

Бионический Дизайн Структуры Как Перспективный Способ Повышения Механических Характеристики Поверхностных Слоев Металлокерамических Композитов

И.С. Коноваленко, Е.В. Шилько

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

Аналогия структуры металлокерамического и природного композита

Ресурс работы изделий из металлокерамических композиционных материалов, получаемых методом спекания, определяется механическими характеристиками (прочностью, твердостью, износостойкостью) их поверхностных слоев толщиной до 100-200 мкм [1]. Эффективным способом повышения механических характеристик поверхностных слоев является их **наноструктурирование** посредством высокоэнергетического импульсного электронно-пучкового облучения в плазме тяжелых инертных газов с низкой энергией ионизации [2]. Помимо измельчения структурных элементов, оно приводит к формированию в поверхностных слоях **градиента структуры и механических свойств по глубине**. В частности, изменяется тип упаковки упрочняющих включений от дисперсного к регулярному («кирпичная кладка», *Рис.1,а,б*), уменьшаются их линейные размеры и форма («столбчатые» включения с преимущественной ориентацией перпендикулярно поверхности облучения), увеличивается прочность включений на сжатие и снижается «чувствительность» их сдвиговой прочности к объемным напряжениям [2].

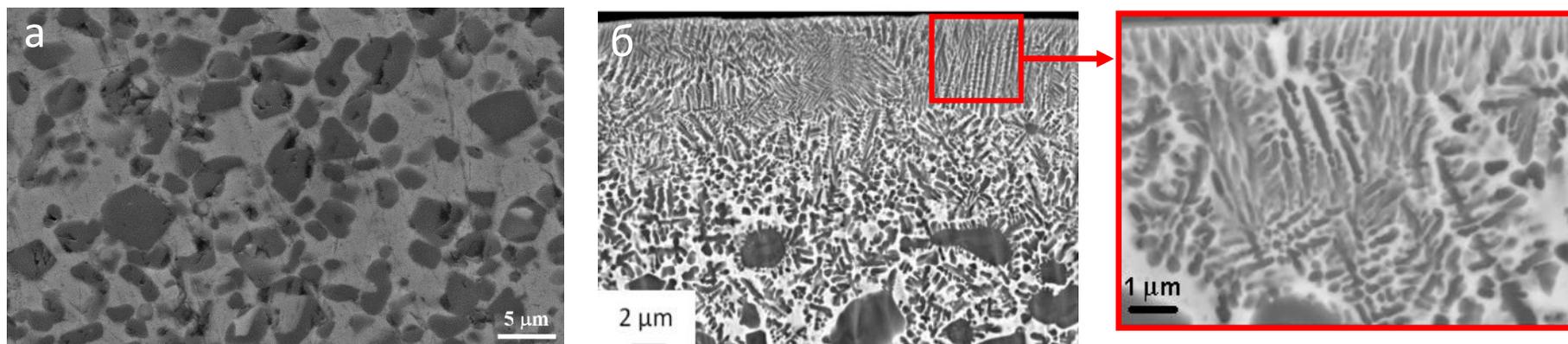


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения поверхностного слоя металлокерамического композита TiC-(NiCr) в исходном состоянии (а) и после электронно-пучкового облучения в плазме ксенона (б) [2]. Увеличенный фрагмент модифицированного, поверхностного слоя демонстрирует регулярную упаковку столбчатых упрочняющих наночастиц TiC.

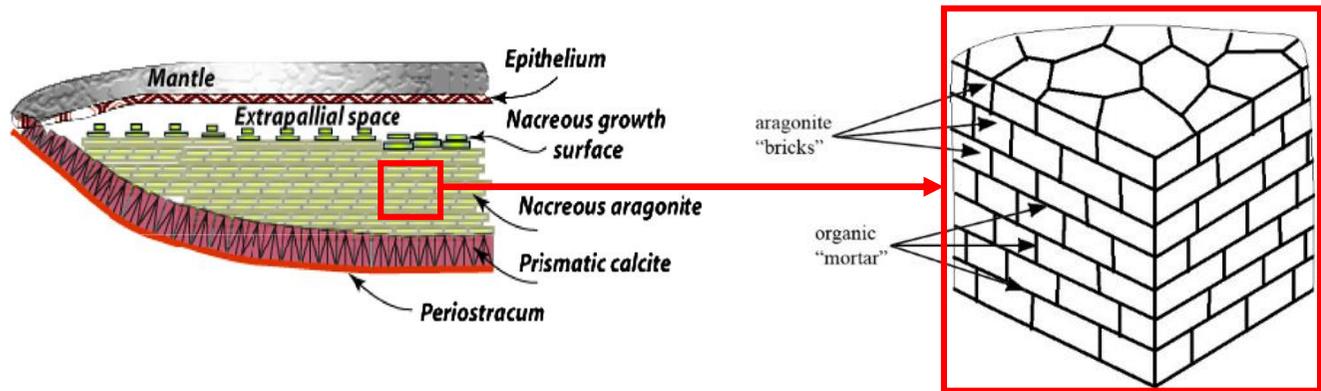


Рис. 2. Раковина моллюска и схематическое изображение микроструктуры поперечного сечения внутреннего слоя раковины, построенного по принципу «кирпича и раствора» [3]. По геометрическим параметрам и механическим характеристикам он подобен поверхностному модифицированному слою металлокерамического композита TiC-NiC, Рис. 1,б.

Структуры, аналогичные полученным в эксперименте, с близким соотношением механических свойств компонентов широко распространены **в живой природе**, например, в оболочке раковин моллюсков [3]. Раковина представляет собой природный композит с многоуровневой структурой, состоящий из упрочняющих керамических элементов и податливой органической матрицы. **На микроуровне структура** этой раковины характеризуется **черепичной укладкой** пластинок кристаллического арагонита ($CaCO_3$). Прочные и хрупкие арагонитовые плитки «склеены» тонкими прослойками мягких вязких белков и образуют слоистую конструкцию. Схематически микроструктура этого слоя подобная «кирпичу и раствору», в которой **плитки** расположены в **шахматном порядке**, представлена на Рис.1,в.

Описанная структура поперечного среза раковины во многом аналогична структуре модифицированных поверхностных слоев рассматриваемого металлокерамического композита TiC-(NiCr). Важно отметить и сходство концентраций хрупкой и вязкой компонент в этих композитах. Так, объёмная доля вязкой органической компоненты в раковине не превышает 5%. Это значение всего в несколько раз ниже характерного содержания металлического связующего в верхней части модифицированного поверхностного слоя металлокерамического композита [2].

Ввиду **качественного сходства структур** модифицированных поверхностных слоев композита и защитных оболочек моллюсков можно ожидать, что специфические **механизмы** повышения прочности и вязкости разрушения **природных систем** (включая образование микротрещин, отклонение трещины, затупление вершины трещины и.т.д) [3] **должны реализоваться и в модифицированных поверхностных слоях** металлокерамического композита. Для **выявления ключевых факторов**, определяющих влияние таких механизмов на характеристики интегрального механического отклика модифицированных поверхностных слоев композита (включая прочность и вязкость разрушения), в работе **проведен компьютерный дизайн и численное изучение** деформации и разрушения поверхностных слоев композита при механическом нагружении.

Объектом исследования являлся металлокерамический композит TiC-NiCr (50:50), структура которого в исходном состоянии представлена на *Рис. 1,а*. Она характеризуется наличием дисперсных включений TiC, равноосной угловатой формы, объединенных прослойками NiCr связующего и равномерно распределенных по объему образца. Средний размер включений составляет 3 мкм. В результате облучения в поверхностных слоях композита **уменьшаются размеры керамических частиц** (на порядок величины), и изменяется **тип упаковки керамических частиц** от «стохастического» к «упорядоченно-периодическому» (*Рис. 1,б*), напоминающего регулярную упаковку арагонитовых элементов природного композита. Соотношение средних размеров основания и высоты субмикронных керамических включений составляло ~ 1/3. Испарение металлического связующего при высокоэнергетической обработке приводит к **увеличению концентрации керамической составляющей** от 50% до 60%-92%. Измельчение включений TiC в процессе облучения также приводит к **изменению механических характеристик компонентов композита**. Субмикронные частицы TiC, получившиеся в результате облучения из исходных, обладают более высокой степенью совершенства структуры. Это способствует повышению прочности включений при сжимающих и растягивающих нагрузках и снижению чувствительности сдвиговой прочности к объемным напряжениям [2].

Для выявления вклада каждого из перечисленных факторов в повышение комплекса механических характеристик модифицированных поверхностных слоев были **построены 2D компьютерные модели** представительных объемов композита с исходной дисперсной и модифицированной регулярной структурой. **Численное исследование** отклика поверхностных слоев модельного композита TiC-NiCr при механическом нагружении осуществлялось на основе метода подвижных клеточных автоматов (МСА) [4,5].

Для описания механического отклика включений TiC и NiCr связующего использовались обобщенный закон Гука и ассоциированный закон пластического течения с критерием Мизеса (для связующего). **Значения упругих констант TiC и NiCr** и параметров единой кривой упрочнения, были взяты из [5,6]. **Разрушение** матрицы и включений модельного металлокерамического композита описывалось **критерием Друккера-Прагера**, учитывающим влияние локального давления на прочность материала.

Исследован отклик представительных объемов поверхностных слоев композита при одноосном сжатии с постоянной скоростью деформирования. Направление нагрузки соответствовало направлению ориентации столбчатых частиц TiC (по нормали к поверхности композита). **Анализировались величины** предела текучести, прочности на сжатие, энергии разрушения, а также характер разрушения представительных микрообъемов.

Для исследования влияния **геометрических размеров и упаковки включений** на механический отклик поверхностных слоев были построены их представительные объемы одинаковой концентрацией TiC (50%) и различными геометрическими размерами включений, соответствующие немодифицированному (Рис.3) и наноструктурированному слоям (Рис.4,а).

Для исследования влияния **концентрации керамической компоненты** на механический отклик поверхностных слоев были построены их представительные объемы с концентрацией TiC, изменяющейся от 50%-92%, при одинаковых средних размерах частиц (Рис. 4).

Для исследования влияния **механических характеристик керамических частиц** на механический отклик поверхностных слоев были построены их представительные объемы с увеличенной прочностью TiC на растяжение ($\sigma_c=2140$ МПа, $\sigma_t=1070$ МПа, $\sigma_c/\sigma_t=2$; а также с увеличенными в 2 и в 3 раза по отношению к указанным значениями σ_c и σ_t .

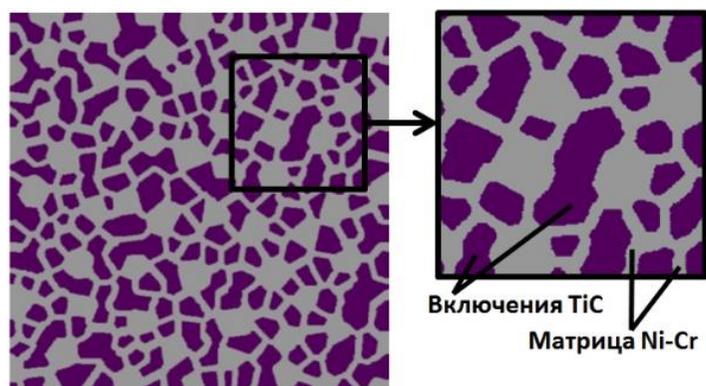


Рис. 3. Фрагмент компьютерной модели типичного представительного мезообъема модельного металлокерамического композиционного материала TiC-NiCr в исходном состоянии. Размер фрагмента составляет 50x50 мкм, средний размер включений - 3.8 мкм, концентрация включений - 50%.

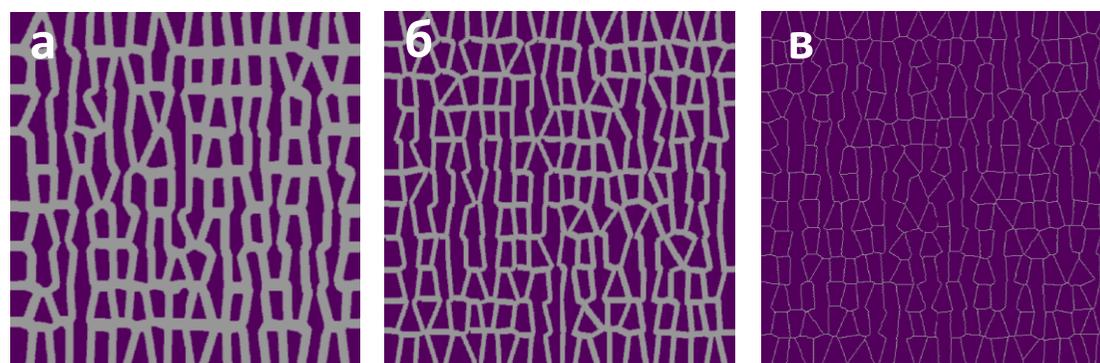


Рис. 4. Примеры представительных микрообъемов модифицированного поверхностного слоя металлокерамического композита TiC-NiCr, характеризуются различными значениями концентрации карбида титана (а - 50%, б - 67%, в - 92%) и толщиной прослоек металлического связующего h (а - 0,275 мкм, б - 0,1375 мкм, в - 0,0875 мкм, г - 0,025 мкм). Средний размер частиц в вертикальном направлении - 1,46 мкм, соотношение средних размеров в горизонтальном и вертикальном направлении - 1/3,5.

Влияние формы и упаковки керамических включений

На основе проведенного моделирования показано, что уменьшение размеров и изменение формы и типа упаковки упрочняющих керамических частиц в результате облучения поверхностных слоев принципиально изменяет характер распределения сдвиговых напряжений от дисперсного к каркасному. Столбчатые высокопрочные керамические включения являются опорами, несущими основную сжимающую нагрузку, и обеспечивают высокую прочность системы (Рис. 5-8). Результатом такого изменения геометрических параметров частиц является рост пределов текучести и прочности при сжатии на величину до 15%-20%. Между тем, негативным эффектом такого изменения является уменьшение величины работы разрушения (A_{fr} , равной площади под диаграммой нагружения) на величину до 25%.

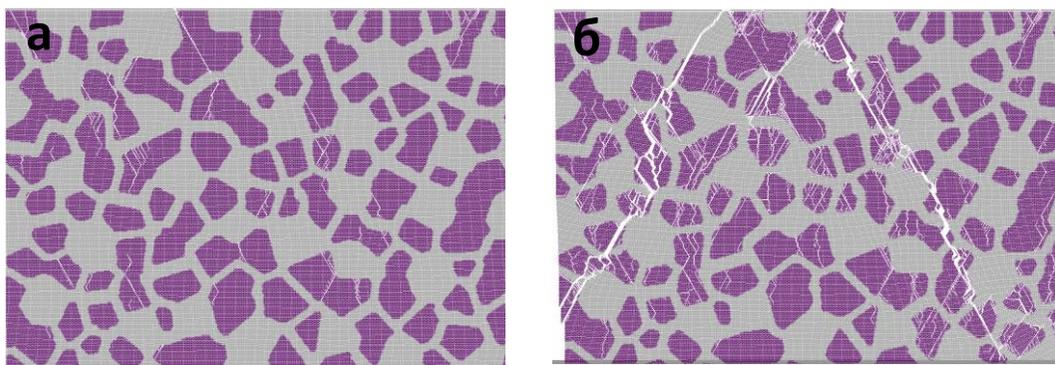


Рис. 5. Основные этапы формирования магистральной трещины в не модифицированном слое (в левой верхней четверти) моделируемого представительного мезообъема металлокерамического композита при сжатии: а) $\varepsilon=0,0060$; б) $\varepsilon=0,0138$.

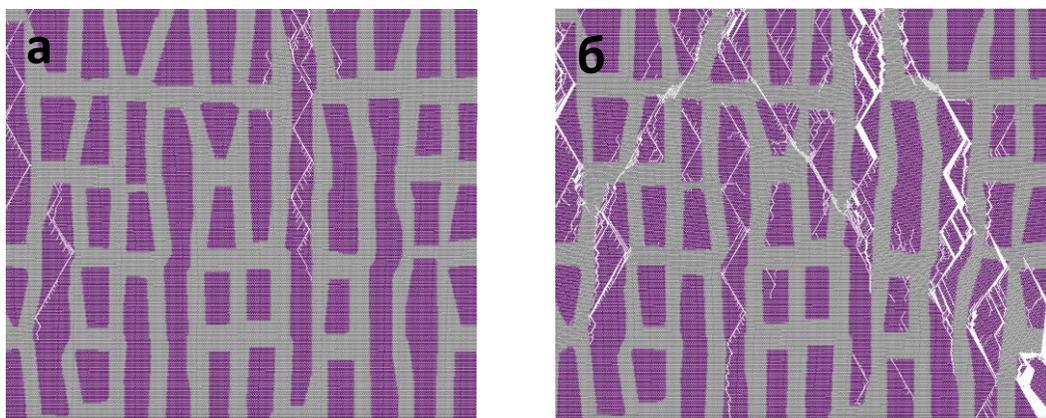


Рис. 6. Основные этапы формирования магистральной трещины в представительном микрообъеме (вблизи верхнего правого угла образца) модифицированного слоя металлокерамического композита с концентрацией керамической компоненты 50% при сжатии: а) $\varepsilon=0,003$; б) $\varepsilon=0,0103$.

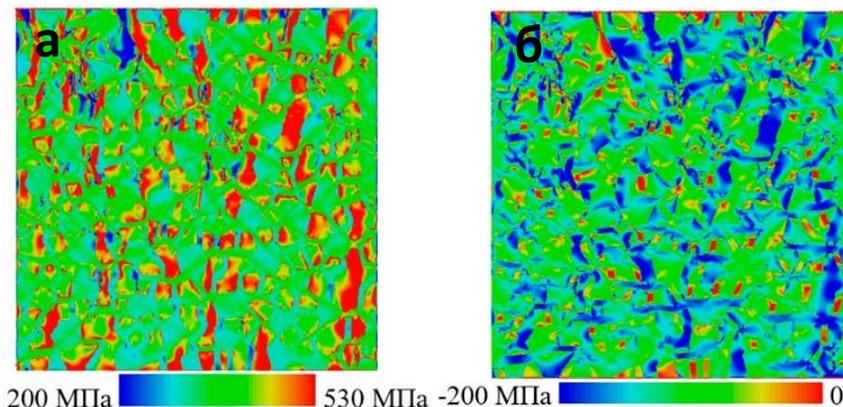


Рис. 7. Характерное распределение интенсивностей (а) и средних напряжений (б) в представительном мезообъеме модельного металлокерамического композита, ($\varepsilon = 0,0060$).

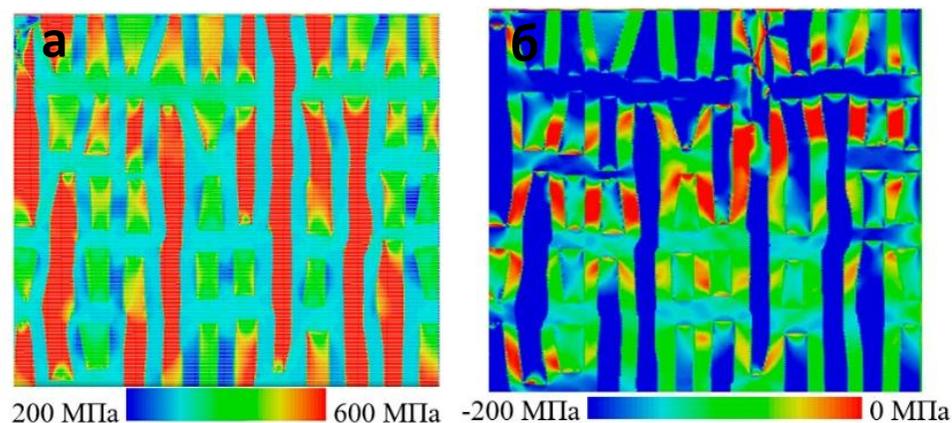


Рис. 8. Характерное распределение интенсивностей (а) и средних напряжений (б) в представительном мезообъеме модельного металлокерамического композита с наноструктурированной керамической компонентой ($\varepsilon=0,0035$).

Влияние концентрации керамической компоненты

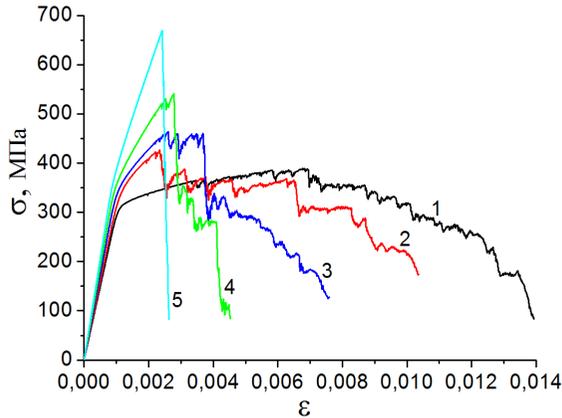


Рис. 9. Диаграммы одноосного сжатия представительного мезообъема поверхностного слоя металлокерамического композита в исходном состоянии (кривая 1) и модифицированного, с одинаковыми интегральными геометрическими характеристиками столбчатых керамических включений и различными значениями их объемной концентрации: 50% (кривая 2), 67% (кривая 3), 80% (кривая 4), 92% (кривая 5).

Увеличение объемной концентрации керамической компоненты в модифицированных поверхностных слоях до 92% приводит к существенному **увеличению пределов упругости и прочности** соответствующих представительных микрообъемов. При этом **коэффициент деформационного упрочнения вырастает на порядок величины**, что соответствует значительному **увеличению значений микротвердости** поверхностных слоев. (Рис. 9).

С увеличением концентрации керамической фазы происходит многократное сокращение стадии разупрочнения композита, свидетельствующее о **переходе от вязкого к хрупкому характеру разрушения** представительных микрообъемов. Причиной такого изменения режима разрушения является многократное (на порядок величины) уменьшение характерной толщины прослоек металлического связующего с ростом объемной концентрации керамических включений. При больших значениях концентрации керамической компоненты малая толщина прослоек не обеспечивает достаточной интенсивности диссипации упругой энергии, выделяющейся в процессе динамического роста субмикронных трещин в хрупких керамических включениях. Выходя на межфазные границы, эти трещины быстро преодолевают тонкие прослойки, что обуславливает динамический характер разрушения образцов в целом (Рис. 5,6,9).

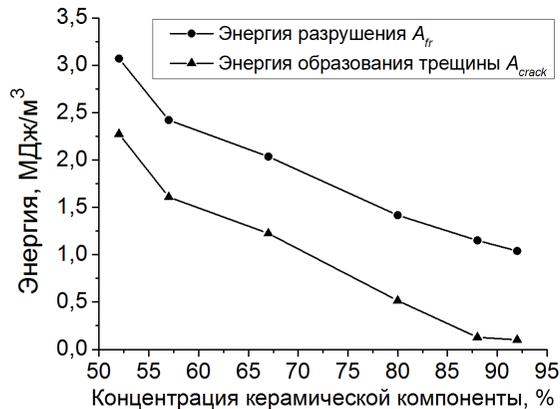
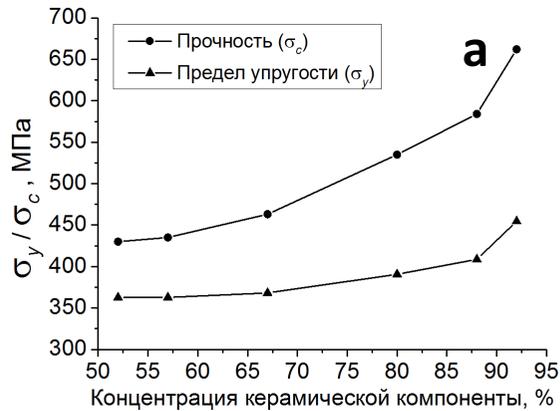


Рис. 10. Зависимости пределов упругости σ_y и прочности σ_c (а), а также работы разрушения A_{fr} и работы образования магистральной трещины A_{crack} (б) представительных микрообъемов модифицированного слоя с одинаковыми интегральными геометрическими характеристиками столбчатых керамических включений, от величины объемной концентрации керамической компоненты.

С ростом концентрации включений TiC значения **величины пределов упругости и прочности образцов возрастают в 1,3 и 1,6 раза соответственно** (Рис. 13). Данные зависимости носят выраженный нелинейный характер, при этом **основной эффект увеличения прочности и предела упругости имеет место при концентрациях выше 65%**. В то же время увеличение объемной доли керамических включений сопровождается **сильным негативным эффектом «охрупчивания»** механического отклика. Так, величина работы разрушения снижается почти в 3 раза, а величина работы, затрачиваемой на формирование магистральной трещины, снижается до нуля (Рис. 13,б).

Влияние степени структурного совершенства керамических частиц на механические свойства поверхностных слоев

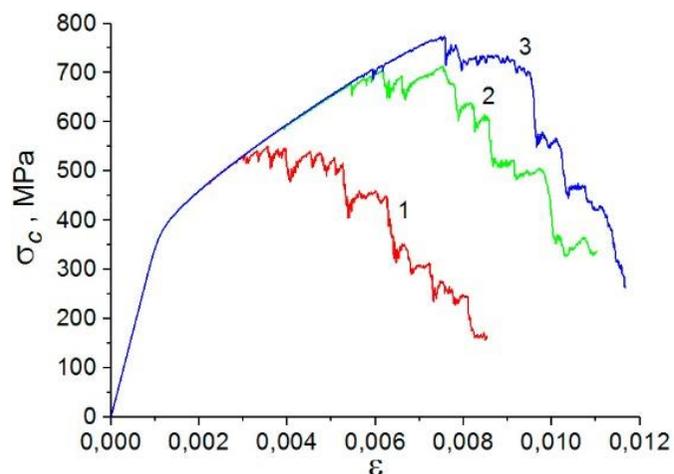


Рис. 11. Диаграммы одноосного сжатия представительных микрообъемов модифицированного поверхностного слоя, с объемной концентрацией керамических включений (67%) и различными механическими свойствами связующего NiCr и включений TiC:

- (1) увеличенная прочность TiC на растяжение ($\sigma_c=2140$ МПа, $\sigma_t=1070$ МПа, $\sigma_c/\sigma_t=2$);
- (2) увеличенные вдвое значения σ_c и σ_t включений TiC по отношению к тем же на кривой 1;
- (3) увеличенные втрое значения σ_c и σ_t включений TiC по отношению к тем же на кривой 1.

Увеличение (до 300%) прочности упрочняющих керамических включений TiC в модифицированном слое вызывает увеличение **прочности** модифицированного слоя (до 1,5 раз), возрастание **протяженности стадии деформационного упрочнения** (в 2-3 раза), а также **кратное увеличение работы разрушения** поверхностного слоя.

На основе результатов моделирования выявлен **пороговый характер влияния прочностных характеристик включений TiC на механический отклик модифицированных слоев**. Так, возрастающие диаграммы нагружения представительных объемов слоев и связанные с ними величины прочности и энергии разрушения быстро выходят на насыщение при превышении некоторого порогового уровня прочности включений TiC, составляющего $\sigma_c^{TiC} \approx 4200-4300$ МПа при $\sigma_c/\sigma_t=2$. Такое поведение обусловлено изменением характера разрушения, а именно локализацией разрушения на межфазных границах и в объеме металлической матрицы, при сохранении целостности керамических включений.

Аналогия структуры и механического поведения металлокерамического и природного композита

В структуре раковины моллюска присутствуют жесткие, но хрупкие, с совершенной структурой и ориентированные строго в одном направлении арагонитовые плитки [3]. В структуре металлокерамического композита арагонитовым плиткам соответствуют столбчатые керамические включения TiC с высокой степенью структурного совершенства и преимущественной ориентацией их длинной оси перпендикулярно поверхности облучения. Мягким и вязким прослойкам белков между арагонитовыми пластинками раковины соответствуют тонкие пластичные слои NiCr матрицы между столбчатыми включениями TiC металлокерамического композита. В связи с особенностями структуры природного и металлокерамического композитов их упрочняющие элементы почти не разрушаются, а большая часть повреждений и трещин при нагружении образуется и развивается в мягкой органической прослойке и на интерфейсах (Рис.12). Таким образом, в как в природном, так и в металлокерамическом композите одним из основных механизмов повышения энергии разрушения является «затупление» трещины в мягком материале прослоек, а также ее «отклонение» структурными элементами от прямолинейного пути распространения. В силу большого количества структурных (упрочняющих) элементов и интерфейсов, а также особенностям «компоновки» слоев, когда элементы сдвинуты относительно друг-друга, отклонение трещины элементами от прямолинейного пути распространения имеет многократный характер. В результате, полный путь трещины увеличивается в несколько раз, а с ним возрастают работа и вязкость разрушения.

Заключение

Построены численные модели наноструктурированных электронно-пучковым облучением поверхностных слоев металлокерамического композита TiC-NiCr с различными геометрическими и механическими параметрами компонентов. Выявлены ключевые факторы и найдены диапазоны их количественного изменения, для которых наблюдается оптимальное соотношение прочности, твердости и вязкости разрушения наноструктурированных поверхностных слоев композита. Показано, что структура и отношение основных механических свойств элементов металлокерамического композита подобно им же у биологических композитов. При этом в биологических композитах важный вклад в повышение сопротивления нагружению вносят специфические механизмы, такие как «затупление» трещины и ее отклонение от прямолинейного пути распространения. В рассматриваемом металлокерамическом композите удалось создать структуру, подобную биологической, и тем самым обеспечить включение и работу этих механизмов и, следовательно, повысить ключевые механические характеристики. Полученные результаты демонстрируют широкие перспективы «бионического» компьютерного дизайна внутренней структуры поверхностных слоев металлокерамических композиционных материалов, основанного на заимствовании принципов организации внутренней структуры природных материалов с высокими прочностью и вязкостью разрушения.

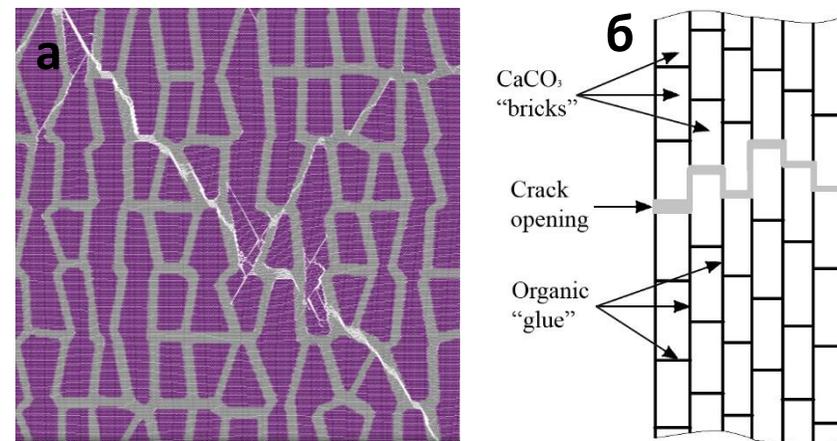


Рис. 12. Развитие магистральной трещины в представительном микрообъеме модифицированного слоя металлокерамического композита при $\varepsilon=0,0103$ (а) и в природном композите (б); (а) - параметры образца соответствуют параметрам образца №2 на Рис. 11. (б) – схематичное изображение распространения tensile трещины в арагонитовом слое раковины моллюсков [3].

Исследования выполнены в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (Направление III.23).

Список литературы

1. A. Mortensen and J. Llorca, Annu. Rev. Mater. Res. **40**, 243–270 (2010).
2. V. E. Ovcharenko, K. V. Ivanov, Yu. F. Ivanov, A. A. et.al., Russ. Phys J. **59**(12), 2114-2121 (2017).
3. M. A. Meyers, Po-Yu. Chen, A. Yu-Min. Lin, Ya. Seki, Prog. Mater. Sci., 1–206 (2008)
4. E. V. Shilko, S. G. Psakhie, S. Schmauder, et al., Comp. Mat. Sci. **102**, 267–285 (2015).
5. S. Psakhie, E. Shilko, A. Smolin, S. Astafurov, .et.al., Frattura ed Integrità Strutturale, **24**, 26-59 (2013)
6. J. F. Shackelford, et.al., *CRC Materials Science and Engineering Handbook* (CRC Press, 2015).