

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ СФОРМИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ПУТЁМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Лебедев В.А., Штынь С.Ю., Иванов В.В. (ДГТУ, г. Ростов-на-Дону, Россия)
Тел.: 8 (863) 2738360; E-mail: va.lebidev@yandex.ru

Abstract: *On the basis of energy considerations mechanochemical process of coating formation proposed analytical model for determining the energy of adhesion and adhesive strength of the coatings deposited on the metal surface in conditions of vibration technology systems.*

Key words: *adhesion, mechanochemistry, coating, energy.*

Основным показателем качества любого покрытия наносимого на поверхность металла является адгезия, которая характеризует прочность схватывания между двумя материалами, возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных веществ, приведённых в соприкосновение. В работе [1], посвящённой исследованию характеристик адгезии контактирующих материалов с покрытиями установлено, что энергия адгезии и прочность сцепления «покрытие-подложка» связаны между собой следующим соотношением

$$\tau_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi h}} \sqrt{E_a E}, \quad (1)$$

где, h - толщина покрытия,

Таким образом, определив энергию адгезии можно по формуле (1) рассчитать прочность поверхностного слоя модифицированного путём механохимического синтеза. В этой связи представляет особый интерес расчетно-аналитические методы определения адгезионных характеристик покрытий с использованием характеристик взаимодействующих материалов.

Процесс формирования вибрационных механохимических покрытий представляет собой совокупность одновременно протекающих в поверхностном слое металла под воздействием механических внешних сил химических и физико-химических явлений. В работе [2] показано, что с термодинамической точки зрения все элементарные акты механохимического процесса, протекающие в локальных микрообъемах на границе раздела «покрытие-подложка», делятся на две характерные группы, отличающиеся кинетическими закономерностями. Первая группа элементарных актов атомно-молекулярных перегруппировок связаны с установлением адгезионных связей между контактирующими веществами и тем самым обуславливают накопления в локальном объеме скрытой энергии. Элементарные акты второй группы связаны с установлением и уничтожением связей, в результате чего происходит трансформация (превращение) необратимой механохимической энергии в тепловую, что проявляется в виде теплового эффекта. Таким образом, в соответствии с основным законом термодинамики – законом сохранения энергии при ее превращениях уравнение энергетического баланса процесса образования локального микрообъема вибрационного механохимического покрытия на границе раздела «покрытие-подложка» можно записать

$$A = \Delta U + q \quad (2)$$
$$\Delta U = \Delta U_{nm} + \Delta U_{nx} + \Delta U_{mm} + \Delta U_{mx}$$

где, ΔU_{nm} , ΔU_{nx} - изменение механической и химической потенциальной составляющей внутренней энергии локального объема; ΔU_{nm} , ΔU_{nx} - часть тепловой энергии затрачиваемой на повышение его энергетического состояния; q - часть тепловой энергии рассеиваемой в тело подложки и окружающую среду.

Рассматривая, сформировавшийся в процессе механохимического синтеза, на границе раздела «покрытие-подложка» модифицированный локальный микрообъем как открытую термодинамическую систему, находящуюся, при установившихся механохимических условиях в соотношении локального равновесия, условие его образования можно представить в виде

$$\Delta U = U_0, \quad (3)$$

где, $\Delta U, U_0$ - соответственно изменение мольной внутренней энергии системы и ее мольная энергия, определяющая условия образования модифицированного локального микрообъема.

Физический смысл этого условия заключается в том, что когда левая часть, соответствующая повышению внутренней энергии системы ΔU , достигнет правой U_0 , оцениваемой фундаментальной энергетической характеристикой, процесс модификации локального микрообъема достигнет своего завершения (равновесия).

В основу термодинамических подходов к описанию поверхностного слоя заложено представление о поверхностном слое как о фазовом слое, обладающем толщиной и объемом. Это позволяет использовать для описания поверхностного слоя тот же термодинамический аппарат, что и для трехмерных фаз. В соответствии с методом избыточных величин Гиббса, согласно которому используемые термодинамические параметры являются не абсолютными, а избыточными по сравнению с соответствующими параметрами макроскопических фаз, фундаментальное уравнение для энергии поверхностного слоя U на границе раздела фаз имеет вид:

$$\Delta U = T\Delta S + p\Delta V + \sum \mu_i \Delta w_i, \quad (4)$$

где, T - абсолютная температура; p - давление; S, V, μ_i - мольные значения энтропии, объема и химического потенциала; Δw_i - мольная доля i -того компонента системы.

Рассмотрение каждого компонента механохимического синтеза в условиях вибрационных технологических систем, показало, что первое слагаемое является мольным приращением связанной энергии ΔS , необратимый рост которой при любых неравновесных процессах постулируется вторым законом термодинамики [2]. Согласно интерпретации Больцмана изменение мольной энтропии описывается в виде

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{w_2}{w_1} \right), \quad \text{где, } w_1, w_2 - \text{термодинамические вероятности начального и конечного}$$

состояния системы. Если предположить, что производство энтропии в системе оценивается продолжительностью механохимического синтеза процесса формирования покрытия, то термодинамический вес системы можно оценить из соотношения:

$$W_2/W_1 = t/t_0, \quad (5)$$

где t - время пребывания системы в состоянии механохимического синтеза; t_0 - период тепловых колебаний атомов.

В уравнении (4) подразумевается, что система совершает работу против сил внешнего давления, поэтому элементарная работа pdv здесь является положительной. Эффективность формирования вибрационных механохимических покрытий обеспечивается за счёт ударно импульсного, механического воздействия свободно движущихся инденторов рабочей среды на обрабатываемую поверхность. Силовое воздействие инденторов приводит к повреждаемости кристаллических решёток окисных плёнок и тем самым способствует активации протекания химических и физико-химических процессов, а также к повышению адгезионной прочности поверхности модифицированной путём нанесения покрытия, повышая её эксплуатационные свойства [3]. Вклад механических сил в приращение внутренней энергии системы складывается из потенциальной энергии $E_{упр}$, обусловленной внешними и внутренними (остаточными) упругими напряжениями, и энергии $E_{пл}$, накопленной при пластической деформации, т. е. $pdV = \Delta E_{упр} + \Delta E_{пл}$.

Третье слагаемое в уравнении (4) имеющее размерность энергии характеризует вклад немеханических обратимых сил в накопление внутренней энергии системы, обусловленных в основном протеканием в поверхностном слое материала химических и диффузионных процессов. Это слагаемое представлено в виде суммы членов, содержащих химические потенциалы компонентов, участвующих в формировании покрытия и описывающее в общем виде химическую работу, затрачиваемую на изменение состава системы:

$$A_{хим} = \sum \mu_i \Delta w_i, \quad (6)$$

Если химическую работу рассматривать как работу собственно химической реакции, то в неравновесных химических реакциях - процессах, в которых одни химические формы вещества превращаются в другие, химические потенциалы определяют термодинамическое сродство – суммарную совокупность действующих химических сил, характеризующую стремление реакции к состоянию равновесия [4]. В соответствии с методом Льюиса выражение, описывающее изменение химического потенциала имеет вид

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (7)$$

где μ_i - стандартный химический потенциал компонента системы; $\mu_i^0 = H / N_a \mu_i^0 = H / N_a$; H - энтальпия компонента; N_a - число Авогадро; a_i - относительная активность компонента в системе; $a_i = \gamma_i c_i$; γ_i - коэффициент активности; c_i - концентрация компонента.

С учетом метода избыточных величин Гиббса, интерпретацией энтропии Больцманом, известных из теории сопротивления материалов выражений для оценки энергий упругих и пластических деформаций, а также выражения (7), устанавливающего изменение свободной энергии в локальном микрообъёме в процессе химического взаимодействия компонентов покрытия, получена модель, раскрывающая механизм механохимического синтеза формирования покрытий в условиях вибрационных технологических систем и определяющего энергетическое состояние локальных микрообъёмов на границе «покрытие – подложка» модифицированных в процессе ВиМХО:

$$TR \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) + V_m 10^{-6} \left(\frac{\sigma^2}{2E} + k_a \sigma d/D \right) - \Delta G^0 = U_0, \quad (8)$$

Энергетическая модель (8) учитывает вклад в процесс формирования ВиМХП поверхностного слоя повышения связанной энергии за счёт роста энтропии (первое слагаемое), увеличения энергии упруго-пластических искажений кристаллической решётки в результате механического воздействия инденторов рабочей среды (второе слагаемое), изменения внутренней энергии поверхностного слоя модифицированного в результате химического взаимодействия контактирующих сред.

Количественной характеристикой адгезии является работа адгезии Wa – работа, необходимая для обратимого изотермического разделения двух приведенных в контакт конденсированных фаз по площади единичного сечения. Ее можно представить в следующем виде:

$$Wa = E_a N, \quad (8)$$

где, E_a – средняя энергия единицы связи, обеспечивающей адгезию модифицированного путём механохимического синтеза локального микрообъёма на границе раздела контактирующих сред; N – число связей, приходящихся на единицу площади контакта «покрытие – подложка».

Если приравнять мольную энергию определяющую условия образования модифицированного локального микрообъёма на границе раздела «покрытие – подложка» к средней энергии единицы связи, обеспечивающей его адгезию $U_0 = E_a$, то на основе энергетической модели (8) получим расчётно-аналитическую модель технологической системы вибрационной механохимической обработки, обеспечивающей получение покрытия на поверхности материала, требуемой по условиям эксплуатации прочности:

$$TR \ln \left(\frac{t}{t_0} \right) + V_m 10^{-6} \left(\frac{\sigma^2}{2E} + k_a \sigma d/D \right) - \Delta G^0 = E_a \quad (9)$$

Полученная расчётно-аналитическая модель технологической системы нанесения покрытий при вибрационной механохимической обработке (9) позволяет на стадии технологической подготовки производства решить ряд оптимизационных технологических задач по обеспечению качества и эксплуатационных свойств поверхности деталей.

Список литературы: 1. Костюк Г.И. Оценка адгезионных характеристик контактирующих материалов с покрытиями / Г.И. Костюк, О.М. Мелкозёрова // Авиационно–космическая техника и технология, 2011, № 3 (80)- С.16-22. 2. Ибатуллин И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев: монография / И.Д. Ибатуллин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. –387 с. 3. Лебедев В.А. Энергетические аспекты упрочнения деталей динамическими методами поверхностного пластического деформирования: монография / В.А. Лебедев – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2007 – 156 с. 4. Кокотов Ю. А. Химический потенциал:/Ю.А.Кокотов.-СПб.: АНИИ Россельхозакадемии, 2010. –412 с.