счет отрыва по схеме I (т. е. при  $\tau_{r\theta}^c(r,0) = \tau_{r\theta}^s(r,0) = 0$ ) или отслоение покрытия только за счет сдвига по схеме II (т. е. при  $\sigma_\theta^c(r,0) = 0$ ). Показано, что распределение напряжений в области свободной кромки покрытия имеет более сложный характер, чем описано в работах, приведенных в разделе 1.3. На отслоение покрытия при испытаниях образцов влияют не только касательные напряжения, но и нормальные напряжения отрыва. Поэтому при определении адгезионной прочности необходимо учитывать эти особенности напряженного состояния в образце с покрытием. Полученные результаты также свидетельствуют о том, что, изменяя угол свободной кромки покрытия, можно влиять на величину сингулярности напряжений напряженное состояние системы основа-покрытие.

### 3.3 Определение напряжений в двухслойном покрытии

В настоящее время широкое применение находят двухслойные покрытия, состоящие из внешнего слоя и подслоя [32,33]. При воздействии нагрузки в таких покрытиях из-за различных упругих свойств двухслойного покрытия и основы возникает неоднородное напряженное состояние. Эти особенности многослойных материалов должны учитываться при разработке и проектировании элементов конструкций с покрытиями. Исследование напряжений, вызывающих отслоение и растрескивание двухслойных покрытий — актуальная научная и прикладная задача.

Известны различные подходы для оценки напряженного состояния в покрытии при нагружении основы внешними силами. Аналитические модели рассматривают только однослойные покрытия (см. раздел 1.3). Ниже приведен вывод аналитических зависимостей, позволяющих определить нормальные и касательные напряжения в двухслойном покрытии при приложении растягивающей нагрузки к основе [34].

### 3.3.1 Анализ напряженного состояния пластины с двухслойным покрытием

Рассмотрим пластину с покрытием нанесенным на верхнюю и нижнюю поверхности основы, которая подвергается растяжению (рис. 3.15). Нагрузка прикладывается к основе 1. Покрытие состоит из подслоя 2 и наружного слоя 3. В плоскости адгезионного контакта между основой 1 и подслоем 2 (I), а также между подслоем 2 и наружным слоем 3 (II) при растяжении возникают касательные напряжения  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , соответственно.

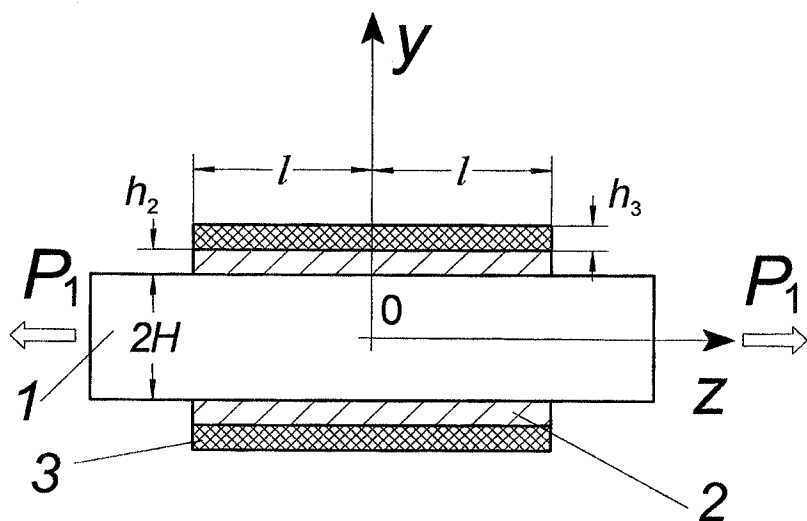


Рис. 3.15. Расчетная схема образца с двухслойным покрытием



Полагаем, что касательные напряжения в плоскостях I и II пропорциональны разности перемещений в соседних слоях материалов, составляющих систему основа-покрытие:

$$\begin{aligned}\tau_1 &= S_1 \cdot (u_1 - u_2); \\ \tau_2 &= S_2 \cdot (u_2 - u_3),\end{aligned}\quad (3.32)$$

где:

$S_1, S_2$  - некоторые постоянные системы основа-покрытие;

$u_1, u_2, u_3$  - перемещения центров тяжести основы, подслоя и наружного слоя соответственно.

Разница между удлинениями соседних слоев системы основа-покрытие для плоскостей I и II зависит как от внешней растягивающей нагрузки, так и от поперечных сил, эквивалентных воздействию соответствующих слоев:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial z}(u_1 - u_2) &= C_{11}Q_1 + C_{12}Q_2 + \varepsilon_0; \\ \frac{\partial}{\partial z}(u_2 - u_3) &= C_{21}Q_1 + C_{22}Q_2,\end{aligned}\quad (3.33)$$

где:

$C_{11}, C_{21}$  и  $C_{12}, C_{22}$  - податливости поперечного сечения, на которые действуют поперечные силы  $Q_1$  и  $Q_2$  соответственно в плоскостях I и II;

$\varepsilon_0$  - удлинение при действии внешней нагрузки на основу без покрытия.

Величина  $\varepsilon_0$  равна:

$$\varepsilon_0 = -\frac{P_1}{E_1 F_1},\quad (3.34)$$

где:

$P_1$  - внешняя сила, приложенная к основе;

$E_1$  - модуль упругости основы;

$F_1$  - площадь поперечного сечения основы.

Величины  $C_{11}, C_{12}, C_{21}$  и  $C_{22}$  равны соответственно:

$$C_{11} = \frac{2}{E_1 F_1} + \frac{1}{E_2 F_2};\quad (3.35)$$

$$C_{12} = -\frac{1}{E_2 F_2}; \quad (3.36)$$

$$C_{21} = -\frac{1}{E_2 F_2}; \quad (3.37)$$

$$C_{22} = \frac{1}{E_2 F_2} + \frac{1}{E_3 F_3}, \quad (3.38)$$

где:

$E_2, E_3$  - модули упругости слоев 2 и 3 соответственно;

$F_2, F_3$  - площади поперечного сечения подслоя 2 и слоя 3 соответственно.

Площади поперечных сечений вычисляются из следующих выражений:

$$F_1 = 2H \cdot t; \quad (3.39)$$

$$F_2 = h_2 \cdot t; \quad (3.40)$$

$$F_3 = h_3 \cdot t, \quad (3.41)$$

где:

$2H$  - толщина основы;

$t$  - ширина основы и покрытия;

$h_2, h_3$  - толщина подслоя 2 и слоя 3 соответственно.

Продифференцировав выражения (3.14) и подставив в них (3.12), получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{S_1} \frac{\partial \tau_1}{\partial z} &= C_{11} Q_1 + C_{12} Q_2 + \varepsilon_0; \\ \frac{1}{S_2} \frac{\partial \tau_2}{\partial z} &= C_{12} Q_1 + C_{22} Q_2. \end{aligned} \quad (3.42)$$

Касательные напряжения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в плоскостях I и II определяют из выражений:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{t} \frac{\partial Q_1}{\partial z}; \\ \tau_2 &= \frac{1}{t} \frac{\partial Q_2}{\partial z}. \end{aligned} \quad (3.43)$$

Таким образом, систему дифференциальных уравнений для определения поперечных сил в плоскостях I и II можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{1}{S_1 \cdot t} \frac{\partial^2 Q_1}{\partial z^2} &= C_{11} Q_1 + C_{12} Q_2 + \varepsilon_0; \\ \frac{1}{S_2 \cdot t} \frac{\partial^2 Q_2}{\partial z^2} &= C_{12} Q_1 + C_{22} Q_2.\end{aligned}\quad (3.44)$$

Решение неоднородной системы дифференциальных уравнений (3.44) состоит из частного решения этой системы и общего решения соответствующей однородной системы. С помощью линейного преобразования функций  $Q_1$  и  $Q_2$  введем такие функции  $Q_1^*$  и  $Q_2^*$ , при которых система дифференциальных уравнений (3.44) превратится в два независимых дифференциальных уравнения:

$$\begin{aligned}Q_1 &= \alpha_{11} Q_1^* + \alpha_{12} Q_2^*; \\ Q_2 &= \alpha_{21} Q_1^* + \alpha_{22} Q_2^*,\end{aligned}\quad (3.45)$$

где:

$\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{21}, \alpha_{22}$  - некоторые постоянные множители.

Если решение однородной системы уравнений искать в виде:

$$\begin{aligned}Q_1^* &= A_1 \operatorname{sh}(k_1 z) + B_1 \operatorname{ch}(k_1 z); \\ Q_2^* &= A_2 \operatorname{sh}(k_2 z) + B_2 \operatorname{ch}(k_2 z),\end{aligned}\quad (3.46)$$

где:

$A_1, B_1, A_2, B_2$  - постоянные, определяемые из граничных условий, то для нахождения корней характеристического уравнения  $k_1$  и  $k_2$  получим уравнение вида:

$$\begin{vmatrix} S_1 t C_{11} - k^2 & S_1 t C_{12} \\ S_2 t C_{21} & S_2 t C_{22} - k^2 \end{vmatrix} = 0, \quad (3.47)$$

откуда:

$$k^4 - k^2 (S_1 t C_{11} + S_2 t C_{22}) + S_1 S_2 t^2 (C_{11} C_{22} - C_{12}^2) = 0. \quad (3.48)$$

Уравнение (3.48) имеет корни  $k_1$  и  $k_2$ :

$$k_1^2 = \frac{1}{2} \left( S_1 t C_{11} + S_2 t C_{22} + \sqrt{(S_1 t C_{11} - S_2 t C_{22})^2 + 4 C_{12}^2 S_1 S_2 t^2} \right); \quad (3.49)$$

$$k_2^2 = \frac{1}{2} \left( 2 S_1 t C_{11} + 2 S_2 t C_{22} - 2 \sqrt{(S_1 t C_{11} + S_2 t C_{22})^2 - 4 S_1 S_2 t^2 (C_{11} C_{22} - C_{12}^2)} \right); \quad (3.50)$$

Коэффициенты  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$ ,  $\alpha_{21}$ ,  $\alpha_{22}$  определяют из однородных систем линейных уравнений, определитель которых равен нулю:

$$\begin{aligned} (S_1 t C_{11} - k_i^2) \alpha_{1i} + S_1 t C_{12} \alpha_{2i} &= 0; \\ S_2 t C_{21} \alpha_{1i} + (S_2 t C_{22} - k_i^2) \alpha_{2i} &= 0, \end{aligned} \quad i=1,2 \quad (3.51)$$

При  $i = 1$  получим:

$$\begin{aligned} (S_1 t C_{11} - k_1^2) \alpha_{11} + S_1 t C_{12} \alpha_{21} &= 0; \\ S_2 t C_{21} \alpha_{11} + (S_2 t C_{22} - k_1^2) \alpha_{21} &= 0, \end{aligned} \quad (3.52)$$

откуда:

$$\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{11}} = \frac{k_1^2 - S_1 t C_{11}}{S_1 t C_{12}} = \frac{S_2 t C_{12}}{k_1^2 - S_2 t C_{22}}. \quad (3.53)$$

Чтобы решение уравнений (3.52) было нетривиальным, положим условие нормированности коэффициентов  $\alpha_{11}$ :

$$\sum_{i=1}^2 \frac{\alpha_{i1}^2}{S_i t} = 1. \quad (3.54)$$

Нормируем коэффициенты  $\alpha_{11}$  и  $\alpha_{21}$ , введя обозначение:

$$\frac{\alpha_{21} \sqrt{S_1}}{\alpha_{11} \sqrt{S_2}} = \frac{\sqrt{S_1 S_2} t C_{12}}{k_1^2 - S_2 t C_{22}} = \operatorname{tg} \beta, \quad (3.55)$$

откуда:

$$\alpha_{21} = \alpha_{11} \sqrt{\frac{S_2}{S_1}} \operatorname{tg} \beta. \quad (3.56)$$

В соответствии с выражением (3.54) получим:

$$\frac{\alpha_{11}^2}{S_1 t} + \frac{\alpha_{21}^2}{S_2 t} = \frac{\alpha_{11}^2}{S_1 t} + \frac{\alpha_{11}^2}{S_1 t} \operatorname{tg}^2 \beta = 1. \quad (3.57)$$

Тогда:

$$\frac{\alpha_{11}^2}{S_1 t} = \frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \beta} = \cos^2 \beta \quad (3.58)$$

Окончательно запишем:

$$\begin{aligned}\alpha_{11} &= \sqrt{S_1 t} \cos \beta; \\ \alpha_{21} &= \sqrt{S_2 t} \sin \beta.\end{aligned}\quad (3.59)$$

Аналогично при  $i = 2$  имеем:

$$\begin{aligned}\alpha_{12} &= -\sqrt{S_1 t} \sin \beta; \\ \alpha_{22} &= \sqrt{S_2 t} \cos \beta.\end{aligned}\quad (3.60)$$

Выражения для неизвестных  $Q_1^*$  и  $Q_2^*$  представим в виде:

$$\begin{aligned}Q_1^* &= \frac{\alpha_{11}}{S_1} Q_1 + \frac{\alpha_{21}}{S_2} Q_2 = \sqrt{\frac{t}{S_1}} \cos \beta \cdot Q_1 + \sqrt{\frac{t}{S_2}} \sin \beta \cdot Q_2; \\ Q_2^* &= \frac{\alpha_{12}}{S_1} Q_1 + \frac{\alpha_{22}}{S_2} Q_2 = -\sqrt{\frac{t}{S_1}} \sin \beta \cdot Q_1 + \sqrt{\frac{t}{S_2}} \cos \beta \cdot Q_2.\end{aligned}\quad (3.61)$$

Тогда система уравнений (3.44) преобразуется следующим образом:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 Q_1^*}{\partial z^2} &= k_1^2 Q_1^* + \varepsilon_{01}^*; \\ \frac{\partial^2 Q_2^*}{\partial z^2} &= k_2^2 Q_2^* + \varepsilon_{02}^*,\end{aligned}\quad (3.62)$$

где:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{01}^* &= \alpha_{11} \varepsilon_0 = \sqrt{S_1 t} \cos \beta \cdot \varepsilon_0; \\ \varepsilon_{02}^* &= \alpha_{12} \varepsilon_0 = -\sqrt{S_1 t} \sin \beta \cdot \varepsilon_0.\end{aligned}\quad (3.63)$$

Решение системы уравнений (3.62) отыскиваем в виде:

$$\begin{aligned}Q_1^* &= A_1 \operatorname{sh} k_1 z + B_1 \operatorname{ch} k_1 z + Q_{01}^*; \\ Q_2^* &= A_2 \operatorname{sh} k_2 z + B_2 \operatorname{ch} k_2 z + Q_{02}^*,\end{aligned}\quad (3.64)$$

где:

$Q_{01}^*$ ,  $Q_{02}^*$  - частные решения системы (3.62),

$$\begin{aligned}Q_{01}^* &= -\frac{\varepsilon_{01}^*}{k_1^2} \\ Q_{02}^* &= -\frac{\varepsilon_{02}^*}{k_2^2}\end{aligned}\quad (3.65)$$

Ввиду симметричности функции  $Q_1^*$  относительно оси  $z = 0$  следует, что  $A_1 = 0$ . Из граничного условия  $Q_1^*(l) = 0$  получаем:

$$B_1 \operatorname{ch} k_1 l - \frac{\varepsilon_{01}^*}{k_1^2} = 0, \text{ откуда: } B_1 = \frac{\varepsilon_{01}^*}{k_1^2 \operatorname{ch} k_1 l}. \text{ Аналогично найдем, что}$$

$$A_2 = 0 \text{ и } B_2 = \frac{\varepsilon_{02}^*}{k_2^2 \operatorname{ch} k_2 l}.$$

Поперечные силы  $Q_1$  и  $Q_2$  определим по выражениям:

$$\begin{aligned} Q_1 &= \sqrt{S_1 t} \cos \beta \cdot Q_1^* - \sqrt{S_1 t} \sin \beta \cdot Q_2^*; \\ Q_2 &= \sqrt{S_2 t} \sin \beta \cdot Q_1^* + \sqrt{S_2 t} \cos \beta \cdot Q_2^*. \end{aligned} \quad (3.66)$$

В соответствии с (3.43) касательные напряжения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  вычислим по следующим выражениям:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{1}{t} \sqrt{S_1 t} \cos \beta \cdot B_1 \cdot k_1 \cdot \operatorname{sh} k_1 z - \frac{1}{t} \sqrt{S_1 t} \sin \beta \cdot B_2 \cdot k_2 \cdot \operatorname{sh} k_2 z; \\ \tau_2 &= \frac{1}{t} \sqrt{S_2 t} \cos \beta \cdot B_1 \cdot k_1 \cdot \operatorname{sh} k_1 z + \frac{1}{t} \sqrt{S_2 t} \sin \beta \cdot B_2 \cdot k_2 \cdot \operatorname{sh} k_2 z. \end{aligned} \quad (3.67)$$

После соответствующих преобразований получим:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{S_1 \cos^2 \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{sh} k_1 z}{k_1 \operatorname{ch} k_1 l} + \frac{S_1 \sin^2 \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{sh} k_2 z}{k_2 \operatorname{ch} k_2 l}; \\ \tau_2 &= \frac{\sqrt{S_1 S_2} \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{sh} k_1 z}{k_1 \operatorname{ch} k_1 l} - \frac{\sqrt{S_1 S_2} \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \operatorname{sh} k_2 z}{k_2 \operatorname{ch} k_2 l}. \end{aligned} \quad (3.68)$$

Постоянные  $S_1$  и  $S_2$  определим в соответствии с подходом, предложенном в [35]. Полагаем, что касательные напряжения в плоскостях адгезионных контактов I и II линейно затухают в основе на толщине  $H$  и в слоях покрытия. Кроме того, в слоях покрытия распределение нормальных напряжений равномерно по толщине.

Уравнения связи между деформациями и перемещениями для подслоя 2 и основы 1 запишем в виде:

$$\gamma_1 = \frac{u_1 - u}{H/2}; \quad (3.69)$$

$$\gamma_2 = \frac{u - u_2}{h_2/2}, \quad (3.70)$$

где:

$\gamma_1$  - деформация основы 1;

$\gamma_2$  - деформация подслоя 2;

$u$  - перемещение в плоскости адгезионного контакта I.

В плоскости I касательные напряжения будут:

$$\tau_1 = G_1 \gamma_1 = G_2 \gamma_2, \quad (3.71)$$

где:

$G_1, G_2$  - модули сдвига основы 1 и подслоя 2 соответственно.

После некоторых преобразований из выражений (3.69) и (3.70) получим:

$$u_1 - u_2 = \frac{\tau_1 (H/G_1 + h_2/G_2)}{2}. \quad (3.72)$$

Из первого выражения (3.32) с учетом (3.72) запишем:

$$S_1 = \frac{2}{\left( \frac{H}{G_1} + \frac{h_2}{G_2} \right)} \quad (3.73)$$

После аналогичных преобразований для постоянной  $S_2$  получим:

$$S_2 = \frac{2}{\left( \frac{h_2}{G_2} + \frac{h_3}{G_3} \right)} \quad (3.74)$$

Нормальные напряжения  $\sigma_2$  в подслое 2 и нормальные напряжения  $\sigma_3$  в слое 3 равны соответственно:

$$\sigma_2 = \frac{N_2}{F_2}; \quad (3.75)$$

$$\sigma_3 = \frac{N_3}{F_3}, \quad (3.76)$$

где:

$N_2$  - продольная сила в подслое 2;

$N_3$  - продольная сила в слое 3.

В покрытии продольные силы таковы:

$$N_2 = Q_1 - Q_2; \quad (3.77)$$

$$N_3 = Q_2, \quad (3.78)$$

где:

$Q_1$  и  $Q_2$  - поперечные силы,

$$Q_1 = \frac{S_1 t \cos^2 \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{chk_1 z}{chk_1 l} - 1 \right) + S_1 t \sin^2 \beta \cdot \varepsilon_0 \left( \frac{chk_2 z}{chk_2 l} - 1 \right)}{k_1^2}; \quad (3.79)$$

$$Q_2 = \frac{\sqrt{S_1 S_2} t \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \cdot \left( \frac{chk_1 z}{chk_1 l} - 1 \right) - \sqrt{S_1 S_2} t \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \left( \frac{chk_2 z}{chk_2 l} - 1 \right)}{k_2^2} \quad (3.80)$$

Характер распределения нормальных и касательных напряжений в системе основа-покрытие не зависит от внешних растягивающих нагрузок, приложенных к пластине. Поэтому от абсолютных значений напряжений можно перейти к относительным. Относительные касательные и нормальные напряжения вычисляются по формулам:

$$\tau_{1 \text{ rel}} = \frac{\tau_1}{\sigma_{\text{sub}}}; \quad \tau_{2 \text{ rel}} = \frac{\tau_2}{\sigma_{\text{sub}}}; \quad \sigma_{2 \text{ rel}} = \frac{\sigma_2}{\sigma_{\text{sub}}}; \quad \sigma_{3 \text{ rel}} = \frac{\sigma_3}{\sigma_{\text{sub}}}, \quad (3.81)$$

где:

$\sigma_{\text{sub}}$  - напряжение, приложенное к пластине  $\left( \sigma_{\text{sub}} = \frac{P_1}{F_1} \right)$ .

### 3.3.2 Определение нормальных и касательных напряжений в системе основа-покрытие

Сравним напряжения, получаемые по разным моделям. На рис. 3.16 и рис. 3.17 показаны распределения касательных напряжений  $\tau$  в соответствии с моделью для однослойного покрытия [2] и  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  в соответствии с предложенной моделью для



двухслойного покрытия. При расчетах принимали следующие значения упругих характеристик основы и покрытия: модуль упругости основы 209 ГПа; модуль упругости однослойного покрытия 50 ГПа. Для двухслойного покрытия полагали  $E_2 = E_3 = 50$  ГПа. Коэффициент Пуассона основы равен 0,3, покрытия — 0,28. Касательные и нормальные напряжения рассчитывали при деформации основы 0,1%. Толщина основы составляла 1,5 мм, для однослойного покрытия толщина  $h = 0,31$  мм. Ширина основы и покрытия равна 5 мм. Для двухслойного покрытия положим:  $h_2 = 0,001$  мм,  $h_3 = 0,309$  мм, т. е.  $h_2 + h_3 = h$ .

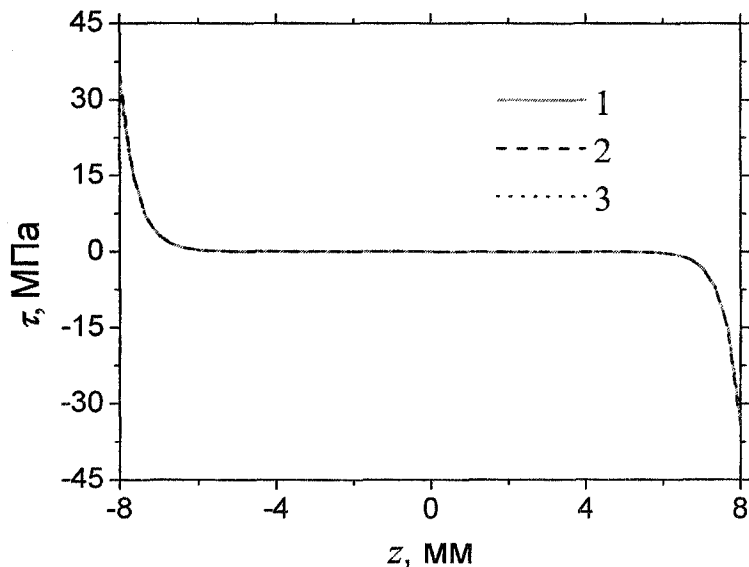


Рис. 3.16. Распределение касательных напряжений в соответствии с моделью для однослойного покрытия и предложенной моделью для двухслойного покрытия (1 —  $\tau$  по [2], 2 —  $\tau_1$ , 3 —  $\tau_2$ )

Анализ данных на рис. 3.17, показывает, что при соотношении  $h_2/h_3 \ll 1$  касательные напряжения, рассчитанные по различным моделям, совпадают с точностью до 5%. Кроме того, расчет нормальных напряжений в покрытии по различным

моделям свидетельствует о том, что различие между ними составляет менее 1%.

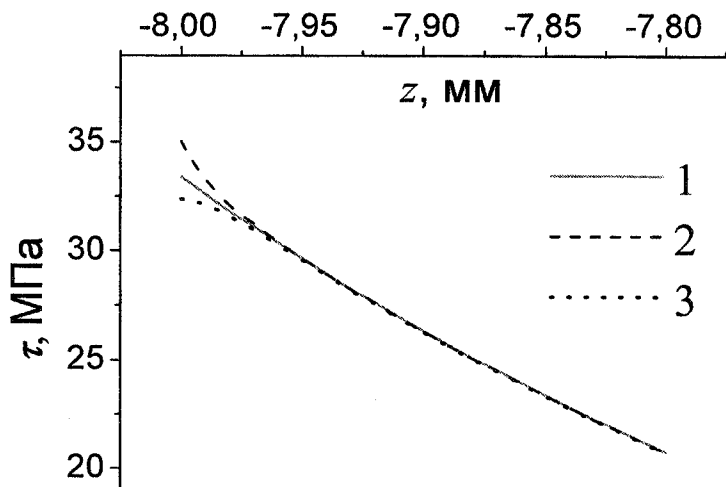


Рис. 3.17. Фрагмент распределения касательных напряжений в соответствии с моделью для однослойного покрытия и предложенной моделью для двухслойного покрытия (1 -  $\tau$  по [2], 2 -  $\tau_1$ , 3 -  $\tau_2$ )

Рассмотрим растяжение пластины вдоль оси  $z$  ( $E_1 = 209$  ГПа, толщина  $2H = 1,5$  мм, ширина  $t = 5$  мм) — рис. 3.15. К пластине прикладывают растягивающую деформацию равную  $\varepsilon_0 = 0,1\%$ . На основу наносят подслой толщиной  $h_2 = 0,3$  мм, ( $E_2 = 198$  ГПа) и внешний слой толщиной  $h_3 = 0,2$  мм ( $E_3 = 50$  ГПа). Для наглядности на рис. 3.18 графики распределения относительных нормальных и касательных напряжений в двухслойном покрытии построены как функции безразмерной длины  $\xi = z/l$ . Видно, что максимальные касательные напряжения возникают в сечениях  $\xi = \pm 1$ . Дифференцирование выражений для определения нормальных напряжений показывает, что максимальные нормальные напряжения возникают в сечении  $\xi = 0$ .

Для исследования влияния толщины слоев на напряженное состояние определяли относительные касательные и нормальные напряжения в системе при изменении соотношения толщин  $h_2/h_3$  от 49 до 0,25. Толщина двухслойного покрытия ( $h_2 + h_3$ ) при этом оставалась постоянной: 0,5 мм. При расчетах полагали, что

модуль упругости подслоя  $E_2=198$  ГПа, внешнего слоя —  $E_3=50$  ГПа. Анализ результатов расчетов (рис. 3.19) показывает, что при уменьшении соотношения толщин  $h_2/h_3$  касательные напряжения  $\tau_1$  понижаются, а напряжения  $\tau_2$ ,  $\sigma_2$  и  $\sigma_3$  увеличиваются.

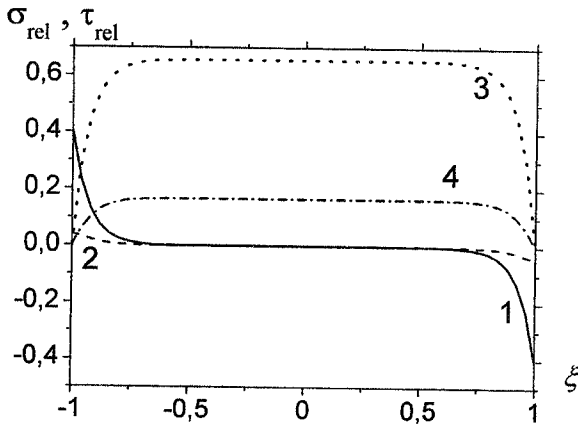


Рис. 3.18. Распределение относительных нормальных и касательных напряжений в двухслойном покрытии:

1 -  $\tau_{1rel}$ ; 2 -  $\tau_{2rel}$ ; 3 -  $\sigma_{2rel}$ ; 4 -  $\sigma_{3rel}$

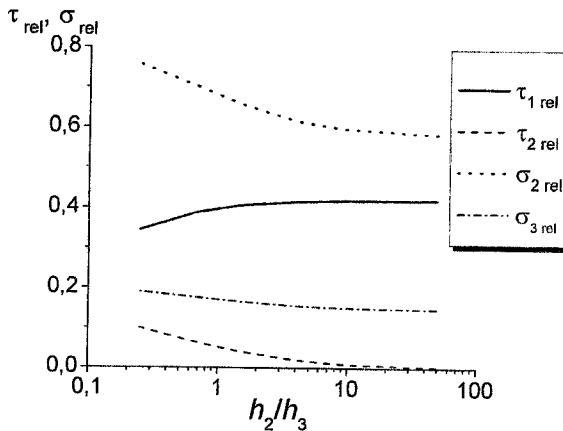


Рис. 3.19. Влияния толщины слоев на относительные нормальные и касательные напряжения в двухслойном покрытии

Таким образом, проанализировано напряженное состояние прямоугольной пластины, на верхнюю и нижнюю поверхность которой нанесено двухслойное покрытие. Получены аналитические зависимости для определения величины и распределения касательных и нормальных напряжений в двухслойном покрытии, зависящие как от упругих свойств основы и покрытия, так и от их геометрических размеров. Изменение упругих свойств и геометрических размеров покрытий может привести как к понижению, так и повышению уровня напряжений в них. Оптимальный выбор конструктивных и технологических параметров системы основа-покрытие является актуальной научно-технической задачей, а также представляет научный и практический интерес. Научно обоснованные рекомендации по снижению напряжений в системе основа-покрытие необходимы как конструкторам, так и технологам.

### *Литература к разделу 3*

1. Долгов Н.А. Концентрация напряжений в системе основа-покрытие// Весник НТТУ "КПИ": "Машиностроение". -2003. - №44.- С.51-53.
2. Уманский Э.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий// Космические исследования на Украине.- 1975.-Вып.6.-С.58-64.
3. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А., Веремчук В.С., Дмитриев Ю.В. К определению характеристик упругости защитных покрытий// Проблемы прочности. -1995. -№7. -С.48-51.
4. Кузовков Е.Г. Применение метода элементарных ячеек для численного решения задач теории упругости. Сообщение 1. Общие положения метода элементарных ячеек // Проблемы прочности. - 1982.- №12.- С.104-107.
5. Кузовков Е.Г. Применение метода элементарных ячеек для численного решения задач теории упругости. Сообщение 2.Сетевая модель упругого тела // Проблемы прочности. - 1983.- №2.- С.37-43.
6. Кузовков Е.Г. Графовая модель упругого тела. Расчет напряженно-деформированного состояния. Препринт. - Киев: Институт проблем прочности, 1985.- 51с.
7. Williams M.L. Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in extension// Trans. of ASME. Journal of Applied Mechanics.- 1952.-V.19.- P.526-528.
8. Bogy D.B. Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges under normal and shear loading// J. Appl. Mech. -1968. -V.35. -P.460-466.

9. Hess M.S. The end problem for a laminated elastic strip - II. Differential expansion stresses// *J. Composite Materials*.- 1969.-V3.-P.630-641.
10. Puppo A.H., Evensen H.A. Interlaminar shear in laminated composites under plane stress// *J. Composite Materials*.- 1970.-V.4.-P.204-220.
11. Chue C.H., Liu C.I. A general solution on stress singularities in an anisotropic wedge// *International Journal of Solids and Structures*.- 2001.- V.38,No38-39.- P.6889-6906.
12. Vroonhoven J. Stress singularities in bi-material wedges with adhesion and delamination// *Fatigue and Fracture of Engineering Materials and Structures*.- 1992.- V.15,No.2.- P.159-171.
13. Luo Y., Subbarayan G. A study of multiple singularities in multi-material wedges and their use in analysis of microelectronic interconnect structures// *Engineering Fracture Mechanics*.- 2007.- V.74,No3.- P.416-430.
14. Tan M.A., Meguid S.A. Analysis of bimaterial wedges using a new singular finite element// *International Journal of Fracture*.- 1997.- V.88,No4.- P.373-391.
15. Hein V.L., Erdogan F. Stress singularities in a two-material wedge// *International Journal of Fracture Mechanics*.- 1971.- V.7,No3.- P.317-330.
16. Bogy D.B., Wang K.C. Stress singularities at interface corners in bonded dissimilar isotropic elastic materials// *International Journal of Solids and Structures*.- 1971.- V.7.- P.993-1005.
17. Dempsey J.P., Sinclair G.B. On the stress singularities in the plane elasticity of the composite wedge// *Journal of Elasticity*.- 1979.-V.9.-P.373-391.
18. Dempsey J.P., Sinclair G.B. On the singular behavior at the vertex of a bimaterial wedge// *Journal of Elasticity*.- 1981.-V.11.-P.317-327.
19. Mittelstedt C., Becker W. Interlaminar stress concentrations in layered structures, Part I: A selective literature survey on the free edge effect since 1967// *J. Composite Materials*.- 2004.- V.38,No12.- P.1037-1062.
20. Herakovich C.T., Nagarkar A.P., O'Brien D.A. Failure analysis of composite laminates with free edges// *Modern Developments in Composite Materials and Structures*; J.R.Vinson, ed.; ASME, 1979.-P.53-66.
21. Hsu P.W., Herakovich C.T. Edge effects in angle-ply composite laminates// *J. Composite Materials*.- 1977.-V.11.-P.422-428.
22. Wang S.S. Elasticity solutions for a class of composite laminate problems with stress singularities// *Mechanics of composite materials: Recent advances; Proceedings of the Symposium, (Blacksburg, VA; USA 16-19 Aug. 1982.)*.- 1983.-P.259-281.
23. Wang S.S., Choi I. Boundary-layer effects in composite laminates: Part I - Free-edge stress singularities// *J. Appl. Mech.*-1982.-V.49.-P.541-560.
24. Kitamura T., Shibutani T., Ueno T. Crack initiation at free edge of interface between thin films in advanced LSI// *Engineering Fracture Mechanics*.- 2002.- V.69,No12.- P.1289-1299.
25. Zhang X.C., Xu B.S., Wang H.D., Wu Y.X. Analytical modeling of edge effects on the residual stresses within the film/substrate systems. I. Interfacial stresses// *Journal of Applied Physics*.- 2006.- V.100,No11.- P.113524-113529.

26. Долгов Н.А., Сорока Е.Б. Сингулярность полей напряжений в системе основа-покрытие// Проблемы прочности.-2004.-№6.-С.119-127.
27. Долгов Н.А., Котляренко А.А. Расчет коэффициента интенсивности напряжений в системе основа-покрытие // Міжнар. науково-техн. збірник "Надійність і довговічність машин і споруд".- 2008. - Вип.31.- С.91-96.
28. Тимошенко С.П. Гудбер Дж. Теория упругости. -М.: Наука, 1975. -576с.
29. Ляшенко Б.А., Веремчук В.С., Долгов Н.А., Иванов В.М. Исследование прочностных и деформационных свойств композиций с плазмонапыленными покрытиями// Проблемы прочности.-1996.-№6.-С.57-59.
30. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А. Влияние коэффициента Пуассона на предельное напряженное состояние покрытия// Проблемы прочности.-2002.-№1.-С.71-77.
31. Зенкевич О. Метод конечных элементов. - М.: Мир, 1975. - 541с.
32. Патент 37225 Україна, МПК В05D 7/14. Епоксикомпозитне покриття/ Добротвор І.Г., Букетов А.В., Мірчук М.М., Долгов М.А.; заявл. 12.05.2008.; опубл. 25.11.2008, Бюл. № 22.
33. Патент 37657 Україна, МПК С09D 163/00. Епоксикомпозитне покриття/ Добротвор І.Г., Букетов А.В., Мірчук М.М., Долгов М.А.; заявл. 12.05.2008.; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23.
34. Долгов Н.А. Определение напряжений в двухслойном покрытии// Проблемы прочности.-2005.-№4.-С.121-132.
35. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А., Рушицкий Я.Я. и др. Влияние различия характеристик упругости основы и покрытия на напряженно-деформированное состояние композиции. Сообщ.2. Распределение напряжений растяжения в покрытии // Проблемы прочности.-1996.-№5.-С.63-67.

## **РАЗДЕЛ 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОСНОВА-ПОКРЫТИЕ**

### **4.1. Методики определения модуля упругости покрытий**

Модуль упругости является одним из наиболее важных механических свойств материала, который используется при расчетах на прочность. Модуль упругости покрытия влияет на работоспособность системы основа-покрытие [1]. Особенностью материалов в виде покрытия является то, что их модуль упругости отличается от модуля упругости того же материала, но в компактном виде. Модуль упругости покрытия зависит от структуры, вида нагружения при испытаниях, метода нанесения покрытия, а также способа обработки поверхности основного материала перед нанесением.

Необходимость определения модуля упругости для каждого конкретного покрытия показана в разделе 2.1. Ряд разработанных методик для определения упругих свойств покрытий приводится ниже. Преимуществом методик для определения упругих свойств покрытий, в которых плоский образец с покрытием подвергается растяжению на разрывной машине, является возможность при дальнейшем нагружении образца определения адгезионной и когезионной прочностей. Кроме того, эти методы позволяют измерить модуль упругости металлической основы, у которой могли измениться упругие свойства после того, как она подверглась термическому воздействию в процессе нанесения покрытия.

#### **4.1.1. Определение модуля упругости покрытия при осесимметричном нагружении образцов**

Вывод выражения, которое позволит определить модуль упругости покрытия при испытаниях на растяжение образца с покрытием приведен в работе [2]. Рассмотрим, подвергаемую одноосному растяжению в упругой области, прямоугольную пластину толщиной  $2H$ , на верхней и нижней поверхностях

которой симметрично оси пластины нанесено покрытие толщиной  $h$ . Длина пластины превышает длину покрытия. Распределение напряжений и деформаций по толщине покрытия и основы в областях достаточно удаленных от кромки покрытия можно считать равномерным.

Часть нагрузки, приложенной к основе, воспринимается покрытием. Поэтому, пренебрегая влиянием краевых эффектов на достаточном удалении от кромки покрытия, условие равновесия для системы основа-покрытие можно записать в виде:

$$\sigma_s H + \sigma_c h = \sigma_{sub} H, \quad (4.1)$$

где:

$\sigma_{sub}$  - напряжение, приложенное к основе;

$\sigma_s$  - напряжение в основе на участке под покрытием;

$\sigma_c$  - напряжение в покрытии.

При приложении к пластине усилия  $P_s$  деформация основы на участке без покрытия (сечение  $A-A$ , рис. 4.1) будет больше деформации покрытия (сечение  $B-B$ , рис. 4.1). Деформация покрытия в сечении  $B-B$  при приложении к основе усилия  $P_{s-c}$  ( $P_{s-c} > P_s$ ) (рис. 4.2) будет равна деформации основы в сечении  $A-A$  при усилиии  $P_s$  (рис. 4.1).

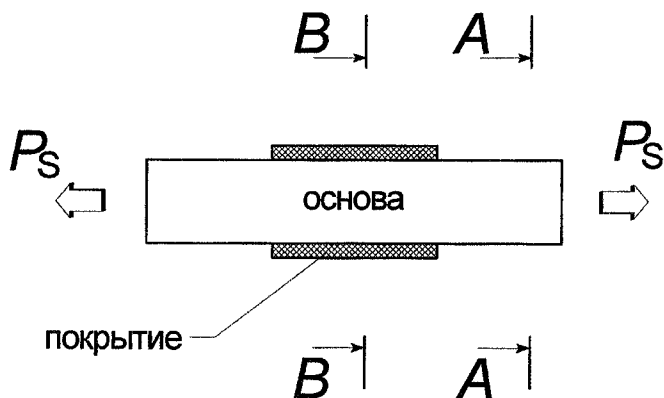


Рис. 4.1. Расчетная схема образца с покрытием при приложении к основе усилия  $P_s$



Следовательно, из условия совместности деформаций основы и покрытия уравнение (4.1) запишем в виде:

$$\frac{P_s}{F_s} H + E_c \frac{P_s}{E_s F_s} h = \frac{P_{s-c}}{F_s} H, \quad (4.2)$$

где:

$E_s, E_c$  - модули упругости основы и покрытия соответственно;

$F_s$  - площадь поперечного сечения основы.

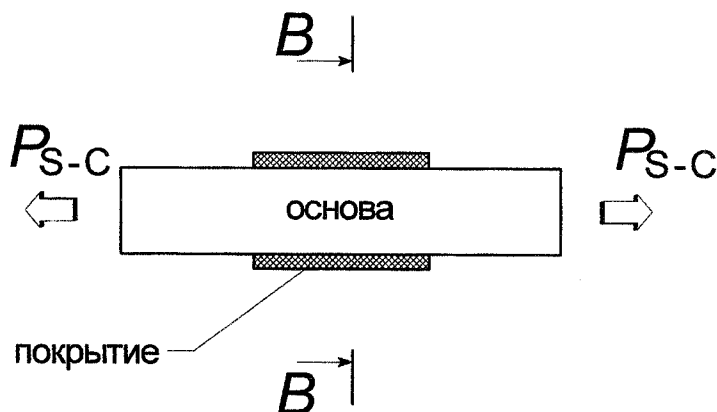


Рис. 4.2. Расчетная схема образца с покрытием при приложении к основе усилия  $P_{s-c}$

Отсюда после соответствующих преобразований следует выражение для определения модуля упругости покрытия:

$$E_c = E_s \frac{H}{h} \left( \frac{P_{s-c}}{P_s} - 1 \right) \quad (4.3)$$

Таким образом, методика определения модуля упругости покрытия заключается в следующем. Образец с покрытием подвергают растяжению. Металлический образец, используемый в качестве основы, представляет собой стандартный образец на растяжение (ГОСТ 1497-84) [3]. На верхнюю и нижнюю поверхности образца наносится покрытие одинаковой толщины (рис. 2.5). Покрытие наносится таким образом, чтобы часть основы в рабочей зоне образца оставалась непокрытой. Эта непокрытая зона используется для измерения деформации

основы на участке без покрытия. При растяжении образца сначала контролируется деформация основы на участке без покрытия (сечение  $A-A$ ) и при достижении ею некоторого уровня  $\varepsilon$  измеряется соответствующее ей усилие  $P_s$ . Затем контролируется деформация основы на участке под покрытием (сечение  $B-B$ ) и при достижении ею уровня  $\varepsilon$ , измеряется соответствующее ей усилие  $P_{s-c}$ . Схема расположения тензодатчиков на покрытой и непокрытой частях образца приведена на рис. 4.3. Затем в соответствии с выражением (4.3) определяется модуль упругости покрытия.

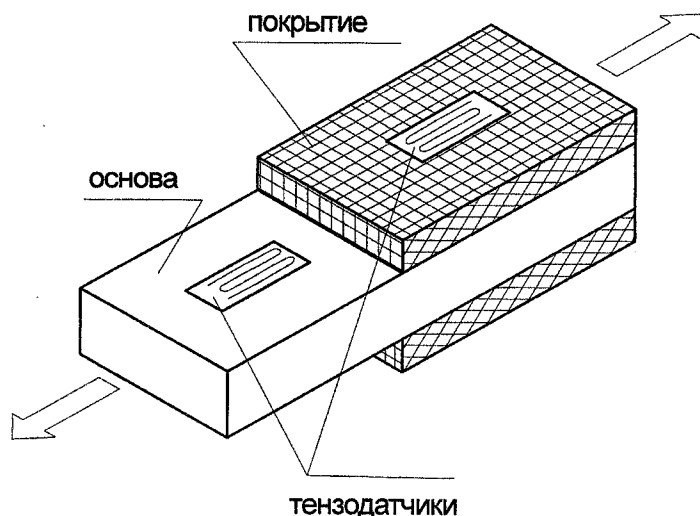


Рис. 4.3. Схема расположения тензодатчиков на образце

Выражение (4.3) идентично выражению для определения модуля упругости покрытия, которое получено методом "составного сечения" [4]. Однако при проведении экспериментальных исследований использование выражения (4.3), позволяющего последовательно измерять деформации в разных частях образца с покрытием с помощью только одного тензометра, увеличивает точность и достоверность результатов.

Применение выражения (4.3) для определения модуля упругости покрытия предполагает последовательное измерение деформаций образца сначала на участке основы без покрытия, а

затем на участке с покрытием. Это позволяет при испытаниях не использовать тензометрическую аппаратуру для одновременного измерения деформаций на двух различных участках образца. Таким образом, разработана методика определения модуля упругости покрытия при растяжении образца стандартной формы.

#### 4.1.2. Определение модуля упругости покрытий при внецентренном нагружении образцов

Методика определения модуля упругости покрытий при внецентренном растяжении образцов приведена в работе [5]. В этой методике используется плоский металлический образец с покрытием только на одной стороне. Такой образец технологически проще изготовить по сравнению с образцом с двусторонним покрытием (рис. 2.5).

При выводе уравнения для определения модуля упругости покрытия предполагается, что покрытие не отслаивается от основы. Расчетная схема образца приведена на рис. 4.4. Вследствие особенностей различных технологических процессов нанесения покрытия, оно может иметь различную толщину по сечению образца (рис. 4.5,а). Однако при выводе уравнения предполагается, что поперечное сечение образца имеет вид, приведенный на рис. 4.5,б.

Толщина и ширина основы равны  $H$  и  $b$  соответственно. Толщина покрытия составляет  $h$ . Растягивающая нагрузка приложена к основе в направлении оси  $z$ . Когда основа с покрытием подвергается одноосному растяжению, деформации растяжения в  $z$  направлении имеют распределение, приведенное на рис. 4.6,а. Деформации в основе на участке с покрытием и в покрытии равны  $\varepsilon'$ . Напряжение растяжения возникает в основе под покрытием  $\sigma'_s$ , а в покрытии возникает напряжение растяжения  $\sigma'_c$  (рис. 4.6,б). Зависимости между  $\sigma'_s$ ,  $\sigma'_c$ , и  $\varepsilon'$  можно записать в следующем виде:

$$\sigma'_s = E_s \varepsilon'; \quad (4.4)$$

$$\sigma'_c = E_c \varepsilon', \quad (4.5)$$

где:

$E_s, E_c$  - модули упругости основы и покрытия соответственно.

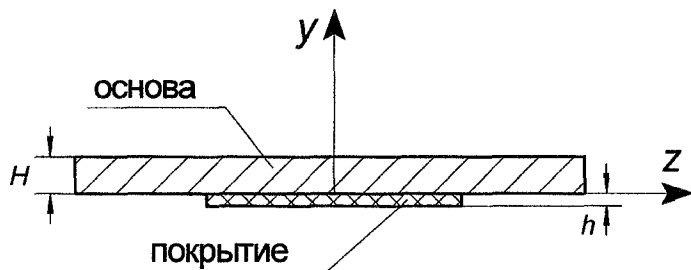


Рис. 4.4. Расчетная схема образца

Выражения для определения модуля упругости покрытий в работах [2,6] были выведены из предположения о равномерном распределении деформаций по толщине образца. Однако основа с покрытием (рис. 4.4) подвергается изгибу вследствие воздействия внецентренной нагрузки. Распределение деформаций изгиба по толщине вследствие изгибающего момента в направлении  $z$  показано рис. 4.7,а. Деформации изгиба на поверхности основы на участке с покрытием (при  $y = H$ ) и на поверхности покрытия (при  $y = -h$ ) равны  $\varepsilon_s^b$  и  $\varepsilon_c^b$  соответственно. Распределение напряжений вследствие изгибающего момента приведено на рис. 4.7,б. Напряжения на поверхности основы на участке с покрытием и на поверхности покрытия равны  $\sigma_s^b$  и  $\sigma_c^b$  соответственно.

Суперпозиция напряжений вследствие удлинения и изгиба образца показана в рис. 4.8. Напряжения на поверхности основы на участке с покрытием и поверхности покрытия, вызванные как удлинением, так и изгибом обозначены  $\sigma_s$  и  $\sigma_c$ , соответственно. Деформации на поверхности основы на участке с покрытием и поверхности покрытия вследствие удлинения и изгиба равны  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_c$  соответственно. Зависимости между  $\sigma_s, \sigma_c, \varepsilon_s$  и  $\varepsilon_c$  запишем в виде:

$$\sigma_s = E_s \varepsilon_s; \quad (4.6)$$

$$\sigma_c = E_c \varepsilon_c. \quad (4.7)$$

Условие равновесия напряжений запишем в виде:

$$b \int_0^H \sigma_s(y) dy + b \int_{-h}^0 \sigma_c(y) dy + 2h \int_{-h}^H \sigma_c(y) dy = \sigma_{sub} Hb, \quad (4.8)$$

где:

$\sigma_s(y)$  - напряжение в основе на участке с покрытием;

$\sigma_c(y)$  - напряжение в покрытии;

$\sigma_{sub}$  - напряжение растяжения в основе на участке без покрытия.

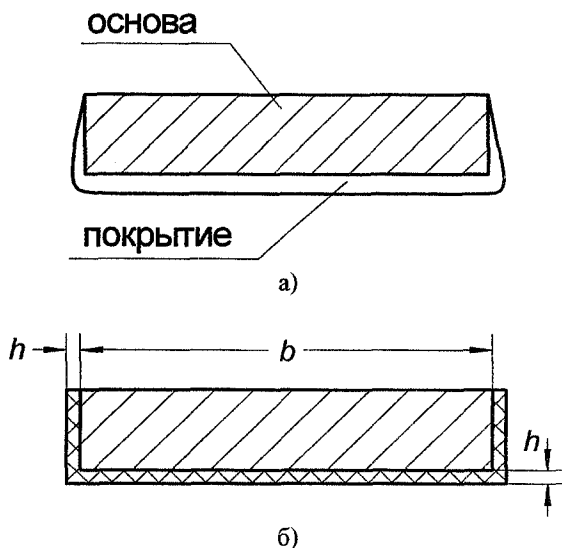


Рис. 4.5. Реальный (а) и упрощенный (б) вид поперечного сечения образца с покрытием

Соотношение между  $\sigma_{sub}$  и деформацией растяжения в основе на участке без покрытия  $\varepsilon_{sub}$  запишем в виде:

$$\sigma_{sub} = E_s \varepsilon_{sub} \quad (4.9)$$

Распределение деформации  $\varepsilon(y)$  вдоль оси  $y$  для основы на участке с покрытием и без покрытия определяют из выражения:

$$\varepsilon(y) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_c)(y+h)}{(H+h)} + \varepsilon_c \quad (4.10)$$

Нормальные напряжения определяют из выражений

$$\sigma_s(y) = E_s \varepsilon(y); \quad (4.11)$$

$$\sigma_c(y) = E_c \varepsilon(y). \quad (4.12)$$

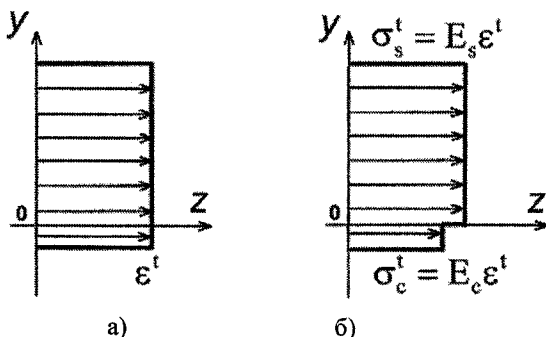


Рис. 4.6. Эпюры распределения деформаций (а) и напряжений (б) в основе на участке с покрытием и в покрытии вследствие удлинения образца

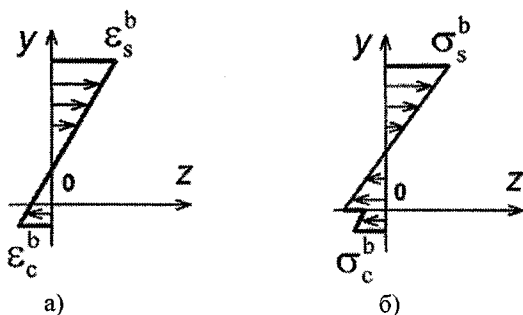


Рис. 4.7. Эпюры распределения деформаций (а) и напряжений (б) в основе на участке с покрытием и в покрытии вследствие изгиба образца

После некоторых преобразований из выражений (4.8)-(4.12) можно получить следующее выражение:

$$E_c = E_s \frac{H}{h} \left[ \frac{2\varepsilon_{sub}(H+h) - H\varepsilon_c - \varepsilon_s(H+2h)}{\varepsilon_c(2H+h) + \varepsilon_s h + \frac{2}{b}(H+h)^2(\varepsilon_s + \varepsilon_c)} \right] \quad (4.13)$$

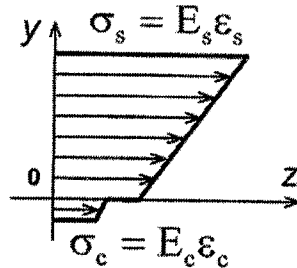


Рис. 4.8. Эпюра распределения напряжений по толщине образца вследствие его удлинения и изгиба

Выражение (4.13) можно переписать в виде:

$$E_c = E_s R \frac{KR + 2K - R + 2(R+1)(\varepsilon_{sub} / \varepsilon_c)}{2R - K + 1 + \left( \frac{2}{bh} (H+h)^2 (1-K) \right)}, \quad (4.14)$$

где:

$$R = \frac{H}{h}; \quad (4.15)$$

$$K = -\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_c}. \quad (4.16)$$

Величины  $R$  и  $K$  выражают относительную толщину и относительную деформацию в соответствии с обозначениями принятыми в работе [7]. Выражение (4.14) подобно выражению для определения модуля упругости покрытия при испытаниях на изгиб, которое было получено в работах [7,8]:

$$E_c = E_s R \frac{KR + 2K - R}{2R - K + 1} \quad (4.17)$$

Дополнительная составляющая  $2(R+1)(\varepsilon_{sub} / \varepsilon_c)$  в выражении (4.14) показывает, что основа подвергается растяжению, т. е.,  $\varepsilon_{sub} > 0$ . Другая дополнительная составляющая  $\frac{2}{bh}(H+h)^2(1-K)$  в выражении (4.14) показывает, что поперечное сечение образца имеет вид, показанный на рис. 4.5,б.

Поперечное сечение плоского образца на растяжение, который используется в работах [2,4], имеет вид представленный на рис. 4.9. В этих работах, покрытие одинаковой толщины

наносится на верхнюю и нижнюю поверхности основы для того, чтобы образец не подвергался изгибу при испытаниях. Поэтому, для такой формы образца составляющие равны следующим значениям:

$$\frac{2}{bh}(H+h)^2(1-K) = 0;$$

$$K = -1.$$

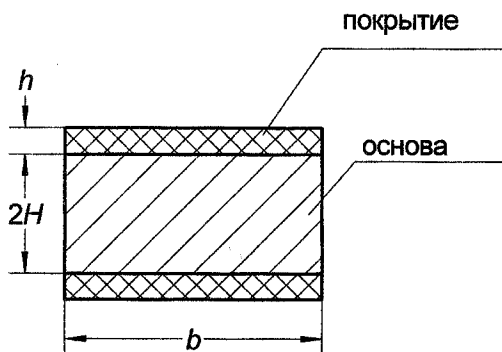


Рис. 4.9. Поперечное сечение плоского образца на растяжение с двусторонним покрытием

Следовательно, после некоторых преобразований выражение (4.14) может быть записано в следующем виде:

$$E_c = E_s R \left( \frac{\varepsilon_{sub}}{\varepsilon_c} - 1 \right) \quad (4.18)$$

Выражение (4.18) подобно выражению для определения модуля упругости покрытия при осесимметричном растяжении образца с покрытием, полученному в [4].

Таким образом, получено выражение для определения модуля упругости покрытия при испытаниях образца с покрытием, который подвергается как растяжению, так и изгибу. Для определения модуля упругости покрытия необходимо при растяжении образца измерять деформации основы и покрытия. Достоинством разработанного метода является возможность использования только одного образца для измерения модулей упругости как покрытия, так и основы, которая может подвергаться термическому воздействию во время процесса нанесения покрытия.



### 4.1.3. Определение модуля упругости покрытий при испытаниях на четырехточечный изгиб

Модуль упругости покрытий можно также определять на образцах, полученных отделением покрытия от основы. Если покрытие после его отделения от основы имеет большую хрупкость и малую жесткость, то измерение его модуля упругости целесообразно производить при испытаниях на четырехточечный изгиб. Схема нагружения такого образца приведена на рис. 4.10.

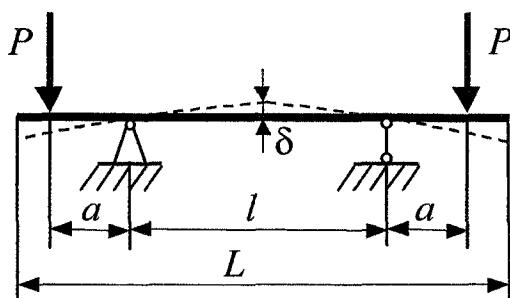


Рис. 4.10. Схема нагружения образца

Нагрузку  $P$  к образцу прикладывают ступенчато и выбирают такой, чтобы в зоне упругих деформаций покрытия можно было получить несколько экспериментальных точек для более корректного построения кривых деформирования.

Для измерения деформаций образцов используют тензорезисторы. На каждой ступени нагружения образца делают выдержку 5...7 с и записывают показания тензорезисторов, а также фиксируют соответствующие этим деформациям усилия. Операцию нагружения для одного образца повторяют три раза. Для каждого уровня нагрузок значения деформаций усредняют.

Вследствие систематических ошибок эксперимента зависимость между напряжениями  $y = \sigma$  и деформациями  $x = \varepsilon$  будет иметь следующий вид:

$$y = E_c x + c, \quad (4.19)$$

где:

$E_c$  - модуль упругости покрытия;

$c$  - коэффициент, связанный с погрешностью измерений.

Для каждого образца может быть получено  $n$  экспериментальных точек  $(x_i, y_i)$ , которые не находятся на одной прямой определяемой уравнением (4.19). Сумма квадратов расстояний  $\Theta$  от всех экспериментальных точек  $(1...n)$  до прямой равна:

$$\Theta = \sum_{i=1}^n (y_i - E_c x_i - c)^2 \quad (4.20)$$

Модуль упругости покрытия  $E_c$  и коэффициент  $c$  находим из условия  $\Theta = \min$ , т. е.:

$$\begin{cases} \frac{\partial \Theta}{\partial E_c} = 0 \\ \frac{\partial \Theta}{\partial c} = 0 \end{cases} \quad (4.21)$$

Из системы (4.21) для  $E_c$  и  $c$  получают следующие уравнения:

$$E_c = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}, \quad (4.22)$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}. \quad (4.23)$$

Модуль упругости покрытия также можно определить после измерения прогиба образцов при испытаниях на четырехточечный изгиб. На каждой ступени нагружения прогиб образцов измеряется с помощью оптического микроскопа.

Величину прогиба определяют расчетным путем с помощью интеграла Мора [9,10]:

$$\delta = \int_s \frac{M(x) \overline{M}(x)}{E_c \cdot J} ds, \quad (4.24)$$

где:

$\delta$  - прогиб образца посередине пролета;

$M(x)$  - момент в произвольном сечении балки от внешних нагрузок (рис. 4.11);

$\bar{M}(x)$  - момент в произвольном сечении вспомогательной балки (рис. 4.12), вызванный действием единичной силы  $\bar{X}$ .

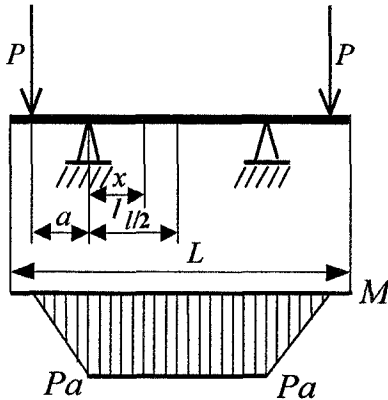


Рис. 4.11. Момент от внешней нагрузки

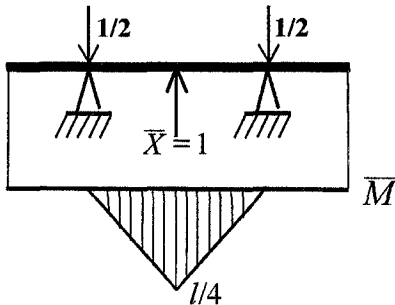


Рис. 4.12. Момент от единичной сосредоточенной силы

Чтобы определить прогиб посредине пролета вспомогательная балка нагружается в этом месте единичной сосредоточенной силой  $\bar{X}$  (рис. 4.12). Тогда в произвольном сечении балки:

$$M(x) = Pa, \quad (4.25)$$

$$\bar{M}(x) = \frac{1}{2}x. \quad (4.26)$$

Учитывая симметрию можно записать:

$$\delta = 2 \int_0^{\frac{l}{2}} \frac{\frac{1}{2}(Pa) \cdot \left(\frac{1}{2}x\right)}{E \cdot J} dx, \quad (4.27)$$

где:

$P$  - прикладываемая к образцу нагрузка;

$a$  - плечо;

$l$  - расстояние между опорами.

Отсюда,

$$\delta = \frac{Pal^2}{8E_c J} \quad (4.28)$$

Тогда с учетом выражения для определения момента инерции получим:

$$\delta = \frac{3Pal^2}{2E_c bh^3}, \quad (4.29)$$

где:

$b$  - ширина покрытия;

$h$  - толщина покрытия.

В соответствии с выражением (4.29) модуль упругости покрытия можно определить из выражения:

$$E_c = \frac{3Pal^2}{2\delta bh^3} \quad (4.30)$$

Таким образом, предложена методика определения модуля упругости покрытия при испытаниях образцов на четырехточечный изгиб. Показаны два подхода к определению модуля упругости:

- 1) измерение деформаций проводится с помощью тензодатчиков, которые приклеиваются к поверхности покрытия;
- 2) измерение прогиба образца осуществляется с помощью микроскопа.

## **4.2. Методики определения прочностных свойств системы основа-покрытие**

Механические свойства системы основа-покрытие и ее составляющих необходимы для расчетов на прочность элементов конструкций с покрытиями. Сведения о механических свойствах необходимы также для оптимизации технологического процесса нанесения покрытия по критериям прочности, а также для снижения экономических затрат.

Для определения каждой механической характеристики покрытия используют различные методики. Для каждой методики разрабатывают образцы определенной формы, вида и конфигурации. Методики отличаются также и способом нагружения образцов. Все это приводит к несопоставимости результатов, получаемых различными исследователями. Методики, позволяющие получить в течение единого экспериментального цикла несколько механических свойств системы основа-покрытие, более информативны и перспективны. Кроме того, полученные после испытаний одного образца механические свойства более достоверны и корректны. В основу приведенных ниже методик положены кратковременные статические испытания на растяжение образцов с покрытиями.

### **4.2.1 Определение адгезионной и когезионной прочностей однослойных покрытий**

Предложенная в работе [11] методика позволяет получить из эксперимента по растяжению образцов ряд механических свойств системы основа-покрытие. Для испытаний используют образец, который показан на рис. 2.5. Металлический образец, который используются в качестве основы, изготавливали в соответствии со стандартами для испытания механических свойств металлов без покрытий. Непосредственно из эксперимента определяют:

1. Измеряемые в процессе нагружения деформации с помощью тензодатчиков, которые установлены на образцах.
2. Соответствующие этим деформациям растягивающие усилия.

3. Сигналы акустической эмиссии для регистрации момента разрушения системы основа-покрытие (образца с покрытием). По сигналам акустической эмиссии на диаграммах растяжения находят деформации, характеризующие предельное состояние системы — когезионное растрескивание и адгезионное отслоение. На основании этого определяют критические деформации когезионного растрескивания покрытия  $\varepsilon_{cr}$  и его адгезионного отслоения  $\varepsilon_a$ .

Затем рассчитывают прочностные свойства системы основа-покрытие. В основу расчета положены аналитические зависимости для определения величин нормальных напряжений в покрытии и касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта основы и покрытия [12].

После испытаний образцов на растяжение определяют следующие механические свойства системы основа-покрытие:

1. Модули упругости основы  $E_s$  и покрытия  $E_c$ . (Модуль упругости покрытия  $E_c$  определяют по методу "составного сечения" [4] или по методикам, описанным в разделе 4.1.)

2. Когезионную прочность покрытия  $\sigma_{coh}$  (определяют из выражения  $\sigma_{coh} = \varepsilon_{cr} \cdot E_c$ , где:  $\varepsilon_{cr}$  - деформация когезионного разрушения покрытия).

3. Адгезионную прочность покрытия  $\tau_{max}$  определяют в соответствии с [12] из выражения:

$$\tau_{max} = \frac{k\varepsilon}{1/(E_s H) + 1/(E_c h)} \cdot th(kl), \quad (4.31)$$

где:

$k$  - коэффициент, который зависит от упругих и геометрических свойств системы основа-покрытие и определяется по формулам (1.7) и (1.8);

$\varepsilon$  - деформация основы, при которой происходит адгезионное отслоение покрытия;

$2l$  - расстояние между трещинами в покрытии при когезионном растрескивании;

$2H, h$  - толщины основы и покрытия соответственно.

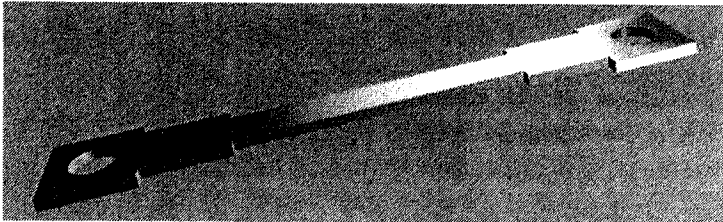
Деформацию  $\varepsilon_a$ , при которой происходит отслоение покрытия, определяют экспериментально с помощью тензодатчика, который приклеен к поверхности покрытия

(рис. 4.3). Затем по величине  $\varepsilon_a$  определяют усилие  $P$ , приложенное к образцу с покрытием. Величина  $\varepsilon$  соответствует этому же усилию  $P$ , но приложенному к части образца без покрытия, и определяется по диаграмме растяжения непокрытой части образца.

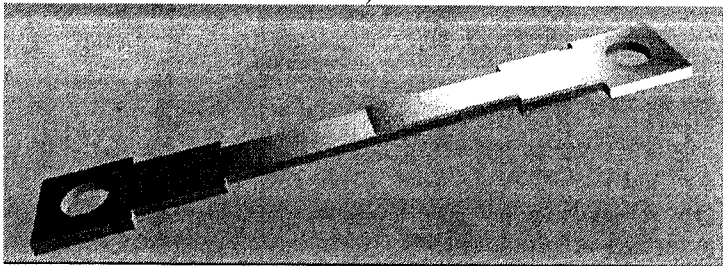
Величину адгезионной прочности покрытия  $\tau_{\max}$  можно также определить из выражения (1.20), в котором величина  $\sigma_c$  определяется из следующей формулы:

$$\sigma_c = E_c \varepsilon_a \quad (4.32)$$

Для определения величины максимальных касательных напряжений  $\tau_{\max}$  можно использовать также численные методы, в частности метод конечных элементов (МКЭ) [13]. Для этого необходимо построить твердотельную модель образца с покрытием (рис. 4.13). При анализе напряженного состояния необходимо учесть, кроме конфигурации и геометрических размеров образца, упругие свойства материалов основы и покрытия. А затем рассчитать максимальные касательные напряжения в плоскости адгезионного контакта основы и покрытия, которые возникают в таком образце при отслаивании покрытия.



а)



б)

Рис. 4.13. Твердотельная модель образца без покрытия (а) и с покрытием (б)

Решение этой задачи с использованием МКЭ состоит из следующих этапов:

- 1) построение расчетной модели;
- 2) создание твердотельной геометрической модели;
- 3) создание конечно-элементной модели на основе геометрической модели;
- 4) задание граничных условий;
- 5) численное решение задачи;
- 6) получение величины максимальных касательных напряжений.

Построение расчетной модели и ее конечно-элементной сетки является важным этапом расчета. От сетки конечных элементов существенно зависит точность полученного решения. При создании сетки конечных элементов образца с покрытием необходимо учесть, что наиболее густая сетка необходима в окрестности свободной кромки покрытия (точка  $A$  на рис. 4.14) Менее густая сетка используется в зоне удаленной от свободной кромки покрытия. Форма конечных элементов (прямоугольная, треугольная и т. д.) также влияет на точность расчета.

При задании граничных условий необходимо максимально воспроизвести на конечно-элементной модели распределение действующих на материал основы нагрузок и условий закрепления.

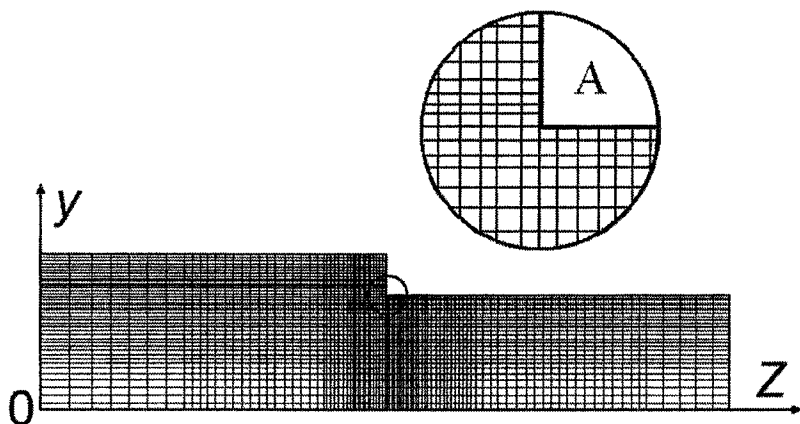


Рис. 4.14. Пример сетки конечных элементов для фрагмента образца с покрытием



Таким образом, величину адгезионной прочности можно определить различными способами. Аналитический и численный подходы к определению касательных напряжений отличаются как точностью, так и трудоемкостью. Следует учесть и тот факт, что при определении максимальных касательных напряжений численными методами на очень близком расстоянии от кромки покрытия (точка *A* на рис. 4.14) эти напряжения могут стремиться к бесконечности.

#### 4.2.2 Определение прочностных свойств системы основа-покрытие при испытаниях на растяжение двух образцов

Не всегда возможно изготовление образцов с покрытием, нанесенным на часть рабочей поверхности (рис. 2.5). Это могут быть ограничения как технологического, так и экономического характера. Поэтому предложено использование для определения прочностных свойств системы основа-покрытие последовательное испытание двух образцов. В основу методики положены кратковременные статические испытания на растяжение образца с покрытием (рис. 4.15) и образца без покрытия (рис. 4.16).

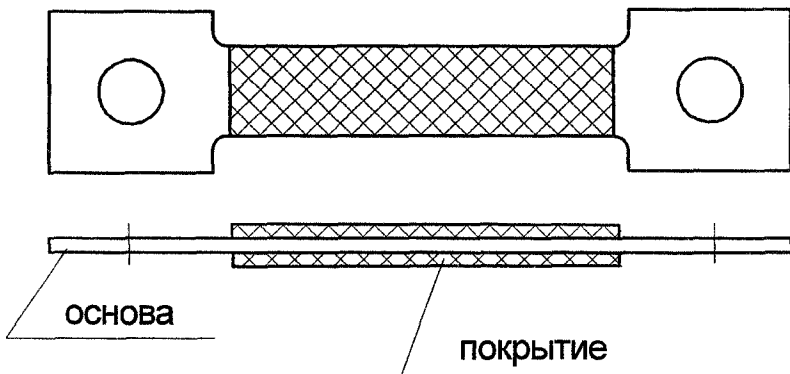


Рис. 4.15. Плоский образец с покрытием

Непосредственно из эксперимента по растяжению образцов определяют:

1. Деформации образцов с покрытиями и без покрытия.

2. Соответствующие этим деформациям растягивающие усилия.

3. Сигналы акустической эмиссии для регистрации момента адгезионного отслоения и когезионного растрескивания покрытия при растяжении образца с покрытием. По сигналам акустической эмиссии на диаграммах растяжения определяют критические деформации когезионного растрескивания покрытия  $\epsilon_{cr}$  и его адгезионного отслоения  $\epsilon_a$ .

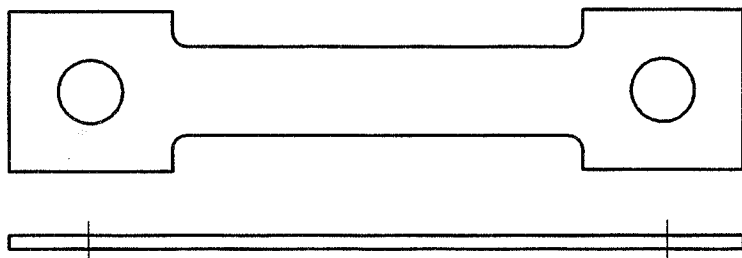


Рис. 4.16. Плоский образец без покрытия

Плоский образец без покрытия (рис. 4.16) используют для определения механических свойств материала, который используется в качестве основы. На следующем этапе испытаний растяжению подвергают образец с покрытием. Записывают диаграммы растяжения двух образцов. Деформации, при которых происходит отслоение покрытия  $\epsilon_a$  и его растрескивание  $\epsilon_{cr}$  фиксируют.

На рис. 4.17 приведена схема определения величины деформации основы  $\epsilon$  из диаграмм растяжения образцов с покрытием и без покрытия.

После испытаний на растяжение определяют следующие механические свойства системы основа-покрытие и ее составляющих:

1. Модули упругости основы  $E_s$ , покрытия  $E_c$  и системы в целом  $E_{s-c}$ . (Модуль упругости покрытия  $E_c$  определяют по методу "составного сечения" [4] или по методикам, описанным в разделе 4.1.)

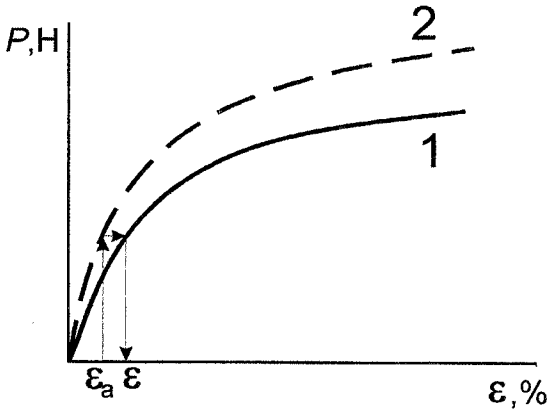


Рис. 4.17. Схема определения величины деформации основы  $\varepsilon$  по диаграммам растяжения образцов без покрытия (1) и с покрытием (2)

2. Когезионную прочность покрытия  $\sigma_{\text{coh}}$  (определяют из выражения  $\sigma_{\text{coh}} = \varepsilon_{\text{cr}} \cdot E_{\text{с}}$ , где:  $\varepsilon_{\text{cr}}$  - деформация когезионного разрушения покрытия).

3. Адгезионную прочность покрытия  $\tau_{\text{max}}$  определяют в соответствии с [12] из выражения (4.31).

4. Пределы прочности при растяжении  $\sigma_{\text{ц}}$  образцов с покрытиями и без покрытий.

5. Пределы текучести  $\sigma_{\text{y}}$  образцов с покрытиями и без покрытий.

### 4.2.3 Определение адгезионной и когезионной прочности двухслойных покрытий

В основу методики для определения адгезионной и когезионной прочностей двухслойных покрытий положены кратковременные статические испытания на растяжение образцов с покрытиями и без покрытий. Металлические образцы, на которые наносятся покрытия, изготавливают в соответствии со стандартами для испытания механических свойств металлов без покрытий [3]. Для растяжения используют стандартную разрывную машину. Это обеспечивает преемственность испытаний и сопоставимость результатов.

Сначала при испытаниях на растяжение образца без покрытия определяют механические свойства материала основы.

Затем растяжению подвергают образец с покрытием, которое используется в качестве подслоя. После этого растяжению подвергают образец с двухслойным покрытием.

В процессе нагружения образцов непрерывно измеряют деформации и соответствующие им растягивающие усилия. Для измерения деформаций используют тензодатчики. После разрушения тензодатчиков деформации образцов определяют по перемещениям захватов разрывной машины. Записывают диаграммы растяжения образцов с покрытиями и без покрытий. Сигналы акустической эмиссии используют для регистрации момента разрушения системы основа-покрытие (образца с покрытием). По сигналам акустической эмиссии на диаграммах растяжения определяют деформации, характеризующие предельное состояние системы основа-покрытие. Фиксируют деформации, при которых происходит растрескивание и отслоение покрытия.

Схематическое изображение образца с двухслойным покрытием до испытаний изображено на рис. 4.18. При растяжении образца с двухслойным покрытием происходит растрескивание внешнего покрытия (рис. 4.19) или его отслоение (рис. 4.20).

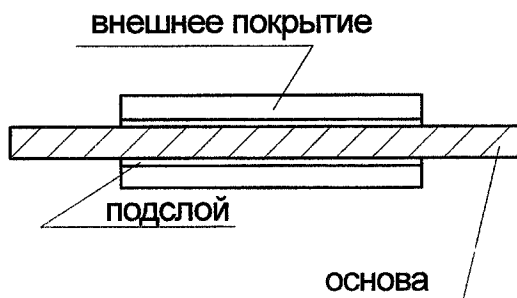


Рис. 4.18. Схематическое изображение образца с двухслойным покрытием до испытаний на растяжение

Для вывода выражений, позволяющих определить напряжения, вызывающие отслоение и растрескивание двухслойных покрытий, используют зависимости для определения напряженного состояния в двухслойном покрытии, приведенные в разделе 3.3 [14]. Анализ выражений (3.73), (3.75), (3.77) показывает, что максимальные нормальные

напряжения во внешнем покрытии  $\sigma_{3\max}$  возникают в точке  $z = 0$ . Т. е. растрескивание внешнего покрытия происходит в зоне действия максимальных нормальных напряжений  $\sigma_{3\max}$ . Зона этих напряжений расположена достаточно далеко от свободного края покрытия. Эти напряжения можно определить из выражений:

$$Q_2(0) = \frac{\sqrt{S_1 S_2} t \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \operatorname{coth} \left( \frac{1}{\operatorname{ch} k_1 l} - 1 \right) - \sqrt{S_1 S_2} t \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \varepsilon_0 \left( \frac{1}{\operatorname{ch} k_2 l} - 1 \right)}{k_1^2} \quad (4.33)$$

$$\sigma_{3\max} = \sigma_3(0) = \frac{Q_2(0)}{F_3}, \quad (4.34)$$

где:

$\varepsilon_0 \operatorname{coth}$  - деформация основы, при которой происходит когезионное разрушения покрытия.

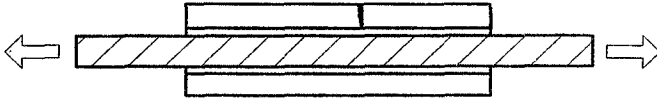


Рис. 4.19. Образование трещины во внешнем покрытии при растяжении образца

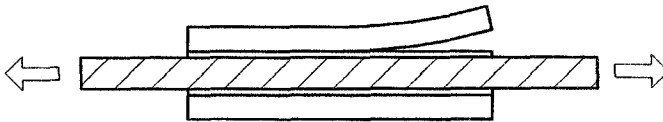


Рис. 4.20. Отслоение внешнего покрытия при растяжении образца

Растяжение образцов с покрытием показывает, что растрескивание покрытия происходит не точно в центре покрытия, однако на достаточном удалении от свободного края покрытия, т. е. в зоне действия максимальных нормальных напряжений. Поэтому с достаточной степенью точности когезионную прочность внешнего покрытия можно определить из выражений (4.33), (4.34).

В связи с тем, что отслоение внешнего покрытия происходит вследствие воздействия касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта, то распределение этих напряжений можно определить в соответствии с зависимостями, приведенными в разделе 3.3. Касательные напряжения в плоскости адгезионного контакта внешнего покрытия и подслоя  $\tau_2$  в произвольном сечении с координатой  $z$  можно найти из выражения (3.68). Так как отслоение внешнего покрытия происходит за счет максимальных касательных напряжений  $\tau_{2\max}$ , которые возникают в области свободной кромки покрытия (при  $z = l$ ), тогда:

$$\tau_{2\max} = \varepsilon_{0\text{ adh}} \cdot \sqrt{S_1 S_2} \cdot \sin \beta \cdot \cos \beta \cdot \left( \frac{1}{k_1} - \frac{1}{k_2} \right) \quad (4.35)$$

где:

$\varepsilon_{0\text{ adh}}$  - деформация основы, при которой происходит адгезионное разрушения покрытия.

Схема определения деформаций основы, при которых происходит отслоение и растрескивание внешнего слоя покрытия подобна схеме, приведенной на рис. 4.17. Отличие заключается только в том, что вместо диаграммы растяжения образца с однослойным покрытием (кривая 2 на рис. 4.17) используют диаграмму растяжения образца с двухслойным покрытием.

Предложенный подход позволяет получить из эксперимента по растяжению образцов ряд механических свойств системы основа-покрытие и ее составляющих:

1. Модули упругости основы  $E_1$ , подслоя  $E_2$  и внешнего покрытия  $E_3$ . (Модули упругости подслоя  $E_2$  и внешнего покрытия  $E_3$  определяют по методикам, описанным в разделе 4.1.)

2. Пределы прочности  $\sigma_u$  при растяжении образцов с покрытиями и без покрытий.

3. Когезионную прочность внешнего покрытия  $\sigma_{3\max}$ .

4. Адгезионную прочность внешнего покрытия  $\tau_{2\max}$ .

## 4.2.4 Оборудование для испытаний на растяжение образцов с покрытиями

Для измерения механических свойств системы основа-покрытие используют стандартную разрывную машину *FM-1000*. Образец с покрытием (1) устанавливают в захваты (2) разрывной машины. Величину нагрузки фиксируют динамометром (3), имеющим три шкалы, с максимальными нагрузками: 2000, 5000 и 10000 Н соответственно (рис.4.21). Передача усилия при нагружении образца с покрытием осуществляется с помощью реверсивного редуктора (4) от электродвигателя постоянного тока (5).

Для измерения деформаций используется тензометрическая система СИИТ-3 (6), состоящая из блока измерений (7), блока релейного переключения (8) и печатающего устройства (9) (рис. 4.21). Тензорезисторы подключаются экранируемыми проводами к СИИТ-3. Чтобы уменьшить искажения, вносимые сопротивлением контактов, присоединение тензорезисторов осуществляется пайкой.

Тензометрическая система СИИТ-3 работает в режиме ручного управления. Ее вход рассчитан на подключение как мостовой, так и полумостовой схемы, состоящей из активного и компенсационного резисторов. В качестве компенсационного резистора используют магазин сопротивлений Р4831 (10). Это позволяет использовать тензорезисторы с различным сопротивлением и увеличить диапазон измерений деформаций с помощью точной балансировки моста до начала испытаний. Необходимость при испытаниях в компенсации температурной погрешности отсутствует благодаря принятым мерам (постоянной температуре и малой скорости деформирования).

После разрушения тензорезисторов деформации измеряют оптическим катетометром (типа КМ-8) с помощью меток, нанесенных на поверхность образца. Использование образцов, показанных на рис. 4.15, позволяет определять деформации по перемещению захватов. При растяжении образцов для регистрации момента разрушения покрытия с помощью сигналов акустической эмиссии использовался прибор АФ-15 (11). Амплитудные и частотные характеристики регистрируемого

сигнала записывали с помощью пятиканального самописца Н3020-5 (12).

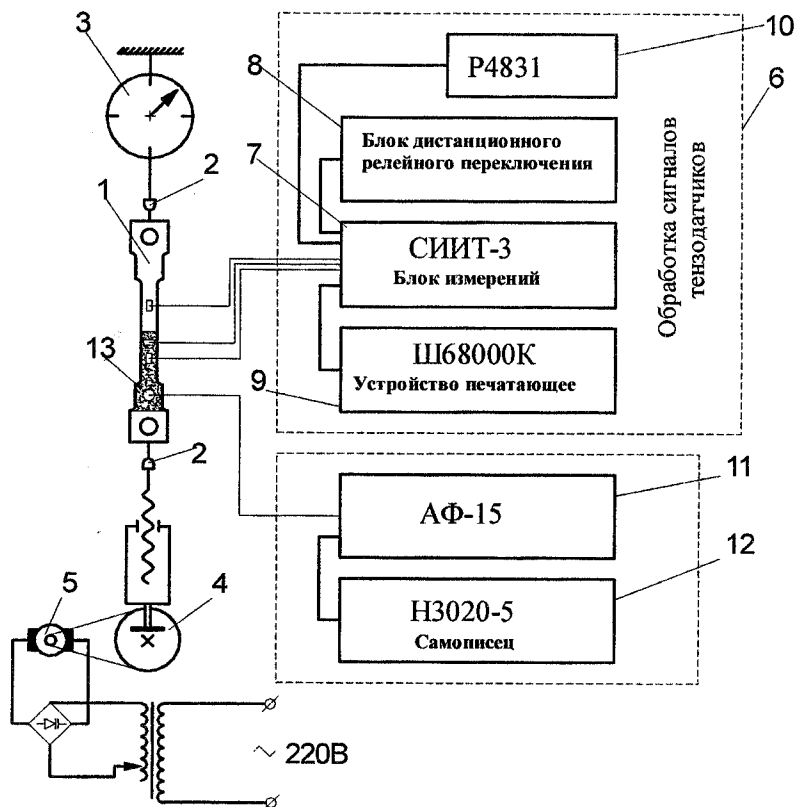


Рис. 4.21. Блок-схема установки для испытаний на растяжение образцов с покрытиями

Датчик акустической эмиссии (13) крепят с помощью струбины на непокрытом участке образца. Это позволяет избавиться от паразитного сигнала акустической эмиссии, который может возникнуть вследствие трения поверхности удлиняющейся рабочей части образца о рабочую поверхность датчика акустической эмиссии. Для снижения акустического сопротивления между датчиком и образцом перед установкой поверхность датчика покрывают густой смазкой.



### 4.3. Методика определения трещиностойкости покрытий

Материалы с покрытиями склонны к хрупкому разрушению, поэтому к ним предъявляют повышенные требования — сочетание высокого уровня функциональных свойств с достаточно высокой трещиностойкостью. В то же время данных о трещиностойкости покрытий недостаточно. Поэтому важным становится оценка защитных свойств покрытий с точки зрения их сопротивления развитию трещин и разрушению. Для определения характеристик трещиностойкости при испытаниях на растяжение и изгиб была разработана методика, которая приводится ниже [15,16].

#### 4.3.1 Исследование когезионного разрушения покрытия

Рассмотрим четыре составляющие, которые в основном принимают во внимание при расчете энергии  $\Delta U$ , запасенной в системе основа-покрытие, в момент возникновения трещины в покрытии [17]:

$$\Delta U = \Delta W + \Delta W_d + \Delta U_s + \Delta U_e, \quad (4.36)$$

где:

$\Delta W$  - работа, выполненная приложенной к образцу силой;

$\Delta W_d$  - энергия рассеивания, связанная с пластической деформацией в основе;

$\Delta U_s$  - изменение энергии деформации, вызванное проскальзыванием вдоль границы адгезионного контакта между основой и покрытием;

$\Delta U_e$  - энергия деформации, которая освобождается при развитии трещины в покрытии.

Эти составляющие можно записать в следующем виде:

$$\Delta W = -2\sigma_{sub} \cdot H\Delta u^s, \quad (4.37)$$

где:

$\sigma_{sub}$  - нагрузка, приложенная к основе;

$\Delta u^s$  - перемещения в основе, вызванные ее удлинением;

$$\Delta U_s = \frac{h}{E_c} \int_0^r \sigma_c^2 dz, \quad (4.38)$$

где:

$r$  - протяженность пластической зоны;

$\sigma_c$  - нормальные напряжения в покрытии;

$$\Delta W_d = 2 \int_0^r \tau_y \Delta u dz, \quad (4.39)$$

где:

$\Delta u$  - перемещение в покрытии, вызванное удлинением основы;

$\tau_y$  - предел текучести основы при сдвиге;

$$\Delta U_e = -\pi F(\Sigma) \cdot \frac{\sigma_{cr}^2 \cdot h^2}{E_c}, \quad (4.40)$$

где:

$\Sigma$  - отношение модуля упругости покрытия к модулю упругости основы;

$F(\Sigma)$  - некоторая функция, определенная в [17].

$\sigma_{cr}$  - критическое напряжение в покрытии.

В соответствии с этой моделью напряжения в покрытии с трещиной (при  $z < r$ ) равны:

$$\sigma_c = \frac{\tau_y \cdot z}{h} \quad (4.41)$$

где:

$h$  - толщина покрытия;

$z$  - расстояние от трещины в покрытии ( $0 < z < r$ ).

Тогда интенсивность освобождающейся энергии  $G$  можно вычислить из выражения:

$$G = \frac{\Delta U}{h}. \quad (4.42)$$

Поэтому интенсивность освобождающейся энергии при растрескивании покрытия равна:

$$G = \frac{\sigma_{cr}^2 \cdot h}{E_c} \left[ \frac{\sigma_{cr}}{3\tau_y} + \pi F(\Sigma) \right]. \quad (4.43)$$

Трещиностойкость покрытия может быть определена из выражения:

$$K_{IC} = \sqrt{G \cdot E_c}, \quad (4.44)$$

где:

$K_{IC}$  - критическое значение коэффициента интенсивности напряжения для покрытия при его растрескивании.

### 4.3.2 Особенности расчета напряженного состояния в образцах с покрытиями при испытаниях на изгиб

При испытаниях на изгиб фиксируют нагрузку, при которой происходит растрескивание покрытия под действием растягивающих нагрузок в нем. Для определения напряженного состояния в системе основа-покрытие при трехточечном изгибе принимали во внимание ряд допущений:

- толщина покрытия намного меньше толщины основы;
- трещины в покрытии возникают при упругой деформации в нем;
- длина образца намного больше толщины основы;
- деформация в покрытии по толщине не изменяется;
- деформации в покрытии и в основе под покрытием равны.

Нормальные напряжения растяжения в основе можно определить из выражения [18]:

$$\sigma_s^{appl} = \frac{3P}{2b(H/2)^3} \cdot \left( \frac{l}{2} - \frac{H}{2\pi} \right) \cdot \frac{H}{2} + \frac{P}{\pi Hb} + \frac{2P}{5\pi Hb}, \quad (4.45)$$

где:

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

$2l$  - расстояние между двумя внешними опорами при изгибе;

$b$  - ширина образца;

$H$  - толщина основы.

Вследствие совместности деформаций растяжения в покрытии и на поверхности основы напряжения в покрытии записывают в виде:

$$\sigma_c^{appl} = \frac{E_c}{E_s} \cdot \left[ \frac{3P}{2b(H/2)^3} \cdot \left( \frac{l}{2} - \frac{H}{2\pi} \right) \cdot \frac{H}{2} + \frac{P}{\pi Hb} + \frac{2P}{5\pi Hb} \right], \quad (4.46)$$

где:

$E_c, E_s$  - модули упругости покрытия и основы соответственно.

В уравнениях (4.45) и (4.46) сила  $P$  соответствует усилию, приложенному к образцу, при котором возникает трещина в покрытии. Однако в покрытии, кроме приложенного внешнего напряжения  $\sigma_c^{appl}$ , существуют остаточные напряжения  $\sigma_R$ . Поэтому трещина в покрытии возникает при критических напряжениях  $\sigma_{cr}$ , которые могут быть записаны в виде:

$$\sigma_{cr} = \sigma_c^{appl} + \sigma_R. \quad (4.47)$$

При дальнейшем анализе процесса деформирования образца с покрытием предполагается, что покрытие в упругой области не отслаивается, а происходит только его растрескивание. Пластические деформации возникают только в материале основы в локальной области вблизи плоскости адгезионного контакта. В остальной части основы возникают только упругие деформации.

Таким образом, приведен ряд разработанных методик для определения упругих и прочностных свойств покрытий при растяжении и изгибе образцов. Описаны методики определения модуля упругости покрытий при осесимметричном и внецентренном нагружении на стандартной разрывной машине плоских образцов с покрытиями. Приведены различные подходы к определению модуля упругости хрупких покрытий, отделенных от основы, при испытаниях на четырехточечный изгиб. Описаны методики определения адгезионной и когезионной прочности одно- и двухслойных покрытий при испытаниях образцов на растяжение. Приведена методика определения трещиностойкости покрытий при испытаниях образцов на растяжение и изгиб. Описаны особенности расчета напряженного состояния в образцах с покрытиями при испытаниях на изгиб.

*Литература к разделу 4*

1. Долгов Н.А. Влияние модуля упругости покрытия на работоспособность системы основа-покрытие// Проблемы прочности.-2002.-№2.-С.66-72.
2. Долгов Н.А. Метод определения модуля упругости газотермических покрытий// Порошковая металлургия. -2004. - №7/8. - С.110-115.
3. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение; Введ. 01.01.86. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 28с.
4. Ярошевская Л.Я., Ляшенко Б.А., Толстопятов Р.В., Смищенко О.П. К вопросу об оценке метода составного сечения для определения упругих свойств эмалевых покрытий // Проблемы прочности.-1972.-№5.-С.120-123.
5. Долгов Н.А. Определение модуля упругости покрытий при внецентренном растяжении образцов // Весник НТТУ "КПИ": "Машиностроение". - 2005. - №46.- С.25-28.
6. Долгов Н.А., Ляшенко Б.А., Веремчук В.С., Дмитриев Ю.В. К определению характеристик упругости защитных покрытий// Проблемы прочности.-1995.-№7.-С.48-51.
7. Chiu C.C. Determination of elastic modulus and residual stresses in ceramic coating using a strain gage // Journal of the American Ceramic Society.- 1990.- V.73,№7.- P.1999-2005.
8. Hsueh C.H. Some consideration of determination of residual and Young's moduli in ceramic coating // Journal of the American Ceramic Society. - 1991.- V.74,№7.- P.1646-1649.
9. Писаренко Г.С., Агарев В.А., Квитка А.Л. и др. Сопротивление материалов / Под ред. Г.С. Писаренко. - К.: Вища школа, 1986. - 775с.
10. Павлов П.А., Паршин Л.К., Мельников Б.Е., Шерстнев В.А. Сопротивление материалов: Учебное пособие / Под ред. Б.Е.Мельникова. - 2-е изд. испр. и доп.- СПб: Лань, 2007.- 553с.
11. Ляшенко Б.А., Шаривкер С.Ю., Цыгулев О.В. и др. Методика определения механических характеристик композиции металл-защитное покрытие// Проблемы прочности. - 1989.-№8.-С.113-115.
12. Уманский Э.С., Ляшенко Б.А. Условия адгезионной и когезионной равнопрочности жаростойких покрытий// Косм. исследования на Украине.- 1975.-Вып.6.-С.58-64.
13. Зенкевич О. Метод конечных элементов. -М.: Мир, 1975. - 541с.
14. Долгов Н.А. Определение напряжений в двухслойном покрытии // Проблемы прочности.-2005.-№4.-С.121-132.
15. Долгов Н.А., Смирнов И.В., Копылов В.И. Исследование трещиностойкости плазменных покрытий из оксида алюминия// Вибрации в технике и технологиях. -2004. -№5(37).-С.90-92.
16. Бесов А.В., Долгов Н.А. Исследование прочностных характеристик плазменных покрытий // Весник НТТУ "КПИ": "Машиностроение". - 2005. - №47.-С.66-68.

17. Hu M.S., Evans A.G. The cracking and decohesion of thin films on ductile substrates// *Acta Metallurgica*.- 1989. -V.37,No3.- P.917-925.
18. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. - М.: Наука, 1975. - 576с.

## **РАЗДЕЛ 5. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ**

Технологические режимы нанесения плазменных покрытий оказывают влияние на сопротивление окислению и воздействию термоударов, коррозионную стойкость, износостойкость, пористость, остаточные напряжения, а также механические свойства. Ниже приведено исследование влияния технологических факторов на упругие и прочностные свойства плазменных покрытий.

### **5.1 Измерение модуля упругости плазменных покрытий**

#### **5.1.1 Влияние технологических факторов на упругие характеристики плазменных покрытий**

Плазменные покрытия из алюмомагнезиальной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ) обладают хорошей коррозионной и эрозионной стойкостью в условиях высокоскоростных газовых потоков с высоким давлением при высоких температурах. Эти покрытия имеют хорошие диэлектрические характеристики при температурах до 1773 К. Кроме того, демпфирующие характеристики алюмомагнезиальной шпинели лучше, чем у других керамических покрытий [1].

Плазменные покрытия из шпинели наносили при токе дуги плазматрона 400 А и напряжении дуги 60 В. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон (50 л/мин) и водород (15 л/мин).

Для определения упругих свойств покрытий использовали плоский образец для испытаний металлов на растяжение (ГОСТ 1497-84) [2]. В качестве основы использовали нержавеющую сталь 12Х18Н10Т. Образец для испытаний со шпинелевым покрытием показан на рис. 5.1

Для увеличения адгезионной прочности покрытия поверхность основы перед напылением подвергали дробеструйной обработке. Область обработки ограничивали границами нанесения покрытия. Это связано с необходимостью

на участке образца без покрытия иметь не подверженный предварительным механическим воздействиям материал металлической основы.



Рис. 5.1. Образец на растяжение с плазменным покрытием

Для испытаний на растяжение использовали стандартную разрывную машину *FM-1000*. Образец с покрытием устанавливали в захваты разрывной машины. Величину нагрузки фиксировали динамометром. Образцы для испытаний изготавливали при трех различных дистанциях напыления  $D$  (80, 110, 160 мм). При каждой дистанции напыления изготавливали пять образцов с покрытиями.

Модуль упругости покрытия определяли в соответствии с методикой описанной в разделе 4.1.1. Модуль упругости основы  $E_c$  может измениться после термообработки, так как процесс плазменного напыления сопровождается нагревом основы. При уменьшении дистанции напыления  $D$  нагрев основы увеличивается. Так как не известно, как нагрев изменит упругие свойства основы, то целесообразно при расчетах использовать модуль упругости материала основы  $E_s$ , определенный на том же образце. Для того, чтобы определить упругие свойства основы, необходимо знать деформацию основы на участке без покрытия  $\epsilon_s$  и нагрузку, которая вызвала эту деформацию. Методическое единообразие определения упругих свойств основы и покрытия позволяет существенно увеличить достоверность получаемых результатов. После измерения деформаций при растяжении образца с покрытием определяли модули упругости покрытия и материала основы.

Деформации на покрытой и непокрытой частях образца (рис. 5.1) измеряли с помощью тензодатчиков КФ-5П1. Нагрузка в 1,5 кН не вызвала отслоения и растрескивания плазменных



покрытий. Чтобы убедиться, что образец при растяжении испытывает только упругие деформации, после нагружения нагрузку с него снимали. Затем делали вывод об отсутствии в металлической основе пластических деформаций.

На рис. 5.2 приведены диаграммы растяжения, полученные при деформировании образца с плазменным покрытием. Кривая 1 соответствует значениям, полученным при растяжении образца в покрытой части (дистанция напыления  $D = 80$  мм). Кривая 2 — значениям, полученным при растяжении металлического образца в непокрытой части.

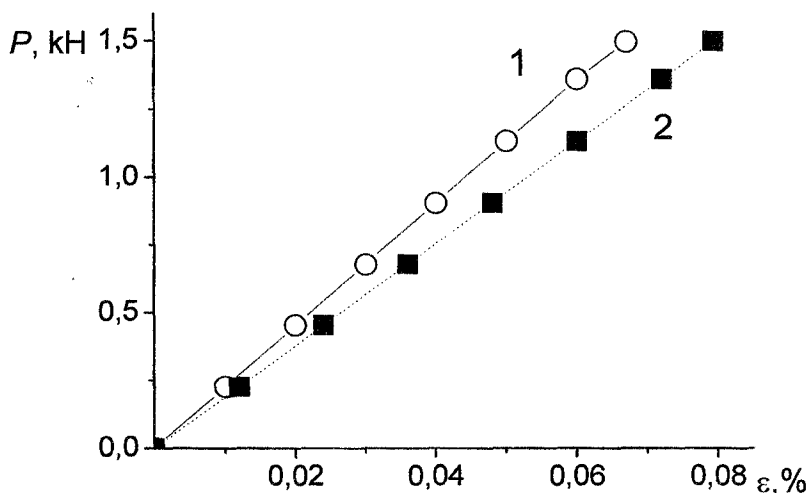


Рис. 5.2. Диаграммы растяжения системы основа-покрытие при  $D = 80$  мм (1) и основы без покрытия (2)

На рис. 5.3 показаны диаграммы растяжения для металлической основы без покрытия (кривая 1), для системы основа-покрытие (кривая 2), плазменного покрытия из шпинели (кривая 3) и спеченной шпинели (кривая 4).

В табл. 5.1 приведены рассчитанные значения упругих характеристик испытанных плазменных покрытий, полученных при различных дистанциях напыления.

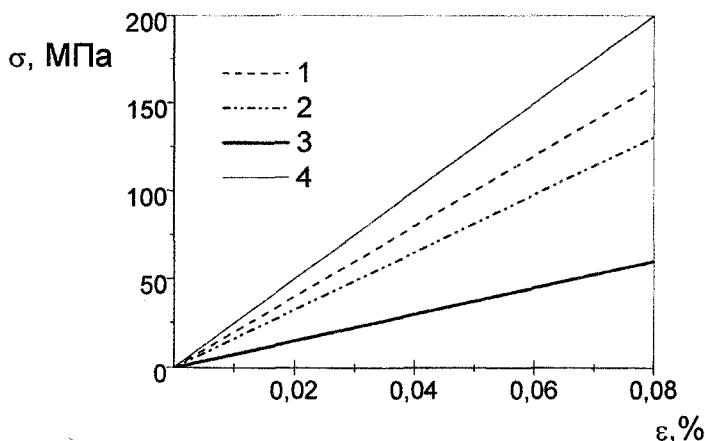


Рис. 5.3. Диаграммы растяжения для основы (1), системы основа-покрытие (2), покрытия (3) ( $D = 80$  мм) и спеченной шпинели (4)

Таблица 5.1

Дистанция напыления и модули упругости покрытий

Плазменное покрытие	Дистанция напыления $D$ , мм	Модуль упругости $E_c$ , ГПа
$MgAl_2O_4$	80	75
	110	66
	160	54

Таким образом, можно сделать вывод, что технологические режимы влияют на упругие характеристики плазменных покрытий. Исследования показали, что с увеличением дистанции напыления  $D$  модуль упругости  $E_c$  плазменных покрытий из  $MgAl_2O_4$  снижается.

### 5.1.2 Измерение модуля упругости при испытаниях на четырехточечный изгиб

Исследовали упругие свойства плазменных покрытий из алюмомagneзиальной шпинели также при испытаниях на изгиб. Плазменные покрытия напыляли на металлические пластины, используемые в качестве основы (рис. 5.4). Затем материал основы (титановый сплав ВТ-1) стравливали плавиковой

кислотой (рис. 5.5), что позволило отделить тонкое плазменное покрытие от основы. Отделенные от основы покрытия промывали проточной водой. После этого измеряли геометрические размеры каждого образца (покрытия) и приклеивали тензодатчики. Полученный таким образом образец для испытаний показан на рис. 5.6.

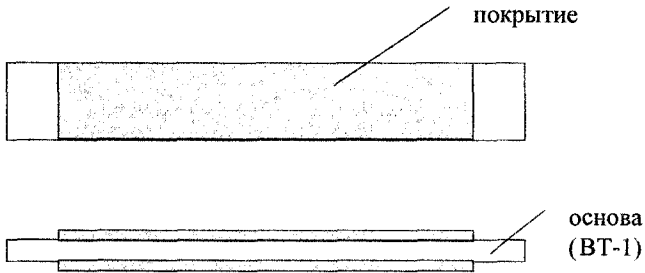


Рис. 5.4. Пластина с напыленным покрытием

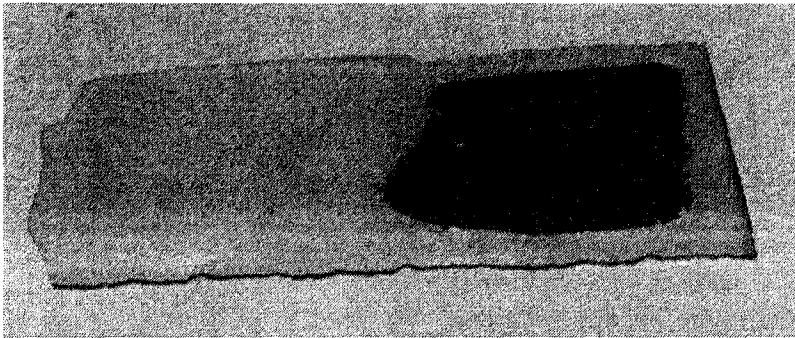


Рис. 5.5. Фрагмент шпинелевого покрытия с частично стравленной металлической основой

Образцы для испытаний имели толщины в диапазоне от 290 до 600 мкм. Полученные различными методами при испытаниях на изгиб (см. раздел 4.1.3) значения модулей упругости покрытия представлены на рис. 5.7.

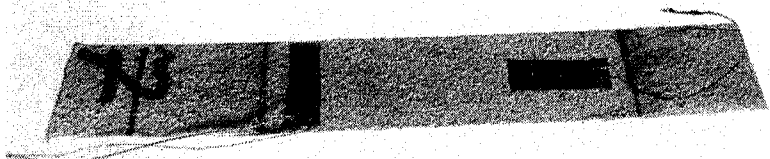


Рис. 5.6. Образец с приклеенными тензодатчиками

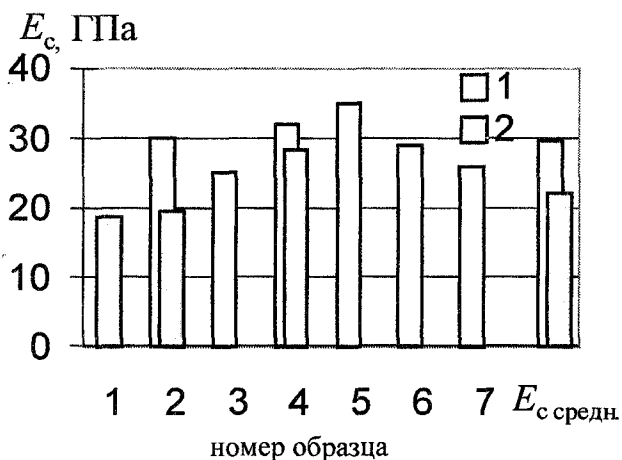


Рис. 5.7. Модули упругости покрытий полученные различными методами (1 - при измерении прогиба, 2 - при измерении деформаций с помощью тензодатчиков)

Модуль упругости алюмомagneзиальной шпинели в компактном виде в соответствии с [3] равен 220...250 ГПа, что в 7...8 раз превышает полученную величину модуля упругости для плазменного покрытия  $E_c$ . Поэтому при определении напряженного состояния системы основа-покрытие необходимо использовать модуль упругости покрытия, а не компактного материала.

## 5.2 Исследование трещиностойкости плазменных покрытий

### 5.2.1 Определение трещиностойкости покрытий из оксида алюминия

Покрытия из оксида алюминия в смеси с другими элементами и соединениями, полученные плазменным напылением, широко используют в различных областях для повышения жаростойкости и износостойкости деталей, а также для теплозащиты. Были проведены исследования трещиностойкости плазменных покрытий из оксида алюминия при испытаниях на изгиб [4].

Упругие свойства плазменных покрытий из оксида алюминия определяли по методике, описанной в разделе 4.1.1. Плоские металлические образцы из стали 20 толщиной 1 мм с плазменным покрытием из оксида алюминия использовали при испытаниях на растяжение. Покрытие наносили на верхнюю и нижнюю поверхности образцов. Толщина покрытия составляла 150 мкм. Длина рабочей части образца составляла 40 мм. Испытания на растяжение проводили на разрывной машине *FM-1000*. Для измерения деформаций при испытаниях на растяжение использовали тензодатчики КФ-5П.

Для определения трещиностойкости плазменных покрытий использовали методику, описанную в разделе 4.3. Испытаниям на трехточечный изгиб подвергали металлические пластины из стали 20 длиной 80 мм, шириной 8 мм и толщиной 1 мм. Покрытие наносили только на одну поверхность пластины. Толщина покрытия составляла 50 мкм.

Необходимые для расчетов напряжения определяли по формулам, приведенным в разделе 4.3 на основании экспериментально найденной величины нагрузки, при которой происходит растрескивание покрытия. Модуль упругости плазменного покрытия, определенный после испытаний на растяжение образцов с покрытиями составил 82 ГПа. Остаточные напряжения в покрытии определяли по методике, изложенной в работе [5], и составили  $\sigma_R = -15$  МПа.

При испытаниях на изгиб было отмечено, что первая трещина в покрытии возникает при упругой деформации основы.

Дальнейшее нагружение образца привело к появлению многочисленных трещин в покрытии. Отслоение покрытия при испытаниях на изгиб не было отмечено.

Вычисленная по формуле (4.43) интенсивность освобождающейся энергии при растрескивании плазменного покрытия из  $Al_2O_3$  составила  $16,6 \text{ Дж/м}^2$ , а трещиностойкость, рассчитанная по формуле (4.44) составила  $1,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Полученные результаты сопоставимы с литературными данными. Для детонационного покрытия из оксида алюминия  $K_{IC} = 1,4...1,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  [6]. В тоже время необходимо отметить, что оксид алюминия, полученный методами порошковой металлургии, имеет величину трещиностойкости несколько выше ( $K_{IC} = 5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , а  $G = 66 \text{ Дж/м}^2$ ) [7].

Таким образом, была исследована трещиностойкость плазменных покрытий из оксида алюминия. Образцы с покрытиями подвергали испытаниям на растяжение и изгиб. При испытаниях на растяжение определяли упругие свойства как покрытия, так и основы. Полученные результаты хорошо согласуются с данными для покрытий, полученных по технологии детонационного напыления покрытий.

### 5.2.2 Определение трещиностойкости покрытий из кобальт-хромового сплава

В ортопедической стоматологии при восстановлении зубов для повышения прочности сцепления внешних облицовочных полимерных покрытий используют плазменные ретенционные покрытия в качестве подслоя для увеличения адгезионной прочности облицовочного покрытия с металлическим каркасом коронки (рис. 5.8)[8].

Были проведены исследования трещиностойкости плазменных ретенционных покрытий из кобальт-хромового сплава, который используют в ортопедической стоматологии [9]. Для испытаний на растяжение использовали плоские металлические образцы из литого кобальт-хромового сплава (КХС) (химический состав, вес. %: (61...65) Co, (25...28) Cr, (3...3,75) Ni, (4,5...5,0) Mo) толщиной 1 мм (рис. 5.9), на которые наносили покрытие. Для напыления покрытий использовали порошок КХС [10]. Нанесение покрытий проводили на

микроплазменной установке “ПЛАСТ” [8]. Установка состоит из: питателя, плазмотрона, камеры напыления и источника питания. Технические характеристики портативной микроплазменной установки:

- питание от сети переменного тока — 220 В, 50 Гц;
- мощность, потребляемая установкой — не более 1 кВт;
- плазмообразующий газ — аргон;
- расход порошка — не более  $5 \cdot 10^{-3}$  кг/ч;
- площадь, занимаемая установкой — не более 1 м<sup>2</sup>.

Режимы напыления приведены в табл. 5.2.

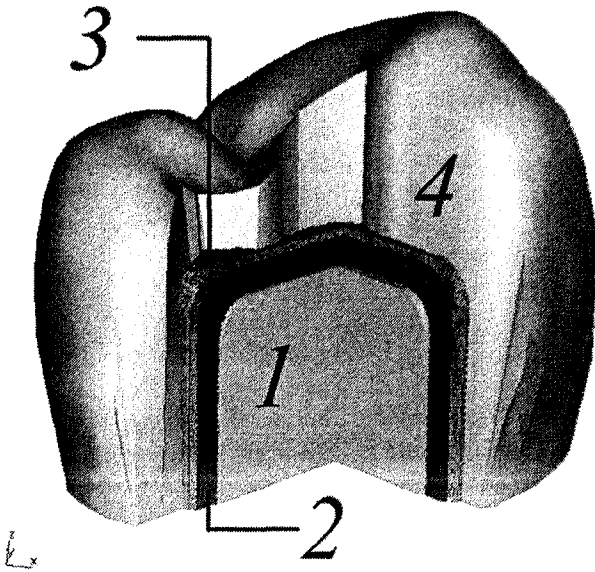


Рис. 5.8. Восстановление анатомической формы зуба  
(1 - зуб, 2 -металлическая коронка, 3 - плазменное ретенционное покрытие, 4 - облицовочное покрытие)

Таблица 5.2

Режимы напыления покрытий

Ток, А	Дистанция напыления, мм	Дисперсия порошка, мкм
5,0...5,8	28...42	-100+40

Покрытие симметрично наносили на верхнюю и нижнюю поверхности металлического образца. Для улучшения адгезионной прочности поверхности образца перед напылением подвергали пескоструйной обработке. Толщина покрытия составляла 90 мкм. Длина рабочей части образца составляла 40 мм. Испытаниям на растяжение подвергали как образцы без покрытия, так и с плазменным покрытием.

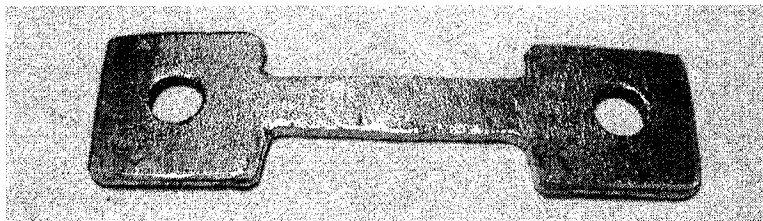


Рис. 5.9. Образец без покрытия

При испытаниях образцов с покрытиями было отмечено появление многочисленных трещин в покрытии без отслоения. На рис. 5.10 показан образец с покрытием после испытаний.

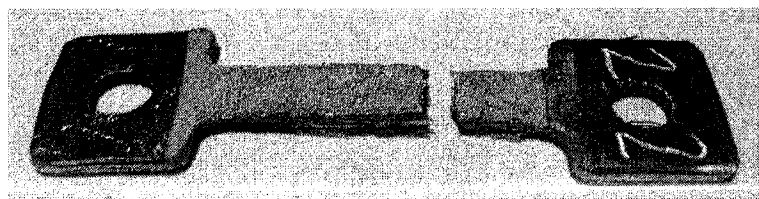


Рис. 5.10. Образец с покрытием после испытаний на растяжение

Для определения остаточных напряжений покрытие толщиной 90 мкм наносили на жестко закрепленную подложку толщиной 0,5 мм, не имеющую возможности сжиматься и изгибаться в процессе нанесения покрытия. После окончания процесса нанесения покрытия измеряли радиус кривизны подложки, которая под действием внутренних сил принимала свою равновесную форму, и определяли остаточные напряжения в покрытии [11]. Величина остаточных напряжений в покрытии составила  $\sigma_R = 25$  МПа.

Величина модуля упругости покрытия из КХС, полученная после испытаний на растяжение составила 70 ГПа. Литой КХС



имеет более высокий модуль упругости ( $E_s = 180$  ГПа), который был получен при испытаниях на растяжение образцов без покрытия (рис. 5.9), по сравнению с модулем упругости плазменного покрытия. Вычисленная по формуле (4.43) интенсивность освобождающейся энергии при растрескивании плазменного покрытия из КХС составила  $36,1$  Дж/м<sup>2</sup>, а трещиностойкость, рассчитанная по формуле (4.44) составила  $1,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>.

### ***5.3 Исследование прочностных свойств полимерных покрытий с плазменнонапыленным подслоем***

Одним из факторов, который влияет на адгезионную прочность покрытия является шероховатость поверхности [12]. Подслоем из плазменного покрытия повышает адгезионную прочность внешнего покрытия. Неровная поверхность связывающего подслоя увеличивает долговечность плазменных теплозащитных покрытий при эксплуатации [13]. Предполагается, что шероховатость поверхности (металлического) подслоя обеспечивает механическое зацепление между слоем покрытия и подслоем. Для повышения адгезионной прочности гидроксиапатитных покрытий на титановых сплавах используют плазменнонапыленные подслои на основе оксидов циркония и титана [14]. Использование оксида титана в качестве подслоя толщиной  $10...15$  мкм повышает адгезионную прочность гидроксиапатитных покрытий почти в 2 раза.

Поэтому двухслойные покрытия широко используют в различных отраслях техники и медицины. Ниже приведены результаты исследования адгезионной прочности двухслойных покрытий при испытаниях образцов на растяжение [15].

Для испытаний использовали плоские металлические образцы толщиной 2 мм, которые изготавливали из литого КХС (рис. 5.9). На образцы наносили плазменное покрытие из порошка КХС для увеличения адгезионной прочности внешнего покрытия. Нанесение плазменных покрытий проводили на микроплазменной установке "ПЛАСТ" [8]. Покрытие симметрично напыляли на верхнюю и нижнюю поверхности образца. Толщина плазменного покрытия составляла 90 мкм. На плазменные покрытия наносили внешнее покрытие из акрилового

сополимера, который используется в ортопедической стоматологии в качестве облицовочного материала (рис. 5.8). Толщина облицовочного полимерного покрытия составила 1,76 мм.

Испытания на растяжение проводили на разрывной машине *FM-1000*. Для измерения деформаций при испытаниях использовали тензодатчики *КФ-5П*. Упругие свойства плазменных покрытий из КХС и литого КХС определяли ранее [16] (см. раздел 5.2.2). Модуль упругости полимерных покрытий получен после испытаний плоских образцов из акрилового сополимера толщиной 2 мм и шириной 6 мм на четырехточечный изгиб и составил 2,7 ГПа.

Фотография образца с внешним полимерным покрытием и плазменнонапыленным подслоем до испытаний показана на рис.5.11: Фотография испытанного образца, у которого начинается отслоение полимерного покрытия приведена на рис. 5.12. На рис. 5.13 показан образец с отслоившимся полимерным покрытием. На фотографии отчетливо видно, что плазменное покрытие не растрескалось и не отслоилось после испытаний.

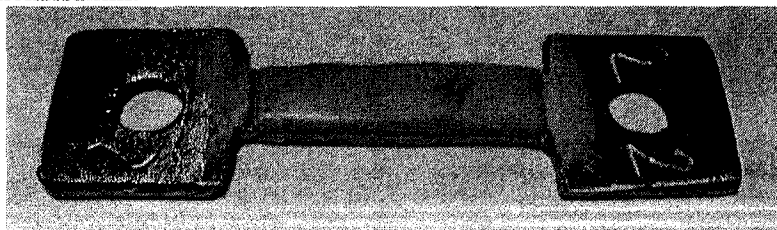


Рис. 5.11. Образец с двухслойным покрытием до испытаний на растяжение

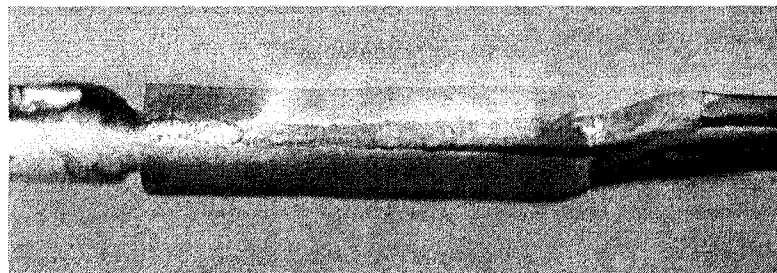


Рис. 5.12. Начало отслоения полимерного покрытия

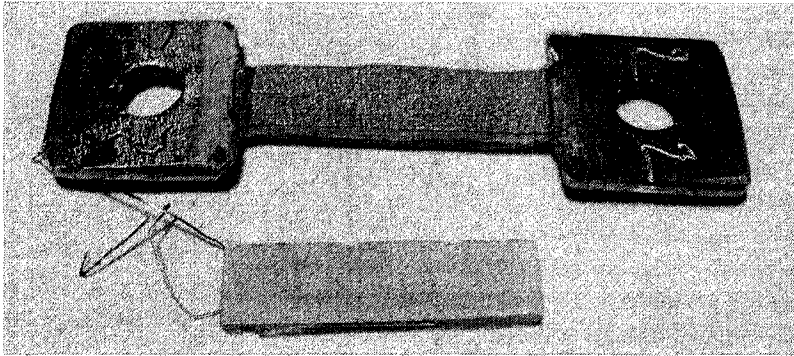


Рис. 5.13. Образец с отслоившимся полимерным покрытием

В связи с тем, что отслоение полимерного покрытия при растяжении происходит вследствие воздействия касательных напряжений в плоскости адгезионного контакта, то максимальную величину этих напряжений можно определить в соответствии с формулой (4.35). Измеренная адгезионная прочность внешнего полимерного покрытия составила 4,9 МПа.

#### **5.4 Влияние технологических факторов на адгезионную прочность плазменных покрытий**

Изучение влияния на адгезионную прочность совокупности технологических факторов, характерных для процессов плазменного напыления является важной научно-технической задачей. Установлена функциональная зависимость адгезионной прочности плазменных покрытий от ряда наиболее значимых технологических факторов [17].

##### **5.4.1 Выбор и обоснование функции отклика и факторов**

Анализ причин разрушения плазменных покрытий позволил выбрать в качестве функции отклика  $Y$  адгезионную прочность. На основе изучения априорной информации и результатов предварительных экспериментальных исследований были выделены наиболее значимые технологические факторы,

оказывающие влияние на функцию отклика: толщина покрытия, расход порошка, размер частиц, ток дуги, дистанция напыления, шероховатость поверхности основы, интенсивность и угол пескоструйной обработки.

Плазменное покрытие наносили на микроплазменной установке "ПЛАСТ" [8]. Для напыления покрытий использовали порошок кобальт-хромового сплава (КХС) [10]. Толщина покрытия составляла 90 мкм. Для определения адгезионной прочности покрытий использовали метод нормального отрыва. Поверхности образцов из КХС перед напылением для улучшения адгезионной прочности подвергали пескоструйной обработке. Диаметр образцов составлял 24,5 мм. Учитывая сложность процесса плазменного напыления, для исследований применяли методы экспертного отсеивания факторов, многофакторного планирования эксперимента и статистической обработки данных, согласно которым процесс напыления представляется виде функциональной зависимости входных и выходных параметров. Испытания проводили на разрывной машине *FM-1000*.

#### 5.4.2 Статистическая обработка результатов испытаний

После применения методов экспертной оценки [18] была получена средняя априорная ранжировка факторов плазменного напыления (рис. 5.14).

В качестве независимых переменных (технологических факторов), которые являются наиболее значимыми по мнению экспертов, т. е. оказывают наибольшее влияние на величину адгезионной прочности, выбраны:

$X_1$  - ток  $I$ , А;

$X_2$  - дистанция напыления  $D$ , см;

$X_3$  - средний размер частиц  $d$ , мкм.

Уровни варьирования факторов приведены в табл. 5.3. В табл. 5.4 представлены натуральные значения технологических факторов и их кодирование.

В соответствии с матрицей планирования исследовали 8 режимов нанесения плазменных покрытий. Для всех опытов проводили повторную серию с целью их оценки на воспроизводимость. В результате эксперимента были получены значения адгезионной прочности исследуемых плазменных

покрытий при изменении технологических факторов в соответствии с планом эксперимента.

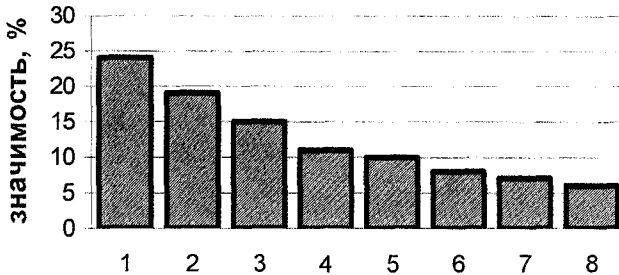


Рис. 5.14. Ранжированный ряд технологических факторов, полученный на основании экспертной оценки (1 - ток, 2 - дистанция напыления, 3 - размер частиц, 4 - толщина покрытия, 5 - расход порошка, 6 - шероховатость поверхности основы, 7 - интенсивность пескоструйной обработки, 8 - угол пескоструйной обработки)

Таблица 5.3

## Уровни варьирования факторов

Факторы	Уровни варьирования
$X_1$	4...8
$X_2$	3...6
$X_3$	45...80

Таблица 5.4

## Кодирование факторов

Уровни факторов	$I, A$	$D, \text{см}$	$d, \text{мкм}$
Нулевой $X_0$	6	4,5	62,5
Нижний $X_{-1}$	4	3	45
Верхний $X_{+1}$	8	6	80
Интервал варьирования факторов $\delta_i$	2	1,5	17,5

Матрица планирования, результаты испытаний  $Y_1$  и  $Y_2$ , средние значения адгезионной прочности  $Y_{cp}$  и величины дисперсии  $S_u^2$ , характеризующие рассеивание результатов опытов на  $u$ -ом сочетании уровней факторов, приведены в табл. 5.5. По результатам регрессионного статистического

анализа [19] экспериментальных данных (табл. 5.6) получена зависимость адгезионной прочности от технологических факторов:

$$Y = 13,01 + 2,23 \cdot x_1 + 1,06 \cdot x_2 - 0,24 \cdot x_3 + 0,27 \cdot x_1 \cdot x_2 - 2,78 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,89 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.1)$$

Таблица 5.5

Матрица планирования и результаты эксперимента

№	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$ , МПа	$Y_2$ , МПа	$Y_{cp}$ , МПа	$S_u^2$
1	-1	-1	-1	8,10	8,00	8,05	0,00
2	1	-1	-1	18,10	17,30	17,70	0,32
3	-1	1	-1	7,90	8,10	8,00	0,02
4	1	1	-1	18,70	18,10	18,40	0,18
5	-1	-1	1	11,60	11,40	11,50	0,02
6	1	-1	1	10,00	9,40	9,70	0,18
7	-1	1	1	14,80	14,60	14,70	0,02
8	1	1	1	14,90	13,70	14,30	0,72

Таблица 5.6

Результаты статистической обработки экспериментальных данных

$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
13,01	2,23	1,06	-0,24	0,27	-2,78	0,89	0,08
$S_{ao}^2 = 1,84$	$S_y^2 = 0,18$	$\Sigma S_u^2 = 1,47$	$S_{ao}^2 = 1,84$	коэф. Стьюдента $t = 0,71$			
				коэф. Кохрена $G = 0,49$			
				коэф. Фишера $F = 0,04$			

Значимость коэффициентов регрессии определяли по критерию Стьюдента. В результате отбрасывания незначимых коэффициентов уравнение (5.1) имеет следующий вид:

$$Y = 13,01 + 2,23 \cdot x_1 + 1,06 \cdot x_2 - 2,78 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0,89 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.2)$$

Полученной модели в факторном пространстве соответствует некая гиперповерхность отклика, представленная на рис. 5.15 и рис. 5.16.

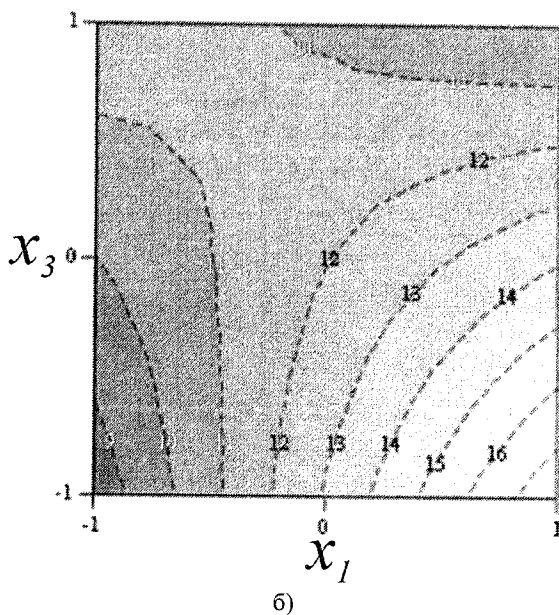
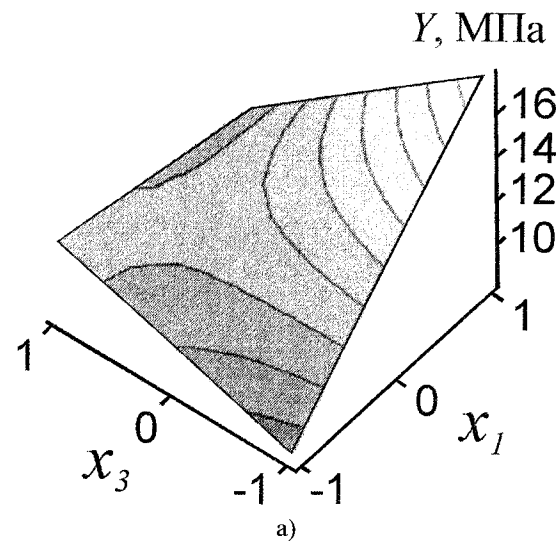


Рис.5.15. Поверхность отклика (а) и изолинии уровней (б) адгезионной прочности в зависимости от технологических факторов (при  $x_2 = -1$ )

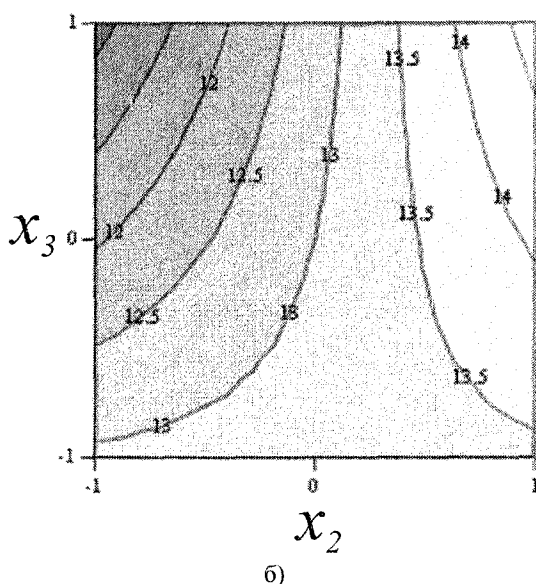
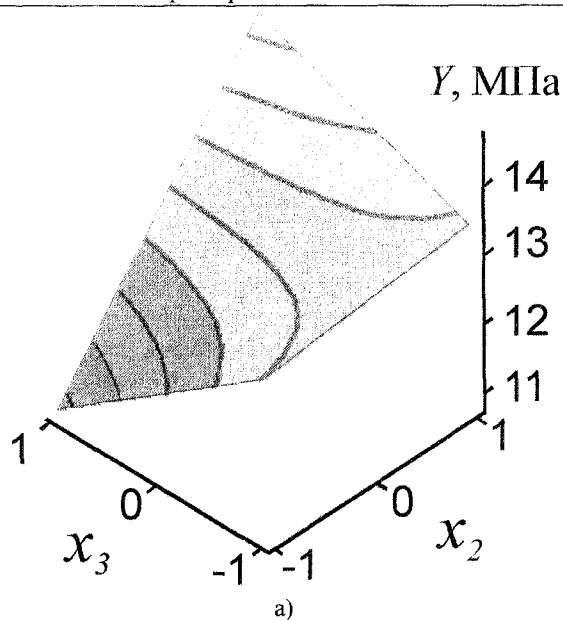


Рис. 5.16. Поверхность отклика (а) и изолинии уровней (б) адгезионной прочности в зависимости от технологических факторов (при  $x_1 = 0$ )



Установлено, что адгезионная прочность в значительной мере определяется током, дистанцией напыления и размером частиц. На основании исследования процесса нанесения плазменных покрытий получена многофакторная математическая модель, позволяющая определить влияние технологических факторов на величину адгезионной прочности.

Анализ полученной модели позволяет сделать вывод, что величина адгезионной прочности будет иметь максимальное значение при токе дуги 8 А, дистанции напыления 6 см и среднем размере частиц 45 мкм. Минимальная адгезионная прочность покрытий получена при тех же значениях дистанции напыления и среднем размере частиц, но при снижении величины тока до 4 А. Меньше всего на величину адгезионной прочности влияет средний размер частиц. Однако необходимо отметить, что частицы слишком больших размеров, обладающие большой кинетической энергией, не могут образовать достаточно прочной связи с поверхностью металлической основы, так как могут при ударе отскакивать от нее. С другой стороны, частицы небольших размеров не имеют достаточной кинетической энергии, необходимой для образования площадки контакта с металлической основой и покрытия с достаточной адгезионной прочностью.

### *Литература к разделу 5*

1. Shipton M., Patsias S. Hard damping coatings: internal friction as the damping mechanism// Proceedings, 8th National turbine engine high cycle fatigue conference (14th - 16th April, 2003).-Monterey, California, 2003.
2. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение; Введ. 01.01.86. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 28с.
3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. - М.: Стройиздат, 1968. - 200с.
4. Долгов Н.А., Смирнов И.В., Копылов В.И. Исследование трещиностойкости плазменных покрытий из оксида алюминия // Вибрации в технике и технологиях. -2004. -№5(37).-С.90-92.
5. Максимович Г.Г., Шатинский В.Ф., Копылов В.И. Физико-химические процессы при плазменном напылении и разрушении материалов с покрытиями. - Киев: Наук. думка, 1983.- 264с.
6. Бланк Е.Д., Слепнев В.Н., Галлеев И.М., Тополянский П.А. Композиционные детонационные покрытия на основе оксида алюминия // Материалы 10-й Международной научно-практической конференции "Технологии ремонта, восстановления и упрочнения машин, механизмов,

- оборудования, инструмента и технологической оснастки” (15-18 апреля 2008 г).- Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2008.- С.58-61.
7. Красулин Ю.Л., Баринов С.М., Иванов В.С. Структура и разрушение материалов из порошков тугоплавких соединений. - М.: Наука, 1985.- 148с.
8. Бесов А.В., Морозов В.В. Можливості застосування плазмової технології в медицині // Металознавство та обробка металів.-2002.-№3.-С.62-66.
9. Бесов А.В., Долгов Н.А. Исследование прочностных характеристик плазменных покрытий // Весник НТТУ "КПИ": "Машиностроение". - 2005. - №47.-С.66-68.
10. Патент 48648А Україна, МПК В 22 F 3/12. Спосіб виготовлення порошків кобальт-хромових сплавів для нанесення газотермічних покриттів на медичні вироби / А.В.Бесов, В.А.Маслюк, А.М.Степанчук; заявл. 01.11.2001; опубл. 15.08.2002, Бюл. № 8.
11. Clyne T.W. Residual stresses in surface coatings and their effects on interfacial debonding //Key Engineering Materials. -1996.- V.116-117.-307-330.
12. Amada S., Hirose T. Influence of grit blasting on the adhesion strength of plasma-sprayed coatings: fractal analysis of roughness// Surface and Coatings Technology.- 1998.- V.102.- P.132-137.
13. Hsueh C.-H., Haynes J.A., Lance M.J. et al. Effect of interface roughness on residual stresses in thermal barrier coatings// Journal of the American Ceramic Society.- 1999.-V.82,№4.- P.1073-1075.
14. Kurzweg H., Heimann R.B., Troczynski T., Wayman M.L. Development of plasma-sprayed bioceramic coatings with bond coats based on titania and zirconia // Biomaterials.-1998.-V.19.- P.1507-1511.
15. Бесов А.В., Долгов Н.А. Определение адгезионной прочности двухслойных покрытий // Международная конференция “HighMatTech 2007”.- Тезисы докладов // Под ред В.В.Скорохода. - Киев: ИПМ, 2007. - С.496.
16. Бесов А.В., Долгов Н.А. Влияние плазменных покрытий на механические свойства кобальт-хромовых сплавов // Третья Междунар. конф. «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»: Тр. конф. / Под ред. В.В.Скорохода, 2004.-С.435-436.
17. Бесов А.В., Зубрецька Н.А., Долгов М.А., Вплив технологічних факторів на адгезійну міцність плазмових покриттів // Процеси механічної обробки в машинобудуванні. - Житомир: ЖДТУ, 2006.-Вип.3.-С.3-12.
18. Володарский Е.Т., Малиновский Б.Н., Туз Ю.М. Планирование и организация измерительного эксперимента. - К.: Вища школа, 1987. - 280с.
19. Винарский М.С., Лур'є М.В. Планування експерименту в технологічних дослідженнях. - Київ: Техніка, 1975. - 168с.

## РАЗДЕЛ 6. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Развитие современной промышленности связано с созданием новых композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. В настоящее время наиболее широкое применение имеют композиционные материалы на основе полимерных матриц. Они достаточно изучены и формирование с их помощью покрытий по относительно несложной технологии обеспечивает существенное повышение механических характеристик габаритных деталей и элементов конструкций сложной формы. Среди данной группы одно из ведущих мест занимают эпоксидные композиционные материалы. Они имеют высокие прочностные и антикоррозионные свойства. Кроме того, стабильность механических свойств, высокие диэлектрические характеристики и высокая износостойкость определяют наиболее эффективные направления использования полимерных композиционных материалов (ПКМ). При этом оптимальный выбор составляющих и технологии формирования покрытий на их основе обеспечивает получения материалов с оптимальными эксплуатационными характеристиками.

Улучшение свойств ПКМ достигается модифицированием наполнителей олигомерными добавками и обработкой композиций внешними энергетическими полями [1,2]. Кроме того, улучшение свойств наполненных полимерных систем достигается прогнозируемым регулированием режимов отверждения и структурообразования. Это обеспечивает улучшение химической и структурной однородности композиционных материалов. На границе раздела фаз полимер-наполнитель происходит формирование поверхностных слоёв разной толщины и увеличение степени сшивания матрицы. Управление этими процессами позволяет изменять эксплуатационные характеристики композиционных материалов и покрытий, создаваемых на их основе. Поэтому большинство работ за последние годы в области физико-химии полимеров, рассматривает вопросы изучения адсорбции олигомеров на

поверхности материала, который используется в качестве основы. Адсорбционное и адгезионное взаимодействие олигомерных макромолекул с поверхностью дисперсного наполнителя приводит к изменению условий прохождения диффузионных и релаксационных процессов в ПКМ. Эти изменения определяются следующими факторами:

- кинетической активностью и концентрацией наполнителя;
- поверхностной энергией и дисперсностью частиц;
- модификацией добавок и реологическими свойствами связующего.

Различие между собственно полимерными композиционными материалами и полимерными композиционными покрытиями до некоторой степени условно и предполагает, что первые входят в состав конструкции детали, изделия и т. д., а вторые — как правило, наносят тонким слоем на их поверхности.

Механизм структурообразования связующего при введении модифицированных наполнителей не достаточно изучен. Исследования свойств и структуры ПКМ при воздействии термической и механической нагрузок позволяют исследовать диффузионные процессы при полимеризации не только на образцах, но на деталях и элементах конструкций. Изменяя природу поверхности наполнителя путем физического или химического прививания олигомеров и учитывая воздействие составляющих связующего после гидродинамического смешивания компонентов, можно комплексно оценить их влияние на формирование поверхностных слоев в многокомпонентных системах, что является актуальным как с научной, так и с практической точки зрения.

### ***6.1 Исследование механических свойств полимерных композиционных покрытий с модифицированными наполнителями***

Исследовали влияние природы модификаторов дисперсных частиц ферро-, пара- и диамагнитной природы на механические свойства и структуру ПКМ [3]. Для создания ПКМ и полимерных покрытий на их основе использовали эпоксидную диановую смолу марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). Эпоксидную матрицу

формировали гидродинамическим смешиванием компонентов с использованием смеси пластификаторов: полиэфирных лаков ПЭ-220 и ПДЭА-4. Оптимальный подбор концентрации составляющих олигомерного связующего существенно улучшает степень смачивания дисперсных частиц и обеспечивает оптимальную скорость прохождения процессов диффузии, что в конечном итоге отражается на свойствах ПКМ. Перед применением в композицию вводили отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-05-241-202-78), тщательно перемешивали и доводили до рабочей вязкости. Использовали наполнители с различными магнитными свойствами:

- ферромагнетик коричневый шлам (дисперсностью 10-20 мкм),
- парамагнетик  $\text{CuO}$  (дисперсностью 63 мкм),
- диамагнетик  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (дисперсностью 63 мкм).

В коричневом шламе (КШ) содержится смесь следующих оксидов (масс. %): оксид железа — 46...48, оксид кальция — 18...21, оксид кремния — 12...14, оксид алюминия — 7...9, оксид титана — 4...7, оксид ванадия — 1,5...2,5, оксид магния — 1...2, оксид олова — 0,9...1,6, оксид бария — 0,7...1,0%, остальные оксиды до 100 масс. %.

Формирование композиционного материала проводили при комнатной температуре в течение 24 часов с последующей термообработкой. Для увеличения степени сшивания матрицы частицы наполнителя модифицировали олигомерными компонентами. В качестве модификаторов для улучшения термодинамической совместимости компонентов гетерогенной системы использовали следующие составляющие олигомерного связующего: эпоксидную диановую смолу ЭД-20, полиэфир ПЭ-220 и ПДЭА-4 (рис. 6.1).

Исследовали механические свойства ПКМ, созданных на основе пластифицированной эпоксидной матрицы и модифицированных дисперсных частиц. Прочность при испытаниях на изгиб и модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 4648-71 [4] и ГОСТ 9550-81 [5] соответственно. Остаточные напряжения определяли при консольном изгибе образцов (рис.6.2) по формуле [6]:

$$\sigma_{OH} = \frac{E_s \cdot H^3 \cdot z}{3L^2(H+h)h} \quad (6.1).$$

где:

$E_s$  - модуль упругости основы;

$H$  - толщина основы;

$L$  - длина консоли с покрытием;

$h$  - толщина полимерного покрытия;

$z$  - отклонение образца.

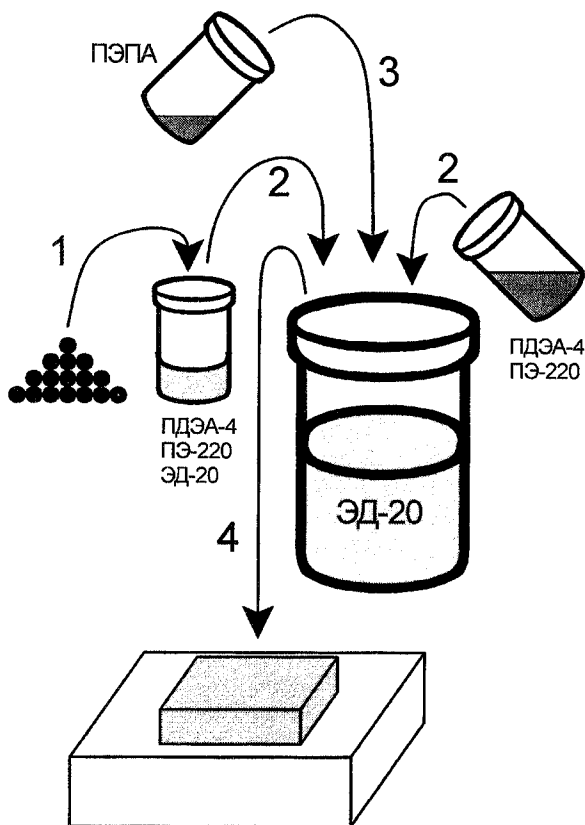


Рис. 6.1. Схема формирования покрытия с модифицированным наполнителем (1 - модифицирование наполнителя, 2 - добавление в эпоксидную матрицу модифицирование наполнителя и пластификатора, 3 - добавление отвердителя, 4 - формирование покрытия)

Влияние модифицированного наполнителя на структуру материалов исследовали по излому образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии.

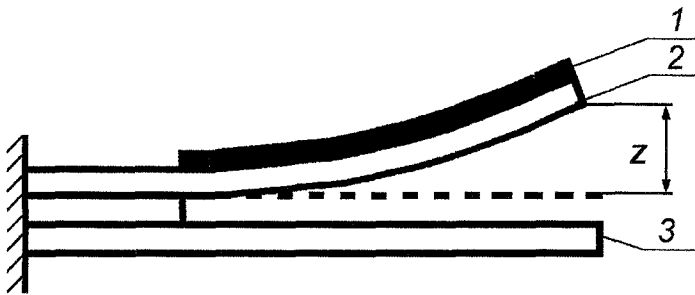


Рис. 6.2. Схема метода определения остаточных напряжений в покрытиях при консольном изгибе образцов (1 - покрытие; 2 - основа; 3 - основание для измерения отклонения консоли)

При исследовании механических свойств ПКМ учитывали химическую и магнитную активность дисперсного наполнителя, методы модификации частиц, а также технологические факторы при формировании композитов. Кроме этого, учитывали требования к олигомерному связующему. Для улучшения адсорбционных характеристик связующего, его пластифицировали полиэфирными лаками, принимая во внимание, что при выбранных режимах полимеризации пластификация связующего обеспечивает лучшее прохождение диффузионных процессов и соответственно улучшает когезионные характеристики эпоксидных композиционных материалов.

На первом этапе исследовали влияние концентрации низкомолекулярных добавок (ПЭ-220 и ПДЭА-4) в связующем на свойства матрицы. Допускали, что свойства матрицы могут быть улучшены за счет увеличения адсорбционных свойств пластифицированного олигомера к поверхности металлической основы. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено улучшение смачиваемости олигомером поверхности основы за счет адсорбционных свойств композиции. Кроме того, исследования показали, что выдержка пластифицированной эпоксидной смолы при концентрации составляющих

ЭД-20 : ПДЭА-4 : ПЭ-220 в соотношении 10:2:1 при комнатной температуре вызывает повышение температуры смеси олигомеров. Этот эффект приводит к более эффективному прохождению процессов структурообразования матрицы. Отмечено, что температура композиции в течение 30...40 минут после гидродинамического смешивания компонентов увеличивается с 293 до 316 К. Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Известно [7], что появление сил межмолекулярного взаимодействия в олигомерах приводит к возникновению молекулярных агрегатов, ассоциатов и других типов надмолекулярных структур. Исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии связующего в шитом состоянии при разных концентрациях пластификаторов указывают на то, что при оптимальном составе добавок вследствие перераспределения сил активизируется межмолекулярное взаимодействие. Установлено, что в этом случае формируется система с глобулярной структурой, которая имеет энергетически более выгодное состояние с точки зрения термодинамической совместимости компонентов. Поэтому во время дальнейшего формирования материала при введении отвердителя происходит более интенсивное прохождение процессов структурообразования с появлением флуктуационной тиксотропной сетки связующего. Исследования показали, что введение пластификатора приводит к повышению механических свойств пластифицированной матрицы на 18...25% по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Кроме этого, следует отметить, что в исследуемых полимерных системах могут возникать как агрегаты, так и ассоциаты флуктуационной природы. Работами Сперлинга [8,9] установлено, что ассоциация структурных флуктуаций может происходить вследствие диффузионных процессов, которые возникают и регулируются силами межмолекулярного взаимодействия. При повышении температуры композиции до  $T = 293$  К и выше показано, что полученные ассоциаты разрушаются. В связи с этим допускали, что в процессе выдержки пластифицированной матрицы в течение 30...40 минут при нормальных условиях происходит частичное разрушение ассоциатов макромолекул.

Для дальнейшего улучшения механических свойств полимерных материалов в качестве наполнителя использовали



различные добавки. Учитывая результаты предварительных исследований при пластификации матрицы, допускали, что, модифицируя поверхность наполнителя составляющими матрицы, можно достичь дополнительного повышения механических характеристик композиционного материала. Поэтому следующим этапом было исследование влияния модифицированного наполнителя на свойства ПКМ, который обеспечивает рекомбинацию цепей с активными центрами на поверхности дисперсных добавок и улучшает процессы физического и химического взаимодействия. Особенно это влияет на кинетику формирования межфазных слоев. Модификацию проводили с помощью предварительного аппретирования дисперсных частиц составляющими матрицы. Для увеличения количества активных центров на поверхности частиц, а также для создания первичных “мягких” поверхностных прослоек проводили отдельно их модификацию олигомерами ЭД-20, ПЭ-220 или ПДЭА-4. Дальнейшая термообработка наполнителя в течение 30 минут при температуре  $T = (353 \pm 2)$  К обеспечивает увеличение адсорбции и взаимодействие макромолекул олигомера с активными центрами на поверхности частиц. Это, в свою очередь, обеспечивает образование дополнительных физических связей в поверхностных слоях матрицы вокруг дисперсных частиц наполнителя.

Исследования показали, что температурная модификация дисперсных частиц эпоксидной смолой ЭД-20 обеспечивает повышение прочности на изгиб ПКМ на 39...55% не зависимо от химической или магнитной природы наполнителя (табл. 6.1). При этом необходимо отметить, что модификация наполнителя олигомерами ПДЭА-4 и ПЭ-220 приводит к снижению механических свойств ПКМ.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Модификация (аппретирование) наполнителя обусловлена физическим прививанием макромолекул олигомера к активным центрам на поверхности дисперсных частиц. Последующая термообработка дисперсных частиц обеспечивает улучшение адсорбционной способности олигомера, что приводит к увеличению физического взаимодействия на границе разделения фаз матрица-наполнитель. При прохождении данного этапа технологического процесса формирования композиции

происходит образование “мягких” поверхностных слоев, которые характеризуются конформационным набором макромолекул, что обеспечивает достаточную подвижность сегментов макромолекул в объеме композиции. Известно [10], что введение частиц в композицию обуславливает возникновение, как адсорбционного взаимодействия сил притяжения, так и сил отталкивания в зависимости от содержания полярных групп олигомеров. Исходя из этого, в зависимости от химической природы модификатора в процессе гидродинамического смешивания компонентов и последующего сшивания, преобладающими факторами могут быть силы притяжения или отталкивания. Это подтверждают результаты экспериментальных исследований, которые приведены в табл. 6.1. Использование в качестве модификаторов ПЭ-220 и ПДЭА-4 приводит к блокированию активных центров на поверхности частиц по отношению к макромолекулам эпоксидной смолы. В результате этого степень сшивания в поверхностных слоях уменьшается. А это влияет на когезионные характеристики ПКМ.

Механизм влияния модификатора эпоксидной смолы ЭД-20 объясняется с точки зрения формирования двойного электрического слоя. Если рассматривать полярные макромолекулы эпоксидного олигомера как диполи, то можно допустить, что они взаимодействуют с привитыми цепями “мягких” поверхностных прослоек за счет кулоновских сил и сил Ван-дер-Ваальса. Такое физическое взаимодействие приводит к формированию двойного электрического слоя с электрическими зарядами разной полярности. При этом проходят процессы диффузии диполей в объем “мягких” поверхностных прослоек модификатора. Это значительно повышает степень сшивания матрицы и соответственно улучшает механические свойства ПКМ. На следующем этапе формирования материала возможно создание “жестких” поверхностных слоев. Цепи макромолекул пластифицирующих добавок находятся на границе двойного электрического слоя. Диффузионное проникновение за счет сил притяжения и адсорбционное взаимодействие с образованием физических связей является важным фактором, который улучшает сшивание.

Таблица 6.1

Влияние химической природы модификатора на механические свойства полимерных покрытий

Наполнитель	Модификатор наполнителя	Предел прочности при изгибе $\sigma_{изг}$ , МПа	Модуль упругости при изгибе $E$ , ГПа	Остаточные напряжения $\sigma_R$ , МПа
Матрица	—	38,4	3,04	2,75
Оксид меди	ПДЭА-4	28,4	2,67	0,70
	ПЭ-220	29,7	2,92	0,85
	ЭД-20	59,5	4,57	3,36
	без модификации	45,1	3,69	2,73
КШ	ПДЭА-4	39,5	2,35	1,21
	ПЭ-220	36,6	2,46	1,01
	ЭД-20	59,2	4,80	1,63
	без модификации	41,2	3,12	1,91
Оксид алюминия	ПДЭА-4	35,1	2,99	0,53
	ПЭ-220	37,9	2,54	1,10
	ЭД-20	53,4	4,67	2,23
	без модификации	40,2	3,44	1,76

Примечание. Концентрация наполнителя — 80 масс. ч. на 100 масс. ч. связующего

С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что модификация частиц КШ эпоксидной смолой приводит к изменению структурообразования композита в связи с разной скоростью прохождения физико-химических процессов при полимеризации покрытия на поверхности стали Ст.3. Показано, что введение немодифицированных частиц КШ приводит к агрегации и неравномерному распределению частиц вдоль поверхности основы. Оптическими исследованиями с помощью микроскопов “МБС-9” и “МИМ-8” установлено существование вблизи металлической поверхности основы участков, в которых почти отсутствуют дисперсные частицы. Данные участки содержат только матрицу, что обеспечивает неравномерность распределения наполнителя в полимере и

соответственно снижает кинетическую и термодинамическую стабильность ПКМ. Процессы структурообразования при сшивании обуславливают появление неоднородностей структурной сетки полимера, которые влияют на прочность при изгибе и уровень остаточных напряжений (см. табл. 6.1). При этом введение модифицированного эпоксидной смолой КШ, приводит к более равномерному распределению частиц на поверхности основы. Это позволяет снизить значение остаточных напряжений в покрытии на 15...17% по сравнению с композиционными материалами, которые содержат немодифицированные наполнители. Кроме того, увеличение степени сшивания матрицы в поверхностных слоях исследуемых материалов, по сравнению с ПКМ, которые содержат немодифицированные наполнители, обеспечивает улучшение механических свойств композиционных материалов (см. табл. 6.1). По-видимому, более равномерное распределение модифицированного наполнителя в материале покрытия и увеличения вследствие этого степени сшивания матрицы обусловлено формированием “мягких” поверхностных слоев вокруг наполнителя в результате физической модификации под действием теплового поля. Это, в свою очередь, предупреждает агрегацию дисперсных добавок в матрице вследствие предварительного прививания слоя цепей макромолекул эпоксидной смолы при модификации.

Исследование влияния модификаторов на формирование поверхностных слоев и соответственно на когезионные характеристики ПКМ показало, что при разработке композитов следует учитывать подвижность макромолекул и концентрацию компонентов олигомерной матрицы. В результате выборочного влияния как модифицированной, так и немодифицированной поверхности дисперсной частицы, макромолекулы эпоксидной смолы взаимодействуют с ней. Это вызывает уменьшение молекулярной подвижности в поверхностных слоях. Такие процессы уменьшают адсорбционное взаимодействие пластификаторов с поверхностью наполнителей и вызывают увеличение их концентрации в поверхностных слоях. Это приводит к увеличению их молекулярной подвижности по сравнению с подвижностью в объеме матрицы и обеспечивает формирование “мягких” поверхностных слоев со значительной

величиной золь-фракции и свободного объема. Модификация наполнителя приводит к изменению конформационного набора макромолекул композиции возле поверхности наполнителя, что обуславливает увеличение количества физических связей и увеличения степени сшивания матрицы.

Таким образом, свойства гетерогенных систем зависят от физического и химического сшивания сетки полимерной матрицы, а также подвижности и конформационного набора цепей макромолекул олигомерного связующего. Эти факторы, в свою очередь, определяются как технологическими режимами процесса формирования полимерного материала, так и концентрационными характеристиками компонентов олигомерной матрицы. Изменяя содержание составляющих в гетерогенной системе, природу модификаторов и температурно-временные режимы полимеризации, можно управлять свойствами композиционных материалов. Для выбора оптимального модификатора и подтверждения сказанного выше, на следующем этапе были проведены исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии. Установлено (рис. 6.3), что модификация наполнителя пластификатором ПЭ-220 приводит к созданию пор на поверхности композита. В тоже время введение КШ, модифицированного эпоксидной смолой ЭД-20, приводит к формированию практически безпористого материала (рис. 6.4). Это дополнительно подтверждает то, что в наполненных гетерогенных системах с модифицированным наполнителем более интенсивно происходят процессы диффузии и хемосорбции макромолекул олигомеров в поверхностных слоях. Кроме того, это приводит к изменениям характера структурообразования. Как известно [10], физические связи, которые формируются во время температурного прививания модификаторов к поверхности дисперсных частиц, разрушаются в тепловом поле при температурах, которые выше температуры стеклования ПКМ. В процессе температурного сшивания вследствие разрушения физических связей происходит испарение излишка полиэфира ПЭ-220. Такие процессы вызывают появление пор в объеме материала и на его поверхности (рис. 6.3). Установлено, что введение дисперсного наполнителя КШ, модифицированного эпоксидной смолой ЭД-20, обеспечивает формирование композита, который характеризуется

равномерным распределением дисперсных частиц. Это вызывает снижение уровня остаточных напряжений в покрытиях и повышение прочностных характеристик полимерных материалов.

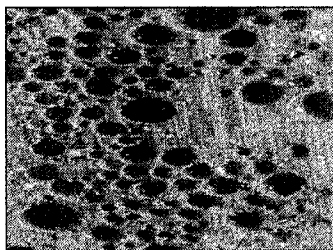


Рис. 6.3. Структура полимерного материала, наполненного КШ, который модифицирован полиэфиром ПЭ-220 ( $\times 100$ )

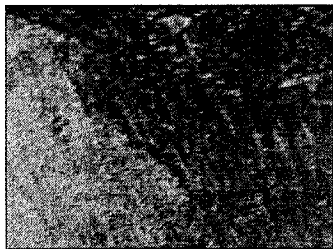


Рис. 6.4. Структура полимерного материала, наполненного КШ, который модифицирован эпоксидной смолой ЭД-20 ( $\times 100$ )

На основе проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Было установлено, что при формировании ПКМ для повышения эксплуатационных свойств гетерогенных систем наряду с традиционными методами пластификации и наполнения дисперсными составляющими олигомерной матрицы перспективным является способ модификации частиц наполнителя компонентами связующего. Результаты исследований показали, что свойства поверхностных слоев и степень сшивания матрицы существенно зависят от химической природы модификаторов, а также от концентрации компонентов олигомерного связующего. Установлено, что при выбранных режимах формирования материалов наиболее перспективным является модификация дисперсных частиц эпоксидной смолой в тепловом поле. Это позволило повысить прочность на изгиб. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что

механические свойства ПКМ зависят от степени сшивания матрицы в поверхностных слоях.

### *6.2 Влияние природы наполнителей и ультрафиолетового облучения на механические свойства полимерных композиционных покрытий*

Последние достижения в отрасли полимерного материаловедения позволяют создавать композиционные материалы и защитные покрытия на их основе с заданным комплексом эксплуатационных характеристик [11]. Важное значение в этом плане имеет использование разных методов модификации композитов на предварительной стадии их формирования внешними энергетическими полями. Перспективным является облучение полимерных композиций, в частности эпоксидных олигомеров, ультрафиолетом, что позволяет существенно улучшить свойства композиционных материалов [12].

В последнее время интенсивно развиваются новые методы активации физико-химических процессов, которые связаны с возможностью управления процессами структурообразования композиционных материалов за счет использования ультрафиолетового облучения (УФО)[13-15]. Облучение эпоксидных композиций ультрафиолетом на начальной стадии их формирования (до введения отвердителя) является перспективным как с технологической, так и с практической точки зрения. В то же время важным является выбор концентрации дисперсного наполнителя различной физической природы, что также является условием создания композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками. Исходя из этого, установление закономерностей и изучение механизма влияния УФО и физической природы наполнителей на процессы структурообразования композиционных материалов и их механические свойства является актуальной научно-технической задачей. Ниже приведены основные закономерности влияния наполнителей разной физической природы и ультрафиолетового облучения на механические свойства полимерных композиционных покрытий [16].

Исследовали полимерные композиционные материалы на основе эпоксидианового олигомера марки ЭД-20, который характеризуется высокими прочностными свойствами, незначительной усадкой и технологичностью при нанесении на поверхности сложного профиля. Для сшивания эпоксидных композиций использовали отвердитель ПЭПА. В качестве наполнителя использовали порошки с дисперсностью от 20 до 40 мкм различной химической природы: газовая сажа (ферромагнетик), оксид хрома (парамагнетик), электрокорунд (диамагнетик).

Отверждение композиционных материалов проводили по экспериментально установленному режиму: формирование образцов и их выдержка в течение 2 часов при температуре  $T = (293 \pm 2)$  К; нагрев со скоростью 3 К/мин до температуры  $T = 443$  К и выдержка в течение 2 часов; медленное охлаждение до температуры  $T = (293 \pm 2)$  К. С целью стабилизации структурных процессов в матрице образцы выдерживали в течение 60 часов на воздухе при температуре  $T = (293 \pm 2)$  К.

После гидродинамического совмещения составляющих композиции (до введения отвердителя) проводили ее облучение ультрафиолетом. УФО композиций проводили с помощью специально разработанного ультрафиолетового излучателя на основе бактерицидной лампы ДРБ-8-1 [17]. Длина волны ультрафиолетовых лучей составляла 254 нм, рабочее напряжение — 220 В, частота тока — 50 Гц, мощность — 15 Вт. Длительность облучения композиций (без отвердителя) составляла  $t = (20 \pm 0,2)$  мин. Навеска облученных композиций составляла  $(200 \pm 10)$  г. Облучали композиции в тонком слое с толщиной 25...30 мм.

Определение адгезионной прочности полимерных покрытий производили методом равномерного отрыва склеенных цилиндрических образцов диаметром 10 мм на разрывной машине P-5 при скорости нагружения 10 Н/с (рис. 6.5). Фрагмент образца с нанесенным полимерным композиционным покрытием показан на рис. 6.6. В отличие от образца, приведенного в разделе 2 (см. рис. 2.3), полимерное покрытие выступает в роли клея, что является уже достоинством при использовании таких



образцов<sup>1</sup>. Содержание дисперсного наполнителя изменяли от 5 до 80 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного связующего.

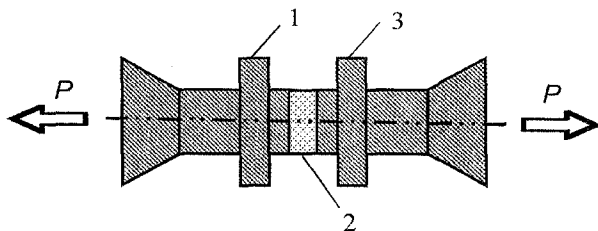


Рис. 6.5. Схема образца для исследования адгезионной прочности:  
1,3 - основа из стали Ст.3; 2 - полимерное композиционное покрытие

Модуль упругости и когезионную прочность покрытий исследовали по методикам, которые описаны в разделах 4.1.1 и 4.2.1 соответственно. Для исследований использовали стандартный плоский образец на растяжение (ГОСТ 1497-84) [18] из стали Ст.3, на который до половины длины рабочей части с обеих сторон основы симметрично наносили покрытие. Толщина металлической основы составляла 1 мм, толщина покрытий от образца к образцу изменялась в диапазоне 0,40...0,45 мм (рис.2.5). Перед проведением исследований на образцы наклеивали тензодатчики КФ-5П для определения деформаций основы и покрытия. Испытания на растяжение выполняли на разрывной машине *FM-1000*.

Степень шивания композиционных материалов определяли по содержанию в образце гель-золь-фракции с помощью экстрактора Сокслета, который работает в автоматическом режиме [19]. Образцы для исследований выбирали приблизительно одинакового объема и массы. При этом масса навески была в пределах 1,0...1,2 г.

Установлено, что адгезионная прочность на отрыв эпоксидной матрицы составляет 39 МПа (рис. 6.7). Введение наполнителей диамагнитной и парамагнитной природы при оптимальном содержании (20...50 масс. ч. на 100 масс. ч. связующего) обеспечивает увеличение адгезионной прочности на

<sup>1</sup> В разделе 2.2 показаны недостатки метода равномерного отрыва при использовании клея для склеивания контрообразцов.

15...22 МПа в зависимости от природы дисперсного наполнителя. Дальнейшее увеличение концентрации наполнителей не приводит к существенному увеличению адгезионной прочности.



Рис. 6.6. Фрагмент торцевой части образца с нанесенным полимерным композиционным покрытием перед испытанием на растяжение

Следующим этапом было проведение исследований адгезионной прочности после предварительного УФО композиций. Известно, что УФО, наряду с другими видами обработки композиций (радиационная, ультразвуковая), обеспечивает увеличение внутренней энергии и энтропии системы [20]. Это приводит к активации цепей макромолекул с образованием под воздействием облучения свободных радикалов и последующей их рекомбинацией в процессе сшивания связующего.

Экспериментально установлено, что в результате предварительной обработки эпоксидной смолы УФО адгезионная прочность эпоксидной матрицы увеличивается на 10 МПа (рис. 6.7). Введение дисперсного наполнителя ферромагнитной природы (газовая сажа (ГС)) до 5 масс. ч. на 100 масс. ч. необработанного связующего обеспечивает увеличение адгезионной прочности до 65,2 МПа. Увеличение концентрации газовой сажи снижает адгезионную прочность, что объясняется уменьшением смачиваемости наполнителя связующим и высоким уровнем остаточных напряжений. Установлено, что оптимальное содержание дисперсных частиц пара- (оксид хрома) и диамагнитной (электрокорунд) природы находится в пределах

40...60 масс. ч. на 100 масс. ч. связующего, при этом адгезионная прочность составляет 42...48 МПа. Увеличение концентрации этих наполнителей не приводит к существенному повышению адгезионной прочности относительно эпоксидной матрицы (рис. 6.7).

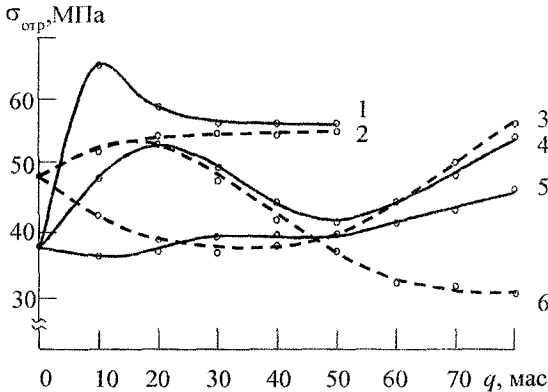


Рис. 6.7. Зависимость адгезионной прочности от содержания наполнителей на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20: 1,2 - газовая сажа; 3,4 - оксид хрома; 5,6 - электрокорунд. Штриховой линией обозначена адгезионная прочность модифицированных УФО композиционных материалов

Предварительное УФО композиций приводит к уменьшению адгезионной прочности покрытий с увеличением концентрации наполнителей, особенно при наполнении материала дисперсными частицами оксида хрома и электрокорунда. По-видимому, предварительное УФО эпоксидной смолы дает положительный эффект лишь при обработке композиций с оптимальной толщиной, поэтому ее целесообразно использовать при модификации покрытий непосредственно на элементах конструкции.

Установлено, что предварительное облучение эпоксидных композиций ультрафиолетом приводит к увеличению модуля упругости и когезионной прочности покрытий (рис. 6.88). Предварительная УФО эпоксидных композиций (до введения отвердителя) с последующим нанесением покрытий на металлическую основу вызывает повышение когезионной прочности на 9...16%, а модуля упругости на 14...32% в

зависимости от физической природы вводимого в эпоксидный олигомер дисперсного наполнителя (рис. 6.88). Изменение механических свойств полимерных композиционных покрытий в результате УФО объясняется тем, что в процессе такой модификации активируются макромолекулы эпоксидной смолы с образованием свободных радикалов. Такие свободные радикалы являются более подвижными по сравнению макромолекулами олигомера и активнее взаимодействуют с центрами на поверхности дисперсных частиц. Это, в свою очередь, обеспечивает повышение степени сшивания матрицы во внешних поверхностных слоях (ВПС) вокруг дисперсных частиц и, следовательно, улучшает механические свойства материалов.

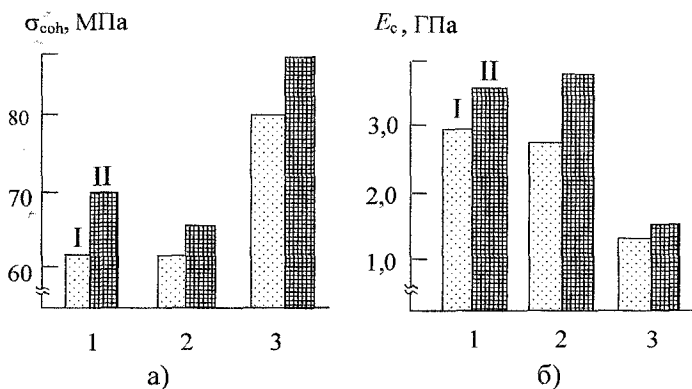


Рис. 6.8. Влияние УФО и природы наполнителей на когезионную прочность (а) и модуль упругости (б) покрытий (концентрация наполнителя составляет 50 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20):  
 I - газовая сажа; 2 - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3 - электрокорунд  
 (I - материал без УФО; II - материал после УФО)

Известно [20], что адсорбционное взаимодействие между твердым наполнителем и полимером приводит к формированию вокруг дисперсных частиц ВПС. Свойства этих слоев существенно отличаются от свойств макромолекул в объеме полимера, а их толщина зависит от энергии взаимодействия компонентов полимерного композиционного материала. При этом структурное влияние наполнителя на процессы полимеризации, а, следовательно, и на адгезионную и

когезионную прочность зависит от активности дисперсных частиц. Степень сшивания этих слоев определяется количеством физических и химических связей между макромолекулами полимера и поверхностью дисперсных частиц. Так как свободные радикалы, которые образовались в процессе УФО, являются подвижные исходных макромолекул эпоксидной смолы, то можно утверждать об интенсификации их взаимодействия с активными центрами на поверхности дисперсных частиц. Вследствие этого, в процессе сшивания композиционных материалов после УФО на границе разделения фаз наполнителя и олигомера образуются ВПС со значительно большей протяженностью и более высокой степенью сшивания по сравнению с ВПС в матрице немодифицированных материалов (рис. 6.9).

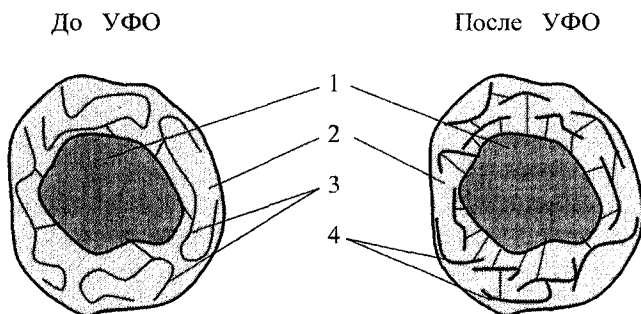


Рис. 6.9. Схема формирования внешних поверхностных слоев в результате УФО: 1 - наполнитель; 2 - поверхностный слой; 3 - макромолекулы; 4 - активные радикалы.

Для подтверждения высказанных выше теоретических положений дополнительно исследовано содержание гель-золь-фракции в композиционных материалах после УФО при разной концентрации дисперсного наполнителя различной физической природы. Установлено, что содержание гель-фракции в композиционных материалах достаточно высоко и составляет 95...98% в зависимости от длительности УФО и природы наполнителя (табл. 6.2). Введение наполнителя в связующее обеспечивает рост гель-фракции в композиционном материале на 2...3%, что свидетельствует об активном влиянии дисперсных частиц на формирование ВПС в матрице вокруг частиц наполнителя, которые увеличивают степень сшивания

связующего и улучшают механические свойства композиционного материала.

Установлено (табл. 6.2), что содержание гель-фракции в эпоксидной матрице уменьшается после УФО композиций при незначительном содержании наполнителя в системе (до 30 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы). Увеличение содержания феро- (ГС) и парамагнитного (оксида хрома) наполнителя до 50 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20 обеспечивает повышение содержания гель-фракции в композиционном материале. По-видимому, это связано с явлением "теневого эффекта", а также с процессами образования и рекомбинации свободных радикалов при УФО и после него ("пост-эффект"). При облучении материала происходит активация олигомерных макромолекул с образованием активных радикалов. Свободные радикалы имеют подвижность большую по сравнению с исходными макромолекулами, вследствие чего лучше рекомбинируют с активными центрами на поверхности дисперсных частиц. Цепная реакция активации и рекомбинации свободных радикалов продолжается и после завершения УФО композиций [21]. Такой "пост-эффект" приводит к существенному увеличению количества физических и химических связей между центрами на поверхности частиц и активными радикалами, а также значительно зависит от топологии и активности поверхности наполнителя. Кроме того, УФО также активизирует поверхность дисперсной добавки за счет роста энтальпии твердой частицы, которая при этом теряет свободные электроны. Такие эффекты приводят к более интенсивному взаимодействию наполнителя со свободными активными радикалами. Установлено (табл. 6.2), что оптимальная концентрация наполнителя (ГС и оксид хрома) составляет 50 масс. ч. на 100 масс. ч. смолы ЭД-20. Введение меньшего количества дисперсных частиц в композиционный материал не обеспечивает полной рекомбинации свободных радикалов в матрице, что способствует росту содержания золь-фракции в композиционном материале. Необходимо отметить, что использование в качестве наполнителя электрокорунда при одновременном УФО не приводит к росту содержания гель-фракции в композиционном материале. Это связано с недостаточной кинетической и термодинамической активностью

частиц электрокорунда, что приводит к агрегации частиц в связующем, в результате чего формируется структура композиционного материала с дефектами и порами.

Таблица 6.2

Содержание гель-фракции необработанных и модифицированных УФО композиционных материалов

Природа наполнителя	Концентрация наполнителя $q$ , масс. ч.	Содержание гель-фракции, %	
		необработанный УФО	модифицированный УФО
Матрица	—	95,12	95,55
ГС (ферромагнетик)	10	97,23	96,74
	30	97,32	96,61
	50	96,83	97,95
Оксид хрома (парамагнетик)	10	97,24	97,14
	30	97,48	97,19
	50	98,17	98,43
Электрокорунд (диамагнетик)	10	96,47	96,08
	30	96,97	96,68
	50	97,68	95,49

Таким образом, на основе проведенных исследований установлено, что введение ферромагнитных наполнителей в эпоксидную матрицу позволяет увеличить адгезионную прочность покрытий на 10...15 МПа по сравнению с вводом частиц пара- и диамагнитной природы. Предварительное облучение эпоксидной смолы ультрафиолетом снижает адгезионную прочность покрытий независимо от физической природы дисперсного наполнителя. В то же время показано, что УФО эпоксидных композиций обеспечивает увеличение когезионной прочности покрытий. Это обусловлено формированием вокруг дисперсных частиц внешних поверхностных слоев, которые имеют высокую степень сшивания и большую протяженность по сравнению с аналогичными внешними поверхностными слоями в матрице немодифицированных материалов.

Исследования содержания гель-золь-фракции необработанных и модифицированных ультрафиолетовыми

лучами материалов подтвердили результаты, полученные при определении механических свойств покрытий. Установлено, что повышение содержания гель-фракции в матрице происходит лишь при наполнении связующего дисперсными частицами при оптимальной концентрации. Установлено, что введение оптимального количества наполнителя обеспечивает интенсификацию физико-химических процессов на границе раздела фаз матрицы и наполнителя. Это предопределяет формирование ВПС значительной толщины и протяженности. Показано, что введение оптимального содержания наполнителей (до 50 масс. ч. на 100 масс. ч. связующего) обеспечивает образование максимального количества физических и химических связей между дисперсными частицами и олигомером, а также между олигомером и металлической основой. Это, в свою очередь, способствует формированию покрытий с повышенными показателями адгезионной и когезионной прочностей. При этом, введение свыше 50 масс. ч. дисперсных частиц на 100 масс. ч. связующего для улучшения прочностных свойств покрытий не является целесообразным, поскольку избыточное количество дисперсных частиц приводит к недостаточному их смачиванию олигомером, что уменьшает показатели эксплуатационных характеристик композиционных материалов.

### ***6.3 Влияние магнитной и ультрафиолетовой обработки на прочностные и деформационные характеристики полимерных композиционных покрытий***

Для создания новых и улучшение свойств известных композиционных материалов на основе эпоксидных матриц следует изучить механизмы их формирования в условиях воздействия различных внешних факторов, а также принимать во внимание комплекс физико-механических явлений, которые определяют указанные процессы. В связи со сложным характером физико-химических процессов при формировании ПКМ, а также влиянием внешних факторов на характеристики гетерогенных систем подходы к технологии формирования ПКМ не достаточно сформулированы. В работе [22] показана важность обработки олигомерных композиций на предварительной стадии формирования материалов внешними энергетическими полями



(электромагнитным полем и ультрафиолетовым облучением). Кроме этого, сделана попытка объяснения механизма и закономерностей повышения механических свойств ПКМ вследствие модификации олигомерных композиций указанными энергетическими полями.

Исследовано влияние воздействия электромагнитного поля и ультрафиолетового облучения на физико-химические процессы, которые определяют прочностные свойства, а также деформационные характеристики полимерных композиционных покрытий [23,24]. Схемой исследования механических свойств покрытий было принято поэтапное проведение испытаний. Методики, приведенные в разделе 4, позволяют при испытании одного образца получить упругие и прочностные свойства покрытий, а также охарактеризовать вид разрушения системы основа-покрытие.

Для испытаний использовали стандартный плоский образец (ГОСТ 1497-84) из стали Ст.3 толщиной 1,0 мм, на который до половины длины рабочей части с обеих сторон основы симметрично наносили покрытие толщиной 0,40...0,45 мм (рис.2:5). После полимеризации покрытия проводили его механическую обработку для создания свободной кромки покрытия в соответствии с требованиями методик, приведенных в разделе 4.2. Перед проведением испытаний на одну из сторон образца наклеивали тензодатчики КФ-5П для определения деформаций на участках основы с покрытием и без покрытия. На другую сторону образца наносили метки для определения деформаций оптическим методом с помощью катетометра после разрушения тензодатчиков. Для регистрации растрескивания и отслоения покрытия использовали явление акустической эмиссии. Датчик акустической эмиссии закрепляли на участке с покрытием у нерабочей области образца. Испытания проводили на разрывной машине *FM-1000*. Строили кривые деформирования образцов с покрытиями. После испытаний определяли комплекс механических свойств системы основа-покрытие: модули упругости основы и покрытия, критическую деформацию покрытия, адгезионную и когезионную прочности, а также характер разрушения покрытия.

В качестве матрицы для полимерных композиций был выбран эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. В качестве

отвердителя использовали полиэтиленполиамин. В качестве наполнителей использовали порошки (50 масс. ч. на 100 масс. ч. матрицы) дисперсностью 10...63 мкм:

- ферромагнетики (феррит, газовая сажа),
- парамагнетики (оксид меди, оксид хрома),
- диамагнетики (электрокорунд, технический графит, цемент марки 400).

После гидродинамического смешивания компонентов проводили электромагнитную обработку и ультрафиолетовое облучение олигомерных композиций по следующим режимам. Композиции в электромагнитном поле обрабатывали до введения отвердителя в течение  $(5 \pm 0,2)$  минут. Оптимальная напряженность постоянного магнитного поля составляла 500...530 А/м.

После введения отвердителя и нанесения покрытий проводили термообработку образцов по следующим температурно-временным режимам: формирование покрытия, выдержка образцов в течение 36 часов при комнатной температуре, термообработка при температуре  $T = (393 \pm 2)$  К в течение 2 часов, выдержка образцов при комнатной температуре в течение 60 часов с последующим проведением испытаний.

Анализ результатов испытаний образцов с покрытиями показал, что предварительная обработка композиций, наполненных ферритом, оксидом меди и цементом, в электромагнитном поле в течение  $(5 \pm 0,2)$  минут вызывает изменение величины критической деформации по сравнению с необработанными композиционными материалами. Установлено, что предварительная электромагнитная обработка композиционных материалов, которые содержат частицы цемента и оксида меди, обеспечивает увеличение критической деформации покрытия в 2...3 раза. Однако величина критической деформации покрытий, которые содержат частицы ферритов, после электромагнитной обработки уменьшается на 37%. Установлено, что модифицированные электромагнитным полем покрытия имеют более высокие значения адгезионной прочности, так как при растяжении образцов с модифицированными покрытиями происходит их растрескивание без отслоения (табл. 6.3).

Таблица 6.3

## Прочностные свойства полимерных композиционных покрытий при электромагнитной обработке

Наполнитель	Обработка	Природа наполнителя	Адгезионная прочность, МПа	Когезионная прочность, МПа	Характер разрушения покрытия
Феррит	—	Ф	37,4	—	отслоение
	ЭМП		—	90,4	растрескивание
Оксид меди	—	П	57,0	—	отслоение
	ЭМП		—	90,3	растрескивание
Цемент	—	Д	26,2	—	отслоение
	ЭМП		—	82,5	растрескивание

Примечание. Ф - ферромагнетик; П - парамагнетик; Д - диамагнетик; ЭМП - обработка электромагнитным полем. Концентрация наполнителей в покрытиях — 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера

Несколько иная картина была при сравнительном анализе необработанных и модифицированных УФО композиционных материалов. Предварительная обработка композиций УФО приводит к уменьшению величины критической деформации по сравнению с необработанными образцами. Исключение составляют только полимерные композиционные покрытия с оксидом хрома. Результаты определения прочностных свойств покрытий при УФО эпоксидных композиций приведены в (табл. 6.4).

Результаты влияния электромагнитной обработки на увеличение адгезионной прочности хорошо согласуются с результатами работ [25,26]. По-видимому, увеличение адгезионной прочности можно объяснить следующим образом:

1. Вследствие обработки композиций повышается температура связующего, что уменьшает его вязкость. Поэтому более текучий материал имеет лучшее смачивание и хорошо заполняет неровности поверхности материала основы. Это является условием создания более хорошего контакта между полимером и поверхностью материала основы. Кроме того, повышение температуры приводит к появлению у композиции свободных функциональных групп (гидроксильных,

карбоксильных, карбонильных), что улучшает физическое взаимодействие между ними и поверхностью основы [27,28].

Таблица 6.4

Прочностные свойства полимерных композиционных покрытий при ультрафиолетовой обработке

Наполнитель	Обработка	Магнитная природа наполнителя	Адгезионная прочность, МПа	Когезионная прочность, МПа	Характер разрушения покрытия
Газовая сажа	—	Ф	—	50,4	растрескивание
	УФО		—	61,8	растрескивание
Оксид хрома	—	П	—	62,1	растрескивание
	УФО		33,7	—	отслоение
Электрокорунд	—	Д	35,2	—	отслоение
	УФО		—	96,0	растрескивание
Техн. графит	—	Д	—	76,1	растрескивание
	УФО		45,3	—	отслоение

Примечание. Ф - ферромагнетик; П - парамагнетик; Д - диамагнетик; УФО - ультрафиолетовое облучение. Концентрация наполнителей в покрытиях — 50 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидного олигомера

2. Влияние электромагнитного поля на составляющие композиции объясняется с точки зрения взаимодействия электрически заряженных микрочастиц олигомера, дисперсного наполнителя и материала основы при электризации. В работах [29,30] отмечено, что в результате физического влияния электрической составляющей электромагнитного поля происходит заряд олигомерных частиц и дисперсного наполнителя. В процессе нанесения композиции на поверхности основы и вокруг наполнителя создается электрический слой заряженных частиц или молекул олигомера в соответствии с [29,30].

Основная характеристика этого слоя — интегральный заряд, величина которого в основном определяет свойства внешнего слоя и соответственно адгезионную и когезионную прочность покрытия. Не обращая внимание на то, что некоторые

исследователи [29,30] имели трудности при объяснении возникновения зарядов в диэлектриках в системе диэлектрик-металл и исходя из трудностей при структурообразовании системы (на молекулярном и надмолекулярном уровнях), в настоящее время можно считать, что факт существования двойного электрического слоя подтвержден и доказан. При этом формирование такого слоя объясняется локальной адсорбцией ионов одного знака на границе раздела фаз олигомер-наполнитель. В таком случае электрические силы приводят к появлению контактной разницы потенциалов, которая вызывает их электризацию. Предполагают [26], что такой механизм формирования двойного слоя характерен как для системы металл-металл, так и для системы металл-диэлектрик. Данные предположения частично подтверждены результатами исследований адгезионной и когезионной прочности модифицированных электромагнитным полем и необработанных композиционных материалов. Показано (см. табл. 6.3), что в результате модификации, независимо от природы наполнителя, происходит увеличение адгезионной прочности покрытий. Установлено, что ее повышение связано с влиянием магнитных свойств наполнителей на структурные процессы при сшивании композитов.

3. Известно [22], что дисперсные частицы ферромагнитной природы, в отличие от диамагнетиков, имеют нескомпенсированный магнитный момент (для парамагнетиков величина этого момента не значительна). При приложении внешнего электромагнитного поля абсолютная величина этого момента увеличивается, а его направление изменяется в соответствии с направлением напряженности магнитного поля. Соответственно частицы намагничиваются. Если рассматривать макромолекулы эпоксидного олигомера с точки зрения физики полимеров как диполи, то можно утверждать, что они имеют как положительные, так и отрицательные заряды. Кроме этого, было предположено, что вокруг ферромагнитных частиц наполнителей при наложении электромагнитного поля создаются поверхностные слои доменов макромолекул в направлении магнитного поля. Это дополнительно подтверждает вышесказанное про существование двойного электрического слоя. Проведенные исследования (см. табл. 6.3) свидетельствуют

о том, что протяжённость и степень сшивания связующего в поверхностном слое, а соответственно и когезионная прочность композиционных материалов существенно увеличиваются после обработки композиций электромагнитным полем. Следует отметить, что вследствие более интенсивного взаимодействия доменов макромолекул с ферромагнитной металлической основой наблюдается также значительное увеличение адгезионной прочности. При этом результаты исследований показывают, что адгезионная и когезионная прочность более существенно повышается после электромагнитной обработки материалов, которые содержат ферромагнитные дисперсные наполнители, что также подтверждает вышеописанные допущения.

Результаты исследования когезионной прочности композиционных покрытий показывают ее увеличение после ультрафиолетового облучения при использовании в качестве наполнителя газовой сажи (табл. 6.4). Обоснование механизма прохождения физико-химических процессов в результате обработки олигомерных композиций ультрафиолетовым излучением, детально описано в разделе 6.2 и в работах [22,23]. Улучшение свойств материала после ультрафиолетовой обработки объясняется лучшим смачиванием основы и ростом количества физических связей между молекулами олигомера и дисперсными частицами в процессе УФО. Кроме того, УФО приводит к возникновению радикалов при активации макромолекул. Молекулярная масса макромолекул при этом уменьшается, что приводит к увеличению их подвижности. Это, в свою очередь, повышает степень сшивания гетерогенной системы.

Таким образом, на основе комплексного подхода к исследованию механических свойств полимерных композиционных покрытий показана необходимость проведения предварительной обработки олигомерных композиций внешними энергетическими полями. Установлено увеличение адгезионной прочности вследствие обработки композиций электромагнитным полем, которое можно объяснить следующими факторами:

- лучшей смачиваемостью поверхности основы;

- формированием двойного электрического слоя между противоположно заряженными макромолекулами олигомера и частицами наполнителя или основой;
- изменением конформационного набора макромолекул в поверхностных слоях вокруг частиц наполнителя за счет влияния магнитного поля, что приводит к увеличению подвижности макромолекул.

Показана необходимость использования в качестве наполнителей дисперсных частиц ферромагнитной природы. Такие добавки, независимо от их химической, термодинамической и кинетической активности, влияют на степень сшивания связующего в поверхностных слоях вследствие взаимодействия магнитного поля с доменами макромолекул олигомера. Данный фактор особенно эффективен при использовании обработки композиций электромагнитным полем.

#### *6.4 Влияние электроискрового гидроудара на прочность при изгибе и ударную вязкость полимерных композиционных покрытий*

Использование предварительной модификации эпоксидных композиций внешними полями обеспечивает существенное изменение структуры и толщины поверхностных слоев на границе раздела фаз. Это определяет эксплуатационные характеристики полимерных композиционных покрытий. Перспективным в этом плане является использование предварительной обработки матрицы электроискровым гидроударом (ЭИГУ) с последующим введением наполнителя, который позволяет формировать композиционный материал с высокой степенью гелеобразования. Однако процессы структурообразования модифицированных ЭИГУ композитов еще не достаточно исследованы.

Было проведено исследование влияния электроискрового гидроудара на процессы структурообразования гетерогенных материалов и механические свойства полимерных композиционных покрытий [31]. Объектом исследования был выбран эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. Полимерные композиционные покрытия формировали методом гидродинамического смешивания компонентов с использованием

пластификатора — алифатической смолы ДЭГ-1 при концентрации 10 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20. Для отверждения использовали отвердитель ПЭПА в стехиометрическом соотношении компонентов. Для улучшения механических свойств композиционных материалов в связующее вводили наполнители с дисперсностью 10...20 мкм. Использовали наполнители различной магнитной природы: диамагнетик (оксид алюминия), парамагнетик (оксид хрома) и ферромагнетик (ГС).

Режимы обработки компонентов матрицы электроискровым гидроударом, описаны в работе [32]. В вертикально размещенном канале, который содержится в корпусе, перемещается олигомерная композиция. Затем композиция попадает между электродами и происходит активация макромолекул. Вывод обработанной композиции происходит в зоне активации с помощью окон, которые размещены в зоне сужения канала перпендикулярно к его оси. Скорость течения ламинарных потоков композиции регулируют поршнем. Electroды, которые находятся в зоне сужения канала должны быть на одной оси, какая перпендикулярная к оси канала. Расстояние между электродами регулируется в пределах 1,2...2,4 мм, диаметр внешней части электродов составляет  $(4,0 \pm 0,2)$  мм. Диаметр канала в основной части составляет  $(4,5 \pm 0,1)$  мм, а в зауженной части, где происходит ЭИГУ —  $(2,0 \pm 0,2)$  мм.

Необходимо отметить, что обработку эпоксидной смолы и пластификатора ЭИГУ проводили независимо друг от друга. Затем вводили наполнитель в различных концентрациях и отвердитель. После гидродинамического смешивания компонентов проводили термообработку композиционного материала при температуре  $T = (393 \pm 2)$  К в течение 2 часов. Затем выдерживали образцы при комнатной температуре в течение 48 часов. После этого проводили исследования механических свойств немодифицированных и модифицированных композиционных материалов.

Прочность при изгибе и модуль упругости при изгибе определяли по ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 9550-81 соответственно. Испытания на ударную вязкость проводили на образцах без надреза согласно ГОСТ 4647-80 [33].

В работе [34] отмечено, что пластификация полимерных



матриц обеспечивает как улучшение реологических, релаксационных свойств материала с одной стороны, так и ухудшение некоторых механических свойств с другой стороны. Одним из существенных недостатков пластификации олигомеров является диффузия пластификатора к поверхности раздела полимер - воздушная среда, что значительно ухудшает эксплуатационные характеристики материала. В связи с этим необходимо на предварительных этапах исследования определить оптимальную концентрацию пластификатора, введение которого в матрицу обеспечит улучшение эксплуатационных характеристик материала. В работе [32] установлена минимально необходимая концентрация алифатической смолы ДЭГ-1 (10 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20), которая используется в качестве пластификатора. Ее введение в связующее обеспечивает улучшение реологических свойств, снижение остаточных напряжений, а также незначительное повышение механических характеристик.

Известно [34,32], что введение дисперсных частиц наполнителя в матрицу обеспечивает улучшение механических свойств композиционных. В связи с этим, исследовали влияние ЭИГУ на механические свойства полимерных покрытий, которые содержат дисперсные наполнители различной природы. Установлено (см. табл. 6.5), что предварительная обработка эпоксидной матрицы ЭИГУ приводит к увеличению прочности при изгибе связующего на 62%, модуля упругости на 19% и ударной вязкости на 4%. Необходимо отметить, что введение дисперсных наполнителей различных концентраций и природы обуславливает как снижение, так и улучшение указанных характеристик материала в результате модификации эпоксидных композиций ЭИГУ. Кроме того, результаты исследований показывают (см. табл. 6.5), что введение дисперсных частиц (ГС,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) приводит к уменьшению прочности при изгибе, а введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (80 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭД-20) обеспечивает повышение прочности при изгибе на 16%. Это объясняется активным влиянием как магнитной, так и химической природы наполнителя на физико-химические процессы при сшивании композиционных полимерных материалов. В частности, как отмечалось выше, более активное влияние частиц ферромагнитной (ГС) и парамагнитной ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) природы обуславливает формирование

более жесткого материала с высокой степенью сшивания матрицы в поверхностных слоях.

Таблица 6.5

Влияние электроискрового гидроудара на механические свойства полимерных покрытий

Свойства	Наполнитель	Концентрация наполнителя $q$ , масс. ч.									
		20		40		60		80		100	
		-	ЭИГУ	-	ЭИГУ	-	ЭИГУ	-	ЭИГУ	-	ЭИГУ
$\sigma_p$	-	98,2					143,1				
$E$		3,8					4,5				
$a_n$		6,1					6,3				
$\sigma_p$	$Al_2O_3$	102,4	148,3	116,7	142,6	131,3	145,4	136,1	155,2	134,3	136,2
$E$		4,4	5,4	6,1	7,8	7,9	10,2	8,6	9,5	6,7	8,7
$a_n$		6,5	6,6	7,0	7,3	7,4	7,8	7,8	8,2	5,9	7,3
$\sigma_p$	$Sr_2O_3$	99,4	128,4	111,7	115,3	116,3	113,2	110,7	90,1	93,6	82,4
$E$		4,0	4,6	4,5	4,9	5,3	5,7	5,6	6,7	4,7	4,8
$a_n$		6,2	6,3	6,4	6,6	6,4	6,9	5,5	6,4	5,3	5,6
$\sigma_p$	ГС	108,6	92,6	124,7	83,5	118,4	88,7	-	-	-	-
$E$		5,1	5,8	5,3	6,2	4,2	4,9	-	-	-	-
$a_n$		6,5	6,8	7,3	7,8	6,7	7,6	-	-	-	-

Примечание. ЭИГУ - электроискровой гидроудар;  $\sigma_p$  - прочность при изгибе, МПа,  $E$  - модуль упругости при изгибе, ГПа,  $a_n$  - ударная вязкость, кДж/м<sup>2</sup>.

На следующем этапе определяли модуль упругости при изгибе и ударную вязкость немодифицированных и модифицированных композиционных материалов. Модификация ЭИГУ матрицы с последующим введением наполнителя при оптимальной концентрации обеспечивает повышение механических характеристик композиционных материалов независимо от природы добавки. Это обусловлено активным влиянием поверхности дисперсных частиц, а также более интенсивным взаимодействием созданных в процессе ЭИГУ радикалов с активными центрами на поверхности частиц.

Результаты испытаний показывают, что предварительная модификация композиций ЭИГУ позволяет управлять характеристиками материала в поверхностных слоях в зависимости от природы наполнителя. В большинстве случаев такая модификация обеспечивает реализацию более равновесного состояния полимера в поверхностных слоях, что может быть одним из методов управления эксплуатационными свойствами гетерогенных систем.

Таким образом, результаты исследования механических свойств композиционных материалов подтвердили целесообразность проведения предварительной обработки эпоксидной смолы ЭИГУ. Установлено, что вследствие ЭИГУ прочность на изгиб и ударная вязкость полимерных композиционных покрытий возрастают в 1,3...1,5 раза в зависимости от концентрации наполнителя в материале. Такой эффект достигается управлением структуры поверхностных слоев в матрице вокруг наполнителя с помощью оптимального подбора концентрации дисперсных частиц и разработкой технологических режимов предварительной модификации эпоксидной смолы электроискровым гидроударом.

### ***6.5 Влияние электроискровой обработки на адгезионную и когезионную прочности полимерных композиционных покрытий при испытаниях на растяжение***

Для улучшения свойств композиционного материала используют разные методы их обработки, в том числе и обработку внешними полями. Одним из наиболее перспективных направлений является предварительная обработка компонентов матрицы электроискровым гидроударом (ЭИГУ). Ниже приведены результаты экспериментальных исследований прочностных и упругих свойств модифицированных ЭИГУ покрытий [35].

Упругие и прочностные свойства полимерных покрытий определяли по методикам, приведенными в разделах 4.1.1 и 4.2.1 соответственно. Объектом исследования был выбран эпоксидно-диановый олигомер марки ЭД-20. Для отверждения использовали отвердитель ПЭПА. В качестве наполнителей использовали добавки разной магнитной природы дисперсностью 10...63 мкм:

диамагнетики (оксид алюминия, карбид кремния), парамагнетики (оксид меди, оксид хрома) и ферромагнетики (феррит, газовая сажа).

Для испытаний использовали стандартный плоский образец (ГОСТ 1497-84) из алюминия толщиной 2,36 мм, на который до половины длины рабочей части с обеих сторон основы симметрично наносили полимерное покрытие толщиной 0,14...0,99 мм (рис.2.5). После полимеризации покрытия проводили его механическую обработку для создания свободной кромки покрытия в соответствии с требованиями методик, приведенных в разделе 4.2. Поверхности металлического образца перед нанесением полимерной композиции подвергали электроискровому легированию (ЭИЛ).

Для ЭИЛ использовали установку "Элитрон-22" с ручным перемещением электрода-инструмента (рис. 6.10) при токе легирования 0,7...1,4 А. Поперечное сечение медного электрода — 9 мм<sup>2</sup>. После обработки алюминия на его поверхности формировался слой оксида меди, а под ним — интеркристаллическая структура сплава Al<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> (рис. 6.11). Толщина покрытия, полученного ЭИЛ, составляла 20...100 мкм.

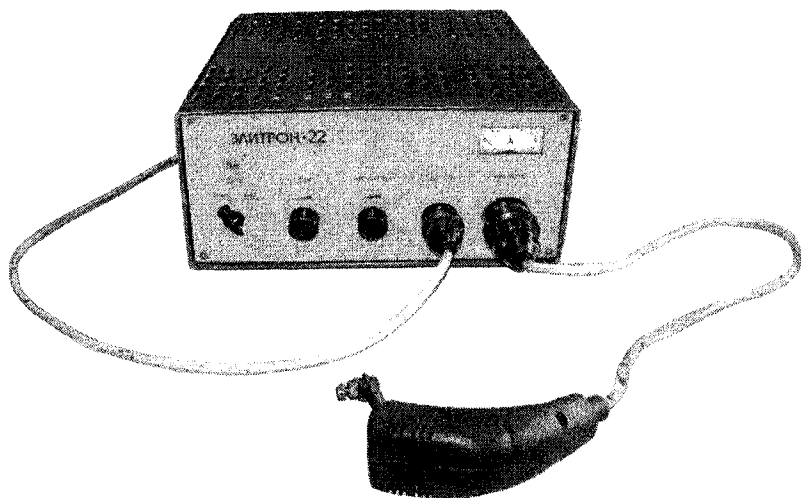


Рис. 6.10. Установка "Элитрон-22"

После введения отвердителя и нанесения полимерного покрытия проводили термообработку образцов по следующим температурно-временным режимам: формирование покрытия, выдержка образцов в течение 24 часов при комнатной температуре, термообработка при температуре  $T = (393 \pm 2)$  К в течение 2 часов, выдержка образцов при комнатной температуре в течение 12 часов с последующим проведением испытаний.

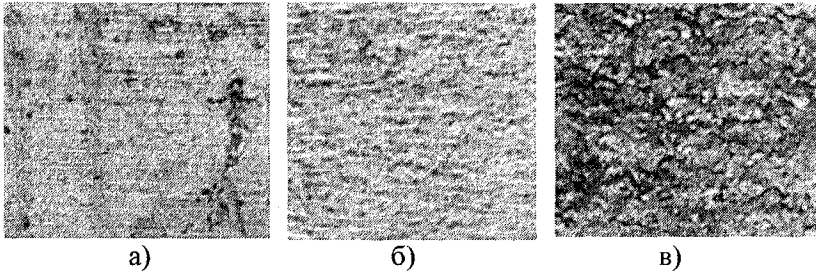


Рис. 6.11. Микрофотографии слоев алюминия после легирования ( $\times 100$ ): а) алюминий до ЭИЛ; б)  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ ; в) оксид меди

Диаграммы растяжения, построенные для образцов с модифицированной ЭИГУ и немодифицированной эпоксидной смолой, показаны на рис. 6.12. Анализ результатов исследований показывает, что предварительная обработка, как олигомера ЭИГУ, так и поверхности основы ЭИЛ, вызывает снижение критической деформации (рис. 6.12).

Результаты определения адгезионной и когезионной прочностей покрытий приведены в табл. 6.6. Установлено, что модификация эпоксидной смолы ЭИГУ, как и предварительное ЭИЛ основы, обеспечивает повышение адгезионной и когезионной прочностей. Следует отметить, что комплексная модификация основы и покрытия обеспечивает повышение прочностных характеристик в 1,5...1,8 раза по сравнению с немодифицированными материалами (табл. 6.6). Рост степени сшивания матрицы, а также — лучшее взаимодействие в плоскости адгезионного контакта приводит к росту прочностных свойств покрытий. Установлено, что модуль упругости после модификации увеличивается в 1,6...2,0 раза (см. табл. 6.6).

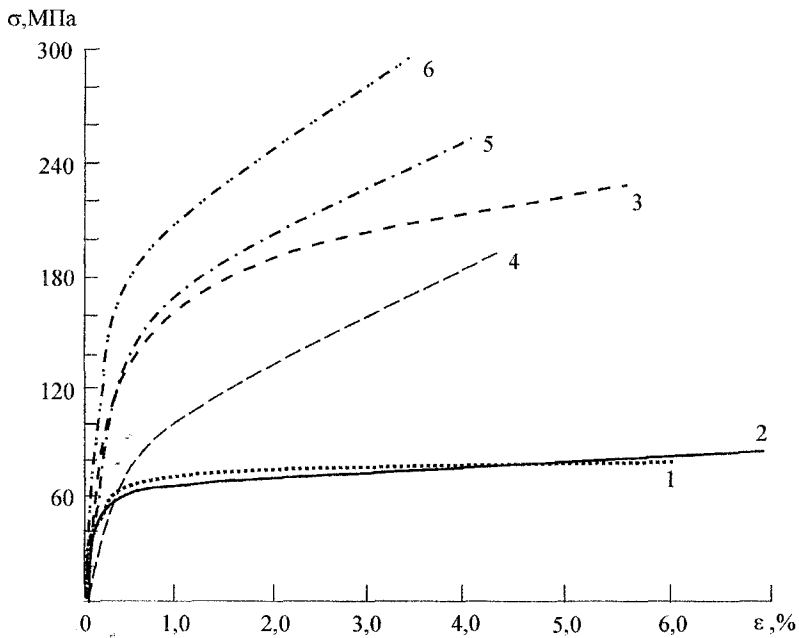


Рис.6.12. Диаграммы растяжения основы (1,2) и основы с покрытием (3-6): 1 - модифицированная ЭИЛ основа; 2 - немодифицированная основа; 3 - немодифицированная основа + немодифицированная ЭД-20; 4 - немодифицированная основа + модифицированная ЭД-20; 5 - модифицированная ЭИЛ основа + немодифицированная ЭД-20; 6 - модифицированная ЭИЛ основа + модифицированная ЭД-20

Следующим этапом исследований было проведение испытаний образцов с полимерными композиционными покрытиями. Установлено (рис. 6.13), что предварительная обработка ЭИГУ композиций, которые содержат полидисперсные частицы  $W_4C$  и  $Cr_2O_3$ , а также  $SiC$  и  $Al_2O_3$ , обеспечивает снижение критической деформации в 3,0...3,5 раза по сравнению с исходной эпоксидной матрицей. Деформационные характеристики полимерных композиционных покрытий, которые содержат частицы феррита и газовой сажи, после обработки ЭИГУ увеличиваются почти в два раза и достигают значений деформационных характеристик немодифицированных ЭИГУ покрытий.

Таблица 6.6

## Механические свойства полимерного покрытия

Материал покрытия	Обработка		Адгезионная прочность, МПа	Когезионная прочность, МПа	Модуль упругости, $E_c$ , ГПа
	Основа	Покрытие			
ЭД-20	–	–	43,0	29,1	1,5
ЭД-20	–	+	49,5	41,7	2,7
ЭД-20	+	–	56,3	33,7	1,8
ЭД-20	+	+	62,9	45,1	3,0

Примечание. “–” - без обработки ЭИЛ и ЭИГУ; “+” - после обработки ЭИЛ и ЭИГУ

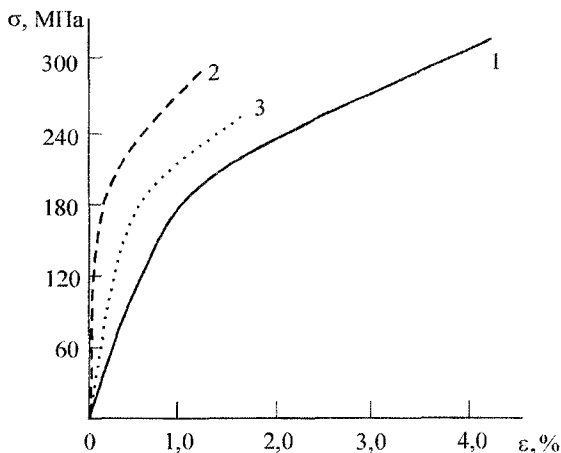


Рис. 6.13. Диаграммы растяжения модифицированных ЭИГУ полимерных композиционных покрытий, которые содержат:  
1 - феррит + ГС; 2 -  $V_4C + Cr_2O_3$ ; 3 -  $SiC + Al_2O_3$ .

Установлено (табл. 6.7), что введение двухкомпонентного полидисперсного наполнителя после модификации композиций ЭИГУ и после ЭИЛ основы обеспечивает повышение адгезионной прочности покрытий в 1,8...2,0 раза. Максимальную адгезионную и когезионную прочности (77,6 МПа и 63,5 МПа соответственно) имеют покрытия, которые содержат феррит и

газовую сажу. При этом следует отметить, что модуль упругости указанных покрытий ниже по сравнению с другими композиционными полимерными покрытиями. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что после модификации матрицы ЭИГУ введение в качестве наполнителей феррита и ГС формирует структуру материала с высокими прочностными характеристиками. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что разработанные композиционные покрытия, которые содержат феррит и ГС, имеют наиболее высокие прочностные характеристики.

Таблица 6.7

Механические свойства полимерных композиционных покрытий после обработки ЭИГУ и ЭИЛ основы

Материал наполнителя		Адгези- онная прочность, МПа	Когези- онная прочность, МПа	Модуль упругости, $E_c$ , ГПа
Основной наполни- тель	Дополни- тельный наполнитель			
SiC	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70,4	56,6	3,9
B <sub>4</sub> C	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72,1	62,7	4,3
Феррит	ГС	77,6	63,5	3,5

Примечание. Концентрация компонентов композиционного материала: матрица (ЭД-20;ДЭГ-1;ПЭПА — 100:10:11(масс. ч.)); концентрация основного наполнителя — 80 масс. ч. на 100 масс. ч. эпоксидной смолы; концентрация дополнительного наполнителя — 80 масс. ч. оксида хрома, 80 масс. ч. оксида алюминия, 50 масс. ч. газовой сажи на 100 масс. ч. эпоксидной смолы ЭД-20

Отметим, что повышение адгезии композиционного материала с ферромагнитными наполнителями после обработки ЭИГУ объясняется химической и термодинамической активностью поверхности дисперсных частиц. Это существенно влияет на степень сшивания эпоксидного олигомера, в том числе, и на границе с основой. Кроме того, полученные результаты можно объяснить тем, что адгезионная прочность зависит от длительности физико-химических процессов при структурообразовании материала и определяется следующими факторами: природой и концентрацией составляющих



композиции, температурно-временными параметрами формирования материала, а также методами модификации основы и композиций. В данном случае результаты влияния обработки материала основы и покрытия внешним полем для улучшения адгезионной и когезионной прочностей хорошо согласовывается с результатами работ [31-35]. В частности, результаты исследований адгезионной и когезионной прочностей после обработки матрицы ЭИГУ и основы ЭИЛ показывают их повышение.

Таким образом, на основе комплексного подхода к исследованию механических свойств полимерных композиционных покрытий показана целесообразность проведения предварительного ЭИЛ основы и обработки ЭИГУ эпоксидной смолы с последующим ее нанесением на основу. Установлено увеличение адгезионной и когезионной прочностей в результате такой обработки в 1,5...1,8 раза по сравнению с необработанным материалом. Экспериментально подтверждена целесообразность использования в качестве наполнителей дисперсных частиц ферромагнитной природы. Такие добавки, независимо от их химической, термодинамической и кинетической активности, существенно влияют на степень сшивания связующего в поверхностных слоях вокруг наполнителя в матрице, что позволяет существенно повысить прочностные свойства полимерных композиционных покрытий. Показано, что введение двухкомпонентного полидисперсного наполнителя — феррита (80 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭД-20) и газовой сажи (50 масс. ч. на 100 масс. ч. ЭД-20) обеспечивает повышение когезионной прочности композиционных материалов в 1,8 раза.

### *Литература к разделу 6*

1. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Добротвор І.Г. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані енергетичними полями. - Тернопіль: Збруч, 2008.- 208с.
2. Плугатырь В.И., Кравцов В.В., Макаренко О.А. Повышение адгезионной прочности эпоксифенольного покрытия к стальной поверхности диспергированием и модифицированием наполнителя// Вестник Оренбургского государственного университета.- 2007. -№2. - С.164-168.

3. Букетов А., Стухляк П., Левицкий В., Долгов М. Дослідження епоксикомпозитів, що містять модифіковані олігомерами наповнювачі // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - 2004. - Т.9, №2.- С.52-59.
4. ГОСТ 4648-71. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб; Введ. 25.11.71. - М.: Изд-во стандартов, 1992. - 12с.
5. ГОСТ 9550-81. Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе; Введ. 01.07.82. - М.: Изд-во стандартов, 2004. - 8с.
6. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий. - М.: Химия, 1978. - 184с.
7. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях // Физическая химия полимерных композиций. - К.: Наукова думка.-1974.-С.3-17.
8. Сперлинг Л. Взаимопроникающие сетки и другие аналогичные материалы. - М.: Мир, 1984.-328с.;
9. Мэнсон Д., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты. - М.: Химия, 1979.-440с.
10. Стухляк П.Д. Эпоксидные композиты для защитных покрытий.- Тернополь: Збруч, 1994.-180с.
11. Fortelny I, Zivny I. Theoretical description of steady droplet size in polymer blends containing a compatibilizer // Polymer.- 2000.-V.41.-P.6865-6897.
12. Ліцов М., Ліцов А., Максимова О. Застосування полімеризаційноздатних рідких систем та двошарових полімерних стрічок з активною поверхнею для протикорозійного захисту трубопроводів// Фізико-хімічна механіка матеріалів.- 2004.-Т.1.-№4.-С.396-400.
13. Патент 27370 Україна, МПК С09D 4/00. Епоксидний композит з модифікованим наповнювачем/ Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Долгов М.А., Пастух О.А., Левицкий В.В.; заявл. 02.07.2007; опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17.
14. Патент 32320 Україна, МПК С09D 5/00. Спосіб твердіння епоксикомпозитної композиції/ Букетов А.В., Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Долгов М.А., Пастух О.А., Антонов А.М.; заявл. 08.01.2008; опубл. 12.05.2008, Бюл. № 9.
15. Патент 36386 Україна, МПК В05D 7/14. Спосіб отвердіння епоксидної композиції/ Добротвор І.Г., Букетов А.В., Мірчук М.М., Долгов М.А.; заявл. 12.05.2008; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20.
16. Букетов.А.В, Стухляк П.Д., Добротвор І.Г., Митник М.М., Долгов М.А. Вплив природи наповнювачів і ультрафіолетового опромінення на механічні властивості епоксикомпозитних покриттів// Проблеми прочности.-2009.-№4.-С.117-131.
17. Стухляк П.Д., Букетов А.В. Епоксикомпозитні матеріали, модифіковані ультрафіолетовим опроміненням. - Тернопіль: Збруч, 2009.- 237с.

18. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение; Введ. 01.01.86. - М.: Изд-во стандартов, 1984. - 28с.
19. Практикум по химии и физике полимеров/ Под ред. М.А.Куренкова.- М.:Химия, 1995.-256с.
20. Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров / Под ред. Дж.Кенига. -М.: Мир, 1982.-420с.
21. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Кальба Є.М. Фізико-хімічні процеси при формуванні епоксикомпозитних матеріалів.- Тернопіль: Збруч.-2005.-182с.
22. Букетов А.В., Стухляк П.Д., Бадишук В.І Вплив активності наповнювача на властивості епоксидних матеріалів // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - 2003. - Т.8, №4. - С.12-20.
23. Букетов А., Стухляк П., Долгов М. Дослідження поведінки епоксикомпозитних покриттів в умовах напружено-деформованого стану після їх УФ-опромінення і магнітної обробки // Вісник Тернопільського державного технічного університету. - 2004. - Т.9, №4. - С.36-44.
24. Патент 36385 Україна, МПК В05D 7/14. Спосіб отвердіння епоксидної композиції/ Добротвор І.Г., Букетов А.В., Мірчук М.М., Долгов М.А.; заявл. 12.05.2008.; опубл. 27.10.2008, Бюл. № 20.
25. Довгяло В.А., Юркевич О.Р. Композитные материалы и покрытия на основе дисперсных полимеров. Технологические процессы. - Мн.: Наука і техніка, 1992.- 256с.
26. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Долгов М.А., Голотенко С.М. Модифіковані енергетичними полями епоксикомпозитні матеріали для захисних покриттів різного функціонального призначення // Матеріали всеукраїнської наукової конференції Тернопільського державного технічного університету імені Івана Пулюя (13-14 травня, 2009). - Тернопіль: ТДТУ, 2009.- С.179.
27. Калнинь М.М. Адгезионное взаимодействие полиолефинов со сталью. - Рига: Зинатне, 1990. - 345с.
28. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. - М.: Химия, 1969.-318с.
29. Леб Л. М. Статическая электризация. - М.: Наука, 1963.-214с.
30. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Эйдельмант М.П. и др. Электрические свойства полимеров. - М.: Наука, 1978.-156с.
31. Букетов А.В., Долгов М.А., Тотосько О.В. Вплив електроіскрового гідродудару на механічні і діелектричні властивості епоксикомпозитних покриттів // Міжнар. науково-техн. збірник "Надійність і довговічність машин і споруд".- 2006.- Вип.26.- С.31-37.
32. Стухляк П.Д., Букетов А.В., Тотосько О.В., Шовкун О.П. Модифікація епоксидних матеріалів електрогідрравлічним ударом // Вісник технологічного університету "Поділля". - 2004.-Т.1, Ч.1.- С.47-49.
33. ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи; Введ. 25.12.80. - М.: Изд-во стандартов, 1980. - 9с.

34. Фабуляк Ф.Г. Молекулярная подвижность полимеров в поверхностных слоях. - К.: Наукова думка, 1983.-144с.
35. Тотосько О.В., Стухляк П.Д., Букетов А.В., Долгов М.А. Дослідження впливу електроіскрового гідроудару на адгезійно-когезійні характеристики епоксидних покриттів // Наукові нотатки: Міжвуз. зб. (за напрямом «Інженерна механіка»). - 2005. - Вип. 16 (липень). -Луцьк. -С.222-232.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

<b>ПРЕДИСЛОВИЕ</b>	<b>9</b>
<b>РАЗДЕЛ 1. ОСОБЕННОСТИ ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ</b>	<b>14</b>
<b>1.1 Классификация функциональных покрытий и требования к ним</b>	<b>14</b>
1.1.1 Требования, предъявляемые к покрытиям	15
1.1.2 Методы нанесения функциональных покрытий	18
<b>1.2 Механизмы разрушения покрытий</b>	<b>26</b>
1.2.1 Причины адгезионного и когезионного разрушения покрытий	26
1.2.2 Модели разрушения системы основа-покрытие	28
<b>1.3 Напряженное состояние в деформированном покрытии</b>	<b>32</b>
1.3.1 Модели и методы определения напряженного состояния системы основа-покрытие	33
1.3.2 Растрескивание и отслоение деформированного покрытия	43
<b>Литература к разделу 1</b>	<b>47</b>
<b>РАЗДЕЛ 2. АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОСНОВА-ПОКРЫТИЕ</b>	<b>59</b>
<b>2.1. Методы определения модуля упругости покрытия</b>	<b>59</b>
<b>2.2. Анализ и классификация методов определения адгезионной прочности</b>	<b>63</b>
2.2.1. Методы количественной оценки	64
2.2.2. Методы качественной оценки	71
<b>2.3. Измерение когезионной прочности покрытий</b>	<b>72</b>
<b>2.4. Измерение трещиностойкости покрытий</b>	<b>74</b>
<b>2.5. Стандартизация в области определения прочностных свойств покрытий</b>	<b>77</b>

<b>2.6. Рекомендации по выбору методики испытаний</b>	<b>84</b>
<b>Литература к разделу 2</b>	<b>85</b>
<b>РАЗДЕЛ 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ В ОДНОСЛОЙНЫХ И ДВУХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЯХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАГРУЗОК</b>	<b>97</b>
<b>3.1 Концентрация напряжений в системе основа-покрытие</b>	<b>97</b>
3.1.1 Свободная кромка покрытия как концентратор напряжения	97
3.1.2 Исследование концентрации нормальных и касательных напряжений	99
<b>3.2 Сингулярность полей напряжений в системе основа-покрытие</b>	<b>105</b>
3.2.1 Анализ краевых задач	105
3.2.2 Постановка задачи	106
3.2.3 Решение характеристического уравнения	111
3.2.4 Определение напряжений в образце с покрытием	115
<b>3.3 Определение напряжений в двухслойном покрытии</b>	<b>118</b>
3.3.1 Анализ напряженного состояния пластины с двухслойным покрытием	119
3.3.2 Определение нормальных и касательных напряжений в системе основа-покрытие	127
<b>Литература к разделу 3</b>	<b>131</b>
<b>РАЗДЕЛ 4. РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ОСНОВА-ПОКРЫТИЕ</b>	<b>134</b>
<b>4.1. Методики определения модуля упругости покрытий</b>	<b>134</b>
4.1.1. Определение модуля упругости покрытия при осесимметричном нагружении образцов	134
4.1.2. Определение модуля упругости покрытий при внецентренном нагружении образцов	138
4.1.3. Определение модуля упругости покрытий при испытаниях на четырехточечный изгиб	144

<b>4.2. Методики определения прочностных свойств системы основа-покрытие</b>	<b>148</b>
4.2.1 Определение адгезионной и когезионной прочностей однослойных покрытий	148
4.2.2 Определение прочностных свойств системы основа-покрытие при испытаниях на растяжение двух образцов	152
4.2.3 Определение адгезионной и когезионной прочности двухслойных покрытий	154
4.2.4 Оборудование для испытаний на растяжение образцов с покрытиями	158
<b>4.3. Методика определения трещиностойкости покрытий</b>	<b>160</b>
4.3.1 Исследование когезионного разрушения покрытия	160
4.3.2 Особенности расчета напряженного состояния в образцах с покрытиями при испытаниях на изгиб	162
<b>Литература к разделу 4</b>	<b>164</b>
<b><i>РАЗДЕЛ 5. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ</i></b>	<b><i>166</i></b>
<b>5.1 Измерение модуля упругости плазменных покрытий</b>	<b>166</b>
5.1.1 Влияние технологических факторов на упругие характеристики плазменных покрытий	166
5.1.2 Измерение модуля упругости при испытаниях на четырехточечный изгиб	169
<b>5.2 Исследование трещиностойкости плазменных покрытий</b>	<b>172</b>
5.2.1 Определение трещиностойкости покрытий из оксида алюминия	172
5.2.2 Определение трещиностойкости покрытий из кобальт-хромового сплава	173
<b>5.3 Исследование прочностных свойств полимерных покрытий с плазменнонапыленным подслоем</b>	<b>176</b>
<b>5.4 Влияние технологических факторов на адгезионную прочность плазменных покрытий</b>	<b>178</b>
5.4.1 Выбор и обоснование функции отклика и факторов	178
5.4.2 Статистическая обработка результатов испытаний	179
<b>Литература к разделу 5</b>	<b>184</b>

<b>РАЗДЕЛ 6. ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ПОЛЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ</b>	<b>186</b>
<b>6.1 Исследование механических свойств полимерных композиционных покрытий с модифицированными наполнителями</b>	<b>187</b>
<b>6.2 Влияние природы наполнителей и ультрафиолетового облучения на механические свойства полимерных композиционных покрытий</b>	<b>198</b>
<b>6.3 Влияние магнитной и ультрафиолетовой обработки на прочностные и деформационные характеристики полимерных композиционных покрытий</b>	<b>207</b>
<b>6.4 Влияние электроискрового гидроудара на прочность при изгибе и ударную вязкость полимерных композиционных покрытий</b>	<b>214</b>
<b>6.5 Влияние электроискровой обработки на адгезионную и когезионную прочности полимерных композиционных покрытий при испытаниях на растяжение</b>	<b>218</b>
<b>Литература к разделу 6</b>	<b>224</b>
<b>ОГЛАВЛЕНИЕ</b>	<b>228</b>



Здано до складання 30.06.09.  
Підписано до друку 28.12.09.  
Формат 60×84/16. Папір друк. №1. Гарнітура літературна.  
Друк високий. Ум. друк. арк. 14,5. Зам. 3-1372.  
Тираж 900.

**Віддруковано з готових діапозитивів в СМП «Тайп».**  
**46006, м. Тернопіль, вул. Чернівецька, 44б,**  
**тел./факс 8(0352) 52-61-61,52-75-00**

ISBN 978-966-2362-02-2