

УДК 621.793.7

Долматов А.И., Сергеев С.В.,  
Зорик И.В., Добышев В.М.

### Особенности высокоскоростного нанесения покрытий детонационно-газовым методом.

При напылении возможно протекание целого ряда сложных физико-механических процессов: диффузия, рекристаллизация, пластическая деформация, образование и движение вакансий, дислокаций и межузельных атомов, обусловленных воздействием термодинамических факторов, свойствами частиц и основного материала и состоянием поверхности основы.

В результате исследований установлен тот факт, что при повышении частоты выстрелов детонационной установки прочность сцепления покрытия и подложки резко возрастает. Следовательно, рост скорострельности ведет к тому, что поток частиц, наносимых за один выстрел, взаимодействует с объемом материала, содержащим более активизированные атомы, не успевшим полностью остыть и рекристаллизоваться. Если при напылении с периодом времени между выстрелами, большим по сравнению с периодом термического влияния частиц распространение температуры вглубь материала основы носит характер тепловых волн, то при повышении частоты выстрелов начинает проявляться эффект интерференции тепловых волн, стремясь в пределе к стационарному полю температур. Если принять во внимание подобие поля температур и концентраций диффундирующего элемента, то при повышении частоты выстрелов следует ожидать повышение прочности сцепления, в первую очередь за счет протекания процессов диффузии по поверхности контакта покрытия и основы, по границам зерен и объемной. Учитывая существенную зависимость модуля упругости большинства материалов от температуры, с ростом частоты выстрелов следует также ожидать увеличение пластических деформаций слоев покрытия и поверхности основы при соударении с ними новых частиц - эффекта горячего ударного прессования, следствием которого является активация атомов в деформируемом объеме, а значит, и усиление межатомных связей.

Таким образом, анализ основных параметров, определяющих прочность и механизм формирования детонационно-газовых покрытий, позволяет установить, какие из процессов в переходной зоне и в самом покрытии имеют место и характер их зависимости от величин тепловой и кинетической энергии частиц, частоты столкновения частиц с напыляемой поверхностью и состоянием поверхности.

Вопрос моделирования температурного поля подложки и покрытия при детонационно-газовом напылении рассматривается при следующих предположениях.

1. Тепловой поток при нагреве системы "покрытие-подложка" считается одномерным.
2. Теплофизические свойства покрытия и подложки постоянны.



3. Влиянием поверхностных пленок можно пренебречь.

4. Подложку можно считать полуограниченным телом.

При таких допущениях задача расчета температурного поля описывается уравнением теплопроводности для полуограниченного тела с граничными условиями второго рода, когда задан тепловой поток через поверхность тела как функция времени.

Краевые условия имеют вид:

$$T(+\infty, \tau) = \text{const} = T_0; \quad T(x, 0) = T_0;$$

$$\lambda \frac{\partial T(-\xi, \tau)}{\partial x} = -q(\tau); \quad \frac{\partial T(\infty, \tau)}{\partial x} = 0;$$

Уравнение теплопроводности имеет вид:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a_i \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (\tau < 0; \xi < x < \infty),$$

где  $a_i$  - коэффициент температуропроводности;  $a_i = \frac{\lambda_i}{c_i \rho_i}$ ;

$\lambda_i$  - теплопроводность;  $c_i$  - теплоемкость;  $\rho_i$  - плотность;  $\xi$  - текущая толщина покрытия,  $\xi = \varphi(\tau)$ ;  $i=1$  для подложки и 2 для покрытия.

Условие на границе покрытия и подложки  $t_1 = t_2$ , где  $t_1$  и  $t_2$  - температуры подложки и покрытия соответственно.

Закон изменения теплового потока по времени:

$$q(\tau) = q_{\text{ном}} \quad (\tau < \tau_n);$$

$$q(\tau) = 0 \quad (\tau_n < \tau < \tau_n);$$

где  $\tau_n$  - период взаимодействия частиц с подложкой;  $\tau_n$  - длительность единичного цикла напыления.

Закон изменения толщины покрытия

$$\xi(\tau) = \xi_0 + (\xi_1 / \tau_n) \tau \quad (\tau < \tau_n);$$

$$\xi(\tau) = \xi = \text{const},$$

где  $\xi_1$  - толщина покрытия, наносимая за один выстрел;  $\xi_0$  - толщина поверхностных пленок.

Таким образом, сформулирована математическая постановка задачи теплопроводности для полубесконечного тела с подвижной границей с учетом различия теплофизических свойств покрытия и подложки.

Задача решается численным методом с применением разностной схемы второго порядка точности, которая имеет вид:

$$\frac{T_m^{n+1} - T_m^n - 2T_m^{n-1} + T_m^{n-2}}{\Delta t} - a_i \frac{T_{m-1}^n - 2T_m^n + T_{m+1}^n}{h^2} = 0,$$

где  $\Delta t = \tau_n/k$ ;  $h = \xi_1/j$ ;  $i, j, k$  - целые числа. Кратность шага по координате  $\xi$  величине единичного покрытия  $\xi_1$  обеспечивает



неподвижность начала координат, расположенного в точке, лежащей на границе раздела покрытия и подложки. Кратность шага по времени  $\Delta t$  величине  $\tau_n$  обеспечивает постоянство длительности цикла при расчете.

Граничные условия для этой разностной схемы можно представить в виде:

$$T_m^0 = \text{const} = T_0; \quad T_m^n = T_0;$$

$$\lambda_1 \frac{T_m^{n+1} - T_m^n}{h} = q(\tau)$$

в начальный момент времени, что соответствует подводу тепла непосредственно к подложке;

$$\lambda_2 \frac{T_m^{n+1} - T_m^n}{h} = q(\tau)$$

в последующие моменты времени, что соответствует подводу тепла через слой покрытия.

Пределы интегрирования переменные, зависящие от текущей толщины покрытия  $\xi$ .

Диффузия (самодиффузия и гетеродиффузия) атомов возможна при условии, что диффундирующий атом имеет достаточный запас энергии для миграции в кристаллической решетке. Хотя при любой температуре средняя энергия колебания атомов фиксирована, энергия колебания отдельных атомов изменяется согласно законам теории вероятности. В результате столкновений с соседними атомами возникают аномально большие скорости, соответствующие предельно высоким локальным температурам. Таким образом наблюдаются флуктуации распределения тепловой энергии в кристаллической решетке.

При сближении атомов на расстояние, соизмеримое с периодом решетки, выгодно образование металлических связей. Однако вследствие наличия адсорбированных слоев и поверхностных пленок энергия атомов может быть ниже требуемой.

Активация за счет термодформационного воздействия и очистки поверхностей, превышающая потенциальную энергию на величину  $E_a$ , приводит к образованию металлических связей. В случае, когда атомы обладают большей энергией, возникает диффузия атома в кристаллической решетке. Для этого атому необходимо преодолеть энергетический барьер между узлами решетки  $\psi$  (вакансионный механизм диффузии). Вероятность такого перехода определяется равновесной концентрацией вакансий:

$$C_v = C \exp \frac{-Q_0}{RT},$$

где  $Q_0$  — энергия активации образования вакансий. Вакансионный механизм является энергетически наиболее выгодным и потому более



вероятным. Также возможен процесс диффузии по границам зерен, которые являются областями несовершенного кристаллического строения.

Второй закон Фика описывает изменение концентрации диффундирующего вещества во времени уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2},$$

где  $D$  - коэффициент диффузии, зависящий от температуры следующим образом:

$$D = D_0 \exp^{-E_d/RT},$$

где  $D_0$  - коэффициент диффузии;  $E_d$  - энергия разрывления кристаллической решетки.

Однако существует ряд свидетельств об аномальном ускорении массопереноса, который представляет собой физическое явление, наблюдаемое только при импульсном нагружении с высокой скоростью. При этом диффундирующий элемент проникает на глубину десятков микрометров за время  $10^{-3} + 10^{-5}$  с, а линейная зависимость логарифма концентрации от квадрата глубины проникновения свидетельствует об объемном механизме процесса переноса.

Хотя при импульсном нагружении образуется большое количество вакансий, один лишь вакансионный механизм не может обеспечить столь интенсивный массоперенос. При импульсном возрастании температуры в момент нагружения глубина проникновения диффундирующего элемента может превышать глубину проплавления в десятки раз, что свидетельствует о недостаточности воздействия теплового фактора.

Дислокационный механизм диффузии также нельзя считать причиной больших глубин проникновения, как и механизм межузельного переноса, поскольку атомы движутся не в фиксированном направлении, а хаотично.

Поэтому следует принять во внимание все факторы, способные повлиять на протекание диффузионного процесса. В этом случае уравнение массопереноса примет вид:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_T \frac{\partial^2 d}{\partial x^2} + D_\sigma \frac{\partial \sigma}{\partial x} + D_d \frac{\partial T}{\partial x},$$

где  $D_c$ ,  $D_T$ ,  $D_\sigma$ ,  $D_d$  - коэффициенты диффузии, обусловленные соответственно градиентом концентрации, температуры, напряжения и концентрации дефектов кристаллической решетки. В связи с этим ставится задача экспериментального определения полей температур, напряжений, концентрации дефектов структуры материала и расчета соответствующих градиентов.



## Список использованной литературы

1. Харламов Ю.А. Физические основы образования соединения частиц с поверхностью при газотермическом нанесении покрытий. Ворошиловград. Ворошиловградский машиностроительный институт. 1987 г., 149с.

2. Зверев И.Н., Смирнов Н.Н. Газодинамика горения. Издательство Московского университета. 1987 г., 309с.

3. Барвинок В.А. Управление напряженным состоянием и свойства плазменных покрытий. Москва. Машиностроение. 1990 г. 382с.

4. Дубасов Л.М., Кудинов В.В., Шоршоров Н.Х. Термическое взаимодействие частиц с подложкой при нанесении покрытий напылением // Физика и химия обработки материалов. 1971 г., 149с.