

УДК 669.15-192.017:621.357.7

Канд. техн. наук Е. В. Колесник, канд. техн. наук А. П. Клименко

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

## РАСЧЕТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫМ ЖЕЛЕЗОМ И СПЛАВАМИ НА ЕГО ОСНОВЕ

По данным индентирования поверхности определена вязкость разрушения электроосажденных покрытий на основе железа. Показано влияние легирования никелем и хромом на вязкость разрушения электроосажденного железа. Установлена взаимосвязь между вязкостью разрушения и наличием преимущественных ориентировок кристаллов в покрытиях.

**Ключевые слова:** вязкость разрушения, электроосажденные покрытия, текстура, преимущественные ориентировки кристаллов, электроосажденное железо, Fe-Ni, Fe-Cr.

### Введение

Покрытия электроосажденным железом применяются для восстановления размеров и одновременного поверхностного упрочнения стальных деталей машин, изношенных в процессе эксплуатации [1]. Для повышения комплекса свойств электроосажденного железа может осуществляться его легирование различными элементами [1, 2], в частности – хромом [3], никелем [4], марганцем [5]. Определение механических свойств электроосажденных сплавов на основе железа является достаточно актуальной практической задачей, однако малая толщина покрытий затрудняет или делает невозможным применение большинства стандартных методов испытаний, предусмотренных для массивных образцов. В связи с этим предложены различные косвенные методы определения показателей механических свойств расчетным путем, в частности – использующие в качестве исходных данных результаты, полученные методами индентирования поверхности.

Одним из важнейших показателей механических свойств, характеризующих конструкционную прочность, является вязкость разрушения. В качестве критерия вязкости разрушения используется критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  – одна из характеристик трещиностойкости материалов [6].

### Состояние вопроса

Широко распространенный метод статических испытаний массивных металлических образцов с надрезом и трещиной [6] не пригоден для определения вязкости разрушения тонких покрытий, что вызывает необходимость расчетного определения этого показателя. Анализ литературных источников показал наличие большого числа работ, посвященных определению критерия вязкости разрушения по результатам индентирования поверхности, в основном – применительно к керамическим материалам. Так, применение методов

микро- и наноиндентирования для этих целей рассматривается в работах [7] и [8, 9] соответственно.

Математическая модель для расчетного определения вязкости разрушения с учетом длины радиальных трещин, получаемых при микроиндентировании поверхности материала алмазной четырехгранной пирамидой (рис. 1), была предложена авторами работы [10]. При этом критерий вязкости разрушения (с размерностью МПа·м<sup>1/2</sup>) может быть рассчитан по формуле

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

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;  
 $E$  – модуль упругости материала, МПа;  
 $H$  – твердость материала по Виккерсу, МПа;  
 $P$  – нагрузка на индентор, Н;  
 $c$  – длина радиальной трещины, м.

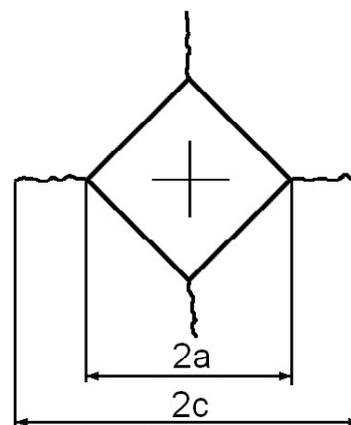


Рис. 1. Схематическое изображение отпечатка индентора и радиальных трещин:  $a$  – полуширина отпечатка;  $c$  – длина трещины

На основании исследований, проведенных в работе [11], предложено значение коэффициента пропорциональности  $k = 0,016$ . Данная модель нашла достаточно широкое применение на практике [7, 12, 13], а также получила некоторое дальнейшее развитие в работах [14–16]. В качестве варианта расчетной формулы для определения вязкости разрушения по длине радиальной трещины следует также отметить уравнение, приведенное в работе [17] и использованное, например, в работе [18]:

$$K_{Ic} = 0,035 \left( \frac{c}{a} \right)^{-1/2} \left( M \frac{E}{H} \right)^{2/5} H a^{1/2} M^{-1}, \quad (2)$$

где  $a$  – полуширина отпечатка, м;

$M$  – коэффициент стеснения.

Следует также упомянуть наличие модели для расчета критерия вязкости разрушения для случая применения конического алмазного индентора [19].

Модель для определения вязкости разрушения по величине твердости по Виккерсу без использования длины радиальных трещин предложена автором работы [20] и нашла экспериментальное подтверждение в работе [21]. Согласно этой модели для композитов WC-Co расчет производился по формуле:

$$K_{Ic} = 2,15 \cdot 10^{-6} \left( \frac{E}{H} \right)^{0,6} \left( 1 + 0,012 \frac{E}{H} \right)^{-0,6} H^{-1,5}. \quad (3)$$

В работе [15] показано хорошее соответствие результатов, полученных согласно этой модели, данным полученным в работе [11], где расчет производился с учетом длины радиальных трещин.

Следует отметить, что рассмотренные модели в основном применялись для массивных керамических образцов, хотя есть примеры их применения и для покрытий. Так, в работе [12] метод индентирования применен для покрытий сплавом Cr-C, при этом сами авторы признают возможную неточность в определении вязкости разрушения, обусловленную малой толщиной и анизотропией покрытий.

В работе [22] приведена несколько адаптированная формула, предназначенная для определения критерия вязкости разрушения в электроосажденных металлических покрытиях:

$$K_{Ic} = 0,074 \left( \frac{P}{c} \right)^{3/2}. \quad (4)$$

Таким образом, методы расчетного определения вязкости разрушения по результатам индентирования поверхности хотя и построены на общих принципах, но отличаются определенным разнообразием и могут использовать в качестве исходных данных длину радиальных трещин либо твердость по Виккерсу. Разнообразие рассмотренных методов, а также недостаток данных об их применении для тонких металлических покрытий требуют их экспериментальной проверки.

Целью данной работы стало расчетное определение вязкости разрушения покрытий электроосажденным железом и сплавами Fe-Cr, Fe-Ni, а также сравнительная оценка существующих методов расчета с точки зрения достоверности результатов, получаемых на тонких электроосажденных металлических покрытиях.

### Материал и методика исследования

Покрытия электроосажденным железом толщиной 50 мкм получали при катодной плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> и температуре электролита 55 °С. В качестве подложки использовали стальной лист марки 08кп толщиной 0,5 мм. Состав электролита: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 400 г/л (80 г/л в пересчете на ионы железа) Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O – 100 г/л, рН=2-3. Для получения покрытий электроосажденными сплавами Fe-Ni и Fe-Cr в указанный электролит железнения дополнительно вводили сульфаты соответствующих металлов – NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O в концентрации 1 г/л в пересчете на ионы металла. При осаждении использовали растворимый железный анод.

Критерий вязкости разрушения  $K_{Ic}$  определяли расчетным путем согласно методикам, описанным выше, с применением формул (1)–(4). При этом для расчета по формулам (1)–(3) в связи с малой толщиной покрытий вместо твердости по Виккерсу использовали значения микротвердости, определение которой выполняли стандартным способом на микротвердомере ПМТ-3. Для получения радиальных трещин производили индентирование поверхности покрытий на твердомере Виккерса ИТ 5010 с нагрузкой 49 Н и временем выдержки под нагрузкой 12,5 с. Длину радиальных трещин на полученных отпечатках измеряли при помощи металлографического микроскопа (рис. 2). Для расчета  $K_{Ic}$  по формуле (1) использовали рекомендуемое в [11] значение  $k = 0,016$ . В формуле (2) использовали значение  $M = 2$ , рекомендуемое в [17] для хрупких материалов, поскольку для электроосажденного железа характерен высокий уровень напряжений, повышенная твердость и низкая пластичность.

Морфологию поверхности покрытий исследовали на растровом электронном микроскопе РЭМ-106И. Фазовый состав покрытий и наличие преимущественных ориентировок кристаллов определяли рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3 в излучении меди.

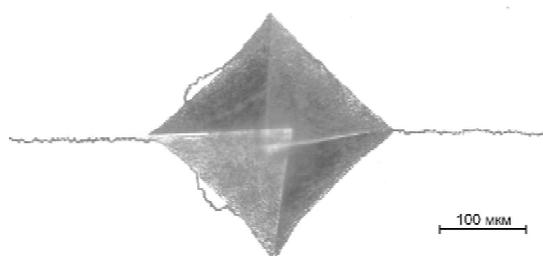


Рис. 2. Отпечаток индентора и типичные трещины в покрытии электроосажденным сплавом Fe-Ni (фон удален для лучшего отображения трещин)

**Анализ полученных результатов**

Результаты сравнительной оценки вязкости разрушения покрытий электроосажденным железом и сплавами Fe-Ni, Fe-Cr определенной согласно различным методам расчета, показали существенное расхождение значений между рассмотренными методами (табл. 1). Причиной такого расхождения, очевидно, является применение в расчетных формулах эмпирических коэффициентов, значения которых для формул (1)–(3) отработывались, в основном, на массивных керамических материалах. Кроме того, рассмотренные методики не учитывают толщину образцов, их структурное состояние, наличие дефектов кристаллического строения, кристаллографической текстуры и ряда других возможных факторов.

**Таблица 1** – Критерий вязкости разрушения  $K_{Ic}$  электроосажденных покрытий, определенный согласно различным методам расчета, МПа· м<sup>1/2</sup>

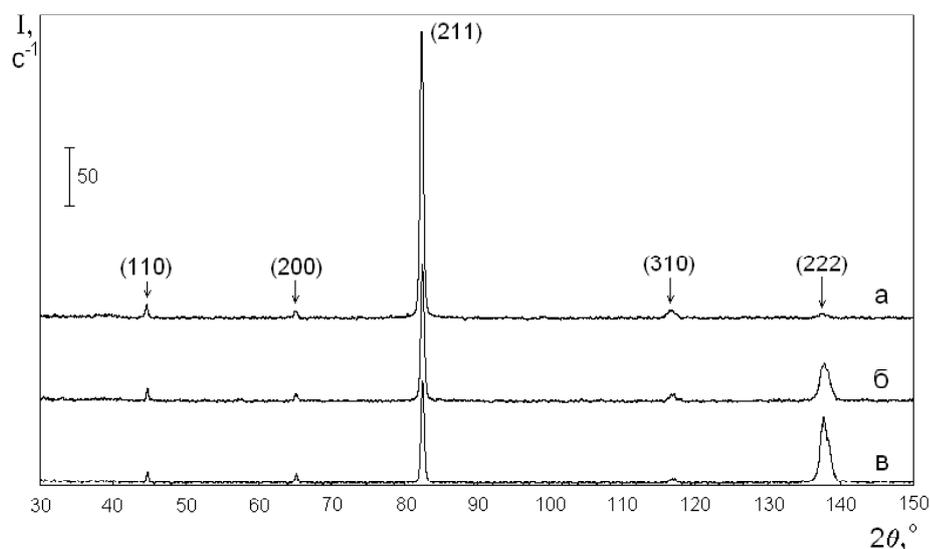
Покрытие	Расчетная формула			
	(1)	(2)	(3)	(4)
Fe	1,24	3,94	52,16	0,87
Fe-Ni	2,59	5,12	53,92	1,79
Fe-Cr	2,96	5,14	61,83	1,98

Следует отметить явно заниженный уровень значений вязкости разрушения, полученных по формулам (1), (2) и (4), хотя последняя и рекомендуется в работе [22] для металлических покрытий. Так, в работе [6] отмечается, что вязкость разрушения конструкционных сплавов на основе железа, алюминия, титана (определенная на массивных образцах) обычно находится в пределах 15–200 МПа либо может превышать этот диа-

пазон значений. В данном случае, даже с учетом того факта, что для электроосажденных покрытий характерен высокий уровень остаточных напряжений и высокая степень дефектности структуры, представляется маловероятными значения вязкости разрушения на уровне 1–6 МПа· м<sup>1/2</sup>, полученные при расчете по формулам (1), (2), (4). Таким образом, наиболее вероятными результатами являются значения, рассчитанные по формуле (3) согласно методике Ложье (Laugier) [20, 21], показавшие вязкость разрушения покрытий на уровне 43–62 МПа· м<sup>1/2</sup>. Однако, следует отметить, что поскольку в расчете использовали числовое значение коэффициента, уточненное Ложье для композитов WC-Co, эти результаты можно рекомендовать скорее для сравнительного применения, например – для сравнительной оценки влияния легирующих элементов на вязкость разрушения электроосажденного железа.

По данным фазового анализа исследованные электроосажденные сплавы Fe-Ni и Fe-Cr представляют собой твердые растворы на основе решетки  $\alpha$ -Fe. Анализ рентгеновских дифрактограмм полученных образцов показал (рис. 3), что в сплавах Fe-Ni и Fe-Cr помимо аксиальной ориентировки кристаллов  $\langle 211 \rangle$ , характерной для электроосажденного железа без легирования, присутствует также ярко выраженная ориентировка  $\langle 111 \rangle$ . Причем, ее объемная доля явно выше в сплаве Fe-Cr, чем в Fe-Ni, о чем можно судить по соотношению интегральных интенсивностей соответствующих дифракционных максимумов на рис. 3, б и 3, в.

Сопоставляя полученные результаты с расчетными значениями критерия вязкости разрушения (табл. 1), можно связать наблюдаемое повышение  $K_{Ic}$  при легировании электроосажденного железа никелем и хромом с появлением аксиальной ориентировки кристаллов  $\langle 111 \rangle$  в структуре покрытий, так как большей объемной доле ориентировки  $\langle 111 \rangle$  (сплав Fe-Cr) соот-



**Рис. 3.** Дифрактограммы электроосажденного железа (а) и сплавов Fe-Ni (б), Fe-Cr (в)

ветствует более высокая вязкость разрушения. Подтверждением этого предположения также можно считать электронно-микроскопические данные о морфологии поверхности (рис. 4), которые указывают на то, что при легировании железа никелем и хромом в структуре покрытий помимо крупных кристаллов с четкой гранкой (хорошо наблюдаемых в чистом железе (рис. 4, а) и соответствующих ориентировке  $\langle 211 \rangle$ ) появляется вторая составляющая – мелкие игольчатые кристаллы (очевидно, соответствующие ориентировке  $\langle 111 \rangle$ ). Причем в покрытиях сплавом Fe-Cr, обладающими наибольшей вязкостью разрушения, объемная доля игольчатых кристаллов выше (рис. 4, в), чем в сплаве Fe-Ni (рис. 4, б).

Причиной наблюдаемого повышения вязкости разрушения сплавов на основе железа с появлением аксиальной ориентировки кристаллов  $\langle 111 \rangle$ , вероятно, является тот факт, что в объемно-центрированной кубической решетке  $\alpha$ -Fe в кристаллографическом направлении  $\langle 111 \rangle$  наблюдается наибольшее значение модуля Юнга (276 ГПа) [23] по сравнению с другими кристаллографическими направлениями. В то время как для направления  $\langle 211 \rangle$  его величина составляет 215 ГПа. Также следует отметить тот факт, что плоскость (111) в решетке  $\alpha$ -Fe является менее плотно упакованной, чем плоскость (211) (на 1 нм<sup>2</sup> приходится 7,0 и 9,9 атомов соответственно), что связано с меньшими искажениями решетки при внедрении индентора в материал и в свою очередь – с меньшей склонностью к образованию трещин. Другой (либо дополнительной) возможной причиной повышения вязкости разрушения может быть существенное измельчение кристаллов, со-

путствующее формированию аксиальной ориентировки  $\langle 111 \rangle$  (рис. 4).

С учетом полученных результатов в дальнейшем может представлять научно-практический интерес выявление влияния концентрации легирующих элементов на вязкость разрушения электроосажденных покрытий на основе железа и установление взаимосвязи с преимущественными ориентировками кристаллов, а также – дальнейшие исследования с целью уточнения значения числового коэффициента, используемого в формуле (3), применительно к покрытиям сплавами на основе железа.

### Выводы

1. Выполнено расчетное определение вязкости разрушения покрытий электроосажденным железом и сплавами Fe-Ni, Fe-Cr по данным индентирования поверхности. Методика Ложье для определения критерия вязкости разрушения  $K_{Ic}$  по величине твердости материала представляется наиболее достоверной из рассмотренных.

2. Установлено, что исследованные электроосажденные сплавы Fe-Ni и Fe-Cr обладают более высокой вязкостью разрушения по сравнению с электроосажденным железом. Возможной причиной повышенной вязкости разрушения является наличие в структуре сплавов аксиальной ориентировки кристаллов  $\langle 111 \rangle$ , что связано с повышенным значением модуля Юнга в данном кристаллографическом направлении в решетке  $\alpha$ -Fe, а также – с измельчением кристаллов, сопутствующим формированию ориентировки  $\langle 111 \rangle$ .

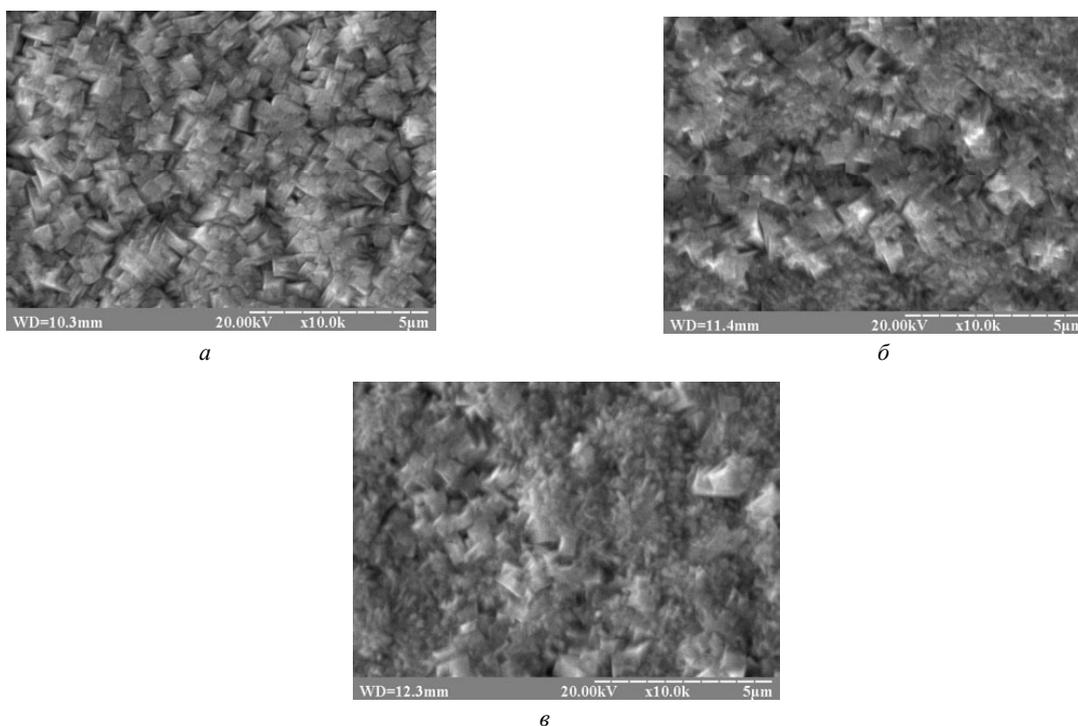


Рис. 4. Морфология поверхности электроосажденного железа (а) и сплавов Fe-Ni (б), Fe-Cr (в),  $\times 10000$

Список літератури

- Петров Ю. Н. Электролитическое осаждение железа / Ю. Н. Петров, Г. . Гурьянов, Ж. И. Бобанова и др. – Кишинев : Штиинца, 1990. – 195 с.
- Kolesnyk Ie. Influence of metal ions in iron-plating solution on structure formation of electrodeposited iron-based coatings / Ie. Kolesnyk // *Chimia*. – 2013. – № 7/8. – 75 p.
- Колесник Е. В. Особенности формирования структуры электроосажденных Fe-Cr покрытий / Е. В. Колесник, М. Т. Величко // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2013. – № 4. – С. 64–68.
- Колесник Е. В. Особенности структурообразования электроосажденных сплавов Fe-Ni / Е.В. Колесник // *Науковий вісник Національного гірничого університету*. – 2013. – № 5. – С. 62–66.
- Колесник Е. В. Структура электроосажденного железа, легированного марганцем / Е. В. Колесник, И. Д. Захаров // *Металознавство та термічна обробка металів*. – 2013. – № 1. – С. 69–72.
- Золоторевский С. М. Механические свойства металлов / С. М. Золоторевский. – М. : Металлургия, 1983. – 352 с.
- Perez N. Fracture mechanics / N. Perez. – New York : Springer US, 2004. – 284 p.
- Головин Ю. И. Исследование механических свойств материалов методом наноиндентирования (обзор) / Ю. И. Головин // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2009. – № 2. – С. 37–52.
- Головин Ю. И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор) / Ю. И. Головин // *Физика твердого тела*. – 2008. – № 12. – С. 2113–2142.
- Lawn B. R. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system / B. R. Lawn, A. G. Evans, D. B. Marshall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1980. – № 9–10. – P. 574–581.
- Anstis G.R. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements / G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1981. – № 9. – P. 533–538.
- Influence of substrate roughness and lateral spacing on morphology and brittleness of different Cr-C PVD coatings / J. M. Soro, L. Lelait, J. E. van Duysen et al. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – № 9. – P. 1490–1496.
- Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композиционных нанопорошков / [В. В. Иванов, А. С. Кайгородов, В. П. Хрустов и др.] // *Российские нанотехнологии*. – 2006. – № 1–2. – С. 201–207.
- Dukino R.D. Comparative measurement of indentation fracture toughness with Berkovich and Vickers indenters / R.D. Dukino, M.V. Swain // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1992. – № 12. – P. 3299–3304.
- Laugier M. T. Palmqvist toughness in WC-Co composites viewed as a ductile/brittle transition / M. T. Laugier // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987. – № 7. – P. 768–770.
- Laugier M. T. Hertzian indentation of ultra-fine grain size WC-Co composites / M. . Laugier // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987. – № 7. – P. 841–843.
- Колесников Ю. В. Механика контактного разрушения / Ю. В. Колесников, Е. М. Морозов. – М. : Наука, 1989. – 220с .
- Определение трещиностойкости хрупких сверхтвердых материалов на наноуровне / [А. И. Сошников, Н. А. Львова, К. В. Гоголинский, В. Ф. Кулибаба] // *Нанотехника*. – 2006. – № 1. – P. 64–67.
- Крень А. П. Использование энергетического подхода для определения трещиностойкости полиметилметакрилата индентированием / А. П. Крень, В. А. Рудницкий // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2008. – № 12. – С. 55–57.
- Laugier M. T. A microstructural model relating fracture toughness and hardness in WC-Co composites / M. . Laugier // *Powder Metallurgy International*. – 1986. – № 18. – . 330–332.
- Laugier M. T. Comparison of toughness in WC-Co determined by a compact tensile technique with model predictions / M. T. Laugier // *Journal of Materials Science Letters*. – 1987. – № 7. – P. 779–780.
- Ковенский И. М. Металловедение покрытий / И. М. Ковенский, В. . Поветкин. – М. : Интернет инжиниринг, 1999. – 296 с.
- Courtney T.H. Mechanical behavior of materials / T.H. Courtney. – Long Grove, IL, USA: Waveland Press, 2000. – 733 p.

Одержано 17.10.2014

**Колесник Є.В., Клименко О.П. Розрахункове визначення в'язкості руйнування покриттів електроосадженням залізом та сплавами на його основі**

*За даними індентування поверхні визначено в'язкість руйнування електроосаджених покриттів на основі заліза. Показано вплив легування нікелем та хромом на в'язкість руйнування електроосадженого заліза. Установлено взаємозв'язок між в'язкістю руйнування і наявністю переважних орієнтувань кристалів у покриттях.*

**Ключові слова:** в'язкість руйнування, електроосаджені покриття, текстура, переважні орієнтування кристалів, електроосажене залізо, Fe-Ni, Fe-Cr

**Kolesnyk Ie., Klymenko O. Calculation determination of fracture toughness of coatings by electrodeposited iron and alloys on its base**

*According to the data of surface indentation fracture toughness of electrodeposited iron-based coatings is determined. The influence of nickel and chromium alloying on fracture toughness of electrodeposited iron is shown. The interdependence between fracture toughness and presence of preferred crystal orientations in the coatings is established.*

**Key words:** fracture toughness, electrodeposited coatings, texture, preferred orientations of crystals, electrodeposited iron, Fe-Ni, Fe-Cr