

Научная статья

УДК 539.612:544.032.2:544.463

doi:10.30987/2223-4608-2023-1-9-19

Кинетическая модель разрушения адгезионного соединения порошкового покрытия и металлического субстрата

Михаил Евгеньевич Соловьев¹, д.ф.-м.н.,
Алексей Борисович Раухваргер², к.ф.-м.н.,

Сергей Львович Балдаев³, к.т.н.,

Лев Христофорович Балдаев⁴, д.т.н.

^{1,2} Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
^{3,4} ООО «Технологические системы защитных покрытий», г. Москва, г. Щербинка, Россия

¹ me_s@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8840-248X>

² ABRRS@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

³ s.baldaev@tspc.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

⁴ l.baldaev@tspc.ru, <https://orcid.org/0000-0000-0000-0000>

Аннотация. Рассмотрена кинетическая модель долговечности адгезионного соединения металлов при нагружении методом нормального отрыва. Приведены результаты исследования влияния параметров соединения на характер изменения концентрации адгезионных связей. Приведены теоретические оценки параметров соединения, при которых обеспечивается безопасный режим долговечности.

Ключевые слова: порошковые покрытия, адгезионные соединения, кинетика разрушения, прогнозирование долговечности

Для цитирования: Соловьев М.Е., Раухваргер А.Б., Балдаев С.Л., Балдаев Л.Х. Кинетическая модель разрушения адгезионного соединения порошкового покрытия и металлического субстрата // Наукоёмкие технологии в машиностроении. – 2023. – №1 (139). – С. 9-19. doi: 10.30987/2223-4608-2023-1-9-19.

Original article

Kinetic model of destruction of adhesive bounding of powder coating and metal host material

Mikhail E. Soloviev¹, Dr.Sci. in Physics and Mathematics,
Alexey B. Rauhvarger², Can.Sci. in Physics and Mathematics,

Sergey L. Baldaev³, Can.Sc.Tech.,

Lev K. Baldaev⁴, Dr.Sc.Tech.

^{1,2} Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russia

^{3,4} LLC «Technological systems of protective coatings», Moscow, Shcherbinka, Russia

¹ me_s@mail.ru, ² ABRRS@yandex.ru, ³ s.baldaev@tspc.ru, ⁴ l.baldaev@tspc.ru

Abstract. Ageing quality kinetic model of adhesive compound of metals, when subjected to loadings by normal fracture method, is viewed. The results of the study of compound parameters effect on the pattern of change in the concentration of adhesive bonds are given. The article presents theoretical prediction of compound parameters for a safe ageing quality mode.

Keywords: powder coatings, adhesive compounds, fracture kinetics, ageing quality prediction

For citation: Soloviev M.Evg., Rauhvarger A.B., Baldaev S.L., Baldaev L.K. Kinetic model of destruction of adhesive bounding of powder coating and metal host material. / Science intensive technologies in mechanical engineering, 2023, no. 1 (139), pp. 9-19. doi: 10.30987/2223-4608-2023-1-9-19.

Введение

Создание на поверхности металлических субстратов специальных покрытий методом газотермического напыления порошков является современной технологией, обеспечивающей антикоррозионные свойства деталей в машиностроении, восстановление поверхностей изношенных изделий, а также придание им многих функциональных свойств: повышенной износостойкости, твердости, теплостойкости [1–3]. Процесс нанесения покрытия заключается в нагреве, диспергировании и переносе частиц распыляемого материала высокоскоростным газовым потоком и формировании на подложке компактного слоя.

Одним из важнейших параметров, определяющих качество покрытия, является прочность его адгезионной связи с металлической основой детали. Особенностью механических испытаний адгезионных свойств покрытий на нормальный отрыв, по сравнению с традиционными испытаниями адгезионных соединений деталей при помощи клеев [4], является техническая сложность в закреплении собственно покрытия в зажиме разрывной машины.

В этой связи в отечественном стандарте [5] предусмотрен метод испытания адгезионной прочности газотермических металлических покрытий на отрыв путем приклеивания образца с покрытием к контробразцу без покрытия при помощи эпоксидного клея и дальнейшего растяжения склеенных образцов в зажимах разрывной машины. Аналогичный метод испытания предусмотрен и в международном стандарте ASTM C633-13 [6]. Очевидно, что таким способом можно испытывать покрытия, прочность адгезионной связи которых с основой не превышает прочности связи с клеем. Хотя стандартом [5] предусмотрено, что прочность связи покрытия при этом должна составлять не менее 30 МПа, когезионная прочность клея часто оказывается меньше [7], что не позволяет достоверно оценить прочность адгезионной связи покрытия. В связи с этим недостатком предложены методы испытания покрытий на отрыв и сдвиг при помощи штифтов [8–10]. Однако при таких методах испытания создаются дополнительные изгибающие, фрикционные и другие силы на границе «покрытие – подложка», что не позволяет получать истинные значения адгезионной прочности [10].

К традиционным факторам, влияющим на адгезионную прочность покрытий, а также и клеевых соединений, таким как характер поверхности субстрата и ее подготовка [11–14], в случае газотермических покрытий добавляются

еще такие специфические параметры, как толщина покрытия [15, 16], размер частиц порошка и условия нанесения покрытия [17, 18], температура подложки и частиц [19], их скорость в момент соприкосновения с подложкой [20, 21].

Определение адгезионной прочности является кратковременным испытанием, тогда как на практике более важным параметром является длительная прочность или долговечность. В 2022 г. исполнился 50-летний юбилей с момента публикации обзора [22], авторы которого подвели итог многолетним исследованиям долговечности самых разных материалов, проводимых под руководством академика С.Н. Журкова. Основным результатом этих исследований явилось экспериментальное обоснование зависимости времени до разрушения t материала под нагрузкой от величины приложенного к нему постоянного растягивающего напряжения и температуры, получившей название формулы Журкова

$$t = t_0 e^{\frac{E - \gamma \sigma}{k_B T}}, \quad (1)$$

где E – параметр, близкий к энергии освобождения атома для конкретного материала; t_0 – значение, близкое к периоду колебаний атомов или молекул в твердых телах; σ – постоянное механическое напряжение, приложенное к образцу; T – температура; k_B – постоянная Больцмана; γ – определяемый из опытных данных коэффициент влияния напряжения.

При наличии соответствующих опытных данных формула Журкова легко проверяется: графики зависимости $t(\sigma)$ при постоянной температуре должны спрямляться в координатах $\ln\left(\frac{t}{t_0}\right) - \sigma$, а зависимости $t(T)$ при постоянном напряжении – в координатах $\ln\left(\frac{t}{t_0}\right) - \frac{1}{T}$, что соответствует действительности, как продемонстрировано в обзоре [22] на многочисленных примерах.

Формула Журкова не выведена на основе физической теории, а является обобщением экспериментальных фактов. Его «кинетическая теория прочности» по сути являлась лишь концепцией, объясняющей наблюдаемые явления с позиций молекулярно-кинетического механизма.

В то же время еще до начала исследований его школы уже существовала строгая в физическом смысле теория, описывающая процесс разрушения в молекулярных терминах. Автором ее являлся один из создателей теории абсолютных скоростей химических реакций [23] Генри Эйринг. В работе [24] Эйринг, используя

модель переходного комплекса, предложил теорию вязкости, пластичности и диффузии. На основе этой теории в работе [25] он совместно с А. Тобольским предложил модель разрушения полимеров, которая предсказывала линейную зависимость логарифма долговечности от приложенного напряжения, что соответствует уравнению (1). Стоит заметить, что эксперименты, в которых зависимости долговечности от напряжения спрямляются в полулогарифмических координатах были опубликованы еще ранее [26].

Согласно теории Эйринга и Тобольского кинетическое уравнение, описывающее изменение числа связей на единицу площади поперечного сечения в материале N , находящемся под напряжением σ имеет вид:

$$\frac{dN}{dt} = -N \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger_0}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{\sigma \lambda}{2Nk_B T}\right), \quad (2)$$

где ΔG^\ddagger_0 – свободная энергия активации разрыва связи; λ – расстояние между равновесными положениями разрываемой связи.

Для больших значений параметра $\frac{\sigma \lambda}{2Nk_B T}$ интегрирование уравнения (2) дает следующее выражение для времени полного разрушения образца:

$$t = \frac{2N_0 h}{\sigma \lambda} \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger_0 - \sigma \lambda / 2N_0}{k_B T}\right), \quad (3)$$

где N_0 – начальная поверхностная концентрация связей, а активационный объем $\frac{\lambda}{2N_0}$ представляет собой площадь поперечного сечения разрываемой связи, умноженную на ее длину при разрыве.

Следует заметить, что хотя в уравнении (3) зависимость долговечности от напряжения в показателе экспоненты линейна, как и в уравнении Журкова, однако, в уравнении Эйринга-Тобольского напряжение входит также и в знаменатель в предэкспоненциальном множителе.

Исследования разрушения различных материалов показывают, что линейная зависимость энергии активации в уравнении долговечности от напряжения выполняется не всегда. Более того, сам экспоненциальный закон зависимости долговечности от напряжения может не выполняться. В частности, Г.М. Бартенев показал, что для эластомеров лучше выполняется не экспоненциальная, а степенная зависимость, что соответствует ее спрямлению не в полулогарифмических, а в двойных логарифмических координатах. В монографии [27] автор подробно проанализировал различные режимы разрушения и особенности кривой

долговечности полимеров при малых и больших напряжениях.

Современные исследования по молекулярным теориям прочности развиваются в двух направлениях. С одной стороны, с использованием квантово-химического и молекулярно-динамического моделирования изучается элементарный акт разрушения и кинетика разрыва молекул для различных химических систем [28–31]. С другой стороны, предпринимаются усилия совместить молекулярно-кинетическую модель разрушения с классическими феноменологическими теориями прочности с целью учесть в молекулярной модели особенности напряженно-деформированного состояния материала в вершине растущей трещины [32, 33].

Возвращаясь к адгезионному разрушению покрытий, отметим, что в связи со сложностью их испытаний на долговечность, важно определить режимы их длительного разрушения для того, чтобы прогнозировать эксплуатационные свойства. Кроме того, поскольку, их испытания производятся при переменной нагрузке, необходимо иметь кинетическое уравнение разрушения адгезионных связей, что позволяет рассчитывать прочность, не прибегая к использованию интеграла Бейли.

Кинетическое уравнение такого типа применительно к адгезионным системам «металл-полимер» было предложено в работе [34], где было указано на существование трех режимов разрушения адгезионного соединения.

Целью настоящей работы является развитие данного подхода применительно к адгезионным соединениям металлических покрытий.

Результаты и обсуждение

Предлагаемая кинетическая модель исходит из молекулярных представлений о связях между поверхностно соединенными материалами (химических, физических) и описании их разрушения и восстановления как химической реакции первого порядка с учетом и чисто механического разрыва связей, когда нагрузка на связь достигает критического значения, обусловленного достижением энергии упругости связи значения исходной энергии активации.

Предполагается, что энергия связи зависит от ее деформации следующим образом

$$U = \begin{cases} -E + \frac{gx^2}{2}, & x < r \\ 0, & x > r \end{cases}, \quad (4)$$

где E – максимальная глубина потенциальной ямы; g – жесткость связи; x – удлинение связей под действием нагрузки; r – максимальное (разрывное) удлинение связи, при котором упругая

составляющая энергии связи достигает значения E :

$$r = \sqrt{\frac{2E}{g}}. \quad (5)$$

Пока удлинение не достигло этой величины связи могут разрываться только по термофлуктуационному механизму, преодолевая энергетический барьер $E - \frac{gx^2}{2}$, что может быть описано уравнением химической кинетики с учетом как прямой активационной реакции (с учетом формулы Аррениуса), так и обратной безактивационной реакции восстановления связей:

$$\frac{d\xi}{dt} = -J e^{\frac{-1}{k_B T} \left(E - \frac{gx^2}{2} \right)}, \quad (6)$$

где ξ – поверхностная концентрация неразорванных связей; ξ_0 – максимально возможное значение поверхностной концентрации неразорванных связей, определяемое химическим составом поверхности, раздела; J – предэкспонента константы реакции разрыва связей, не зависящая или слабо зависящая от температуры; J' – константа обратной реакции.

Сопоставляя стационарному решению термодинамическое равновесие, как это обычно предполагается в химической кинетике, получим выражение для константы обратной реакции J' , что приведет уравнение (6) к виду:

$$\frac{d\xi}{dt} = J \left(-e^{\frac{-1}{k_B T} \left(E - \frac{gx^2}{2} \right)} \xi + (\xi - \xi_0) \right). \quad (7)$$

Выразим удлинение связей через механическое напряжение σ :

$$x = \frac{\sigma}{g\xi}. \quad (8)$$

Тогда критическому удлинению, при котором происходит механический разрыв связи согласно (5), соответствует критическое напряжение

$$\sigma_d = \sqrt{2gE\xi_0}. \quad (9)$$

Подставляя (8) в (7) и выражая жесткость связи из (9), получим следующую форму кинетического уравнения:

$$\frac{d\xi}{dt} = J \left(-e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\sigma^2 \xi_0^2}{\sigma_d^2 \xi^2} \right)} \xi + (\xi_0 - \xi) \right). \quad (10)$$

В уравнении (10) удобно перейти к нормированной поверхностной концентрации связей, что дает выражение:

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = J \left(-e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\bar{\xi}_d^2}{\bar{\xi}^2} \right)} \bar{\xi} + (1 - \bar{\xi}) \right), \quad (11)$$

где $\bar{\xi} = \frac{\xi}{\xi_0}$ – нормированная поверхностная концентрация связей; $\bar{\xi}_d = \frac{\sigma}{\sigma_d}$ – предельное значение $\bar{\xi}$, при котором происходит механический разрыв всех оставшихся связей.

Под действием напряжения уменьшается энергия активации реакции разрыва связи, а константа обратной реакции остается без изменений, что приводит к уменьшению поверхностной концентрации неразорванных связей и, как следствие, – к увеличению нагрузки на каждую связь. Это, в свою очередь, еще более понижает энергию активации.

В дальнейших рассуждениях будем считать, что нормированная начальная концентрация неразорванных связей больше критической $\bar{\xi}(0) > \bar{\xi}_d$, так как в противном случае разрыв произойдет сразу же при приложении нагрузки.

В отличие от других кинетических теорий, описанная модель приводит к существованию безопасного диапазона.

Безопасный режим имеет место при $\bar{\xi}_d < 0,5$, что по определению $\bar{\xi}_d$ означает $\sigma < 0,5\sigma_d$, поскольку в этом случае при $\bar{\xi} = \bar{\xi}_d$ правая часть (11) положительна, т.е. это значение недостижимо при начальной концентрации связей больше критической.

Существует также диапазон, который можно назвать квазибезопасным. Для понимания этого диапазона следует рассмотреть правую часть (4) без множителя J , как функцию $v(\bar{\xi})$ при различных значениях $\bar{\xi}_d$:

$$v(\bar{\xi}) = -e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\bar{\xi}_d^2}{\bar{\xi}^2} \right)} \bar{\xi} + (1 - \bar{\xi}).$$

Эта функция имеет максимум при значении $\bar{\xi} = z$, удовлетворяющему уравнению $e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\bar{\xi}_d^2}{z^2} \right)} \left(-1 + 2 \frac{E}{k_B T} \frac{\bar{\xi}_d^2}{z^2} \right) = 1$, которое может быть решено только численно при конкретных параметрах. Подстановка этого значения в $v(\bar{\xi})$ дает максимальное значение скорости изменения концентрации связей $v_{\max} = v(z)$, зависящее от $\bar{\xi}_d$. На границе безопасного диапазона ($\bar{\xi}_d = 0,5$) это значение положительно ($v_{\max} > 0$), при дальнейшем увеличении $\bar{\xi}_d$ значение v_{\max} убывает, оставаясь положительным до некоторого значения $\bar{\xi}_d = \bar{\xi}_d^*$, при котором $v_{\max} = 0$.

В диапазоне значений $\bar{\xi}_d \in (0,5; \bar{\xi}_d)$, соответственно, положительности v_{\max} , уравнение равновесия $v(\bar{\xi}) = 0$ имеет два корня $\bar{\xi}_1$ и $\bar{\xi}_2$ (для определенности будем считать $\bar{\xi}_1 < \bar{\xi}_2$), причем $\bar{\xi}_1 > \bar{\xi}_d$ (рис. 1).

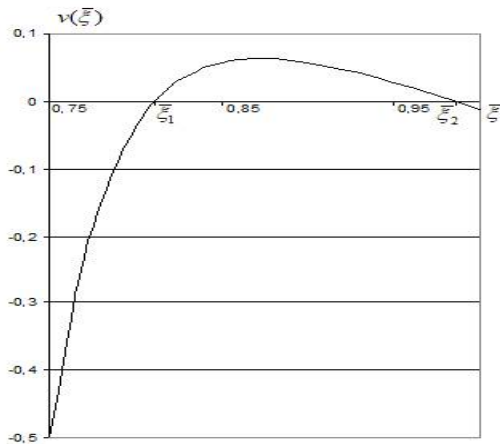


Рис. 1. График зависимости скорости изменения нормированной поверхностной концентрации связей от нормированной концентрации при $\frac{E}{kT} = 10; \bar{\xi}_d = 0,75$

В качестве начального значения $\bar{\xi}$ в обычной ситуации следует брать равновесное значение при данной температуре без напряжения $\bar{\xi}(0) = \frac{1}{1 + e^{\frac{-E}{kBT}}}$, которое в большинстве практически интересных случаев близко к единице, т.е. находится в интервале $(\bar{\xi}_2; 1)$. Скорость в этом диапазоне отрицательна, следовательно, с течением времени нормированная концентрация будет уменьшаться, постепенно приближаясь к равновесному состоянию $\bar{\xi}_2$. Если по каким-либо причинам флуктуации несколько отклонят состояние от равновесия влево, то оно будет восстанавливаться в связи с положительной скоростью слева от $\bar{\xi}_2$.

Однако в этом случае существует другое равновесное состояние со значением $\bar{\xi}_1$. В результате локальных дефектов соединяемых поверхностей материала может оказаться, что физико-химические условия существования связей в области дефекта нарушаются, и начальная концентрация в области дефекта оказывается в диапазоне $(\bar{\xi}_d; \bar{\xi}_1)$, что в связи с отрицательной скоростью в этом диапазоне через некоторое время приведет к уменьшению концентрации до значения $\bar{\xi}_d$ и локальному разрушению соединения. Если наличие таких дефектных областей большое, это может приводить к значительному увеличению напряжения на нормальных областях и к их постепенному разрушению. Таким образом, в этом случае нет гаран-

тии бесконечной долговечности. Явления, которые будут в этом случае определять долговечность, находятся за пределами данной модели и требуют отдельного рассмотрения. Но данная модель указывает на саму возможность таких явлений в квазибезопасном диапазоне.

Наконец, если $\bar{\xi}_d$ превосходит критическое значение $\bar{\xi}_d$, максимум скорости отрицателен (рис. 2). В этом случае отсутствуют равновесные состояния, и концентрация связей будет уменьшаться до значения $\bar{\xi}_d$ с последующим механическим разрывом. Этот диапазон $(\bar{\xi}_d > \bar{\xi}_d)$ можно назвать диапазоном прогнозируемой долговечности, так как в этом случае процесс закончится разрушением, и модель позволяет рассчитать время до разрушения при заданных температуре и напряжении.

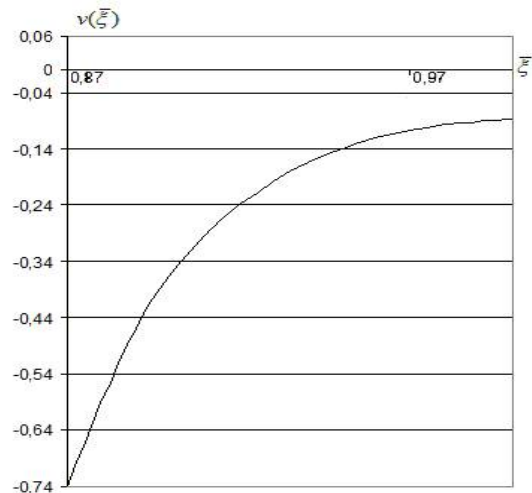


Рис. 2. График зависимости скорости изменения нормированной поверхностной концентрации связей от нормированной концентрации при $\frac{E}{kBT} = 10; \bar{\xi}_d = 0,87$

Для режима прогнозируемой долговечности из кинетического уравнения (11) можно получить выражение для долговечности соединения при заданных температуре и напряжении:

$$Jt = \frac{1}{\int_{\bar{\xi}(0)}^{\bar{\xi}_d} \left((1 - \bar{\xi}) - e^{\frac{-E}{kBT} \left(1 - \frac{\bar{\xi}_d^2}{\bar{\xi}^2} \right)} \bar{\xi} \right) d\bar{\xi}} \quad (12)$$

Численное исследование зависимости $\ln(Jt)$ от $\bar{\xi}_d$ по формуле (6) (рис. 3) показывает, что на значительном диапазоне значений $\bar{\xi}_d$ эта зависимость близка к линейной. Отклонение происходит при приближении к квазибезопасному диапазону и при приближении $\bar{\xi}_d$ к единице, когда почти не остается запаса для механического разрыва связи.

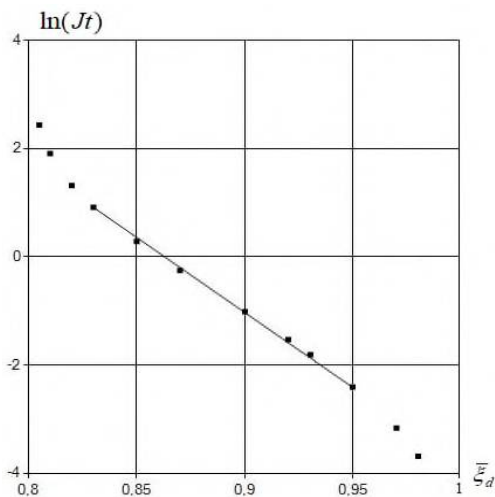


Рис. 3. Результаты расчета по формуле (6) при $\xi_d \approx 0,86$ в диапазоне $\frac{E}{k_B T} \in [5; 15]$, $\xi(0) = 1$. Маркерами показаны рассчитанные точки, сплошной линией – прямая, вычисленная из условия наилучшего соответствия в диапазоне $\frac{E}{k_B T} \in [5; 12]$

Диапазон, близкий к линейному, наблюдается также и на зависимости $\ln(Jt)$ от $\frac{E}{k_B T}$ (рис. 4).

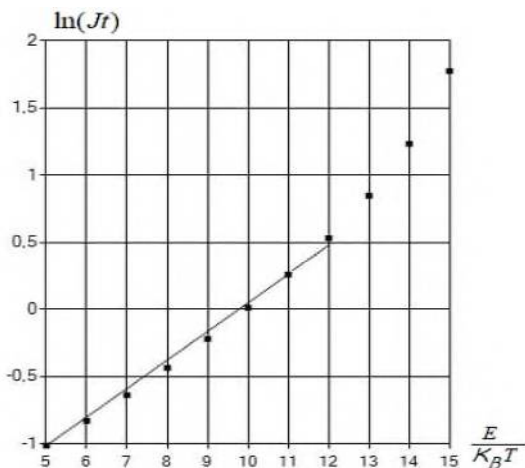


Рис. 4. Результаты расчета по формуле (12) при $\frac{E}{k_B T} = 10$ ($\xi_d \approx 0,8$), $\xi(0) = 1$. Маркерами показаны рассчитанные точки, сплошной линией – прямая, вычисленная из условия наилучшего соответствия в диапазоне $[0,83; 0,95]$

Таким образом, рассматриваемая модель в определенных диапазонах дает результаты, согласующиеся с формулой Журкова. Однако данная модель приводит и к необходимым отклонениям от формулы Журкова в определенных диапазонах, в том числе, к наличию безопасного и квазيبезопасного диапазонов.

Предлагаемая кинетическая модель может быть обобщена на случай, когда поверхностное соединение материалов производится разными связями с существенно различающимися энер-

гией и жесткостью. Это, в частности, будет существенным при описании разрушения наплавленных металлических покрытий, в связи с тем, что при температуре наплавки будет происходить интенсивная взаимная диффузия атомов соединяемых металлов, так что соединение будет осуществляться связями разных типов.

Рассмотрим случай, когда присутствуют связи двух типов: первый тип – связи с исходной энергией активации E_1 и жесткостью g_1 , второй тип – связи с исходной энергией активации E_2 и жесткостью g_2 .

Отрывное напряжение будет уравниваться упругостью связей, что дает выражение

$$\xi_1 g_1 x + \xi_2 g_2 x = \sigma, \quad (13)$$

где ξ_1 и ξ_2 – поверхностные концентрации связей первого и второго типа, соответственно; x – деформация связей. Тогда энергия упругости связи первого типа $U_1 = \frac{g_1 x^2}{2}$ и связей второго

типа $U_2 = \frac{g_2 x^2}{2}$ выражаются в виде:

$$U_1 = \frac{g_1 \sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2}, \quad (14)$$

$$U_2 = \frac{g_2 \sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2}. \quad (15)$$

Связи механически рвутся, когда энергия упругости достигает значения исходной энергии активации. Так что условие разрыва связей каждого типа, согласно (14) и (15), выразится в виде

$$\frac{E_1}{g_1} = \frac{\sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2}, \quad (16)$$

$$\frac{E_2}{g_2} = \frac{\sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2}. \quad (17)$$

В правой части обоих условий стоит одинаковое выражение. При уменьшении количества неразорванных связей каждого типа, эта величина будет расти в результате термофлуктуационного разрушения в соответствии с кинетическими уравнениями, но, в первую очередь, произойдет полный разрыв тех связей, для которых отношение исходной энергии активации к жесткости связи меньше. Для определенности будем считать

$$\frac{E_1}{g_1} < \frac{E_2}{g_2}. \quad (18)$$

Но, поскольку концентрация связей второго типа к моменту полного разрыва связей первого типа может быть еще не достаточной, для выполнения условия (17), напряжение в этом

случае будет удерживаться связями второго типа, пока не выполнится условие (17).

В связи с изложенным выше, в случае двух типов связей представляется затруднительным исследовать возможность безопасного и квазибезопасного режимов. Можно только решая кинетические уравнения, описывающие процесс, определить время жизни соединения, если оно окажется меньше заданного времени, или убедиться, что в течение заданного времени разрушения не произойдет.

Математическое описание процесса в соответствии с парадигмой рассматриваемой кинетической модели будет состоять в следующем.

При $t < t_1$ где t_1 – момент времени, в который выполнится условие (16), процесс описывается кинетическими уравнениями:

$$\frac{d\xi_1}{dt} = J_1 \left(-e^{\frac{-1}{k_B T} \left(E_1 - \frac{g_1 \sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2} \right)} \xi_1 + (\xi_{10} - \xi_1) \right), \quad (19)$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = J_2 \left(-e^{\frac{-1}{k_B T} \left(E_2 - \frac{g_2 \sigma^2}{2(\xi_1 g_1 + \xi_2 g_2)^2} \right)} \xi_2 + (\xi_{20} - \xi_2) \right) \quad (20)$$

при начальных условиях, соответствующих равновесию в отсутствии напряжения

$$\xi_1(0) = \frac{\xi_{10}}{1 + e^{\frac{-E_1}{k_B T}}}, \quad (21)$$

$$\xi_2(0) = \frac{\xi_{20}}{1 + e^{\frac{-E_2}{k_B T}}}. \quad (22)$$

При $t > t_1$, концентрация связей первого типа обращается в 0 и актуальным остается только

$$\frac{d\bar{\xi}}{dt} = J_2 \left(-e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\bar{\xi} d^2}{\xi^2} \right)} \bar{\xi} + (1 - \bar{\xi}) \right), \quad (23)$$

Здесь, как и в случае одного типа связей, можно перейти к нормированным величинам и привести вид уравнения к форме, подобной (11):

$$\frac{d\bar{\xi}_2}{dt} = J_2 \left(-e^{\frac{-1}{k_B T} \left(E_2 - \frac{\sigma^2}{2\bar{\xi}_2^2 g_2} \right)} \bar{\xi}_2 + (\bar{\xi}_{20} - \bar{\xi}_2) \right). \quad (24)$$

где нормированная поверхностная концентрация связей $\bar{\xi} = \frac{\xi}{\xi_{20}}$, а предельное значение

$$\bar{\xi}_{2d} = \frac{\sigma}{\sigma_{2d}}, \quad \sigma_{2d} = \sqrt{2g_2 E_2 \xi_{20}}.$$

Теперь возможно выяснение актуального диапазона напряжения (безопасный, квазибезопасный, диапазон прогнозируемой долговечности) подобно тому, как это показано при наличии только одного типа связей. Но здесь следует учитывать, что, поскольку связи второго типа уже частично разрушены термофлуктуационным механизмом до момента t_1 , в случае квазибезопасного режима начальная (в момент t_1) нормированная концентрация связей второго типа может попасть в интервал $[\bar{\xi}_d; \bar{\xi}_1]$ (см. рис. 1), что приведет к постепенному уменьшению нормированной концентрации до критического значения, как и в режиме прогнозируемой долговечности.

Таким образом, если имеет место режим прогнозируемой долговечности или квазибезопасный режим с попаданием начальной нормированной концентрации в указанный опасный интервал, оставшееся время жизни будет вычисляться подобно (12), а полное время жизни – по следующему выражению:

$$t = t_1 + \frac{1}{J_2 \int_{\bar{\xi}(t_1)}^{\bar{\xi}_d} \left((1 - \bar{\xi}) - e^{\frac{-E}{k_B T} \left(1 - \frac{\bar{\xi} d^2}{\xi^2} \right)} \bar{\xi} \right) d\bar{\xi}}, \quad (25)$$

$$\text{где } \bar{\xi}(t_1) = \frac{\xi(t_1)}{\xi_{20}}.$$

При большем количестве типов связей возможно аналогичное описание с несколькими критическими моментами времени, когда количество уравнений будет уменьшаться на единицу, (и с последним выражением полной долговечности подобно (25)).

Для практического использования кинетического уравнения (11) и критерия долговечности (12) в случае одного типа адгезионных связей необходима оценка на основании экспериментальных данных входящих в них параметров J , E и σ_d для конкретных адгезионных соединений. Для большего числа типов связей количество параметров, соответственно, возрастает. Однако результатов опытов по долговечности порошковых покрытий при разных температурах пока не опубликовано. Поэтому в настоящей работе ограничимся лишь теоретической оценкой данных параметров для одного типа связей из достаточно общих соображений.

Параметр J , учитывая соответствие критерия (12) формуле Журкова в области прогнозируемой долговечности, должен иметь порядок частоты колебаний атомов 10^{13} с^{-1} . Поскольку энергия активации в формуле Журкова по дан-

ным экспериментов с долговечностью металлов [22] близка (часто немного меньше) к теплоте их сублимации при стандартных условиях, энергию активации разрыва адгезионной связи металл-металл можно оценить по правилу смесей:

$$E_{12} = E_1 \varphi_1 + E_2 (1 - \varphi_1); \quad (26)$$

где E_{12} – энергия активации разрыва связей между атомами первого и второго типов; E_1, E_2 – энергии сублимации и первого и второго металлов соответственно; φ_1 – объемная доля атомов металла первого типа.

Энергии сублимации металлов можно вычислить из справочных значений энтальпий сублимации H_v по формуле

$$E_i = Hvi - RT. \quad (27)$$

Для оценки σ_d по формуле (9) необходимо оценить константу жесткости связи g и поверхностную концентрацию связей ξ_0 . Для связей одного типа константы жесткости могут быть оценены из парных потенциальных функций металлов, которые определяются из опытов [35]. Однако для межатомных потенциалов разных металлов нет надежных экспериментальных данных. В этой связи в настоящей работе константы жесткости связей пар различных металлов оценивали с помощью квантово-химического моделирования методом функционала плотности V3LYP/def2-TZVP [36].

С этой целью зависимости полной электронной энергии от расстояния между атомами различных пар вблизи минимума аппроксимировали параболической функцией (4).

Наиболее неоднозначным параметром является концентрация поверхностных связей ξ_0 . В настоящей работе ее оценивали по следующей формуле

$$\xi_0 = \frac{n_l}{r_0^2}, \quad (28)$$

где r_0 – расстояние между атомами в кристаллической решетке металла подложки (в приведенных далее примерах $\alpha - \text{Fe}$; n_l – количество атомов, принимающих участие в образовании связей, нормальных к плоскости кристаллической ячейки.

Данная оценка является достаточно грубой, поскольку в реальной ситуации поверхность адгезионного контакта не является гладкой. При пескоструйной механической обработке подложки прочность адгезионной связи с покрытием возрастает [17, 18]. Это говорит о том, что фактическая площадь контакта может быть выше номинальной. Кроме того, сам характер контакта материалов может быть достаточно сложным и включать внедренные атомы, вакансии, дефекты. Поэтому сделанные оценки (табл. 1) приведены лишь для проверки физической непротиворечивости модели.

1. Теоретические оценки параметров кинетического уравнения (10) для адгезионных покрытий железа различными металлами

Материал покрытия	E_{12} , кДж/моль	$q \cdot 10^{10}$, кН/м	$0,5 \sigma_d$, МПа
Al	353	404	17
Cu	367	364	17
Co	409	251	15
Cr	395	509	20
Ni	411	559	22

Теоретические значения максимального безопасного напряжения ($0,5\sigma_d$) для приведенных в табл.1 металлов близки к половине минимально допустимой прочности адгезионной связи на нормальный отрыв для газотермических покрытий согласно стандарту [5] (30 МПа). В этих условиях при условии качественного нанесения покрытия ($\xi_0 > 0,95$) оно должно сохранять адгезионное взаимодействие с подложкой в течение всего срока эксплуатации изделия.

Отметим, что в представленной модели не рассматривается нарушение адгезионного взаимодействия вследствие влияния агрессивных химических воздействий (коррозия, окис-

ление и др.). Также следует отметить, что в кинетической модели долговечности рассматривается разрушение связей только под действием нормальных напряжений. Для учета сложного напряженного состояния вблизи дефектов и трещин необходимо использовать методы механики сплошной среды, что предполагается в дальнейших исследованиях.

Заключение

В настоящей работе предложена кинетическая модель разрушения адгезионного соединения порошковых покрытий металлов, наносимых газотермическим и близким к нему способами (плазменное, газопламенное напы-

ление, высокоскоростное газопламенное напыление).

Анализ влияния параметров соединения и приложенной нагрузки позволяет выявить три кинетических режима процесса: безопасный режим, при котором под нагрузкой устанавливается устойчивая равновесная концентрация связей неустойчивый режим, при котором происходит неконтролируемое разрушение соединения и режим прогнозируемой долговечности, когда время жизни соединения конечно, но его продолжительность контролируется начальной концентрацией адгезионных связей, приложенным напряжением и температурой.

Рассмотрен вариант кинетической модели при наличии нескольких типов адгезионных связей.

На основании квантово-химического расчета вычислены теоретические оценки максимального безопасного напряжения, которые оказались близки к половине стандартной минимально допустимой прочности адгезионных соединений газотермических покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. **Кудинов В.В., Бобров Г.В.** Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. – М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
2. **Газотермическое напыление** / под общей ред. Л. Х. Балдаева. – М.: Маркет ДС, 2007. – 344 с.
3. **Davis J.R.** Handbook of thermal spray technology. – ASM International, 2004. – 338 p.
4. **Chen Z., Zhou K., Lu X., Lam Y.Ch.** A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion. *Acta Mechanica*. – 2014. – V. 225. – № 2. – P. 431.
5. **ГОСТ 9.304-87.** Покрытия газотермические. Общие требования и методы контроля. – М.: ИПК Изд-во стандартов. – 2001. – 10 с.
6. **ASTM C633-13.** Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. ASTM. West Conshocken. PA. USA. – 2021. – 8 p.
7. **Pugacheva N.B., Guzanov B.N., Obabkov N.V., et al.** //AIP Conference Proceedings. 2019. – 2176.
8. **Тупинский Л.И., Плохов А.В., Токарев А.О., Синдеев В.И.** Методы исследований материалов. – М.: Мир, 2004. – 384 с.
9. **Bourah D., Robinson B., London T., et al.** Experimental evaluation of interfacial adhesion strength of cold sprayed Ti-6Al-4V thick coatings using an adhesive-free test method // *Surf. Coat. Technol.* – 2019.
10. **Зайцев А.Н., Александрова Ю.П., Ягопольский А.Г.** Обзор методов оценки прочности сцепления газотермических покрытий // *Известия высших учебных заведений. Машиностроение*. – 2021. – № 5. – С. 48–59.
11. **Wang Y.-Y., Li C.-J., Omari A.** Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity oxy-fuel sprayed coatings. *Thin Solid Films*. – 2005. – V. 485. – PP.141 – 147.
12. **White B.C., Story W.A., Brewer L.N., Jordan J.B.** Fracture Mechanics Methods for Evaluating the Adhesion of Cold Spray Deposits. *Engineering Fracture Mechanics*. – 2019. – V. 205. – PP. 57-69.
13. **Asgharifar M., Kong F., Carlson B, Kovacevic R.** An Experimental and Numerical Study of Effect of Textured Surface by Arc Discharge on Strength of Adhesively Bonded Joints. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*. – 2012. – V.2. – PP. 229-242.
14. **Hussain T., McCartney D.G., Shipway P.H., Zhang D.** Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components. *J. Therm. Spray Technol.* – 2009. – V. 18. – № 3. – PP. 364 – 379.
15. **Marot G., Lesage J., Démarécaux Ph., et. al.** Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings. *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201. – PP. 2080 – 2085.
16. **Farhan M.S.** A review on adhesion strength of single and multilayer coatings and the evaluation method. *Wasit Journal of Engineering Science*. – 2016. – V.4. – №1. – PP. 1–27.
17. **Gnaeupel - Herold T., Prask H.J., John Barker J., et. al.** Microstructure, mechanical properties, and adhesion in IN625 air plasma sprayed coatings. *Mater. Sci. Eng., A*. – 2006. – V. A 421. – PP.77–85.
18. **Sahab A.R.M., Saad N.H., Kasolang S., Saedon J.** Impact of Plasma Spray Variables Parameters on Mechanical and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Al₂O₃ 3%wt TiO₂ Coating in Abrasion and Erosion Application. *Procedia Engineering* 2012. – V.41. – PP. 1689 –1695.
19. **Goldbaum D., Shockley J.M., Chromik R.R., et.al.** The Effect of Deposition Conditions on Adhesion Strength of Ti and Ti6Al4V Cold Spray Splats. *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21(2). – P. 288–303.
20. **Huang R., Fukunuma H.** Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits. *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21 – № 3-4. – PP. 541 – 549.
21. **Imbriglio S.I., Hassani - Gangaraj M., Veysset D., et.al.** Adhesion strength of titanium particles to alumina substrates: A combined cold spray and LIPIT study. *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – V. 361. – PP. 403–412.
22. **Регель В.Р., Слущер А.Ж., Томашевский Э.Е.** Кинетическая природа прочности твердых тел // *Успехи физически наук*. – 1972. – Т. – 106. – Вып. 2. – С.193 – 228.
23. **Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H.** The Theory of Rate Processes. New York, London: McGraw Hill, 1941. – 611 p.
24. **Eyring H.** Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.* – 1936. – V.4. – PP. 283 – 291.
25. **Tobolsky A., Eyring H.** Mechanical Properties of Polymeric Materials. *J. Chem. Phys.* 1943. – V.11. – PP. 125 – 134.
26. **Busse W.F., Lessig E.T., Loughborough D.L., Larrick L.** Fatigue of Fabrics. *J. Appl. Phys.* – 1942. – V.13. – PP. 715 – 724.
27. **Бартенев Г.М.** Прочность и механизм разрушения полимеров. – М.: Химия, 1984. – 280 с.

28. Lenhardt M.J., Ong M.T., Choe R., Evenhuis C.R., et al. Trapping a Diradical Transition State by Mechanochemical Polymer Extension. *Science*. – 2010. – V. 329. – PP.1057 – 1060.
29. Kucharski T.J., Boulatov R. The physical chemistry of mechanoresponsive polymers. *J. Mater. Chem.* – 2011. – V.21. – PP. 8237 – 8255.
30. Makarov D.E. Mechanochemistry of biological and synthetic molecules. *J. Chem. Phys.* – 2016. – V. 144. – P. 030901.
31. Kedziora G.S., Moller J., Berry R., Nepal D. Ab initio molecular dynamics modeling of single polyethylene chains: Scission kinetics and influence of radical under mechanical strain. *J. Chem. Phys.* – 2021. – V. 155. – P.024102.
32. Fertig III R., Douglas K. Physics-based fatigue life prediction of composite structures. *NAFEMS World Congress, 2011.* – 21 p.
33. Naderi M., Michopoulos J., Iyyer N., Goel K., Phan N. Multiscale analysis of fatigue crack initiation life for unidirectional composite laminates. *Compos. Struct.* – 2019. – V. 213. – P.271 – 283.
34. Раухваргер, А.Б., Язев, В.А., Соловьёв, М.Е. Модель разрушения адгезионного соединения металл-полимер // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2014. – Т. 16. – №1. С. 88–92.
35. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. *Phys. Rev.* – 1959. – V. 114. – PP. 687 – 690.
36. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.* – 2017. – V. 8. – P 1327.

REFERENCES

1. Kudinov V.V., Bobrov G.V. Thermal spray coating. Theory, technology and equipment. Moscow: Metallurgy, 1992, 432 p.
2. Gas thermal spraying / under the general editorship of L.H. Baldaev. Moscow: Market DS, 2007, 344 p.
3. Davis J. R. Handbook of thermal spray technology. – ASM International, 2004. – 338 p.
4. Chen Z., Zhou K., Lu X., Lam Y.Ch. A review on the mechanical methods for evaluating coating adhesion. *Acta Mechanica*. – 2014. – V. 225. – № 2. – P. 431.
5. State Standard 9.304-87. Gas-thermal coatings. General requirements and methods of control. –Moscow: IPC Publishing House of Standards, 2001, 10 p.
6. ASTM C633-13. Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings. ASTM. West Conshocken. PA. USA. – 2021. – 8 p.
7. Pugacheva N. B., Guzanov B. N., Obabkov N. V., et al. //AIP Conference Proceedings. 2019. – 2176.
8. Tushinsky L.I., Plokhov AV., Tokarev A.O., Sindeev V.I. Methods of material research. – Moscow: Mir, 2004, 384 p.
9. Bourah D., Robinson B., London T., et al. Experimental evaluation of interfacial adhesion strength of cold sprayed Ti-6Al-4V thick coatings using an adhesive-free test method // *Surf. Coat. Technol.* – 2019.
10. Zaytzev A.N., Aleksandrova Yu.P., Yagopolsky A.G. Comparative analysis of methods for assessing adhesion strength of thermal spray coatings / *Izv. Vuzov. Mashinostroenie*, 2021, No. 5(734), pp.48 – 59.
11. Wang Y.-Y., Li C.-J., Omari A. Influence of substrate roughness on the bonding mechanisms of high velocity

oxy-fuel sprayed coatings. *Thin Solid Films*. – 2005. V. 485. – PP.141 – 147.

12. White B.C., Story W.A., Brewer L.N., Jordon J.B. Fracture Mechanics Methods for Evaluating the Adhesion of Cold Spray Deposits. *Engineering Fracture Mechanics*. – 2019. – V. 205. – PP. 57 – 69.

13. Asgharifar M., Kong F., Carlson B, Kovacevic R. An Experimental and Numerical Study of Effect of Textured Surface by Arc Discharge on Strength of Adhesively Bonded Joints. *Journal of Mechanics Engineering and Automation*. – 2012. – V.2. – PP. 229 – 242.

14. Hussain T., McCartney D.G., Shipway P. H., Zhang D. Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components. *J. Therm. Spray Technol.* – 2009. – V. 18. – № 3. – PP. 364 – 379.

15. Marot G., Lesage J., Démarécaux Ph., et al. Interfacial indentation and shear tests to determine the adhesion of thermal spray coatings. *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 201. – PP. 2080 – 2085.

16. Farhan M.S. A review on adhesion strength of single and multilayer coatings and the evaluation method. *Wasit Journal of Engineering Science*. – 2016. – V.4. – №.1. – PP. 1–27.

17. Gnaeupel - Herold T., Prask H.J., John Barker J., et al. Microstructure, mechanical properties, and adhesion in IN625 air plasma sprayed coatings. *Mater. Sci. Eng., A*. – 2006. – V. A 421. – PP. 77 – 85.

18. Sahab A.R.M., Saad N.H., Kasolang S., Saedon J. Impact of Plasma Spray Variables Parameters on Mechanical and Wear Behaviour of Plasma Sprayed Al₂O₃ 3%wt TiO₂ Coating in Abrasion and Erosion Application. *Procedia Engineering* 2012. – V.41. – PP. 1689 –1695.

19. Goldbaum D., Shockley J.M., Chromik R.R., et al. The Effect of Deposition Conditions on Adhesion Strength of Ti and Ti6Al4V Cold Spray Splats. *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21(2). – P. 288 – 303.

20. Huang R., Fukunuma H. Study of the Influence of Particle Velocity on Adhesive Strength of Cold Spray Deposits. *J. Therm. Spray Technol.* – 2012. – V. 21 – № 3-4. – PP. 541 – 549.

21. Imbriglio S.I., Hassani-Gangaraj M., Veysset D., et al. Adhesion strength of titanium particles to alumina substrates: A combined cold spray and LIPIT study. *Surf. Coat. Technol.* – 2019. – V. 361. – PP. 403 – 412.

22. Regel V.R., Slutsker A.Zh., Tomashevsky E.E. Kinetic nature of the strength of solids. *Uspekhi fizicheskikh nauk*, 1972, vol. 106, no. 2, pp. 193 – 228.

23. Glasstone S., Laidler K. J., Eyring H. The Theory of Rate Processes. New York, London: McGraw Hill, 1941. – 611 p.

24. Eyring H. Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *J. Chem. Phys.* – 1936. – V.4. – PP. 283 – 291.

25. Tobolsky A., Eyring H. Mechanical Properties of Polymeric Materials. *J. Chem. Phys.* 1943. – V.11. – PP. 125 – 134.

26. Busse W.F., Lessig E.T., Loughborough D.L., Larrick L. Fatigue of Fabrics. *J. Appl. Phys.* – 1942. – V.13. – PP.715 – 724.

27. Bartenev G.M. Strength and degradation mechanisms of polymers. Moscow: Khimiya, 1984, 280 p.

28. Lenhardt M.J., Ong M.T., Choe R., Evenhuis C.R., et al. Trapping a Diradical Transition State by Mechanochemical Polymer Extension. *Science*. – 2010. – V. 329. – PP.1057 – 1060.

29. Kucharski T. J., Boulatov R. The physical chemis

try of mechanoresponsive polymers. Mater. Chem. – 2011. – V.21. – PP. 8237 – 8255.

30. Makarov D. E. Mechanochemistry of biological and synthetic molecules. J. Chem. Phys. – 2016. – V. 144. – P. 030901.

31. Kedziora G. S., Moller J., Berry R., Nepal D. Ab initio molecular dynamics modeling of single polyethylene chains: Scission kinetics and influence of radical under mechanical strain. J. Chem. Phys. – 2021. – V. 155. – P.024102.

32. Fertig III R., Douglas K. Physics-based fatigue life prediction of composite structures. NAFEMS World Congress, 2011. – 21 p.

33. Naderi M., Michopoulos J., Iyyer N., Goel K.,

Phan N. Multiscale analysis of fatigue crack initiation life for unidirectional composite laminates. Compos. Struct. – 2019. – V. 213. – P.271 – 283;

34. Raukhvarger A. B., Yazev V. A., Soloviev M. E. model of destruction of metal-polymer adhesive joint / Chemical physics and mesoscopy, 2014, vol. 16, No. 1, pp. 88 – 92.

35. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals. Phys. Rev. – 1959. – V. 114. – PP. 687 – 690.

36. Neese F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2017. – V. 8. – P. e1327.

Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.
The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 16.11.2022; одобрена после рецензирования 28.11.2022; принята к публикации 06.12.2022

The article was submitted 16.11.2022; approved after reviewing 28.11.2022; accepted for publication 06.12.2022.

