

УДК 621.98

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА СИСТЕМЫ «ПОДЛОЖКА-ПОКРЫТИЕ»

© 2024 О.И. Морозов, Ю.А. Титов, Н.В. Мишов, Д.И. Морозов, Д.А. Родионов

Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск, Россия

Статья поступила в редакцию 07.12.2024

В статье предложена новая концепция теории адгезии, в основе которой находится анализ энергетического состояния поверхностного слоя субстрата (подложки). Представлены результаты исследований по анализу и выявлению природы и механизмов адгезионных сил, а также характера изменения энергетического потенциала контактирующих фаз системы «подложка-покрытие» при комплексном анализе феноменологических процессов структурирования зёрненной межфазной поверхности в процессе реализации предварительной механической активации с использованием схем нагружения, характерных для процессов ОМД. Предложен и выявлен характер и вклад в процесс влияния характеристик структурно-деформированных составляющих субстрата/подложки, их морфологии, влияния качества поверхности межзёрненного контакта на величину поверхностной энергии (показатель Гиббса), а также уровня поверхностного натяжения $\sigma_{\text{н}}$, определяющего характер смачивания поверхности субстрата и протекания адгезионных явлений механической активации его поверхностного слоя. Предложена методика фиксирования стадийности интенсивной пластической деформации с учетом структурно-деформационных характеристик модифицированной подложки и уровня накопленной деформации, исходя из дислокационного механизма холодного пластического нагружения, а также изменения структуры зерна (накопленной деформации). Предложена математическая модель изменения структуры зерна при деформационном упрочнении металла. Разработана физическая и математическая модель изменения поверхностной энергии контактирующих сред адгезионного соединения, включающего в себя модифицированный металл субстрата, в том числе, с учетом топологии контактной поверхности. Предложена математическая модель, описывающая образование устойчивых адгезионных связей системы «модифицированная подложка-покрытие».

Ключевые слова: износостойкие покрытия, нитрид титана, подложка, пластическая деформация, механическая активация, адгезия, зерно, упрочнение, наклеп, свободная энергия, математическая модель

DOI: 10.37313/1990-5378-2024-26-6-56-68

EDN: FPNFEK

ВВЕДЕНИЕ

В машиностроении активно используются износостойкие и защитные покрытия, наносимые физическими методами. Важным свойством систем «подложка-покрытие», влияющим на эксплуатационные характеристики, является

Морозов Олег Игоревич, кандидат технических наук, и.о. заведующего кафедрой «Материаловедение и обработка металлов давлением».

E-mail: olmogozov-rabota@yandex.ru

Титов Юрий Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры «Материаловедение и обработка металлов давлением». E-mail: tyu@ulstu.ru

Мишов Николай Викторович, аспирант 3-го года обучения, ст. преподаватель кафедры «Материаловедение и обработка металлов давлением».

E-mail: nikolaimishov@mail.ru

Морозов Денис Игоревич, ассистент кафедры «Проектирование и технология электронных средств».

E-mail: dmorozov-work@mail.ru

Родионов Дмитрий Анатольевич, аспирант 2 года обучения кафедры «Материаловедение и обработка металлов давлением». E-mail: rodionovda1@yandex.ru

адгезия – «сцепляемость» поверхностей за счет физических и химических межмолекулярных сил. Для высокой адгезии необходимо обеспечить физический контакт и химическое взаимодействие между покрытием и подложкой. Физический контакт достигается за счет нанесения рисков, ударного взаимодействия, статического нагружения и создания условия смачивания. Химическое взаимодействие обеспечивается активацией атомов взаимодействующих материалов на границе фаз при нагреве, импульсном механическом нагружении или дробеструйной обработке.

В физике твердого тела и физическом материаловедении существует ряд теорий, объясняющих и описывающих процессы адгезии [1]. Основные механизмы адгезии были рассмотрены в рамках механической теории Мак-Бена [2], где адгезив заклинивается в порах субстрата. Адсорбционная теория адгезии Н.А. Дебройна [3] рассматривает адгезионные процессы как результат межмолекулярного взаимодействия

между поверхностями контакта за счет сил Ван-дер-Ваальса. Б.Д. Дерягиным и Н.А. Кротовой [4] была развита электрическая теория адгезии, основанная на влиянии двойного электрического поля. Электронная (электростатическая) теория адгезии [5] объясняет контактную «прилипаемость» электростатическими донорно-акцепторными взаимодействиями. Диффузионная теория адгезии полимеров С.С. Воюцкого [6] представляет исчезновение границ между адгезивом и субстратом за счет диффузии молекул. Химическая теория Н.И. Москвитина [7] и ее релаксационная версия объясняют процессы адгезии возникновением межфазных химических сил. Молекулярная теория А.А. Берлина [8] уделяет внимание термодинамике адгезии и смачиванию. Реология структуры Я.О. Бикермана [9] рассматривает взаимодействие контактирующих тел как физико-химический процесс с учетом микроструктуры полимеров. Микрореологические представления В.Е. Гуля [10] учитывают изменение истинной поверхности контакта. Молекулярно-кинетическая теория В.В. Лаврентьева и Л.М. Притыкина [11-14] описывает направленный процесс разрыва и обновления связей в зоне контакта. Адгезионная прочность определяется разницей энергии активации процессов разрушения и образования связей. Каждая из теорий имеет ограничения, связанные с сужением объектов исследования и недостаточной проработкой влияния технологической наследственности на поверхностные явления. В последнее время развивается «зернистая» инженерия, направленная на проектирование морфологии зерен и межзёренных границ для формирования функциональных характеристик материала.

Таким образом, представляются перспективными работы по анализу и выявлению природы и механизмов адгезионных сил, а также характера изменения энергетического потенциала контактирующих фаз при комплексном анализе феноменологических процессов структурирования зёренной поверхности подложки в процессе реализации механических схем нагружения, характерных для процессов обработки металлов давлением (ОМД), для которых характерно: одновременное включение кристаллитов металла в пластическую деформацию, появление в них остаточных напряжений второго рода (на внутрикристаллитном уровне); наличие в поверхностной зоне лишь сжимающих остаточных напряжений, что в совокупности с эффектом растекания адгезива создают в зоне контакта равновесную нейтральную структуру, способствуя повышению эксплуатационной способности поверхностного слоя «подложка-покрытие». Характерная эволюция структуры и энергетического состояния материала подложки системы «подложка-

покрытие» в процессах интенсивного пластического сдвига дает основание для корректного описания адгезионных явлений.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

При рассмотрении равновесных гетерофазных систем предполагается, что в равновесии находятся фазы с бесконечно большим объемом. Реальные кристаллические системы имеют конечные размеры, таким образом, выполняется условие – чем меньше размеры частиц/фракций фаз, тем больше площадь раздела между ними за счет того, что дисперсность фазы, т.е. геометрические величины элементов (зерен), их составляющих, находятся в обратной зависимости: $\downarrow d_{\text{зн}} \Rightarrow \uparrow \sum S_{\text{зн}}^{\text{к}} / \uparrow \sum l_{\text{зн}}^{\text{к}}$. При этом, известно, что увеличение площади контактов элементов определяет рост избыточной энергии кристаллической системы за счет уменьшения термодинамической устойчивости W_i . Это можно объяснить тем, что краевая дислокация, выходя на свободную поверхность, обуславливает снижение энергетического поля, сопровождающего дислокацию при движении по зерну металла. Отсюда, следует, что с увеличением либо уменьшением элементов фаз наблюдается рост вклада в изменение общей (в том числе, и поверхностной) избыточной энергии системы, соответственно вызывая изменение действия Ван-Дер-Ваальсовских сил, в частности, при уменьшении $d_{\text{зн}}$:

$$\downarrow \frac{dd_{\text{сп}}}{dV} \Rightarrow \uparrow \frac{dW_i}{dV}, \quad (1)$$

В рассматриваемой системе «подложка-покрытие» изменение размеров зерна металла (измельчение) поверхностного слоя подложки вызывает нарушение термодинамической устойчивости системы при увеличении накопленной деформации, что определяет изменение ее адгезионной способности, реализуется следующий функциональный ряд:

$$\downarrow d_{\text{зн}} \rightarrow \uparrow N_{\text{зн}} (\uparrow \sum F_{\text{зн}}^{\text{к}}; \uparrow \sum l_{\text{зн}}^{\text{к}}) \Rightarrow (\downarrow \sigma_{\text{н}}, \downarrow \theta^\circ) \Rightarrow \uparrow K_{\text{ад}}. \quad (2)$$

Известно, что зерно крупностью (10...50) нм, образованное в ходе интенсивного холодного сдвига, имеет выход порядка (1...2) дислокаций, что определяет общее число дислокаций на выделенную зону: $\sum n_{\text{дисл}} = 2N_{\text{зн}}$. Зерно, находящееся в размерном диапазоне $d_{\text{зн}} = (100 \dots 1000)$ нм имеет до (10...40) дислокаций, из чего следует, что образованная фрагментация зёренной структуры в диапазоне (40...60) мкм позволяет существенно увеличить количество полос/линий скольжения на поверхности подложки порядка:

$$\sum n_{\text{дисл}} = N_{\text{дисл}} \cong (400 \dots 2000)N_{\text{зн}}. \quad (3)$$

В точке дефекта, который представляет из себя дислокация, энергетический барьер значительно

меньше, поэтому захват частиц и возникновение новой плоскости (с выходом на поверхность линии скольжения в виде ступенек), и фрагментация структуры существенно облегчаются. Следует заметить, что на участке выхода дислокаций также уменьшается энергетический потенциал поверхности, что активизирует адгезионные процессы при одновременном повышении числа свободных атомов кристаллической решетки металла поверхности. Учет энергетических явлений, наблюдаемых при рассмотрении дислокационных процессов, в данном случае позволяет установить существенное локализованное снижение поверхностной энергии в субстрате преимущественно в местах выхода дислокаций за границу зерна. При этом, следует принимать во внимание, что границы зёрен из-за большого скопления примесей имеют меньший энергетический потенциал по сравнению с металлом зёрен. Таким образом, выполняется следующий алгоритмический ряд: $\uparrow N_{\text{зН}} \rightarrow \downarrow W_i$, что определяет условие образования устойчивых адгезионных связей системы «подложка-покрытие». Соответственно, корректна следующая зависимость:

$$\left\{ \begin{array}{l} \downarrow \frac{d d_{\text{зН}}}{d \varepsilon} \Rightarrow \downarrow \frac{d W_i}{d \varepsilon} \Rightarrow \uparrow K_{\text{адг}} \\ \downarrow W_i \Rightarrow \uparrow K_{\text{адг}} \end{array} \right. , \quad (4)$$

что определяет условие образования устойчивых адгезионных связей системы «подложка-покрытие».

В основе пластического формоизменения, характеризующегося объёмным смещением металла, находится трансформация кинетической энергии движения деформирующего инструмента процессов ОМД в потенциальную энергию сдвига деформируемого металла с соответствующим изменением макро- и микроструктуры. Работа, обеспечивающая смещение элементарного объёма тела $A(V_i)$ под действием сдвигающей нагрузки P_i , затрачивается на изменение исходного зерна металла и на преодоление межзёренного и контактного трения. При этом, достаточно значительная часть энергии W_i аккумулируется в самом зерне (до 10...20) % W_0 : $W_i = (10 \dots 20)\% W_0$, образуя эффект деформационного упрочнения, который формулируется как энергетическое условие при пластической деформации [20]:

$$A = \int \sigma_{ij} d\varepsilon_{ij}, \quad (5)$$

где σ_{ij} – компоненты тензора напряжения, реализуемого при сдвиге; ε_{ij} – компоненты тензора деформации при упругопластической и пластической ее составляющих.

Таким образом, справедливо следующее соотношение:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{\text{п}} = W_{\text{стр}} + W_{\text{зН}} = W_{\text{стр}} + (10 \dots 20)\% W_0 \\ W_{\text{п}} = \int_{V_0}^V P_v^d dS_p^k + \int_0^{\mu_k} F_{\text{тр}}^k dS_p^k + \int_0^{\mu_i^v} F_{\text{тр}}^{\mu/3} dS_k^{\mu/3}, \end{array} \right. (6)$$

где P_v^d – усилие, затрачиваемое на смещение объёмов металла при сдвиге; $W_{\text{п}}$ – полная энергия, направленная на структурирование; V – исходный объём; $W_{\text{стр}}$ – энергия, направленная на формообразование/смещение объёма; $d_{\text{ср}}^{\text{зН}}$ – средний размер зерна; $d^{\text{зН}}$ – размер зерна; $F_{\text{тр}}^{\mu/3}$ – величина межзёренного трения, $F_{\text{тр}}^{\mu/3} = f(\mu_i^v, S_k^{\mu/3})$; $F_{\text{тр}}^k$ – величина контактного трения по линии раздела смещения объёмов металла; S_p^k – площадь поверхности контакта раздела смещения объёмов; $S_k^{\mu/3}$ – площадь поверхности межзёренного контакта на линии раздела смещения объёмов; $S_k^{\mu/3} = f(d_{\text{ср}}^{\text{зН}})$; $d_i, V_i, \mu_i^3, \mu_i^v$ – текущие значения изменения размеров, объёма зерна и коэффициентов межзёренного и контактного трения. Откликом, характеризующим изменение структуры металла вследствие холодного пластического нагружения, прежде всего, являются текущие величины характеристик прочности/пластичности, в том числе, модуль Юнга (E) и коэффициент Пуассона (μ).

Известно [21-23], что потенциальная энергия $W_{\text{п}}$, затраченная на изменение формы при смещении объёмов, формулируется выражением:

$$W_{\text{п}} = \frac{1}{2} \frac{\Delta V}{V} \frac{(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)}{3}, \quad (7)$$

где $\frac{\Delta V}{V}$ – относительное изменение объёмов.

$$\frac{\Delta V}{V} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 = \frac{1-2\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3). \quad (8)$$

Из уравнений (7) и (8) получим:

$$W_{\text{п}} = \frac{(1-2\mu)}{6E} (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3). \quad (9)$$

При этом, удельная потенциальная энергия, направленная на изменение формы тела на элементарном участке, вычисляется по формуле:

$$W_{\text{п}}^{\text{уд}} = \frac{(1-2\mu)}{6E} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2], \quad (10)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения.

При сдвиге, направленном на локальный участок поверхности металла, в силу пренебрежительно малых его линейных величин по глубине тела, можно считать, что реализуется схема линейного нагружения и, соответственно, справедливо следующее условие:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_1 = \sigma_T; \\ \sigma_2 = \sigma_3 = 0. \end{array} \right. \quad (11)$$

Таким образом, энергетическое условие пластичности в результате преобразования формул можно сформулировать следующей зависимостью:

$$W_{\text{п}}^{\text{уд}} = \frac{(1-2\mu)}{6E} \sigma_1^2 = \frac{(1-2\mu)}{6E} \sigma_T. \quad (12)$$

Результаты аналитических и экспериментальных работ [24-25] позволяют утверждать, что удельная потенциальная работа, направлен-

ная на изменение формы тела при пластической деформации, является постоянной величиной и зависит только от температуры, скорости деформации и материала. Процессы холодной ОМД характеризуются механизмом, включающим в себя следующие структурные элементы, влияющие как на изменение тонкой структуры, так и на диффузионные процессы при тепловом воздействии (рис. 1).

Следует отметить, что диффузионный массоперенос и скольжение по границам зерен характерны лишь при высоких температурах – $(0,5...0,6)T_{пл}$, тогда как *объемные сдвиги* (блок 3 на рис.1), характеризующие смещение объемов металла, имеют универсальную температурную шкалу, в том числе, и в диапазоне холодного (теплого) деформирования ($\leq 0,3T_{пл}$), определяющегося дислокационным упрочнением структуры металла [26], а также скоростью деформации $\dot{\epsilon} = (1 \dots 3)10^{-2} \text{ с.}^{-1}$ В современной трактовке характеристика пластической деформации металлических материалов имеет ряд градаций, определяющих как особенности смещения объемов металла, так и изменения структуры и физико-механических свойств металлов. При этом, классическим является представление, что в основе установившегося пластического течения металла, находящегося за пределами упругости, имеются три определяющие характеристики металла: нелинейность связей между напряжениями и деформациями; деформационное упрочнение в процессе смещения объемов металла; различие характера пластического деформирования и изменения структуры металла и его свойств в зависимости от величины деформации и характера деформирования. Анализ изменения характера эволюции деформированной структуры при установлении уровня и интенсивности изменения размеров зерна/его фрагментов, плотности дислокаций представляет интерес для установления механизма деформационного упрочнения и изменения тонкой структуры при реализации сдвиговых

деформаций. Большинство физических теорий пластичности [27-30] основаны на анализе движения, размножения и взаимодействия дислокаций друг с другом. Факторами, влияющими на эволюцию дислокационных структур, являются характер и механическая схема нагружения, характер деформирования, вид кристаллического строения (решетки) металла, величина плотности дислокаций. Линии дислокаций не могут обрываться внутри кристалла (зерна), они должны либо быть замкнутыми, образуя петлю, либо разветвляться на несколько дислокаций, либо выходить на поверхность кристалла в виде дислокационных линий (полос, выступов). Дислокационная структура металла характеризуется плотностью дислокаций (ρ), определяющей уровень деформационного структурирования металла. Дислокационные структуры в деформированных металлах и сплавах можно разделить на два блока: неразориентированные (не имеет разориентировки дислокаций $\leq 0,5^\circ$, отсутствуют фрагментированные зёрненные зоны) и разориентированные (характерны при больших деформациях [31]). Плотность дислокаций определяется как среднее число линий дислокаций, пересекающих внутри тела площадку площадью 1 м^2 , или как суммарная длина линий дислокаций в объеме 1 м^3 :

$$\rho = \frac{\sum l}{V} [\text{см}^{-2}], \quad (13)$$

где $\sum l$ – суммарная длина линий/полос дислокаций; V – выделяемый объем структуры.

В работе Ю.Н. Симонова [32] предложено рассматривать, что деформационное упрочнение в результате смещения объемов металлического тела происходит в три стадии, определяемых в зависимости от следующих параметров: длины пробега дислокации (l); плотности дислокаций (ρ); удельного соотношения краевых и винтовых дислокаций. Исходя из этого, процесс холодного пластического деформирования при анализе изменения нарушений структуры можно классифицировать следующим образом: *первая*

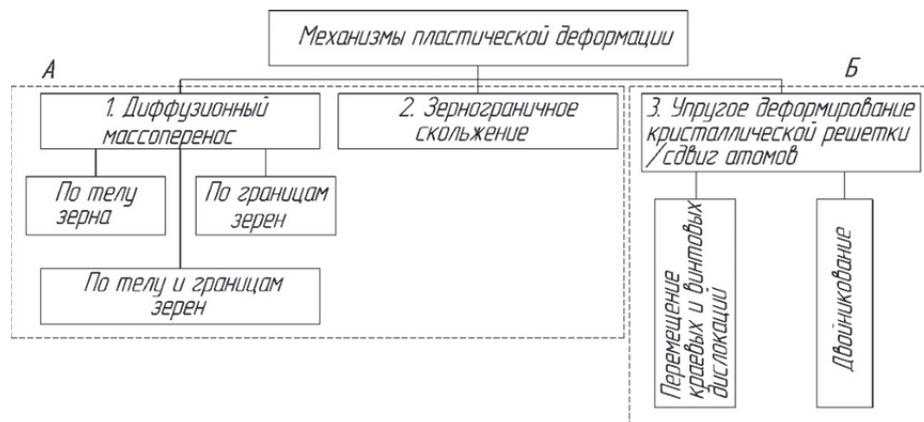


Рис. 1 – Классификация основных механизмов пластической деформации: А – горячие процессы; Б – теплые/холодные процессы

стадия пластической деформации характеризуется незначительным увеличением плотности дислокаций (с 10^5 до 10^7) см^{-2} , и соответственно, малой величиной коэффициента ($K_{д/у}$) деформационного упрочнения (производная напряжения от деформации $K_{д/у} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$), характеризующего способность металла к упрочнению при равномерной пластической деформации ($K_{д/у} = f(\rho_{д})$); *вторая стадия* пластической деформации (стадия множественного скольжения) характеризуется ячеистой дислокационной структурой, плотность дислокаций достигает ($10^8 \dots 10^{12}$) см^{-2} ; *третья стадия* дислокационного упрочнения характеризуется образованием фрагментации полос скольжения за счет «леса» дислокаций, их сплетения ($\rho \geq 10^{16} \text{ см}^{-2}$). При этом, наблюдается аннигиляция краевых дислокаций при их «переплетении» с винтовыми, что определяет возникновение условий, характеризующих эффект предразрушения металла ($\varepsilon_i \cong \varepsilon_{\text{пред}}$ и $\sigma_i \geq \sigma_{\text{в}}$) с образованием зародышей трещин. Согласно данным, представленным в работе [33], размер ячеек/высота дислокационной ступени (h), вышедшей на поверхность металла, достигает (100...500) нм, ширина дислокационных границ (b) между ячейками (шаг) находится в пределах (0,1...0,2) мкм. На рис. 2 представлена принципиальная схема выхода краевой дислокации на поверхность деформируемого металла при реализации интенсивных деформаций с формированием линий скольжения в виде ступеней скольжения на величину, равной высоте « h » вектору Бюргерса в дислокационной зоне. Следует отметить, что реализация формообразования за счет дислокационного механизма структурирования без нарушения сплошности металла на *второй стадии пластического* деформирования осуществляются лишь за счет формирования высокой плотности дислокации ρ_1 и реализуется при значении плотности дислокаций, не превышающей значения ($10^{12} \dots 10^{15}$) см^{-2} .

Представленный алгоритм *трёхстадийной эволюции структуры* на основе анализа дислокационной нестабильности/неустойчивости, определяемой, прежде всего, механической

схемой нагружения и величиной степени деформации, позволяет предложить следующую стадийность развития пластической деформации: *первая стадия* - малые/ограниченные деформации, характеризующиеся образованием отдельных линий скольжения на контактной поверхности; *вторая стадия* - интенсивные деформации, при которой тонкая зёрненная структура определена максимальной дислокационной интенсивностью (плотностью блоков дислокаций), при этом характерно проявление пика уровня поверхностной энергии; *третья стадия* - предельные деформации, сопровождающиеся процессом разрушения (как хрупкого, так и вязкого) деформируемого металла.

Известно, что пластическое течение металлов с ОЦК- и ГЦК-решетками сопровождается формированием определенной плотности и типа дислокационных структур, величиной фрагментации зерна, уровнем проницаемости дислокациями границ стенок ячеек фракций, величина которых закономерна связана (через уравнение Холла-Петча) с величиной напряжений текучести. Коэффициент деформационного упрочнения, используемый для установления связи между уровнем изменения морфологии зёрненной структуры, плотностью дислокаций и деформационном упрочнении и определяющий изменения дислокационных характеристик записывается уравнением:

$$K_{д/у} = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} = \frac{mK_y}{nb\rho_m d^{2/2}}, \quad (14)$$

где d – размер зерна; ρ_m – плотность дислокаций; K_y – угловой коэффициент Холла-Петча; b – вектор Бюргерса; m – показатель степени (ε^m). Использование соотношения (10) позволило судить об уровне деформационного упрочнения, и как следствие, о уровне интенсивности накопления дефектов (дислокаций) кристаллического строения на этапах пластического течения.

До настоящего времени количественного анализа и выявления диапазона границ интенсивной деформации ввиду её синергетики и явно выраженного стохастического характера не было проведено в полной мере. В общем случае, модель структурирования с учетом дислокационного упрочнения во многом неполна,

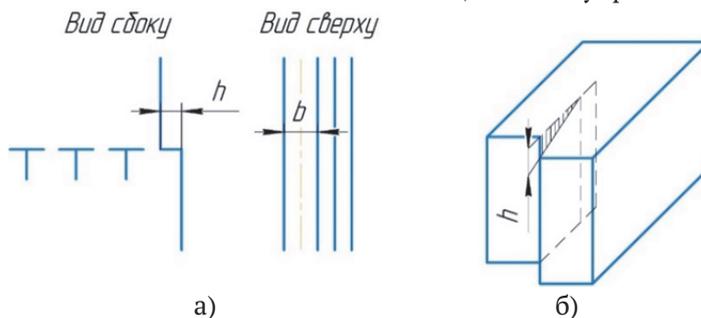


Рис. 2 – Топология поверхности деформированного металла/фрагментация ячеек при дислокационном скольжении

поскольку отсутствуют инвариантные связи системы $W_{\pi} = \epsilon$ [структура зерна/межзеренные границы/плотность дислокаций/схемы и режимы нагружения]. Интенсивность роста уровня фрагментации при анализе деформационно-структурной эволюции металла может явиться мерой оценки как плотности дислокации, так и диссипативной характеристики металла, включая, как уровень поверхностной энергии, так и физико-механических, триботехнических и адгезионных свойств. Следует отметить, что наряду со структурной составляющей модификации деформированного металла, наблюдается изменение его *механохимии* и, как следствие, инициирование процесса образования центров активации, характеризующихся существенным увеличением поверхностной энергии. Именно данное свойство деформированной структуры лежит в основе повышения адгезионной способности металлов, являясь одной из определяющих характеристик получения стойких химических реакций. Таким образом, при разработке корректной физической модели интенсивной деформации необходим комплексный анализ морфологии зеренной структуры, распределения и величины дислокаций на протяжении всех стадии деформационного упрочнения.

**МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ МОРФОЛОГИИ
ЗЕРНА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
ПРИ СТРУКТУРИРОВАНИИ В ПРОЦЕССАХ
ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ**

При построении модели изменения (измельчения) размера зерна металлов и сплавов ОЦК- и ГЦК-решеток примем допущение о наличии в исходной структуре зерен, имеющих минимальные и максимальные величины, $d_{zn} \in [d_i^{min}; D_i^{max}]$. Средний размер зерна $d_{срi}^*$ получим путем интерполирования величин мелких d_i и крупных D_i зерен [34].

$$d_{ср}^* = f \cdot d_i + (1 - f)D_i, \quad (15)$$

где f – объемная доля мелких зерен в структуре металла.

Анализ выражения (15) позволяет сделать вывод, что соотношение $d_{срi}^*$, d_i и D_i в рассматриваемой структуре металла в процессе пластической деформации определяется не только кинетикой изменения размеров зерен в зависимости от приложенной деформации $d_i(\epsilon)$ и $D_i(\epsilon)$, но и характером изменения объемной доли мелких зерен $f^*(d_i)$. Из выражения (15) определим *кинетическую объемную долю* мелких зерен (f^*), при которой второе слагаемое (D_i) имеет минимальную объемную долю:

$$f^* = \frac{D}{(1+d_i/D)}. \quad (16)$$

При $f^* \gg f$ выполняется приближенное равенство $d_{ср}^* \cong f \cdot d_i$, а при $f^* \ll f$ выражение для d_i имеет вид: $d_{срi}^* \cong (1 - f)D_i$.

Для определения в структуре объемной величины зерна среднего размера $d_{срi}^*$, полученного в результате пластической деформации, определим зависимости объемных долей мелких и крупных зерен, т.е. $(f(d_i))$ и $D_i(\epsilon)$. В случае деформирования металлов кинематика изменения топологии границ зерен (изменение величины зерна, в частности, его уменьшение), определена как самим механизмом *перехода* упругой стадии деформирования в упругопластическую/пластическую, так и *реализуемым* дислокационным механизмом пластической деформации, обусловленным образованием линейных дефектов структуры. При этом, плотность дислокаций во многом определена технологической наследственностью структуры, определяемой видом и схемой нагружения и, соответственно, схемой НДС в очаге деформации. Основным типом дефектов структуры металлов и сплавов, определяющих характер пластической деформации, являются линейные несовершенства, а именно, краевые и винтовые дислокации (в некоторых случаях - стыковые дисклинации). Кинетика изменения интенсивности этих дефектов структуры определяется выражением:

$$\begin{cases} w = w_0 \exp\left(-\frac{t}{t_3}\right); \\ t_3 = \left(\frac{a_{гр} \cdot D_B^*}{A \cdot d^*}\right) \left(\frac{G\Omega}{KT}\right). \end{cases}, \quad (17)$$

где w – текущая мощность дисклинаций; w_0 – начальная мощность дисклинаций; $A \cong (10 \dots 20)$ – численная константа; D_B^* – коэффициент зернограницной диффузии; G – модуль сдвига; Ω – атомный объем; $a_{гр}$ – толщина (ширина) границ зерна; K – постоянная Больцмана; T – температура; d^* – средний размер зерна.

При анализе эффекта деформационного упрочнения следует отметить энергетический характер направления градиента дислокаций. При приближении дислокации к свободной поверхности *напряжение* от дислокации и ее *энергия падают*, поскольку свободная поверхность не оказывает сопротивления движению дислокаций, при этом, дислокации «притягиваются» к свободной поверхности.

В процессах холодного пластического деформирования при изменении мощности дислокации от начального уровня w_0 до величины $w^* = \frac{a_{гр}}{d}$ наблюдается исключение влияния структуры d и ее напряженности как на уровень подвижности, так и на размер границ зерен. Таким образом, граница зерна приобретает способность мигрировать, т.е. вызываются условия

изменения морфологии зерна, а именно, его дробление и фрагментация. Именно данная физическая характеристика определяет алгоритм структурной эволюции при холодной пластической деформации, а именно, рост протяженности границ зерен при их измельчении, общее увеличение контактных межзёрнных площадей, и, соответственно, увеличение уровня поверхностной энергии (что приводит к росту химической активности при схватывании металлов):

$$\downarrow d_{cp}^* \rightarrow \uparrow l_{зп}^{гп}, \uparrow N_{зп}, \uparrow F_k^3, \uparrow \Pi. \quad (18)$$

При движении дислокации приложенное напряжение совершает работу, направленную на: увеличение энергии дислокации; рассеивание в виде тепла; формообразование и увеличение количества структурных дефектов. При этом, наблюдается искажение кристаллической решетки из-за роста плотности дислокации, что в свою очередь приводит к повышению микронапряжений второго рода $\langle \sigma^2 \rangle^{1/2}$, за счет деформационного упрочнения [35].

Граница между зёрнами представляет собой тонкую, в (5...10) атомных диаметров, поверхностную зону с максимальным нарушением порядка в расположении атомов. Строение поверхностного слоя способствует скоплению в нем дислокаций, при этом, на границах зёрен повышена концентрация примесей, которые понижают поверхностную энергию. Таким образом, фрагментация структуры способствует увеличению суммарной межконтактной площади, соответственно, увеличению общего количества границ зёрен, что в итоге предопределяет снижение поверхностной энергии. Данное явление увеличивает интенсивность развития эффекта смачивания жидкой фазы покрытия и повышения эффективности адгезионных связей.

С целью аналитического описания процесса выхода дислокации на свободную поверхность металлического тела, инициированного за счет пластического сдвига и деформационного упрочнения, необходимо рассмотреть квазисистему в виде фиктивных дислокаций противоположного знака, расположенных соответствующим образом за свободной поверхностью (дислокации

изображения), при этом суммарное напряжение от двух зеркально отображённых дислокаций на свободную поверхность принимается равным нулю и система будет равновесной (рис. 3).

Введем следующие граничные условия: характер изменения поверхностной энергии Π при деформационном пластическом нагружении $\Pi(\epsilon)$ – постоянен; прикладываемая деформация сдвига находится в пределах: $\epsilon_d \in [\epsilon \neq 0; \epsilon \neq \epsilon_{пред}]$; мощность дислокаций в ансамбле границ зерен распределена равномерно в соответствии с уровнем прикладываемого нагружения: $w^* \in [0; max]$. Тогда в соответствии с экспоненциальным характером зависимости длина образовавшихся границ зерен будет описываться дифференциальным уравнением:

$$\frac{dl_{гп}}{d\epsilon} = Kl_{гп}, \quad (19)$$

Решением уравнения является выражение: $l_{гп} = ae^{K\epsilon}$, что определяет рост функции при увеличении степени деформации. Таким образом, в соответствии с экспоненциальным характером зависимости (19) число образовавшихся мелких зёрен будет также экспоненциально меняться (увеличиваться) в зависимости от степени деформации:

$$\begin{cases} f^*(\epsilon_i) = f_0 \exp\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_0}\right) \\ \uparrow N_z(\epsilon_i) = \begin{cases} \uparrow f_{ми}^*(\epsilon_i), \\ \uparrow \Pi_i(\epsilon_i) \end{cases} \end{cases}, \quad (20)$$

где ϵ_i – мгновенная величина деформации; Π_i – мгновенная величина энергетического потенциала; $f_{ми}^*$ – объемная доля мелких зерен модифицированной поверхности при величине мгновенной деформации.

Данная функциональная зависимость корректно описывает увеличение энергетического потенциала свободной поверхности деформируемой структуры в процессе изменения структурно-деформированных характеристик при пластическом нагружении.

Увеличивающаяся длина $\sum l_k$ (площадь $\sum F_k$) контактов мелкозернистой структуры в

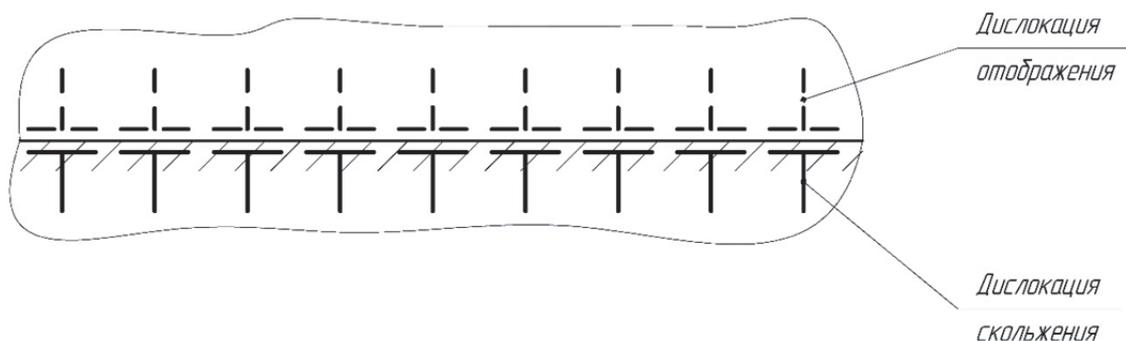


Рис. 3 – Топологическая модель равновесной (квазинейтральной) энергетической системы в процессах деформационного упрочнения

процессе интенсивных пластических деформаций способствует поглощению распределенных в объеме дислокаций. Результатом такого явления является, с одной стороны, увеличение общей длины/площади контактов границ зерен и, с другой, новое накопление в границах зерен и по зерну дислокаций, увеличение их плотности ρ , а также их линейных величин h . Следует отметить, что плотность дислокаций при некотором температурном воздействии (температурное воздействие на металл подложки как в процессе повышения межконтактного трения при пластическом сдвиге, так и последующего процесса ионно-плазменного напыления (ИПН)) до температуры возврата ($0,3T_{пл}$) остается достаточно высокой, $\rho = (10^9 \dots 10^{11}) \text{см}^{-2}$, и не оказывает существенного влияния на микрогеометрию поверхностного слоя, сохраняя ступени выхода краевых дислокаций на поверхность контакта твердой и жидкой фаз при реализации адгезионных явлений в процессах ИПН.

Проведенный выше анализ кинетики изменения характера морфологии зерен металла в процессе деформационного упрочнения, заключающегося в увеличении общей поверхности контактов их границ ($F_{зг}^k$), позволяет сформировать характеристику изменения поверхностной энергии $\Pi_3(\epsilon)$ в зависимости от степени накопленной деформации. При этом, анализ соотношений среднего зерна $d_{срi}^*$, удельного соотношения размеров зерен d_{min}/D_{max} в образованной при интенсивной холодной пластической деформации структуре, позволяет произвести оценку и дать характеристику стадийности изменения морфологии зерен при их эволюционном структурировании.

Первая стадия, характеризующаяся малыми упругопластическими деформациями, $\epsilon = tg \alpha$ участка кривой растяжения, будет наблюдаться при значительной объемной доле исходных (крупных) зерен ($f \geq 0,6$). Топология, характерная началу *второй стадии* структурно-деформационной зёрненной эволюции определяется увеличением объемной доли мелких зерен до уровня f^* (формула 21). На этой стадии установившаяся кинетика увеличения доли мелких зерен в формируемой структуре определяется наличием пикового повышения уровня *накопленной* (скрытой) энергии деформации и, как следствие, возникновением структурных процессов, характеризующихся увеличением интегральной площади контактов границ зерен, что соответствует параметру увеличения объемной доли мелких зёрен d_i , достигая максимального ее значения. *Третью стадию* изменения морфологии зёрен можно наблюдать при достижении предельных/критических ($\epsilon_{пред}$) деформаций, когда в результате возникновения большего количества дислокаций, увеличения доли и влия-

ния винтовых дислокаций начинается процесс их аннигиляции, сопровождающийся уменьшением плотности линейных дефектов структуры, и, соответственно, *уменьшением уровня поверхностной энергии*. Следует отметить, что установившаяся структурно-деформационная кинетика эволюции зёрен в процессе пластического сдвига является признаком *максимального пика адгезионных процессов*, подтверждающим функциональную связь: $\downarrow \Pi_3 \Rightarrow \uparrow K_{адг}$. При дальнейшем росте величины степени деформации (ϵ) в ходе пластического сдвига, соответствующей $\epsilon > 0,45$, фиксируется монотонный спад адгезионных процессов ($\downarrow K_{адг}$).

В качестве других характерных показателей, определяющего как границы/стадийность изменения деформированной структуры, так и стадию пластической деформации, на наш взгляд, можно использовать как средний размер зерна $d_{срi}^*$ (формула 20), так и удельный размер зерна $d_{адд}$, рассчитываемый по правилу аддитивности:

$$d_{адд} = \frac{100 \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_n}{(P_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_n) \cdot (P_2 \cdot d_1 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_n) \cdot (P_n \cdot d_1 \cdot d_2 \cdot d_3 \cdot \dots \cdot d_n)} \quad (21)$$

где $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ – удельные размеры зерен в поле анализа микроструктуры, мкм; $P_1, P_2 \dots P_n$ – процентное (по доле) содержание зерен соответствующих размеров, %.

Тогда считается корректным использование характеристик зёрненной структуры при учитывании правила аддитивности, где $l_{k(i)}^{адд}, l_{k(0)}^{адд}, S_{i(0)}^{адд}$ – соответственно аддитивные исходные и аддитивные деформированные структуры и геометрические параметры зерна. Аддитивные геометрические параметры морфологии зерна принимаются путем расчета (формула 21), исходные данные выбираются из таблиц и гистограмм морфологии зерна в процессе анализа (рис. 4) структуры (с помощью анализатора, программа «SIAMS 700»).

Полученное размерное соотношение, по всей вероятности, является корректным в выражениях (6-19), определяет соотношение $d_{срi} = d_{адд}$, что соответствует правилу аддитивности и характеризует структурно деформационную зёрненную морфологию при пластическом нагружении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

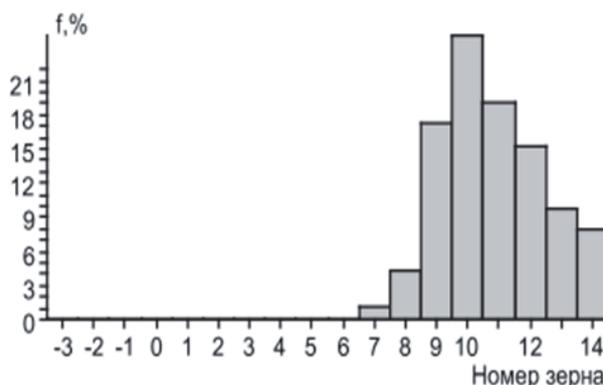
В рамках разработанной структурно-деформационной теории нами:

1. Предложен и выявлен характер и вклад в процесс влияния характеристик структурно-деформированных составляющих материала подложки, их морфологии, качество поверхности межзёрненного контакта на величину поверхностной энергии (показатель Гиббса), а также

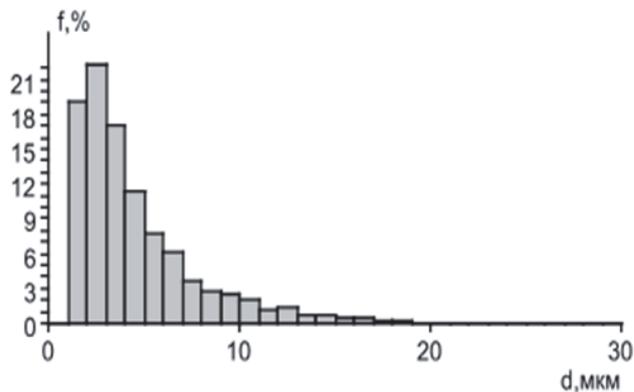
Результаты анализа	
Число полей зрения	
Общая площадь анализа, кв.мм	
Число зерен	
Количество зерен на кв.мм	
Средняя площадь зерна, кв.мкм	
Площадь наибольшего зерна, кв.мкм	
Номер зерна	
Стандарт	ГОСТ 5639
Номер - среднее значение	
Доверительный интервал (95% CI)	
Относительная погрешность (%RA)	
Номер наибольшего зерна	
Номер - минимальное значение, G_{min}	
Номер - максимальное значение, G_{max}	
Номер по наибольшей доле, $G_{нд}$	
Размер зерна	
Минимальный размер, мкм	
Максимальный размер, мкм	
Средний размер, мкм	

а)

Распределение долей баллов



Распределение размеров зерен



б)

Рис. 4 – Обработка морфологии исходной и деформированной при пластической деформации зёрненной структуры:

- а) численные значения геометрических величин зёрненной структуры;
- б) гистограммы распределения долей баллов зерна и распределения размеров зерна

уровня поверхностного натяжения σ_n , определяющая характер смачивания поверхности субстрата и адгезионное явление при его модифицировании:

$$\begin{cases} W_n = W_{стр} + W_{зн} = W_{стр} + (10 \dots 20)\% W_0 \\ W_n = \int_0^{V_i} P_v^d dS_p^k + \int_0^{\mu_k} F_{тр}^k dS_p^k + \int_0^{\mu_i^v} F_{тр}^{\mu/3} dS_k^{\mu/3} \end{cases} \quad (22)$$

2. Предложена методика фиксирования стадийности интенсивной пластической деформации с учетом структурно-деформационных характеристик модифицированного материала поверхностного слоя и уровня накопленной деформации, исходя из дислокационного механизма холодного пластического нагружения, а также изменения морфологии зерна (накопленной деформации). Предложена методика определения характера структурирования при анализе величины накопленной деформации в процессе пластического сдвига, с учетом аддитивной величины зерна.

$$\begin{cases} e_x = \ln\left(\frac{d_0}{d_{xi}}\right) \\ e_y = \ln\left(\frac{d_0}{d_{yi}}\right) \\ e_z = \ln\left(\frac{d_0}{d_{zi}}\right) \\ e_{накопл} = \ln\left(\frac{d_0}{d_{xi}}\right) = (0,27 \dots 0,43) \\ e_{накопл} = \ln\left(\frac{F_{зн(0)}^{алд}}{F_{зн(i)}^{алд}}\right) = (0,27 \dots 0,43) \end{cases} \quad (23)$$

$$\begin{cases} f^*(\epsilon_i) = f_0 \exp\left(\frac{\epsilon_i}{\epsilon_0}\right) \\ \uparrow N_z(\epsilon_i) = \begin{cases} \uparrow f_{mi}^*(\epsilon_i) \\ \uparrow \Pi_i(\epsilon_i) \end{cases} \end{cases} \quad (24)$$

где ϵ_i – мгновенная величина деформации; Π_i – мгновенная величина энергетического потенциала; f_{mi}^* – объемная доля мелких зерен модифицированной поверхности при величине мгновенной деформации.

Первая стадия, характеризующая малыми упругопластическими деформациями, $\varepsilon = tg \alpha$ участка кривой растяжения, будет наблюдаться при значительной объемной доле исходных (крупных) зерен ($f \geq 0,6$). Топология, характерная началу второй стадии структурно-деформационной зеренной эволюции определяется увеличением объемной доли мелких зерен до уровня f^* :

$$f^* = \frac{D}{(1+d/D)} \quad (25)$$

При $f^* \gg f$ выполняется приближенное равенство $d_{cp}^* \cong f \cdot d_i$, а при $f^* \ll f$ выражение для d_i имеет вид: $d_{cpi}^* \cong (1-f)D_i$. Третью стадию изменения морфологии зерен можно наблюдать при достижении предельных ($\varepsilon_{пред}$) деформаций, определяемых уровнем механических свойств металла поверхностного слоя.

3. Предложена математическая модель изменения морфологии зерна при структурно-деформационном упрочнении металла в процессах пластического интенсивного деформирования при модификации поверхностного слоя:

$$\left\{ \begin{array}{l} d_{cp}^* = f \cdot d_i + (1-f)D_i \\ f^* = \frac{D}{(1+d/D)} \\ w = w_0 \exp\left(-\frac{t}{t_3}\right) \\ t_3 = \left(\frac{a_{гр} \cdot D_B^*}{A \cdot d^*}\right) \left(\frac{G\Omega}{KT}\right) \\ \downarrow d_{cp}^* \rightarrow \uparrow l_{3н}^{гр}, \uparrow N_{3н}, \uparrow F_K^3, \uparrow \Pi, \\ \frac{dl_{гр}}{d\varepsilon} = Kl_{гр} \\ f^*(\varepsilon_i) = f_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_0}\right) \\ \uparrow N_3(\varepsilon_i) = \left\{ \begin{array}{l} \uparrow f_{mi}^*(\varepsilon_i) \\ \uparrow \Pi_i(\varepsilon_i) \end{array} \right. \end{array} \right. \quad (26)$$

4. Разработана модель изменения поверхностной энергии контактирующих сред адгезионного соединения, включающего в себя модифицированный металл подложки, в том числе, с учетом топологии контактной поверхности:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_K = \sum \rho_w \in [\sigma_K, \sigma_H, S_K, l_K, W_0] \\ E_{пов}^{\Phi} = E_{пов}^{1\Phi} - E_{пов}^{2\Phi} \\ \sigma_H \rightarrow \downarrow \\ S \rightarrow \uparrow; \text{ (или } \downarrow) \\ \Delta G_s = \Delta \sigma_H \cdot \Delta S \rightarrow \downarrow \\ h_{покр} = h_{впад} + h_{выст} = h_{впад} + 0,6 \text{ мкм}, (27) \\ \sum A_{ц} = N_i^a \cdot A_{цi} \\ W_{адг} = \gamma \sum A_{ц} N_i^a \\ N_i^a = (400 \dots 2000) N_{3н} \\ \gamma A_{ц} N_i = \sigma_{иц} (1 + \cos \theta_{ш}) \\ \sum N = \frac{\sum A_{ц}}{(x_i y_i)} = \frac{N_i^a \cdot A_{цi}}{(x_i y_i)} = \frac{(400 \dots 2000) N_{3н}}{(x_i y_i)} \end{array} \right.$$

где $h_{выст} = 0,6 \text{ мкм}$ – предельная толщина покрытия по выступам системы «подложка-покрытие»; $h_{впад} = f(Ra, \chi)$; x_i, y_i – текущее межатомное расстояние (период) кристаллической решетки металла, нм; $\sum A_{ц}$ – суммарная площадь фактического активного контакта фаз при напылении, мм².

5. Предложена математическая модель, описывающая образование устойчивых адгезионных связей системы «модифицированная подложка-покрытие»:

$$\left\{ \begin{array}{l} W_{адг} = \gamma \sum A_{ц} N_i^a \\ N_i^a = (400 \dots 2000) N_{3н} \\ \sum N = \frac{\sum A_{ц}}{(x_i y_i)} = \frac{N_i^a \cdot A_{цi}}{(x_i y_i)} = \frac{(400 \dots 2000) N_{3н}}{(x_i y_i)} \\ 0,5 \frac{\Delta W_{\Sigma}}{S_i^a} \geq [E_s] \\ \chi = \frac{S_i}{S_0} = \frac{S_2}{S_0} \geq 1,5 \text{ или } \chi = \frac{S_i^{адг}}{S_0^{адг}} \geq 1,5 \\ e_{накопл} = \ln\left(\frac{F_{3н}^{адг}(0)}{F_{3н}^{адг}(t)}\right) = (0,27 \dots 0,43) \\ e_{накопл} = \ln\left(\frac{d_{3н}^{адг}(0)}{d_{3н}^{адг}(t)}\right) = (0,27 \dots 0,43) \quad (28) \\ \chi = \frac{S_i^{адг}}{S_0^{адг}} \geq 1,5 \\ \sum n_{дисл} = N_{дисл} \cong (400 \dots 2000) N_{3н} \\ \downarrow d_{3н} \Rightarrow \uparrow \sum S_{3н}^K / \uparrow \sum l_{3н}^K \\ \downarrow \frac{dd_{cp}}{dV} \Rightarrow \uparrow \frac{dW_i}{dV} \\ \downarrow d_{3н} \Rightarrow \uparrow N_{3н} (\uparrow \varepsilon F_{3н}^K; \uparrow \varepsilon l_{3н}^K) \Rightarrow (\downarrow \sigma_H, \downarrow \theta^0) \Rightarrow \uparrow K_{адг} \\ \downarrow \frac{dd_{3н}}{d\varepsilon} \Rightarrow \downarrow \frac{dW_i}{d\varepsilon} \Rightarrow \uparrow K_{адг} \\ \downarrow W_i \rightarrow \uparrow K_{адг} \end{array} \right.$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исходя из того, что при структурно-деформационном механизме интенсивной пластической деформации реализуется характерное изменение морфологии зеренной структуры, величина которой соотносится с величиной накопленной деформации, формулу накопленной деформации можно выразить следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} e_{накопл} = \ln\left(\frac{F_{3н}^{адг}(0)}{F_{3н}^{адг}(t)}\right) \\ \chi = \frac{S_i^{адг}}{S_0^{адг}} \geq 1,5 \end{array} \right. \quad (29)$$

Как установлено экспериментально [36], наибольший эффект контактного сцепления подложки и адгезива проявляется при изменении структуры подложки в процессе упрочнения в диапазоне прикладываемых деформаций $\varepsilon = (35 \dots 45)\%$, при этом накопленная дефор-

мация $e_{\text{накопл}}$ составит (0,27...0,43). Таким образом, формула (29) имеет следующую модификацию, учитывающая фактическую морфологию в диапазоне (35 ... 45)% :

$$\begin{cases} e_{\text{накопл}} = (0,27 \dots 0,43) \\ \chi = \frac{S_{\text{адд.}}}{S_0} \geq 1,5 \end{cases} \quad (30)$$

Модификация структуры металла подложки в результате механической активации металла при деформационном упрочнении определяет образование адгезии должного уровня, что коррелирует с результатом экспериментальной проверки при скрабировании адгезионных покрытий и анализе микроструктуры системы «подложка-покрытие» [36].

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность и признательность своему коллеге, учителю и соавтору, профессору, доктору технических наук, Кокорину Валерию Николаевичу, внесшему основной вклад в разработку представленных материалов. Профессор Кокорин В.Н. умер в мае 2024 года.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кротова, Н.А. Исследование физического состояния и химической активности поверхности, образованной при нарушении адгезионной связи / Н.А. Кротова // Проблемы физико-химической механики дисперсных структур и материалов. – Рига.: ЗИТАТНЕ, 1967. – С. 14-37.
2. Кардашов, Д.А. Синтетические клеи / Д.А. Кардашов. – М.: Химия, 1968, 504 с.
3. Дебройн, Н.А. Некоторые вопросы адгезии / Н.А. Дебройн // Химия и технология полимеров. – 1961. №6. – 126с.
4. Дерягин, Б.В. Адгезия твердых тел / Б.В. Дерягин, Н.А. Кротова, В.П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 279 с.
5. Дудчак, В.П. Теоретические предпосылки к исследованию адгезионной прочности полимерных конденсационных покрытий с основой / В.П. Дудчак // Электронная обработка материалов. – 2003, – №1. – С. 27-30
6. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. – М.: Ростехиздат, 1960. – 216 с.
7. Москвитин, Н.И. Склеивание полимеров / Н.И. Москвитин. – М.: Химия, 1968.
8. Берлин, А.А. Основы адгезии полимеров / А.А. Берлин, В.Е. Басин. – М.: Химия, 1974.
9. Бикерман, Я.О. Новые представления о прочности адгезионных связей полимеров / Я.О. Бикерман // Успехи химии, 1972. – Т. 41. – Вып. 8. – С. 1431-1436.
10. Гуль, В.Е. Микрореологические представления об адгезии пленочных полимерных материалов / В.Е. Гуль, С.В. Генель // Адгезия и прочность адгезионных соединений. – М., 1968. – С. 30-38
11. Лаврентьев, В.В. О молекулярно-кинетической трактовки зависимости адгезионной прочности / В.В. Лаврентьев // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – №11. – С.2579-2582
12. Притыкин, Л.М. О возможности оценки термодинамической гибкости макромолекул по энергии когезии их сегментов / Л.М. Притыкин, А.А. Аскадский, Е.С. Гальперн // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – № 1. – С.24-28.
13. Притыкин, Л.М. Расчет зависимости поверхностной энергии полимеров от их молекулярной массы / Л.М. Притыкин, Ю.В. Емельянов // Высокомолекулярные соединения. – 1984. – № 6. – С.433-442.
14. Притыкин, Л.М. Адгезия низкомолекулярных соединений: Теория и практика / Л.М. Притыкин, А. Н. Любченко, О. Б. Селютин и др. – Междунар. инженер. акад. и др. – СПб.: НИИХ, 1998. – 346 с.
15. Watanabe T. Grain boundary engineering historical perspective and future prospects // Mater sci USA, №6, 2011.
16. Мартин, Дж. В. Стабильность микроструктуры в металлических системах / Дж. В. Мартин, Дж. Д. Доэрти, Б. Кантор. – Кембридж.: Изд. Кем. университета, 1997.
17. Ауст К.Т. Энергия и структура зерен. Металлические интерфейсы / К.Т. Ауст, Б. Чармелс. – Кливленд, Огайо: ASM, 2012, – 153 с.
18. Саттон А. Интерфейсы в кристаллических материалах / А. Саттон, Р.В. Баллуфи. – Оксфорд.: Изд. Оксф. университета, 2007.
19. Watanabe T., Nishizawa S., Tsurekawa S. Complex inorganic solid structural stability and magnetic properties of alloys. – N. York.: Springer. 2005, 327 p.
20. Качанов Л.М. Основы теории пластичности / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1969. – 402 с.
21. Гун, Г.Я. Теоретические основы ОМД. Теория пластичности / Г.Я. Гун. – М.: Металлургия, 1973г.
22. Ильюшин, А.А. Пластичность: Основы математической теории / А.А. Ильюшин. – М.: АН СССР, 1963.
23. Ильюшин, А.А. Механика сплошной среды / А.А. Ильюшин. – М.: МГУ 1990.
24. Рудской, А.И. Теория и технология прокатного производства / А.И. Рудской, В.А. Лунев. – СПб.: Наука, 2005.
25. Колбастиков, Н.Г. Теория обработки металлов давлением. Сопротивление деформации и пластичность / Н.Г. Колбастиков. – СПб.: СПбГТУ, 2000, 320 с.
26. Лихачев, В.А. Кооперативные деформационные процессы и локализация деформации / В.А. Лихачев, В.Е. Панин и др., – Киев.: Наукова думка, 1989.- 320 с.
27. Качанов, Л.М. Основы теории пластичности / Л.М. Качанов. – М.: Наука, 1969. 420 с.
28. Полухин, П.И. Физические основы пластической деформации / П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Воронцов. – М.: Металлургия, 1982. – 584 с.
29. Хилл, Р. Математическая теория пластичности / Р. Хилл. – М.: Гостехиздат, 1956. – 407 с.
30. Ильюшин, А.А. Упругопластические деформации / А.А. Ильюшин. – М.: Логос, 2004. – 388 с.
31. Трусов, П.В. Эволюция зеренной структуры металлов и сплавов при интенсивном пластическом деформировании: континуальные модели / П.В. Трусов и др. // Вестник ПНИПУ. Механика. 2022. – №1. – С. 123-155.
32. Симонов, Ю.Н. Физика прочности и механические испытания металлов / Ю.Н. Симонов, М.Ю. Симонов. – Пермь.: ПЦИПУ, 2020.

33. Лычагин Д.В. Классификация и масштабная иерархия структурных элементов деформации ГЦК-монокристаллов / Д.В. Лычагин, В.А. Старченко, Ю.В. Соловьева // Физическая мезомеханика. – 2005. – № 8. – С. 67-77.
34. Кокорин, В.Н. Структурообразование в процессе консолидации порошковых материалов в присутствии жидкой фазы / В.Н. Кокорин, А.А. Скворцов, и др. // Вестник СГТУ. – 2010. – № 3.
35. Кокорин, В.Н. Ротационное обратное выдавливание высокоплотных тонкостенных цилиндрических деталей из спеченных порошковых заготовок: Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: (05.03.05) / В.Н. Кокорин. – Ленингр. политехн. ин-т им. М. И. Калинина. – Л., 1988. – 15 с.
36. Кокорин, В.Н. Исследование адгезионной способности модифицированной системы «подложка-покрытие» / В.Н. Кокорин, О.И. Морозов, Н.В. Мишов // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2023. – Т. 19. – № 11 (220). – С. 164-169.

ANALYSIS OF THE EFFECT OF PRELIMINARY MECHANICAL ACTIVATION OF THE SURFACE LAYER ON THE ADHESION CHARACTERISTICS OF THE METAL SURFACE OF THE SUBSTRATE-COATING SYSTEM

© 2024 O.I. Morozov, Yu.A. Titov, N.V. Mishov, D.I. Morozov, D.A. Rodionov

Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russia

The article proposes a new concept of the theory of adhesion, which is based on the analysis of the energy state of the surface layer of the substrate (substrate). The results of research on the analysis and identification of the nature and mechanisms of adhesive forces, as well as the nature of changes in the energy potential of the contacting phases of the substrate-coating system are presented in a comprehensive analysis of the phenomenological processes of structuring the granular interfacial surface during the implementation of preliminary mechanical activation using loading schemes characteristic of OMD processes. The nature and contribution to the process of the influence of the characteristics of the structurally deformed components of the substrate/substrate, their morphology, the influence of the quality of the intergranular contact surface on the amount of surface energy (Gibbs index), as well as the level of surface tension σ_n , which determines the nature of wetting the surface of the substrate and the course of adhesive phenomena of mechanical activation of its surface layer, are proposed and revealed. A technique is proposed for fixing the stages of intense plastic deformation, taking into account the structural and deformation characteristics of the modified substrate and the level of accumulated deformation, based on the dislocation mechanism of cold plastic loading, as well as changes in the grain structure (accumulated deformation). A mathematical model of grain structure change during deformation hardening of metal is proposed. A physical and mathematical model of the change in the surface energy of the contacting media of an adhesive compound, including a modified metal substrate, has been developed, including taking into account the topology of the contact surface. A mathematical model describing the formation of stable adhesive bonds of the modified substrate-coating system is proposed.

Keywords: wear-resistant coatings, titanium nitride, substrate, plastic deformation, mechanical activation, adhesion, grain, hardening, cleavage, free energy, mathematical model.

DOI: 10.37313/1990-5378-2024-26-6-56-68

EDN: FPNFEK

REFERENCES

1. Krotova, N.A. Issledovanie fizicheskogo sostoyaniya i himicheskoy aktivnosti poverhnosti, obrazovannoy pri narushenii adgezionnoy svyazi / N.A. Krotova // Problemy fiziko-himicheskoy mekhaniki dispersnykh struktur i materialov. – Riga.: ZITATNE, 1967. – S. 14-37.
2. Kardashov, D.A. Sinteticheskie klei / D.A. Kardashov. – M.: Himiya, 1968, 504 s.
3. Debrojn, N.A. Nekotorye voprosy adgezii / N.A. Debrojn // Himiya i tekhnologiya polimerov. – 1961. №6. – 126s.
4. Deryagin, B.V. Adgeziya tverdyh tel / B.V. Deryagin, N.A. Krotova, V.P. Smilga. – M.: Nauka, 1973. – 279 s.
5. Dudchak, V.P. Teoreticheskie predposylki k issledovaniyu adgezionnoy prochnosti polimernykh kondensacionnykh pokrytij s osnovoy / V.P. Dudchak // Elektronnaya obrabotka materialov. – 2003, – №1. – S. 27-30
6. Voyuckij, S.S. Autogeziya i adgeziya vysokopolimerov / S.S. Voyuckij. – M.: Rostekhizdat, 1960. – 216 s.
7. Moskvitin, N.I. Skleivanie polimerov / N.I. Moskvitin. – M.: Himiya, 1968.
8. Berlin, A.A. Osnovy adgezii polimerov / A.A. Berlin, V.E. Basin. – M.: Himiya, 1974.
9. Bikerma, Ya.O. Novye predstavleniya o prochnosti adgezionnykh svyazey polimerov / Ya.O. Bikerma // Uspekhi himii, 1972. – T. 41. – Vyp. 8. – S. 1431-1436.
10. Gul', V.E. Mikroreologicheskie predstavleniya ob adgezii plenochnykh polimernykh materialov / V.E. Gul', S.V. Genel' // Adgeziya i prochnost' adgezionnykh soedinenij. – M., 1968. – S. 30-38.
11. Lavrent'ev, V.V. O molekulyarno-kineticheskoy traktovki zavisimosti adgezionnoy prochnosti / V.V. Lavrent'ev // Vysokomolekulyarnye soedineniya. – 1973. – №11. – S. 2579-2582
12. Pritykin, L.M. O vozmozhnosti ocenki termodinamicheskoy gibkosti makromolekul po

- energii kogezi ih segmentov / L.M. Pritykin, A.A. Askadskij, E.S. Gal'pern // *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. – 1985. – № 1. – S. 24-28.
13. Pritykin, L.M. Raschet zavisimosti poverhnostnoj energii polimerov ot ih molekulyarnoj massy / L.M. Pritykin, Yu.V. Emel'yanov // *Vysokomolekulyarnye soedineniya*. – 1984. – № 6. – S. 433-442.
 14. Pritykin, L.M. Adgeziya nizkomolekulyarnyh soedinenij: Teoriya i praktika / L.M. Pritykin, A. N. Lyubchenko, O. B. Selyutin i dr.. – *Mezhdunar. inzhener. akad. i dr.* – SPb.: NIIH, 1998. – 346 s.
 15. Watanabe T. Grain boundary engineering histocal perspective and future prospeets // *Mater sci USA*, №6, 2011.
 16. Martin, Dzh. V. Stabil'nost' mikrostruktury v metallicheskikh sistemah / Dzh. V. Martin, Dzh. D. Doerti, B. Kantor. – *Kembridzh.*: Izd. Kem. universiteta, 1997.
 17. Aust K.T. Energiya i struktura zeren. Metallicheskie interfejsy / K.T. Aust, B. Charmels. – *Klivlend, Ogajo: ASM*, 2012, – 153 s.
 18. Satton A. Interfejsy v kristallicheskikh materialah / A. Satton, R.V. Ballufi. – *Oksford.*: Izd. Oksf. universiteta, 2007.
 19. Watanabe T., Nishizawa S., Tsurekawa S. Complex inorganic solid structural stability and magnetic properties of alloys. – *N. York.*: Springer. 2005, 327 p.
 20. Kachanov, L.M. Osnovy teorii plastichnosti / L.M. Kachanov. – *M.*: Nauka, 1969. – 402 s.
 21. Gun, G.Ya. Teoreticheskie osnovy OMD. Teoriya plastichnosti / G.Ya. Gun. – *M.*: Metallurgiya, 1973g.
 22. Il'yushin, A.A. Plastichnost': Osnovy matematicheskoy teorii / A.A. Il'yushin. – *M.*: AN SSSR, 1963.
 23. Il'yushin, A.A. Mekhanika sploshnoj sredy / A.A. Il'yushin. – *M.*: MGU 1990.
 24. Rudskoj, A.I. Teoriya i tekhnologiya prokatnogo proizvodstva / A.I. Rudskoj, V.A. Lunev. – *SPb.*: Nauka, 2005.
 25. Kolbastnikov, N.G. Teoriya obrabotki metallov davleniem. Soprotivlenie deformacii i plastichnost' / N.G. Kolbastnikov. – *SPb.*: SPbGTU, 2000, 320 s.
 26. Lihachev, V.A. Kooperativnye deformacionnye processy i lokalizaciya deformacii / V.A. Lihachev, V.E. Panin i dr., – *Kiev.*: Naukova dumka, 1989.- 320 s.
 27. Kachanov, L.M. Osnovy teorii plastichnosti / L.M. Kachanov. – *M.*: Nauka, 1969. 420 s.
 28. Poluhin, P.I. Fizicheskie osnovy plasticheskoy deformacii / P.I. Poluhin, S.S. Gorelik, V.K. Voroncov. – *M.*: Metallurgiya, 1982. – 584 s.
 29. Hill, R. Matematicheskaya teoriya plastichnosti / R. Hill. – *M.*: Gostekhizdat, 1956. – 407 s.
 30. Il'yushin, A.A. Uprugoplasticheskie deformacii / A.A. Il'yushin. – *M.*: Logos, 2004. – 388 s.
 31. Trusov, P.V. Evolyuciya zerennoj struktury metallov i splavov pri intensivnom plasticheskom deformirovanii: kontinual'nye modeli / P.V. Trusov i dr. // *Vestnik PNIPU. Mekhanika*. – 2022 – №1 – S. 123-155.
 32. Simonov, Yu.N. Fizika prochnosti i mekhanicheskie ispytaniya metallov / Yu.N. Simonov, M.Yu. Simonov. – *Perm'*: PCIPU, 2020.
 33. Lychagin D.V. Klassifikaciya i masshtabnaya ierarhiya strukturnyh elementov deformacii GCK-monokristallov / D.V. Lychagin, V.A. Starchenko, Yu.V. Solov'eva // *Fizicheskaya mezomekhanika*. – 2005. – № 8. – S. 67-77.
 34. Kokorin, V.N. Strukturnoobrazovanie v processe konsolidacii poroshkovyh materialov v prisutstvii zhidkoj fazy / V.N. Kokorin, A.A. Skvorcov, i dr. // *Vestnik SGTU*. – 2010. – № 3.
 35. Kokorin, V.N. Rotacionnoe obratnoe vydavlivanie vysokoplotnyh tonkostennyh cilindricheskikh detalej iz spechennyh poroshkovyh zagotovok: Avtoref. diss. ... kand. tekhn. nauk: (05.03.05) / V.N. Kokorin. – *Leningr. politekhn. in-t im. M. I. Kalinina*. – L., 1988. – 15 s.
 36. Kokorin, V.N. Issledovanie adgezionnoj sposobnosti modifitsirovannoj sistemy «podlozhka-pokrytie» / V.N. Kokorin, O.I. Morozov, N.V. Mishov // *Uprochnyayushchie tekhnologii i pokrytiya*. – 2023. – T. 19. – № 11 (220). – S. 164-169.

Oleg Morozov, Candidate of Technical Sciences, Acting Head of the Department of Materials Science and Metal Processing by Pressure. E-mail: olmorozov-rabota@yandex.ru

Yuri Titov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Materials Science and Metal Processing by Pressure. E-mail: tya@ulstu.ru

Nikolay Mishov, PhD Student of the 3rd year of Study, Senior Lecturer at the Department of Materials Science and Metal Processing by Pressure. E-mail: nikolaimishov@mail.ru

Morozov Denis, Assistant Professor of the Department of Design and Technology of Electronic Means. E-mail: dmorozov-work@mail.ru

Dmitry Rodionov, a 2-year Postgraduate Student of the Department of Materials Science and Metal Processing by Pressure. E-mail: rodionovda1@yandex.ru