

В. В. Кудинов
Г. В. Бобров

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕНИЕМ. ТЕОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Под редакцией
докт. техн. наук проф. Б.С.МИТИНА

*Допущено Государственным комитетом СССР
по народному образованию в качестве учебника
для студентов металлургических
и машиностроительных специальностей вузов*



Москва "Металлургия" 1992

45 00000000

Рецензенты: кафедра производства летательных аппаратов Куйбышевского авиационного института и докт.техн.наук, проф. О.В.Роман

УДК 669.056.9

Кудинов В.В., Бобров Г.В. **Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование.** Учебник для вузов. - М. Металлургия, 1992. - 432 с.

Последовательно изложены общие закономерности физико-химических явлений, лежащие в основе современных процессов нанесения покрытий напылением. Рассматриваются газотермические методы нанесения покрытий (плазменный, газопламенный, детонационно-газовый и дуговой металлизация) и вакуумное напыление (электронно-лучевое, магнетронное, электронно-лучевое плазменное напыление). Изложены основы технологии этих процессов, дано описание оборудования и принципов его работы, а также приведены основные типы и характеристики материалов применяемых для нанесения покрытия.

Предназначен для студентов вузов, специализирующихся в области покрытий, композиционных материалов и порошковой металлургии. Изд. 195. Табл. 29. Библиогр. список: 17 назв.

Издание финансировано: Московским авиационным технологическим институтом им. К.Э. Циолковского (Государственным техническим университетом), Тольяттинским политехническим институтом, Рыбинским авиационным технологическим институтом, Николаевским кораблестроительным институтом им. С.О. Макарова, Санкт-Петербургской Ассоциацией "Полиплазма", Красноярским институтом космической техники, Самарским авиационным институтом, Криворожской Ассоциацией "Интермет", Пермским политехническим институтом, Томским Российским материаловедческим центром (СП "Стормет").

К $\frac{2606000000-041}{040(01)-92}$ 85-92

ISBN 5-229-00843-1

© Издательство "Металлургия", 1992

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	6
Введение	8
ЧАСТЬ ПЕРВАЯ. ТЕОРИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕНИЕМ	
Глава I. Нанесение и структура покрытий	11
§ 1. Методы нанесения	11
§ 2. Строение покрытия	19
§ 3. Механизм и кинетика физико-химических процессов, ведущие к прочному сцеплению напыляемых частиц	27
Глава II. Строение и свойства напыляемой поверхности	34
§ 1. Поверхность твердого тела	34
§ 2. Физическая неоднородность	37
§ 3. Химическая неоднородность	38
§ 4. Поверхностная энергия	39
§ 5. Адсорбция	43
§ 6. Окисление	47
Глава III. Формирование потока напыляемого материала	50
§ 1. Основные задачи распыления	50
§ 2. Дуговой разряд	51
§ 3. Электродуговая металлизация	61
§ 4. Плазменное распыление	64
§ 5. Эффективность процесса нанесения покрытий плазмой	80
Глава IV. Термические и гидродинамические параметры взаимодействия частиц с поверхностью изделия	83
§ 1. Тепловые процессы на поверхности основы	84
§ 2. Температура контакта	87
§ 3. Удар частиц	93
Глава V. Образование покрытия	96
§ 1. Пространственно-временные условия	96
§ 2. Энергия активации	100
§ 3. Объемное взаимодействие	104
§ 4. Формирование слоя покрытия и его свойства	105
§ 5. Прочность покрытий	114
Глава VI. Нанесение покрытий конденсацией в вакууме	125
§ 1. Испарение	125
§ 2. Распыление	131
§ 3. Конденсация	135
§ 4. Образование покрытия	139
Глава VII. Развитие процесса газотермического напыления и областей его применения	142
§ 1. Совершенствование процесса	142
§ 2. Получение композиционных материалов	148
§ 3. Оптические свойства покрытий	153
§ 4. Покрытия из высокотемпературных сверхпроводящих материалов	158
ЧАСТЬ ВТОРАЯ. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ	
Глава VIII. Общие вопросы технологии нанесения покрытий	167

§ 1. Требования, предъявляемые к поверхности. Классификация покрытий	162
§ 2. Основные методы нанесения неорганических покрытий	165
§ 3. Схема процесса и основные параметры газотермического и вакуумного конденсационного нанесения покрытий	168
Глава IX. Технологические особенности газотермических методов напыления покрытий	170
§ 1. Методы газотермического напыления и их классификация	170
§ 2. Основные общие параметры газотермического напыления и их влияние на эффективность процесса	174
§ 3. Способы и технологические особенности плазменного напыления	178
§ 4. Способы и технологические особенности газопламенного напыления	199
§ 5. Способы и технологические особенности детонационно-газового напыления	205
§ 6. Способы и технологические особенности электродуговой металлизации	214
§ 7. Высоочастотная металлизация и ее технологические особенности	223
Глава X. Оборудование для газотермического напыления покрытий	225
§ 1. Функциональные схемы установок для газотермического напыления. Общие требования, предъявляемые к установкам	225
§ 2. Распылительные устройства установок для газотермического напыления	227
§ 3. Энергопитание установок для газотермического напыления	228
§ 4. Механизмы подачи распыляемого материала в установках для газотермического напыления	239
§ 5. Системы газопитания в установках для газотермического напыления	250
§ 6. Установки для плазменного напыления	259
§ 7. Установки для газопламенного напыления	274
§ 8. Установки для детонационно-газового напыления	278
§ 9. Установки для электродуговой металлизации	284
Глава XI. Технологические особенности вакуумных конденсационных методов напыления покрытий	288
§ 1. Методы вакуумного конденсационного напыления и их классификация	288
§ 2. Основные общие параметры вакуумного конденсационного напыления и их влияние на эффективность процесса	291
§ 3. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением	298
§ 4. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий взрывным распылением материала	308
§ 5. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий ионным распылением	314
§ 6. Вакуумное конденсационное реакционное напыление покрытий	322
§ 7. Методы нанесения покрытий, близкие к вакуумному осаждению	323
Глава XII. Оборудование для вакуумного конденсационного напыления покрытий	324
§ 1. Основные элементы установок и их классификация	324
§ 2. Вакуумная система установок	326
§ 3. Устройства для испарения и распыления материалов	327
§ 4. Системы электропитания в установках для вакуумного конденсационного напыления	330
§ 5. Установки для вакуумного конденсационного напыления покрытий	337
Глава XIII. Технология газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий	342
§ 1. Выбор типа покрытий	342
§ 2. Выбор состава покрытий и его толщины	343
§ 3. Промежуточные слои	348

§ 4. Выбор методов и способов напыления покрытий	347
§ 5. Порошки для газотермического напыления и способы их подготовки	348
§ 6. Проволока и стержни для газотермического напыления покрытий. Способы их подготовки	352
§ 7. Распыляемые материалы для вакуумного конденсационного напыления покрытий	353
§ 8. Подготовка поверхности напыляемых изделий	353
§ 9. Последующая обработка напыленных покрытий	360
§ 10. Контроль напыленных покрытий	362
§ 11. Технологическая схема газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий	364
Глава XIV. Металлургические процессы при газотермическом напылении (ГТН) покрытий	365
§ 1. Нагрев распыляемого материала	365
§ 2. Испарение, сублимация и диссоциация распыляемых материалов при ГТН покрытий	367
§ 3. Взаимодействие распыляемых частиц с газовой фазой	370
Глава XV. Напыление покрытий из различных групп материалов газотермическими и вакуумными конденсационными методами	383
§ 1. Напыление чистых металлов	383
§ 2. Напыление металлических сплавов	386
§ 3. Напыление соединений металлоидного типа и сплавов на их основе	390
§ 4. Напыление соединений металлоидного типа	396
§ 5. Напыление оксидных покрытий	414
Рекомендательный библиографический список	423

ПРЕДИСЛОВИЕ

Необходимость подготовки специалистов в области нанесения покрытий возникла в связи с расширением областей их применения в различных отраслях промышленности и машиностроения. Впервые в СССР специалистов в области покрытий начали выпускать в начале восьмидесятых годов по специальности 0414 "Порошковая металлургия и напыленные покрытия". В ряде вузов страны организована подготовка инженеров в области неорганических покрытий по специальностям 11.10 "Композиционные и порошковые материалы, покрытия", 12.06 "Оборудование и технология повышения износостойкости и восстановления деталей машин и аппаратов", а также по другим специальностям. Ведущими дисциплинами в учебных планах являются "Теория, технология и оборудование газотермического напыления покрытий" и "Теория, технология и оборудование конденсационно-вакуумного нанесения покрытий". В соответствии с их типовыми программами и написан учебник "Нанесение покрытий напылением".

Созданию учебника предшествовал опыт длительного преподавания этих курсов на кафедре "Порошковые, композиционные материалы и защитные покрытия" Московского авиационного технологического института им. К.Э.Циолковского. При написании учебника использовались работы авторов, труды ведущих научно-исследовательских организаций страны в этой области, а также зарубежный опыт. Отличие данного учебника от большинства публикаций по покрытиям, основанных на эмпирических и полумпирических зависимостях, состоит в том, что в нем сделана попытка рассмотреть с теоретических позиций процесса нанесения покрытий. Такой подход потребовал привлечения представлений из разных областей современной науки: газодинамики, теплофизики, физики и химии поверхности, физики твердого тела, оптики и т.д. В силу многофакторности и сложности явлений, сопровождающих процессы нанесения покрытий, применен комплексный подход к изучаемым явлениям, при котором сочетаются данные физических экспериментов с расчетами. Такой подход применен, например, при рассмотрении температуры контакта напыляемых частиц. Само понятие о температуре контакта взято из теории тепловых процессов. Развитие теоретических представлений, изложенных в учебнике, поможет в создании математически обеспеченной программируемой технологии нанесения покрытий и разработке нового поколения оборудования для осуществления этого процесса.

В технологических разделах рассмотрены особенности различных методов нанесения покрытий. В каждом методе анализируются особенности нагрева и ускорения напыляемых частиц, особенности формирования покрытия, параметры процесса и их влияние на эффективность нанесения. Даются рекомендации по рациональному применению каждого метода.

тивными процессам. Уделяется внимание экологии и безопасным условиям работы.

По аналогичной схеме изложены технологические особенности методов конденсационно-вакуумного нанесения покрытий. При рассмотрении обобщенной схемы процесса показаны принципиально различные способы получения потока пара: термическим испарением, взрывным испарением – распылением, ионным и ионно-плазменным распылением материала покрытия.

В технологии покрытий основное внимание сосредоточено на правильном выборе нанесения материала покрытия, его толщины и последующей обработки. Рассмотрены по группам порошковые и проволочные материалы для газотермического напыления и способы подготовки поверхности.

Завершающим в учебнике является технология нанесения покрытия из различных групп материалов: чистых металлов, металлических сплавов, металлидных и металлоидных соединений, оксидов, а также композиционных покрытий из названных групп.

Первая часть учебника – “Теория нанесения покрытий напылением” – написана проф. В.В.Кудиновым, вторая часть – “Технология и оборудование напыления покрытий” – проф. Г.В.Бобровым.

Авторы выражают благодарность сотрудникам кафедры “Производство летательных аппаратов” Куйбышевского авиационного института им. С.П.Королева и, в частности, заведующему кафедрой проф. В.А.Барвинку и доцентам В.И.Богдановичу и А.Г.Цидулко, а также чл.-корр. АН БССР О.В.Роману и докт.техн.наук И.Л.Куприянову за внимательное рассмотрение рукописи, замечания и пожелания, которые позволили улучшить изложение материала в учебнике.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность профессорско-преподавательскому коллективу кафедры “Порошковые, композиционные материалы и защитные покрытия” Московского авиационного технологического института им. К.Э.Циолковского и особенно, доценту В.А.Вахалину, а также канд.техн.наук В.М.Иванову и канд.техн.наук П.Ю.Пекшеву за предложения и полезные обсуждения рукописи учебника.

ВВЕДЕНИЕ

Технология, применяемая в настоящее время в металлургии и машиностроении, сформировалась на основе научных концепций начала XX века. Научно-технический прогресс середины столетия привел к созданию электроники, радио- и приборостроения, полупроводниковой техники, ядерной энергетики, производству чистых и сверхчистых материалов, мощному развитию авиа- и ракетостроения, а также к созданию других новых отраслей науки и техники. Однако все эти новые направления практически мало повлияли на основы металлургии и металлообработки. В то же время достижения в развитии этих новых научных направлений привели в 50 – 60 гг. к созданию и освоению новых видов источников энергии, таких как низкотемпературная плазма, электронный луч, лазер. Они называются источниками концентрированных потоков энергии. Их достоинствами при получении и обработке материалов являются высокая плотность потока энергии, которая достигает и может превосходить $10^4 - 10^7$ Вт/см², а также возможность регулирования давления и химической активности среды в зоне воздействия источника от нейтральной до окислительной или восстановительной. Высокая плотность потока позволяет за малый промежуток времени в несколько микросекунд достигать на поверхности обрабатываемого материала высоких температур, превышающих точку плавления, что недоступно для менее концентрированных источников энергии. Высокая температура и химическая активность плазмы дает возможность синтезировать самые разнообразные вещества – оксиды, карбиды, нитриды, карбонитриды, оксикарбиды, в том числе и такие, которые не могут быть получены другими методами. Большим достоинством таких веществ является их структура, которая может регулироваться в процессе получения от обычной до мелкокристаллической и аморфной, что дополнительно сообщает им комплекс чрезвычайно ценных свойств. Одним из последних достижений является получение покрытий, нанесенных плазменным напылением из высокотемпературных сверхпроводящих оксидных материалов. Одновременно были получены пленки из высокотемпературных сверхпроводящих материалов методами вакуумного напыления.

Перспективность применения газотермических методов нанесения покрытий заключается в следующем:

1. Этими методами можно наносить покрытия из самых различных материалов – цветных металлов и сталей, сплавов и интерметаллидов, оксидов, карбидов и других соединений, пластмасс, органических соединений и их композиций. Детали, на которые наносят покрытия, могут быть изготовлены из металлов, стекла, пластмассы, керамики, бумаги, ткани и т.д. Поэтому возникает возможность разделения функций: детали де-

тали и поверхности, которая всегда подвергается большим нагрузкам и агрессивным воздействиям рабочей среды.

2. Небольшая потребность в материалах для покрытий, поскольку их толщина обычно составляет 100 – 500 мкм. В этом случае для покрытий можно использовать более стойкие, но и более дорогие и дефицитные материалы, что повышает надежность и долговечность техники.

3. Высокая производительность процесса, достигающего от 1 до 10 кг/ч распыляемого материала в ручном варианте напыления и 20 кг/ч и более при механизированных и автоматизированных способах нанесения покрытий.

4. Легкая автоматизация процесса, что особенно важно для нанесения покрытий в камерах с контролируемой атмосферой и контролируемым давлением.

Вакуумные методы нанесения тонкопленочных покрытий являются основой современной микро- и радиоэлектроники. Кроме того, эти покрытия широко используют для упрочнения поверхности режущего инструмента при металлообработке, а также в медицине.

Одной из важных тенденций современного машиностроения является замена черных металлов на более легкие цветные: алюминий, магний, титан и их сплавы. В результате применения легких металлов и сплавов в авиации, транспортном машиностроении, в судостроении, в железнодорожном транспорте снижается масса и в больших масштабах экономятся энергия и топливо. Перспективность применения этих металлов происходит также из их распространенности в природе. По современным оценкам распространенность элементов в природе имеет следующую последовательность: ~ 30 % кремния; ~ 8,8 % алюминия; ~ 4,6 % железа; ~ 2 % магния и ~ 0,45 % титана.

Однако алюминиевые и магниевые сплавы для широкого применения в машиностроении требуют специальной защиты поверхности и придания ей износостойких, коррозионностойких и других служебных свойств. Эти свойства могут быть получены при использовании в качестве покрытий различных металлов и сплавов, оксидов, карбидов, нитридов и других соединений.

Все шире в машиностроении применяется керамика на основе оксидов металлов.

В качестве примера можно привести сиалон-керамику на основе оксидов кремния и алюминия. Ведутся поиски материалов для создания двигателя, основные рабочие узлы которого изготовлены из высокотемпературной керамики. Для повышения жаростойкости перспективно применение металлической основы детали с керамическим покрытием, которое защищает металл от окисления и одновременно является теплозащитой, понижающей температуру металла. Получать керамические материалы можно методами плазменного напыления.

Сегодня трудно назвать область промышленности, где не могли бы с успехом использоваться газопламенное напыление, электродуговая металлизация, плазменное и детонационно-газовое нанесение покрытий.

Номенклатура применяемых покрытий очень широка и насчитывает сотни наименований.

Одной из традиционных областей применения газотермических покрытий является ракетно-космическая и авиационная техника. Здесь находят применение теплозащитные, жаростойкие, эрозиянностойкие и другие виды покрытий. Наряду с вакуумными и диффузионными технологиями нанесения покрытий газотермическое напыление приобретает в этих областях все большее значение. Это связано, с одной стороны, с дальнейшим повышением характеристик летательных аппаратов, а с другой – с совершенствованием аппаратуры, технологии и материалов для газотермического нанесения покрытий. На серийных авиационных двигателях покрытия применяются практически для большинства основных узлов.

Это связано с необходимостью разработки новых материалов, а также средств их эффективной защиты покрытиями от воздействия высокотемпературных газовых потоков и других воздействий внешней среды.

Часть первая. ТЕОРИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ НАПЫЛЕНИЕМ

Глава I. НАНЕСЕНИЕ И СТРУКТУРА ПОКРЫТИЙ

§ 1. Методы нанесения

Использование износостойких, коррозионностойких, жаростойких, химически стойких, электроизоляционных, теплоизоляционных и других видов покрытий позволяет резко сократить потери металлов, расход ресурсов на их возмещение и дает возможность повысить качество, надежность и долговечность машин, оборудования и сооружений. Повышение технического уровня и качества машин – важнейший резерв роста производительности труда, экономии всех видов ресурсов и основа научно-технического прогресса.

Большое распространение в настоящее время получило *нанесение покрытий напылением*, при котором слой покрытия образуется из потока атомов или потока мелкодисперсных частиц вещества покрытия. Таким образом, существуют две разновидности этого процесса.

В первом случае напыление осуществляют в вакууме атомами или ионами, которые, осаждаясь и конденсируясь на поверхности изделия (детали), образуют покрытие. Конденсацией можно наносить покрытия сложного состава. Для этого смешивают потоки пара различных компонентов или создают условия для синтеза вещества покрытия путем химического взаимодействия парового потока с окружающей газовой атмосферой. Например, таким способом получают покрытия из оксидов, карбидов, нитридов и других соединений.

Во втором случае напыление осуществляют мелкодисперсными частицами, размер которых составляет 10 – 150 мкм. Для получения покрытий сложного химического состава необходимые компоненты заранее вводят в частицы при их изготовлении. Этот вид напыления может осуществляться как при атмосферном, так и при пониженном или повышенном давлении.

Нанесение покрытий испарением и конденсацией в вакууме впервые было применено в 20-х годах нашего столетия для получения тонких пленок (толщиной от 1 до 10 нм) в оптике и радиотехнической промышленности. Образование покрытия начинается с возникновения зародышей.

Прямые наблюдения и измерения формы и размеров критических зародышей даже современными методами электронной микроскопии и ионными проекторами затруднены. Косвенные эксперименты и сделанные на их основе оценки показывают, например, что размер критического зародыша при конденсации натрия на различных кристаллических материалах составляет 0,6 – 1 нм. Эти данные относятся к критическим условиям осаждения. Можно ожидать, что при пересыщении большим, чем критическое, возникающие зародыши будут иметь еще меньшие размеры.

Таблица 1. Расчетная величина критического радиуса зародыша $r_{кр}$ некоторых металлов при разных пересыщениях пара этого металла

Осаждаемый металл	Объем, занимаемый адатомом Ω , нм ³	Энергия поверхности раздела конденсат – пар σ , Дж/м ²	$r_{кр}$, нм	
			$P/P_0 = 50$	$P/P_0 = 100$
Никель	1,54	1,81	1,29	1,09
Медь	1,68	1,35	1,05	0,892
Золото	2,39	1,13	1,25	1,06
Серебро	2,39	0,93	1,03	0,876
Алюминий	2,34	0,91	0,986	0,837

Примечание: P – текущее давление; P_0 – давление насыщающего пара адсорбируемого вещества при температуре эксперимента.

Расчетные оценки, сделанные исходя из термодинамической теории образования зародышей, дают результаты близкие к этим размерам. Например, оценки порядка величины критического зародыша никеля, меди, золота, серебра и алюминия, выполненные по формуле (VI. 15), показывают, что его критический радиус $r_{кр}$ по порядку величины составляет 1 нм (табл. 1). При расчетах не учитывали двойку в числителе выражения (VI. 15), поскольку их проводили не для сферического зародыша, а только для его половины. Температуру основы T_2 принимали равной 400 К.

Применение термодинамической макроскопической теории зародышеобразования для описания таких малых объектов вещества, каким является зародыш, и к тому же состоящих из столь небольшого количества элементарных частиц – атомов некорректно. Поэтому была сделана попытка преодолеть эти затруднения, используя методы статистической механики фазовых переходов.

Статистическая теория зародышеобразования описывает процессы зарождения и роста покрытия исходя из представлений о межатомном взаимодействии. Применение методов статистической механики дает возможность описать процесс образования зародышей, состоящих всего из нескольких атомов. Однако теория также имеет недостатки. Одной из главных ее проблем является определение числа атомов в критическом зародыше и энергии связи атомов в скоплении. Применение этой теории целесообразно при рассмотрении скоплений и зародышей малых размеров, когда дополнительная информация может быть получена из анализа возможных вариантов взаимного расположения атомов и ориентации зародышей относительно основы.

Процесс образования покрытия конденсацией и в конечном итоге условно разделен на ряд последовательно протекающих стадий: 1) образование зародышей; 2) рост и объединение; 3) достижение состояния; 4) слияние островков при их критическом размере; 5) рост островков в «плотных»

пленок-покрытий; 4 – образование сплошного покрытия и зарастание каналов; 5 – дальнейший рост покрытия (рис. 1).

Рассмотренные теории правильно описывают процесс образования покрытия на стадии 1 до тех пор, пока среднее расстояние между зародышами не станет равным среднему диффузионному пробегу адсорбированного атома. С этого момента наступает стадия 2, на которой зародыши развиваются, захватывая диффундирующие атомы, и таким образом препятствуют возникновению новых зародышей. Следовательно, к концу стадии 1 достигается максимальная для данных условий осадочная концентрация зародышей, поскольку стадия 1 протекает очень быстро, сами зародыши не успевают вырасти.

Если размер зародыша достиг критической величины, то такой зародыш растет, присоединяя диффундирующие адсорбированные атомы. Зародыш, выросший до величины, когда его можно уверенно наблюдать с помощью электронного микроскопа или ионного проектора, принято называть *островком*. Существующая возможность роста зародышей за счет непосредственного попадания в них осаждающихся атомов

мала и ею можно пренебречь, поскольку зародыши представляют собой мишень гораздо меньшего размера по сравнению с размером диффузионных зон на поверхности основы.

Наблюдение за возникновением, ростом, ориентацией, огранкой, расположением и другими деталями и поведением островков выявили большое влияние реальной структуры поверхности основы, ее физической и химической неоднородности на начальные стадии формирования на ней покрытия. Различные дефекты поверхности во много раз ускоряют образование на них зародышей, тем самым вызывая их декорирование. В настоящее время этот эффект широко применяют для выявления и изучения несовершенств поверхности твердого тела. Оксидные пленки загрязнения, адсорбированные газы также ускоряют или замедляют образование зародышей на участках напыляемой поверхности, где они расположены.

Стадия 2 характеризуется не только ростом зародышей, но и уменьшением их концентрации, поскольку они объединяются, или сливаются друг

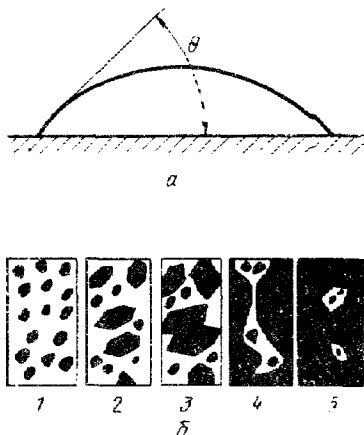


Рис. 1. Схема куполообразного зародыша (а) и последовательность стадий роста (1-5) пленки (б)

с другом. Если слияние сопровождается изменением первоначальной формы и ориентации островков, то такое слияние называется *коалесценцией*. Коалесценция на стадии 2 называется первичной. Отдельные зародыши могут перемещаться и объединяться при столкновении. Однако миграция зародышей наблюдается главным образом при их слабой связи с основой и при достаточно высоких температурах. Она может быть также стимулирована внешним воздействием на зародыши, например, электрическим полем. Уменьшение концентрации зародышей вначале происходит очень быстро, но по мере увеличения их размеров замедляется.

Слияние островков без значительного изменения их формы и ориентации, которое сводится к процессам только по границе соприкосновения островков, называется *коагуляцией*. Она наблюдается при низкой температуре или когда деформация самих островков затруднена, например, из-за присутствия в них оксидов.

На стадии 3 соседние островки сливаются и образуются более крупные островки. Если в результате слияния островков обнажается достаточно большая поверхность основы, то на ней может происходить вторичное зародышеобразование. При большом заполнении поверхности островками начинается их массовое слияние и образование единой структуры в виде сетки. Такое слияние называют вторичной коалесценцией и оно характеризуется значительным массопереносом островков по поверхности. По мере завершения образования сплошной сетчатой структуры вторичная коалесценция замедляется. Полученная сетчатая пленка содержит большое количество пор и продолговатых пустот, которые называются каналами. Такие каналы часто имеют извилистую форму и иногда кристаллографическую огранку.

Стадия 4 характеризуется медленным заполнением каналов – пустот. В них возникают новые зародыши, которые очень медленно разрастаются и сливаются, что бывает особенно хорошо заметно, если участок с вторичными зародышами окружен сплошной толстой пленкой покрытия. Длина каналов по мере их зарастания уменьшается, а ширина изменяется мало. Зарастание приводит к сглаживанию рельефа покрытия, его поверхность становится гладкой, ровной, копирующей макрорельеф напыляемой поверхности.

На последней стадии 5 толщина покрытия растет. Рост покрытия может сопровождаться структурными изменениями, такими как рекристаллизация, рост зерен, снижение количества дефектов в кристаллической решетке покрытия, фазовые переходы и т.п.

Важным параметром процесса напыления, позволяющим в широких пределах регулировать структуру и свойства покрытий, является температура поверхности основы, на которую наносит покрытие. Эта температура имеет несколько характерных значений

1) $T_{кр}$ – критическая температура основы, выше которой конденсация не происходит, поскольку все падающие атомы отражаются от напыляемой поверхности; 2) θ_1 – температура, выше которой конденсация пара происходит по механизму пар – жидкость – кристалл; 3) $\theta_2 \approx T_{пл}/3$ – температура, ниже которой покрытие имеет аморфное строение.

Теоретические предположения о возможности конденсации по механизму пар – кристалл были выдвинуты М.И.Френкелем в 20-е годы. В то же время Н.Н.Семенов предложил другой механизм конденсации пар – жидкость. Оба эти механизма обнаружены экспериментально и исследованы Л.С.Палатником в 60-е годы. Указанные механизмы определяют форму островков на начальной стадии их образования и зависимость этой формы от температуры основы.

Экспериментально установлено, что в зависимости от температуры основы конденсация может происходить по двум механизмам: пар – кристалл и через жидкую фазу пар – жидкость – кристалл. В первом случае только что возникшие островки имеют ограниченную форму и кристаллическое строение, во втором – их форма близка к сферической форме жидкой капли, растекающейся по поверхности. Переход от одного механизма к другому осуществляется при температуре θ_1 , которая при конденсации на нейтральной неориентированной поверхности, например, поверхности стекла, равна примерно $2/3 T_{пл}$ ($T_{пл}$ – температура плавления напыляемого материала).

При более низкой температуре конфигурация островков и промежутков между ними определяется возможностью их формоизменения. При температуре $\theta_2 \approx T_{пл}/3$ и ниже диффузионная подвижность атомов в зародыше и островке, а также и возможность формирования самих островков подавлены. В результате образуется структура со случайным расположением атомов в решетке. Такая структура образует покрытие по своему строению близкое к аморфному. В интервале температур $\theta_2 < T_2 < \theta_1$, конденсация осуществляется по механизму пар – кристалл. **Островки** растут в виде плоских образований и, если степень заполнения поверхности основы невелика, то они могут иметь кристаллическую огранку. В этой области полученный конденсат, как правило, текстурирован. Указанный процесс основан на способности атомов металлов и других неорганических материалов, нагретых до температуры испарения в вакууме, перемещаться прямолинейно в виде атомарных или молекулярных пучков и, конденсируясь на поверхности твердого материала, образовывать пленки.

Нанесение покрытий мелкодисперсными конденсированными частицами ведут с помощью газотермических методов напыления, которые включают в себя нагрев или плавление каким-либо источником теплоты напыляемого материала и его ускорение газовым потоком. Для получения газотермических покрытий сложного состава его компоненты зара-

нее вводят в напыляемые частицы. В зависимости от источника теплоты различают следующие методы газотермического нанесения покрытий: *электродуговую металлизацию, газопламенное напыление, детонационное или, что то же самое, детонационно-газовое и плазменное напыление.* В настоящее время развивается газотермическое нанесение покрытий в камере при пониженном давлении или как его еще называют – *напыление в динамическом вакууме*, поскольку разрежение создается непрерывной интенсивной откачкой атмосферы камеры. Этот процесс, в первую очередь, применяют для плазменного напыления и дуговой металлизации.

Наносить газотермические покрытия можно и при давлении выше атмосферного. Например, известен процесс плазменного напыления под водой.

Применять газотермические покрытия выгодно при любых масштабах производства – от индивидуального и малосерийного до высокопроизводительного автоматизированного. Высокая эффективность и универсальность этих методов определяется их следующими принципиальными особенностями: возможностью нанесения покрытий из различных материалов: чистых металлов и сплавов на их основе, оксидов, карбидов, боридов, органических веществ и ряда других материалов, в том числе в различных сочетаниях; возможностью получения покрытий на самых различных конструкциях и материалах – на металлах, стеклах, керамике, пластмассах, тканях, бумаге и т.п.; малой деформацией и небольшим изменением свойств изделия, на которое наносится покрытие, поскольку напыление не вызывает его существенного нагрева; небольшой потребностью в материалах для покрытий, поскольку их толщина, обычно, составляет 100 – 500 мкм; высокой производительностью газотермических методов напыления, которая колеблется для различных процессов от 1 кг/ч до нескольких десятков и даже сотен килограммов в 1 ч распыленного материала.

С помощью современной технологии газотермических покрытий можно решить ряд важных задач машиностроения. К ним, в первую очередь, следует отнести получение материалов и покрытий с уникальными свойствами, которые необходимы для развития новой техники.

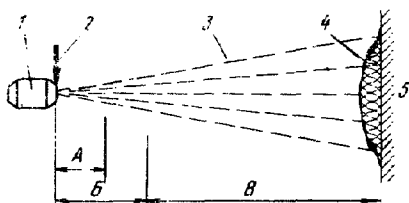
Общим для всех газотермических методов является то, что материал покрытия нагревается, разделяется и ускоряется в высокотемпературном газовом потоке (рис. 2). На поверхность изделия или основы (ранее применяли термин подложка) напыляемый материал поступает в диспергированном состоянии в виде мелких расплавленных или пластифицированных частиц, которые ударяются о нее, деформируются и, закрепляясь, накладываются друг на друга, образуя слоистое покрытие.

В высокотемпературном источнике нагрева 1, напыляемый материал можно подавать в виде порошка или проволоки (прутка) 2. В случае на-

несения покрытий из проволоки, она нагревается, плавится и диспергируется с торца, находящегося в высокотемпературной области источника нагрева. При напылении порошков их твердыми вводят в высокотемпературный поток, где они нагреваются в период движения на некотором участке А. Одновременно частицы распределяются в газовом потоке и ускоряются им на участке Б, в соответствии с законом газодинамики.

Рис. 2. Схема процесса газотермического нанесения покрытий:

А — дистанция, на которой происходит нагрев напыляемого материала; Б — дистанция, на которой частицы ускоряются газовым потоком; В — область свободного движения частиц



Участок Б, обычно, протяженнее участка А. Далее на участке В частицы 3 направлены перемещаются к основе 5 и образуют на ней покрытие 4. При напылении частицы плавятся, испаряются и вступают в химическое взаимодействие с нагретым газом и окружающей средой. Удар и деформация частиц приводят к их чрезвычайно быстрой кристаллизации и охлаждению со скоростями, достигающими $10^6 - 10^8$ К/с. Газотермические покрытия характеризуются необычным строением как покрытия в целом, так и его отдельных элементов, поскольку они образуются из быстрокристаллизующихся частиц малого размера. Большим достоинством технологии газотермического напыления является возможность регулирования в процессе напыления состава материала и структуры покрытия от обычной до мелкокристаллической и аморфной, что дополнительно сообщает им комплекс чрезвычайно ценных свойств.

Первые газотермические покрытия были получены в начале XX в. М.У.Шоопом, который распылил расплавленный металл струей газа и, направив этот поток на образец-основу, получил на ней слой покрытия. По имени автора этот процесс называли шоопированием, и он был запатентован в Германии, Швейцарии, Франции и Англии. Конструкция первого газопламенного проволочного металлизатора Шоопа относится к 1912 г., а первого электродугового проволочного металлизатора — к 1918 г.

В отечественной промышленности газопламенную металлизацию стали применять с конца 20-х годов. В конце 30-х годов она была успешно заменена электродуговой металлизацией. Аппаратуру для электродуговой металлизации создали Н.В.Катц и Е.М.Линник.

Создание в конце 50-х годов надежной техники генерирования низкотемпературной плазмы, позволило разработать первые плазмотроны для нанесения покрытий из проволоки и порошков. В начале 60-х годов ВНИИАвтогенмаш, НИАТ, ИМЕТ им. А.А.Байкова АН СССР, учебные

вузы МАТИ им. К.Э.Циолковского, Ленинградский политехнический институт и МВТУ им. Н.Э.Баумана создали и выпустили первые отечественные плазмотроны и установки для нанесения покрытий. В настоящее время – это один из наиболее развитых процессов плазменной обработки, позволяющей не только упрочнять поверхность конструкционных материалов, но и дающий возможность создавать новые композиционные материалы и покрытия, которые не могут быть получены другими методами.

Плазменное напыление резко повысило качество газотермических покрытий, поскольку появилась возможность в широких масштабах управлять энергетикой процесса и создавать покрытия практически из любых материалов. Однако без развития теории образования газотермических покрытий невозможно управлять этим процессом и оптимизировать технологию. Обычно исследуют свойства покрытия в целом и определяют его некоторые служебные характеристики. Однако такой подход не позволяет выявить природу и дать оценку физико-химическим явлениям образования покрытия, а также его прочному сцеплению с основой.

В 60-х годах в ИМЕТе им. А.А.Байкова АН СССР под руководством академика Н.Н.Рыкалина В.В.Кудиновым, М.Х.Шоршоровым и другими были проведены исследования, в основу которых были положены принципы анализа пространственно-временной структуры формирования газотермических покрытий и развития тепловых и динамических процессов, сопровождающих удар, растекание и кристаллизацию напыляемых частиц. Одновременно с использованием современных методов исследования – оптической и электронной сканирующей микроскопии, фазового рентгеновского анализа, электронографии, электрофизических измерений, методов селективного травления, определяли энергетические условия и кинетику развития процессов образования покрытия. Эти работы составили основу современной теории формирования газотермических покрытий. Главной частью теории являются представления о контактном взаимодействии частиц при образовании напыленного покрытия, а также оценка условий распыления и переноса материалов от источника распыления на поверхность изделия. Теория дает определенные представления об образовании покрытий и объясняет их основные свойства. При этом предложен ряд критериев, позволяющих оценивать термические, энергетические и физико-химические условия контактного взаимодействия частиц, которое приводит к образованию слоя покрытия и его прочному сцеплению с напыляемой поверхностью. Эти критерии дают возможность рассмотреть с единых позиций и обосновать как технологию, так и способы газотермического напыления. Кроме того, они помогают находить оптимальные режимы напыления, а также "конструировать" покрытия сложного состава, используя для этой цели материалы с различными физико-химическими и механическими свойствами. Такие многокомпо-

нентные покрытия обладают комплексом свойств, которым не отвечают эти материалы в отдельности.

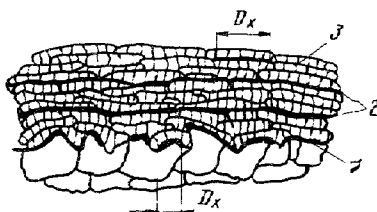
§ 2. Строение покрытия

Газотермическое покрытие – это слоистый материал, состоящий из сильно деформированных напыленных частиц, соединенных между собой по *контактным поверхностям*, на которых произошло химическое взаимодействие. Обозначим диаметр пятна химического взаимодействия D_x , тогда его площадь $F_x = (\pi D_x^2)/4$ (рис. 3).

Пятна химического взаимодействия площадью F_x не заполняют всю площадь контакта (или контактной поверхности) между частицами и поэтому прочность и плотность напыленных покрытий ниже прочности и

Рис. 3. Схема структуры газотермического покрытия:

1 – граница между покрытием и подложкой; 2 – граница между слоями; 3 – граница (контактная поверхность) между частицами в слое; D_x – диаметр участка поверхности контакта, на котором произошло приваривание частиц



плотности материала покрытия в компактном состоянии. Прочность в самих пятнах химического взаимодействия зависит от количества очагов схватывания, образовавшихся на площади пятна F_x и представляющих собой сварные участки небольшого размера (см. рис. 6). Очаги схватывания имеют высокую прочность и разрушение в них происходит с вырывом одного из соединяемых материалов, а не по границе частица – основа или частица – частица. Очаги схватывания возникают во время удара, деформации и затвердевания частицы, а их количество определяется уровнем развития химического взаимодействия материалов в контакте.

В покрытии можно выделить структурные элементы, которые отражают процессы его формирования и разделены между собой границами раздела с определенными свойствами. Граница раздела между покрытием и основой 1 определяет прочность сцепления или прочность соединения между ними. Свойства самого покрытия обуславливаются прочностью сцепления частиц в нем 3 (см. рис. 3). Сцепление покрытия и основы называют *адгезией*, а сцепление частиц в покрытии *когезией*. Эти термины происходят от латинского *adhaesio* – прилипание и *cohaesus* – связанный, сцепленный. Граница раздела между слоями (межслойная граница), полученная за один проход распылителя 2, возникает из-за различной длительности выдержки между нанесением частиц в слое и между слоями. За период выдержки межслойного нанесения поверхность

ранее нанесенного слоя покрытия загрязняется, окисляется и контактные процессы между ней и напыляемыми частицами затрудняются, что и является причиной возникновения границы.

Строение отдельных элементов и всего покрытия в целом хорошо видно на типичном травленном микрошлифе плазменного покрытия (рис. 4).

Структура слоя, сформированного за один проход, неоднородна и определяется различными размерами и энергетическим состоянием — температурой и скоростью частиц, находящихся в периферийной и централь-

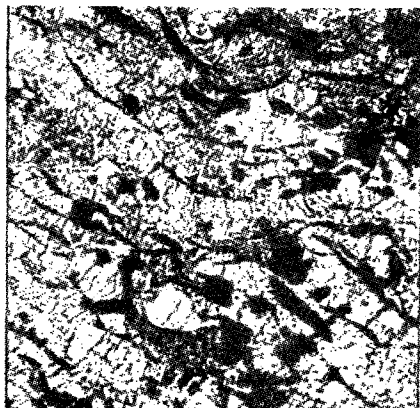


Рис. 4. Типичный микрошлиф плазменного покрытия. $\times 200$

ной зоне двухфазного потока, состоящего из частиц и газа. Кроме того, наблюдается также экранирующее действие периферийных частиц по отношению к частицам центральной зоны, поскольку периферийные частицы при движении напылителя первыми ложатся на покрываемую поверхность. Неравномерность энергетического состояния частиц и их размеров может быть снижена различными технологическими приемами. Толщина слоя в различных покрытиях колеблется в очень широ-

ких пределах в зависимости от назначения покрытия, технологии его нанесения, материалов, входящих в состав покрытия, и т.п. Наиболее часто встречаются покрытия с толщиной слоя от 10 до 100 мкм.

Условия образования границ между слоями и между частицами определяются длительностью пребывания в атмосфере. В зависимости от размеров и конфигурации напыляемого изделия, траектории перемещения распылителя "пауза" между моментами наложения слоев может достигать секунд и десятков секунд. Это время на несколько порядков больше времени паузы между взаимодействием частиц в слое, нанесенном за один проход. В период между напылением слоев на поверхности покрытия происходит адсорбция газов, окисление и отложение пылевидных фракций распыляемого материала и его оксидов.

Образование покрытия последовательной укладкой множества деформирующихся частиц неизбежно приводит к появлению микропустот, в первую очередь на стыках частиц. Покрытие формируется в атмосфере, поэтому микропустоты заполняются газом, что ухудшает свойства границ, особенно межслойных, имеющих наибольшую насыщенность адсорбированными газами. Вследствие большой шероховатости покрытия и чрез-

вычайно быстрого растекания и кристаллизации частиц, в зоне контактов с поверхностью ранее нанесенных частиц остаются дефекты и полости, которые образуются также вследствие выделения газов, растворенных в расплавленных частицах. Взаимодействие с атмосферой, адсорбция газов и оседание пылевидных фракций ухудшают свойства межслойных границ.

Структура и свойства покрытия зависят от гранулометрического состава напыляемого порошка. С уменьшением размера частиц порошка улучшается заполнение покрытия – плотность его увеличивается, объем микропустот уменьшается, строение покрытия становится более однородным. Однако слишком мелкие порошки не пригодны для плазменного напыления. Минимальный размер частиц может быть установлен из ряда соображений. Большие затруднения возникают при попытках транспортировки и ввода в распылитель частиц размером 10 мкм и менее. Такие порошки не могут быть заранее подготовлены и выравнены по размеру частиц обычными методами подготовки порошков, поскольку они не рассеиваются на ситах. Мелкие порошки комкуются из-за влажности и проявления сил молекулярного сцепления и образуют конгломераты из нескольких частиц при подаче их потоком транспортирующего газа. Уже будучи введенными в плазму мелкие частицы могут в ней полностью испариться. Мелкие порошки в плотной окружающей атмосфере быстро теряют скорость, отклоняются от заданной траектории и не достигают напыляемой поверхности. Обычно для напыления рекомендуются порошки с размером частиц 40 – 70 мкм. Однако эта средняя грануляция в зависимости от задач технологии может существенно отклоняться как в сторону более крупных, так и более мелких порошков. Например, в динамическом вакууме удается наносить покрытия из порошков с размером частиц несколько микрометров. Плотность таких покрытий приближается к 100 %, а структура характеризуется высокой однородностью и отсутствием межслойных границ.

Сцепление между частицами в покрытии, а также сцепление между основой и покрытием (соответственно когезии и адгезии) возникают в результате действия ряда сил: сил механического зацепления; слабых невалентных сил взаимодействия (типа сил Ван-дер-Ваальса); химических сил связи. Силы двух первых типов характеризуются нестабильностью, обычно имеют низкий уровень и поэтому их не следует принимать в расчет при создании покрытий. Хотя при напылении на материалы с сильно развитой поверхностью (пористые керамика и графит) прочность механического сцепления покрытий с подложкой может достигать 10 – 15 МПа.

Химическое взаимодействие приводит к привариванию напыляемых частиц к поверхности основы и в контакте между частицей и основой возникают очаги схватывания. Чем больше очагов схватывания, тем

выше прочность сцепления частиц с основой. Обозначим температуру частицы T_1 , а температуру основы T_2 . Приваривание частицы наступает только при подогреве основы до определенной температуры, которую обозначим T'_2 и назовем *температурой химического взаимодействия*. Эта температура соответствует заполнению контактной поверхности под частицей очагами схватывания на 40 – 70 %. При таком заполнении химическое взаимодействие частиц с основой проходит на большой площади контакта и для их удаления необходимо прикладывать значительное усилие.

При температуре подложки ниже T'_2 частицы легко отделяются от основы, поскольку химическое взаимодействие не получает необходимого развития.

Температура T'_2 , при которой образуется прочное сцепление, существует практически для всех сочетаний материалов частиц и основы: элементов, сплавов, простых или сложных веществ. Поэтому напылением можно наносить покрытия из многих неорганических материалов, которые могут быть расплавлены, т.е. не разлагаются или испаряются в твердом состоянии. В зависимости от конкретной пары материалов покрытие – основа температура подогрева основы T'_2 может лежать как в области отрицательных температур (по стоградусной шкале), так и достигать 1000 °С и более. Особенно удобны для напыления тугоплавкие металлы, образующие прочное покрытие при естественном подогреве основы, т.е. при комнатной температуре. Поэтому покрытия из тугоплавких металлов часто наносят на изделие под основное покрытие. Они повышают прочность сцепления между ними.

В практике напыления часто приходится наносить металлические покрытия на металлы. При напылении на воздухе подогрев металлических изделий ограничен стойкостью данного металла против окисления, поскольку на воздухе даже при низких температурах (до 20 °С) "свежая" поверхность металлов начинает быстро окисляться. Скорость окисления быстро замедляется и через несколько часов на поверхности металла обычно образуется тонкий устойчивый слой оксида толщиной 2 – 5 нм. Этот процесс принято описывать логарифмической зависимостью от времени. При нагреве металла выше некоторой критической температуры (обычно 100 – 300 °С) оксид растет значительно быстрее.

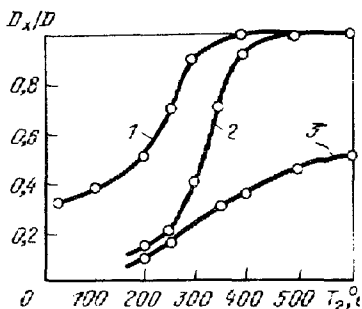
Толстые оксиды пленки препятствуют образованию прочного сцепления металлических частиц с основой, разделяя взаимодействующие металлы. Например, при напылении ванадия на полированный образец из никеля прочное сцепление возникает уже при 20 °С. Однако, если образец предварительно выдержать в течение 1 – 3 мин на воздухе при 400 – 500 °С, а затем охладить до 20 °С, то при последующем напылении привариванию частиц мешает толстая пленка NiO. При напылении на медь толстая оксидная пленка появляется при нагреве выше 100 – 150 °С.

Естественно возникает вопрос, почему металлические частицы не привариваются к толстой оксидной пленке на основе. Ведь металлы прочно соединяются при напылении на отдельно взятые пластинки оксидов, например кварцевое стекло. Отсутствие соединения объясняется двумя причинами: 1) энергия активации оксидов выше энергии активации большинства металлов и для осуществления взаимодействия необходима более высокая температура в контакте; 2) температура в контакте частица – оксидная пленка на металле существенно ниже температуры контакта между напыляемой частицей и компактным оксидом того же состава, поскольку в первом случае сильно влияет близость металла, имеющего высокую теплопроводность.

Увеличение прочности приваривания частиц к основе по мере повышения ее температуры T_2 объясняется двумя процессами: расширением диаметра пятна химического взаимодействия D_x , на котором частица приваривалась к основе, и повышением прочности в самом пятне D_x . Предельным случаем для первого процесса является приваривание частицы по всей площади $D_x/D = 1$ расплющенной частицы диаметром D (рис. 5), и для второго – получение прочности сцепления, соответствующей некоторой максимальной величине, близкой к прочности соединяемых метал

Рис. 5. Изменение относительной величины пятна химического взаимодействия D_x/D в зависимости от скорости частиц и температуры подогрева основы T_2 при нанесении частиц (диаметром 100–200 мкм) серебра на серебро (чистотой 99,99 % Ag):

1 – частицы нагреты выше $T_{пл}$ ($v_1 \approx 40$ м/с); 2 – частицы нагреты до $T_{пл}$ ($v_1 \approx 20 \div 40$ м/с); 3 – частицы нагреты до $T_{пл}$ ($v_1 \approx 5$ м/с)



лов. Оба эти процесса важны для технологии получения качественных покрытий. С помощью второго процесса можно описать химическое взаимодействие и, следовательно, высокую прочность покрытия.

Проследим за развитием контактных процессов при ударе и затвердевании частиц покрытия на основе, температура которой последовательно повышается. Скорость частиц была небольшой и составляла 20–40 м/с. Эти эксперименты были выполнены на модельном металле – серебре. Серебро мало окисляется во время опытов и, кроме того, вследствие высокой пластичности серебра очаги схватывания имеют четко выраженный рельеф после отделения частиц от основы по границе контакта. Наблюдать явления в контакте после отделения частиц удобно на электронном растровом микроскопе.

На фотографии поверхности основы под приварившейся, а затем механически удаленной частицы, хорошо виден рельеф поверхности (рис. 6). В начале взаимодействия частицы с основой в их контакте образуются очаги схватывания. После отрыва частицы от основы на поверхности последней в местах схватывания остаются следы металла, вырванного из частицы (светлые выступы на фото, которые называют *очагами схватывания*). На металлах размеры очагов схватывания, которые наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа, составляют в попе-

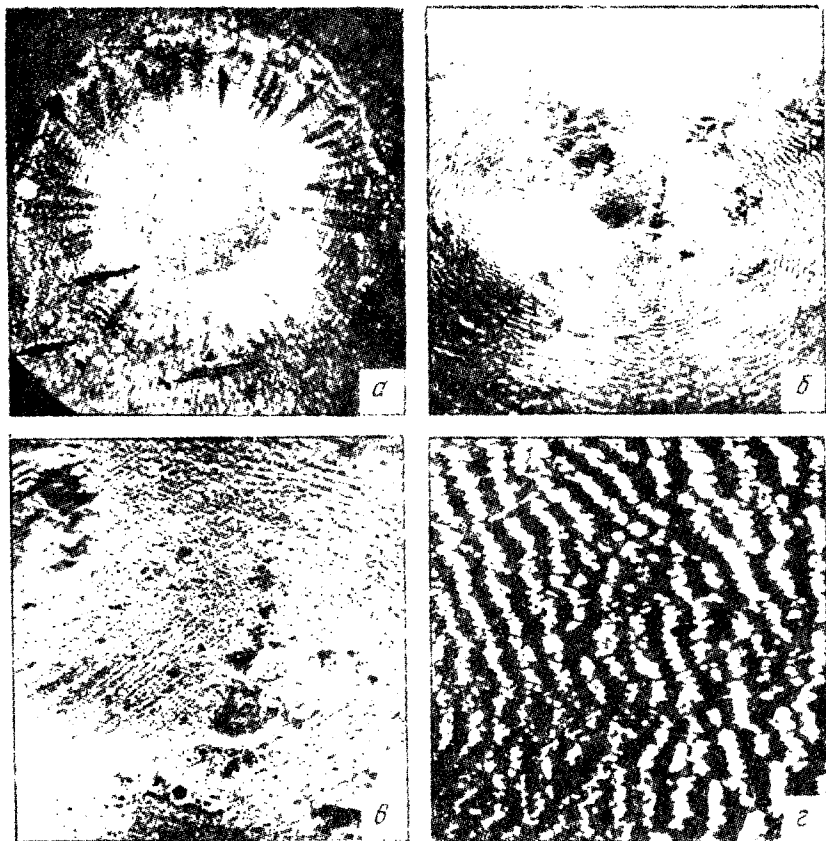
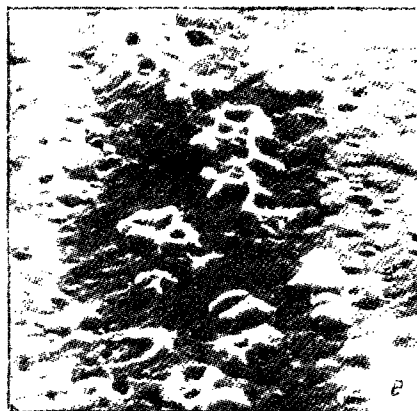
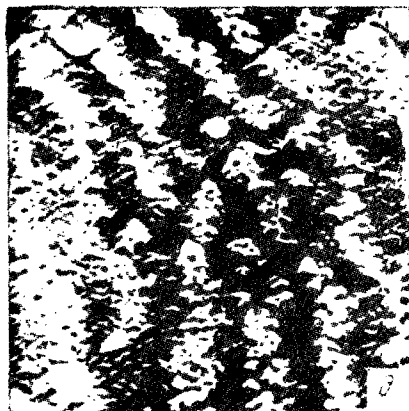


Рис. 6. Фрактография поверхности серебряной основы под приваренной серебряной а – в центре площади всего контакта частицы с подложкой диаметром D видна об-
гами схватывания, на которых возникли вырывы металла частицы при ее отделении.
ность приваривания частицы стала близка к максимальной. $\times 1000$; г – увеличенные
 $\times 40000$; ж – образование слоя покрытия – крупная частица накрыла мелкую и ото
основы. $\times 800$

речнике 200 – 700 нм. По мере развития реакции число очагов увеличивается и при прочности сцепления, близкой к максимальной, они практически сливаются, заполняя всю центральную область D_x деформированной частицы. Диаметр пятна химического взаимодействия D_x обычно несколько больше диаметра напыляемой частицы $D_x > d$. Близость диаметров объясняется тем, что именно на площади диаметром d интенсив-



частицей после ее отрыва:

а – область D_x , где частица приварилась к основе ($\times 300$); б – область D_x заполнена очагами схватывания ($\times 800$); в – очаги схватывания почти полностью заполнили D_x , в результате чего произошли вырывы металла частицы в очагах схватывания, $\times 3000$; г – то же, $\times 6000$; д – то же, $\times 600$; з – вид контактной поверхности частицы, отделенной от

но действует давление при ударе и деформации частицы. Ближе к краю частицы давление снижается и края привариваются хуже. Однако при сильном нагреве основы или перегреве частиц температура, видимо, компенсирует недостаток давления и частицы привариваются полностью $D_x \approx D$ по всему диаметру D (см. рис. 3, кривые 1 и 2).

Накладываясь друг на друга, частицы образуют слой покрытия. Если когезия частиц выше, чем их адгезия, то при отрыве покрытия разрушение происходит на границе между основой и частицами. На рис. 6, ж виден след отрыва небольшой частицы (слева нижняя часть фото), которую отделила и увлекла с собой накрывшая ее более крупная частица.

Перегрев напыляемых частиц выше температуры плавления $T_{пл}$ повышает прочность их соединения с основой (сравните кривые 1 и 2 на рис. 7) и увеличивает площадь пятна химического взаимодействия (см. рис. 5, кривая 1). Рост прочности объясняется тем, что при перегреве частиц повышается контактная температура, и процесс химического взаимодействия резко ускоряется. Поэтому покрытия следует наносить расплавленными частицами и, по возможности, нагретыми до высокой температуры.

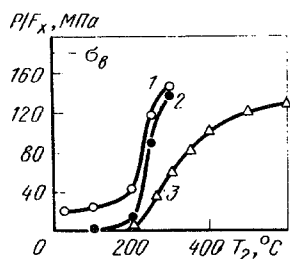


Рис. 7. Влияние перегрева серебряных частиц и скорости соударения v на прочность их сцепления (P/F_x) с серебряной основой:

1 — напыляемые частицы нагрева выше температуры плавления ($v_1 \approx 40$ м/с); 2 — частицы расплавлены при температуре близкой к температуре плавления ($v_1 \approx 20 + 40$ м/с); 3 — расплавленные частицы соударяются с основой при низкой скорости ($v_1 \approx 5$ м/с); P — усилие отрыва; σ_B — предел прочности серебра при растяжении

Другим важным приемом повышения качества покрытий является увеличение скорости напыляемых частиц, которая способствует ускорению и интенсификации физико-химических процессов в контакте, а следовательно, повышению прочности, плотности и улучшению ряда других характеристик покрытия.

Существует нижний предел скорости частиц. При напылении со скоростью частиц ниже этого предела прочность их сцепления резко снижается. "Медленные" частицы мало деформируются и почти не растекаются при ударе, в результате чего контактные процессы взаимодействия материалов частиц и основой нарушаются. Установлено, что при скорости

частиц 5 м/с рост их прочности сцепления с основой замедляется (кривая 3 на рис. 7), одновременно очень слабо увеличивается относительный

диаметр пятна химического взаимодействия и по абсолютной величине не превышает 0,5 даже при очень сильном подогреве основы (кривая 3 на рис. 5). Таким образом, прочное газотермическое покрытие образуется, если при его нанесении обеспечиваются условия приваривания напыляемых частиц.

§ 3. Механизм и кинетика физико-химических процессов, ведущие к прочному сцеплению напыляемых частиц

Рассмотрим механизм приваривания с позиции теории топохимических реакций при сварке материалов, предложенной Ю.Л.Красулиным и М.Х.Шоршоровым.

Взаимодействие материала основы с материалом частиц покрытия на каждом элементарном участке поверхности контакта можно условно представить в виде трех последовательно протекающих стадий: 1) сближение материалов до образования физического контакта между ними, т.е. на расстояние, близкое к величине параметра решетки; 2) активация контактирующих поверхностей и химическое взаимодействие материалов на границе раздела фаз; 3) объемное развитие взаимодействия, ведущее к взаимному проникновению материалов частицы и основы вследствие диффузионного массопереноса через границу с уже установившимися химическими связями.

Длительность взаимодействия при напылении оценивается временем $10^{-3} - 10^{-7}$ с, после чего частицы кристаллизуются, резко остывают и теряют способность взаимодействовать. За столь малое время объемное проникновение материалов проходит на небольшую глубину и мало влияет на прочность сцепления частиц. Приваривание частиц определяется главным образом тем, насколько полно проходит химическая стадия. Внешним проявлением степени развития этой стадии является заполнение поверхности контакта очагами схватывания. Стадия физического контакта не лимитирует взаимодействия, поскольку под действием удара расплавленные частицы быстро растекаются и прижимаются к поверхности основы за счет своей кинетической энергии. Как показывают расчеты, если прошли две первые стадии, то взаимное объемное диффузионное проникновение материалов частицы и основы главным образом происходит по дислокациям, малоугловым границам зерен и другим дефектам структуры. Диффузия существенно облегчается пластической деформацией, происходящей в зоне контакта при соударении частиц с основой. Кроме того, этим процессам способствует высокая температура в контакте.

Особенно быстро и на большую глубину протекают объемные процессы в напыленном материале, характеризующимся пористой, дефектной, неравновесной структурой и сильно искаженной кристаллической решеткой. Это обстоятельство всегда следует учитывать при длительной экс-

платации напыленных покрытий. В процессе работы при повышенной температуре они склонны к усиленной диффузии и образованию новых фаз, особенно в переходной зоне покрытие – основа. Большую диффузионную подвижность элементов в покрытии используют для создания на его поверхности защитных пленок, обеспечивая непрерывную поставку необходимых компонентов из объема покрытия. Этот принцип, например, используют в силицидных покрытиях на основе MoSi_2 , образующих при окислении на поверхности стекловидную защитную пленку.

Предполагается, что при взаимодействии частиц с основой и между собой стадия образования физического контакта протекает быстро и не лимитирует образование прочного соединения между ними. Этот процесс контролирует самая медленная стадия химического взаимодействия.

Рассмотрим процесс образования соединения между напыляемыми частицами и основой как химическую реакцию на границе раздела фаз, вступивших в физический контакт вследствие деформации и растекания частиц. Предположим, что все атомы на поверхности частицы со стороны основы возбуждены в виду того, что она нагрета до высокой температуры и интенсивно деформируется при ударе. Тогда, используя представления теории абсолютных скоростей реакций, скорость реакции для изотермических условий будет определяться активацией атомов поверхности основы. Если через x обозначить число атомов, прореагировавших за время τ , то кинетическое уравнение скорости реакции выразится следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dx}{d\tau} = (N_0 - x) \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT_k}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \quad (1.1)$$

где N_0 – количество атомов на поверхности основы или частицы, находящихся в физическом контакте; ν – частота собственных колебаний атомов; E_a – энергия активации; ΔS – колебательная и конфигурационная энтропия активации в зоне химического взаимодействия; T_k – температура контакта, измеренная по абсолютной шкале температуры; k – постоянная Больцмана.

В случае напыления металлов, имеющих кристаллическую структуру типа шаровых упаковок (в первую очередь ГЦК и ГП с координационным числом 12), активационное состояние весьма сходно с первоначальной структурой исходных металлов, при активации изменение конфигурации структуры мало, а также не происходит потери вращательной и поступательной степеней свободы атомов (или ионов) в активированном состоянии. Поэтому энтропия активации мала и ее значение близко к нулю, поэтому член $\exp(\Delta S/k)$ можно принять равным 1 и тогда:

$$\frac{dx}{d\tau} = (N_0 - x) \nu \exp\left(-\frac{E_a}{kT_k}\right). \quad (1.2)$$

После интегрирования выражения (1.2) при $T_K = \text{const}$ и подстановки ($\tau = 0, x = 0$; $\tau = \tau, x = N(\tau)$) получим необходимую длительность реакции для того, чтобы прореагировало $N(\tau)$ атомов:

$$\left. \begin{aligned} \tau &= \frac{1}{\nu} \ln \left(\frac{N_0}{N_0 - N(\tau)} \right) \exp \left(\frac{E_a}{kT_K} \right); \\ \tau &= -\frac{1}{\nu} \ln \left(1 - \frac{N(\tau)}{N_0} \right) \exp \left(\frac{E_a}{kT_K} \right). \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

Известно, что развитие реакции в контакте между взаимодействующими фазами приводит к увеличению количества очагов схватывания и росту прочности сцепления частицы с основой. Поэтому возможно нормирование и тогда $N(\tau)/N_0$, исходя из относительной прочности сцепления

$$\frac{N(\tau)}{N_0} = \frac{\sigma(\tau)}{\sigma_{\max}}, \quad (1.4)$$

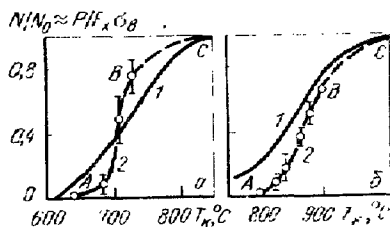
где $\sigma(\tau)$ – прочность сцепления, достигнутая за время τ ; σ_{\max} – максимальная прочность, которую можно получить при завершении процесса; $N(\tau)$ – количество атомов из числа N_0 , прореагировавших за время τ .

Теоретическое выражение изменения относительной прочности сцепления частиц в результате протекания химической реакции в контакте можно получить из выражений (1.3) и (1.4):

$$\frac{\sigma(\tau)}{\sigma_{\max}} = \frac{N(\tau)}{N_0} = 1 - \exp \left[-\frac{\nu \tau}{\exp \left(\frac{E_a}{kT_K} \right)} \right]. \quad (1.5)$$

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных (рис. 8) по кинетике химического взаимодействия одноименных (серебро с серебром, $\tau \approx 2,3 \cdot 10^{-6}$ с) и разноименных (медь с серебром, $\tau \approx 10^{-6}$ с) металлов показывает, что этот процесс удовлетворительно описывается кинетическим уравнением (1.5) реакцией первого порядка.

Рис. 8. Сопоставление расчетных (1) и экспериментальных (2) данных по кинетике химического взаимодействия серебра с серебром (а) и меди с серебром (б). Энергия активации серебряной основы $E_a \approx 1,5$ эВ



Опытные кривые 2 построены по экспериментальным точкам на участке А – В. Участок кривой ВС получен экстраполяцией, поскольку при высокой прочности сцепления частиц с основой не удастся достаточно точно определить площадь и характер разрушения.

Достоинством выражения (1.5) является то, что в нем нет ни одного экспериментально определяемого "подгоночного" коэффициента, а все расчеты могут быть выполнены на основании справочных данных о свойствах взаимодействующих материалов. Ниже будут последовательно рассмотрены необходимые данные для таких расчетов. Кроме того, это выражение позволяет анализировать качественную сторону влияния технологии и параметров режима нанесения покрытия на его свойства.

Одним из главных параметров, необходимых для оценки химического взаимодействия материалов контакта, является температура контакта жидкая частица – твердая основа T_K . Существенен также и характер изменения этой температуры во времени, поскольку именно это время определяет длительность взаимодействия t . Ввиду малости размеров частиц (до 200 мкм) и чрезвычайной кратковременности взаимодействия какие-либо их измерения сильно затруднены. Поэтому T_K и t находят приближенно, используя расчеты, основанные на решении задачи об изменении температуры в контакте твердое тело – жидкая быстро деформирующаяся растекающаяся и затвердевающая частица.

Температура контакта T_K лежит между температурой основы T_2 и температурой частицы T_1 ($T_1 > T_K > T_2$). Для каждой точки, лежащей в плоскости контакта, T_K мало изменяется в течение некоторого времени, равного длительности кристаллизации частицы t_0 , что объясняется выделением теплоты кристаллизации.

Расчеты показывают, что для большинства сочетаний материалов основы и покрытия при напылении T_K соответствует твердому состоянию обоих материалов. Исключение составляют только случаи нанесения некоторых тугоплавких металлов (вольфрам, молибден, цирконий и др.), подплавляющих поверхность менее тугоплавкой основы в месте контакта.

Под действием сил инерции частица быстро деформируется и растекается по основе. В месте удара частицы в контакте происходит пластическая деформация поверхности основы и образуется вмятина небольшой глубины (десятые доли микрометра).

Необходимо отметить, что лунки на поверхности основы в месте удара частиц возникают как при температуре приваривания T'_2 , так и при более низкой температуре основы. Если частица не приварилась, т.е. лунка образовалась при температуре ниже T'_2 , то ее легко наблюдать на микроинтерферометре Линника МИИ-4. В случае приваривания частицы обнаружить лунку обычно мешают "куски" вырванного из очагов схватывания металла частицы, остающиеся на основе. Зная глубину лунки Δl и

величину деформированной зоны, можно оценить скорость деформации поверхности при ударе частиц и сопоставить с другими видами высокоскоростного нагружения.

Оценим скорость деформации поверхности основы серебра, вызванную ударом частицы серебра, двигавшейся со скоростью 50 м/с. Измерения показывают, что глубина лунки Δl составляет 0,1 мкм, при общей глубине деформированной зоны $l \approx 10$ мкм. Учитывая длительность деформации ($\tau_0 \approx 10^{-6}$ с), получим абсолютную скорость деформации, м/с:

$$\frac{\Delta l}{\tau_0} = \frac{0,1 \cdot 10^{-6}}{10^{-6}} = 0,1.$$

Относительная скорость деформации в этом случае составит:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta l}{\tau_0 l_0} = \frac{0,1}{10^{-6} \cdot 10} = 10^4 \text{ с}^{-1},$$

при величине самой относительной деформации $\epsilon = 1$ %.

При традиционных методах обработки металлов давлением таких, как протяжка проволоки, прокатка тонких листов относительная скорость деформации может достигать $10^2 - 10^4 \text{ с}^{-1}$. При этих методах обработки, так же как и при ударе частиц, высокая скорость деформации локализуется в малом поверхностном объеме. Поэтому, очевидно, эффекты воздействия частиц на материал подложки во многом будут аналогичны явлениям, наблюдавшимся в этих технологических процессах.

Обратим внимание на ряд очень интересных и важных следствий, которые вытекают из экспериментальных наблюдений за деформацией подложки под неприварившимися частицами.

1. Наличие деформации и, даже более того, деформации с очень высокой скоростью оказывается недостаточным условием для образования прочного соединения частиц с основой при температуре ниже определенной температуры, а именно, температуры контакта T'_k (или соответствующей температуры основы T'_2).

2. Для соединения материалов оказывается также недостаточным действие только высокого давления от удара и растекания частиц по основе. Эти выводы подтверждают, что прочное сцепление частиц при напылении происходит в результате термически активируемого процесса химического взаимодействия материалов основы и частицы в контакте.

Рассмотрим частоту собственных колебаний атомов ν , определяющую частоту, с которой система стремится преодолеть активационный барьер. В физике твердого тела атом, закрепленный в определенном узле кристаллической решетки, рассматривается как простой гармонический осциллятор, из этого определяется собственная частота его колебаний так называемая эйнштейновская частота. Для такого расчета необходимо знать массу атома, параметры кристаллической решетки и модуль

Юнга твердого тела, т.е. данные, которые имеются в справочной литературе. Расчеты показывают, что собственная частота колебаний атомов для многих материалов близка к величине 10^{13} с^{-1} и мало зависит от температуры.

Если в выражении (1.3) предположить, что температура химического взаимодействия основы с частицей T'_2 соответствует определенной температуре в контакте T'_k и при этом в реакцию вступает 70 % атомов, находящихся в контакте, а частота $\nu = 10^{13} \text{ с}^{-1}$, то получим выражение для определения энергии активации процесса

$$E_a \approx kT'_k (\ln \tau_0 + 30). \quad (1.6)$$

Необходимо отметить, что во всех рассматриваемых процессах и расчетах мы имеем дело с некоторой средней величиной энергии активации, которая складывается из энергии активации большого числа элементарных процессов химического взаимодействия в контакте. Поэтому ее часто называют эффективной или кажущейся энергией активации.

Рассмотрим качественную сторону процесса взаимодействия вступивших в физический контакт материалов частицы и основы, исходя из теории переходного состояния и термодинамики. Образование прочного соединения между частицей и основой термодинамически оправдано, поскольку при этом происходит понижение энергии системы на величину энергии двух исчезающих поверхностей раздела в контакте. Полное исчезновение границ раздела наблюдается при образовании покрытия из частиц одного материала. В случае взаимодействия частиц с основой возникает одна новая межфазная граница с энергией меньшей, чем энергия двух исчезнувших границ раздела. Однако такой процесс самопроизвольно не происходит, а для своего осуществления требует подведения к контакту взаимодействующих фаз определенной энергии, в именно энергии активации.

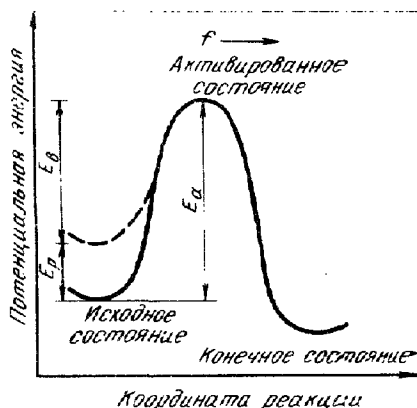
Рассмотрим схему, поясняющую переход системы из одного устойчивого состояния даже с более высоким уровнем энергии в другое устойчивое состояние с более низкой энергией (рис. 9). Устойчивое состояние принято изображать потенциальной лункой. Переход системы атомов поверхности частицы и основы, находящихся в физическом контакте, происходит из исходного состояния через активированное состояние в конечное состояние через активационный барьер E_a . Поскольку процесс перехода осуществляется под действием тепловой и кинетической энергии частиц, в этом процессе можно выделить следующие стадии:

1. Локальное повышение активности поверхности твердой основы под действием давления от удара частицы. Это давление за счет упругих искажений решетки и пластической деформации нагружает межатомные связи и вызывает кажущиеся снижения активационного барьера E_a на величину E_p . Следует отметить, что вследствие дефектности кристалли-

ческой структуры потенциальная энергия в твердом теле распределена крайне неравномерно. Поэтому величина E_a для каждого элементарного участка контакта имеет свое значение и в реальных технологических процессах нанесения покрытий химическая стадия контактного взаимо-

Рис. 9. Условная схема изменения потенциальной энергии системы атомов материала частицы и основы в зоне контакта при химическом взаимодействии:

E_a — энергия активации перехода из исходного в активированное состояние; E_p — повышение исходного энергетического состояния системы внешним давлением P , составляющая которого в виде силы f действует в направлении координаты реакции; E_b — часть энергетического барьера, которая преодолевается за счет внутренней тепловой энергии системы координатной реакции называется путь от исходного к конечному состоянию, реагирующих материалов, который требует наименьшего количества энергии



действия определяется эффективной или кажущейся энергией активации являющейся некоторой средней величиной.

2. Переход в активированное состояние группы атомов за счет внутренней энергии их колебаний в твердом теле (т.е. термическая активация E_b).

3. Распад активированного комплекса, в результате чего образуется новая атомная группировка. Можно предположить, что в твердом теле направление распада контролируется видом напряженного состояния в области взаимодействия.

Реакционная способность атомных группировок определяется мгновенными распределениями электронной плотности в твердом теле. Первичным актом химического превращения при взаимодействии является перенос электронов. Только затем происходит перегруппировка атомов твердого тела и устанавливается энергетически наиболее выгодный дальний и ближний порядок, который учитывается в процессе превращения изменением энтропии активации.

Вследствие энергетической неоднородности поверхности контакта химическое взаимодействие начинается и локализуется в первую очередь в зонах с наибольшей энергией. Именно в этих зонах возникают очаги схватывания и процесс соединения оказывается дискретным. Причины возникновения неоднородности различны. Как уже отмечалось, это могут быть дефекты кристаллической структуры твердого тела. Большую энергетическую неоднородность вносит механическая обработка поверх-

Измерения показывают, что смещения, характерные для приповерхностного слоя, обычно затрагивают пять – шесть атомных слоев, прилегающих к поверхности.

Возникновение поверхности в металлическом кристалле существенно влияет на распределение свободных электронов в металле. На поверхности происходит сглаживание электронной плотности. С поверхности начинается эмиссия электронов, так называемая экзоэлектронная эмиссия. Удаление электронов с поверхности вызывает появление положительного заряда в слоях, прилегающих к поверхности. Последнее, в свою очередь, приводит к появлению отрицательного заряда на поверхности, т.е. у поверхности образуется двойной заряженный слой.

Характер тепловых колебаний атомов поверхности отличается от колебаний атомов в объеме твердого тела. Поверхности, необходимые для исследования описываемых явлений, обычно получают раскалыванием кристаллов в вакууме. Методом дифракции медленных электронов было определено, что у серебра средний квадрат компоненты амплитуды атомных колебаний перпендикулярных поверхности и параллельных ей больше соответствующих значений колебаний в объеме кристалла. Аналогичные результаты были получены и для других металлов, например меди и никеля. Амплитуда колебания атомов на поверхности может превышать амплитуду колебаний в объеме до двух раз.

Для кристаллов с ковалентной связью на поверхности может произойти нарушение симметрии валентных оболочек атомов. В кристалле валентная оболочка находится в некотором гибридизированном состоянии, симметрия которого соответствует симметрии упаковки атомов в кристалле. Часто симметрия гибридизированной валентной оболочки определяет симметрию упаковки атомов и, следовательно, симметрию распределения масс и сил взаимодействия атомов, как, например, в алмазе, кремнии или германии.

В металлах, у которых химическая связь осуществляется обобществленными электронами, нарушение симметрии валентных оболочек атомов поверхности почти не происходит, а нарушение симметрии сил отталкивания между ионами компенсируется коллективом свободных электронов.

Образование поверхности в ионных кристаллах также практически не нарушает симметрии валентных оболочек. Например, валентные оболочки анионов в NaCl возмущаются на поверхности лишь в слабой степени. Их искажение ограничивается эффектом поляризации. Рассмотрим схему поверхности (100), являющуюся плоскостью спайности ионного кристалла. Такая поверхность состоит из ионов с симметричными электронными оболочками (рис. 10, а). Из-за нарушения симметрии электро-

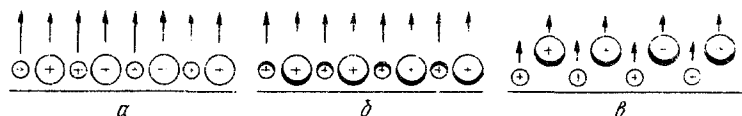


Рис. 10. Образование смещенной поверхности (100) ионного кристалла

статических сил на поверхности положительные и отрицательные ионы поляризуются (рис. 10, б). В этом случае минимум поверхностной энергии обеспечивается за счет максимальной экранировки ионов Na^+ , которая достигается поднятием над поверхностью анионов Cl^- (рис. 10, в) и смещением катионов в сторону поверхности. При этом симметрия этих сил для поверхностных катионов приближается к симметрии свойственной объему кристалла. Искаженные подобным образом пять, шесть приповерхностных слоев существенно снижают влияние поверхности на более глубокие слои твердого тела.

§ 2. Физическая неоднородность

Идеальный кристалл можно представить в виде бесконечно протяженной трехмерной системы точек, для однородности которой необходимо, чтобы элементарные ячейки пространственной решетки были расположены строго упорядоченно. Расположение узлов в решетке может иметь симметрию любой из 230 пространственных групп. Неидеальный кристалл имеет различного рода отклонения от точной периодичности идеального. Обычно различают отклонения в виде точечных и линейных дефектов.

Точечные дефекты могут возникать в результате диффузии атомов из объема на поверхность кристалла. В этом случае в решетке образуются свободные узловыи объемы – вакансии. Такие дефекты называются *дефектами Шоттки*. Из положения равновесия атомы могут перемещаться в междоузлия решетки, оставляя свои места вакантными. Такие дефекты называют *дефектами Френкеля*.

В твердом теле могут также существовать отклонения от параллельности отдельных структурных элементов и плоскостей кристаллической решетки. Такие отклонения вызывают появление *дислокаций*. Возможны два предельных вида дислокаций: краевая и винтовая. Путем сочетания этих двух видов можно представить любую конкретную дислокацию.

Если в часть объема монокристалла вставить лишнюю атомную плоскость, то искажение монокристалла будет сосредоточено у края введенной плоскости. Под *краевой дислокацией* понимают линию искажения, которая проходит по краю лишней атомной плоскости. Поэтому дислокация представляет собой *линейный дефект* в отличие от точечных дефектов. Область вблизи дислокационной линии, где искажения решетки наиболее велики, называют *ядром дислокации*.

Возьмем монокристалл и разрежем его на некоторую глубину. Сдвинем одну часть монокристалла относительно другой его части вдоль плоскости разреза на один параметр решетки. Линия искажений, идущая вдоль края разреза, называется *винтовой дислокацией*.

Точечные и линейные дефекты имеются на любой реальной поверхности твердого тела. При нанесении покрытий взаимодействие начинается в первую очередь на дефектах поверхности, поскольку расположенные вблизи них атомы выведены из равновесных, устойчивых положений и обладают высокой потенциальной энергией и, следовательно, химические более активны.

В атомных масштабах поверхность реального кристалла является шероховатой. На ней под действием теплового движения атомов постоянно образуются ступеньки и другие дефекты. Рассмотрим модель, иллюстрирующую характерные положения атомов на поверхности простейшей, а именно кубической решетки (рис. 11). На такой поверхности атомы могут находиться в следующих положениях: на полностью зашпленном крае 1, в вершине угла 2, на целиком заполненной поверхности 3, на незашпленном крае 4, в вершине незаполненного угла 5, на ступени 6 и на поверхности 7. Из всех положений атома наиболее интересно и важно для практики положение полу-кристалла 1/2, наиболее часто встречающееся при постепенном выращивании кристалла и вакуумном нанесении покрытий. Особенность такого положения атома является то, что поверхностная энергия кристалла не изменяется в зависимости от его присоединения или удаления с поверхности. Действительно, из схемы видно, что количество граней, выходящих на поверхность кристалла, от такой операции не меняется.

Силы связи, которые действуют на атом со стороны соседних атомов, очень сильно зависят от его положения на поверхности кристалла. Для металлов и соединений, имеющих ковалентную связь, с достаточной для практики точностью можно считать, что энергия связи между атомами аддитивна. Поэтому, если энергию связи ближайших соседей и соседей, следующих за ними, обозначить соответственно E_1 и E_2 (где $E_2 \approx 0,1E_1$), то полная энергия связи для атома или иона внутри кристалла, например для кубической кристаллической решетки, может быть представлена в виде $E = 6E_1 - \#$

+ $12E_2$. Естественно, атомы, находящиеся на поверхности твердого тела, будут иметь меньшую энергию связи. В зависимости от положения атома ее величина будет уменьшаться в следующем порядке: $E(3) > E(1) > E(1/2) > E(2) > E(6) > E(7) > E(4) > E(5)$.

Из схемы поверхности кристалла легко можно подсчитать величину энергии атомов в различных положениях: $E(1) = 4E_1 + 5E_2$; $E(2) = 3E_1 + 3E_2$; $E(3) = 5E_1 + 8E_2$; $E(4) = E_1 + 3E_2$; $E(5) = E_1 + 2E_2$; $E(6) = 2E_1 + 6E_2$; $E(7) = E_1 + 4E_2$; $E(1/2) = 3E_1 + 6E_2$.

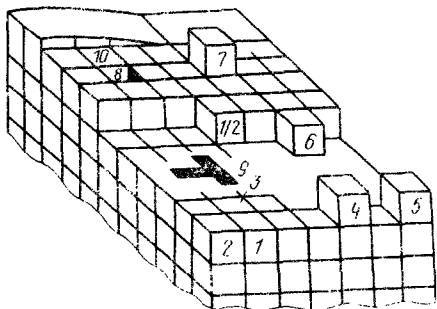


Рис. 11. Схема возможных характерных положений атомов и выход дефектов на поверхность кристалла с кубической решеткой (модель Косселя и Странского). Связь по поверхности между кубами иллюстрирует действующую энергию связи в кристалле E_1 , а по граням куба энергию E_2 .

Состояние реальных поверхностей твердых материалов в значительной мере определяется также их происхождением. Большинство металлических поверхностей получают путем механической обработки. Поэтому даже после тщательной доводки, например полировки тонкими абразивами, поверхностный слой металла оказывается сильно искаженным и наклепанным, что проявляется в виде выхода большого количества дефектов на его поверхность. Если двигаться из твердого тела к его поверхности, то строение поверхностного слоя схематически можно представить следующим образом: неповрежденная основа; переходная зона; зона ориентированных кристаллов с величиной зерна меньшей, чем у основы; зона мелких неориентированных кристаллов; оксидная пленка и расположенные на ней адсорбированные газы. Толщина такого слоя зависит от природы металла и условий его обработки, но редко бывает менее 50 мкм. Особенно возрастает количество дефектов поверхности при абразивно-струйной обработке, которая широко применяется для подготовки поверхностей изделий под покрытия.

§ 3. Химическая неоднородность

Применяемые в технике вещества и материалы, даже очень чистые, всегда содержат некоторое количество чужеродных атомов. Эти примесные атомы, оказываясь на поверхности, играют роль химических дефектов. Элемент, присутствующий в металле в небольших количествах, часто может концентрироваться на поверхности, оказывая тем самым влияние и на ее состояние, и на ее энергию. Особенно велика роль химических дефектов в процессах окисления металлов. Поскольку перестройка поверхности и приповерхностного слоя металла не приводит к полной потере ее химической активности, то в атмосферных условиях металлы быстро покрываются тонким слоем оксидов с толщиной от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем.

Блеск, присущий металлической поверхности, не исчезает вплоть до толщины пленки равной 100 Å. Оксидная пленка на "свежей" металлической поверхности образуется при обычной температуре в течение нескольких часов, а иногда и дней. Помещение металла в довольно глубокий вакуум ($133,3 \cdot 10^{-5} - 133,3 \cdot 10^{-6}$ Па) не устраняет окисления, а лишь его замедляет.

Только благородные металлы – золото, платина, серебро не имеют на поверхности оксидных пленок при обычных температурах. Они покрыты, так называемым, комплексом адсорбции кислорода. Комплекс адсорбции отличается от оксида структурой и прочностью химических связей и может быть полностью удален нагреванием твердого тела.

К химическим несовершенствам поверхности можно отнести присутствие на ней органических веществ и различных жиров. На тщательно очищенной поверхности металла скорость возникновения мономолекулярного слоя жирной кислоты очень велика. Слои жирной кислоты сильно влияют на протекание реакций на поверхности и затрудняют такие технологические операции, как нанесение покрытий, сварка, склеивание. Поэтому жировые загрязнения в первую очередь подлежат тщательному удалению.

§ 4. Поверхностная энергия

Минимальная энергия, которая необходима для образования единицы площади поверхности раздела фаз в условиях постоянного объема и температуры, называется *сверхповерхностной энергией* или *энергией поверхности* раздела. Рассмотрим поверхностную энергию твердого тела, граничащего с газом.

Примем модель структуры твердого тела, в которой атомы (или ионы) представлены в виде жестких шаров. Расположение этих шаров друг относительно друга может быть различным в зависимости от способа размещения атомов в решетке данного твердого тела.

В твердых кристаллических материалах расположение атомов или молекул представляет периодически повторяющуюся в трех измерениях структуру. Порядок, свойственный расположению атомов твердого тела, часто приводит к симметрии его наружной формы, особенно если кристаллы выращены в специальных условиях. Например, порошки металлов и соединений, полученные восстановлением или конденсацией из паровой фазы, обычно имеют четкую огранку.

У большинства химических соединений, которые используются в качестве покрытий (оксиды, карбиды, нитриды, бориды), кристаллические структуры очень сложны.

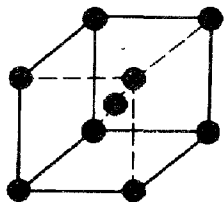


Рис. 12. Расположение атомных центров в простой кубической решетке

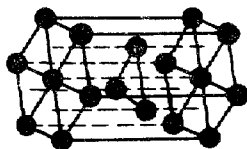


Рис. 13. Схема расположения атомов в кристалле с гексагональной плотной упакованной структурой (ГПУ)

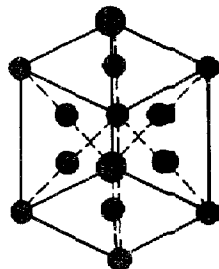


Рис. 14. Схема расположения атомных центров в ГЦК решетке

Поэтому рассмотрим основные геометрические соотношения и свойства кристаллических структур на металлах, которые имеют более простое строение.

Самая несложная структура (рис. 12) – это *простая кубическая* (ПК). В элементарном кубе такой структуры атомы расположены только в вершинах куба. Поэтому атомы касаются друг друга вдоль ребер куба. Эта структура имеет неплотную упаковку. Каждый атом имеет всего 6 ближайших соседей. Такая структура встречается очень редко, только у одного элемента полония. Однако она представляет интерес потому, что с ее помощью можно упростить многие полуквантовые расчеты и сделать простейшие теоретические выводы. Кроме того, некоторые более сложные кристаллические структуры можно представить как набор вставленных друг в друга простых кубических подрешеток. Например, ОЦК решетку можно рассматривать как систему из двух одинаковых простых кубических решеток, причем в одной из них атомы находятся в вершинах кубов, а другая содержит центральные атомы.

У металлов часто встречается *гексагональная плотноупакованная* (ГПУ) структура (рис. 13). Она возникает при складывании плотноупакованных плоскостей в простой последовательности: две плотноупакованные плоскости соприкасаются друг с другом таким образом, что каждый атом одной плоскости помещается в углубление между тремя атомами соседней плоскости. Эта структура называется плотноупакованной потому, что она обладает максимальной плотностью упаковки, возможной для жестких шаров. Каждый шар окружен двенадцатью ближайшими соседями: шесть находятся в той же плоскости, три – в верхней плоскости и три – в нижней плоскости. Расстояние a между центрами соседних атомов называется *атомным диаметром*.

В *гранецентрированной кубической* (ГЦК) решетке атомы (рис. 14) занимают все вершины куба и центр каждой грани. Атомы касаются друг друга вдоль диагоналей граней. ГЦК структура также плотноупакованная, каждый атом имеет двенадцать ближайших соседей.

Методы укладки плотноупакованных плоскостей, приводящие к построению кристаллических структур ГПУ и ГЦК, практически исчерпывают все простейшие способы укладки. Однако многие материалы имеют структуры, которые образуются не из плотноупакованных плоскостей. Одна из таких структур – *объемноцентрированный куб* (ОЦК) (рис. 15). Такая элементарная ячейка представляет собой куб с атомами в каж-

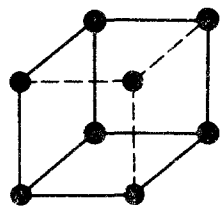


Рис. 15. Схема расположения атомных центров в ОЦК решетке

дой вершине и в центре куба. Структура не имеет плотной упаковки, поскольку каждый атом окружен только восьмью соседями. Соприкосновение атомов происходит вдоль диагоналей куба.

Все химические соединения имеют другие более сложные структуры. Многие из них представляют комбинации одной из только что рассмотренных основных кубических структур. В этих комбинациях одна решетка проникает внутрь другой. Например, структура алмаза представляет собой сочетание двух ГЦК подрешеток, вставленных друг в друга и является неплотнупакованной, так как каждый атом окружен только четырьмя ближайшими соседями.

Практический интерес представляют следующие характеристики атомного строения: 1) *координационное число*, т.е. количество ближайших соседних атомов; 2) *атомный радиус*, являющийся половиной расстояния между ближайшими соседями в кристалле (это расстояние дается в долях ребра куба a); 3) *относительная плотность упаковки*, представляющая отношение объема, занятого сферическими атомами, к объему, который занят структурой:

Тип структуры	ПК	ОЦК	ГЦК	Решетка алмаза
Координационное число	6	8	12	4
Атомный радиус . . .	$a/2$	$a\sqrt{3}/4$	$a\sqrt{2}/4$	$a\sqrt{3}/8$
Количество атомов в элементарном кубе	1	2	4	8
Плотность упаковки	$\pi/6$	$\pi\sqrt{3}/8$	$\pi\sqrt{2}/6$	$\pi\sqrt{3}/16$
Число атомов во второй координационной сфере	12	6	6	12

В силу того, что у атомов на поверхности отсутствуют соседи с одной стороны их энергия больше, чем у атомов внутри решетки. Избыток энергии атомов на поверхности является причиной возникновения поверхностной энергии.

Поверхностная энергия играет большую роль в процессах нанесения покрытий. Поверхностная энергия твердой кристаллической основы, на которую наносят покрытия, характеризуется анизотропией. Она определяется расположением атомов на гранях кристаллов на поверхности, которое неодинаково для граней с различными индексами. Полная поверхностная энергия кристалла определяется суммой поверхностных энергий всех его граней.

Теоретическое и экспериментальное определение величины поверхностной энергии – сложная задача. Однако сопоставление расчетных и экспериментальных значений показывает, что наиболее достоверные результаты дает определение ее через уравнения, связывающие теплоту сублимации с ближним порядком в кристалле. Эта теория применима в наибольшей степени для оценки поверхностной энергии металлов и оксидов.

Мерой сил межатомного сцепления твердого тела может служить энергия связи или, что то же самое, энергия атомизации E_s . Энергия связи – это энергия, требуемая для разделения твердого тела на нейтральные атомы. Для металлов E_s принято считать равным теплоте сублимации металла ΔH_s . Величину E_s обычно находят расчетом, исходя из ряда полуэмпирических зависимостей, и эти данные можно найти в справочной литературе по термодинамическим свойствам веществ.

Рассмотрим кристалл, содержащий один моль вещества, с координационным числом Z . В нем содержится N атомов, а количество связей равно $1/2ZN$. Так как между атомными силами действуют на коротком расстоянии, то можно предположить, что поверхностная энергия возникает благодаря связям между ближайшими соседями. Следовательно, энергия единичной межатомной связи E_1 равна теплоте сублимации ΔH_s , разделенной на общее количество связей:

$$E_1 = \frac{\Delta H_s}{1/2ZN}.$$

Рассмотрим кристаллы с ГЦК решеткой. Пусть поверхность скола кристалла образует плоскость (111). Каждый атом на плоскости (111) связан с шестью соседними атомами на этой плоскости, тремя атомами нижней плоскости и с тремя атомами на верхней плоскости. Поэтому при образовании поверхности разрываются по три связи у каждого атома. Однако при раскалывании образуются две поверхности, так что число разорванных связей на каждый атом равно $3/2$. Таким образом, для образования поверхности на каждый атом необходимо затратить энергию:

$$\frac{3}{2} E_1 = \frac{3\Delta H_s}{2 \cdot 12N} = \frac{\Delta H_s}{4N}.$$

Если на плоскости (111) имеется N_0 атомов на 1 см^2 , то получим поверхностную энергию

$$\sigma = \frac{\Delta H_S N_0}{4N} \approx \frac{\Delta H_S 10^{15}}{4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}.$$

Для типичных атомов с диаметром около $0,3 \text{ нм}$ величина N_0 составляет 10^{15} на 1 см^2 . Отсюда, например, для серебра, золота и меди σ составляет соответственно $1,14$; $1,55$ и $1,38 \text{ Дж/м}^2$, что удовлетворительно совпадает с экспериментальными данными.

При кристаллизации и при полиморфных превращениях в твердом состоянии, т.е. когда происходит упорядочение или перестроение решетки металла, σ изменяется скачком. Необходимо уметь правильно оценивать величину этого изменения.

Для грубых оценок можно принимать, что при затвердевании поверхностная энергия твердого металла $\sigma_{\text{ТВ}}$ увеличивается примерно от $1,1\sigma_{\text{Ж}}$ до $1,3\sigma_{\text{Ж}}$ по сравнению с поверхностной энергией жидкого металла $\sigma_{\text{Ж}}$. Связь между этими величинами выражается следующей зависимостью:

$$\sigma_{\text{ТВ}} \approx \sigma_{\text{Ж}} \left(\frac{\gamma_{\text{ТВ}}}{\gamma_{\text{Ж}}} \right)^{2/3} \left(\frac{\Delta H_S}{H_{\text{Ж}}} \right),$$

где $\gamma_{\text{ТВ}}$ и $\gamma_{\text{Ж}}$ — плотности металла в твердом и жидком состояниях соответственно; ΔH_S и $H_{\text{Ж}}$ — теплоты сублимации и испарения. Используя типичные значения указанных величин, можно получить из этого выражения, что $\sigma_{\text{ТВ}} \approx 1,1\sigma_{\text{Ж}}$.

Более строго поверхностную энергию твердого тела можно найти теоретически из расчета энергии, необходимой для его разделения плоскостью на две части. При этом только необходимо учесть смещение атомов, которое мы упоминали ранее, на образовавшихся поверхностях в новые положения, соответствующие минимуму энергии.

Для ковалентного кристалла, обладающего жесткой направленной связью, можно определить поверхностную энергию. Для этого необходимо подсчитать число связей, которые необходимо разорвать на данной кристаллической плоскости для образования 1 см^2 поверхности, а их энергию можно определить по теплоте образования твердого тела.

Поверхностную энергию ионного кристалла найти сложнее, так как для него характерно намного большее смещение поверхностных атомов, чем для неионных кристаллов. Поэтому в этом случае нельзя ограничиваться приближением ближайших соседей.

Поверхностная энергия — важная характеристика, от которой зависит протекание многих процессов. Она определяет смачивание и адгезию материалов в жидкофазных процессах, таких как наплавка, пайка, оплавление покрытий и их пропитка расплавами. От поверхностной энергии зависят прочность сцепления, зарождение и рост покрытия при его нанесении вакуумными методами. Она определяет вероятность образования зародышей новой фазы при фазовых переходах в химических реакциях и при кристаллизации. При росте кристаллов вероятность образования зародышей зависит от того, могут ли зародыши увеличиваться до критических размеров, а их росту препятствует, главным образом, общее увеличение свободной энергии за счет поверхностной энергии возникающих и растущих зародышей.

Смачиваемость твердого тела характеризуется краевым углом смачивания, который определяется широко известными термодинамическими уравнениями, включающими поверхностные энергии и энергию поверхности раздела твердой и жидкой фаз. Самопроизвольное растекание жидкости по поверхности твердого тела обусловлено уменьшением свободной энергии. Оно происходит тогда, когда величина поверхностной энергии твердого тела превышает сумму поверхностной энергии жидкости и энергии поверхности раздела между твердым телом и жидкостью.

§ 5. Адсорбция

Адсорбция – это способность твердого тела (от лат. ad – на и sorbeo – поглощаю) – адсорбента – удерживать на своей поверхности атомы и молекулы другого вещества – адсорбата. Адсорбция происходит под действием некомпенсированных сил межмолекулярного взаимодействия в поверхностном слое адсорбента, которые притягивают молекулы адсорбата из приповерхностной области. Адсорбция уменьшает поверхностную энергию адсорбента и является начальной стадией процесса взаимодействия между твердым веществом и газом.

В среднем на 1 см^2 чистой металлической поверхности приходится около 10^{15} адсорбционных позиций. Из кинетической теории газов следует, что при давлении $133,3 \cdot 10^{-6} \text{ Па}$ и температуре 20°C чистая металлическая поверхность покрывается мономолекулярным слоем адсорбированного газа приблизительно через 2 ч. Только с применением ультраглубоковакуумной техники появилась возможность исследовать чистые металлические поверхности и их взаимодействие с газом. Все данные, полученные и опубликованные в литературе ранее, были проведены на металлах либо с загрязненной адсорбированным газом поверхностью, либо покрытых тонким слоем оксидной пленки еще до начала опытов.

Принято различать физическую и химическую адсорбцию, хотя, несомненно, существует много промежуточных видов взаимодействия молекул с поверхностью твердого тела. При физической адсорбции адсорбированный слой связан с поверхностью твердого тела, например, силами Ван-дер-Ваальса, а при химической адсорбции (сокращенно хемосорбции) – силами химических сил связи, которые возникают в результате химического взаимодействия адсорбата с поверхностью твердого адсорбента. Существует ряд признаков, по которым принято отличать химическую адсорбцию от физической, хотя не всегда можно провести четкое различие между ними.

Обычным критерием служит различие в теплоте адсорбции. Теплота физической адсорбции, как правило, не превосходит 40 кДж/моль . Поскольку химические связи прочнее, теплота хемосорбции составляет в отдельных случаях 400 кДж/моль и более. Однако встречаются случаи, когда теплота хемосорбции есть величина того же порядка, что и теплота физической адсорбции и тогда по результатам измерения теплоты адсорбции трудно установить природу изучаемого процесса.

Физическая адсорбция обратима, а хемосорбция в большинстве случаев бывает необратимой.

Физическая адсорбция является неактивируемым процессом и протекает почти мгновенно, как только молекулы газа соударяются с твердой поверхностью. При хемосорбции реакция может протекать медленно, поскольку связана с определенной энергией активации. Поэтому хемосорбцию иногда называют активированной адсорбцией. Однако при взаимодействии газов с чистыми металлическими поверхностями наблюдается очень быстрая хемосорбция. В этих условиях связи атомов на поверхности металла не насыщены и хемосорбция протекает без заметной энергии активации.

Еще одним отличием хемосорбции является ее зависимость от кристаллографической ориентации зерен, наличия дефектов, кромок и т.п. на поверхности адсорбата. Она начинается и преимущественно развивается на "активных" местах и участках поверхности.

При уменьшении давления газа физическая адсорбция уменьшается. Хемосорбция менее чувствительна к давлению. Кроме того, принято считать, что хемосорбция происходит только до тех пор, пока вся поверхность не покрывается мономолекулярным слоем адсорбата.

При повышении температуры физическая адсорбция может переходить в хемосорбцию. Для этого необходимо, чтобы тепловая энергия системы превышала энергию активации процесса хемосорбции. Схематически адсорбцию газа на поверхность твердого тела при постоянном давлении и переход от физической адсорбции к хемосорбции можно представить следующим образом (рис. 1С). При низких температурах

изобара 1 описывает физическую адсорбцию, при которой количество адсорбированного газа уменьшается с ростом температуры. При дальнейшем увеличении температуры количество адсорбированного газа увеличивается 2, что происходит вследствие начала хемосорбции. Затем поверхность заполняется адсорбатом, и количество поглощаемого газа снова начинает снижаться 3. Адсорбция в области 1 обратима, а в области 2 необратима, при охлаждении процесс переходит из области 3 в область 4. Количество адсорбированного вещества зависит от давления (т.е. от его концентрации)

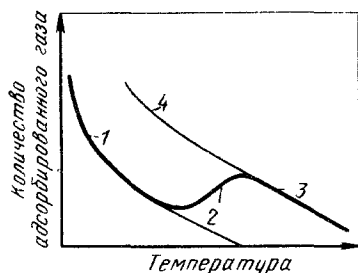


Рис. 16. Зависимость изменения количества адсорбированного газа при постоянном давлении от температуры

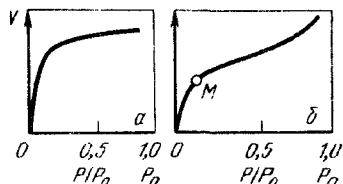


Рис. 17. Изотермы адсорбции

и температуры. При постоянной температуре, чем выше давление или концентрация адсорбируемого вещества, тем больше его количество адсорбируется на поверхности твердого тела. Когда адсорбент находится в соприкосновении с газом, то количество адсорбированного вещества возрастает, а концентрация окружающих его молекул убывает до тех пор, пока скорость десорбции не станет равной скорости адсорбции, т.е. пока не установится адсорбционное равновесие. Равновесие можно сдвинуть. Например, если увеличить давление (или концентрацию) газа, то количество адсорбированного вещества возрастает до нового равновесного значения. Если же давление уменьшить, то адсорбент будет выделять адсорбированное вещество до тех пор, пока вновь не установится адсорбционное равновесие.

Смещение равновесия используют в технологии покрытий для очистки поверхности изделия перед нанесением покрытий. Для очистки поверхности давление понижают, т.е. создают вакуум, а подложку подогревают. В настоящее время в специальной аппаратуре получают вакуум до $133,3 \cdot 10^{-9} - 133,3 \cdot 10^{-11}$ Па. В технике нанесения покрытий обычно используют вакуум $133,3 \cdot 10^{-4} - 133,3 \cdot 10^{-6}$ Па.

Адсорбцию изучают, исследуя зависимость между количеством адсорбированного газа и давлением при постоянной температуре. По форме полученной изотермы адсорбции судят о ее характере. На рис. 17, а представлена изотерма адсорбции Ленгмюра с насыщением, которое происходит при образовании мономолекулярного слоя на поверхности твердого тела. Для многослойной адсорбции характерна изотерма другого вида (рис. 17, б). Изотермы такого вида характерны, главным образом, при физической адсорбции. Встречаются и другие типы изотерм, но представленные два типа наиболее характерны.

Обычно строят график зависимости объема V вещества, адсорбированного на 1 г адсорбента от отношения P/P_0 , где P_0 — давление насыщающего пара адсорбируемого вещества при температуре эксперимента; P — текущее давление.

Очень упрощенная модель адсорбции была предложена Ленгмюром. Уравнение Ленгмюра широко применяют для интерпретации данных по адсорбции, поскольку его легко вывести и понять.

Вывод уравнения Ленгмюра основан на ряде допущении. Предполагается, что поверхность твердого тела состоит из элементарных участков, на каждом из которых может адсорбироваться лишь одна молекула газа. Эти элементарные участки эквивалентны друг другу по адсорбционной способности, и закрепление молекулы на одном из участков не влияет на свойства соседних участков. При наступлении адсорбционного равновесия скорость испарения адсорбированного газа равна скорости его конденсации.

Из кинетической теории газа следует, что скорость испарения с частично заполненной поверхности пропорциональна площади поверхности F , покрытой адсорбированным газом. Поэтому, если через V обозначить скорость испарения с полностью занятой атомами адсорбата поверхности, то скорость испарения поверхности частично занятой атомами составит vF . Скорость адсорбции молекул на поверхности адсорбента пропорциональна доле незанятой поверхности $(1 - F)$ и давлению газа P . При равновесии имеем $vF = k(1 - F)P$ или $F = kP/(v + kP) = [(k/v)P]/[1 + (k/v)P]$, где k - константа для определенной температуры, которая учитывает, что не каждая удаляющаяся с незанятой участок поверхности молекула газа обладает энергией, необходимой для закрепления на нем.

Так как объем адсорбированного газа V пропорционален F , то последнее уравнение можно переписать в виде $V = abP/(1 + aP)$, где $a = k/v$; b - константа.

Из уравнения Ленгмюра следует, что при низких давлениях, когда $aP \ll 1$, объем адсорбированного газа прямо пропорционален давлению P . По мере роста давления объем адсорбированного вещества увеличивается и асимптотически приближается к величине b , что соответствует условию приближения к полному заполнению поверхности атомами адсорбата, т.е. к образованию монослоя.

Константы a и b находят графически, строя зависимости $1/V$ от $1/P$, так как $1/V = 1/b + 1/(abP)$.

Если изотерма имеет вид, изображенный на рис. 17, б, то она описывает образование нескольких атомных слоев на поверхности твердого тела. Такой тип изотермы наблюдается при физической адсорбции. Для многослойной адсорбции Брунауэр, Эммет и Теллер вывели уравнение изотермы адсорбции БЭТ. Уравнение изотермы многослойной адсорбции БЭТ выводится на основе уравнения Ленгмюра с теми же допущениями. Предполагается, что уравнение Ленгмюра применимо к каждому последующему слою и что энергия адсорбции, определяющая величину константы k , равна теплоте испарения жидкого адсорбата для всех слоев выше первого. В простейшей форме уравнение БЭТ записывается в следующем виде:

$$\frac{V}{V_M} = \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$

где $x = P/P_0$; P_0 - давление насыщающего пара при температуре адсорбции; P - фактическое давление; V/V_M - отношение общего объема адсорбированного газа к объему монослоя V_M , когда он покрыл всю поверхность адсорбента; c - константа при данной температуре.

Уравнению БЭТ можно придать и другой вид:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c+1)P}{V_M c P_0}$$

В соответствии с записью в таком виде зависимости $P/[V(P_0 - P)]$ от P/P_0 на графике дает прямую линию с наклоном $(c-1)/V_M c$ и отрезком $1/V_M c$.

Площадь, занятую одной молекулой адсорбированного вещества на поверхности можно вычислить, исходя из плотности ожиженного вещества. Например, площадь, занятая молекулами азота при -195°C , равна $1,62 \text{ нм}^2$ в предположении, что молекулы имеют сферическую форму и соприкасаются друг с другом в жидком состоянии. Из измеренного значения V_M вычисляют площадь поверхности адсорбента.

Уравнение БЭТ применяют при определении истинной площади поверхности порошков, покрытий, пористых тел, а также других твердых материалов с труднодоступной поверхностью. Для определения поверхности обычно исследуется адсорбция инертных газов и по перегибу на изотерме адсорбции (см. рис. 17, б, точка M) находят заполнение поверхности монослоем адсорбата.

В последующих теоретических работах эта модель была усовершенствована. Одним из недостатков модели БЭТ, так же как и модели Ленгмюра, является то, что в ней не учитывается энергетическая неоднородность и соответственно неэквивалентность в отношении адсорбционной способности различных участков поверхности. На поверхности реального твердого тела этим участкам соответствуют различные теплоты адсорбции. Отсюда также следует, что по мере заполнения поверхности адсорбентом теплота адсорбции уменьшается, поскольку процесс протекает на все менее активных участках поверхности.

Переход от физической к химической адсорбции можно проиллюстрировать на основе схематической диаграммы потенциальной энергии рассматриваемой системы (рис. 18). Очень популярное описание явления адсорбция-десорбция было предложено Леннардом-Джонсом. Это описание в дальнейшем было использовано для трактовки начальной стадии образования прочного соединения при твердофазной сварке, а также оказалось очень полезным для понимания процесса образования прочного сцепления с основой покрытий, нанесенных газотермическим напылением.

Энергия системы, состоящая из металлической поверхности и адсорбирующихся на ней молекул или атомов, изменяется в зависимости от расстояния между ними. Диаграмма (рис. 18) дает качественное представление об изменении энергии такой системы при физической и химической адсорбции.

Точка M_x соответствует положению стабильного равновесия атома с энергией химической связи q_x , фиксированного на расстоянии R_x от поверхности после диссоциации молекулы газа. Точка M_f соответствует положению стабильного равновесия недиссоциированной молекулы с энергией физической связи q_f на расстоянии R_f от поверхности. Из диаграммы (см. рис. 18) видно, что для перехода адсорбирующейся молекулы, например кислорода O_2 , от состояния физической адсорбции с энергией или теплотой адсорбции q_f к более стабильному состоянию химической адсорбции с энергией q_x , т.е. с разницей энергии $q_x - q_f$, необходимо преодолеть энергетический барьер высотой E_a . Величина E_a есть энергия активации химической адсорбции газа на поверхности твердого тела.

Для того чтобы от физической адсорбции M_f молекула газа перешла в состояние хемсорбции M_x , ей необходимо сообщить дополнительную энергию, достаточную для достижения уровня точки В. На этом уровне молекула диссоциирует (пунктирная кривая) на атомы, которые хемсорбируются поверхностью твердого тела. Таким образом, для перехода от физического к химическому взаимодействию при разнице в энергиях связи $q_x - q_f$ необходимо преодолеть энергетический барьер высотой E_a (см. рис. 18).

Энергию активации десорбции также можно определить из диаграммы потенциальной энергии адсорбент-адсорбируемое вещество. Эта энергия активации равна разности энергий в точках M_x и В.

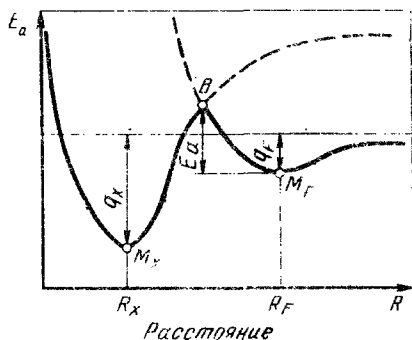


Рис. 18. Изменение потенциальной энергии системы E при физической и химической адсорбции

Типичным примером взаимодействия газа с поверхностью твердого тела является окисление металлов. Для большинства металлов энергия активации хемосорбции кислорода мала. В результате большой стабильности комплекса адсорбции кислорода на металлах энергия активации десорбции в этом случае значительно выше, чем энергия активации хемосорбции. Последней часто можно пренебречь и тогда энергия активации десорбции становится равной энергии (теплоте) адсорбции q_x . Поэтому в первом приближении энергию (теплоту) хемосорбции кислорода на поверхности металла можно определить измерением энергии активации десорбции.

§ 6. Окисление

Свойства металлической поверхности, покрытой слоем адсорбированного кислорода, отличаются от свойств поверхности металла, покрытой оксидом. Строение адсорбированной пленки двумерное, при котором атомы каждого вида имеют количество соседей, отличающееся от того, которое они имеют в оксидной пленке. Пленку хемосорбированного кислорода необходимо рассматривать как химическое вещество с определенной структурой, обладающее определенными термодинамическими константами, способное участвовать в обратимых равновесиях. Очень важной особенностью этой пленки является то, что она связана с металлической основой.

Адсорбированная пленка включает в себя не только атомы адсорбированного вещества, но и поверхностные атомы металла. Эти атомы связывают твердое тело с адсорбируемым веществом и находятся поэтому в совершенно ином состоянии, чем атомы в объеме твердого тела. Со стороны атмосферы пленка покрыта физически адсорбированным кислородом.

Химическая связь между кислородом и атомами поверхности металла — ионная. Передача электронов от металла кислороду при образовании связи приводит к появлению отрицательного заряда на пленке и положительного заряда на ее внутренней поверхности.

Связь между адсорбированным кислородом и подложкой значительно сильнее связи кислорода с металлом в оксиде, что следует из опытов по исследованию обратимого равновесия адсорбция — десорбция.

Общий вывод, вытекающий из исследований по энергии связи металлов с кислородом при окислении, состоит в том, что теплота адсорбции уменьшается с ростом толщины адсорбированного газа. Наиболее прочно связаны с металлом первые слои оксида. Для практики нанесения покрытий представляют интерес данные по окислению меди и никеля.

Измерение дифференциальной теплоты адсорбции кислорода на меди при 20 °С показало, что в процессе образования первого адсорбированного слоя теплота адсорбции резко уменьшается. При числе слоев хемосорбированного кислорода $n < 1$ поверхность металла покрыта кислородом не полностью, а происходит "островковое" заглажение. Первая энергетическая площадка у меди находится на уровне 336 кДж/моль и соответствует теплоте образования оксида Cu_2O (рис. 19). Аналогичная за-

висимость наблюдается при окислении никеля (рис. 20), только с той разницей по сравнению с медью, что у никеля снижение теплоты адсорбции распространяется на ряд слоев кислорода. Считают, что при таком распределении теплоты адсорбции происходит образование первых слоев оксида. Первые слои оксида находятся вблизи металла и обладают большей энергией связи, чем связь кислорода в оксиде стехиометрического состава.

Кинетика адсорбции кислорода на чистых металлах свидетельствует о том, что как только металл соприкасается с кислородом, происходит

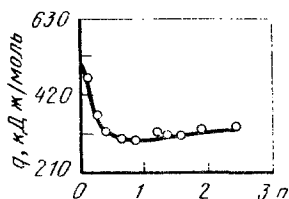


Рис. 19. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции кислорода q на восстановленной меди при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ от числа слоев n

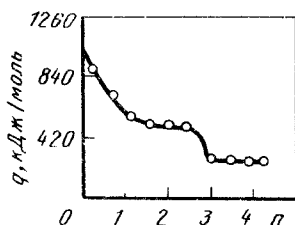


Рис. 20. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции q кислорода на никеле при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ от числа слоев n

мгновенное закрепление кислорода на его поверхности. Сначала скорость закрепления велика. Затем она уменьшается и через некоторое время процесс стабилизируется. При повышении температуры относительное количество мгновенно закрепленного кислорода по сравнению с общим количеством адсорбируемого кислорода возрастает, тогда как период адсорбции (а не мгновенного закрепления) имеет тенденцию к уменьшению.

Вслед за закреплением кислорода, если температура достаточно высока, на поверхности металла образуется пленка оксида. На меди толщина оксидной пленки при различной температуре составляет несколько нанометров.

По современным представлениям образование пленки оксида начинается и проходит через ряд различных адсорбционных состояний, характерных для хемосорбции на металлической поверхности. Это было доказано многочисленными экспериментами с помощью тонких методов исследования, таких как автоэлектронная и автоионная микроскопия, дифракция на медленных электронах, измерение электрического сопротивления пленок, фотоэлектрические измерения и т.п. Например, для систем $W - CO$ и $W - N_2$ хемосорбция на каждой грани кристалла может быть подразделена на следующие протекающие последовательно стадии:

1) хемосорбция на ненарушенной металлической поверхности; 2) атомная перегруппировка, при которой поверхностные атомы металла покидают свои места. Эту стадию называют *коррозионной хемосорбцией*; 3) адсорбция дополнительных молекул газа на ионах металла, которые возникают вследствие процессов перестройки при атомной перегруппировке по п. 2.

Исследования с помощью ионного проектора показали, что стадия атомной перегруппировки при хемосорбции азота и оксида углерода на вольфраме происходит уже при комнатной и даже более низкой температуре.

Схематически появление пленки оксида на поверхности металла из хемосорбированного кислорода (рис. 21, а) можно представить (рис. 21,

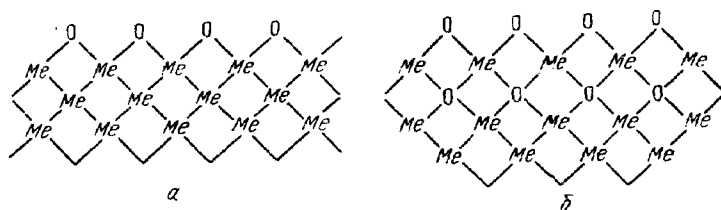


Рис. 21. Схема появления пленки оксида на поверхности металла

б) как результат перестройки атомов металла и кислорода вблизи поверхности так, чтобы пространственное распределение этих двух видов атомов было близким к тому, которое наблюдается в оксиде. Перестройка предполагает миграцию на небольшие расстояния поверхностных атомов металла и атомов кислорода, что требует значительной энергии активации. При изменении взаимного расположения атомов происходит увеличение количества ближайших соседей и для атомов металла, и для атомов кислорода. В результате структура упорядочивается, уменьшается асимметричность связей металл — кислород в адсорбированной пленке и этим самым восстанавливается ионный характер связей, которым они обладают в оксиде.

Предварительная подготовка напыляемой поверхности имеет решающее значение при любом методе нанесения покрытий как газотермическом, так и вакуумном. Цель подготовки состоит в повышении активности атомов поверхности для возможности и облегчения их соединения с атомами покрытия. Исходя из рассмотренных представлений о строении поверхности твердых тел, можно выделить ряд методов активации подложек: химическая активация, благодаря которой происходит освобождение поверхности от адсорбированных веществ; физическая активация, при которой путем механического воздействия изменяется структура приповерхностного слоя и резко увеличивается количество дефектов на-

пыляемой поверхности; термическая активация, выполняемая путем предварительного и сопутствующего напылению нагрева поверхности твердого тела и обеспечивающая энергетические условия, необходимые для преодоления активационного барьера. Основные методы подготовки поверхности будут рассмотрены далее.

Глава III. ФОРМИРОВАНИЕ ПОТОКА НАПЫЛЯЕМОГО МАТЕРИАЛА

§ 1. Основные задачи распыления

Для образования покрытия напыляемые частицы должны быть нагреты и иметь определенную достаточно высокую скорость. В современных процессах нанесения покрытий частицы напыляют в расплавленном или пластичном состоянии. Скорость частиц составляет десятки и сотни метров в 1 с.

Наиболее просто нагреть частицы можно электрическим дуговым разрядом или газовым пламенем, а сообщить им скорость специальным потоком газа, если скорость, полученная от источника тепла, оказывается недостаточной. В некоторых специальных случаях, например для нанесения очень чистых покрытий или нанесения покрытий в кислородной плазме, применяют безэлектродный высокочастотный разряд.

Исходным материалом для покрытия обычно служит порошок, иногда также применяют проволоку, стержни или прутки. Поэтому для нанесения покрытия первой задачей является задача *распыления*, т.е. распределения в мелкодисперсном состоянии вещества покрытия в газовом потоке. В результате получают *двухфазную струю* (или поток), которая состоит из напыляемых частиц (размером 10 – 150 мкм) и нагретого газа. При ударе о поверхность детали частицы деформируются и, накладываясь друг на друга, образуют покрытие. Одновременно двухфазный поток нагревает поверхность детали в зоне напыления. Энергетические характеристики двухфазного потока, количество частиц и их распределение в потоке регулируется в зависимости от требований технологии.

Свойства покрытия и его равномерное нанесение на поверхность детали зависят от распределения частиц в потоке как по массе и скорости, так и по их энергетическому состоянию. Одной из важнейших задач технологии и аппаратуры для нанесения покрытий является создание двухфазных потоков с заданным распределением и энергией частиц.

В процессе нанесения в двухфазном потоке происходит взаимодействие между частицами и газом. Вследствие высокой температуры газа это взаимодействие протекает быстро и в зависимости от состава газа

может приводить к образованию новых веществ – нитридов, оксидов, карбидов и других соединений. Поэтому состав газа двухфазного потока и его химическая активность являются важным параметром процесса получения покрытия.

Для нанесения покрытий применяют плазмотроны (дуговые и высокочастотные), газопламенные горелки, дуговые металлзаторы, детонационно-газовые пушки. Главное назначение аппаратуры – распыление и необходимое распределение частиц в двухфазном потоке, нагрев частиц и их ускорение, а также создание вокруг частицы и в зоне запыления определенной газовой атмосферы, которая обеспечивает заданное химическое воздействие на частицы.

§ 2. Дуговой разряд

Для нанесения покрытий напылением наибольшее применение нашел *электрический дуговой разряд*, который характеризуется большим током и небольшим падением потенциала на катоде. Этими свойствами дуга отличается от другого вида электрического разряда – тлеющего. *Тлеющий разряд* имеет высокое катодное и общее падение потенциала (сотни и тысячи вольт) при малом токе. Его применяют при нанесении покрытий конденсацией.

Покрытия создают, используя два крайних вида дугового разряда. Разряд имеет большой межэлектродный промежуток, при котором нагрев и ускорение частиц происходят за счет тепловой и кинетической энергии плазмы столба дуги. Этот метод называют *плазменным напылением*.

Он позволяет наносить покрытия как из электропроводных, так и неэлектропроводных материалов в любом виде – проволоки, стержней, порошков и т.д. Другой используемый тип разряда, в котором столб дуги доведен до минимальных размеров, поскольку электроды непрерывно сближаются подачей навстречу друг другу, применяют при металлизации. Нагрев и распыление в этом процессе происходят за счет энергии анодного и катодного пятна, которые располагаются на распыляемой проволоке. Для получения покрытий сложного состава с включением неметаллов сердцевину проволоки заполняют порошком соответствующего состава.

При атмосферном давлении и комнатной температуре газы являются диэлектриками, поскольку состоят в основном из нейтральных молекул. С увеличением температуры число электронов и ионов в газе растет и он становится проводником. Прохождение тока через газ называют *газовым разрядом*. В зависимости от механизма ионизации газа разряды подразделяют на *самостоятельные* и *несамостоятельные*.

Ионизация газа в самостоятельном разряде происходит за счет энергии самого разряда. Для поддержания горения несамостоятельного разряда необходим дополнительный посторонний источник ионизации. И

может быть электронный луч, подогрев газа или какой-либо другой источник энергии.

Применяемый для нанесения покрытий дуговой разряд относится к типу самостоятельных разрядов. В пространстве, где происходит такой разряд, принято различать три области: две приэлектродные – катодную и анодную и область столба дуги. В приэлектродных областях сосредоточен объемный заряд и происходит передача энергии от газового разряда в твердое тело электродов. Процесс передачи – процесс сложный, поскольку плазма и электроды имеют разные механизмы электропроводности.

Соответственно в дуге можно отчетливо выделить три области прохождения тока: область прохождения через плазму – столб дуги; область прохождения через границу между катодом и плазмой и такая же область, но между анодом и плазмой. Соответственно эти две последние области называются областью *катодного падения напряжения* и областью *анодного падения напряжения*. Процессы при электродных областях чрезвычайно важны и во многом определяют существование дуги. Однако их размеры малы и зависят от физических явлений в разряде. Протяженность столба дуги, напротив, может легко регулироваться раздвижением электродов, что и находит применение при нанесении покрытий.

Последовательно рассмотрим столб дуги и приэлектродные области. В кинетической теории газов расстояние, которое проходят нейтральные атомы или молекулы между соударениями, называют *длиной свободного пробега* λ . Это понятие основано на модели соударения, представляющей его как соударение твердых шариков, взаимодействующих лишь при непосредственном столкновении. Такая модель оказывается непригодной для описания соударения заряженных частиц, поскольку их взаимодействие носит гораздо более сложный характер.

Поэтому для описания соударения заряженных частиц в плазме вместо средней длины свободного пробега применяют понятие *эффективного поперечного сечения* частицы. Его рассчитывают с помощью методов волновой механики, определяя *радиус эффективного поперечного сечения*, как расстояния от центра частицы, на котором вероятность взаимодействия становится равной нулю. Очевидно, что эффективное поперечное сечение частиц будет различным для разных видов их взаимодействия.

Для случая столкновения атома с электроном применяют понятие *сечения Рамзауэра* Q_{ea} , которое для некоторых газов имеет следующую величину: $Q_{Ar} = 24 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $Q_{He} = 6 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $Q_{H_2} = 12 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$; $Q_{возд} = 16 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$.

Сечение столкновения иона с электроном можно найти из формулы Гвоздочера:

$$Q_{ei} = \frac{e^4}{(kT)^2} \ln \frac{kT}{e^2 n_i^{1/3}},$$

где e – заряд электрона; n_i – концентрация (плотность) ионов.

Важной особенностью сечения Гвоздовера является то, что оно не зависит от природы атомов и, например, для всех однократно заряженных ионов $Q_{ei} = 2 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ при $T = 10^4 \text{ К}$.

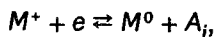
В нормальном состоянии в атомах электроны занимают наиболее близкие к ядру орбиты, т.е. находятся на низшем разрешенном энергетическом уровне. Если электрону сообщить избыток энергии, он перейдет на орбиту с более высоким энергетическим уровнем, а сам атом будет находиться в возбужденном состоянии. Для перехода в это состояние атом поглощает определенные дискретные порции энергии. В возбужденном состоянии атом находится очень малое время – около 10^{-8} с . Затем он возвращается в нормальное состояние или возбужденное, но с меньшим уровнем энергии. При переходе атом излучает ранее полученную энергию в виде светового кванта или фотона.

Если электрон получает энергию выше максимально возможного уровня возбуждения, то он может выйти из области действия сил притяжения ядра атома и его покинуть. Атом превращается в положительный ион, сам такой процесс называется *ионизацией атома*.

В столбе дуги главным механизмом ионизации является *термическая ионизация*. Существующее между электродами дуги электрическое поле передает энергию электронам и ионам. Если бы в столбе дуги были только электроны, то энергия поля проявлялась бы исключительно как кинетическая энергия и увеличение температуры газа не происходило бы. Присутствие в столбе дуги тяжелых частиц – атомов и ионов, позволяя электронам при столкновениях с ними превращать свою кинетическую энергию в энергию хаотического теплового движения газа.

Термическая ионизация практически уже становится заметной при температуре около 2000 К . Механизм термической ионизации достаточно сложен, поскольку при высоких температурах ионизация может происходить несколькими путями: 1) за счет активного столкновения нейтральных атомов; 2) за счет столкновения нейтральных атомов с уже имеющимися нейтральными атомами, имеющими высокую кинетическую энергию; 3) за счет столкновения нейтральных атомов с электронами, т.е. за счет электронного удара; 4) за счет столкновения ионов с электронами.

Сложный механизм термической ионизации наиболее просто можно рассмотреть термодинамическим путем, как это впервые сделал индийский физик Саха в 1921 г. Термодинамический путь не требует знания деталей механизма, поскольку запись производится в общем виде как обратимого процесса:



где M^+ – положительный ион; e – заряд электрона; M^0 – нейтральный атом; A_i – работа ионизации, равная eu_i ; u_i – потенциал ионизации атома.

Для термодинамического равновесия, наблюдающегося в стационарной дуге, степень термической ионизации по уравнению Саха можно представить в следующем виде:

$$\frac{x^2}{1-x^2} P_0 = \left[\frac{2g_{M^+}}{g_{M^0}} k \left(\frac{2\pi m_e k}{h^2} \right)^{3/2} \right] T^{5/2} \exp \left(- \frac{eu_i}{kT} \right),$$

где x – степень термической ионизации; P_0 – общее давление в системе g_{M^+} и g_{M^0} – статистический или квантовый вес положительных ионов и нейтральных атомов, зависящий от устойчивости атомной структуры (квантовый вес у электрона равен 2); m_e – масса электрона; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; T – абсолютная температура.

Более простую удобную для расчета форму уравнения Саха можно получить, если коэффициенты выразить постоянной величиной

$$\frac{x^2}{1-x^2} P = 4,9 \cdot 10^{-4} \frac{g_{M^+}}{g_{M^0}} T^{5/2} \exp \left(- \frac{11600 u_i}{T} \right),$$

где давление P дано в торрах, а потенциал ионизации u_i в Вольтах.

Степень термической ионизации сильно зависит от природы атомов и в первую очередь от их потенциала ионизации.

Расчеты по уравнению Саха показывают, что, например, для атомов натрия, имеющего низкий потенциал ионизации $\sim 5,1$ В, при температуре 6000 К степень ионизации составляет $x = 0,212$. Для атомов аргона, имеющего потенциал ионизации $\sim 15,7$ В, при тех же условиях степень ионизации будет составлять всего $x = 2,26 \cdot 10^{-5}$, т.е. в 10^4 раза ниже.

Очень часто в качестве плазмообразующего газа используют смесь газов. В этом случае возникает вопрос о некотором усредненном *эффективном потенциале ионизации*, который должен характеризовать общую степень термической ионизации плазмы смеси газов.

Эксперименты показывают, что в смеси газов с различными потенциалами ионизации в большей степени ионизируется газ с наименьшим потенциалом ионизации. Обычно достаточно ввести около 5 % легко ионизирующегося компонента для того, чтобы эффективный потенциал ионизации смеси газов стал близким к потенциалу ионизации этого компонента.

Из уравнения Саха также следует, что при постоянной степени ионизации температура дуги тем выше, чем больше потенциал ионизации плазмообразующего газа. Потенциалы ионизации некоторых газов и матери-

алов, которые применяются в технике нанесения покрытий, имеют следующие значения в вольтах:

Аргон (Ar)	15,7	Углерод атомарный (C).....	11,3
Гелий (He).....	24,5	Углерод молекулярный (C ₂).	12
Азот атомарный (N).....	14,5	Медь (Cu)	7,7
Азот молекулярный (N ₂)....	15,5	Железо (Fe)	7,9
Водород атомарный (H)	13,5	Никель (Ni)	7,6
Водород молекулярный (H ₂).	15,4	Вольфрам (W)	8,0
Кислород атомарный (O) ...	13,5	Молибден (Mo).....	7,4
Кислород молекулярный (O ₂)	12,2	Калий (K)	4,3

Род плазмообразующего газа влияет также на напряженность электрического поля дуги. У молекулярных газов напряженность поля выше, чем у атомарных, поскольку необходима затрата дополнительной энергии на диссоциацию молекул газа.

Принято считать, что при атмосферном давлении плазма столба дуги обладает не только квазинейтральностью, но и *локальным термическим равновесием*. Термическое равновесие означает, что энергия газа в столбе дуги распределена приблизительно равномерно между всеми его частицами – электронами, ионами, нейтральными атомами. Поскольку максимальная температура столба наблюдается в его центре и постепенно снижается по мере удаления от него, постольку понятие локального термического равновесия применимо только для очень небольшой области столба вокруг рассматриваемой точки. Чем чаще происходят столкновения, тем быстрее электроны передают свою энергию тяжелыми частицами и тем быстрее устанавливается локальное термическое равновесие. Промежуток времени между столкновениями электрона с тяжелыми частицами можно рассчитать по формуле:

$$\tau = \frac{1}{v_e (n_0 Q_{eA} + n_i Q_{ei})},$$

где v_e – скорость движения электронов; n_i и n_0 – концентрация ионов нейтральных частиц; Q_{eA} – сечение столкновения электрона с атомом или сечением Рамзауэра; Q_{ei} – сечение столкновения электрона с ионом или сечением Гвоздовера.

Расчеты показывают, что для дуги, горящей в воздухе при атмосферном давлении, температура которой 10^4 К промежуток времени составляет 10^{-11} с. При каждом столкновении из-за большого различия в массе легкий электрон передает иону лишь небольшую часть своей кинетической энергии, пропорциональную $2m_e/M$, где M – масса иона. Поэтому электрон должен испытать порядка 10^3 столкновений для того, чтобы полностью отдать свою энергию, отсюда время установления единой температуры составляет $10^{-11} \cdot 10^3 = 10^{-8}$ с. Для других газов, с меньшим с

чением взаимодействия электрона с атомом, время установления равновесия может увеличиться до 10^{-5} с.

Одновременно с обменом энергией между частицами в плазме столба дуги идет процесс приобретения энергии электронами от электрического поля, создаваемого источником питания дуги. Поэтому энергия электронов не переходит полностью к атомам и ионам и электронная температура превышает температуру тяжелых частиц плазмы. Превышение температуры составляет такую величину, которая обеспечивает передачу энергии, получаемой электронами от источника, плазме столба дуги. Считают, что температура электронов в этих условиях на несколько процентов выше температуры тяжелых частиц.

Рассмотрим прохождение тока через столб дугового разряда.

В отсутствие электрического поля при относительно малых степенях объемной ионизации движение заряженных частиц в газовой среде мало отличается от движения нейтральных газовых молекул и его можно рассматривать, исходя из законов идеальных газов. Тогда перемещение заряженных частиц из области с более высокой концентрацией в область с меньшей концентрацией можно представить как диффузию, которая подчиняется закону Фика:

$$N = -D \frac{dn}{dx},$$

где N – число частиц, проходящих в единицу времени через единицу поверхности равной концентрации в направлении градиента концентрации; n – концентрация частиц данного рода; $-(dn/dx)$ – градиент концентрации со знаком "минус", который показывает, что поток направлен в сторону уменьшающейся концентрации и стремится ее выровнять; D – коэффициент диффузии, который из кинетической теории газов может быть определен, как $D = 1/3 \lambda v$ (λ – длина свободного пробега); v – средняя скорость теплового движения частиц.

Заряженные частицы в столбе дуги двигаются под действием диффузии и электрического поля, поэтому большая роль в этом движении принадлежит подвижности заряженных частиц. Подвижностью b данного рода частиц называется отношение установившейся скорости заряженной частицы в дуге к напряженности поля E : $b = v/E$, откуда $v = bE$.

Подвижность электронов в сотни раз больше подвижности ионов. Вследствие различной подвижности, а следовательно, и коэффициентов диффузии ($\lambda_e > \lambda_i$ и $v_e \gg v_i$) электроны при совместной диффузии с ионами опережают ионы. Ионы, со своей стороны, притягивают уходящие электроны и тормозят их движение. Такой вид диффузии называется *амбиполярной диффузией*.

Важной характеристикой плазмы столба дуги является ее *электропроводность* или *удельная проводимость*. Электропроводностью ρ называют

ся коэффициент пропорциональности между плотностью тока и напряженностью поля. Электропроводность плазмы можно выразить через подвижность электронов b_e

$$\rho = en_e b_e.$$

Если пренебречь ионной составляющей тока, то плотность тока в столбе дуги составит:

$$j = n_e b_e E.$$

Очевидно, что температура столба дуги тем выше, чем больше величина подводимой к нему мощности jE и чем меньше потеря тепла в окружающее пространство. Введение в дугу элементов с более низким потенциалом ионизации по сравнению с основным плазмобразующим газом, приводит к снижению температуры, так как в этом случае происходит преимущественно ионизация атомов с меньшим потенциалом ионизации, а для этого требуется меньшая температура. Однако при постоянной подводимой мощности энтальпия такой плазмы растет за счет увеличения ее степени ионизации.

Способность плазмы проводить тепло характеризует ее коэффициент теплопроводности. Теплопроводность плазмы обусловлена действием нескольких механизмов, поэтому коэффициент теплопроводности состоит из ряда слагаемых, из которых главными являются: перенос тепла молекулами, атомами, ионами и электронами, а также перенос тепла за счет процессов диссоциации и ионизации.

В свободно горящей дуге между медными электродами при атмосферном давлении температура составляет 4700 – 5500 К. Технология нанесения покрытий свободно горящей дугой неудобна, поскольку трудно регулировать ее температуру, да и сама температура дуги недостаточна.

На протяжении многих лет велись поиски способа повышения температуры столба дуги для использования его в технологических целях. Казалось бы, для повышения температуры дуги достаточно к ней подвести большее количество энергии, т.е. увеличить в ней плотность тока. Однако физические свойства свободно горящей дуги таковы, что при увеличении тока одновременно увеличивается сечение столба и плотность тока стремится остаться постоянной.

Только в 50-х годах нашего столетия были созданы надежные дуговые генераторы плазмы – плазмотроны, которые позволяют в широких пределах повышать и регулировать температуру, а также другие технологические свойства плазмы, такие как ее скорость, распределение теплового потока и т.п. В плазмотронах путем внешнего воздействия на дугу создают условия, не позволяющие столбу дуги расширяться. Такое воздействие можно осуществить, например, следующими мероприятиями: ограничением сечения столба дуги путем его расположения в сопле плаз-

мотрона; пропусканием вдоль дуги потока холодного газа, "обжимающего" столб дуги и предотвращающим его расширение; наложением магнитного поля на дуговой разряд и некоторые другие методы воздействия. При повышении тока дуги благодаря постоянному сечению столба плотность тока в нем увеличивается и соответственно растет температура и скорость истечения плазмы из плазмотрона. Температура плазмы дуговых плазмотронов в некоторых специальных случаях, например при резке, может достигать 30000 – 50000 К. Однако для нанесения покрытий такая температура очень велика, поскольку будет приводить к интенсивному испарению напыляемого материала. Покрытия обычно наносят плазмой, температура которой составляет 4000 – 10000 К.

Из теории дугового разряда следует, что в катодной области должны образоваться электроны и ионы, необходимые для его существования. Электроны, как было показано, являются главными носителями тока в дуге и поступают они в разряд из катода. Одновременно к катоду движется поток положительных ионов, которые, поглощая электроны, превращаются в нейтральные атомы. Толщина катодной зоны оценивается величиной порядка 10^{-4} – 10^{-5} см и соизмерима с величиной свободного пробега электрона, который при первом же столкновении вызывает ионизацию газа. Падение напряжения в катодной зоне оценивается величиной 5 – 15 В в зависимости от металла катода и плотности тока в нем.

В современных плазмотронах в качестве катодов применяют тугоплавкие методы – вольфрам и цирконий. Последний используют для создания плазмы, содержащей кислород, поскольку оксид циркония на поверхности циркониевого катода хорошо защищает его от окисления. Горение дуги на катоде и прохождение через него тока вызывают нагрев его металла до высокой температуры, близкой к температуре плавления, при которой "свободные" электроны, движущиеся между узлами кристаллической решетки, могут преодолеть силы притяжения и покинуть металл. Это явление называется тепловой эмиссией электронов или *термоэлектронной эмиссией*.

Явление термоэлектронной эмиссии обусловлено металлическим типом химической связи в металлических катодах, при котором атомы (ионы) удерживаются в кристаллической решетке "свободными" электронами или электронами связи, являющимися одновременно электронами проводимости. Электроны проводимости в металле и распределение их энергии подчиняется статистике Ферми. Они являются так называемым "вырожденным" газом, свойства которого не зависят от температуры вплоть до определенного ее значения. Выше этого значения температуры закон распределения скоростей и энергий в электронном газе начинает приближаться к закону распределения для идеальных газов. Только при высокой температуре заметно изменяется энергия электронов проводимости и создаются условия, при которых эти электроны вслед-

ствие термоэлектронной эмиссии способны покинуть металл, оторвавшись от его поверхности.

Для перемещения электронов внутри металла не требуется существенной затраты энергии, в то время как для преодоления поверхностного слоя и ухода из металла электрону необходим большой запас энергии, поскольку ему нужно совершить работу в поле положительно заряженных ионов, образующих поверхностный слой и стремящихся удержать электрон внутри металла. Энергия, которая должна быть сообщена электрону для его удаления из металла, называется *работой выхода*.

В результате термоэлектронной эмиссии катод охлаждается, поскольку электроны уносят с собой большое количество энергии в виде кинетической энергии и работы выхода. На место электронов, ушедших из металла в результате эмиссии, поступают электроны из внешнего источника тока, который питает дуговой разряд.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии может быть вычислена по формуле Ричардсона–Дешмена

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right),$$

где A – постоянная; φ – работа выхода; k – постоянная Больцмана.

Величину постоянной A можно рассчитать из

$$A = \frac{2\pi m_e k^2}{h^3}.$$

Для вольфрама $A = 60 \div 90 \text{ А/см}^2 \cdot \text{К}^2$ и $\varphi = 4,5 \text{ эВ}$.

Плотность тока термоэлектронной эмиссии достигает больших значений лишь при достаточно высоких температурах и поэтому хорошо объясняет эмиссию с тугоплавких катодов. Однако известно, что, например, при дуговой металлизации дуга легко образуется и устойчиво горит между электродами из таких легкоплавких металлов как сталь, алюминий, цинк. Эти металлы не могут быть нагреты до температуры, достаточной для заметной эмиссии без испарения.

Высокая плотность тока в случае невысокой температуры катода поддерживается внешним электрическим полем, которое вытягивает электроны за пределы в соответствии с теорией *автоэлектронной эмиссии*. Согласно этой теории в результате дрейфа положительных ионов плазмы к катоду около него образуется положительный пространственный заряд. Поскольку подвижность ионов намного меньше подвижности электронов этот заряд устойчив и образует сильное электрическое поле, которое способствует выходу электронов из металла.

Протяженность зоны анодного падения напряжения больше, чем катодной зоны. Анодное падение напряжения меньше, чем катодное, и оценивается в несколько вольт. Однако при малых токах дуги его величина мо-

жет сильно возрастать, так, например, в дугах с вольфрамовым катодом и медным водоохлаждаемым анодом, горящих в азоте, анодное падение линейно уменьшается с 17 до 2 В при увеличении тока от 50 до 200 А. В аргоновой дуге анодное падение зависит еще от температуры плазмы и плотности тока на аноде.

Анодное падение напряжения возникает вследствие того, что металлические аноды, применяющиеся при нанесении покрытий, не эмитируют положительных ионов. Поэтому около анода электрический ток осуществляется только электронами. Отсутствие положительных ионов приводит к образованию отрицательного пространственного заряда вблизи анода. Именно этот нескомпенсированный заряд вызывает образование анодного падения потенциала.

В области анодного падения напряжения происходит переход от высокой температуры столба дуги к сравнительно низкой температуре металлического анода. В этой области образуются положительные ионы материала анода, которые ускоряются анодным падением потенциала и затем под действием электрического поля диффундируют через столб дуги к катоду. Кроме того, в прианодной области энергия направленного движения ионов, ускоренных анодным падением, переходит в энергию теплового движения. Ионы образуются за счет термической ионизации, происходящей путем столкновения нейтральных атомов с электронами. Расчет показывает, что подвижность электронов во много раз больше подвижности ионов, и приблизительно на каждую тысячу электронов, приходящих на анод, в прианодной области должен образоваться лишь один ион. Поэтому в общем балансе энергии в анодной области дуги ионизация составляет очень малую долю.

Таким образом, в анодном пространстве следует рассматривать только электронный ток. Пришедший на поверхность анода электрон отдает металлу не только запас кинетической энергии, которую он накопил, проходя анодное пространство, но и работу выхода. В целом анод получает энергию в виде потока электронов и в виде теплового излучения столба дуги.

В некоторых случаях, например при распылении плазмой проволоки анода или при дуговой металлизации, дополнительно возникает необходимость учитывать нагрев анода за счет джоулевого тепла, выделяющегося в проволоке при прохождении тока высокой плотности, а также за счет нагрева при теплообмене с плазменной струей.

Мощность, полученная анодом, расходуется на его нагрев и теплоотвод в более холодные участки, а также на тепловое излучение анода в случае его достаточно высокого нагрева. Если анод представляет собой распыляемый материал покрытия, то мощность дополнительно расходуется на его плавление, испарение и подогрев распыляющего газа.

§ 3. Электродуговая металлизация

Электродуговые металлизаторы применяются для нанесения покрытий из металлов. Источником тепла в металлизаторе служит дуга, которая горит между двумя проволочными электродами из расплавленного металла покрытия. Дуга плавит электроды, а расплавленный металл удаляется и распыляется из зоны плавления потоком газа, направленным вдоль электродной проволоки (рис. 22). Электроды подаются навстречу друг другу специальным механизмом подачи с такой скоростью, которая позволяет компенсировать их плавление. Скорость подачи электродов устанавливают в зависимости от режима горения дуги. Ее величина обеспечивает поддержание определенного зазора между электродами в зоне горения дуги.

Плавление электродов происходит в основном за счет энергии, выделяемой дугой в зоне активных пятен. Среднемассовая температура жидкого металла \bar{T} , расплаваемого струей газа, находится в пределах $T_{пл} \leq \bar{T} \leq T_{кип}$, где $T_{пл}$ — температура плавления и $T_{кип}$ — температура кипения металла электродов.

Вид оплавленного электрода после резкого прекращения процесса распыления путем выключения дуги показывает, что фронт плавления близок по форме к плоскости, нормаль к которой пересекается с осью электрода под некоторым углом φ (см. рис. 22). Угол φ может изменяться от 0° до $\varphi_{max} = 90^\circ - (\omega/2)$, где ω — угол скрещивания осей электродов.

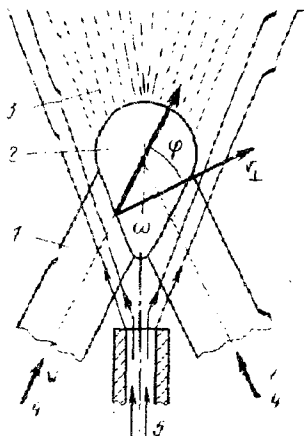


Рис. 22. Схема плавления электродов при дуговой металлизации:

1 — распыляемые электроды; 2 — дуга; 3 — двухфазный поток; 4 — направление подачи электродов со скоростью V ; 5 — распыляющий газ; V_1 — перпендикуляр к плоскости плавления электрода

Изменение режима распыления приводит к изменению угла наклона фронта плавления: если скорость подачи электродов постоянна, то увеличение напряжения дуги приводит к уменьшению угла φ ; при увеличении скорости подачи электродов угол φ увеличивается, стремясь к своему предельному значению.

В.А.Вахалин показал, что устойчивый процесс распыления соответствует режимам горения дуги без коротких замыканий и срывов, т.е. тогда, когда между средней скоростью перемещения фронта плавления и

скоростью подачи электродов устанавливается динамическое равновесие. При таком режиме газовый поток обеспечивает удаление и распыление порции жидкого металла с электродов до их соприкосновения и короткого замыкания. Далее опять накапливается расплавленный металл на торце электродов, столб дуги укорачивается и цикл повторяется. Наряду с периодическим выбросом порций металла из межэлектродного промежутка при металлизации наблюдается также непрерывное струйное стекание перегретого металла с поверхности электродов. Оно объясняется тем, что при сильном перегреве расплавленного металла силы поверхностного натяжения в нем убывают и оказываются недостаточными для удержания оплавленного слоя на поверхности электродов. Под действием струи распыляющего газа оплавленный слой смывается с поверхности электрода и распыляется. Масса и размеры направляемых частиц значительно меньше массы порции металла, удаляемого с электродов за один цикл горения дуги. Так, например, при распылении алюминиевой проволоки диаметром 2 мм при угле скрещивания электродов $\omega = 30^\circ$, расходе распыляющего воздуха $0,03 \text{ м}^3/\text{с}$ и диаметре воздушного сопла 7 мм параметры газовой струи таковы, что обеспечивают удаление из зоны горения дуги за один цикл порции металла массой примерно равной 10^{-6} кг. В то же время средний размер напыляемых частиц, согласно гранулометрическому анализу, составляет примерно 100 мкм, что соответствует массе частицы $1,4 \cdot 10^{-9}$ кг. Максимальный размер частиц, за редким исключением, не превышает 200 мкм. Таким образом, металл, покинувший электроды, продолжает дробиться под воздействием газодинамических сил воздушной струи. Причем это диспергирование во многом зависит от свойств расплавленного металла частицы и в том числе от его перегрева.

Энергетические затраты на нагрев, плавление и перегрев распыляемого металла электродов при дуговой металлизации характеризуются эффективным КПД нагрева электродной проволоки η'_n , представляющим отношение мощности, получаемой электродами q'_n , к мощности электрической дуги: $\eta'_n = q'_n / IU$, где I , U – ток и напряжение дуги.

Эксперименты показывают, что эффективный КПД при дуговой металлизации зависит от напряжения дуги и может колебаться в широких пре-

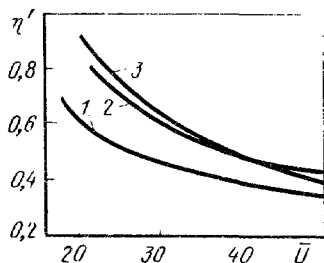


Рис. 23. Зависимость эффективного КПД нагрева электродов η' от эффективного напряжения дуги U при дуговой металлизации: 1 – распыление алюминия А99; 2 – распыление стали Св-08А; 3 – распыление цинка Ц-1

длах: от 0,35 до 0,9 (рис. 23). Поскольку при дуговой металллизации на постоянном токе напряжение дуги U меняется вследствие цикличности и процесса распыления, на оси абсцисс приведена величина эффективного напряжения \bar{U} , полученная усреднением его значения за период средней дуги.

Увеличение длины дуги, которое приводит к росту напряжения дуги резко снижает эффективность нагрева электродов. Например, при распылении цинка η' составляет 0,9 при напряжении 20 В, в то время как при напряжении 60 В КПД понижается до 0,4. Измерения показывают, что

сумма анодного и катодного падения напряжения в этом процессе составляет 19,09–19,99 В. Таким образом, при уменьшении длины дуги основным источником нагрева электродов становятся активные пятна дуги, использование которых повышает эффективность распыления.

Из энергетического баланса плавления электродов при дуговой металллизации вытекает возможность существенного перегрева напыляемого

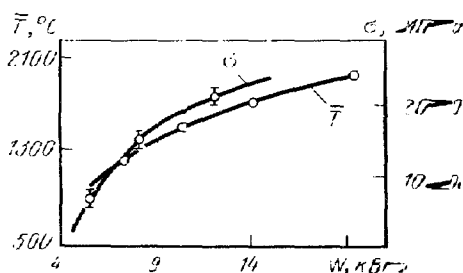


Рис. 24. Зависимость среднemasсовой температуры \bar{T} напыляемых частиц алюминия и прочности сцепления σ покрытия с алюминиевой литой основой от мощности дуги $W = iL$

материала. Определить действительную температуру каждой отдельной частицы очень трудно, поэтому о степени нагрева напыляемого материала часто судят по среднemasсовой температуре частиц \bar{T} , образуя покрытие, т.е. считают, что температура всех частиц одинакова и равна \bar{T} .

Среднemasсовую температуру частиц находят исходя из энтальпии и приходящейся на весь материал полученного покрытия. Энтальпию обычно определяют калориметрированием образцов, на которые перед эжекцией нанесено покрытие.

С повышением мощности дуги при постоянной производительности распыления температура напыляемых частиц увеличивается. Так, при напылении алюминия среднemasсовая температура частиц \bar{T} увеличивается с 1200 °C при мощности дуги 7 кВт до 1900 °C при мощности дуги 19 кВт (рис. 24). Одновременно возрастает прочность сцепления покрывного слоя с основой σ и плотность самого покрытия. Увеличение прочности сцепления и плотности покрытий при напылении перегретыми частицами объясняется большим развитием химического взаимодействия в контакте частица – основа, поскольку рост температуры частиц ведет к росту контактной температуры. Аналогичные результаты были рассмотрены

ранее (см. рис. 7). Кроме того, перегретые частицы лучше деформируются при ударе и обеспечивают более плотную укладку в слое покрытия.

Таким образом, правильное использование активных пятен дуги позволяет регулировать и повышать качество нанесенного покрытия при дуговой металлизации.

§ 4. Плазменное распыление

Для нанесения покрытия распылением материал покрытия вводят в струю плазмы*, где он нагревается и ускоряется по направлению к изделию.

Плазма – это частично или полностью ионизованный газ, состоящий из положительно и отрицательно заряженных частиц, суммарный заряд которых равен нулю. Носителями зарядов в плазме являются электроды и положительные ионы. Наряду с ионами и электронами в плазме могут содержаться неионизированные атомы или молекулы. Между плазмой и газом трудно провести резкую границу. Плазма подчиняется большинству газовых законов и ведет себя во многих отношениях как газ. Однако она отличается от газа электропроводностью и взаимодействием с магнитными полями.

Плазму считают квазинейтральной системой, т.е. как бы почти нейтральной. Квазинейтральная плазма – плазма, электрически нейтральная в среднем, в достаточно больших объемах или за достаточно большие промежутки времени.

Чем больше плотность плазмы, тем меньше масштабы разделения зарядов как во времени, так и в пространстве. Плазма, которую используют для нанесения газотермических покрытий при атмосферном давлении, плотная и поэтому в ней электроны не могут оторваться от ионов и совершают коллективное движение. Такая плазма электронейтральна, т.е. в ней соблюдается условие квазинейтральности.

Название плазма было предложено в 1929 г. американскими физиками Ленгмюром и Тонксом. Плазма – самое распространенное состояние вещества в природе. Солнце и все звезды являются сгустками *высокотемпературной плазмы*. Верхний слой атмосферной оболочки Земли также образован из плазмы – это так называемая ионосфера.

Для нанесения покрытий применяют *низкотемпературную плазму*, сформированную при атмосферном давлении и представляющую собою

* Плазму образно называют четвертым состоянием вещества – продолжением ряда – твердое, жидкое, газообразное вещество. Такое представление идет из древности, когда считали, что мир построен на четырех началах, элементах или стихий: земли, воды, воздуха и огня. Земле, воде и воздуху отвечают твердое, жидкое и газообразное состояние вещества. Плазма соответствует четвертой стихии – огню.

высоконагретый газ с относительно невысокой степенью ионизации. Температура в такой плазме составляет $10^3 - 10^5$ К, т.е. всего несколько электронвольт ($1 \text{ эВ} \approx 11600 \text{ К}$). Высокотемпературная плазма и ее температуру, оцениваемую сотнями электронвольт, с ее помощью физики пытаются решить задачу получения термоядерной энергии. Достоинством атмосферной плотной низкотемпературной плазмы являются ее хорошие технологические свойства, которые определяются высокой энтальпией и хорошими переносными свойствами плазмы, т.е. способностью передавать температуру и скорость напыляемым частицам.

Средняя кинетическая энергия электронов, ионов и нейтральных частиц в плазме разная. Поэтому в плазме различают температуру электронов T_e , температуру ионов T_i и атомную температуру T_0 . Обычно $T_e \gg T_i > T_0$. Очень большая разница между T_e и T_i характерна для большинства форм газового разряда при пониженном давлении и объясняется большой разницей в величине массы электронов и ионов. Газовый разряд создается и поддерживается внешним источником электроэнергии, который передает ее непосредственно электронам плазмы. Ионы приносят свою энергию от электронов путем столкновений с ними. Однако как это было показано ранее, при каждом столкновении вследствие большой разницы в массе (отношение массы электрона к массе иона равно $1 : 1840 A$, где A – атомный вес вещества – иона) легкий электрон передает иону лишь небольшую часть своей кинетической энергии и отскакивает от него. Для полной передачи энергии электрон должен очень много раз столкнуться с ионами. Отдавая энергию при столкновениях, одновременно электрон приобретает энергию от источников электрического тока, питающего разряд. При дуговой металлизации и плазменном напылении электронная и ионная температура ближе друг к другу, поскольку разряд происходит в плотном газе и столкновения между электронами и ионами происходит очень часто.

Плазмой наносят покрытия, расплывая проволоку, прутки и порошок. Наибольшее распространение получили плазменные покрытия из порошков, поскольку в виде порошка могут быть приготовлены практически любые материалы. Плазмой расплывают как стандартные порошки с размером частиц от $40 - 100$ мкм, так и специальные порошки. Последние могут иметь меньший размер частиц, их гранулометрический состав обычно выдержан в узких пределах. Они часто сфероидизированы, характеризуются хорошей сыпучестью и обычно имеют сложный химический состав. Покрытия из специальных порошков имеют более высокое качество.

При плазменном нанесении покрытий из порошков, несмотря на высокую температуру плазмы, трудно добиться равномерного и полного плавления всего напыляемого материала. Это объясняется рядом причин: большинство неметаллических материалов имеют низкую теплопровод-

ность и поэтому частицы таких материалов медленно прогреваются в плазме. Время пребывания частиц в плазме составляет по порядку величины $\sim 10^{-3}$ с и часто оказывается недостаточным для полного плавления на всю глубину частиц из материалов с низкой теплопроводностью. Кроме того, немногие из применяемых в настоящее время плазмообразующих газов эффективно передают тепло нагреваемому порошку.

Для того чтобы ввести порошок в плазму, его переводят во взвешенное состояние в потоке транспортирующего газа. Затем этот поток вместе с порошком вдувают в плазму, в результате чего образуется двухфазный поток, состоящий из плазмы, в которой распределены частицы конденсированного вещества. Под действием сил инерции и газодинамических сил частицы порошка проникают внутрь струи плазмы, нагреваются и ускоряются в ней.

Одной из важных задач теории и практики распыления является исследование двухфазных струй при нанесении покрытий. Двухфазный поток и распределение частиц в нем, определяют не только их нагрев и ускорение, но и условия формирования, и толщину покрытия на поверхности детали.

К решению рассматриваемой задачи пока нет единого подхода, что объясняется чрезвычайной сложностью и многообразием физических и химических явлений, ответственных за процессы в низкотемпературной плазме и особенно в условиях двухфазного потока. Например, теплообмен в плазме может быть усложнен следующими процессами: 1) диссоциацией и ионизацией газа, а также обратными процессами рекомбинации и ассоциации, которые могут иметь неравновесный характер; 2) влиянием на перенос энергии диффузии атомов, ионов и электронов с последующей рекомбинацией или ассоциацией в пограничном слое или на стенке обтекаемого тела – равновесное или замороженное течение; 3) излучением плазмы; 4) образованием электрического пограничного слоя.

Расширение научных исследований и практического применения низкотемпературной плазмы привело к появлению большого числа оригинальных и систематизирующих работ по физике и технике плазмы. Несмотря на обширность и многообразие теоретических работ для практических целей обычно применяют полуэмпирический подход, сочетающий в себе использование физических представлений о взаимодействии плазмы и твердого вещества с экспериментальными данными.

Рассмотрим простейшие традиционные подходы к решению задачи распыления, нагрева и ускорения частиц в плазме. Эти подходы позволяют оценивать величину ряда параметров режима плазменного напыления и указывают пути совершенствования и оптимизации процесса.

Источником нагрева напыляемого материала при плазменном напылении является газ, нагретый до высокой температуры, или плазма. Из

Известно, что теплота самопроизвольно переносится из области с более высокой температурой в область с более низкой температурой. Процесс теплопередачи подразделяют на три основных вида: теплопроводность, конвективный и лучистый теплообмен.

Теплопроводность — это процесс переноса теплоты в твердом теле, неподвижных жидкости и газе. **Конвекция** представляет собой процесс передачи теплоты благодаря движению жидкости или газа. **Лучистый теплообмен** — процесс передачи тепла от одного тела к другому в три стадии: превращение части внутренней энергии одного из тел в энергию электромагнитных волн, распространение электромагнитных волн в пространстве и поглощение энергии излучения другим телом.

Рассматривая реальные процессы теплообмена обычно приходится иметь дело с двумя или со всеми тремя видами теплопередачи, действующими одновременно. Так, теплообмен между напыляемой частицей и струей плазмы происходит одновременно путем теплопроводности и конвекцией. В нагреве канала сопла плазмотрона столбом дуги участвуют одновременно уже все три вида теплопередачи.

Совокупность каких-либо двух или всех трех видов переноса теплоты называют **сложным теплообменом**. Однако комплексное изучение закономерностей сложного теплообмена вызывает достаточно большие затруднения. Поэтому, как правило, вначале каждый из видов теплообмена изучают отдельно от других, а затем уже исследуют сложный теплообмен.

Конвективный теплообмен можно описать системой дифференциальных уравнений и условиями однозначности. Вследствие большого количества переменных аналитическое решение полной системы таких уравнений затруднено. Поэтому одновременно используют экспериментальный путь исследования процесса теплообмена. Из опытов определяют числовые значения искомых переменных для заданных величин аргументов и затем подбирают уравнения, описывающие результаты экспериментов.

Однако многопараметричность процесса затрудняет также и проведение экспериментов, поскольку для исследования влияния на процесс какой-либо одной величины остальные нужно сохранять неизменными или же надо иметь возможность одновременно замерять все параметры режима, определяющие процесс. Только в этом случае возможна однозначная интерпретация полученных данных. Кроме того, при постановке эксперимента обычно ставится задача не только получить конкретные результаты, характеризующие данную физическую ситуацию в изучаемой установке, но и создать предпосылки для прогнозирования поведения аналогичного процесса в другой ситуации. Эти трудности помогает решить *теория подобия*.

С помощью теории подобия размерные физические величины объединяют в безразмерные комплексы, причем так, что число комплексов становится меньше числа величин, из которых составлены эти комплексы. Полученные безразмерные комплексы рассматривают как новые переменные, отражающие влияние не только отдельных факторов, но и их совокупности, что дает возможность легче определять физические связи в изучаемом процессе.

Такие безразмерные комплексы называются *числами (критериями) подобия*. Им присвоены имена ученых, внесших большой вклад в развитие гидродинамики и теплопередачи. Рассмотрим некоторые критерии, необходимые для описания процессов нагрева и ускорения частиц в плазме.

Безразмерный комплекс

$$Nu = \frac{\alpha l_0}{\lambda}$$

называют числом Нуссельта или безразмерным коэффициентом теплоотдачи, где α – коэффициент теплоотдачи; λ – теплопроводность газа (или жидкости); l_0 – определяющий линейный размер. Число Нуссельта характеризует интенсивность теплообмена на границе твердое тело – газ (или жидкость). Чем интенсивнее происходит теплообмен, тем больше величина числа Nu и тем больше коэффициент теплоотдачи α . Определяющим называется размер, которым в данной задаче определяется процесс теплообмена. Это величина постоянная, не зависящая от других переменных, т.е. не являющаяся их функцией. Например, при нагреве порошка в плазме за l_0 принимают диаметр напыляемых частиц.

Числом Рейнольдса называют безразмерный комплекс

$$Re = \frac{\omega_0 l_0}{\nu},$$

где ω_0 – средняя линейная скорость газа (жидкости) около нагреваемой поверхности; ν – кинематический коэффициент вязкости газа (жидкости), являющийся одним из его физических свойств и зависящий от температуры и давления.

Число Рейнольдса определяет характер движения газа. Для заданного случая обтекания газом нагреваемого тела движение газа остается ламинарным, пока число Рейнольдса меньше определенной величины. Другая, большая величина Re , определяет переход режима движения газа в турбулентный. В промежутке между этими значениями чисел Рейнольдса – режим переходный от ламинарного к турбулентному, т.е. по своему характеру неустойчивый.

Число Био называется безразмерный комплекс

$$Bi = \frac{\alpha l_0}{\lambda_1},$$

где λ_1 — коэффициент теплопроводности твердого тела.

Число Био является важной величиной, определяющей характер процесса теплопередачи на границе раздела твердое тело — газ. Оно представляет собой отношение внутреннего термического сопротивления процессу теплопроводности твердого тела к внешнему термическому сопротивлению теплоотдачи

$$Bi = \frac{l_0/\lambda_1}{1/\alpha}.$$

Отношение λ_1/l_0 называется *тепловой проводимостью* твердого тела, а обратная величина l_0/λ_1 — *тепловым* или *термическим сопротивлением*. Термическое сопротивление дает величину падения температуры твердого тела на единицу плотности теплового потока.

Необходимо обратить внимание на то, что число Био существенно отличается от числа Нуссельта, несмотря на внешнее сходство в записи. Число Био входит коэффициент теплопроводности твердого тела, а число Нуссельта коэффициент теплопроводности газа.

На процесс теплообмена между газом и твердым телом большое влияние оказывает степень разрежения газа. Степень разрежения газопотока характеризуют *числом Кнудсена* (представляет собой отношение средней длины свободного пробега частиц газа \bar{l}_c к характерному размеру твердого тела l_0):

$$Kn = \bar{l}_c/l_0.$$

При плазменном напылении за величину l_0 принимают диаметр частиц d .

Отношение скорости газового потока ω к скорости звука ω_3 в этой точке называют *числом Маха*

$$M = \omega/\omega_3.$$

Число Маха характеризует отношение кинетической энергии потока газа к его энтальпии. Оно может изменяться от нуля до бесконечности. Если $M < 1$, то поток называют дозвуковым, если $M = 1$ — звуковым, если $M > 1$ — сверхзвуковым.

Следует различать два характерных случая нагрева материала в плазмотронах: нагрев вещества плазмой и его нагрев в самом дуговом разряде, т.е. в условиях электрического поля. В первом случае нагрев происходит путем теплопроводности, конвекции и излучения. Во втором

случае основной составляющей теплообмена может стать передача энергии веществу заряженными частицами, движущимися в электрическом поле.

Нагрев напыляемых порошков в плазме с температурой до 10000 К происходит главным образом путем теплопроводности и конвекции. Для этого случая в первом приближении $Nu \leq 2$. Его величина определяется обтеканием частицы плазмой. При значении критерия Кнудсена $Kn < 1$ обтекание рассматривается с позиции сплошной среды (континдума) и в этом случае критерий Нуссельта можно принять $Nu \approx 2$. Это наиболее часто встречающийся случай в практике нанесения покрытий, поскольку при нормальных давлениях и температуре струи 5000 К средняя длина свободного пробега \bar{l} составляет несколько микрон, а диаметр напыляемых частиц измеряется десятками микрон.

Если разреженность плазмы увеличивается, например, при повышении температуры, то ее взаимодействие с поверхностью частицы ослабляется, поскольку разреженная плазма вблизи частицы начинает проскальзывать. Кроме того, в настоящее время для повышения плотности и качества покрытий применяют для напыления порошки с размером частиц до 10 мкм. В этом случае число Кнудсена может стать больше единицы ($Kn > 1$) и процесс теплообмена необходимо рассматривать на основе представлений кинетической теории газа. Число Нуссельта при этом уменьшается и становится < 2 .

Критерий Био позволяет провести анализ нагрева порошка в плазме различных газов и выявить стадии, лимитирующие эффективность этого процесса. Для сферических частиц диаметром d критерий Био

$$Bi = \frac{\alpha d}{2\lambda_1}.$$

Если принять напыляемые частицы за шарики диаметром $d = 100$ мкм, то можно оценить критерий Био нагрева порошков в плазме газов, обычно применяемых при нанесении покрытий (табл. 2). Для плазмы с низкими переносными свойствами, т.е. низким коэффициентом теплоотдачи (табл. 3) от плазмы к частице α , как правило, $Bi < 1$. Это значит, что в плазме аргона, азота (а также гелия) теплопередача лимитируется подводом тепла к частице из плазменной струи. Существенно изменяется процесс нагрева в плазме водорода и аммиака. При напылении низко-теплопроводных материалов плазмой этих газов значение критерия Био становится больше единицы ($Bi > 1$) и теплопередача лимитируется отводом тепла в глубь частицы.

При плазменном напылении двухфазность потока определяется коэффициентом $K = G'/G$, где G' – массовый расход порошка через некоторое сечение потока; G – массовый расход плазмообразующего газа. Величина K при нанесении покрытий плазмой обычно не превышает 5. В резуль-

Таблица 2. Критерий Био при нагреве порошка в плазме различных газов

Материал порошка	Коэффициент теплопроводности материала порошка λ_1 , Вт/(м·К)	Критерий Био в плазме различных газов			
		Ar	N ₂	NH ₃	H ₂
Оксид циркония (ZrO ₂)	2,39	0,18	0,63	3,5	5,5
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	5,86	0,07	0,26	1,4	2,2
Оксид магния (MgO)	5,86	0,07	0,26	1,4	2,2
Нитрид бора (BN)	9,2	0,05	0,16	0,9	1,4
Карбид кремния (SiC)	41,90	0,01	0,04	0,2	0,3
Титан (Ti)	18,00	0,02	0,08	0,5	0,7
Железо (Fe)	40,00	0,01	0,04	0,2	0,3
Вольфрам (W)	100,00	0,004	0,015	0,08	0,1

Примечание: При расчетах приняты $Nu = 2$; среднemasсовая температура плазмы: 10000 К для аргона, 5000 К для азота; 3500 К для воды и аммиака. Величина коэффициента теплопроводности материала порошка λ_1 взята для температур в первой половине температуры плавления этого материала.

Таблица 3. Ориентировочные параметры теплообмена при плазменном напылении порошка

Плазмообразующий газ	Температура струи на срезе сопла, К	v_p , м/с, на срезе сопла	α , Вт/(см ² ·К)	l_c , см	Параметр Дж/см ²
Ar	10000	1000	0,9	3	0,3
N ₂	5000	600	3	7	1,8
NH ₃	3500	1000	17	15	8,9
H ₂	3500	500	26	-	-

Примечание. Мощность плазмы 20 кВт; расход плазмообразующего газа 3 м³/ч; диаметр сопла 6 мм; диаметр частиц 100 мкм.

При увеличении загрузки напыляемым порошком струя, ее температура и скорость уменьшаются на 20 – 30 %. Поэтому в первом приближении можно считать, что тепловая эффективная мощность q_1 нагрева порошка в струе, т.е. мощность, переданная порошку плазмой, пропорциональна температуре плазмы T , длине тепловой активной зоны плазменной струи l_c , коэффициенту теплоотдачи α и обратно пропорциональна скорости плазмы:

$$q_1 \sim \alpha l_c / v_p$$

(II.1)

Эффективный КПД плазменного нагрева порошка в обычной затопленной плазменной струе имеет низкое значение и составляет при нанесении покрытий всего несколько процентов. Эффективность нагрева при $Bi < 1$ следует повышать посредством увеличения времени пребывания частиц порошка в зоне нагрева ($\tau = l_G/v_n$) и интенсификации теплообмена. Интенсифицировать теплообмен можно увеличением температуры плазмы и повышением коэффициента ее теплоотдачи, например введением в плазму добавок водорода. В случае $Bi > 1$ основным фактором повышения эффективности является увеличение времени пребывания частиц в плазме.

В настоящее время применяют плазмотроны, работающие на высокоэнтальпийных газах, плазмотроны с межэлектродными вставками, плазмотроны со скрещенными струями, плазмотроны с ламинарным характером течения плазменной струи, плазмотроны с магнитной стабилизацией дуги, плазмотроны с питанием от импульсных источников, в том числе с модуляцией параметров плазменной струи и т.д. Дальнейшие работы по усовершенствованию процесса плазменного нанесения покрытий направлены на более равномерное распределение порошка в плазменной струе, на увеличение скорости напыляемых частиц, на повышение КПД нагрева порошка или проволоки и на увеличение ресурса работы плазмотронов.

При распылении и нанесении покрытий дуговыми плазмотронами происходят колебания параметров плазменной струи, которые объясняются нестабильностью расположения и горения дуги в канале сопла плазмотрона. Эти колебания можно разделить на периодические и непериодические. Периодические пульсации плазменной струи происходят с низкой и высокой частотой. Низкочастотные пульсации являются вредными для процесса напыления, поскольку вызывают нестабильность свойств покрытий на различных участках напыления. Эти пульсации создаются в основном источником питания плазмотрона, а также эрозией электродов. Повышение стойкости электродных систем плазмотронов для нанесения покрытий, а также создание и применение источником питания со специальной стабилизацией выходных параметров повышает качество и стабильность свойств плазменных покрытий.

Турбулентный характер теплообмена плазмообразующего газа со столбом дуги приводит к появлению пульсаций другого вида – высокочастотных. Их амплитуда и частота зависят от расхода, состава, температуры газа, от динамики шунтирования столба дуги в канале сопла плазмотрона и ряда других причин. Эти пульсации вызывают колебания энтальпии, скорости температуры плазменной струи с частотами до нескольких килогерц. Полагают, что высокочастотные пульсации положительно влияют на коэффициент теплоотдачи α , поскольку нарушают пограничный слой на частицах, затрудняющих их теплообмен с плазмой. Улучшение нагрева порошка в плазме делает процесс напыления более экономичным и производительным.

Одним из мощных средств повышения производительности растывления является применение высокоэнтальпийных плазмообразующих газов и сред. В настоящее время для нанесения покрытий используют в качестве плазмообразующих газов аргон, гелий, азот, водород, аммиак, воздух, природный газ, углекислый газ и их смеси. Разработана плазменная установка, использующая для стабилизации дуги и распыления электродов. Сопоставим некоторые из наиболее широко применяемых плазмообразующих газов при атмосферном давлении.

Образование плазмы двухатомных газов отличается от процесса образования плазмы одноатомных газов тем, что ионизация атомов двухатомного газа наступает после диссоциации его молекул. Энергия диссоциации разных газов различна. Водород диссоциирует на 90 % при температуре 4700 К, а азот – при температуре около 9000 К (рис. 25). При одинаковой температуре теплосодержание двухатомного газа намного превосходит теплосодержание одноатомного газа. Нагретый при температуре 8000 К азот имеет в шесть раз большее теплосодержание, чем аргон (рис. 26). Меньшее теплосодержание одноатомных газов объясняется тем, что энергия, приобретаемая ими при нагреве

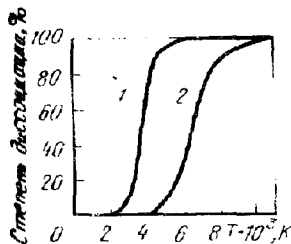


Рис. 25. Зависимость степени диссоциации молекул водорода и азота от температуры:

1 – $H_2 \rightarrow 2H$; 2 – $N_2 \rightarrow 2N$

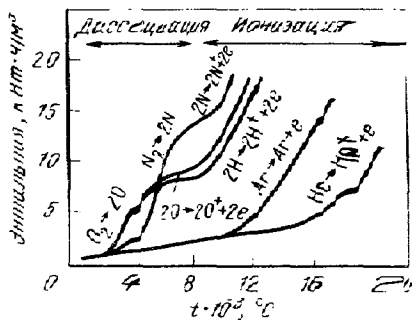


Рис. 26. Зависимость теплосодержания плазмообразующих газов от температуры

столбе дуги, определяется теплоемкостью и энергией ионизации, то как у двухатомных газов большее количество энергии дополняется и приобретается за счет диссоциации молекул на атомы. Частицы теплоемкого материала получают тепло от плазмы и одновременно ее охлаждают. В охлаждаемой зоне плазмы в результате рекомбинации ионов и электронов в одноатомный газ выделяется энергия, затраченная прежде на ионизацию. Если плазма образована двухатомным газом, то в боковой холодной зоне выделяется также еще и энергия диссоциации.

Для повышения эффективности нагрева и плавления частиц в плазме применяют газы, имеющие большое теплосодержание при относительно

низких температурах (4000 – 7000 К). В плазме с высокой температурой частицы с поверхности начинают интенсивно испаряться, в результате чего вокруг частицы образуется паровая рубашка, препятствующая ее теплообмену с плазмой и снижающая эффективность нагрева. Благодаря высокому теплосодержанию плазма двухатомных газов охлаждается медленнее плазмы одноатомных газов и поэтому образует плазменные струи большей протяженности. Увеличение длины струи приводит к увеличению пути (или времени пребывания) напыляемых частиц в плазме, что дает возможность расплавлять частицы при меньшей температуре плазмы.

Приблизительно нагрев порошка в плазме можно оценить экспериментально путем калориметрирования напыляемого порошка и струи плазмы. Калориметрирование показывает, что эффективный КПД плазменного нагрева при напылении порошка окиси алюминия в аммиачной плазме составляет 4 %, а в азотной – только 1 %.

Кроме выделенной из столба плазменной струи нанесения покрытий из порошков может быть использован столб дуги, т.е. плазма, находящаяся в электрическом поле. Эффективный КПД нагрева порошка при этом возрастает и, кроме того, такой плазмотрон при напылении оказывает менее интенсивное тепловое воздействие на изделие.

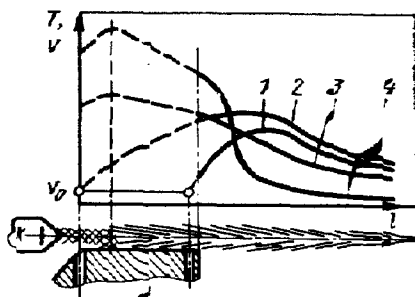
Высокая сосредоточенность энергии и значительная тепловая мощность плазменных струй плазмотронов для напыления накладывают существенные ограничения на возможность их использования для нанесения покрытий на фольгу, проволоку, капилляры и другие детали небольшого размера с незначительной толщиной стенок. Действительно, при мощности современных напылительных устройств 20 – 40 кВт практически невозможно выдержать необходимый тепловой режим подложки и не вызвать ее перегрева и разрушения в случае нанесения покрытий на малые объекты. Особенно большую роль играет тепловое воздействие плазмы при получении армированных покрытий, а также композиционных материалов, упрочненных волокнами. В связи с малым диаметром армирующего волокна (до 150 мкм) даже небольшой избыток тепловой мощности струи резко ухудшает его свойства.

Необходимо отметить, что ограничения возможности применения современных плазменных установок для напыления на малые объекты являются принципиальными. Они не могут быть устранены простым уменьшением мощности плазмы, поскольку в настоящее время для нагрева и плавления большинства порошков используют плазменные струи энергоемких двухатомных газов, требующих для нагрева подведения к ним достаточно большой мощности. Так, при напылении в аргоноводородной смеси дугой мощностью около 30 кВт коэффициент использования порошка двуоксида циркония не превышает 40 %. Особенно плохо прогре-

ваются крупные частицы размером 80 – 100 мкм, коэффициент использования которых составляет только 15 – 20 %.

Качественный анализ характера изменения скорости частиц и температуры плазмы (рис. 27) показывает, что место ввода порошка в плазматроне существенно влияет на его нагрев в плазме одноатомных газов так как значительный участок высокотемпературной области плазменной струи (кривая 4) находится в канале сопла. В случае работы двухатомных плазмообразующих газах, вследствие большой длинной зоны плазменной струи (кривая 3) влияние места ввода порошка на эффективность его нагрева менее заметно. Скорость напыляемых частиц в зоне формирования покрытия зависит в меньшей степени

Рис. 27. Качественный характер изменения скорости частиц v и температуры плазмы T вдоль оси плазматрона l ; 1 – изменение скорости частиц порошка при его вводе на срезе сопла; 2 – изменение скорости частиц порошка при его вводе в начало канала сопла; 3 – изменение температуры плазмы двухатомных газов; 4 – изменение температуры плазмы одноатомных газов; v_0 – начальная скорость частиц в плазме определяемая их скоростью в транспортирующем газе; А – ввод; К – катод



места ввода порошка в плазменную струю (кривые 1, 2), поскольку врезом сопла происходит ее выравнивание.

Изучение изменения коэффициента использования β в зависимости от места подачи порошка в плазменную струю, а также от вводимой в плазму мощности и от состава плазмообразующего газа показало, что на расстоянии от среза сопла 40 – 50 мм скорость частиц v_1 порошка вольфрама, вводимого на срезе сопла (кривая 1), составляет 75 м/с (равнению со скоростью 85 м/с при подаче порошка в начало канала сопла (кривая 2)). Эти измерения были выполнены кино съемочной камерой СКС-1М для плазмы мощностью 7 кВт при расходе аргона 25 – 30 л/мин и расхода 2 л/мин, транспортирующего порошок газа 1,5 л/мин.

Преимуществом аргоновой плазменной струи для нанесения покрытия на детали малого размера, тонкие волокна и проволоки является быстрый спад температуры плазменной струи T (кривая 4) и резкое уменьшение эффективного КПД нагрева вдоль потока. Это позволяет легко ограничивать нагрев изделий плазмой в процессе нанесения покрытий.

Плазма служит источником энергии не только для нагрева, плавления и распыления наносимого материала – она сообщает ему еще и оп

ленный запас кинетической энергии в виде скорости движения напыляемых частиц. Вследствие того, что температура и скорость плазмы распределены по сечению струи неравномерно, скорость частиц на оси струи выше, чем на ее периферии. Движение частицы вещества в неизотермическом потоке газа, каким является плазменная струя, определяется суммарным действием на нее ряда сил, направление и величина которых различна. К этим силам можно отнести: силу, возникающую вследствие градиента давления в потоке; силу, обусловленную нестационарностью процесса и зависящую от характера движения частицы за прошедший отрезок времени; силу, обусловленную вращением частицы, которое возникает вследствие градиента скорости в поперечном сечении струи плазмы, обтекающей частицу; силу тяжести и другие силы. Однако основной силой, действующей на напыляемую частицу в потоке плазмы, является сила аэродинамического сопротивления. Все другие силы имеют величину следующего порядка малости.

Частицы напыляемого материала ускоряются плазменным потоком вследствие действия сил вязкости и динамического напора. Для решения задачи о движении частицы в плазме обычно делают ряд упрощающих допущений: 1) частицы являются сферическими и имеют одинаковый диаметр; 2) распределение частиц по сечению канала сопла равномерное; 3) частицы не взаимодействуют между собой и со стенкой сопла; 4) присутствие частиц конденсированной фазы в плазме не влияет на термодинамические и теплофизические свойства газа; 5) испарение частиц не происходит.

С учетом этих допущений уравнение движения частицы в потоке плазмы имеет вид

$$v_1 \frac{dv_1}{dx} = \frac{3\gamma_n c_x}{4\gamma_1 d} (v_n - v_1)^2, \quad (III.2)$$

где x – путь, пройденный частицей; v_1 – скорость частицы; v_n – скорость плазмы; γ_1 – плотность материала частицы; γ_n – плотность плазмы; d – диаметр частицы; c_x – коэффициент аэродинамического сопротивления частицы.

По оценкам в плазменной струе с температурой 3000 К и скоростью 10^3 м/с на частицу размером 50 мкм и плотностью 10 г/см³ действует аэродинамическая сила около $5 \cdot 10^{-2}$ Н. Несмотря на определяющую роль этой силы в движении частицы, ее оценка в области малых чисел Рейнольдса ($Re \leq 10$), которые характерны для движения частиц в плазменных струях, вызывает определенные затруднения из-за противоречивости сведений о коэффициенте аэродинамического сопротивления частиц. В настоящее время существует более двух десятков выражений зависимости $c_x = f(Re)$, полученных расчетным и экспериментальным пу-

тем. Для вязкостного режима обтекания сферических частиц при $Re < 0,2$ и $Kn < 1$ обычно используют простое выражение: $c_x = 24/R$ э.

Интегрирование выражения (III.2) осуществляется в предположении что γ_n, ν_n, c_x — постоянным и равны соответствующим средним по длине и по сечению потока параметрам. Из практики напыления известно, что несмотря на высокую скорость истечения плазменных струй из плазмотронов (1000 – 2000 м/с), частицы напыляемого материала в современных установках разгоняются до 50 – 200 м/с и только в некоторых случаях их скорость может достигать 400 – 600 м/с в зависимости от плотности их материала. Большая разница между скоростью частицы и скоростью плазмы объясняется низким c_x частиц и их большими размерами, малой протяженностью зоны разгона, понижением плотности плазмы при увеличении ее температуры и другими факторами. Поэтому, если пренебречь v_1 по сравнению с v_n в скобках, то (III.2) можно представить в виде

$$v_1 \frac{dv_1}{dx} = \frac{3\gamma_n c_x}{4\gamma_1 d} v_n^2. \quad (II)$$

После интегрирования (III.3) и преобразований по лучаем

$$v_1 = v_0 + v_n \sqrt{\frac{3\gamma_n c_x}{2\gamma_1 d} x}, \quad (III)$$

где v_0 — начальная скорость частицы вдоль потока. Очевидно, что при $v_0 = 0$ имеем:

$$v_1 = v_n \sqrt{\frac{3\gamma_n c_x}{2\gamma_1 d} x}. \quad (IV)$$

Ускоряя частицы, плазма передает им часть своего количества движения. Следовательно, исходя из условия сохранения количества движения и пренебрегая потерями на трение между газом и частицами, а также потерей давления в сопле, можно записать:

$$\frac{d(m_1 v_1)}{dx} = - \frac{d(m_n v_n)}{dx}, \quad (V)$$

где m_1 — масса частиц; m_n — масса газа, приходящегося на одну частицу.

Так как $m_1 = \text{const}$, $m_n = \text{const}$, из (III.6) имеем:

$$\frac{dv_n}{dx} = - \frac{m_1 dv_1}{m_n dx}. \quad (VI)$$

Учитывая (III.3) и равенство $m_1/m_n = G'/G_n$, (III.7) перепишем в виде:

$$\frac{dv_n}{dx} = \frac{3G'\gamma_n c_x v_n^2}{4G_n v_1 \gamma_1 d} \quad (III.8)$$

Подставляя в (III.8) значение v_1 из (III.5), после интегрирования при осредненных и постоянных γ_n и c_x и преобразований получим:

$$\ln v_n = -\frac{G'}{G_n} \sqrt{\frac{3\gamma_n c_x}{2\gamma_1 d}} x + C, \quad (III.9)$$

где C – постоянная величина.

Так как $C = \ln v_n$ при $x = 0$, то в результате преобразований (III.9) получим:

$$\frac{v_n}{v_g} = \exp\left(-\frac{G'}{G_n} \sqrt{\frac{3\gamma_n c_x}{2\gamma_1 d}} x\right), \quad (III.10)$$

где v_g – скорость газа в плоскости ввода порошка в сопло.

Уравнение (III.10) в первом приближении определяет убывание скорости газа в сопле плазмотрона, обусловленное присутствием частиц в потоке. Параметры, необходимые для расчетов по (III.5) и (III.10), могут быть найдены опытным путем или по табличным данным. Однако, как уже было отмечено, наиболее сложно определить коэффициент сопротивления c_x .

При распылении плазмой небольшой мощности стержней и проволоки скорость частиц составляет 50 – 150 м/с. Скорость зависит от размера

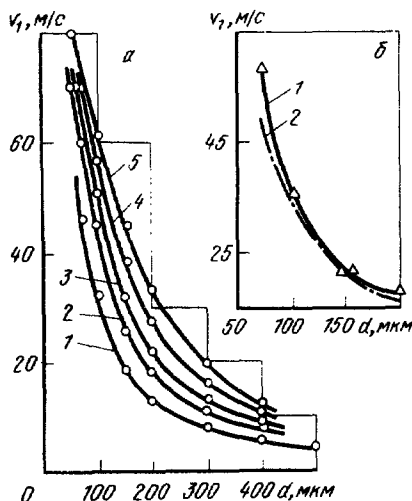


Рис. 28. Скорость частиц ванадия различного диаметра d на оси плазменной струи:

а – при распылении проволоки плазмой различной мощности (1 – 2; 2 – 4; 3 – 6; 4 – 8; 5 – 10 кВт); **б** – сопоставление экспериментальных данных (кривая 1) с расчетами по выражению (III.5) скорости частиц (кривая 2)

частиц, плотности их материала, траектории движения и мощности газопотока (рис. 28). Совпадение эксперимента с расчетом удовлетворительно.

Скорость частиц распределена по пятну напыления радиусом R равномерно (рис. 29). Особенно сильно изменяется скорость мелких частиц, у которых она на периферии пятна может быть в 3–5 раз ниже, чем на оси струи. У более крупных частиц перепад скорости меньше. Необходимо также отметить, что мелкие частицы диаметром менее 100 мкм в сравнении с более крупными быстрее набирают скорость в плазме (рис. 30) и быстрее ее теряют. Наибольшую скорость частицы обычно приобретают приблизительно на расстоянии 40–60 мм от среза сопла плазмотрона.

Рис. 29. Характер распределения скорости частиц различного диаметра в пятне напыления: 1 - $d = 100 \pm 150$ мкм; 2 - $d = 150 \pm 200$ мкм; 3 - $d = 300 \pm 350$ мкм

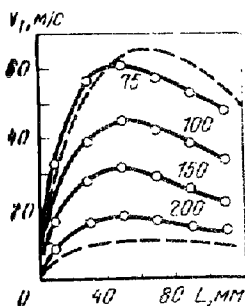
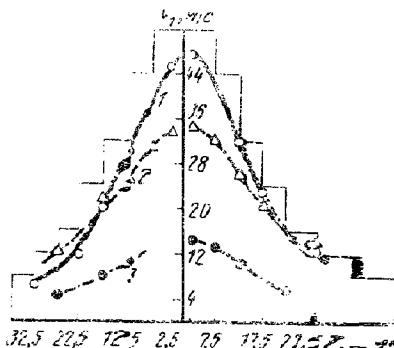


Рис. 30. Сопоставление скорости частиц, определенной по трекам на фотографии двухфазного потока (верхняя штриховая кривая максимальная; нижняя штриховая кривая минимальная) и рассчитанной из высоты затвердевших частиц (оплошные кривые). Цифры на кривых - диаметр частиц порошка, мкм

Таблица 4. Сопоставление экспериментальной v_3 и расчетной v_p скорости частиц для различных материалов

Материал*	Плотность, г/см ³	Скорость частиц, м/с	
		v_3	v_p
Оксид алюминия	3,6	190	90
Хромоникелевый сплав	8,7	122	70
Карбид вольфрама + 12% Co	13	90	60
Вольфрам	19,3	63	60

* Размер частиц порошка 10–53 мкм; напыление аргоно-азотной плазмой мощностью 36 кВт при диаметре сопла 7 мм и моторна 5,64 мм.

Высокие скорости частиц можно получить в гелиевой и аргоновой плазме, что объясняется особенностью плазменных струй этих газов и в первую очередь большой скоростью истечения из сопла. Высокая скорость истечения возникает вследствие нагрева этих газов до большей температуры по сравнению с двухатомными газами, а следовательно, и более сильным их расширением. Например, при одинаковой энтальпии азот будет иметь температуру 5000 °С, аргон 13000 °С, а гелий 17000 °С (см. рис. 26). При напылении в аргоно-гелиевой плазме получены скорости частиц порошка кобальта с карбидом вольфрама около 300 м/с. Эта скорость в два раза больше скорости частиц при напылении на таком же режиме аргоно-водородной плазмой. Износостойкость покрытий, напыленных высокоскоростными частицами, оказывается в три раза выше, чем у покрытий, полученных при скорости частиц 130 м/с. В настоящее время разрабатываются и осваиваются плазмотроны для нанесения покрытий, которые позволяют получить при напылении скорость частиц 300 м/с и выше. Особенно большое увеличение скорости частиц наблюдается при нанесении покрытий в разреженной контролируемой атмосфере, где скорость плазмы может достигать нескольких Махов.

Сопоставление скорости частиц материалов различной плотности, полученной экспериментально и рассчитанной по выражению (III.5), дает хорошую сходимость расчета с экспериментом (табл. 4).

§ 5. Эффективность процесса нанесения покрытий плазмой

При напылении плазменная струя служит источником нагрева, плавления и ускорения частиц покрытия. Электрическая энергия, потребляемая дугой, превращаясь в тепловую, расходуется на нагрев плазмообразующего газа, плавление и частичное испарение напыляемого материала, а также на нагрев плазмотрона и потери в окружающее пространство. Часть теплоты, полученной плазмой и частицами, попадает в изделие, нагревая его.

Эффективность использования энергии плазмы при нанесении покрытий порошком во многом определяется конструкцией плазмотрона. При распылении проволоки конструктивные особенности плазменного распылителя влияют на теплофизику процесса в гораздо меньшей степени. В целом распыление проволоки имеет более высокие показатели по производительности и использованию энергии, а также по стабильности напыления, поскольку распыление наступает только тогда, когда теплообмен между плазмой и проволокой приводит к ее плавлению. Поэтому в случае нанесения покрытий распылением проволоки или стержней свойства покрытия имеют высокую стабильность.

Применяется распыление дуговой плазмой нейтральной и токоведущей проволоки (схема "открытый анод"). При распылении плазменной струей нейтральной проволоки ее нагрев и плавление происходит гол

действием теплоты, передаваемой конвекцией, теплопроводностью и излучением плазмы. Эффективный КПД нагрева проволоки (т.е. доля тепла дуги, полученная проволокой) в этом случае мала и составляет 2 – 3 %

Распыление проволоки-анода — более эффективный процесс, в котором КПД нагрева проволоки повышается до 10 %. Основным источником нагрева проволоки в этом случае являются электроны тока, вносящие 80 – 90 % всей мощности, получаемой проволокой. Около 90 % этой мощности расходуется на плавление проволоки и приблизительно 10 % идет на ее испарение.

Из баланса мощности плазмотронов, распыляющих проволоку (рис 31) видно, что доли участия в нагреве изделия плазмой и напыляемым материалом близки и составляют несколько процентов (до 10 %) от мощности дуги. Основной статьей баланса является нагрев плазмообразующего газа, в результате которого он получает тепловую и кинетическую энергию. Часть из этой энергии используется на распыление, ускорение и подогрев расплавленных напыляемых частиц. В зависимости от схемы распыления на нагрев расходуется 60 – 85 % мощности дуги.

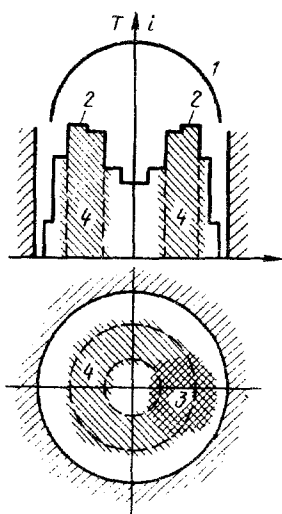


Рис. 32. Распределение температуры T (1) и энтальпии i (2) по сечению плазменной струи, а также предполагаемое распределение порошка (3) в высокоэнтальпийной области (заштрихована) струи (4)

Значительно труднее использовать энергию плазмы в случае напыления порошком. Поиски путей повышения эффективности нагрева порошков в плазмотронах для нанесения покрытий ведутся на протяжении многих лет. К настоящему времени разработаны конструкции плазмотронов, обладающих тепловой эффективностью близкой или даже несколько более высокой по сравнению с эффективностью процесса напыления проволокой. К сожалению эти конструкции достаточно сложны и поэтому имеют ограниченные области применения.

Наибольшей эффективности можно достигнуть, вводя частицы порошка в столб дугового разряда. Однако такой ввод затруднен из-за большой подвижности прианодной области разряда. Физическая картина взаимодействия твердой частицы со столбом дугового разряда в настоящее время недостаточно ясна. Однако наблюдения показывают, что в случае ввода порошка около катода частицы движутся не по оси сопла и плазменного потока, а располагаются между центральной частью потока и стенками канала сопла.

В аргоновой плазме массовый расход газа и его теплосодержание по сечению потока распределены крайне неравномерно, причем основной перенос энергии происходит не по оси сопла (рис. 32). Таким образом, можно предполагать, что движение порошка 3 при его подаче вблизи катода происходит в наиболее высокоэнтальпийной области глазмы 4 (заштрихованное сечение кольца на рисунке), что улучшает его нагрев. Последнее особенно существенно для маломощных плазменных потоков. При подаче порошка через одно отверстие, он занимает только часть высокоэнтальпийной зоны (положение 3 на рис. 32) плазменной струи. Дальнейшее повышение эффективности процесса распыления может быть достигнуто путем более равномерного заполнения поперечного сечения плазменной струи порошком.

Сопоставим данные, показывающие, как меняется эффективный КПД (отношенный к полной мощности дуги без вычета потерь в электродах) для ряда плазменных процессов:

Вид нагрева	Эффективный КПД, %
Нагрев газа в плазматроне:	
аргона.....	10 – 70
водорода.....	30 – 80
Нагрев массивного тела:	
плазменной струей.....	10 – 50
плазменной дугой.....	30 – 75
Нагрев проволоки при распылении:	
плазменной струей.....	2 – 5
плазменной дугой.....	10
Нагрев порошка:	
при подаче на срез сопла.....	2 – 4
в столбе дуги, а затем в струе.....	20
Нагрев проволоки в электродуговом металлизаторе.....	40 – 90

При подаче порошка в дугу КПД нагрева возрастает с 4 до 20%. Наиболее экономично используется энергия при электродуговой металллизации, эффективный КПД распыляемого металла в этом процессе может достигать 90% мощности дуги.

Глава IV. ТЕРМИЧЕСКИЕ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ИЗДЕЛИЯ

Движущей силой образования покрытия является тепловая и кинетическая энергия напыляемых частиц. На процесс образования покрытия влияет также плазма, подогревающая, а иногда и очищающая поверхность изделия, на которую наносит покрытие.

Благодаря химической активности плазма может взаимодействовать с напыляемыми частицами, образуя покрытие из нового материала, синтезированного в процессе напыления. Рассмотрим эти процессы.

§ 1. Тепловые процессы на поверхности основы

Тепловая мощность двухфазной струи q при плазменном напылении – это количество теплоты, введенное в единицу времени в изделие плазмой и частицами. Отношение тепловой мощности струи к тепловому эквиваленту электрической мощности дуги будет характеризовать КПД процесса нагрева изделия дугой при плазменном нанесении покрытий:

$$\eta = \frac{q}{IU}, \quad (IV.1)$$

где I и U – сила тока и напряжение дуги.

Площадь поверхности изделия, через которую теплота двухфазной струи, состоящей из напыляемых частиц и плазмы, вводится в изделие, называют *пятном нагрева* (рис. 33). В общем случае диаметр d_H пятна нагрева не равен диаметру пятна напыле-

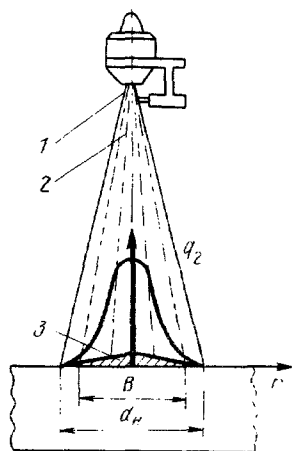


Рис. 33. Схема ввода теплоты напыляемыми частицами и плазменной струей в изделие и распределение удельного теплового потока q_2 по пятну нагрева диаметром d_H : 1 – плазменная струя; 2 – поток частиц покрытия; 3 – покрытие; r – радиальное расстояние от оси струи

ния, который численно равен ширине B слоя покрытия, нанесенного за один проход. Соотношение между этими величинами может изменяться в зависимости от фокусировки потока частиц и сосредоточенности плазменной струи. Количество теплоты, вводимой через элементарные площадки поверхности пятна нагрева в единицу времени, называют *удельным тепловым потоком* q двухфазной струи (индекс "2" указывает на двумерный характер распределения потока). Удельный тепловой поток распределен по пятну нагрева неравномерно. Наибольшую величину он имеет в центре пятна, где количество частиц покрытия больше, а тепловой поток плазменной струи интенсивнее.

При нанесении покрытий на плоскую поверхность пятно нагрева и пятно напыления имеют форму круга с центром на оси струи. С увеличением расстояния между плазматроном и изделием диаметр нагрева увеличивается. Если напыляют изделия сложной формы, имеющие выпуклые, вогнутые и другие поверхности, то пятно нагрева деформируется, принимая форму обрабатываемой поверхности.

Для уменьшения нагрева изделий при нанесении покрытий воздействие плазмы может быть сведено к минимуму или совсем исключено разделением в пространстве этих двух потоков путем отклонения плазменной струи. Отклонение осуществляется сдувом плазмы в

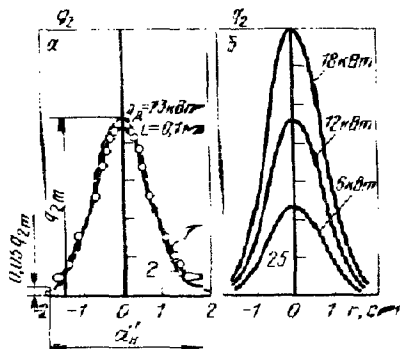
сторону поперечным потоком газа или применением плазматрона специальной конструкции, в котором потоки частиц и плазмы разделяются уже в сопле путем направления их в разные стороны.

В практике напыления часто встречается и другой случай, когда контролируемый подогрев поверхности изделия плазменной струей используется для улучшения свойств покрытий, поскольку это позволяет регулировать физико-химическое взаимодействие материалов основы и покрытия в момент его формирования. Если напыление проводят в камере или с искусственной местной защитой, то подогрев может быть доведен до оплавления, и процесс переходит в наплавку.

Тепловые процессы при плазменном напылении могут быть описаны на основе теории концентрированных источников энергии, разработанной академиком Н.Н. Рыкалиным и широко применяемой в сварке и резке металлов.

Необходимо отметить существенное различие в нагреве поверхности изделия частями напыляемого материала и плазменной струей. Плазма вызывает последовательное равномерное повышение температуры поверхности в результате теплообменных процессов. Нагрев напыляемым материалом возникает вследствие сложения большого числа термических циклов частиц ударяющихся, растекающихся, затвердевающих и охлаждающихся на поверхности основы. Для каждой частицы эти процессы занимают промежуток времени $10^{-3} - 10^{-4}$ с при высокой контактной температуре, намного превышающей температуру поверхности детали в пятне напыления. При определении средней температуры поверхности в пятне напыления вследствие кратковременности действия теплового потока отдельных частиц нагрев напыляемым материалом может в целом трактоваться как интегральный. Однако всегда следует

Рис. 34. Экспериментальное (1) и расчетное (2) распределение удельного теплового потока двухфазной струи по пятну нагрева d_H (а) при распылении плазмой проволоки (мощность дуги 13 кВт; дистанция напыления 100 мм; $q_{2m} = 480$ Вт/см²; $k = 0,98$ см⁻¹), а также зависимость удельного теплового потока от мощности дуги (б)



иметь в виду, что контактная температура между частицами и поверхностью будет гораздо выше этой средней температуры, а именно контактная температура определяет физико-химические процессы, ведущие к прочному сцеплению частиц при напылении и к образованию качественного покрытия. Увеличение температуры поверхности основы одновременно повышает температуру контакта.

Когда ось струи перпендикулярна напыляемой поверхности, идеальный тепловой поток $q_2(r)$ расположен симметрично относительно оси струи. В этом случае обычно распределение удельного теплового потока двухфазной струи по площади пятна нагрева d_H при распылении может быть описано законом нормального распределения (функцией вероятности Гаусса) (рис. 34):

$$q_2(r) = q_{2m} \exp(-kr^2), \quad (IV.2)$$

где q_{2m} — наибольший удельный тепловой поток на оси струи; r — радиальное расстояние рассматриваемой точки от оси струи; k — коэффициент сосредоточенности удельного теплового потока струи, характеризующий форму кривой нормального распределения. Источник с таким распределением теплового потока называют нормально-ко-

говим. Чем выше коэффициент сосредоточенности k , тем быстрее убывает удельный тепловой поток в пятне нагрева с удалением от центра и тем меньше диаметр пятна.

Если условно принять за радиус пятна нагрева r_H расстояние от центра, на котором удельный тепловой поток $q_2(r_H)$ равен 0,05 от наибольшего удельного теплового потока q_{2m} в центре пятна, то

$$q_2(r_H) = q_{2m} e^{-kr_H^2} = 0,05 q_{2m}; e^{-kr_H^2} = 0,05; kr_H^2 = 3,0.$$

Отсюда можно находить условный диаметр пятна нагрева:

$$d_H = 2 \sqrt{\frac{3,0}{k}} = \frac{3,46}{\sqrt{k}}, \quad (IV)$$

который обратно пропорционален корню квадратному из коэффициента сосредоточенности k .

Для расчета нагрева изделий при нанесении покрытий необходимо знать тепловую мощность струи и коэффициент ее сосредоточенности, а также их зависимости от режима напыления. Эти данные, полученные калориметрированием для распыления по схеме проволока – анод, приведены на рис. 35 и рис. 36. При увеличении мощности д

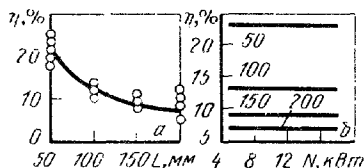
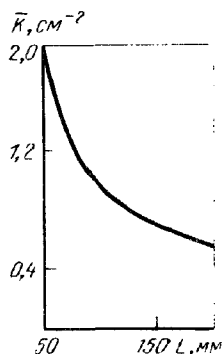


Рис. 35. Зависимость КПД процесса нагрева η изделия дугой от дистанции напыления L (а) и мощности дуги N . Цифры – L , мм (б)

Рис. 36. Коэффициент сосредоточенности k удельного потока теплового потока двухфазной струи при распылении проволоки плазмой и его зависимость от дистанций напыления L



ги тепловая мощность струи возрастает линейно, поэтому КПД нагрева изделия практически не зависит от мощности дуги. По мере увеличения дистанции напыления L КПД нагрева изделия η снижается (рис. 35) и коэффициент сосредоточенности источника k падает (рис. 36). При $L > 100$ мм условный диаметр пятна нагрева практически совпадает с шириной покрытия B , а при $L < 100$ мм d_H больше B . Увеличение мощности дуги вызывает рост тепловой мощности струи q , что в свою очередь повышает удельный тепловой поток на оси струи (см. рис. 34, б):

$$q_{2m} = qk/\lambda. \quad (IV.5)$$

Вследствие двухфазности струи, состоящей из частиц покрытия и нагретого газа КПД нагрева изделия струей можно представить как $\eta = \eta_M + \eta_P$, где η_M – КПД нагрева частицами напыляемого материала и η_P – КПД нагрева струей газа (плазмы).

С увеличением расстояния от плазмотрона до изделия доля теплоты, вносимой изделию нагретым газом, резко падает (рис. 37). Например, на расстоянии $L = 50$ мм КПД нагрева струей плазмы составляет $\eta_P = 14\%$, а на расстоянии 200 мм КПД снижается до $\eta_P = 2\%$. При том же изменении расстояния КПД нагрева изделия металлом

коэффициент η_M уменьшается только в 1,7 раза. Поэтому, изменяя дистанцию напыления, можно в широких пределах регулировать подогрев поверхности изделия плазменной струей. Такие расчеты разработаны для сварки металлов Н.Н. Рыкалинным.

При плазменном напылении наиболее сильно разогревается тонкостенная конструкция. Поскольку при достаточно высокой тепловой мощности и высокой скорости перемещения плазмотрона во время напыления велики (5–10 см/с и более), расчеты нагрева и охлаждения листов небольшой толщины $\delta < 2$ мм можно выполнять по схеме, когда продвигуется нормально-полосового источника в пластине с теплоотдачей. В этом случае быстро движущегося нормально-полосового источника предпологается, что тепловой поток источника распределен по толщине пластины равномерно, а в направлении, перпендикулярном направлению движения, т.е. по оси OY — по нормальному закону с тем же коэффициентом сосредоточенности k , что и у нормально-кругового источника (см. рис. 36). Уравнение предельного, квазистационарного процесса распространения теплоты имеет следующий вид:

$$T(y, \tau) = \frac{q}{\nu \delta \sqrt{4\lambda_2 c_2 \gamma_2 (\tau + \tau_0')}} e^{-\frac{y^2}{4a_2 (\tau + \tau_0')}} - b\tau \quad (37)$$

где $T(y, \tau)$ — температура любой точки A пластины, положение которой определяется в системе подвижных координат XOY координатами x и y или радиусом-вектором $r = \sqrt{x^2 + y^2}$; τ — время, отсчитываемое от момента прохождения центра C нормали к

кругового источника через сечение пластины, в котором находится рассматриваемая точка $A(x, y)$, время считают отрицательным до момента прохождения центра C рассматриваемой точки; $\tau_0' = 1/4 a_2 k$ — постоянная времени или промежуток времени между моментами прохождения сечения пластины с точкой $A(x, y)$ фиктивным сосредоточенным линейным источником и центром нормально-кругового источника; $a_2 = \lambda_2 / c_2 \gamma_2$ — коэффициент температуропроводности материала изделия; $c_2 \gamma_2$ — удельная объемная теплоемкость материала изделия; λ_2 — коэффициент теплопроводности; $b = 2\alpha_2 / c_2 \gamma_2 \delta$ — коэффициент температуропроводности; α_2 — коэффициент поверхностной теплоотдачи; $\rho_2 = \sqrt{(v^2 / 4a_2^2) + (b/a_2)}$ — безразмерный критерий расстояния r точки $A(x, y)$ от начала O подвижных координат XOY , т.е. от фиктивного линейного источника; $\tau_0'' = (b + \rho_2^2 / 4a_2)$; τ_0' — безразмерный критерий постоянной времени; $\psi_2(\rho_2 \tau_0')$ — коэффициент теплонасыщения для плоского процесса распространения теплоты; v — скорость перемещения плазмотрона над напыляемой поверхностью изделия.

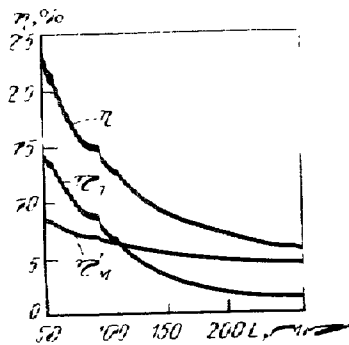


Рис. 37. Изменение КПД нагрева изделия металлом (η_M), плазменной струей (η_Σ) и КПД нагрева изделия при совместном действии струи и тепла (η_Σ') в зависимости от дистанции напыления L .

§ 2. Температура контакта

Знание температуры подогрева основы $T_2(\tau)$ при напылении позволяет, например, рассчитать остаточные напряжения в покрытиях. Однако для анализа процессов

дущих к прочному сцеплению частиц и образованию покрытия, этой температуры недостаточно. Поэтому в теории напыления неоднократно делались попытки рассчитать температуру контакта между расплавленной, деформирующейся при ударе частицей и твердой основой. Постоянный интерес к этой задаче объясняется тем, что только ее решение позволяет рассматривать элементарные процессы физико-химического взаимодействия материалов частицы и основы, а также частиц между собой при образовании покрытий. А именно эти процессы ведут к возникновению адгезии и когезии покрытия.

При напылении и образовании покрытия расплавленные частицы ударяются о холодную поверхность изделия, поэтому их растекание и деформация сопровождается затвердеванием. Очень важным является то, что эти процессы начинаются и идут одновременно (рис. 38, а). Под действием сил инерции сферическая частица, движущаяся со скоростью v , при ударе растекается по поверхности изделия. Поскольку температура изделия ниже температуры плавления материала частицы, одновременно с растеканием в частице от места контакта движется фронт затвердевания. Направление движения фронта перпендикулярно поверхности тепловода, т.е. поверхности изделия. Таким образом, в растекающейся частице фронт кристаллизации движется навстречу с ее свободной поверхностью. По отношению к оси частицы оба эти процесса занимают время, необходимое для непрерывного перемещения верхней точки расплавленной частицы через ряд промежуточных состояний C_3, C_2, C_1 к ее конечному положению на поверхности в виде затвердевшей частицы. Соответственно промежуточные состояния C'_3, C'_2, C'_1 занимают край расплавленной частицы на поверхности основы (см. рис. 38).

По мере растекания уже затвердевший материал частицы подвергается давлению со стороны еще не закристаллизовавшегося расплава частицы. Расплавленная част-

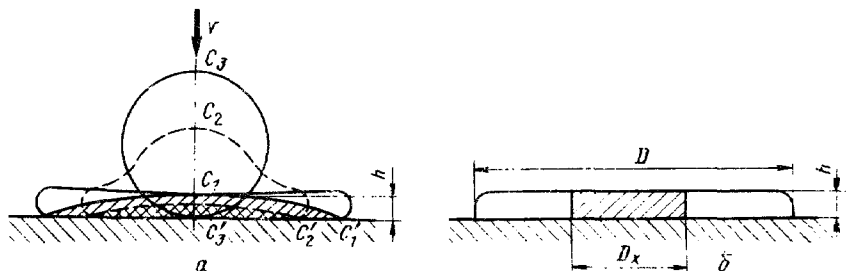


Рис. 38. Схема деформирования и одновременного затвердевания (заштрихована твердая фаза) расплавленной частицы при ударе о плоскую поверхность (а) и конечная форма закристаллизовавшейся частицы (б) на плоской поверхности

частицы под действием сил инерции прижимает закристаллизованный участок к поверхности изделия вплоть до момента полного затвердевания частицы, поскольку кристаллизация и деформация частицы заканчивается одновременно исчерпанием жидкой фазы. Вследствие затвердевания растекающаяся частица сохраняет свою форму и в покрытии. При напылении под прямым углом на плоскую гладкую поверхность основы частицы обычно затвердевают в виде плоского тонкого диска (рис. 38, б) при $h/d \approx 1/10 + 1/20$, где h – высота (толщина) диска; d – диаметр частицы до удара. В реальном покрытии форма закристаллизовавшихся частиц гораздо более сложная, поскольку они попадают в покрытие под самыми различными углами и ложатся на шероховатую поверхность.

Рассмотрим более подробно задачу затвердевания и охлаждения частицы. Наиболее полное решение задачи с учетом фазового перехода из жидкого в твердое состо-

Умение материала частицы при ее кристаллизации было получено В.В.Кудиновым и В.Е.Белашенко методом контактной теплопроводности. Имеется два решения этой задачи. Первое, более простое, не учитывает возможный при напылении и перегрев частиц выше температуры плавления $T_{пл}$. Решение задачи с учетом перегрева частиц более сложное и для практических расчетов требует применения ЭВМ. В настоящее время на основе этого решения сделан анализ свойств покрытий в зависимости от перегрева частиц при напылении большого ряда материалов, который частично будет приведен ниже.

Модель и решение более простой задачи обычно достаточно хорошо описывает реальный процесс напыления и позволяет проводить не только качественную, но и количественную оценку термических циклов в контакте $T_K(t)$ для частиц, не сильно перегретых выше $T_{пл}$.

Рассмотрим ряд последовательных положений I—III деформирующейся и одновременно затвердевающей частицы (рис. 39, а). Движение фронта затвердевания в расплавленной частице начинается в первый же момент ее касания с поверхностью основы (t_{II}); через некоторое время $t_{III} > t_{II}$ толщина $h(t_{III}; 0)$ закристаллизовавшейся проволочки увеличивается, поскольку фронт кристаллизации быстро продвигается навстречу деформирующейся частице. Одновременно закристаллизовавшаяся часть частицы расширяется, так как частица растекается по поверхности основы. Для времени $t_{III} > t_{II}$ процесс повторяется, толщина $h(t_{III}; 0)$ и диаметр закристаллизованной частицы увеличивается. При этом частица занимает положение II. Затвердевание и расширение частицы продолжается до полной ее кристаллизации, которая наступает в момент встречи точки С сдвигающимся ей навстречу фронтом затвердевания. Диаметр частицы становится равным D .

В момент соприкосновения частицы с поверхностью основы в точке контакта возникает температура контакта T_K . Характер распределения температуры около этой точки в глубь основы и в твердой фазе закристаллизовавшейся частицы для различных

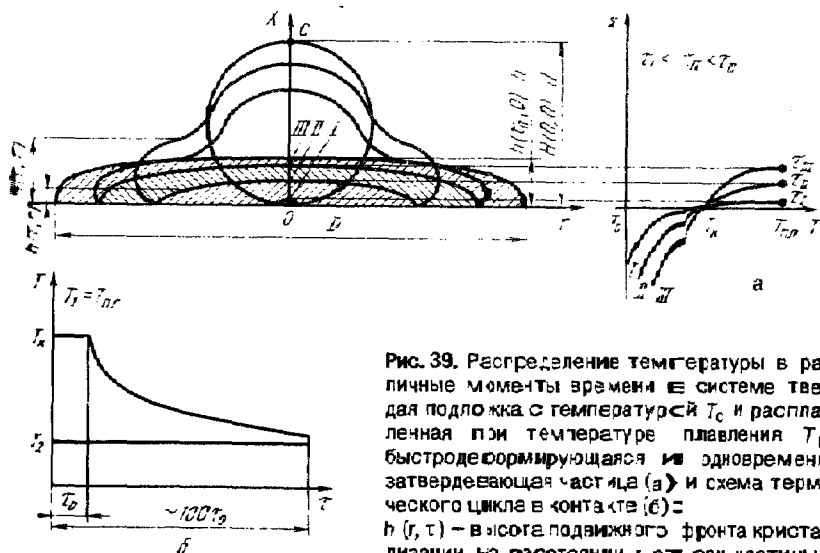


Рис. 39. Распределение температуры в различные моменты времени в системе твердая подложка с температурой T_0 и расплавленная при температуре плавления $T_{пл}$ быстродеформирующаяся и одновременно затвердевающая частица (а) и схема термического цикла в контакте (б): $h(r, t)$ — высота подвижного фронта кристаллизации на расстоянии r от оси частицы в различные время t ; $H(r, t)$ — высота свободной поверхности жидкости

го времени $\tau_I < \tau_{II} < \tau_{III}$ показан на рис. 39, а (справа). Подвижный фронт кристаллизации имеет температуру плавления $T_{пл}$. По мере удаления в глубь частицы и основы температура резко понижается. Чем больше время τ , тем больше высота $h(\tau; 0)$ уже закристаллизованной области частицы и тем до более высокой температуры нагрета основа и закристаллизованная частица вблизи контакта (сопоставьте ход кривых I, II, III на рис. 39, а). После затвердевания температура контакта и температура частицы быстро снижаются вследствие интенсивного отвода тепла частицы в основу до полного выравнивания с температурой основы T_0 . Такой термический цикл, очевидно, будет характерен для любой точки контакта вне зависимости от ее координаты l .

Термический цикл $T_K(\tau)$ сферической частицы, деформирующейся вследствие кинетической энергии удара и затвердевающей на поверхности изделия (рис. 39, б), можно представить состоящим из двух этапов: 1) затвердевание частицы, продолжающееся время τ_0 , в течение которого контактная температура T_K остается постоянной, а над подвижным фронтом кристаллизации $h(\tau; r)$ находится жидкость; 2) охлаждение затвердевшей частицы до температуры основы. Очевидно, что температура контакта T_K будет ниже температуры частицы T_1 , но выше температуры основы T_2 , т.е. $T_2 < T_K < T_1$ (рис. 40, б). Поэтому при расчетах положение T_K находят в интервале между T_1 и T_2 . Для определения этого положения отсчет температуры ведут от температуры основы T_2 , тогда расчетная температура плавления частицы будет $T_1 = T_{пл} - T_2$. Уравнение T_2 , от которого ведут отсчет температуры в расчетах, соответствует температуре подогрева поверхности основы в различных точках пятна напыления. Подогрев изделия, т.е., увеличивая T_2 , можно сделать температуру в контакте T_K выше и интенсифицировать приваривание частиц к поверхности изделия.

На стадии затвердевания частицы в контакте поддерживается постоянная температура

$$T_K = \frac{T_1 K_E}{K_E + \Phi(\alpha)}, \quad (IV)$$

где $K_E = \lambda_1 / \lambda_2 \sqrt{a_2 / a_1}$; $K_L = c_1 T_{пл} / 1,77 L$; K_E – критерий тепловой активности материала частицы по отношению к материалу основы; λ_1 и λ_2 – коэффициенты теплопроводности материала частицы и основы (будем относить индекс "1" к частице, а индекс "2" к основе); a_1 и a_2 – коэффициенты температуропроводности материала частицы и основы; K_L – критерий, оценивающий теплоту плавления L материала частицы; c_1 – теплоемкость материала частицы; $\Phi(\alpha)$ – функция интеграла вероятности; $\alpha = f(K_L)$ – корень уравнения

$$K_E + \Phi(\alpha) = K_L \frac{e^{-\alpha^2}}{\alpha}. \quad (IV)$$

Для удобства определения α построена номограмма (рис. 40). Значение α является абсциссой точки пересечения кривых $\varphi = K_E + \Phi(\alpha) = \varphi(K_E; \alpha)$; $\psi = K_L \frac{e^{-\alpha^2}}{\alpha} = \psi(K_L; \alpha)$.

Значения φ при постоянном K_E даны горизонтальными кривыми на номограмме, значения ψ при постоянном K_L представлены наклонными кривыми.

Время τ_0 , в течение которого частица затвердевает, и в контакте существует постоянная температура T_K :

$$\tau_0 = \left(\frac{h}{2\alpha} \right)^2 \frac{1}{a_1}, \quad (IV)$$

где h – высота застывшей частицы над рассматриваемой точкой контакта.

Расчеты показывают, что контактная температура T_K при напылении для большинства сочетаний материалов соответствует твердому состоянию частицы и основы.

Длительность кристаллизации составляет микросекунды. Частицы полностью остывают до температуры основы за время примерно равное $100 \tau_0$ (см. рис. 39, б).

Под частицей изделие интенсивно нагревается и градиенты температуры достигают 10^5 К/см. Повышение температуры изделия на различной глубине по оси частицы для стадии затвердевания ($0 \leq \tau \leq \tau_0$; $x < 0$) можно оценивать из выражения:

$$T_2(x, \tau) = T_K \left[1 - \Phi \left(\frac{|x|}{2\sqrt{a_2\tau}} \right) \right], \quad (IV. 38)$$

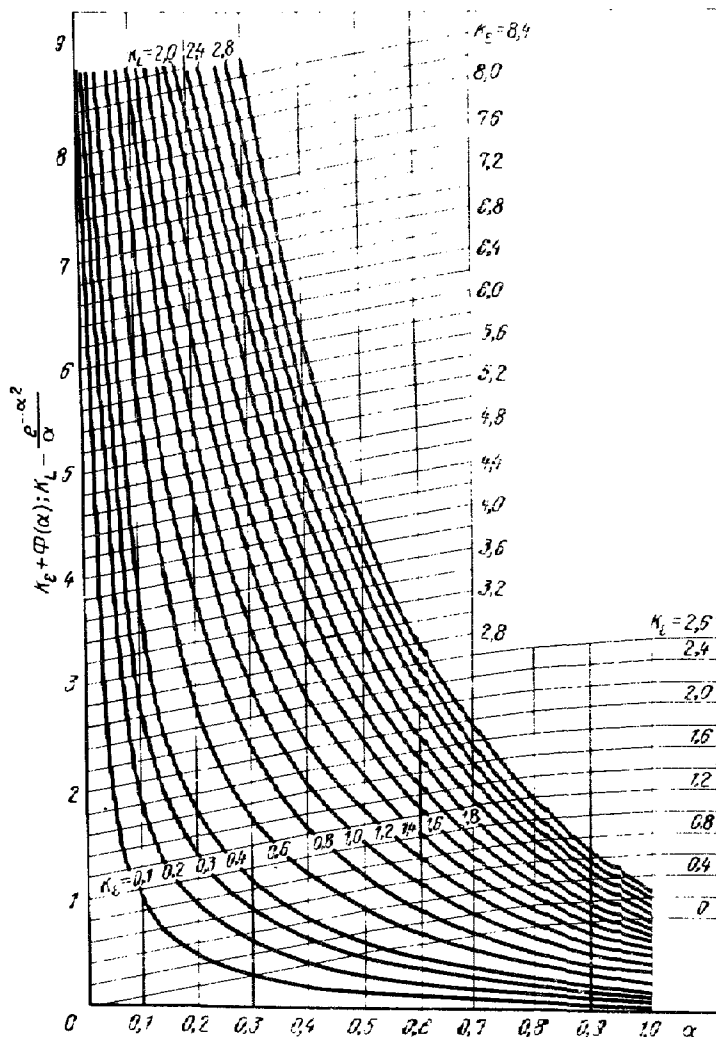


Рис. 40. Номограмма для определения α

где x — координата рассматриваемой точки от оси, перпендикулярной плоскости контакта, направленная в сторону расплавленной частицы (см. рис. 39, а).

Температуру частицы (т.е. $x > 0$) при $0 \leq \tau \leq \tau_0$ можно определить из выражения

$$T_1(x, \tau) = T_K \left(1 + \frac{1}{K_E} \Phi \frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}} \right). \quad (IV)$$

Расчеты термических циклов для различных сочетаний материалов частицы и основы показывают (рис. 41, 42), что после затвердевания частицы температура в контакте резко падает. Глубина зоны термического влияния под частицей в конце стадии затвердевания ($\tau = \tau_0$) не превышает нескольких десятков микрометров (рис. 42, б), реальных процессах напыления на температуру контакта влияет перегрев напы-

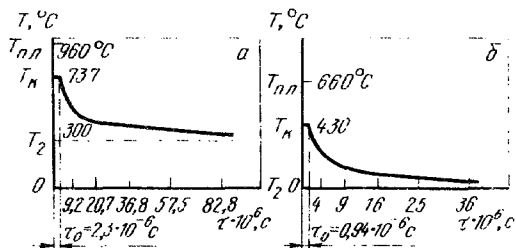
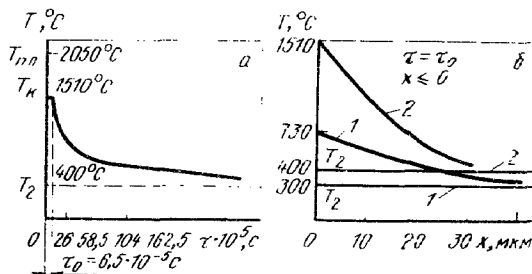


Рис. 41. Термический цикл в контакте T_K (τ) при напылении различных металлов (для серебра $T_{пл} = 960^\circ\text{C}$): а — серебро на серебро; б — алюминий на алюминий

Рис. 42. Термический цикл в контакте при напылении оксида алюминия на стекло (а) и изменение температуры основы под частицей на различной глубине в конце затвердевания частицы (б):

1 — нанесение серебра на серебро; 2 — нанесение оксида алюминия на кварцевое стекло



емых частиц выше температуры их плавления, а также состояние поверхности основы. Особенно существенно перегреваются частицы при нанесении покрытий расплавлением токоведущей проволоки дуговой плазмой (процесс проволока — анод), при напылении дугowymi металллизаторами, а также в процессах взрывающихся при прохождении тока в проволочках, фольгах и других проводниках.

Известно, что на воздухе даже при температуре 20 — 100 °С поверхность металла окисляется весьма быстро. Оксидная пленка приводит к появлению теплового сопротивления между частицей и металлической основой. Однако расчеты показали, что оксидные пленки толщиной до 30 — 50 нм не оказывают существенного влияния на контактную температуру, которая повышается при наличии пленок оксида всего на 15 — 25 К. В реальных процессах напыления покрытия стремятся наносить сразу же вслед за очисткой поверхности изделия, пока толщина оксидных пленок незначительна, т.е. пленки не достигли максимальной устойчивой величины. Такие пленки будут оказывать еще меньшее влияние на температуру контакта.

Необходимо отметить, что в выражениях для расчета температуры контакта (IV.5) температуры основы (IV.8) и температуры частицы (IV.9) отсчет температуры ведется

от уровня температуры поверхности основы T_2 в месте контакта a с частицей (см. — фиг. 39, 41, 42).

Действительная температура контакта будет складываться из температуры контакта, рассчитанной по выражению (IV.5), плюс температура поверхности основы T_2 в месте контакта с частицей:

$$T_K^{MCT} = T_2 + T_K; \quad (IV.10)$$

$$\lambda_K = \frac{K_E (T_{пл} - T_2)}{K_E + \Phi(\alpha)}. \quad (IV.11)$$

Соответственно температура частицы и основы около контакта при $0 \leq \tau \leq \tau_0$ состоит:

$$\text{при } x > 0 \quad T_1^{MCT}(x, \tau) = T_K \left(1 + \frac{1}{K_E} \Phi \frac{x}{2\sqrt{a_1\tau}} \right) + T_2; \quad (IV.12)$$

$$\text{при } x < 0 \quad T_2^{MCT}(x, \tau) = T_K \left(1 - \Phi \frac{|x|}{2\sqrt{a_2\tau}} \right) + T_2. \quad (IV.13)$$

При напылении частицами, температура которых T_4 выше температуры их плавления $T_{пл}$, соответственно увеличивается и температура в контакт e T_K . Однако форма кривой термического цикла при этом не изменяется и остается такой же, как и при напылении расплавленными и перегретыми частицами.

Расчеты контактной температуры перегретых частиц более трудоемки, поскольку уравнение для определения корня α в этом случае имеет более сложный вид по сравнению с выражением (IV.6)

$$\frac{(T_{пл} - T_0) \exp(-\alpha^2) \lambda_0 \sqrt{\frac{a_1}{a_0}} (T_4 - T_{пл}) \exp\left(-\alpha^2 \frac{a_1}{a_2}\right)}{K_E + \Phi(\alpha)} = \frac{\alpha L \sqrt{\pi}}{C_1}, \quad (IV.14)$$

$$\lambda_1 \left[1 - \Phi \left(\alpha \sqrt{\frac{a_1}{a_2}} \right) \right]$$

где T_0 — температура основы; индексы обозначают: "0" — основа, "1" — закристаллизовавшаяся часть частицы, "2" — расплавленная часть частицы.

Построение номограммы для нахождения α из выражения (IV.14) невозможно вследствие большого количества переменных и такие расчеты выполняются на ЭВМ. При температуре частиц T_4 , равной $T_{пл}$, уравнение (IV.14) превращается в (IV.6).

1. Удар частиц

Вспомогательные гидродинамические явления, сопровождающие удар, деформацию и разрушение частиц при напылении. Как было отмечено, скорость частиц может составлять несколько сотен метров в секунду и поэтому в зоне удара частиц возникает высокое давление. Как и высокая температура в контакте, давление является движущей силой физико-химического взаимодействия, создающей прочное соединение частиц с изделием и приводящей к образованию слоя покрытия на нем.

Представление о процессах в зоне удара напыляемой частицы дает результаты исследования по гидродинамике удара жидких сферических частиц о твердую мишень.

При ударе под действием кинетической энергии частицы интенсивно деформируются (рис. 43), а в зоне соударения возникает давление P . В гидродинамике принято различать две составляющие такого давления: P_H — ударное давление, или динамическое давление, составляющая P и ударное давление P_y , возникающее вследствие эффекта динамического удара. Из-за кратковременности действия ударное давление P_y час-

то называют импульсивным давлением. Высокоскоростной удар жидких частиц о твердую поверхность показывает, что в первый момент соударения в месте контакта с мишенью жидкость упруго деформируется. Только через промежуток времени $\tau_y = 10^{-10} \div 10^{-9}$ с в месте удара образуется тонкий плоский слой жидкости растекающейся частицы. Далее частица деформируется равномерно.

Возникновение плоского слоя объясняется упругим сжатием расплавленной частицы в месте удара. Затем под действием импульса давления P_y сжатая жидкость

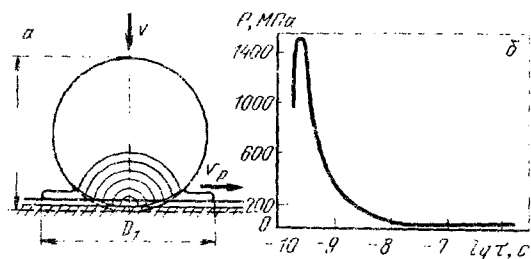


Рис. 43. Соударение частицы с основой:
 а — схема упругой деформации и образования ударных волн (v_p — скорость растекания края частицы); б — изменение давления в зоне удара частицы серебра

интенсивно растекается по поверхности. Ударное давление является результатом движения упругих волн сжатия, которые распространяются в частице, начиная с момента ее столкновения с поверхностью основы. Максимальное давление можно оценить из выражения:

$$P_y = \frac{\mu}{2} \gamma_2 c v, \quad (IV.15)$$

где μ — коэффициент жесткости частицы, который учитывает релаксационную способность жидкости частицы в зависимости от скорости удара и формы частицы; c — скорость звука в жидкости; γ_2 — плотность жидкости. Для расплавленных металлов $c = 2 \cdot 10^3 \div 5 \cdot 10^3$ м/с.

Коэффициент $\mu/2$ при малых скоростях соударения стремится к нулю, а при скорости удара частиц выше 100 м/с приближается к 1. Выражение (IV.15) представляет собой известное уравнение гидравлического удара Жуковского, умноженное на фактор $\mu/2$. Если для условий напыления принять жесткость частиц соответствующую $\mu = 0,5$, то для материала плотностью $\gamma_1 = 10$ г/см³ и скорости частиц $v = 100$ м/имеем $P_y = (0,5/2) \cdot 10^4 \cdot 4 \cdot 10^3 \cdot 10^2 \approx 1000$ МПа.

Напорное давление для равномерно движущегося потока жидкости рассчитывают по уравнению Бернулли. Исходя из кинетики деформации жидкой частицы, можно полагать давление P_H приложенным на участке поверхности контакта, близком по размеру к диаметру частицы до удара. Считая основу абсолютно жестким твердым телом, а частицу идеальной жидкостью, получим простейший случай удара, при котором давление рассчитывают как

$$P_H = \gamma_1 v^2. \quad (IV.16)$$

Если полагать, что высота частицы на ее оси за время удара равномерно уменьшается от $H(0; 0) = d$ до $H(\tau_0; 0) = h$ (см. рис. 39, а) со скоростью v движения частицы до удара, то продолжительность действия давления на оси частицы

$$\tau = \frac{d - h}{v}, \quad (IV.17)$$

т.е. будет определяться временем, необходимым для смыкания фронта кристаллизации со свободной поверхностью частицы.

Это предположение оказывается наиболее правомерным, когда свойства расплавленной частицы приближаются к свойствам идеальной жидкости. В реальных условиях напыления, особенно перегретыми металлическими частицами, расчет по выражению (IV 17) обычно достаточно обоснован, поскольку расплавленные и перегреты металлы имеют вязкость, не сильно отличающуюся от вязкости воды.

По мере удаления от оси длительность давления несколько уменьшается ($t(r_1)$ из-за сферической формы напыляемой частицы (радиусом r_1). Однако, как показывают эксперименты, для радиуса r , не превышающего $d/2$, изменение $t(r)$ существенно не влияет на процессы физико-химического взаимодействия.

Большое импульсивное давление P_y приводит материал частицы и основ в физический контакт за время 10^{-9} с. Прочное соединение частицы с основой происходит под действием напорного давления, которое в отличие от импульсивного давления действует на протяжении всего времени деформации и затвердевания частицы, и по длительности на 2–3 порядка превосходит продолжительность импульсивного давления (см. рис. 43, б). В реальных условиях напыления при скорости частиц 100–100 м/с напорное давление может составлять 50–100 МПа при длительности действия 10^{-5} – 10^{-7} с.

Необходимо отметить, что существует нижний предел скорости частиц. "Медленные" частицы мало деформируются и почти не растекаются при ударе, в результате чего контактные процессы взаимодействия материалов частицы и основы нарушаются. Такой процесс наблюдали в модельных экспериментах по напылению серебра. Установлено, что при скорости частиц 5 м/с процессы прочного соединения частиц с основой существенно замедляются.

Деформации расплавленной частицы препятствует сила поверхностного натяжения, под действием которой частица принимает сферическую форму и получает определенную жесткость. Чем меньше диаметр частицы, тем выше давление внутри нее и выше ее жесткость, а поэтому необходимо приложить большее усилие для ее сплюсывания. При малых скоростях соударения частицы с основой сна может не получить деформацию, необходимую для прочного соединения.

Простейшее выражение для определения минимальной скорости v_{min} , которая вызовет нужную деформацию ($h/d \approx 1/15 \div 1/20$) расплавленной частицы при ударе о близкую поверхность, можно получить, предполагая, что вся кинетическая энергия частицы массой m , движущейся со скоростью v , расходуется на увеличение ее поверхности при деформации и превращении ее из шара в плоский диск диаметром D и высотой h :

$$\left. \begin{aligned} \frac{mv^2}{2} &= \sigma \left(\frac{2\pi D^2}{4} + 2\pi Dh - \pi d^2 \right), \\ \frac{\pi d^3 \gamma_1 v^2}{6 \cdot 2} &= \sigma \left(\frac{2\pi D^2}{4} + 2\pi Dh - \pi d^2 \right) \end{aligned} \right\} \quad (IV.18)$$

где σ – поверхностное натяжение материала частицы в расплавленном состоянии; γ_1 – плотность материала частицы.

Поскольку рассматривается большая деформация частицы, член $2\pi Dh$ будет мал и мы можем пренебречь. Тогда

$$\frac{d^3 \gamma_1 v^3}{12} = \sigma \left(\frac{D^2}{2} - d^2 \right). \quad (IV.19)$$

Если из сохранения объема шара при его превращении в цилиндр, имеем

$$\frac{\pi d^3}{6} = \frac{\pi D^2 h}{4}; \quad D^2 = \frac{2d^3}{3h}. \quad (IV.20)$$

После подстановки получим:

$$v_{\min} \approx 2 \sqrt{\frac{3\sigma \left(\frac{d}{3h} - 1 \right)}{d\gamma_1}} = 2 \sqrt{\frac{\sigma \left(\frac{d}{h} - 3 \right)}{d\gamma_1}} \quad (\text{IV.21})$$

Исходя из экспериментальных данных о деформации частиц (h/d) при напылении можно оценить минимальную скорость v_{\min} . В случае нанесения металлически покрытий частицами диаметром $d = 10^{-4}$ м при поверхностном натяжении $\sigma \approx 1$ Дж/м и $\gamma_1 = 10^4$ кг/м³ имеем:

$$v_{\min} = 2 \sqrt{\frac{1 (d/h - 3)}{10^4 \cdot 10^{-4}}} \approx 5 + 8 \text{ м/с.}$$

При напылении покрытий из оксидов с частицами, имеющими размер $0,5 \cdot 10^{-4}$ м, поверхностным натяжением $0,7$ Дж/м² и $\gamma = 4 \cdot 10^3$ кг/м³ получим:

$$v_{\min} = 2 \sqrt{\frac{0,7 (d/h - 3)}{4 \cdot 10^3 \cdot 0,5 \cdot 10^{-4}}} \approx 9 + 15 \text{ м/с.}$$

Таким образом, эксперименты и расчеты показывают, что для нормальных условий формирования покрытия минимальная скорость напыляемых частиц должна составлять несколько десятков метров в секунду. В реальных условиях такие "медленные" частицы расположены на периферии струи, где их скорость может быть в несколько раз ниже скорости частиц на оси струи (см. рис. 29).

Проведенный анализ и полученные решения тепловой и динамической задачи об ударе, деформации и затвердевания частиц, позволяют оценивать основные параметры процесса образования покрытия из отдельных частиц, а именно: 1) температуру контакта $T_{\text{К}}^{\text{ИСТ}}$, т.е. ту истинную температуру границы раздела фаз, при которой взаимодействуют материалы частицы и основы; 2) длительность взаимодействия t ; 3) давление P , приложенное к взаимодействующим фазам.

Важным обстоятельством, следующим из решения этих задач, является то, что в площади контакта с диаметром близким к диаметру химического взаимодействия L и к диаметру частицы d , температура контакта $T_{\text{К}}^{\text{ИСТ}}$ и напорное давление $P_{\text{Н}}$ остаются постоянными в течение длительности удара или равной ее длительности кристаллизации t_0 . Поэтому, можно считать, что процессы физико-химического взаимодействия материалов в контакте протекают в условиях, близких к изобарно-изотермическим.

Глава V. ОБРАЗОВАНИЕ ПОКРЫТИЯ

§ 1. Пространственно-временные условия

В зависимости от назначений и условий работы покрытия, его испытывают на плотность, износостойкость, прочность сцепления, химическую стойкость, жаростойкость, твердость и получают сведения об эксплуатационных возможностях данного покрытия. Такие испытания и исследования имеют большую практическую ценность, но в силу своей инт-

ральности не позволяют изучать элементарные физико-химические явления, ведущие к образованию покрытия и в конечном счете, определяющие его технические характеристики. В частности, они не позволяют исследовать контактное взаимодействие частиц напыляемого материала и выяснять причины и закономерности их прочного соединения с поверхностью изделия и образования самого слоя покрытия. Поэтому для решения задач теории формирования покрытий были разработаны специальные методы исследования. Они основаны на анализе пространственно-временной структуры процессов образования покрытия и на изучении механизма и кинетики физико-химического взаимодействия в контакте частиц различных материалов.

Поскольку покрытие представляет собой слоистый материал, который формируется из потока расплавленных частиц, естественно возникает вопрос об их взаимном тепловом влиянии в период образования покрытия. Очевидно имеется два возможных варианта активного взаимодействия частиц между собой в пятне напыления:

1) расплавленная частица накладывается на предыдущую частицу, которая еще не полностью закристаллизовалась; 2) расплавленная частица ложится на частицу уже затвердевшую, но еще не остывшую полностью, т.е. имеющую температуру более высокую, чем температура основы. Будем называть такую частицу *термически активной частицей*.

Простейший расчет показывает, что для того чтобы напыляемые частицы могли ложиться на еще не полностью закристаллизовавшиеся частицы предыдущего слоя покрытия, необходим рост толщины покрытия со скоростью, равной или превышающей h/τ_0 , где h — высота частицы затвердевшей за время τ_0 . Для этого при самых благоприятных условиях потребуется следующая производительность напыления:

$$G_1 = \frac{\pi B^2 \gamma_1}{4\tau_0} = \frac{3,14 \cdot 2^2 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{4 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ кг/ч}, \quad (V.1)$$

где B — диаметр пятна напыления; γ_1 — плотность напыляемого материала.

Полученная производительность на два — три порядка превышает реальную, обычно не превышающую 5 — 20 кг/ч напыленного материала. Этот расчет подтверждается кадрами замедленного просмотра киносъемки процесса образования плазменного покрытия. При достаточно высокой скорости съемки (выше 10^3 кадров в 1 с) видно, как на поверхности изделия остывают частицы — пропадает их светимость. Киносъемка показывает, что наложение напыляемых частиц на еще не остывшие частицы не происходит.

Для более точной оценки вероятности взаимодействия частиц на поверхности изделия можно пользоваться следующими выражениями:

$$P \leq S \frac{G_1 k \tau}{d}, \quad (V.2)$$

$$S = \frac{3\beta}{\gamma_1} \left(\frac{1}{6} \frac{R}{h} \right)^{2/3}, \quad (V.3)$$

где G_1 – производительность напыления; k – коэффициент сосредоточенности удельного распределения напыляемого материала на поверхности; τ – время; d – диаметр напыляемой частицы; β – коэффициент использования порошка; R – радиус частицы закристаллизовавшейся на поверхности основы.

Более точная оценка вероятности взаимодействия по выражению (V.2) дает результат, аналогичный расчету (V.1). Действительно, для средних параметров режима, присущих плазменному напылению, имеем: производительность напыления $G_1 = 3$ г/с, коэффициент сосредоточенности $k = 1$ см², диаметр частиц $d = 100$ мкм; плотность $\gamma_1 = 5$ г/см³; отношение $R/h = 60$; коэффициент использования материала $\beta = 0,7$; длительности кристаллизации частицы $\tau = \tau_0 \approx 10^{-5}$ с. Тогда вероятность взаимодействия частиц в жидкой фазе для этих условий будет

$$S = \frac{3 \cdot 0,7}{5} \left(\frac{1}{6} 60 \right)^{2/3} = 1,95;$$

$$P \leq 1,95 \frac{3 \cdot 10^{-5} \cdot 1}{10^{-2}} \approx 6 \cdot 10^{-3},$$

т.е. величиной очень незначительной. Только при больших производительностях, например 50 – 60 кг/ч, высоком коэффициенте сосредоточенности и напылении на низкотеплопроводящую основу или при образовании слоя покрытия вероятность взаимодействия частиц в жидкой фазе может достигать значений 0,1 – 0,2.

Вероятность взаимодействия между напыляемыми и термически активными частицами (рис. 44) будет выше, поскольку частицы полностью остывают значительно дольше ($\sim 100\tau_0$) по сравнению с временем их кристаллизации. Оценим эту вероятность для этих же условий напыления, приняв за период остывания до определенной температуры $T_2^* > T_2$ (где T_2 – температура основы) время, которое будем называть временем термической (тепловой) активности частицы τ_a , и примем его для нашего случая $\tau_a = 10^{-4}$, тогда

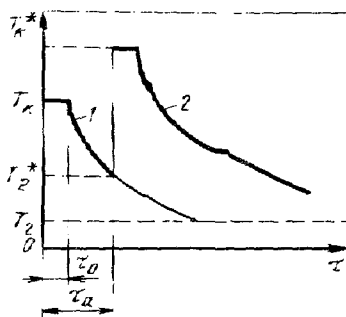
$$P \leq 1,95 \frac{3 \cdot 10^{-4} \cdot 1}{10^{-2}} \approx 6 \cdot 10^{-2}.$$

Эта вероятность мала, однако с повышением производительности напыления она будет увеличиваться и при производительности более 100 кг/ч будет стремиться к единице. Таким образом, высокая произво-

длительность нанесения покрытий приводит к качественному изменению и улучшению структуры самого покрытия. Повышение адгезии покрытия при этом не происходит, поскольку частицы первого слоя ложатся на поверхность основы свободную от частиц и имеющую постоянную температуру T_2 .

Производительность большинства современных газотермических способов нанесения покрытий не превышает 10–20 кг/ч распыленного ма-

Рис. 44. Схема влияния термически активной частицы 1 на термический цикл в контакте с ней частицы 2 при образовании покрытия; T_k – температура контакта частицы 1 и частицы 2; T_2^* – температура поверхности частицы 1 в момент контакта с частицей 2; T_k – температура контакта между частицами 1 и 2



териала. Исходя из приведенного анализа, термическое взаимодействие частиц при образовании покрытия в этих процессах маловероятно и его можно не учитывать. Поэтому исследовать формирование покрытия, возникновение адгезии и когезии в нем можно исходя из изучения поведения отдельных частиц.

Исключение представляет детонационно-газовое напыление. В отличие от других газотермических методов, которые являются непрерывными, этот метод – импульсный. Принципиальная особенность импульсных методов состоит в том, что они цикличны и поэтому в них следует различать технологическую (т.е. усредненную по времени) производительность напыления $G_1 = g_1 v_1$ и физическую, т.е. истинную производительность, с которой образуется слой покрытия из дозы порошка $G_{\phi} = g_{\phi} \tau_{\phi}$, где g_1 – масса дозы порошка, напыляемого в одном цикле, v_1 – частота повторения циклов; τ_{ϕ} – время (длительность) формирования покрытия из одной дозы порошков в каждом цикле.

По технологической производительности детонационно-газовое напыление сопоставимо с другими газотермическими методами. Однако при анализе пространственно-временной структуры формирования покрытий этого типа, очевидно, необходимо также исходить из физической производительности напыления. В современных детонационно-газовых установках продолжительность одного цикла напыления составляет 0,1–1 с, а время формирования покрытия из дозы порошка в каждом цикле напыления оценивается величиной $\tau_{\phi} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ с. Если считать, что в каждой дозе содержится $g_1 \approx 0,1$ г порошка, то физическая производительность

$G_1 = 0,1/(2 \cdot 10^{-3}) = 180$ кг/ч. При столь высоких результатах должно проявляться коллективные эффекты взаимного влияния частиц в период образования слоя покрытия из одной дозы порошка, но не между частицами, входящими в разные дозы. Естественно, данный расчет правилен, если в одной дозе порошка содержится достаточное количество частиц для их наложения друг на друга при образовании покрытия в пятно напыления.

§ 2. Энергия активации

Необходимым условием прочного соединения частицы с поверхностью основы является касание кривой термического цикла в контакте $T_K(\tau)$ (рис. 45) с кривой $\tau(T_K; P)$, описывающей изменение длительности протекания химической реакции (1.5) в зависимости от температуры контакта, рассчитанной для постоянного отношения $N(\tau)/N_0$. Чем выше температура $T_K(\tau)$, тем более высокую прочность сцепления имеют напыляемые частицы. Поэтому подогрев изделия или перегрев напыляемых частиц, повышающие температуру в контакте, резко увеличивают прочность и качество покрытий. Характер касания кривых на рис. 45 хорошо иллюстрирует

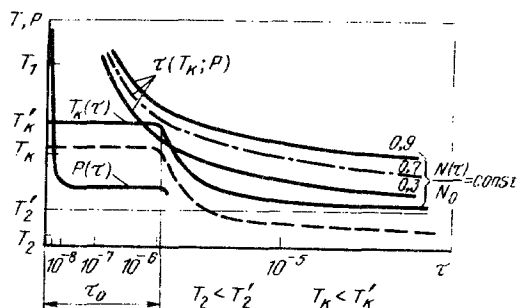


Рис. 45. Схема, поясняющая изменения времени $\tau(T_K; P)$, необходимого для приваривания частиц на данную величину прочности $N(\tau)/N_0$, в зависимости от температуры и давления в контакте:

T_1 – температура частицы; T_2 – температура основы; $T_K(\tau)$ – температура контакта в зависимости от времени; $P(\tau)$ – изменение давления в контакте; $N(\tau)/N_0$ – степень развития реакции за время τ

люстрирует то, что длительность реакции при химическом взаимодействии составляет τ_0 .

Энергию активации процесса прочного соединения напыляемых частиц можно определить, подставляя экспериментальные данные в выражение (1.3). Для такого определения опытным путем находят температу

ру основы и контакта, при которой относительная прочность сцепления частиц достигает определенной величины. Если принять, что при некоторой температуре контакта T'_k и соответствующей ей температуре среды T'_2 образуется прочное соединение и в реакцию вступают 70 % атомов поверхности, т.е. $N(t_0)/N_0 = 0,7$, то энергию активации E_a можно рассчитать из (1.6). Для этого в выражение (1.6) подставляют T'_k и $t = t_0$, полученные из экспериментальных данных (T'_2 ; T'_1 ; h), которые характеризуют условия протекания реакции в контакте.

Практика нанесения покрытий и специальные эксперименты показывают, что прочность соединения напыляемых частиц определяется не только контактной температурой и временем взаимодействия, но и скоростью частиц. Наибольшее практическое значение скорость частиц, как технологический параметр, приобретает при невозможности по тем или иным причинам использовать подогрев изделия или перегрев частиц и напыляемого материала.

Действительно, в плазменной струе напыляемые частицы в зависимости от их размера, плотности и формы приобретают различную скорость. Кроме того, даже одинаковые частицы, движущиеся по оси плазменной струи и по ее периферии, будут иметь различную скорость вследствие неодинаковых характеристик самой плазмы в рассматриваемых зонах. Различие в скорости частиц, из которых формируется покрытие, вызывает неоднородность структуры и свойств напыленного материала.

Хотя общие тенденции влияния скорости частиц на свойства покрытий очевидны, механизм этого влияния и количественные данные о нем в настоящее время ограничены. Однако эксперименты указывают на тесную связь между скоростями частиц и качеством покрытий в реальном технологическом процессе. В частности, было выявлено влияние диаметра сопла плазмотрона и скорости подачи распрыскиваемой проволоки на прочность покрытий. Распыляли проволоку из сплава ХН78Т диаметром 1,6 мм при силе тока 300 А, напряжении 35 В, расходе плазмообразующего газа аргона 25 л/мин, при дистанции напыления 60 мм. Основы ВрХ-08 перед напылением подвергали пескоструйной обработке. Гранулометрический состав распыленного материала определяли на микроанализаторе МИМ-7 на высушенных частицах, которые были собраны в водоем. Температурный режим основы контролировали термоспарой и ее нагрев не превышал 100 °С.

По мере увеличения скорости частиц прочность сцепления покрытия с основой увеличивается, растет и прочность самого покрытия (рис. 46). Структура покрытий, нанесенных из мелких быстрых частиц, получается более плотной и однородной. Микроскопические исследования показывают, что мелкие частицы лучше уложены и сцеплены в покрытии, чем в покрытии, сформированном из более крупных частиц. Не обходимо отметить хорошую корреляцию между влиянием скорости на адгезию и когезию покрытия (сопоставьте кривые 1 и 2 на рис. 46).

Аналогичная зависимость прочности сцепления покрытий от скорости частиц получена при детонационно-газовом напылении (рис. 47). Отличительной особенностью детонационно-газового напыления является меньший нагрев и более высокая скорость частиц по сравнению с плазменным напылением. Однако по природе и характеру физико-химичес

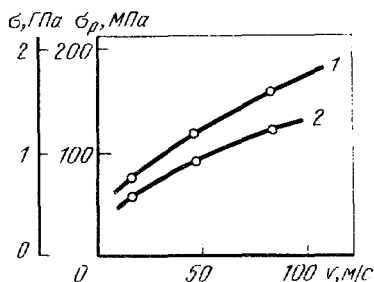
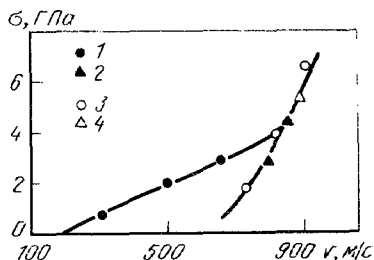


Рис. 46. Влияние скорости частиц из сплава ХН78Т на прочность сцепления покрытия с основой σ (1) и прочность покрытия на разрыв σ_p (2)

Рис. 47. Влияние скорости частиц на прочность сцепления никелевого покрытия с основой из стали 45. При напылении сфероидизировано и оплавлено, напыляемых частиц, %:
1 - 75; 2 - 50 ± 57; 3 - 20 ± 50; 4 - 20



ких процессов, ведущих к образованию покрытия, этот вид напыления близок плазменному напылению. Как показали эксперименты, для существенного вклада в прочность покрытия скорость частиц должна составлять несколько сотен метров в секунду. При такой скорости частиц их кинетическая энергия становится близкой по величине к энергии, запасенной при нагреве*¹. Опыты по измерению прочности приваривания движущихся с различной скоростью частиц серебра позволили установить зависимость энергии активации E_a от давления P_H (рис. 48). Работа выполнена при напылении серебра на серебряную основу, поскольку такая модельная пара материалов позволяла легко наблюдать развитие взаимодействия в контакте. При повышении скорости частиц, а следовательно, и давления в контакте с 10 до 70 МПа энергия активации E_a

*¹ При скорости напыляемых частиц до 100 м/с их кинетическая энергия невелика и составляет $mv^2 = 3 \cdot 10^{-3}$ эВ на атом, что значительно меньше средней тепловой энергии атомов $kT \approx 0,1$ эВ. Поэтому в рассматриваемых условиях напыления взаимодействие материалов в контакте идет по механизму термической активации. При скорости частиц 600 м/с и выше кинетическая энергия частиц увеличивается до 0,1 эВ на атом, становится сравнимой с тепловой и механизм взаимодействия изменяется

уменьшается на 15 – 20 %, в результате сильно увеличивается скорость взаимодействия. Когда давления нет или оно мало, энергия E_a имеет максимальную величину. При напылении серебра на серебро в этом случае t_d близко к половине энергии связи в кристаллической решетке серебра, равной 140 кДж/моль. Эта величина совпадает с энергией, требующейся для разделения серебра по плоскости наиболее плотной упаковки. Поэтому процесс соединения, очевидно, связан с диссоциацией наиболее слабых связей в металле основы. Диссоциация этих связей делает поверхность основы активной и обеспечивает перестройку химических связей между атомами частицы и основой в контакте, что приводит к образованию очагов схватывания и к прочному привариванию частиц.

Аналогичные результаты получены при изучении взаимодействия железа, иттрия, алюминия, вольфрама, меди, молибдена и ряда других металлов. Величина энергии активации для этих металлов близка к половине энергии связи атомов в решетке материала подложки или половине энергии атомизации E_s (для металлов эти энергии принято считать примерно равными). Наиболее точные результаты дают расчеты химического взаимодействия одноименных пар (Ag – Ag; Cu – Cu и т.п.). Из принятой модели процесса следует, что E_a характеризует энергию, необходимую для освобождения насыщенных химических связей поверхности основы. Она совпадает с энергией, которая затрачивается при разделении плотноупакованных металлических структур на две части. Причем для соединения реакция будет требовать большей затраты энергии, чем для разделения, что обуславливает появление в уравнении (1.1) члена, связанного с энтропией.

Другим часто встречающимся случаем напыления является нанесение оксидных покрытий на оксиды. Экспериментальные исследования и расчеты напыления диоксида алюминия Al_2O_3 на кварцевое стекло позволили оценить энергию активации химического взаимодействия этих оксидов. Энергия активации E_a поверхности SiO_2 составляет приблизительно 340 кДж/моль. Эта величина значительно меньше энергии атомизации SiO_2 , составляющей приблизительно 1740 кДж/моль и близка к средней энергии (т.е. полученной делением энергии атомизации на координационное число) единичной связи Si – O, составляющей пример-

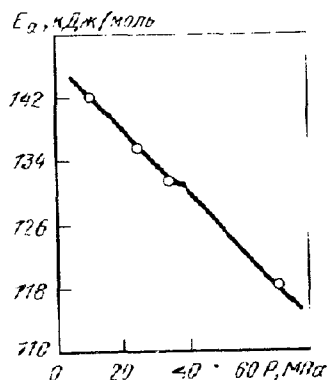


Рис. 48. Изменение энергии активации E_a под действием давления P , вызывающегося в контакте при ударе частицы

но 420 кДж/моль (в действительности в стекле есть связи с энергией связи меньше, чем 420 кДж/моль). Поэтому механизм химического взаимодействия материала частицы и основы будет связан с разрывом трансляцией (переключением) связей кислорода от кремния к алюминию.

§ 3. Объемное взаимодействие

Сразу же вслед за возникновением очагов схватывания в них начинаются и развиваются объемные процессы – самодиффузия, гетеродиффузия, образование новых фаз и т.п. Однако в случае напыления металлов на металлы, а также и для других веществ, обнаружить экспериментальное объемное взаимодействие очень трудно. Это объясняется кратковременностью процессов протекающих в контакте и, в первую очередь, быстрым снижением температуры в контакте.

Однако полученное для металлов значение $E_a \approx 0,5E_s$ позволяет ожидать некоторого развития диффузии в контакте исходя из энергетических соотношений. Известно, что энергия активации самодиффузии серебра по границам зерен с малым углом разориентировки составляет 83 кДж/моль. Энергия активации процессов соединения серебра с серебром $E_a = 140$ кДж/моль. Поэтому, очевидно, вслед за образованием химической связи должна успеть пройти канальная диффузия по дислокациям и границам зерен как в частице, так и в основе. Расчетные оценки глубины диффузии, протекающей при самых благоприятных условиях свидетельствуют о ее малости. Так, например, для серебра коэффициент самодиффузии по дислокациям и границам зерен с малым углом разориентировки составит:

$$D = 0,14 \exp\left(-\frac{83}{RT}\right). \quad (V.4)$$

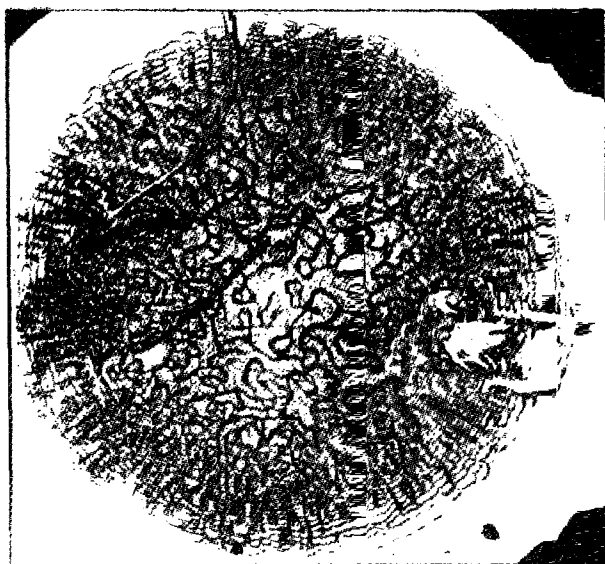
Для температуры в контакте $T_k = 1000$ К имеем $D \approx 0,8 \cdot 10^{-5}$ см²/с получаем толщину диффузионного слоя

$$x = \sqrt{2Dt_0} = \sqrt{2,0 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 2,3 \cdot 10^{-6}} \approx 60 \text{ нм}, \quad (V.5)$$

что находится за пределами возможности экспериментального обнаружения обычными методами металлографии.

Одним из видов объемного взаимодействия при напылении является образование в контакте между частицами и основой жидкой фазы. Жидкая фаза в контакте может возникать в двух случаях: когда температура контакта выше температуры плавления материала основы и когда в контакте образуется эвтектика (рис. 49). Первый случай наблюдается при напылении тугоплавких металлов, таких как вольфрам, молибден на значительно менее тугоплавкую основу из цинка, алюминия, меди или стали. При эвтектическом характере диаграммы состояния материалов частицы и основы наблюдается второй случай взаимодействия. Образующаяся жидкая фаза

Рис. 49. Вид контактной поверхности серебряной основы после отрыва напыленной частицы меди ($\mu = 80$). Температура в контакте около 860°C , что соответствует прочному привариванию частицы меди. Видно образование эвтектики



В этих случаях жидкость приплавляет частицы к основе по всей площади контакта. Поэтому такой процесс обеспечивает высокую адгезию по металлу.

Контактное плавление металлов происходит при достижении в месте контакта основы и частицы температуры образования эвтектики. Для меди и серебра эвтектическая температура составляет 779°C . Однако эксперименты по напылению частиц меди на серебро показывают, что вплоть до температуры 860°C , соответствующей прочному привариванию частиц в контакте, эвтектика не образуется. Только после статического взаимодействия происходят процессы поверхностной и объемной диффузии и можно наблюдать эвтектическую структуру в зоне контакта между основой и частицей, если ее отделить от поверхности основы (см. рис. 49).

4. Формирование слоя покрытия и его свойства

Изложенные выше представления позволяют полностью объяснить и описать кинетику и механизм возникновения прочного сцепления между напыляемыми частицами при образовании слоя покрытия. Рассмотрим условия взаимодействия, которые приводят к прочному сцеплению частиц в покрытии. Опыт нанесения покрытий напылением показывает, что даже в случае тугоплавких металлов и соединений, имеющих наиболее высокую энергию связи в решетке, частицы легко образуют покрытие, прочно соединившись между собой. Прочность сцепления частиц в напылении

покрытиях или когезия покрытий колеблется от 10 до 200 МПа в зависимости от типа напыляемого материала и условий напыления. Если для хорошей адгезии покрытия к основе приходится прибегать к специальным технологическим приемам, то когезия между частицами в самом покрытии возникает уже при комнатной температуре вне зависимости от состава и свойств напыляемого материала без какого-либо дополнительного подогрева изделий.

Образование покрытия при напылении наиболее просто объяснить с учетом высокой температуры контакта между частицами и покрытием $T''_к$, которая возникает вследствие пониженной теплопроводности покрытия по сравнению с теплопроводностью компактного материала. Эта температура $T''_к$ значительно выше, чем температура в контакте при напылении на компактный материал. Рассмотрим механизм теплопроводности покрытий и сопоставим теплопроводность материалов в компактном состоянии с теплопроводностью покрытий из этих же материалов.

Перенос тепла в покрытиях определяется их слоистым строением: большим количеством пор, трещин, а также границ раздела между частицами и осуществляется следующими механизмами:

1) электронами по телу самих металлических частиц, составляющих покрытие, а также на участках приваривания, поскольку здесь образовались прочные металлические связи между частицами (λ_e); 2) за счет решеточной или фононовой теплопроводности в частицах и по участкам приваривания между частицами (λ_ϕ) для неметаллических покрытий; 3) теплопроводностью газа, заключенного в порах покрытия (λ_r); 4) чистым теплообменом в порах в случае нагрева покрытия до высокой температуры (λ_L).

Поскольку границы раздела между частицами не полностью заполнены участками или очагами схватывания, а передача тепла по механизмам 3 и 4 происходит медленно, суммарный коэффициент теплопроводности покрытия составит: $\lambda = \lambda_e + \lambda_\phi + \lambda_L$ и он намного ниже, чем у компактных материалов. По мере увеличения температуры изменяется вклад от этих механизмов в теплопроводность покрытия и поэтому зависимость от температуры имеет сложный характер и отличается от аналогичной зависимости для компактного материала (рис. 50). Из рисунка видно, что теплопроводность покрытий во много раз ниже теплопроводности тех же материалов при комнатной температуре. Кроме того, необычна зависимость теплопроводности от температуры в покрытиях с ростом температуры их теплопроводность несколько возрастает или остается приблизительно постоянной, а у компактных материалов теплопроводность по мере возрастания температуры уменьшается. Такая зависимость показывает, что в покрытиях теплопроводность по механизмам 3 и 4 может вносить существенный вклад в общую теплопроводность при повышенной температуре.

Расчеты показывают, что вследствие пониженной теплопроводности температура контакта между частицами в покрытии значительно выше, чем температура контакта при напылении на компактный материал. Ранее было показано, что прочное соединение напыляемых частиц с компактной основой наступает только при определенной температуре контакта T'_k (см. рис. 45). Очевидно, для одного и того же материала покрытия и основы прочное сцепление между частицами в покрытии произойдет только в том случае, если T''_k между частицами в покрытии будет выше или равна температуре контакта T'_k , при которой частицы прочно соединяются с компактной основой из этого же материала.

Термические условия прочного сцепления тугоплавких металлов — вольфрама, молибдена, а также оксида алюминия при напылении на изделия из этих же материалов приведены в табл. 5.

Таблица 5. Условия прочного соединения напыляемых частиц из тугоплавких материалов с компактной основой из такого же материала

Материал		$T'_2, ^\circ\text{C}$	$T'_k, ^\circ\text{C}$
частицы	основы		
Вольфрам	Вольфрам	800	2500
Молибден	Молибден	500	1800
Оксид алюминия	Оксид алюминия	500	1550

Примечание: T'_2 — экспериментальная температура основы, необходимая для прочного соединения с частицей; T'_k — соответствующая ей температура контакта при прочном соединении частицы.

Сопоставим температуру T'_k с расчетной температурой T''_k в контакте между частицами в случае их напыления на уже имеющийся слой покрытия без подогрева (табл. 6), т.е. при $T_2 = 20^\circ\text{C}$, но с учетом пониженной теплопроводности слоя покрытия (рис. 50).

Таблица 6. Условия получения прочного сцепления частиц в слое покрытия при $T_2 = 20^\circ\text{C}$

Материал	$T''_{k1}, ^\circ\text{C}$	$T'_k, ^\circ\text{C}$
Вольфрам	2700	2500
Молибден	1900	1800
Алюминия	1600	1550

Поскольку температура T''_k выше, чем T'_k , в покрытии обеспечиваются термические условия для прочного сцепления частиц и формирования качественного слоя.

Наиболее «опасной зоной» в покрытии являются слои, расположенные вблизи основы. Прочность сцепления частиц в этих слоях снижена, поскольку на взаимодействие частиц влияет подложка с ее высокой теплопроводностью.

На рис. 6, ж в левом нижнем углу видно, как при напылении крупная частица основы накрыла мелкую. В результате отрыва крупной части от основы соединение между мелкой частицей и основой было также разрушено, т.е. прочность сцепления между частицами оказалась выше прочности сцепления меньшей частицы с основой. Этот эксперимент подтверждает рассмотренный механизм прочного сцепления частиц покрытия.

Прочность напыленных металлических покрытий обычно не превышает 10 – 100 МПа, что на порядок ниже прочности металлов в компактном

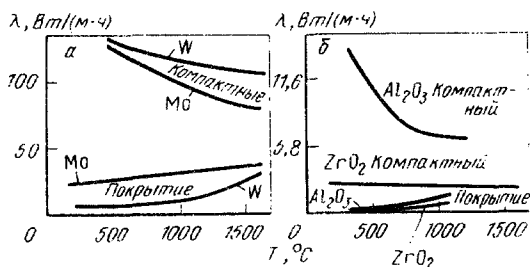


Рис. 50. Зависимость коэффициента теплопроводности λ , компактных и напыленных материалов от температуры: а – металлы; б – оксиды.

состоянии. Процесс формирования покрытия приводит к появлению в нем больших остаточных напряжений, которые увеличиваются по мере роста толщины покрытия и понижают прочность покрытия. Поэтому покрытия толщиной более 1 мм обычно склонны к самопроизвольному отслаиванию. Низкая прочность покрытий является следствием ряда причин. Рассмотрим их.

1. Суммарная площадь всех участков ΣF_x между частицами (см. рис. 5; 6), на которых образовалось прочное соединение, составляет только часть всей площади их контакта.

2. Прочность в самом пятне приваривания диаметром D_x ниже прочности компактного материала, что объясняется макро- и микроскопической дефектностью образовавшегося соединения (см. очаги схватывания на рис. 6); слишком резкая граница между покрытием и основой с большим взаимным проникновением материала основы и покрытия вследствие малого объемного взаимодействия и сопряжением решетками различного типа химической связи, например, защитное покрытие оксида с ионным типом связи нанесено на основу с металлической связью.

3. Пониженная плотность покрытий (80 – 95 %) по сравнению с плотностью компактного материала.

4. Остаточные напряжения, возникающие в напыленном материале в процессе его образования.

Поскольку первые три причины уже были рассмотрены ранее, :

смотрим остаточные напряжения и технологические способы их регулирования.

Остаточные напряжения являются следствием термических условий напыления, различия в теплофизических свойствах материалов основы и покрытия, фазовых превращений и ряде других причин. Они появляются в процессе кристаллизации и остывания как отдельных частиц, так и всего покрытия в целом. Очень короткое время взаимодействия и остывания частиц не позволяет релаксировать напряжениям как в самих частицах, так и по границе между ними в период образования покрытия. Поэтому высокий уровень остаточных напряжений в покрытиях сохраняется после напыления и охлаждения покрытий.

Если рассматривать покрытие как сплошную среду (а данный подход в первом приближении оправдан низкой пористостью покрытий), то можно оценить те остаточные напряжения, которые уравниваются в объеме, соизмеримых с размерами всего покрытия. Именно эти напряжения являются причиной разрушения большинства покрытий. Для расчетов и используют теорию физики сплошной среды (сопротивление материалов, теорию упругости и пластичности, теплофизическую теорию). Свойства напыленных покрытий характеризуют временным сопротивлением, модулем упругости, коэффициентом теплопроводности и т.д.

При охлаждении напыленной детали в ней возникает сложное поле остаточных напряжений. На напряжения влияет неравномерное распределение напыляемого материала в струе и неравномерный нагрев детали в пятне напыления, а также форма и размеры защищаемой детали. Остаточные напряжения рассчитывают на основании распределения температурных полей в детали в момент времени, соответствующий нулевым напряжениям в покрытии, т.е. во время его образования. Поэтому при расчетах напряжений необходимо знать термические условия напыления. Обычно их определяют из расчета или экспериментально с помощью термопар, установленных на напыляемой поверхности.

Необходимо отметить, что несмотря на ясность основных физических процессов, вызывающих остаточные напряжения в напыленных покрытиях, в настоящее время еще не разработаны инженерные методы их расчета. Это объясняется не только сложностью, но и многообразием рассмотренных теплофизических, физико-химических и других явлений, влияющих на прочность и напряжения в покрытиях. Кроме того, знание напряжений в покрытиях при комнатной температуре имеет ограниченную практическую ценность. Гораздо важнее уметь оценивать и регулировать напряжения в рабочих условиях.

Для регулирования остаточных напряжений в напыленных покрытиях целесообразно рассмотреть последовательно ряд взаимосвязанных задач. Во-первых, исходя из конкретных условий работы детали с покры-

тием заранее необходимо определить знак и уровень остаточных напряжений. Во-вторых, используя различные технологические приемы постараться получить покрытие с заданными характеристиками по напряжениям.

Известны следующие технологические приемы, позволяющие регулировать остаточные напряжения в покрытиях, а следовательно, их прочность:

1. Согласование свойств материала покрытия и основы и, в первую очередь, их температурных коэффициентов линейного расширения.

2. Регулирование термического воздействия плазмы и частиц на основу путем изменения распределения ее тепловой мощности по пятну нагрева, а также путем регулирования дистанции напыления или изменением скорости перемещения плазмотрона.

3. Снижение модуля упругости покрытия, например, путем введения в него добавок пластичного материала, который способствует также релаксации напряжений в покрытии путем пластической деформации.

4. Использование переходных подслоев между основой и покрытием, обеспечивающих плавный переход свойств от материала изделия к материалу покрытия.

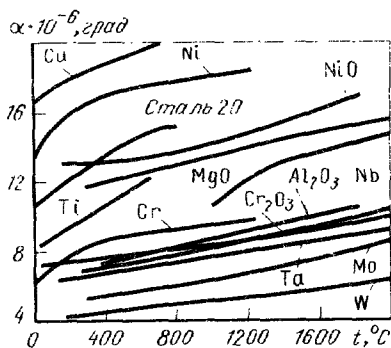
5. Изменение толщины покрытия, а также применение многослойных покрытий с чередованием слоев из различных материалов.

6. Армирование покрытия непрерывными или дискретными волокнами и проволоками.

7. Изменение формы напыляемой поверхности, например придание определенного радиуса кривизны всем острым углам изделия.

Необходимо отметить, что в большинстве случаев эксплуатации защищенных изделий следует стремиться к напряжениям сжатия в покрытиях, как наиболее безопасным. В растянутых покрытиях легко возникают трещины, нарушающие их защитные свойства.

На практике часто бывает трудно согласовать свойства покрытия и основы по температурному коэффициенту линейного расширения



Эксперименты показывают, что, несмотря на то, что коэффициент α ряда материалов покрытий (молибден, нихром) ниже коэффициента α основы (например, стали, сплава Д-16) (рис. 51), в покрытиях из них вместо

Рис. 51. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения для металлов и оксидов (ZrO₂ стабилизирован CaO)

напряжений сжатия возникают напряжения растяжения. В то же время для вольфрама, оксида алюминия, диоксида циркония можно получить хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными.

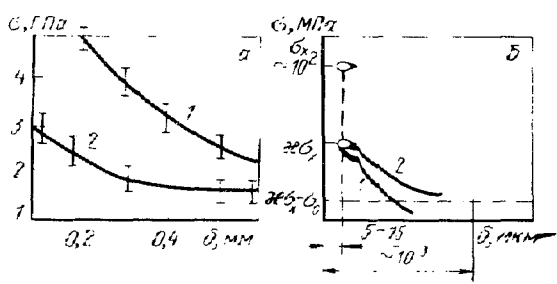
Снижение характеристик упругости покрытий при одних и тех же деформациях приводит к снижению действующих напряжений. Упругость покрытий можно регулировать технологией напыления: доставкой одного или более материалов в материал покрытия в процессе напыления; послойным осаждением одноименных покрытий, но из порошка различной грануляции; послойным напылением покрытий из разнородных материалов, оплавлением покрытий, а также режима напыления.

Необходимо отметить, что характеристики упругости покрытий значительно ниже, чем у тех же монокристаллических материалов. Высказываются предположения о возможности регулирования остаточных напряжений напылением чередующихся слоев с различными знаками напряжений. Однако следует иметь в виду, что нанесение слоев с сжимающими остаточными напряжениями приводит к повышению растяжки заходящих напряжений в слоях, напыленных ранее.

Известен также способ регулирования остаточных напряжений, часто используемый при получении деталей и изделий другими технологическими способами — это напыление на детали, которые находятся в предварительно напряженном состоянии. После напыления нагрузку снимают, что приводит к изменению напряжений как в самой детали, так и в покрытии.

Рассмотрим влияние толщины покрытия δ на его прочность. По мере увеличения толщины покрытия в нем будут накапливаться остаточные напряжения и, соответственно, будет снижаться прочность покрытия в целом. Такая зависимость прочности покрытий от их толщины подтверждается экспериментальными данными (рис. 52, а) и может быть выражена не-

Рис. 52. Прочность сцепления покрытия различной толщины δ из алюминия и никеля (а) с основой из стали типа 1Х18Н9Т (1) и ВрХ-0,8 (2) и условия склеивания частицы сцепления с основой в зависимости от его толщины (б)



линейной схематической кривой (рис. 52, б), имеющей следующие характерные точки. Точка σ_x соответствует прочности приваривания частиц к основанию по всему пятну химического взаимодействия $\sigma_x = P_x / F_x$, где

P_x — сила, необходимая для отделения покрытия и F_x — площадь химического взаимодействия.

Прочность σ_x характеризует максимальную прочность, которую можно получить между этими материалами методом напыления. У пластичных металлов σ_x близка к их прочности в литом состоянии. Например, меди или серебра σ_x достигает 200 МПа. Однако для большинства других сочетаний материалов в зоне контакта действуют большие остаточные напряжения II и III рода, существенно ослабляющие сцепление.

Очаги схватывания не заполняют всю площадь контакта F (см. рис. 52, а), что можно выразить некоторым коэффициентом $\chi = F_x/F$. Тогда χ будет характеризовать прочность сцепления с подложкой одного слоя частиц покрытия, не связанных между собой. Толщина монослоя обычно

составляет 5–15 мкм, что соответствует толщине закристаллизовавшихся частиц. Напыление следующего слоя частиц приведет к их наложению друг на друга и к образованию покрытия. По мере увеличения числа слоев или толщины покрытия в нем будут расти остаточные напряжения σ_0 .

Прочность покрытия в целом является разностью между прочностью приваривания частиц и остаточными напряжениями $\chi\sigma_x - \sigma_0$.

Рост числа слоев увеличивает остаточные напряжения, они могут превысить прочность сцепления $\sigma_0 > \chi\sigma_x$ и покрытие самопроизвольно отслоится от основы (см. рис. 52, б, кривая 1). Однако обычно вследствие слоистого строения покрытий напряжения в них частично релаксируются, происходит стабилизация прочности покрытия (см. рис. 52, б, кривая 2) на некотором уровне (см. рис. 52, б, пунктирная линия). Изменяя режим напыления и в первую очередь термические циклы точек поверхности в процессе напыления, можно регулировать прочность покрытий в областях 1 и 2 (см. рис. 52, б).

Аналогичным образом напряжения влияют и на другие служебные свойства покрытий. При циклическом нагружении и при работе в условиях теплосмен высокие напряжения в толстых покрытиях вызывают быстрое накопление микроразрушений, растрескивание и отслаивание покрытий.

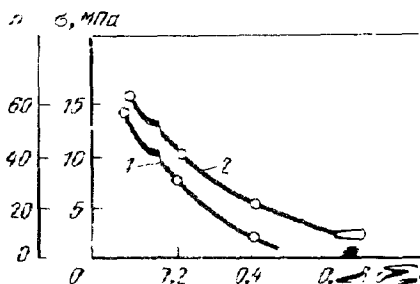
Одной из важных характеристик покрытия является его стойкость к быстрой перемене рабочей температуры или термоциклическая стойкость (сокращенно *термостойкость*). Наиболее жесткий способ испытания на термостойкость заключается в нагреве образцов с покрытием или изделий в печи (или открытым пламенем) до заданной температуры, охлаждении изделия погружением в воду. Количество теплосмен до разрушения покрытия служит критерием оценки их термоциклической стойкости.

На рис. 53 приведены данные по нагреву в печи до 1000 °С и охлаждению

ению в воде покрытий из диоксида циркония с различной толщиной подслоя. Из сопоставления прочности сцепления σ (δ) с термостойкостью $T_{\text{и}}$ видно, что характер изменения этих свойств от толщины подслоя идентичен.

Особенно резко возрастает поле напряжений в покрытии при увеличении его рабочей температуры. Например, покрытие из диоксида циркония на сплаве меди без подслоя разрушается при температуре плавления $T_{\text{и}}$ несколько выше 400°C , хотя его прочность сцепления при 200°C составляет 15 МПа. Причиной отслаивания покрытия являются внутренние

Рис. 63. Зависимость термостойкости (1) и прочности сцепления (2) покрытия из диоксида циркония (толщиной 0,2 мм) от толщины δ подслоя сплава типа ХН78Т на медной основе



напряжения σ_0 ($T_{\text{и}}$), которые были определены с помощью дифференциала УРС-50ИМ. Напряжения при нагреве резко возрастают вследствие большой разницы в температурных коэффициентах линейного расширения материалов основы и покрытия. Поэтому на практике при нанесении твердых покрытий на металлы обычно используют переходные подслои, в которых происходит частичная релаксация остаточных напряжений. В покрытиях могут возникать как остаточные напряжения растяжения (молибден и никель на молибдене; алюминий на алюминии), а также остаточные напряжения сжатия (молибден на бронзе). Абсолютная величина остаточных напряжений может иметь самые различные значения. Например, экспериментально были получены напряжения от 200 – 300 МПа для покрытий из 12Х18Н12Т до – 230 МПа для оксида алюминия с подслоем оксида титана.

Существует ряд способов оценки остаточных напряжений в покрытиях: искривлению прямоугольного образца в процессе напыления покрытия, измерению кривизны кольцевого образца при напылении, по деформации стержня с покрытием при последовательном удалении слоев механическим или химическим путем, а также по измерению параметров решетчатого рентгеноструктурным анализом.

В зависимости от соотношения между прочностью сцепления покрытия с основой и прочностью сцепления частиц в покрытии, его разрушение может быть адгезионным или когезионным. Часто наиболее слабым звеном является зона сцепления между частицами покрытия, прилегающими к

к основе. Поэтому при разрушении часть покрытия остается на поверхности основы. Низкая прочность покрытия вблизи основы объясняется отрицательным влиянием высокой теплопроводности ее компактной массивного материала на термоциклы в контакте частиц первого-третьего слоев вблизи основы. По мере роста толщины покрытия его теплопроводность понижается, температура в контакте T_k увеличивается и прочность покрытия растет. На достаточном удалении от основы покрытие образуется в квазистационарных тепловых условиях.

§ 5. Прочность покрытий

Результаты изучения взаимодействия материалов, а также теория напыления позволяют наметить и классифицировать наиболее рациональные технологические приемы и методы регулирования прочностных свойств покрытий (рис. 54). Эти методы можно разделить на термические и физико-химические. Такое деление условно, поскольку все физические, химические, тепловые и другие процессы при нанесении покрытий тесно взаимосвязаны.

Ниже рассмотрены способы управления свойствами покрытий непосредственно в процессе напыления.

Давно известна и широко применяется абразивно-струйная обработка поверхности перед напылением. Такая подготовка, во-первых, очищает поверхность и выводит ее из состояния термодинамического равновесия со средой, освобождая межатомные связи поверхностных атомов, т.е. химически активирует поверхность основы. Правда, активность быстро снижается из-за химической адсорбции газов из атмосферы и окисления. Поэтому время между очисткой и нанесением покрытия должно быть минимальным и не превышать 1–3 ч.

Абразивно-струйная или дробеструйная очистка поверхности — процесс дискретный. Однако вследствие очень быстрого снижения активности в каждой точке очищенной поверхности к концу очистки всей поверхности ее активность выравнивается.

В месте удара абразивных частиц основа разрушается и обнажает так называемая ювенильная поверхность ее материала. Ювенильная поверхность отличается очень высокой активностью. Если ювенильная поверхность образована в глубоком вакууме, то ее активность спадает медленно. Ювенильные поверхности двух твердых материалов, приведенные в соприкосновение, при сжатии способны прочно соединяться даже при комнатной температуре.

Например, при контакте ювенильных поверхностей, полученных разрушением алюминия и кремния в вакууме, уже через 1 с при температуре 20 °С возникает сцепление, по прочности превосходящее прочностные свойства алюминия. В вакууме $1,33 \cdot 10^{-6}$ Па за промежуток времени 1 с на

Методы регулирования прочностных свойств покрытий

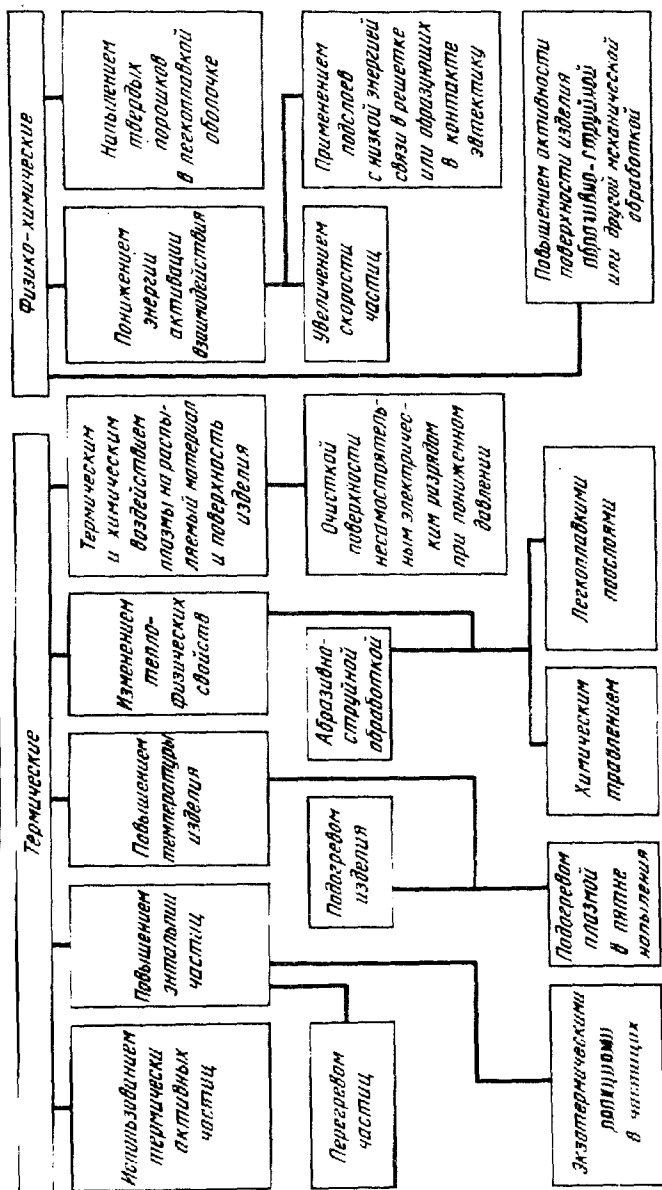


Рис. 54. Методы регулирования прочностных свойств покрытий

нильной поверхности образуется не более 0,01 монослоя адсорбированных атомов, т.е. практически вся поверхность остается активной.

Повторение опыта в атмосферных условиях дает отрицательные результаты. Поверхности кремния и алюминия окислялись и соединения между ними не возникало. Эти эксперименты подтверждают, что на воздухе очищенная поверхность основы очень быстро теряет активность.

Химическое травление поверхности изделия перед напылением требует применения и разработки специальных травителей. Неправильный выбор травителя может дать отрицательные результаты, поскольку вызовет пассивацию поверхности и приведет к понижению прочности сцепления. Применение химической обработки поверхности перед нанесением покрытий — одна из малоизученных областей технологии. Однако перспективы исследований в этом направлении указывают результаты некоторых работ.

Предложен способ подготовки поверхности алюминия и его сплавов для нанесения оксидных покрытий путем травления. Сущность способа заключается в подборе условий травления, обеспечивающих различную скорость растворения отдельных участков поверхности металла. В результате травления поверхность становится шероховатой с увеличенной площадью и равномерно развитым рельефом со средней высотой неровностей профиля до 120 мкм. В результате травления прочность сцепления увеличивается незначительно (около 1,5 раз) и только при нанесении оксидов.

Предварительная подготовка поверхности механическими методами (такими как шлифование, абразивно-струйная обработка) влияет не только на стадию активации, но и резко увеличивает скорость диффузии в контакте между материалом покрытия и основы. Вследствие обработки

Таблица 7. Энергия активации самодиффузии никеля в поверхностном слое, полученном различными методами обработки

Поверхность	Энергия активации, кДж/моль	
	никеля	сплава ХН77 ТЮР
Электрополированная	190	197
Отожженная	—	187
Шлифованная	163	168
После пескоструйной обработки	131	160

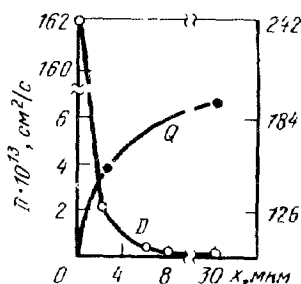


Рис. 55. Зависимость коэффициентов диффузии D и энергии активации Q самодиффузии никеля от глубины x шлифованного образца

Поверхностный слой насыщается структурными дефектами и приобретает аномальные физико-химические свойства. Такое состояние влияет на кинетику диффузионных процессов и его тщательно изучают.

После абразивно-струйной обработки скорость самодиффузии и диффузии в поверхностном слое значительно выше, чем после электрополирования. Например, в никеле и никелевом сплаве ХН77ТЮР после пескоструйной обработки скорость самодиффузии никеля при 700°C возрастает в 30 раз. Шлифование и фрезерование при тех же условиях увеличивает скорость самодиффузии никеля примерно на два порядка. Энергия активации самодиффузии в поверхностном слое также зависит от способа обработки поверхности (табл. 7) и составляет наименьшую величину после пескоструйной обработки. Наиболее велика энергия активации самодиффузии после электрополирования.

Коэффициент самодиффузии никеля резко уменьшается по мере удаления от поверхности (рис. 55): на глубине 30 мкм он почти в 90 раз меньше, чем в тонком поверхностном слое. Энергия активации при этом возрастает в два раза.

Дефекты структуры, возникающие после механической обработки поверхности, весьма устойчивы и влияют на диффузию даже при температуре, превышающей температуру рекристаллизации. В никеле при температуре, соответствующей весьма развитым стадиям рекристаллизации, наблюдается ускорение диффузии в шлифованной поверхности по сравнению с электрополированной. Например, скорость диффузии в шлифованной поверхности при 800°C ($0,62T_{\text{пл}}$) в 25 раз и при 900°C ($0,68T_{\text{пл}}$) в 7 раз выше, чем в электрополированной.

Рассматриваемый эффект зависит от природы металла и типа его обработки. В никеле он больше, чем в меди и железе. В меди влияние шлифования еще сохраняется после нагрева до $0,7T_{\text{пл}}$. Между тем в железе эффект исчезает, как только начинается рекристаллизация ($0,45T_{\text{пл}}$). Разница в поведении этих металлов объясняется различной энергией дефектов упаковки в них. Никель и медь — металлы с низкой энергией дефектов упаковки и скорость разупрочнения в них металла, переломание и аннигиляция дислокаций затруднены, плотность дислокаций уменьшается медленно. Поэтому удается регистрировать повышенную скорость диффузии в приповерхностных слоях при достаточно высокой температуре.

Закономерности диффузии в сильно деформированных приповерхностных слоях в полной мере могут быть отнесены к диффузионным процессам в изделии и частицах при напылении. Более того, в момент образования покрытия объемные процессы будут интенсифицироваться эластической деформацией обоих материалов в контактной зоне. При абразивно-струйной подготовке поверхности высота образующихся микронеровностей может быть различной у материалов с разными меха-

ческими свойствами. При обработке коррозионнотстойкой стали типа 12X18H9T высота микронеровностей составляет 50 – 70 мкм.

Из способов предварительной подготовки под напыление заслуживает внимания способ нанесения легкоплавкого металла на поверхность изделия. Применение этого способа при изготовлении абразивного инструмента позволяет увеличить прочность сцепления твердых напыляемых частиц абразива, которые подплавляют легкоплавкий металл при напылении и прирастают к основе. Поэтому металл подбирают так, чтобы температура контакта была выше его температуры плавления.

Разновидностью этого способа является нанесение покрытий *плакированными порошками*, т.е. порошками, у которых каждая частица представляет собой ядро, покрытое металлической оболочкой. В качестве оболочки применяют никель, хром, медь, алюминий и другие металлы. В зависимости от назначения покрытия ядром частиц могут служить окси-

ды, карбиды, нитриды или абразивные материалы. Металл оболочки при нагреве плавится, при ударе об основу обтекает твердую частицу и прирастает к поверхности основы. Другой функцией металлической оболочки является защита ядра от вредного химического воздействия окружающей атмосферы. Поэтому метод нанесения покрытий плакированными порошками в классификационной схеме относится к физико-химическим методам.

Для повышения химической активности основы из оксидов можно применять легирование их поверхности оксидами с низкой энергией связи такими как оксиды BaO, CaO и т.п. Оксиды с низкой энергией связи снижают энергию активации процесса взаимодействия напыляемых частиц с поверхностью основы.

Так как напыление с местной защитой и в камерах с контролируемой атмосферой используют все шире, получили распространение методы термической активации основы как предварительным подогревом, так и подогревом плазмой в пятне напыления. На воздухе подогрев большинства металлов вследствие окисления ограничен температурой 100 – 300 °С.

Повышать качество покрытий можно, увеличивая температуру или начальную скорость напыляемых частиц. Как было показано, прочность сцепления частиц определяется температурой, устанавливающейся в контакте между частицей и напыляемой поверхностью, а также временем кристаллизации τ_0 . Увеличивать температуру контакта T_k и время кристаллизации τ_0 можно как повышением температуры изделия, так и перегревом напыляемых частиц выше температуры плавления $T_{пл}$. Поэтому, когда местный или общий подогрев изделия недопустим или ограничен низкой температурой, активировать процесс образования покрытия можно перегревом частиц.

Для повышения качества покрытий используют подогрев основы и

нагрев частиц выше температуры плавления их материала, т.е. перегрев частиц ΔT . Рассмотрим обе возможности.

Для случая напыления частиц алюминия на компактную (кривые 1 и 2) и напыленную (3, 4) основу результаты расчета температуры контакта в зависимости от перегрева напыляемых частиц при постоянной температуре основы $T_2 = 0^\circ\text{C}$ и различной температуре подогрева основы, без перегрева частиц $T_1 = T_{\text{пл}}$ представлены на рис. 56. При напылении на компактную основу, имеющую высокую теплопроводность, перегрев частиц (кривая 1) в меньшей степени влияет на $T_{\text{к}}$, чем подогрев основы (кривая 2). Однако, если теплопроводность основы будет в три раза меньше (что приблизительно соответствует теплопроводности покрытия, напыленного из того же материала), то кривые 3 и 4 сближаются. Таким образом, при напылении на изделия из материала с невысокой теплопроводностью или при формировании самого слоя покрытия перегрев частиц также значительно повышает прочность и качество покрытий, как и подогрев изделия.

На прочность соединения частиц при напылении существенно влияние оказывает длительность взаимодействия τ_0 , определяемая периодом кристаллизации частицы. Приведем пример изменения при электродугговой металлизации периода кристаллизации τ_0 в зависимости от температуры перегрева частиц $\tau_0 (\Delta T)$ и температуры подогрева основы $\tau_0 (T_2)$. Такие зависимости были определены для частиц напыляемого

алюминия диаметром 100 мкм при скорости соударения $v = 70$ м/с. Полученные результаты при напылении частиц алюминия на алюминиевую основу (рис. 57) показывают сложную зависимость τ_0 от перегрева частиц (кривая 1) и подогрева основы (кривая 2). Однако очевидно, что нет какого-либо существенного преимущества одного из параметров перед другим.

Рассмотрим еще один важный и интересный вопрос: как изменяется прочность сцепления покрытия с основой по мере увеличения температуры напыляемых частиц? Для оценки изменения прочности воспользуемся нормированным выражением прочности (1.4) и уравнением (1.5), подставив в них соответствующие данному случаю взаимодействия $t =$

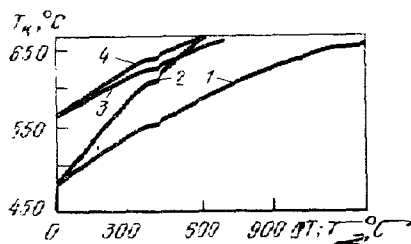


Рис. 56. Зависимость температуры контакта $T_{\text{к}}$ от температуры подогрева основы T_2 при температуре частиц, равной температуре плавления их материала (кривые 2, 4) в зависимости $T_{\text{к}}$ от величины перегрева ΔT частиц выше температуры плавления при $T_2 = 0^\circ\text{C}$ (кривые 1, 3): 1, 2 — напыление на компактную (литую) алюминиевую основу; 3, 4 — на ранее напыленное алюминиевое покрытие с теплопроводностью, в три раза меньшей теплопроводности алюминия

$= \tau_0$ и T_K . Получим теоретическое выражение изменения относительной прочности сцепления напыляемых частиц в результате химического взаимодействия в контакте:

$$\frac{\sigma(T_K, \tau_0)}{\sigma_{\max}} = 1 - \exp \left[- \frac{\nu \tau_0}{\exp \left(\frac{E_a}{kT_K} \right)} \right], \quad (V.6)$$

где σ_{\max} — максимально возможная прочность сцепления при напылении данной пары материалов, определяющая уровень нормирования; T_K — температура контакта, К.

При напылении частиц алюминия с температурой, равной температуре плавления $T_{пл}$, на алюминиевую компактную основу прочное сцепление частиц с основой, соответствующее $0,7\sigma_{\max}$, согласно экспериментальным данным, наступает при $T_K = 600^\circ\text{C}$ и $\tau_0 = 4 \cdot 10^{-6}$ с. По соотношению (1.6) находим для соединения алюминия с алюминием энергию активации $E_a \approx 1,3$ эВ.

На рис. 58 результаты расчетов (кривая 2) относительной прочности сцепления по выражению (V.6) сопоставлены с экспериментальными

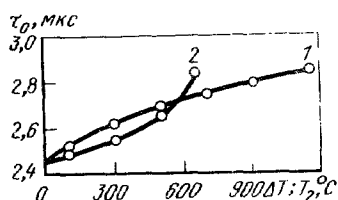


Рис. 57. Зависимость длительности взаимодействия τ_0 от перегрева частиц ΔT при постоянной температуре основы $T_2 = 0^\circ\text{C}$ (кривая 1) и от подогрева основы T_2 при постоянной температуре частиц равной температуре плавления (кривая 2)

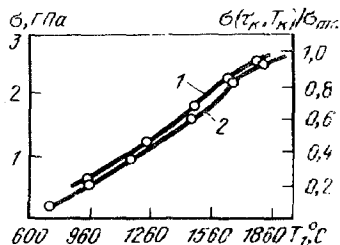


Рис. 58. Прочность сцепления покрытия с основой σ , определенная по клеевой методике (кривая 1), и рассчитанная относительная прочность сцепления (кривая 2) в зависимости от среднеарифметической температуры T_1 напыляемых частиц

данными (кривая 1) по прочности сцепления алюминиевого покрытия с основой из алюминия, определенной с помощью клеевой методике. Близкий ход кривых 1 и 2 подтверждает обоснованность основных допущений, принятых при разработке моделей взаимодействия материалов при напылении, и позволяет сделать вывод о целесообразности практического применения методики расчета температуры контакта и времени кристаллизации.

Напыляемые частицы кроме тепловой получают также кинетическую энергию. Оба вида энергии, как было показано, участвуют в формировании покрытия и определяют его структуру и качество. При дуговой металлизации, газопламенном и плазменном напылении скорость частиц не велика и главную роль в механизме прочного соединения частиц играют химические процессы. В случае нанесения покрытий в разреженной контролируемой атмосфере или при детонационно-газовом напылении скорость частиц увеличивается в несколько раз и поэтому возрастает роль механических факторов, вызывающих активацию материалов в зоне соударения частиц путем пластической деформации и сдвига.

И.А.Харламовым было экспериментально изучено взаимодействие и возможность образования соединения при детонационно-газовом напылении между металлами, оксидами, графитом и тугоплавкими соединениями. Чтобы шероховатость поверхности основы не влияла на прочностные сцепления, поверхность образцов перед напылением полировали. По оценке скорости частиц в экспериментах составляла 500 – 600 м/с при умеренном их нагреве. Исследование взаимодействия около 200 пар материалов показало, что детонационно-газовое напыление позволяет прочно соединять с основой, находящейся при температуре 20 °С, большинство частиц самых различных материалов.

Анализ экспериментальных данных позволил сделать ряд выводов о взаимодействии материалов при детонационно-газовом напылении: 1) вид диаграммы состояния двойной системы для материала частицы и основы не влияет на качество сцепления; 2) чем больше энергия субстанции и выше температура плавления материала основы, тем меньше частиц материала обладает способностью к прочному сцеплению с основой; 3) чем крупнее напыляемые частицы, тем хуже они сцепляются с основой, что объясняется уменьшением их скорости и температуры. В опытах с железом и титаном применяли частицы диаметром 150 мкм, во всех остальных опытах – частицы диаметром 50 мкм и более.

Детонационно-газовое напыление обеспечивает прочное сцепление без подогрева основы. Так, при плазменном напылении на вольфрам молибдена на полированный молибден, нагретый до 200 °С, соединения не образуется. Прочное соединение возникает только при напылении в защитной атмосфере, когда нагрев основы может быть доведен до 600 °С без окисления. Высокая кинетическая энергия и нагрев до плавления частиц при детонационно-газовом напылении дают возможность наносить молибден на полированный молибден без его гонимости. При этом методе частицы приобретают пластические свойства вследствие нагрева газом и могут достигать предплавления температур.

При детонационно-газовом нанесении покрытий механизм их формирования и прочного соединения с основой определяется как термической, так и механической активацией, поскольку напыляемые частицы имеют высокую скорость. Очень важно правильно выбрать оптимальное соотношение между кинетической и тепловой энергией частиц для образования покрытия с максимальными свойствами. Увеличение скорости частиц в пластичном состоянии до некоторого критического значения будет повышать прочность их соединения в покрытии. При скорости частиц выше критического значения они образуют в месте удара глубокие луки, а у расплавленных частиц возникают кумулятивные эффекты, разрушающие слои поверхности основы. Кроме того, при высокой скорости частиц уменьшается коэффициент использования материала вследствие большого разбрызгивания частиц при ударе.

Для повышения качества самого слоя покрытия и, в первую очередь когезии можно использовать термически активные частицы, т.е. создавать в процессе формирования покрытия условия, при которых напыляемые частицы ложатся на еще не остывшие частицы предыдущего слоя. Наиболее близкие к этим условия имеются в каждом импульсе детонационно-газового напыления. В других методах газотермического нанесения покрытий эффект может проявляться при высокой производительности напыления и большом коэффициенте сосредоточенности струи напыляемых частиц.

Одним из способов повышения адгезии и когезии покрытий является применение переходных слоев, т.е. подслоев, с пониженной теплопроводностью. При напылении на такой подслои (рис. 59) увеличиваются тем-

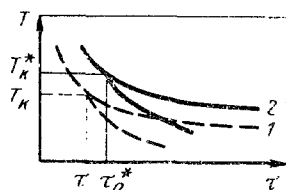


Рис. 59. Схема увеличения прочности сцепления между частицами в покрытии при использовании термически активных частиц или применении подслоя с пониженной теплопроводностью

пература контакта T_K до T_K^* и длительность кристаллизации с τ_0 до τ_0^* . Соответственно растет прочность сцепления частиц и переходит с уровня прочности $N(\tau_0; T_K)/N_0 = 0,3$ (рис. 59, кривая 1) на $N(\tau_0^*; T_K^*)/N_0 = 0,8$ (рис. 59, кривая 2).

С целью повышения адгезии покрытий из тугоплавких оксидов преимущественно на изделия наносят подслои из материалов, имеющих высокую энтальпию частиц в расплавленном состоянии или из материалов, которых в процессе напыления происходит экзотермическая реакция выделением тепла (нанесение покрытий из термореагирующих порошков). Затем на этот подслои наносят основное покрытие. Такой подсло-

может также выполнять функцию материала, сглаживающего переход от температурного коэффициента линейного расширения покрытия к температурному коэффициенту линейного расширения материала основы. Наибольшее распространение в практике напыления получили металлы никель и алюминий. Эти порошки представляют собой частички алюминия (желательно сферической формы), покрытые слоем никеля химическим или вакуумным способом.

Проанализируем влияние энергетического состояния напыляемых частиц на механические свойства покрытий и, в частности, на прочность сцепления покрытия с основой. Энергия, запасенная частицами, оценивалась по их энтальпии, так как энтальпия характеризует накопление частицами энергии за счет различных процессов: нагрева, плавления, фазовых превращений и различных видов химического взаимодействия между материалами, из которых состоит частица.

Наиболее высокую энтальпию имеют частицы вольфрама и молибдена (соответственно, в расплавленном состоянии 130 и 110 кДж/моль). Запасенная частицами этих материалов энергия достаточна для термической активации поверхности основы и прочного сцепления покрытия с металлами без специальной подготовки их поверхности (исключая медь и ее сплавы). При напылении других материалов с меньшей энтальпией частиц этих же результатов можно добиться путем абразивно-струйной обработки поверхности. Однако ни вольфрам, ни молибден не могут быть рекомендованы в качестве покрытия или подслоя для работы при высоких температурах в активных средах. Они интенсивно окисляются при температурах 300–400 °С, а образующиеся оксиды "разрыхляют" защитное покрытие. Кроме того, эти металлы дороги и дефицитны.

Одним из перспективных материалов для подслоев является терморезагирующий никель-алюминиевый порошок. При соотношении 50 % Ni + 50 % Al экзотермическая реакция дает энтальпию частиц приближающуюся к энтальпии вольфрама и молибдена.

Представить изменение свойств покрытий при плазменном напылении обычными и терморезагирующими материалами можно в виде графической зависимости прочности сцепления покрытия с основой от расстояния напыления. Рассмотрим один из вариантов такой зависимости (рис. 10, кривая 1). Если принять, что начало координат отнесено к месту ввода проволоки или порошка в распылитель ($L = 0$), то в зоне I будет происходить эффективный нагрев частиц распыляемого материала. Протяженность зоны близка к длине ядра плазменной струи и несколько изменяется в зависимости от теплофизических свойств напыляемого материала. Высокую прочность сцепления покрытий в зоне II можно объяснить существенным подогревом поверхности струей перегретых плазмособравующих газов. Практически при приближении основы к ядру плазменной струи процесс напыления переходит в известный процесс наплавления

порошком, протекающий с оплавлением (запотеванием) обрабатываемой поверхности изделия. Граница между зонами II и I может изменяться в достаточно широких пределах в зависимости от теплофизических свойств плазменной струи напыляемого материала и материала изделия.

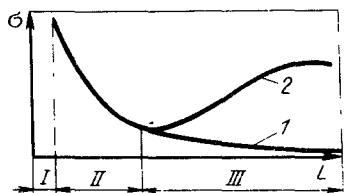


Рис. 60. Схема изменения прочности сцепления покрытия с основой в зависимости от дистанции напыления:

1 — напыление обычных материалов; 2 — напыление термореагирующих порошков;

I — наплавка порошков (длина зоны I близка к длине ядра плазмы); II — подогрев основы плазмой (50–150 мм); III — зона остывания для обычных материалов (1) и зона экзотермической реакции для термореагирующих порошков (2)

кие, периферийные) практически не участвуют в образовании покрытия, отскакивают при ударе, чем снижают коэффициент использования материала.

При напылении термореагирующих порошков наблюдается совершенно другая картина в зоне III (рис. 60, кривая 2). В результате выделения дополнительной энергии от экзотермической реакции увеличивается прочность сцепления покрытия, что объясняется повышением теплоудержания частиц и, следовательно, повышением температуры контакта T_k .

Для нанесения покрытий из тугоплавких оксидов в качестве материала подслоя может быть использован ниохром или никель-алюминиевый сплав типа ВКНА. Оксидные пленки на подслое из этих материалов в благоприятных условиях напыления покрытий из тугоплавких оксидов могут образовывать с ними прочные химические соединения шпинельного типа.

Очень хорошие результаты дает метод, одновременно использующий возможности термического и химического воздействия плазмы в процессе напыления. В этом случае покрытия наносят в камере с контролируемой атмосферой и пониженным регулируемым давлением (нанесение покрытий в динамическом вакууме). Материал покрытия синтезируется

Нанесение покрытий обычно ведут на дистанции L , соответствующей границе зон II и III, с целью получения достаточно высокой прочности сцепления $\bar{\sigma}$ и предотвращения перегрева изделия и нанесения покрытия (см. рис. 60).

В зоне III прочность сцепления покрытия с основой постепенно снижается из-за остывания напыляемых частиц и особенно мелких. Прочность сцепления снижается медленнее, чем температура частиц. По-видимому, с увеличением дистанции напыления покрытие в большей степени формируется из перегретых крупных частиц, которые оседают в центре сферы жидкую фазу. Затвердевшие частицы (мелкие, периферийные)

процессе напыления. Вводят, например, в плазму азота напыляем ~~не~~ металлические частицы титана, можно получить покрытие из нитрида титана. Пониженное давление в камере позволяет применять для подогрева и очистки поверхности изделия в пятне напыления самостоятельный электрический разряд, который накладывается на плазму и горит между ~~плазмотроном~~ и изделием. Это значительно повышает прочность сцепления, плотность и качество покрытий. Кроме того, при пониженном давлении появляется возможность наносить покрытия из мелких частиц с размером в несколько микрон, что улучшает структуру покрытия и повышает его плотность. Напыление такими частицами в плотной атмосфере затруднено или невозможно, поскольку они вследствие малой массы не достигают поверхности изделия.

Мы рассмотрели и установили взаимосвязь между основными физическими параметрами процесса (T_K ; τ_0 ; v ; E_a и др.) газотермического нанесения покрытий, которые определяют возможность получения покрытия и его основные свойства.

Глава VI. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ В ВАКУУМЕ

§ 1. Испарение

Покрытия в вакууме получают осаждением и конденсацией напыляемого материала на поверхности изделия. Для этого материал покрытия испаряют или подвергают распылению из твердого состояния. Отличительной особенностью процесса является то, что покрытие образуется из атомов или ионов или же тех и других частиц одновременно. Для получения покрытий сложного состава из атомов различных элементов их паровые потоки смешивают. Поскольку потоки пара способны смешиваться в любых пропорциях, покрытие может состоять из любых компонентов независимо от их взаимной растворимости в твердом или жидком состоянии. Конденсацией получают покрытия из различных сочетаний металлов с жидкой средой, металлов с оксидами, карбидами, нитридами и другими химическими соединениями. Кроме того, покрытия наносят из соединений стехиометрического состава. Изменяя во времени производительность и интенсивность потоков пара, регулируют структуру покрытия, получая однослойные, многофазные, микропористые дисперсно-упрочненные и другие виды покрытий.

Образование покрытия конденсацией определяется последовательным течением ряда сложных физико-химических процессов: 1) испарением или распылением исходного материала покрытия; 2) направленным массопереносом в виде потока атомов или ионов материала покрытия на

поверхность основы; 3) соударением потока с поверхностью и последующей адсорбцией или десорбцией атомов или ионов на ней; 4) поверхностной диффузией адатомов к местам предпочтительного образования зародышей и ростом зародышей – островков до срастания; 6) срастанием островков в сплошную пленку; 7) ростом сплошной пленки и образованием покрытия необходимой толщины.

Испарение, перенос атомов и ионов, а также формирование самого покрытия зависят от степени вакуума в камере, где проводят напыление. Введем понятие средней длины свободного пробега λ определяющую среднее расстояние, которое проходят атомы между двумя последовательными столкновениями. В зависимости от соотношения между расстоянием L от испарителя до покрываемой поверхности и средней длиной свободного пробега атомов различают три типа вакуума: низкий ($\lambda < L$), средний ($\lambda \approx L$) и высокий ($\lambda \gg L$).

В низком вакууме каждый атом до образования покрытия много раз сталкивается с молекулами окружающего газа и поэтому перемещается хаотично, а его траектория движения имеет вид ломаной линии. Первоначальное направление движения атомов нарушается, поток пара перемешивается, что позволяет наносить в такой паровой среде равномерно по толщине покрытия.

В высоком вакууме атомы, покинувшие испаритель, двигаются по прямым линиям независимо друг от друга без столкновений вплоть до конденсации и образования покрытия. Форма покрытия и его толщина определяются формой и плотностью потока испаренных атомов.

В зависимости от отклонения от равенства $\lambda \approx L$ в среднем вакууме могут наблюдаться явления, характерные как для низкого, так и для высокого вакуума.

Из кинетической теории газов следует, что средняя длина свободного пробега молекул λ обратно пропорциональна давлению газа P при постоянной температуре T :

$$\lambda = \frac{1}{n_0 Q^2 \pi \sqrt{2}} = \frac{kT}{P Q^2 \pi \sqrt{2}}, \quad (VI.1)$$

где $n_0 = P/kT$ – число молекул в единице объема; k – постоянная Больцмана; Q – эффективный диаметр молекулы (в предположении, что они являются упругими шарами).

При нормальных условиях ($P = 1,6$ МПа и $T = 273$ К) в 1 см^3 любого газа содержится $n_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ см}^3$ молекул и n_0 называют *числом Ломмонта*.

При расчете по этой формуле средняя длина свободного пробега молекул воздуха при различных давлениях будет оцениваться следующими величинами:

$P, \text{Па} \dots 10^5$	$1,33 \cdot 10$	$1,33$	$1,33 \cdot 10^{-1}$
$\lambda, \text{см} \dots 7 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-1}$	5
$P, \text{Па} \dots \dots \dots$	$1,33 \cdot 10^{-2}$	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$
$\lambda, \text{см} \dots \dots \dots$	$5 \cdot 10$	$5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^3$

Таким образом при давлении $P = 133,3 \cdot 10^{-5}$ Па средняя длина свободного пробега молекул составляет примерно 500 см и в этом случае движение атомов пара можно считать прямолинейным. Дальнейшее понижение давления до $133,3 \cdot 10^{-6}$ Па увеличивает длину свободного пробега до десятков метров и испарение практически происходит в виде молекулярных потоков, т.е. без столкновения и рассеяния атомов даже в больших камерах.

Для описания молекулярных потоков при небольшом давлении паров, когда средняя длина свободного пробега молекул во много раз превосходит размеры испарителя, применяют законы Ламберта, разработанные для оптики. Впервые на такую возможность обращено внимание в работах Кнудсена.

Согласно первому закону считают, что интенсивность потока пара в направлении, которое отклоняется от нормали к поверхности испарения на угол φ , пропорционально косинусу этого угла $\cos \varphi$. Согласно второму закону, количество осажденного вещества обратно пропорционально квадрату расстояния от испарителя до напыляемой поверхности.

Испарение веществ в результате нагревания может происходить из жидкого и твердого состояния. В случае испарения твердого вещества процесс называется сублимацией.

С поверхности жидкости, имеющей температуру T , атом переходит в пар, если его энергия колебаний равна или превышает энергию связи E с ближайшими соседями. Исходя из закона Больцмана $\chi \exp[-(E/kT)]$ вероятность испарения за 1 с пропорциональна выражению $\nu \exp[-(E/kT)]$, где ν — частота колебаний атомов на поверхности. Однако скорость испарения при данной температуре дополнительно будет зависеть от скорости рассеивания пара у поверхности испаряемого вещества. Этот процесс определяется степенью вакуума или средней длиной свободного пробега испарившегося атома между соударениями с молекулами остаточных газов и ранее испарившимися атомами. В высоком вакууме, в котором длина свободного пробега атомов больше размеров камеры и столкновения атомов можно пренебречь, скорость испарения будет определяться соотношением Ленгмюра

$$m = 4,4 \cdot 10^{-4} P \sqrt{M/T}, \quad (VI.2)$$

где m — масса вещества, испаряющегося с единицы поверхности в единицу времени; M — молекулярная масса испаряемого вещества; T — температура испарения; P — давление насыщенного пара, Па.

Температурой испарения условно считают температуру, при которой давление насыщенных паров испаряемого вещества составляет 1,33

Зависимость давления (или упругости) насыщенного пара от температуры выражается уравнением Клапейрона—Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{V_{\text{п}} - V_{\text{ж}}},$$

где $V_{\text{п}}$ и $V_{\text{ж}}$ — молекулярные объемы пара и жидкости соответственно; $\Delta H_{\text{исп}}$ — теплота фазового перехода в данном случае теплота испарения. Вид этой формулы не зависит от природы жидкости, которая испаряется.

При $V_{\text{ж}} \ll V_{\text{п}}$ и $V_{\text{п}} = RT/P$ получим $\lg P = -(A/B) + B$, где $A = \Delta H_{\text{исп}}$ и B — константы.

Упругость паров практически не зависит от давления окружающей газа. Нагрев при испарении резко увеличивает давление насыщенных паров. Например, при испарении хрома и алюминия давление насыщенных паров возрастает на порядок при повышении температуры на 10–15°С.

При повышении давления и, следовательно, увеличении вероятного столкновения испарившихся атомов около поверхности, с которой происходит испарение, образуется пограничный слой. Теперь испарившийся атом может попасть в камеру, только пройдя путем диффузии сквозь пограничный слой. В результате испарение сильно замедляется. Кроме того, скорость испарения может уменьшаться или увеличиваться из-за загрязнения поверхности жидкости примесями и оксидными пленками, которые попадают через атмосферу камеры или присутствуют в испаряемом веществе. Эти примеси влияют на энергию связи E атомов на поверхности испаряемой жидкости, а плотные оксидные пленки задерживают поступление атомов из объема металла на испаряемую поверхность.

Испарением наносят покрытия толщиной до 1–2 мм при производительности испарения $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ г/(см² · с).

Особый случай наблюдается при испарении сплавов. У большинства сплавов компоненты имеют различные упругости давления паров при испарении. Поэтому состав паров и, следовательно, состав покрытия будут отличаться от состава исходного материала в испарителе.

Как и чистые металлы, сплавы испаряются в виде отдельных атомов. При одинаковой температуре давление пара данного металла над жидким сплавом будет ниже давления пара над чистым расплавом этого металла. Для идеальных сплавов, например, для бинарного сплава из металлов A и B , можно записать: $P_A = x_A P_A^0$; $P_B = x_B P_B^0$, где P_A и P_B — парциальные давления паров металлов, входящих в сплав; P_A^0 и P_B^0 — давление паров при испарении из чистых металлов при той же температуре; x_A и x_B — мольные концентрации металлов в сплаве ($x_A + x_B = 1$).

Это выражение является одной из форм закона Рауля, согласно которому при данной температуре парциальное давление пара компонента в смеси над идеальным раствором уменьшается пропорционально его молярной концентрации в сплаве. Идеальными называют сплавы, для которых теплота смешения и изменение объема при сплавлении чистых металлов равны нулю. При $P_A^0 \approx P_B^0$; $P_A/P_B \approx x_A/x_B$ и будет происходить равновесное испарение, т.е. состав сплава и состав пара будет оставаться практически постоянными в процессе испарения.

Если $P_A^0 \neq P_B^0$, то $P_A/P_B = P_A^0/P_B^0 = x_A/(1 - x_A)$.

Рольство сплавов не являются идеальными растворами и поэтому при испарении отклоняются от закона Рауля. Для описания процесса испарения этих сплавов применяют эмпирическую величину, называемую активностью α . Активность представляет отношение давления насыщенного пара рассматриваемого компонента P к давлению его пара в чистом веществе P^0 :

$$\alpha = P/P^0. \quad (VI.3)$$

Коэффициент активности f связывает активность с молярной концентрацией вещества x :

$$\alpha = fx. \quad (VI.4)$$

Для идеальных сплавов коэффициент активности равен единице. В зависимости от типа реального сплава коэффициент активности может быть больше или меньше единицы. Таким образом, для реального сплава давление пара его компонентов составит: $P_A = f_A x_A P_A^0$; $P_B = f_B x_B P_B^0$. В сплаве с начала испаряется компонент, имеющий высокое давление пара. Затем происходит испарение компонента с низким давлением пара, поскольку его концентрация в расплаве возрастает. Соответственно не применяя специальных технологических приемов, слои металла, прилегающие к основе, будут обогащены легколетучими компонентами.

Необходимо отметить, что при нагреве и испарении соединений, тиооксидов, карбидов, обычно происходит диссоциация молекул соединения и образуются газообразные продукты, резко отличающиеся от исходного соединения.

Методы прямого испарения дают потоки пара с низкой энергией, что приводит при конденсации к образованию покрытий низкого качества с низкой адгезией. Так, при прямом испарении металлов с помощью даже мощного высокоэнергетического источника, каким является электронный пучок, энергия испаряемых атомов не превышает 0,3 эВ, а паровой поток практически полностью состоит из нейтральных атомов. Степень ионизации атомов потока не превышает 0,05 – 0,1 %.

Для получения покрытия высокого качества необходимо активировать процесс его зарождения и роста. В 60-х годах был разработан способ ионного осаждения, при котором нанесение осуществляется в электрическом разряде в среде аргона. Изделие является катодом, а испаритель — анодом тлеющего разряда. Испарение осуществляется обычными методами термического нагрева.

Ионы аргона, ускоренные в тлеющем разряде, бомбардируя поверхность основы, очищают ее. После очистки наносят покрытие, адгезия которого увеличивается вследствие предварительной очистки поверхности основы. Кроме того, испаренные атомы возбуждаются и ионизируются в плазме тлеющего разряда, что повышает энергию потока в целом. Правда, степень ионизации потока невелика и обычно не превышает 10%. Этот процесс в условиях среднего вакуума $1 - 10^{-1}$ Па дает возможность получать покрытия, однородные по толщине с хорошей адгезией.

Дальнейшее повышение энергии потока пара было получено приложении к нему несамостоятельного дугового разряда анодной формы. Это так называемый электронно-лучевой плазменный способ напыления (рис. 61), разработанный в Институте металлургии им. А.А.Байкова

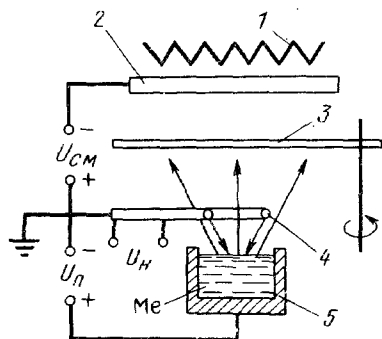


Рис. 61. Схема электронно-лучевого плазменного способа нанесения покрытий:

1 - нагреватель; 2 - основа; заслонка; 4 - катод; 5 - анод

СССР. Его основой служит электронно-лучевая система с термометрическим кольцевым катодом, эмитирующим электроны, которые притягиваются потенциалом U_H и бомбардируют поверхность металла, приводя к его испарению. В результате столкновения с электронами часть испаренных атомов ионизируется и при определенной скорости испарения между кольцевым катодом и поверхностью металла возникает такая высокая плотность пара, что происходит пробой промежутка катод - анод. Работа испарителя переводится в режим несамостоятельного разряда. Этот разряд характеризуется большим током и малым падением напряжения в промежутке анод - катод. Высокая плотность пара между катодом и анодом приводит к частым соударениям атомов с ионами и в результате энергия нейтральных атомов значительно повышается. В целом ток пара состоит из ионов, возбужденных атомов и вторичных эле-

и, образующихся при столкновении первичных электронов с атомами ионами и атомными ионами вещества. Конденсация потока и образование покрытия происходит в присутствии ионов испаряемого металла, энергию которых можно регулировать величиной подаваемого на изделие отрицательного потенциала смещения $U_{см}$, а степень ионизации — напряжением и током разряда, а также парциальным давлением и потенциалом ионизации испаряемого металла. Работа в режиме низковольтного несамостоятельного разряда дает высокую степень ионизации пара, приближающуюся к 100 %.

Электронно-лучевое плазменное напыление позволяет наносить с высокой производительностью чистые металлы и тугоплавкие соединения, которые образуются в процессе напыления. Для этого в плазму испаряемого металла вводят активный газ, который, вступая в химическую реакцию с металлом, образует новое соединение. В качестве реакционных газов применяют азот, кислород, ацетилен, оксид углерода и, соответственно, получают покрытия из нитридов, оксидов, карбидов или оксинитридов металлов. Сам процесс называется *реакционным (реактивным) напылением*.

На основе другой схемы испарения с наложением электродугового разряда на паровой поток разработан Харьковским физико-техническим институтом АН СССР процесс напыления конденсацией паров в вакуумной бомбардировке (метод КИБ). В этом случае испаряемый металл является катодом, а не анодом как при электронно-лучевом плазменном напылении. Следует отметить, что анодное пятно имеет преимущество перед катодным пятном, поскольку позволяет избавиться от жидкой фазы вследствие диффузной формы пятна, которое покрывает поверхность испаряемого металла.

- Распыление

Этот метод создания атомарных, молекулярных и ионных потоков для нанесения покрытий конденсацией — это распыление твердого напыляемого материала без перевода его в состояние расплава. Такой процесс известен уже более 100 лет и впервые наблюдался на катоде тлеющего разряда, вследствие чего носит название *катодного распыления*. При катодном распылении материал покрытия представляет собою мишень (катода), которая испускает частицы под действием удара заряженными ионными и нейтральными частицами разряда.

Вплывающий разряд зажигают в инертном газе при относительно высоком давлении (от 10^{-2} до 10^4 Па). Поэтому средняя длина свободного пробега электронов и атомов газа и распыляемой мишени мала по сравнению с размерами самого разряда. Благодаря многократным столкновениям между частицами в разряде происходит ионизация. Ионы из атомов мишени

могут также образовываться в результате ее бомбардировки ионизованным потоком частиц разряда.

Из теории разрушения твердых материалов радиационными потоками частиц большой энергии известно, что налетающая частица передает свою энергию атомам решетки мишени, проникая под ее поверхность на определенную глубину. Передача энергии происходит путем соударения, в результате чего энергия бомбардирующего иона уменьшается. Когда энергия иона становится меньше энергии, необходимой для смещения атомов решетки, ион останавливается. При соударении и проникновении иона атомы на поверхности мишени получают большую энергию, выбиваются из решетки и распыляются в окружающее пространство.

Для начала процесса распыления энергия иона должна превышать некоторую определенную величину. Минимальная энергия ионов, приводящая к выбиванию атомов с поверхности мишени, называется *пороговой энергией распыления*. Эксперименты показывают, что ее значение зависит от типа бомбардирующих ионов, энергии связи атомов материала мишени и ряда других параметров (табл. 8). Пороговая энергия обычно тем выше, чем больше энергия связи атомов в решетке распыляемого металла, причем ее величина в несколько раз больше энергии связи. По мере увеличения энергии ионов выше порогового значения, распыление ускоряется. Основную массу частиц, полученных в результате распыления, составляют нейтральные атомы. Доля заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов) в потоке мала и обычно не превышает 1 %.

При бомбардировке поверхности материалов ионами с энергией менее 5 эВ происходит очистка поверхности, с нее удаляются физические и химически адсорбированные слои. Такую очистку применяют для обработки поверхности основы перед осаждением покрытия, что приводит к повышению прочности сцепления покрытия.

Отношение числа выбитых с поверхности атомов к числу падающих на мишень ионов называют *коэффициентом распыления*. Этот коэффициент характеризует интенсивность распыления и его величина может быть существенно больше единицы. При увеличении энергии бомбардирующих ионов выше порогового значения коэффициент быстро возрастает. Однако по мере дальнейшего повышения энергии ионы все глубже проникают в распыляемую мишень, и количество возбужденных атомов, которые достигают поверхности и покидают ее, уменьшается. В результате этого процесса коэффициент распыления достигает своего предельного значения и затем начинает уменьшаться.

Специальными экспериментами по распылению поверхности золота положительными ионами аргона и криптона с энергией 8 кэВ было показано, что выход атомов мишени происходит из глубины, составляющей 20 атомных слоев. Чем легче бомбардирующие ионы, тем меньшую э

Таблица 8. Пороговая энергия $E_{п}$ положительных ионов аргона, ксенона и ртути, вызывающая при бомбардировке поверхности ряда металлов их распыление (E_S – энергия ионизации металла)

Облучаемый металл	Решетка металла	E_S , эВ	$E_{п}$, эВ
<i>Бомбардирующий ион аргона</i>			
Серебро	ГЦК	2,9	1,5
Золото	ГЦК	3,9	2,0
Никель	ОЦК	8,0	2,5
Вольфрам	ОЦК	8,8	3,3
Вольфрам	ГПУ	4,4	2,5
<i>Бомбардирующий ион ксенона</i>			
Серебро	ГЦК	2,9	1,7
Золото	ГЦК	3,9	1,3
Никель	ОЦК	8,0	3,0
Вольфрам	ОЦК	8,8	3,0
Вольфрам	ГПУ	4,4	2,2
<i>Бомбардирующий ион ртути</i>			
Серебро	ГЦК	2,9	—
Золото	ГЦК	3,9	—
Никель	ОЦК	8,0	3,0
Вольфрам	ОЦК	8,8	3,0
Вольфрам	ГПУ	4,4	3,7

не надо им сообщать для проникновения в мишень. Поэтому ионы легких элементов водорода и гелия наиболее легко проникают в облучаемое вещество. Максимум зависимости коэффициента распыления для них наблюдается при нескольких тысячах электронвольт. Для тяжелых ионов ксенона и ртути максимум не наступает даже при значениях энергии выше 60 кэВ.

Эксперименты показывают, что при определенной энергии иона коэффициент распыления зависит от атомного номера и структуры электронной оболочки материала мишени. Коэффициент возрастает по мере увеличения d -оболочки атомов распыляемого вещества. Наибольшие коэффициенты распыления имеют атомы с заполненными d -оболочками, например медь, серебро, кадмий, золото. Аналогичная зависимость наблюдается и у бомбардирующих ионов: максимальное распыление вызывают ионы элементов с заполненными d -оболочками – меди, серебра, кадмия, вольфрама, свинца, таллия, ртути, платины и т.д., и с заполненными p -оболочками – инертные газы. При самораспылении кадмия, т.е. распылении кадмиевой мишени ионами кадмия, максимальный коэффициент распыления равен 84 атома/ион. Ионы кадмия в этих экспериментах имели энергию 45 кэВ.

Коэффициент распыления изменяется в зависимости от облучаемой плоскости монокристалла. Например, при облучении ионами аргона энергией 6 кэВ коэффициент распыления серебра для плоскостей (110), (100) и (111) составляет соответственно 3,8; 6; 12,5.

Поскольку энергия ионов велика, температура мишени существенного влияния на процесс распыления не оказывает. Повышение давления в камере, где происходит распыление, уменьшает коэффициент распыления. Это происходит вследствие обратной диффузии к мишени выбитых атомов и снижения энергии ионов вследствие более частых столкновений с атомами в камере. Поэтому обычно устанавливается оптимальный диапазон давлений благоприятный для получения достаточно высокого коэффициента распыления. Например, при катодном распылении никеля ионами аргона с энергией 150 эВ оптимальный интервал давлений составляет 3,3 – 10 Па.

Атомы, выбитые ионами из мишени, имеют большую кинетическую энергию, в десятки раз превышающую энергию атомов при испарении. Например, средняя энергия атомов меди, испаряемых при температуре 1500 К, равна 0,26 эВ, в то время как атомы меди, выбитые положительными ионами криптона с энергией 900 эВ, имеют среднюю энергию 9,25 эВ. С увеличением энергии и уменьшением массы бомбардирующих ионов средняя энергия распыленных атомов возрастает. Она также растет при уменьшении угла падения ионов. Отсюда можно сделать вывод, что средняя энергия распыленных частиц возрастает при увеличении глубины проникновения ионов в распыляемое вещество. Распыление сопровождается эмиссией вторичных электронов, которые ускоряются электрическим полем, вызывая дополнительную ионизацию рабочего газа.

Достоинством катодного распыления является возможность нанесения в виде покрытий многокомпонентных веществ без изменения их химического состава. Причем необязательно, что компоненты вещества имели одинаковые коэффициенты распыления. При большой разнице коэффициентах в первые моменты распыления удаляются атомы с наибольшим коэффициентом распыления и на поверхности вещества мишени образуется так называемый измененный слой, обедненный этими атомами. Вследствие обеднения скорость распыления этого вещества замедляется. В дальнейшем процесс стабилизируется, состав и толщина измененного слоя сохраняются, и он выполняет роль автоматического регулятора скорости распыления различных компонентов сплава, из которого наносят покрытие.

К другим важным достоинствам ионного распыления следует отнести отсутствие капельной фазы в потоке напыляемого материала. Она не возникает, поскольку процесс распыления происходит из твердой фазы. При нанесении покрытий испарением, которое проводят из расплава, мо-

лет происходит неконтролируемый выброс мелких жидких частиц. Эти частицы, попадая в покрытие, нарушают его структуру.

В настоящее время ионные методы распыления твердых материалов интенсивно развиваются и совершенствуются. Метод ионного распыления развивается в двух направлениях: 1) разработка эффективных систем ионно-плазменного распыления, т.е. систем, использующих различную форму электрического разряда, в том числе в сочетании с магнитными полями (магнетронные системы); 2) применение для распыления идеальных самостоятельных источников ионов и на их основе создание кинематического распыления.

3. Конденсация

Испаренный или распыленный атом, ударяясь об основу, попадает в поле действия сил атомов, расположенных на ее поверхности. После столкновения возможны три варианта поведения атома: 1) атом адсорбируется и задерживается на поверхности; 2) атом мгновенно отражается от поверхности; 3) атом некоторое время находится на поверхности, а затем ее покидает, т.е. претерпевает повторное испарение — реиспарение.

В образовании покрытия, очевидно, будут участвовать только те атомы, которые остаются на поверхности основы. Вероятность того, что атом образует покрытие, характеризует коэффициент конденсации $\alpha_{\text{к}}$, который представляет собой отношение количества атомов, сконденсировавшихся на поверхности, к общему количеству падающих атомов.

Каждый атом, ударяющийся о поверхность, обменивается с ней энергией. Обмен энергией определяется коэффициентом термической accommodation:

$$\alpha_{\text{т}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 - T_0} \quad (VI.5)$$

где T_0 — температура поверхности основы; T_1 и T_2 — средние эквивалентные температуры соответственно падающих и отраженных атомов.

Отметим, что коэффициент термической accommodation имеет три составляющие — коэффициенты accommodation поступательной, вращательной и колебательной энергии. Коэффициент accommodation зависит от температуры и от разности температур налетающих атомов и атомов поверхности основы. Вследствие этих зависимостей величины коэффициента accommodation, полученные различными исследователями, часто не совпадают.

Температуры T_1 и T_2 рассчитывают с учетом кинетической энергии падающих и отраженных атомов:

$$T_{1,2} = \frac{\pi \bar{v}^2}{3k} \quad (VI.6)$$

где m – масса атома; \bar{v} – средняя скорость атомов; k – постоянная Больцмана.

Если падающий атом полностью отдает энергию основе, т.е. $T_2 = T_1$ то $\alpha_T = 1$ и между ними устанавливается термическое равновесие. В отсутствие обмена $T_1 = T_2$ и $\alpha_T = 0$. Соответственно в промежуточных случаях имеем $0 < \alpha_T < 1$.

То, что происходит с атомами после удара о поверхность основы зависит от энергии, которую атом имел до соударения и способности материала основы рассеивать эту энергию. При большой энергии атома не может быть быстро поглощена и рассеяна основой и атом претерпевает отражение. При слишком малой энергии атом не будет иметь запас энергии, необходимого для перемещения по поверхности основы, отрыва от нее и образования устойчивого положения и образования качественного покрытия.

На основе современных представлений физики твердого тела разработана модель, описывающая эти явления. Модель представляет основу в виде одномерного полубесконечного ряда упругосвязанных масс, бомбардируемых атомами газа. Для описания модели использовано классическое решение Шрёдингера для движения цепочки атомов. Сделано допущение о параболической форме энергетической потенциальной ямы, в которой расположены атомы. Исходя из модели вероятность захвата атома велика, если его энергия не превосходит величину $2E_d$. Обычно полагают, что для металлов энергия десорбции атомов E_d составляет приблизительно половину энергии сублимации или энергии соударения атомов в кристаллической решетке составит $E_d \approx 0,5E_s$. Тогда для металлов, исходя из данных табл. 8, имеем $E_d \approx 0,5E_s \approx 1 \div 4 \text{ эВ}$, и десорбция должна происходить, если эквивалентная температура бомбардирующего атома не превышает $T \approx 25E_d/k = 25 \cdot 3,5/8,62 \cdot 10^5 \approx 10^6 \text{ К}$. На практике это условие обычно выполняется для термического испарения, атомы после удара задерживаются на поверхности и образуют покрытие. Величина E_d может существенно понижаться, если поверхность, на которую наносят покрытие, загрязнена или окислена.

При соударении с поверхностью атом отдает свою энергию и стремится к тепловому равновесию с основой. Время, за которое разность температур адсорбированного атома и основы уменьшится в e раз, называют временем релаксации τ_p . Для рассматриваемой модели время релаксации оценивается величиной:

$$\tau_p \approx 2/\bar{v}.$$

Если термическое равновесие уже наступило, то длительность пребывания или время жизни атома на поверхности до реиспарения оценивается величиной:

$$\tau_p = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_d}{kT_0}\right), \quad (VI.8)$$

где ν — частота колебаний адсорбированного атома.

В зависимости от значений τ_p и τ_n существует вероятность того, что, прежде чем будет достигнуто термическое равновесие, адсорбированный атом испытает десорбцию. Этот случай наблюдается при $\tau_p \geq \tau_n$. Оценим вероятность такого явления. Из выражений (VI.7) и (VI.8) получим:

$$\tau_p \approx 2\tau_n \exp\left(-\frac{E_d}{kT}\right) \quad (VI.9)$$

или

$$\frac{\tau_n}{\tau_p} \approx \frac{1}{2} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right). \quad (VI.10)$$

Если $E_d = 1 \div 4 \text{ эВ}$, то $\tau_n \geq \tau_p$ даже для высоких температур T . Поэтому процесс обычно идет таким образом, что адсорбированный атом за несколько периодов колебаний решетки достигает теплового равновесия с поверхностью основы и перемещается по ней до встречи с другими атомами или зародышем растущего покрытия. Приведенные данные хорошо согласуются с экспериментами, в которых для многих сочетаний материалов атом — основа получен $\alpha_T \approx 1$.

Как уже было отмечено, при загрязнении или окислении поверхности основы энергия десорбции атомов E_d уменьшается. При небольшой величине E_d может быть $E_d \approx kT$ и тогда $\tau_p \approx \tau_n$, т.е. адсорбированный атом не сможет быстро достичь термического равновесия и длительное время будет иметь температуру T выше температуры поверхности основы T_0 . Такой "горячий" атом имеет большую вероятность реиспарить ся.

Приведенные данные хорошо подтверждаются экспериментальными зависимостями коэффициента конденсации α_k от загрязнения поверхности. Чем чище поверхность, на которой образуется покрытие, тем выше коэффициент α_k . Если покрытие наносят на загрязненную поверхность, то в начале процесса α_k ниже и увеличивается по мере роста толщины покрытия, поскольку последующие атомы осаждаются на чистую, только что образованную поверхность покрытия. Например, при конденсации золота на серебряной основе вначале коэффициент конденсации близок к 0,5, но уже при толщине покрытия 25 нм приближается к единице. Поэтому для повышения α_k в начальный период нанесения покрытия поверхность обычно предварительно очищают. С увеличением температуры коэффициент конденсации уменьшается вследствие повышения вероятности реиспарения. Он также уменьшается, если параметры кристаллической решетки покрытия и основы резко отличаются, что создает слож-

ный потенциальный рельеф поверхности, на котором адсорбированно атому трудно найти устойчивое положение равновесия.

Имея запас энергии, атом на поверхности может перемещаться. Введем понятие *среднего перемещения атома* λ_d в состоянии адсорбции

$$\lambda_d = \sqrt{D_d \tau_d}, \quad (VI.10)$$

где D_d – коэффициент диффузии адсорбированного атома.

$$D_d = a^2 \nu \exp\left(-\frac{U_s}{kT}\right), \quad (VI.11)$$

где a – расстояние между соседними положениями равновесия атома пути его перемещения; U_s – энергия активации, необходимая для перехода между двумя соседними положениями равновесия атома. Подставляя выражения (VI.8) и (VI.12) в (VI.11), получим

$$\lambda_d = a \exp\left(\frac{E_d - U_s}{2kT}\right). \quad (VI.12)$$

Атом не диффундирует по поверхности, если $a > \lambda_d$, поскольку среднее смещение адсорбированного атома меньше расстояния между соседними минимумами потенциальной энергии. Этот случай наблюдается при $E_d < U_s$ и адсорбированному атому легче испариться, чем перейти в соседнее положение устойчивого равновесия. Заметная миграция наблюдается при $\lambda_d > a$, т.е. когда $E_d > U_s$. С повышением температуры уменьшается вследствие сокращения времени жизни атома в адсорбированном состоянии.

Исходя из приближений теории ближайших соседей можно оценить энергию активации, необходимую для диффузии атома, находящегося в положении 7 на рис. 11 как величину $U_s \approx E/6$, где E – полная энергия связи атома, для металлов приблизительно равная E_s . Правда, более точный расчет дает меньшее значение энергии активации, равное приблизительно $E/20$. Но для данного рассмотрения это уточнение не существенно, поскольку важно показать, что $E_d > U_s$ и, следовательно, адсорбированный атом будет мигрировать по поверхности.

Если считать, что $E_d = E/2$, $U_s = E/6$, $E = 3 \text{ эВ}$ (серебро, олово, марганец), то при температуре 1000 К получим $\lambda_d = 3 \cdot 10^2 \text{ а}$. Из этого расчета следует, что атом может сделать около 300 перескакиваний по поверхности до десорбции. В современных процессах нанесения покрытий конденсацией атом не десорбируется, поскольку через некоторое время $\tau < \tau_n$ встречается с другими адатомами и вместе с ними образует устойчивый зародыш или присоединяется к уже образованному и растущему зародышу. На десорбцию и миграцию атомов влияет тип материнской основы и загрязненность ее поверхности (табл. 9). Десорбция алюминия имеет различную энергию активации на поваренной соли и слюде.

Таблица 9. Экспериментальные значения энергии десорбции E_d и энергии активации U_s перехода атома на поверхности из одного положения равновесия к другому для различных сочетаний атомов и материала основы

Конденсирующееся вещество	Основа	E_d , эВ	U_s , эВ	Конденсирующееся вещество	Основа	E_d , эВ	U_s , эВ
Серебро	Хлористый натрий	-	0,1-0,2	Кадмий	Серебро*	1,6	-
Алюминий	То же	0,6	-	То же	Серебро**	0,24	-
Углекислый газ	Элода	0,9	-	Медь	Стекло	0,14	-
Платина	Хлористый натрий	-	0,18	Цезий	Вольфрам	2,8	0,61
Барий	Вольфрам	3,8	0,65	Ртуть	Серебро	0,11	-
				Вольфрам	Вольфрам	3,8	0,65

- * Свежеобразованная пленка.
- ** Пленка загрязнена.

Различной поверхности серебра энергия активации десорбции кадмия является почти в семь раз. Очень важно отметить, что во всех случаях U_s и следовательно, наши приближенные представления о псевде-атоме при соударении с поверхностью обоснованы.

Энергия адсорбции определяется силами связи между конденсирующимися атомами покрытия и атомами на поверхности основы. Эксперименты показывают, что природа связи может изменяться от слабого вентриального взаимодействия (имеющего величину порядка нескольких десятых долей электронвольта) до химического взаимодействия с образованием металлической, ковалентной или ионной связи, измеряемой единицами электронвольта. Получение покрытий высокого качества с хорошей адгезией возможно только тогда, когда между заготовкой и поверхностью основы устанавливаются прочные химические связи.

4. Образование покрытия

В конденсированных атомах на поверхности возникают микроскопические центры новой фазы, которые разрастаются до тех пор, пока не займут всю поверхность и не сольются в сплошной слой — покрытие. Число центров, образующихся конденсацией вещества на напыляемой поверхности в вакууме, называют пленками, поскольку они обычно имеют небольшую толщину. Однако мы везде будем придерживаться единой терминологии и применять только термин покрытие, не подразделяя его на пленки.

Центры или зародыши новой фазы образуются на макроскопической поверхности основы и являются гетерогенными. Их образование во-

гом зависит от поля сил этой поверхности. Таким образом, одним из основных процессов, определяющих структурообразование покрытий, является гетерогенное зародышеобразование.

Зародышеобразование начинается с того, что на поверхности случайно возникают скопления атомов, которые задерживаются в потенциальных ямах, располагаясь на расстояниях, кратных межатомным расстояниям основы. Между атомами в скоплении начинают действовать силы химической связи, которые стремятся сблизить эти атомы в положении

определяемые их плотной упаковкой в соответствующей кристаллической решетке. Однако взаимодействие адсорбированных атомов с атомами поверхности основы приводит к появлению сил, направленных в противоположном направлении и стремящихся растянуть скопление. Источником этих сил и минимум свободной энергии поверхности раздела "скопление – основа" возникают тогда, когда адсорбированные атомы только располагаются в потенциальных ямах и взаимодействие между ними минимально. Поэтому появление скоплений атомов приведет к увеличению свободной энергии системы. Возникающие силы поверхностного натяжения на границе скопление – пар и скопление – основа стремятся растянуть скопление в компактное образование – зародыш. Им противодействуют силы поверхностного натяжения основы.

Частица новой фазы, возникающая из скопления, для которой работа образования максимальна, является *критическим зародышем*. Условия максимума работы совпадает с условием равновесия зародыша. Равновесие это неустойчиво, так как увеличение размеров зародыша приводит к его дальнейшему росту, а уменьшение – к распаду.

Образование зародышей при конденсации принято рассматривать либо с макроскопических позиций, привлекая для этого термодинамику, либо используя статистическую теорию зародышеобразования, которая описывает процессы зарождения и роста покрытия на основе известных представлений о межатомном взаимодействии адсорбированных атомов. Первое направление было развито М.Фольмером, Д.Хирсом, Г.Паундом на основании идей Гиббса, второе направление представлено в работах Д.Уолтона и Т.Родина.

С учетом термодинамики процесс образования зародышей из пересыщенной паровой фазы можно представить в виде набора квазиравновесных состояний. Зародыш появляется при взаимодействии пересыщенного пара, состоящего из отдельных молекул, со скоплением таких же молекул, возникшими в результате флуктуации плотности пара. В результате взаимодействия величина скопления увеличивается или скопление распадается. В результате роста скоплений повышается свободная энергия системы в целом до тех пор, пока размеры этих скоплений не достигнут критической величины и они не превратятся в зародыш.

новой фазы. Дальнейший рост зародышей сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Обычно предполагают, что образующиеся зародыши имеют некоторую равновесную форму, например куполообразную, характеризующуюся равновесным контактным углом θ (см. рис. 1, а). Рассмотрим изменение свободной энергии ΔG при образовании такого неподвижного зародыша для наиболее простого случая, когда возникает гомогенный зародыш, т.е. зародыш, который не взаимодействует с напыляемой поверхностью. При рассмотрении образования гетерогенного зародыша существенно деление не меняется, однако запись уравнения усложняется, поскольку приходится до полноты учитывать межфазную границу раздела между зародышем и напыляемой поверхностью. Приблизительно ΔG можно представить собой сумму из двух слагаемых — изменения поверхностной и объемной энергии

$$\Delta G = [4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V] f(\theta), \quad (V.14)$$

где r — радиус сферического зародыша; σ — удельная энергия поверхности раздела конденсат — пар; $f(\theta)$ — геометрический фактор, учитывающий сферическую форму зародыша $f(\theta) = 1/4(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$; $\Delta G_V = -kT_0/\Omega \ln(P/P_0)$ — удельное объемное изменение свободной энергии при образовании конденсата; Ω — атомный объем; P — эффективное давление паров при температуре основы T_0 , соответствующее экспериментальной величине потока атомов I , падающих на основу $I = \chi_k F / \sqrt{2\pi kT_0}$; P_0 — равновесное давление паров при температуре T_0 ; P_0 — пересыщение пара.

Функция $\Delta G(r)$ выражается кривой с максимумом. Для простейшего сферического зародыша начальный период образования будет сопровождаться увеличением свободной энергии, пока он не достигнет критического радиуса $r_{кр}$:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma\Omega}{kT_0 \ln(P/P_0)}; \quad (V.15)$$

$$\Delta G_{кр} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} f(\theta). \quad (V.16)$$

При дальнейшем росте зародыша будет уменьшаться ΔG . На образующей зародышей при конденсации на поверхности основы большое влияние оказывает тип взаимодействия между материалом основы и зародышем, который проявляется через равновесный контактный угол θ . При механическом взаимодействии происходит смачивание, и зародыш хорошо прилипает к поверхности. В этом случае угол $\theta = 0$ и из получен-

ных соотношений следует, что $f(\theta) \rightarrow \theta$ и $\Delta G_{кр} \rightarrow 0$. Следовательно, образование зародыша будет облегчено. Если смачивания не происходит, то угол $\theta \rightarrow 180^\circ$, $f(\theta) \rightarrow 1$, а ΔG увеличивается и образование зародыша будет затруднено. Чистота поверхности сильно влияет на контактный угол θ ; воздействуя на условия конденсации и образование зародышей. Например, окисленная поверхность препятствует смачиванию и задерживает образование зародышей при нанесении металлических покрытий. В общем случае рост критического зародыша может происходить: 1) путем прямого захвата атомов из пара и 2) путем присоединения диффундирующих по поверхности адсорбированных атомов. Последний процесс преобладает при повышении температуры.

Глава VII. РАЗВИТИЕ ПРОЦЕССА ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И ОБЛАСТЕЙ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

Исходя из теории нанесения покрытий напылением можно сформулировать несколько направлений совершенствования этого процесса: 1) увеличение скорости напыляемых частиц; 2) повышение температурного уровня процесса в результате увеличения температуры частиц или основы; 3) разработка процессов нанесения покрытий из мелкодисперсных порошков с размером частиц или гранул до 10 – 1 мкм и менее; 4) повышение производительности процесса; 5) обеспечение возможности регулирования в широких пределах сосредоточенности потока напыляемых частиц; 6) регулирование химического и фазового состава, а также структуры в частицах и покрытиях и синтезирование сложных соединений в процессе напыления путем использования химически активных струй плазмы; 7) увеличение тепловой и энергетической эффективности процесса напыления; 8) создание методов и технологии получения новых материалов, в том числе композиционных.

§ 1. Совершенствование процесса

Размер частиц напыляемого материала существенно влияет на структуру и свойства нанесенного покрытия. С уменьшением размера частиц улучшается заполнение слоя покрытия – его плотность растет, уменьшается объем микропустот, структура покрытия делается более однородной. Поэтому покрытия обычно стремятся наносить частицами небольшого размера. Однако слишком мелкие частицы становятся непригодными для газотермического напыления. Минимальный размер частиц, пригодных для напыления, определяется рядом соображений.

Большие затруднения возникают при попытках транспортировать и вводить в плазму частицы размером 10 – 20 мкм и менее.

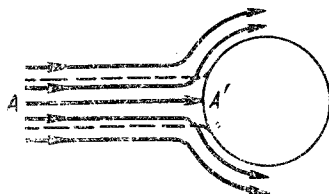
Из-за влажности и проявления сил молекулярного сцепления мелкие порошки комкуются и образуют конгломераты из нескольких частиц при

подаче их потоком транспортирующего газа. Конгломераты частиц имеют различные размеры: и объем и поэтому образуют неоднородное покрытие.

Очень важное ограничение возникает вследствие того, что при напылении покрытие образуется из двухфазного потока, состоящего из газа и самих частиц. Известно, что в таких потоках существует наименьший критический размер частиц, которые способны достигать и осаждаться на покрываемой поверхности. Частицы с размером менее критического не достигают поверхности изделия, поскольку захватываются, отклоняются и увлекаются потоком газа, обтекающим изделие.

Минимальный диаметр частиц, которыми можно нанести покрытие, можно определить, рассматривая схему обтекания поверхности напыляемой детали двухфазным потоком (рис. 62). Линии тока газа на рис. 62 показаны сплошными. Все они, за исключением одной AA', обтекают

Рис. 62. Схема обтекания препятствия потоком газа с частицами



цилиндрическое препятствие, не встречаясь с его поверхностью. Траектории частиц двухфазного потока вследствие их инерции могут заканчиваться на поверхности (см. рис. 62, пунктирные линии). Чем больше масса частиц, тем меньше ее траектория отличается от прямой линии. При напылении на плоскую поверхность движение частиц в плазменной струе можно в первом приближении представить в виде гипербол $xy = \text{const}$ (рис. 63).

Анализ траектории движения частиц, аппроксимированной гиперболой дает возможность, определить минимальный критический диаметр частиц, которые могут достигать напыляемой поверхности:

$$d_{\min} = \sqrt{\frac{18\nu K_{\text{кр}} / c_x}{\gamma_1 v_{\infty}}},$$

где ν — коэффициент вязкости плазмы; γ_1 — плотность материала частиц;

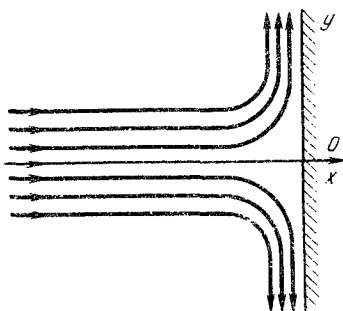


Рис. 63. Схема гиперболического потока

c_x – коэффициент сопротивления частиц; в качестве единицы скорости v_∞ и единицы длины l приняты произвольные, но вполне определенные фиксированные величины; $K_{кр}$ – критическая величина безразмерного параметра Стокса (число Стокса) [$K_{кр} = (\gamma_1 v_\infty d)/(18\nu l)$], где d – диаметр частицы].

Частицы, имеющие размер менее d_{min} , с напыляемой поверхностью не встречается.

На рис. 64 приведены расчетные значения минимальных диаметров частиц, которые могут быть нанесены струей плазмы аргона на поверхность перпендикулярно потоку, при $K_{кр} = 0,2$ и $l = 2$ мм. При скоростях и размерах частиц, находящихся левее и ниже расчетных кривых 1 – 4 (см. рис. 64), частицы не встретятся с напыляемой поверхностью. Области

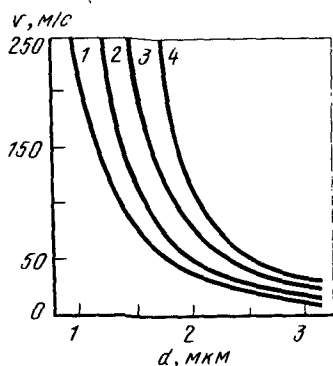


Рис. 64. Наименьшие размеры частиц, которые могут быть нанесены плазменным напылением: 1 – ZrO_2 , 2 – Al_2O_3 , 3 – BeO , 4 – Al

справа и выше расчетных кривых определяют условия, при которых частицы достигнут подложки (см. рис. 64). Следует отметить, что рассмотренные условия определяют только встречу с поверхностью основы частицы в двухфазном потоке. Для образования покрытия и его прочного сцепления с основой, частицы должны иметь определенный запас кинетической энергии, необходимой для высокой скорости соударения и интенсивной деформации частиц.

Получение покрытий из частиц малого размера возможно в среде с пониженным давлением. В этом случае разреженные струи плазмы ока-

зывают меньшее воздействие на траекторию напыляемых частиц. Однако первые попытки осуществить процесс плазменного напыления в среде с пониженным давлением, предпринятые в конце 60-х годов, дали отрицательные результаты, поскольку резко ухудшался нагрев напыляемых частиц из-за снижения переносных свойств плазмы при понижении давления.

Успешно преодолеть эти затруднения удалось благодаря созданию специальных плазмотронов. В конце 70-х годов в Институте металлургии им. А.А.Байкова АН СССР В.В.Кудиновым и П.Ю.Пекшевым были разработаны лабораторные и опытно-промышленные установки для плазменного распыления материалов сверхзвуковыми потоками плазмы в камерах с пониженным давлением. Процесс этот получил название плазменное напыление в разреженной контролируемой атмосфере (ПНРКА) или что тоже самое, нанесение покрытий в динамическом вакууме, т.е. про-

цесс, происходящий в камере, в которую с одной стороны из плазмотрона поступает плазма, а с другой постоянно ведется откачка атмосферы камеры специальными насосами. Благодаря этой откачке в камере создается и поддерживается определенное разрежение, которое находится в динамическом состоянии, т.е. состоянии, зависящем от количества поступающего и плазмообразующего газа и количества одновременно откачиваемого из камеры газа. За рубежом этот процесс и технология получили следующие названия: Vacuum Plasma Spraying (VPS), Low Pressure Plasma Spraying (LPPS). Плазменное напыление в атмосфере (ПНА) нормального давления сокращенно называется APS.

При напылении в разреженную контролируемую атмосферу (рис. 65, а) плазмотрон (1) генерирует поток плазмы (11–14) в объем герметичной вакуумной камеры (3), где создается и поддерживается в процессе напыления пониженное давление. Как правило, давление в камере составляет от 0,133 до 545 кПа. Перед началом напыления первичная воздушная атмосфера в камере заменяется на инертную, например, аргоновую, путем периодической откачки объема и напуска аргона до давления остаточных активных газов в камере. Для надежной работы установки удаляемый газ охлаждают в коллекторе газового охлаждения (4) и очищают от частиц материала (пыли) в фильтре (6), прежде чем газ попадает в вакуумные насосы (7).

Для напыления, как правило, используют сверхзвуковые потоки плазмы. Самая общая структура потока в расчетном режиме (т.е. в таком режиме, когда скорость звука достигается точно в критическом сечении сопла, а на срезе сопла давление P_c равно давлению в вакуумной камере) может быть представлена состоящей только из участков 11–14 (см. рис. 65).

В реальности потоки, генерируемые сверхзвуковыми плазмотронами в разреженную среду, практически всегда обладают некоторой степенью нерасчетности, т.е. отклонением давления достигаемого на срезе сопла от давления в камере. В зависимости от соотношения величин этих давлений $n = P_c/P_\infty$ различают перерасширенные струи ($n < 1$, т.е. $P_c < P_\infty$) и недорасширенные ($n > 1$, т.е. $P_c > P_\infty$). На рис. 65, б показана схема недорасширенной струи, истекающей в разреженное пространство. Этот случай наиболее типичен для современной технологии ПНРКА. Видно, что структура потока существенно усложняется. При степенях нерасчетности, близких к единице, в начальный участок включают несколько циклов периодической волновой структуры, связанной со скачкообразным характером диссипации параметров истекающего газа к параметрам окружающей газовой среды. Указанные волновые образования часто называют "бочками" или "бочками Маха". При значениях n , заметно отличающихся от единицы, за длину начального участка принимают длину первой "бочки". На переходном участке влияние вязкости и теплопроводности

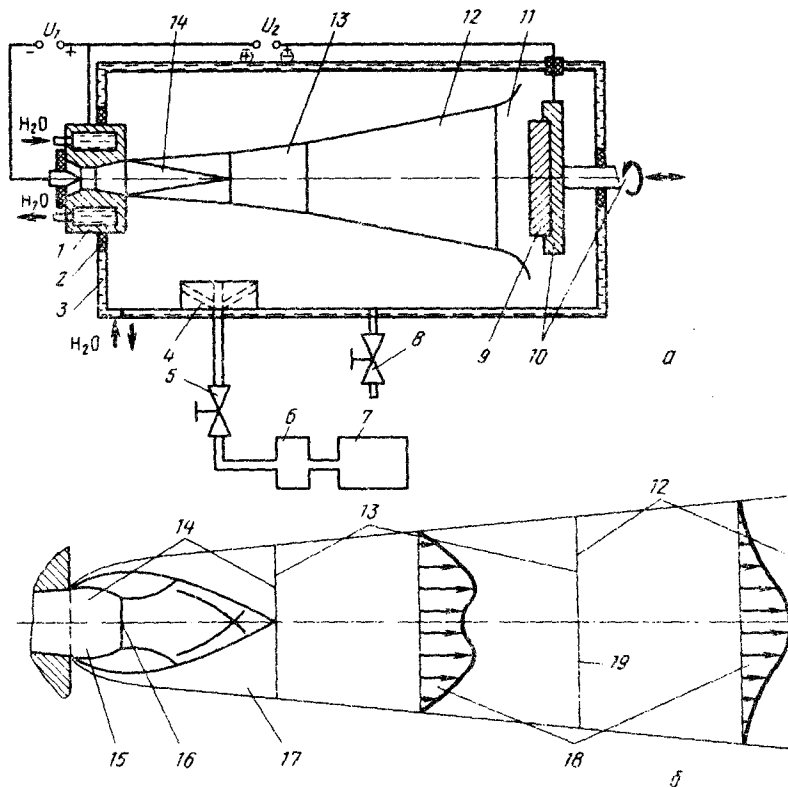


Рис. 65. Схема процесса плазменного напыления в разреженной контролируемой атмосфере (ПНРКА):

а – плазматрон, генерирующий поток в вакуумную герметичную камеру; б – обратный поток в камере; 1 – плазматрон; 2 – электроизоляция; 3 – водоохлаждаемая вакуумная камера; 4 – коллектор охлаждения газов, удаляемых из объема камер; 5 – вентиль вакуумный; 6 – фильтр очистки газов, удаляемых из объема камеры; 7 – насосная вакуумная станция; 8 – вентиль напуска газа в камеру; 9 – основа (подставка); 10 – держатель-манипулятор с герметичной передачей движения в вакуум; 11 – область натекания потока на преграду (область градиентного течения газа); 12 – основной участок течения; 13 – переходная область течения; 14 – начальный участок течения; 15 – ядро струи (невязкое течение); 16 – центральный скачок уплотнения; 17 – пограничный слой; 18 – профили скоростей газа; 19 – изобарическое сечение (разделяет переходный участок сечения от основного); u_1 – основной источник электропитания дугового разряда, горящего в плазматроне; u_2 – дополнительный источник электропитания для очистки и разогрева основы самостоятельным дуговым разрядом

становится определяющим, в то время как на начальном участке основные параметры можно рассчитать, исходя из газодинамики идеального газа. На переходном участке пограничный слой смыкается на оси струи. При этом значительно уменьшаются градиенты давления в радиальном и осевом направлениях. Струя ушивается интенсивнее, чем на начальном участке. На основном участке статическое давление становится равным давлению окружающей среды, а профили параметров определяются закономерностями течения вязких дозвуковых струй. В некоторых случаях наличием переходного участка пренебрегают, заменяя его лишь изобразительным сечением. В зависимости от характерного числа Рейнольдса струйный пограничный слой на начальном участке может быть ламинарным или турбулентным. По этому признаку различают ламинарные или турбулентные струи.

Проблемами плазменного напыления в разреженной контролируемой атмосфере являются: возможный перегрев плазмой основы и затрудненный нагрев частиц. Обе эти проблемы возникают вследствие менее интенсивного конвективного теплообмена объектов с газовой средой вследствие ее пониженной плотности. Перегрев основы возникает также в связи с медленным падением температуры вдоль струи. Первую проблему преодолевают увеличением дистанции напыления и специальным охлаждением основы. Для решения второй проблемы используют инъекцию напыляемого порошка в сопло – андс, а не за его срез, как это часто делается при традиционном напылении.

ПНРКА по сравнению с традиционным напылением на воздухе или в защитной атмосфере нормального давления, имеет следующие достоинства: 1. Повышает адгезию покрытий до уровня более 70 МПа, вследствие применения активации поверхности основы несамостоятельным дуговым разрядом.

2. В рабочем объеме камеры создается давление защитной атмосферы (обычно аргона) на уровне от 0,133 до 545 кПа, что обеспечивает низкое парциальное давление химически активных газов – кислорода и азота. Поэтому значительно уменьшается окисление и растворение азота и кислорода в материале напыляемых частиц.

3. Наносить покрытия можно мелкими частицами порошка 5 – 10 мкм. Благодаря разреженной атмосфере такие частицы легко разгоняются в плазме до высоких скоростей, достигают наплавляемой поверхности и образуют покрытие с пониженной до 1 – 2 % пористостью по сравнению с 3 – 15 % пористостью обычного покрытия, нанесенного на воздухе.

4. Вследствие нанесения покрытий частицами малого размера появляется возможность более тонко управлять структурой, толщиной и строением поверхности напыленного слоя. Кроме того, дополнительную толщину покрытия можно регулировать, изменяя диаметр пятна напыления в

пределах от 30 до 300 мм, вместо диаметра пятна напыления обычно составляющего от 20 до 50 мм.

5. Появляется возможность использовать дополнительный электрический разряд свободно горящий через поток плазмы между анодом плазмотрона и основой, либо между специальным дополнительным электродом и основой. Такой дополнительный разряд в зависимости от мощности, условий его генерации и полярности включения может выполнять несколько функций: очищать поверхность основы перед напылением или в его процессе. Для этого используется подача отрицательного потенциала на изделия относительно анода плазмотрона или дополнительного электрода и возбуждение в этом промежутке дугового, тлеющего или аномального тлеющего разрядов. Кроме того, возможно увеличение объема потока плазмы и создание дополнительного вклада мощности в плазму для улучшения нагрева и плавления частиц напыляемого материала. В этом случае на деталь подается положительный потенциал по отношению к аноду плазмотрона или дополнительному электроду и между ними возбуждается дуговой разряд. Этот же разряд может быть применен для быстрого разогрева детали до требуемого уровня температуры.

§ 2. Получение композиционных материалов

Нанесение материалов плазменным распылением позволяет создавать принципиально новые материалы с очень высокими эксплуатационными свойствами. Потребность в материалах с необычными характеристиками появилась и непрерывно растет в связи с развитием новых отраслей техники, для которых характерно быстрое увеличение рабочих нагрузок, температур, агрессивности рабочих сред и т.д. Соответственно возрастают требования к жаропрочности, жаростойкости, жесткости и удельной прочности конструкционных материалов.

Для получения легких конструкционных материалов, пригодных для эксплуатации при высоких температурах, создаются композиционные материалы с металлической матрицей (МКМ), армированные волокнами. Такие материалы называют *волоконистыми композиционными материалами* (ВКМ) в последнее время все большее применение находят МКМ с матрицей из алюминия, магния, титана и других легких металлов и сплавов, упрочненные различными видами армирующего волокна, короткого, непрерывного или в виде нитевидных кристаллов, в том числе волокнами бора, карбида кремния, оксида алюминия, углеродного волокна. Находит применение также ВКМ, армированные металлическими волокнами, т.е. проволоками. Для повышения жаропрочности МКМ применяют проволоки из вольфрама и его сплавов, что позволяет повысить рабочие температуры композитов до 1200 °С и выше.

Широкие возможности в области создания композиционных материалов открывает плазменная технология напыления в сочетании с после

дующим горячим прессованием, прокаткой или пропиткой жидкими металлами или полимерами. Плазменным распылением с помощью плазмотрона Γ наносят матрицу на волокно, намотанное на барабан, или приготовленное в виде сетки или ткани (рис. 66, а, б) и получают покрытие с однослойным армированием (монотайп). Такое покрытие, отделенное от основы, представляет собой тонкую (толщиной 100–200 мкм) ленту определенной ширины и длины. Лента является полуфабрикатом, из которого вырезают карточки необходимого профиля, складывают их в стопу и подвергают горячей обработке давлением: прессованию или прокатке. Напыленный материал матрицы в результате такой обработки уплотняется, карточки соединяются между собой, образуя многослойный композиционный материал с высокими удельными свойствами.

Для получения изделий из МКМ, армированных дискретными частицами, их напыляют отдельным плазмотроном (рис. 66, в). В этом случае

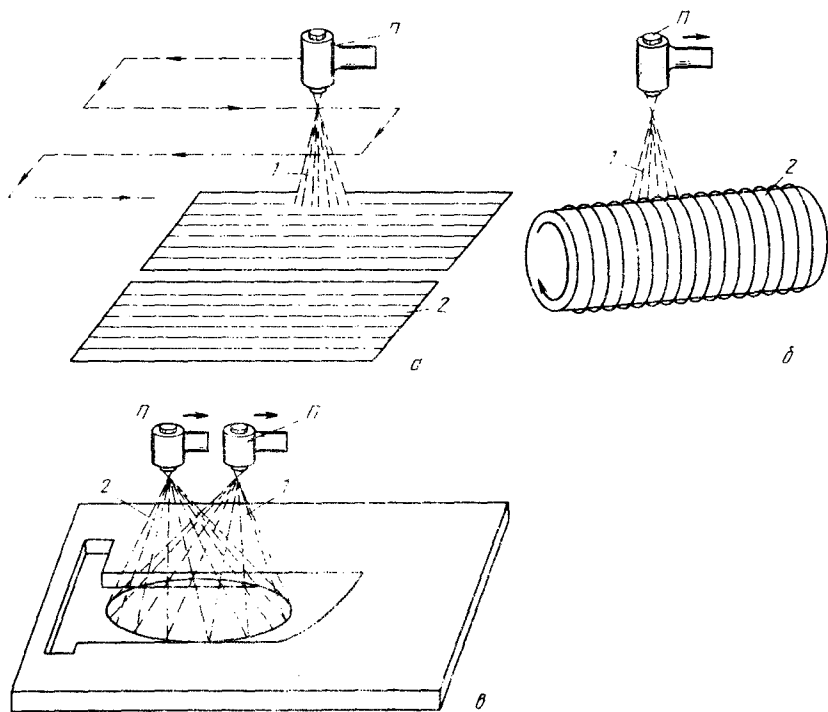


Рис. 66. Схема получения полуфабрикатов композиционных материалов плазменным напылением:

а – напыление металла матрицы 1 на ткани и сетки 2; **б** – напыление металла матрицы 1 на волокно 2 намотанное на барабан; **в** – одновременное напыление металла матрицы 1 одним плазмотроном и упрочняющего материала 2 другим плазмотроном

напыление ведут крупными частицами с размером 150 – 200 мкм, поскольку для размещения волокна в частицах их диаметр должен быть больше или близок к критической длине волокна в данном ВКМ. Только в этом случае происходит эффективное упрочнение композиционного материала.

Основой для разработки плазменной технологии получения композиционных материалов служит теория нанесения покрытий распылением. Однако существуют дополнительные особенности процесса, связанные с термическим и газодинамическим воздействием плазмы на волокно, а также особенности процесса образования прочного соединения между волокном и матрицей при ее напылении.

Все результаты, полученные для МКМ, в полной мере могут быть нанесены и к армированным покрытиям.

В основу теории прочности композиционных материалов положено допущение об идеально прочном соединении между волокном и матрицей. Предполагается также, что такое соединение не приводит к снижению прочности самого волокна или к изменению механических характеристик материала матрицы. Однако любое прочное соединение двух твердых тел всегда естественно связано с перестройкой их атомной структуры по границе раздела. Поэтому в результате соединения волокна с матрицей происходит изменение свойств поверхности волокна и, следовательно, изменение его прочности и пластичности.

Процесс соединения твердых или твердых материалов с жидкими на каждом элементарном участке поверхности раздела принято рассматривать как процесс трехстадийный (см. гл. I). Теоретически наибольшая прочность и работоспособность МКМ будет наблюдаться в том случае, когда развитие третьей стадии будет ограничено только релаксацией напряжений, образующихся при возникновении прочных химических связей на границе раздела волокна и матрицы. Развитие объемного взаимодействия, при котором происходит массоперенос материалов, нежелательно, поскольку оно будет приводить к появлению новых фаз на границе раздела и к резкому падению прочности волокна и охрупчиванию системы в целом.

Поэтому для получения композиционного материала, упрочненного волокнами, технология должна обеспечить: 1) прочное соединение волокна с матрицей; 2) минимальное развитие диффузионных процессов и отсутствие образования новых фаз между волокном и матрицей; 3) максимальное сохранение прочности волокна; 4) равномерное распределение заданного количества волокна по всему объему матрицы; 5) уплотнение и упрочнение матрицы с волокном и формирование изделий из МКМ без повреждения волокна.

Практически в одном процессе выполнить все эти требования обычн

не удается. Поэтому целесообразно решить технологические задачи поэтапно, используя ряд методов.

Наиболее просто первые четыре задачи получения МКМ удастся решить плазменным напылением материала матрицы на упрочняющие волокна. Соединение волокна с матрицей в этом процессе происходит в твердой фазе, а высокие скорости соударения с волокном и деформация распыляемых частиц способствует быстрому образованию физического контакта. Однако матрица, напыленная плазмой, получается пористой. Пониженная плотность свойственна напыленным материалам вообще. Кроме того, при запылении волокна обычно наблюдается небольшой теневой эффект, который дополнительно снижает плотность матрицы за волокном. Поэтому для уплотнения и упрочнения напыленной матрицы, а также для окончательного формирования готового изделия из плазменных полуфабрикатов применяют горячее прессование, горячую прокатку или пропитку расплавами или полимерами.

Рассмотрим главные физико-химические принципы, на основании которых осуществляется процесс плазменного получения композиционного материала. Вследствие того, что прочность волокна значительно выше прочности матрицы, энергия связи в решетке их материалов будет существенно отличаться. Поэтому соединение волокна с матрицей будет лимитироваться стадией активации поверхности волокна. Эта стадия потребует больших энергетических затрат, чем уплотнение и упрочнение более мягкой, пластичной матрицы.

При плазменном напылении энергия активации приваривания частиц к подложке, в данном случае к волокну, определяется активацией поверхности волокна (см. гл. V). Для углеродных и металлических волокон энергия активации E_a в этом процессе будет близка к половине энергии связи в их решетке. Для волокон из оксидов и других соединений следует рассматривать энергию активации в связи с их строением. Понизить энергию активации можно, если увеличить давление в контактной зоне частица – волокно за счет повышения скорости частиц. Однако вследствие малого диаметра волокна скорость частиц обычно приходится ограничивать, чтобы не вызывать его разрушения.

Большим достоинством плазменного метода является возможность ограничивать длительность как термического, так и механического действия напыляемых частиц на волокно чрезвычайно коротким временем, оцениваемым $10^{-2} - 10^{-4}$ с. Благодаря интенсивному действию частиц на их границе с волокном, успевают пройти поверхностное взаимодействие и образоваться прочные химические связи. Одновременно кратковременность воздействия ограничивает развитие процесса рекристаллизации, диффузионного массопереноса и образования зародышей новых фаз. Появление на границе волокно – матрица новых фаз снижает его

прочность и приводит к дроблению волокна при нагружении, что сильно разупрочняет композиционный материал.

Химическое взаимодействие частиц с волокном и прочное соединение между ними может быть описано для изотермических условий активационными уравнениями типа (1.1) и (1.5). Качественное совпадение результатов расчета по этому уравнению с экспериментом хорошее. Прочность сцепления волокна с матрицей определяют методом "выдергивания" волокна из модели, имитирующей матрицу в композиционном материале (рис. 67). Для этого боковую поверхность волокна запыляют рав-

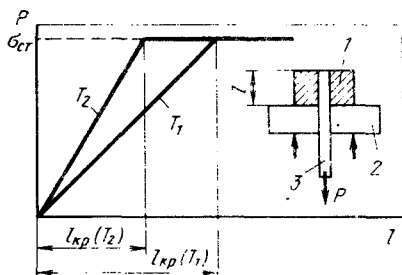


Рис. 67. Схема метода определения критической длины стального волокна $l_{кр}$, имеющего прочность $\sigma_{ст}$ при различной температуре его подогрева ($T_2 > T_1$): 1 – матрица, напыленная на волокно; 2 – опорная шайба; 3 – волокно, нагружаемое силой P

номерным слоем матрицы толщиной 3 – 4 диаметра волокна, а торцевую поверхность волокна оставляют непокрытой. Затем волокно нагружают и находят критическую длину l_c запыленного участка волокна, при котором оно перестает выдергиваться из матрицы и разрывается. Из уравнения равновесия элемента волокна и матрицы рассчитывают напряжение сдвига на их границе:

$$\tau_c = \frac{\sigma_f d_f}{2l_c},$$

где σ_f – предел прочности волокна при растяжении; d_f – его диаметр.

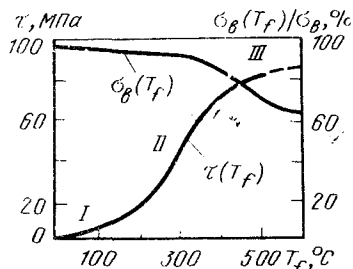
Аналогичную зависимость от температуры имеет прочность соединения металлов с неметаллическими волокнами. При напылении матрицы из алюминиевого сплава АМГ-5 на борное волокно наиболее высокая прочность сцепления возникает при подогреве волокна выше 500°C (рис. 68). Однако столь сильный нагрев борного волокна значительно снижает его прочность [кривая $\sigma_b(T_f)$ на рис. 68]. Поэтому на практике подогрев волокна ограничивают, а прочность сцепления между волокном и матрицей "добирают" при последующем горячем прессовании или прокатке.

Изменение прочности сцепления между волокном и матрицей в полупромышленном производстве определяется степенью развития взаимодействия по границе раздела между ними, т.е. теми же самыми процессами, которые были рассмотрены ранее. В начале кривой (область I на рис. 68) скорость роста прочности сцепления незначительна и сам уровень прочности ма-

Сцепление осуществляется силами механического зацепления и слабыми дисперсионными силами. При разрушении полуфабрикатов металл матрицы отделяется от волокна, при этом поверхность борного волокна сохраняет исходную структуру без следов взаимодействия с матрицей.

Первые признаки химического взаимодействия между борными волокнами и напыляемой матрицей появляются при температуре подогрева волокна $\sim 200^\circ\text{C}$. Об этом свидетельствует как увеличение интенсивности роста прочности сцепления (область II на рис. 68), так и частицы мат-

Рис. 68. Зависимость прочности сцепления $\tau(T_f)$ алюминиевой матрицы с волокном бора и относительной прочности волокна бора $\sigma_f(T_f)/\sigma_B$ от температуры подогрева волокон T_f



рицы, остающиеся после разрушения на поверхности волокна. Однако сама поверхность волокна в основном сохраняет характерную для этого волокна структуру "кукурузного початка", а участки "схватывания" не заполняют всю границу раздела между волокном и матрицей. При повышении температуры волокна выше $\sim 300^\circ\text{C}$ количество очагов прочного соединения увеличивается (область III на рис. 68) и они все плотнее заполняют границу раздела между волокном и матрицей. Количество непрореагировавших участков соответственно сокращается и рост прочности сцепления замедляется, в результате чего кривая $\tau(T_f)$ (см. рис. 68) выходит на насыщение. При температуре подогрева волокна $\sim 500^\circ\text{C}$ уже практически вся поверхность волокна прочно соединена с матрицей и разрушение происходит путем скола поверхности волокна. Необходимо отметить, что ВКМ с островковой границей соединения между волокном и матрицей имеет высокую вязкость разрушения, поскольку такая граница хорошо задерживает распространение трещин.

Таким образом, плазменное напыление матрицы является операцией, обеспечивающей первые четыре требования технологии. Дальнейшее уплотнение и соединение пластичной матрицы осуществляется при умеренных температурных режимах и при значительно больших временах процесса, что позволяет соединить и уплотнить полуфабрикаты без повреждения волокна.

§ 3. Оптические свойства покрытий

Идеальные неселективные рассеиватели электромагнитного излучения широко применяются в ряде областей науки и техники, например при

спектрофотометрических исследованиях, в качестве терморегулирующих покрытий, для создания контрольных участков при изучении природной среды дистанционными спектральными методами.

Возможности применения терморегулирующих покрытий для поддержания необходимого теплового режима аппаратов, эксплуатируемых в условиях интенсивной солнечной радиации (например, в космосе) ограничены трудностями введения пигмента в связующее, а также деградацией во времени оптических свойств пигмента и материала связующего, особенно под действием различного вида радиации.

Устранить эти недостатки можно при получении покрытий из классических оптических материалов с помощью современных методов газотермического напыления. В этом случае отражательная способность и степень черноты металлических покрытий будет полностью определяться тонким поверхностным слоем, в то время как радиационные свойства диэлектрических покрытий будут в основном обусловлены потоками излучения, формируемыми внутри самого покрытия.

Характерной особенностью напыленных покрытий является уменьшение отражательной способности по сравнению с массивными материалами, которое в основном вызвано геометрией поверхности. Профиломерирование показывает, что поверхность покрытий представляет собой совокупность шероховатостей, высота которых колеблется от 8 до 15 мкм, причем на отдельных макронеровностях поверхности имеются микронеровности, высота которых колеблется от 0,1 до 2 мкм. Поэтому высота макронеровностей соизмерима с длиной волны падающего излучения ($0,2 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 3 \text{ мкм}$). Отражение света от такой поверхности происходит в соответствии с законом Френеля, при этом основную роль играет дифракция между соседними неровностями и интерференция волн, дифрагированных на ближайших участках поверхности.

Рельеф поверхности складывается под воздействием случайных, взаимно независимых факторов, поскольку угловое распределение отраженного излучения определяется статистическим распределением площадок по ориентациям и носит диффузный характер.

Микрогеометрия поверхности покрытия не позволяет проявляться зеркальным свойствам при малых углах падения светового пучка из-за наличия хаотично расположенных неровностей первичной (макро) структуры, а при больших углах падения — из-за затенения вторичного рельефа (микро) крупными макронеровностями первичной структуры. Последнее приводит к многократным отражениям света на боковых поверхностях макронеровностей и соответствующему увеличению поглощения.

Покрытия из тугоплавких оксидов являются идеальными рассеивателями солнечного излучения в диапазоне длин волн $0,2 \text{ мкм} \leq \lambda \leq 3 \text{ мкм}$. Угловое распределение отраженного света для этих покрытий подчиняется закону Ламберта. Характер отражения таких покрытий обусловлен э

фактами рассеяния на оптических неоднородностях дисперсного состояния материала покрытия и интерференционными эффектами на слоистых структурах. Световая волна при взаимодействии с покрытием не проникает внутрь материала более чем на 100 – 120 мкм.

Развитие представлений о взаимодействии излучения с веществом на основе электромагнитной теории распространения волн и электронной теории строения вещества позволяет объяснить и рассчитать отражение, преломление, поглощение и излучение света идеальными твердыми телами. Ближе всего по свойствам к таким телам подходят монокристаллы. Общие физические принципы, лежащие в основе этих явлений, используются для описания взаимодействия света с однородными в оптическом отношении материалами.

Анализ однократного рассеяния объясняется закономерности распространения излучения в полупрозрачных или слабомутиных средах. В сильномутиных средах явления многократного рассеяния света значительно сложнее и разнообразнее. Теоретический анализ оптики дисперсных систем не дает возможности непосредственно использовать его для решения практических инженерных задач, среди которых основными являются: 1) выбор материала для получения покрытий с нужными свойствами; 2) определение технологических параметров процесса нанесения покрытия с целью управления его свойствами. Особенную важность приобретают практические задачи при нанесении покрытий для теплообмена излучением, например, термостатирования космических объектов.

Равновесная температура тела при радиационном теплообмене определяется плотностью лучистого потока, формой тела и оптическими свойствами вещества, взаимодействующего с электромагнитным полем, по уравнению:

$$T = k \left(A \cos \frac{\varphi}{\varepsilon} \right)^{1/4},$$

где T – равновесная температура, К; k – коэффициент, учитывающий плотность потока лучистой энергии, геометрию конструкции и коэффициент излучения абсолютно черного тела; например, для среды в солнечном потоке на орбите Земли $k = 276$; A – интегральная поглощательная способность по отношению к падающему излучению; ε – полная нормальная степень черноты; φ – угол падения лучистого потока.

Степень черноты ε определяет отношение плотности потока излучения тела $q(T)$ при данной температуре к плотности потока абсолютно черного тела $q_{\text{а.ч}}(T)$ при этой же температуре: $\varepsilon = q(T)/q_{\text{а.ч}}(T)$.

Для плоской поверхности излучающего непрозрачного тела поглощательная способность: $A = 1 - R$, где R – коэффициент отражения, зависящий от направления распространения падающей волны и свойств тела.

Конструкционные материалы, широко используемые в технике, в сос-

тоянии поставки имеют отношение A/ε , близкое к 1 в диапазоне длин волн от 0,1 до 6 мкм (рис. 69, зона I), поэтому для обеспечения рабочих температур на поверхности на нее наносят терморегулирующие покрытия четырех классов: I – солнечные отражатели $A \leq 0,3, \varepsilon \geq 0,7$; II – солнечные поглотители $A \geq 0,7, \varepsilon \geq 0,7$; III – истинные поглотители $A \geq 0,3, \varepsilon \leq 0,3$; IV – истинные отражатели $A \leq 0,3, \varepsilon \geq 0,3$.

Покрытия I и IV классов, имеющие высокий коэффициент отражения называют белыми. Коэффициент отражения покрытий II и III классов должен стремиться к нулю, такие терморегулирующие покрытия называют черными.

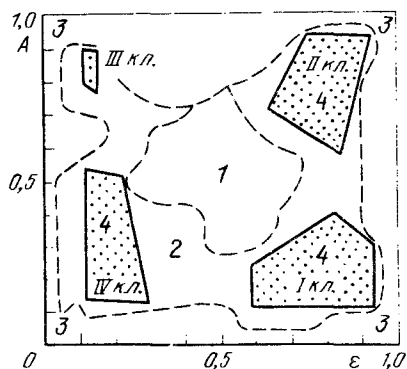


Рис. 69. Классификация терморегулирующих покрытий:

1 – конструкционные материалы в состоянии поставки; 2 – современные покрытия, включая плазменные; 3 – перспективные покрытия; 4 – покрытия, полученные плазменным напылением

хранилищ легкоиспаряющихся криогенных жидкостей и т.п. Покрытия класса со значениями $A > 0,8, \varepsilon > 0,8$ необходимы на внутренних поверхностях высоковакуумных камер, тепловыделяющих элементах и т.п. Эффективное преобразование энергии солнечного излучения в электричество и тепло невозможно без применения в таких установках поглотителей III класса с $A > 0,8, \varepsilon < 0,2$. Кроме перечисленных областей применения такие покрытия нужны в радиоастрономии, антенной технике, радиолокации, измерительной технике для устранения имеющихся отражений.

Защита космических кораблей от внешних тепловых потоков и сброс избыточного тепла осуществляется путем теплового излучения в открытый космос. На все части корабля, не защищенные экранно-вакуумной изоляцией, наносятся покрытия, способные большую часть лучистой энергии отражать обратно в космическое пространство. Такие покрытия составляют пассивную часть системы терморегулирования космических летательных аппаратов. Выбором терморегулирующих покрытий с соот-

ответствующими коэффициентами поглощения солнечного излучения A и степенью черноты ε определяется равновесная температура тела при радиационном теплообмене.

Наиболее сложное взаимодействие с падающим светом имеют покрытия из прозрачных материалов, поскольку они состоят из большого количества структурных элементов и различных дефектов строения.

В зависимости от энергии частицы в момент встречи с основой возможно образование двух типов строения напыленного слоя. К первому из них можно отнести покрытие с зернистой структурой, полученное из оплавленных с поверхности частиц порошка, когда тепловой и кинетической энергии недостаточно для деформации частиц. Такие покрытия часто образуются при напылении тугоплавких низкотеплопроводных материалов, например оксида алюминия и диоксида циркония. Зернистые структуры могут образовываться и другими путями: при высокой температуре в зоне напыления и пониженном теплоотводе в подложку, при нанесении плотных покрытий, т.е. когда обеспечиваются условия для роста зерен и их прорастания между структурными элементами покрытия.

Структуры второго типа — слоистые. Они образуются из расплавленных частиц, имеющих высокую скорость движения в момент удара о подложку. Вследствие сильной деформации при ударе и интенсивном теплоотводе в подложку скорость охлаждения частиц в таких покрытиях достигает 10^6 К/с. Частицы приобретают форму тонких листов, закристаллизовавшихся с очень высокой скоростью и поэтому имеют мелкокристаллическое строение.

Исследованиями с помощью петрографического анализа, газовой адсорбции, электронной микроскопии, ртутной пирометрии установлено, что каждая застывшая частица в структурах обоих типов имеет, в свою очередь, зернистое и чешуйчатое строение. Размеры образований внутри частиц зависят от условий теплоотвода, материала покрытия и колеблются в пределах от 0,1 до 10 мкм. Анализ строения слоев позволил выявить основные оптические неоднородности и предложить структурную модель покрытия, состоящую из следующих элементов: 1) слоя покрытия, полученного за один проход (толщина более 30 мкм) и границ между слоями (толщина 1 — 10 мкм); 2) частиц напыленного материала (толщина 2 — 20 мкм) и протяженных полиморфных зон в частицах, образованных в результате воздействия плазмы (толщина зон 0,1 — 1 мкм). Часто при напылении слоя внутри частиц образуются зоны с аморфной структурой. Возникновение аморфных зон связано с очень высокой скоростью кристаллизации частиц. Частицы имеют субмикроструктуру, состоящую из зерен и трещин между ними (толщина 6 — 15 нм); 3) границ между частицами (толщина до 1 мкм), включающих участки схватывания (1000 — 5000 Å), трещины (ширина трещин 800 — 3000 Å) и пор.

Присутствие в объеме покрытия большого количества различных оп-

тических неоднородностей, т.е. элементов структуры, характеристические размеры которых сравнимы с длиной волны солнечного диапазона света, вызывает его рассеяние. Концентрация центров рассеяния в плазменных покрытиях достигает такого уровня, что расстояние между ними оказывается меньше длины свободного пробега фотона и возникает взаимное облучение рассеивающих свет неоднородностей.

§ 4. Покрытия из высокотемпературных сверхпроводящих материалов

В начале 1986 г. был открыт новый класс материалов – высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Вначале сверхпроводящее состояние было получено в системе $\text{La} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ при величине критической температуры (T_c) перехода в сверхпроводящее состояние, равной 35 К, затем менее чем через год в системе $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ – при $T_c = 95$ К. Настоящее время известно ряд систем с еще более высокой температурой перехода, например, $\text{Bi} - \text{Pb} - \text{Sn} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с $T_c = 108$ К и $\text{Tl} - \text{Ba} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с $T_c = 125$ К.

Несмотря на усилия исследователей, длительное время не удавалось получить материалы с температурой перехода выше 23 К, которая наблюдалась в сплавах ниобия с германием. Для получения такой температуры в качестве хладагента приходилось использовать дорогой, летучий и крайне неудобный в обращении жидкий гелий. Температура перехода $T_c = 95$ К позволяет для охлаждения высокотемпературных сверхпроводящих материалов применять дешевый, широко распространенный, удобный в обращении жидкий азот, имеющий температуру кипения 77 К. Поэтому только указанные материалы позволяют подойти к решению перечисленных задач.

За открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости Й.Беднорцу (ФРГ) и К.Мюллеру (Швейцария) в 1987 г. была присуждена Нобелевская премия по физике.

Открытые высокотемпературные сверхпроводящие материалы оказались керамикой, приготовленной из оксидов иттрия, бария, лантана, меди и других соединений. Для их получения применяют порошковую металлургию, технологию выращивания монокристаллов, магнетронное напыление, катодное распыление, лазерное и электронно-лучевое испарение, технологию газотермического напыления и другие методы. Очень важным обстоятельством является чрезвычайно высокая чувствительность этих соединений к кислороду. Достаточно небольшой потери кислорода по сравнению со стехиометрией и материал теряет сверхпроводящие свойства.

Покрытия из высокотемпературных сверхпроводящих материалов наносят с помощью следующих газотермических процессов: газопламен-

ре нормального давления и плазменное напыление в разреженной контролируемой атмосфере.

Для газопламенного напыления применяются сверхзвуковые установки, работа которых основана на сжигании горючего и окислителя в камере сгорания горелки с последующим ускорением температурных продуктов сгорания в сверхзвуковом сопле до скоростей $3000 - 6000$ м/с. Порошок напыляемого материала вводится в сопло соосно потоку, проходит через камеру сгорания и сопло, ускоряется до скоростей в $300 - 500$ м/с. Важным отличием этого процесса от традиционного газотермического напыления является кратковременность пребывания и обработки материалов в потоке.

Второй способ газотермического напыления, который изучается в настоящее время применительно к нанесению высокотемпературных сверхпроводящих материалов, является плазменное напыление в контролируемой атмосфере нормального давления. Этот процесс открывает широкие возможности для напыления высокотемпературных сверхпроводящих материалов по нескольким причинам. Прежде всего, плазменная технология известна уже более 30 лет, достаточно хорошо изучена и освоена. Выбирая режимы напыления и место инъекции порошка, можно обеспечить желаемое термическое воздействие на него и необходимую степень ускорения частиц. Интенсивное турбулентное перемешивание плазмы с газами окружающего воздуха приводит к тому, что на сравнительно небольшой дистанции от среза сопла ($50 - 70$ мм) уже создается кислородсодержащая среда с преобладанием компонентов воздуха, а не исходного плазмообразующего газа. Поскольку высокотемпературные сверхпроводящие материалы являются оксидами, кислородсодержащая среда способствует сохранению их стехиометрии. Необходимо и то, что остывание уже напыленного материала происходит в воздушной среде, что существенно для поддержания высокого содержания кислорода в получаемом покрытии или материале.

Третьим способом получения покрытий из высокотемпературных сверхпроводящих материалов является плазменное напыление в контролируемой атмосфере. При напылении указанных материалов достоинством этого процесса является: высокая скорость движения частиц (до $300 - 500$ м/с), благодаря чему ограничивается время пребывания частиц в плазме, а следовательно, термическое воздействие на их материал; появляется возможность контроля воздействия на материал в процессе распыления и остывания. Для всех материалов чувствительных к термическому разложению и воздействию окружающей среды и, в первую очередь, для высокотемпературных сверхпроводящих материалов это один из наиболее гибких методов нанесения покрытия.

Следует обратить внимание на то, что жидкофазные формы напыляемого материала позволяют наносить покрытия на поверхности, которые

тических неоднородностей, т.е. элементов структуры, характеристиче-кие размеры которых сравнимы с длиной волны солнечного диапазона света, вызывает его рассеяние. Концентрация центров рассеяния в пленочных покрытиях достигает такого уровня, что расстояние между ними оказывается меньше длины свободного пробега фотона и возникает сильное облучение рассеивающих свет неоднородностей.

§ 4. Покрытия из высокотемпературных сверхпроводящих материалов

В начале 1986 г. был открыт новый класс материалов – высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Вначале сверхпроводящее состояние было получено в системе $\text{La} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ при величине критической температуры (T_c) перехода в сверхпроводящее состояние, равной 35 К, а затем менее чем через год в системе $\text{Y} - \text{Ba} - \text{Cu} - \text{O}$ – при $T_c = 95$ К. В настоящее время известно ряд систем с еще более высокой температурой перехода, например, $\text{Bi} - \text{Pb} - \text{Sn} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с $T_c = 108$ К и $\text{Bi} - \text{Ba} - \text{Ca} - \text{Cu} - \text{O}$ с $T_c = 125$ К.

Несмотря на усилия исследователей, длительное время не удавалось получить материалы с температурой перехода выше 23 К, которая наблюдалась в сплавах ниобия с германием. Для получения такой температуры в качестве хладагента приходилось использовать дорогой, летучий и крайне неудобный в обращении жидкий гелий. Температура перехода $T_c = 95$ К позволяет для охлаждения высокотемпературных сверхпроводящих материалов применять дешевый, широко распространенный и удобный в обращении жидкий азот, имеющий температуру кипения 77 К. Поэтому только указанные материалы позволяют подойти к решению перечисленных задач.

За открытие явления высокотемпературной сверхпроводимости Й.Беднорцу (ФРГ) и К.Мюллеру (Швейцария) в 1987 г. была присуждена Нобелевская премия по физике.

Открытые высокотемпературные сверхпроводящие материалы являются керамикой, приготовленной из оксидов иттрия, бария, лантана, меди и других соединений. Для их получения применяют порошковую металлургию, технологию выращивания монокристаллов, магнетронное напыление, катодное распыление, лазерное и электронно-лучевое испарение, технологию газотермического напыления и другие методы. Одним из важных обстоятельств является чрезвычайно высокая чувствительность этих соединений к кислороду. Достаточно небольшой потери кислорода по сравнению со стехиометрией и материал теряет сверхпроводящие свойства.

Покрытия из высокотемпературных сверхпроводящих материалов наносят с помощью следующих газотермических процессов: газопламенного напыления, плазменного нанесения покрытий в открытой атмосфере

ре нормального давления и плазменное напыление в разреженной контролируемой атмосфере.

Для газопламенного напыления применяются сверхзвуковые установки, работа которых основана на сжигании горючего и окислительного газов в камере сгорания горелки с последующим ускорением высокотемпературных продуктов сгорания в сверхзвуковом сопле до скоростей 3000 – 6000 м/с. Порошок напыляемого материала вводится в горелку соосно потоку, проходит через камеру сгорания и сопло, ускоряясь до скоростей в 300 – 500 м/с. Важным отличием этого процесса от традиционного газотермического напыления является кратковременность пребывания и обработки материалов в потоке.

Второй способ газотермического напыления, который изучается в настоящее время применительно к нанесению высокотемпературных сверхпроводящих материалов, является плазменное напыление, в открытой атмосфере нормального давления. Этот процесс открывает широкие возможности для напыления высокотемпературных сверхпроводящих материалов по нескольким причинам. Прежде всего, плазменная технология известна уже более 30 лет, достаточно хорошо изучена и освоена. Выбирая режимы напыления и место инъекции порошка можно обеспечить желаемое термическое воздействие на него и необходимую степень ускорения частиц. Интенсивное турбулентное перемешивание плазмы с газами окружающего воздуха приводит к тому, что уже на сравнительно небольшой дистанции от среза сопла (50 – 70 мм) в потоке создается кислородсодержащая среда с преобладанием компонентов воздуха, а не исходного плазмообразующего газа. Поскольку высокотемпературные сверхпроводящие материалы являются оксидами, кислородсодержащая среда способствует сохранению их стехиометрии. Не менее важно и то, что остывание уже напыленного материала происходит в воздушной среде, что существенно для поддержания высокого уровня содержания кислорода в получаемом покрытии или материале.

Третьим способом получения покрытий из высокотемпературных сверхпроводящих материалов является плазменное напыление в разреженной контролируемой атмосфере. При напылении указанных материалов достоинством этого процесса является: высокая скорость напыляемых частиц (до 300 – 500 м/с), благодаря чему ограничивается время пребывания частиц в плазме, а следовательно, термическое воздействие на их материал; появляется возможность контроля воздействия среды на материал в процессе распыления и остывания. Для всех материалов, чувствительных к термическому разложению и воздействию окружающей среды и, в первую очередь, для высокотемпературных сверхпроводящих материалов это один из наиболее гибких методов нанесения покрытий.

Следует обратить внимание на то, что жидкофазное формирование напыляемого материала позволяет направленно управлять кристалли-

ческой структурой высокотемпературных сверхпроводящих материалов. При этом повышается плотность критического тока.

Проблемами дальнейшего развития и совершенствования плазменного напыления указанных материалов являются: снижение термической диссоциации их оксидов и соответственно устранение потери кислорода из соединения; уменьшение пористости и трещиноватости покрытий, которые сильно уменьшают плотность тока, проходящего через покрытие; снижение неоднородности состояния частиц распыляемого материала в потоке. Неоднородность возникает из-за градиентов температуры, скорости, концентрации газовых компонентов двухфазного напылительного потока. В свою очередь неоднородность состояния дисперсной фазы в потоке приводит к неоднородности структуры формируемого материала.

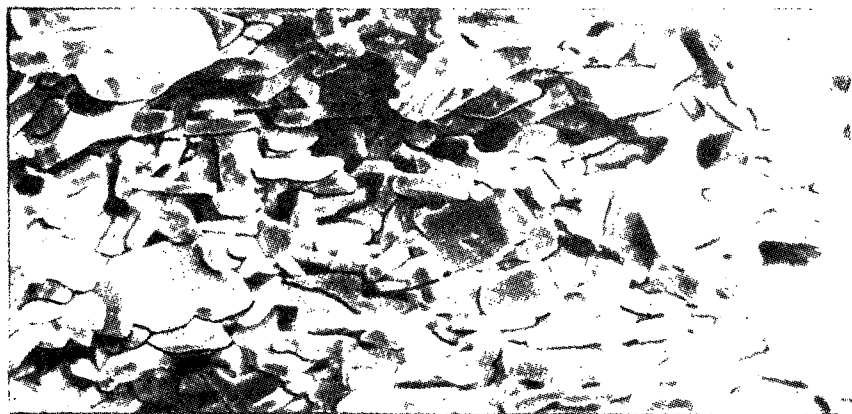


рис. 70. Микроструктура поперечного излома, напыленного плазмой покрытия из $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-8}$ после термообработки при $980^\circ C$, $\times 400$

Собственно напыление высокотемпературных сверхпроводящих материалов представляет собой лишь одну из операций в сложной технологической цепи, включающей: подготовку порошкового материала, подготовку основы к напылению слоя, нанесение противодиффузионного подслоя и подслоя для выравнивания коэффициентов термического расширения основы и покрытия, напыление, последующую обработку, которая может включать в себя термообработку при высокой температуре. Каждый из названных этапов также может состоять из нескольких операций.

Основными задачами, которые решают при напылении слоя высокотемпературных сверхпроводящих материалов являются: обеспечение минимальной потери элементов исходного материала; достижение необходимой адгезии покрытия; получение минимальной пористости и растрескивания слоя покрытия.

Первая задача решается путем применения "мягких" режимов напыления и оптимальных условий инжекции порошка в плазму. Вторая и третья задачи частично решаются путем предварительной подготовки основы, а частично выбором приемлемого режима напыления. Комплексное решение всех трех задач является главной задачей технологии напыления высокотемпературных сверхпроводящих материалов.

В настоящее время наиболее хорошо изучена высокотемпературная сверхпроводящая керамика на основе соединения $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. В ин-

ституте металлургии им. А.А.Байкова АН СССР разработана технология плазменного нанесения покрытий из этого соединения. Пример микро-структуры такого покрытия приведен на рис. 70, на котором показана поверхность поперечного излома покрытия. Фото сделано на растровом электронном микроскопе. Хорошо видна четкая огранка зерен, что свидетельствует об очень сильной зависимости поверхностной энергии от ориентации зерен. Размер зерен составляет десятки микрометров. Контакты между зернами развиты слабо, поэтому плотность тока невелика.

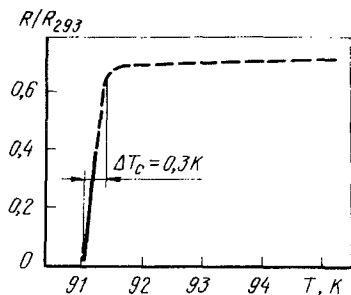


Рис. 71. Зависимость относительной величины удельного сопротивления от температуры для плазменного высокотемпературного сверхпроводящего покрытия $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

После напыления покрытие имеет тетрагональную решетку и является диамагнетиком. Только после термообработки в атмосфере кислорода тетрагональная решетка, набирая кислород, переходит в орторомбическую сверхпроводящую решетку.

Зависимость относительной величины удельного электросопротивления R/R_{293} (где R – сопротивление при данной температуре, R_{293} – сопротивление при $20^\circ C$) от температуры (рис. 71) показывает, что критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние составляет $T_c = 91 K$ при ширине самого перехода $\Delta T_c \sim 0,5 K$.

Часть вторая. ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Глава VIII. ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

§ 1. Требования, предъявляемые к поверхности. Классификация покрытий

На поверхность изделий действуют в процессе эксплуатации многие виды отрицательных воздействий: коррозия, трение, износ, удар, радиация и др. Эти воздействия воспринимаются в основном поверхностью. Для повышения срока службы изделий, их надежности, экономичности, безопасности

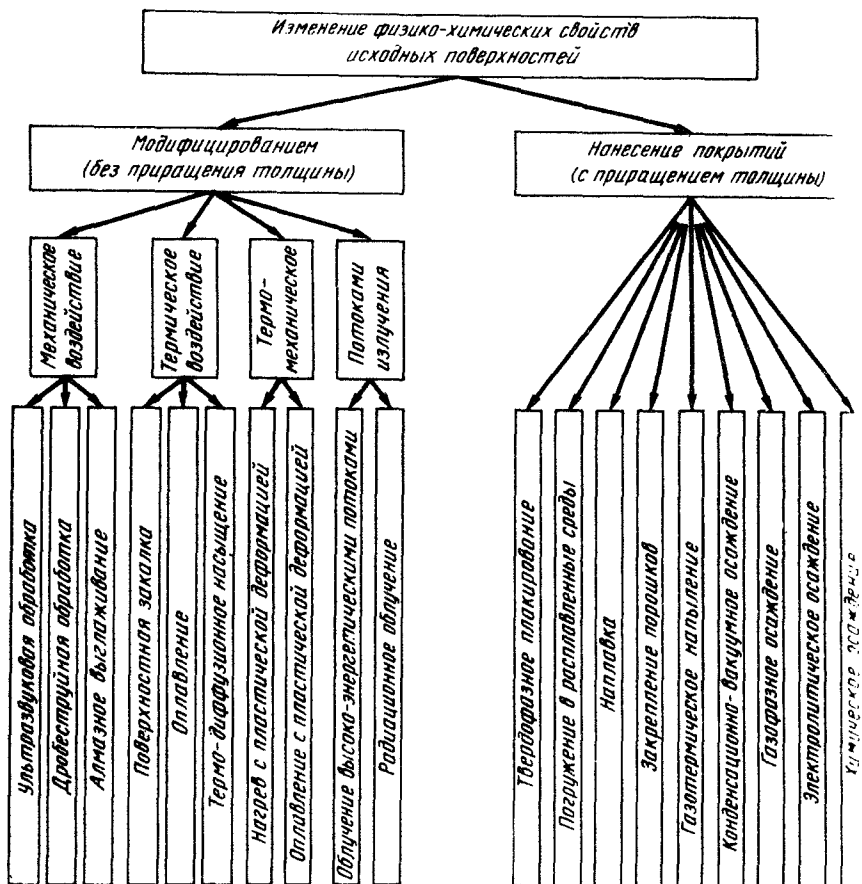


Рис. 72. Методы изменения физико-химических свойств исходных поверхностей

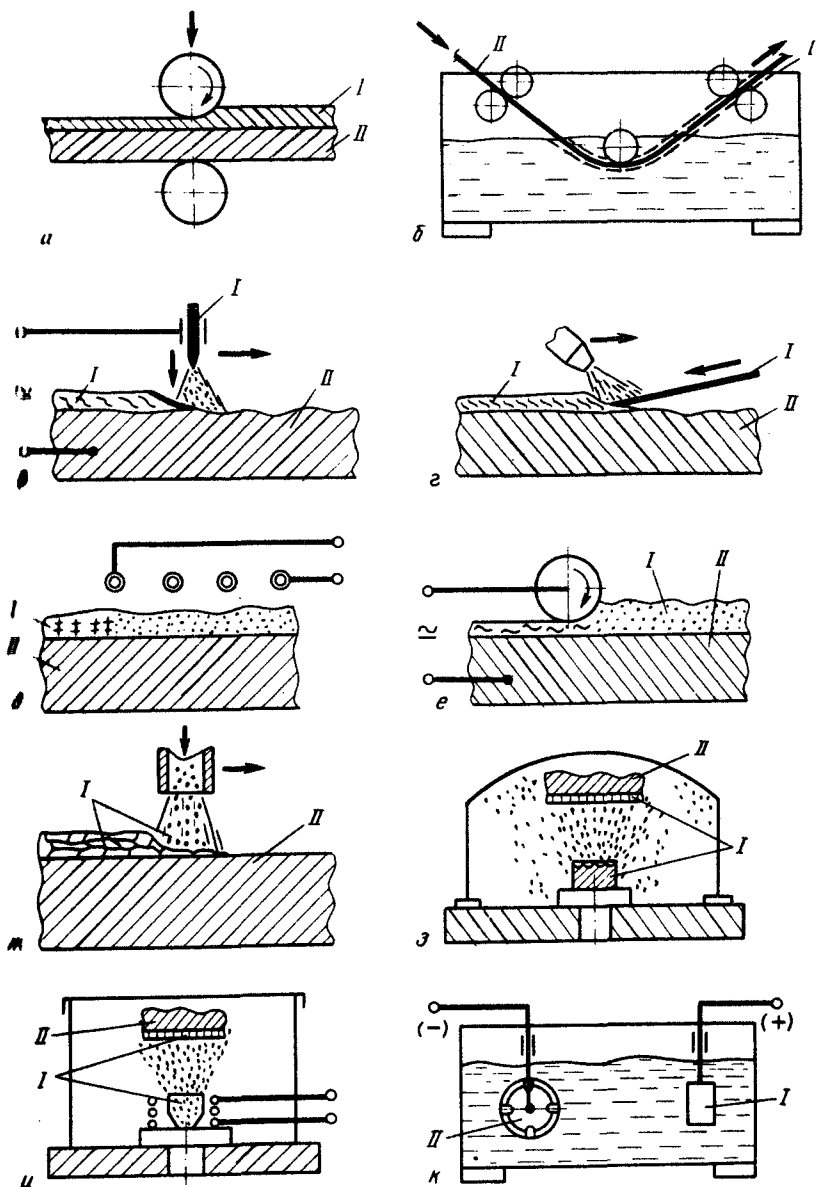


Рис. 73. Методы нанесения неорганических покрытий (а-к) и схемы их формирования (л); I – материал покрытия; II – изделие

ности и т.д., необходимо иметь обширный арсенал средств придания поверхности требуемых физико-механических свойств. "Технология поверхности" должна решать задачи создания функционально-эффективных поверхностей на изделиях.

Для придания поверхностям широкого диапазона свойств, удовлетворяющих различным эксплуатационным требованиям изделий, применяется множество способов создания покрытий. Наряду с органическими покрытиями (лаки, краски, полимеры и др.) получили большое распространение покрытия из неорганических материалов. Используются и другие способы изменения физико-химических свойств исходной поверхности изделий без приращения размеров, а часто, и их массы: поверхностная закалка, оплавление, диффузионное насыщение, ионная имплантация, ионное азотирование и др. (рис. 72). Модифицированием можно добиться получения широкого диапазона свойств поверхностей на глубину от нескольких микрон до десятых долей миллиметра. При этом отсутствует резкая граница перехода от модифицированного слоя к основному материалу. Эксплуатационная надежность модифицированных поверхностей, как правило, выше по сравнению с нанесением покрытий. Часто для повышения физико-химических свойств поверхностей применяют модифицирование с последующим нанесением покрытий и наоборот.

В настоящее время требования к покрытиям усложнились. Перспективы покрытия сложного состава, с гомогенным и гетерогенным строением, а также композиционные. Возросли требования к качественным показателям: химической однородности, плотности, адгезионной и когезионной прочности, равномерности по толщине и т.д. Наметились тенденции к получению покрытий с заданной переменной толщиной, регулируемым фазовым составом, с избирательными свойствами.

В наиболее общем виде сгруппированные методы нанесения покрытий представлены на рис. 73. В их основе заложены различные физико-химические процессы получения покрытий. Применение покрытий различного назначения в последнее время резко возросло. Наиболее широко применяются защитные покрытия: коррозионно- и жаростойкие, теплозащитные, износостойкие, включая упрочняющие и др. Большое распространение получают покрытия конструктивного назначения. Например, срабатываемые уплотнения в газотурбинных двигателях, восстановление изношенных поверхностей, пленочные элементы в интегральных схемах и др. Покрытия часто используют как технологические (нанесение припоев при пайке промежуточных слоев, при сварке и т.п.). Большую группу составляют декоративные покрытия.

Технологические защитные покрытия, применяемые для защиты металлов в процессе их производства, решают проблему малоотходных и безотходных технологий. При горячей обработке металлов (прокатке, штамповке, прессовании и др.) на поверхности образуется слой окалины,

происходит обезуглероживание и потеря других легирующих элементов; насыщение металла газообразными элементами и т.д.

§ 2. Основные методы нанесения неорганических покрытий

Плакирование. Покрытие создается совместным пластическим деформированием материала изделия и наносимого слоя (рис. 73, а, стрелкой обозначено давление на металл). В самом процессе заложены условия получения покрытий с высокой адгезионной и когезионной прочностью и минимальным количеством несплошностей. Такие покрытия могут удовлетворять многим эксплуатационным свойствам и, особенно, коррозионной стойкости в различных средах. Плакированные покрытия достаточно легко получают при производстве полуфабрикатов (листов, лент, прутков и др.). Материал покрытия (плакировки) должен обладать высокой пластичностью. В технической литературе этот процесс описан применительно, главным образом, к плакированию листовых полуфабрикатов.

Погружение в расплавленные среды. Наибольшее распространение для нанесения покрытий получило погружение изделий в металлические и солевые расплавы (рис.

73, б, стрелкой обозначено перемещение обрабатываемого материала). Покрытия из многих металлов (главным образом, легкоплавких, таких как Sn, Zn, Al и др.) наносят с помощью погружения изделия в металлические расплавы.

Погружением в солевые расплавы нанесение покрытий осуществляется за счет протекания обменных реакций между расплавом и поверхностью обрабатываемого изделия. Например, для нанесения хрома на стальные изделия используется реакция: $CrCl_2 + Fe = FeCl_2 + Cr$.

В расплавленных солях легко осуществляется процесс борирования и силицирования поверхностей.

Метод погружения широко используется для нанесения эмалевых покрытий. Изделия погружают в водную среду со взвешенными частицами фритты и других добавок, называемых *шликерами*. Последующий высокотемпературный отжиг (700 °С и более) определяет свойства эмалевых покрытий. Этот метод известен в промышленности как *шликерно-обжигающая технология* нанесения покрытий.

Наплавка. Сущность процесса заключается в получении поверхностных слоев нанесением расплавленного присадочного металла методами сварки плавлением (рис. 73, в, г). При этом поверхность наплавляемого изделия доводится или до расплавления или до температуры активного смачивания присадочным металлом. Особенно широко применяется дуговая наплавка (см. рис. 73, в, стрелкой показано перемещение дуги) покрытыми электродами, порошковой проволокой, в среде защитных газов, под флюсом и др. Известны способы газопламенной (см. рис. 73, г, стрелками показано перемещение горелки и присадочного материала) и электрошлаковой наплавки. Металл слоя может быть закреплен на поверхности и без его расплавления. Для этого применяют способы соединения в пластическом состоянии, например, электроконтактную приварку.

К наплавке следует отнести локальное *электроискровое* нанесение покрытий. При искровом разряде в газовой среде происходит преимущественное разрушение электрода – анода и перенос продуктов эрозии на поверхность изделия – катода.

Наплавка в основном применяется для восстановления изношенных изделий и реже для создания поверхностей другого назначения. Хорошо отработанная технология наплавки позволяет получать высокое качество покрытия. По сравнению с другими способами создания покрытий наплавка обеспечивает высокую прочность слоя с основным металлом. Характерный для многих покрытий показатель качества – адгезионная прочность при наплавке теряет смысл. При затвердевании расплавленного металла рост кристаллитов в слое происходит на базе частично оплавленных зерен основного металла.

К недостаткам наплавки следует отнести высокую температуру нагрева изделия. Кроме того, при наплавке возможно нанесение слоев в основном из металлов и получение тонкослойных наплавов представляет большие трудности.

Нанесение порошковых покрытий. Формирование покрытий осуществляется нанесением на рабочие поверхности изделий порошковых материалов с последующим упрочнением (рис. 73, д, е). При этом используется свободная засыпка порошка и различные способы его предварительного закрепления. Удержание порошка при свободной засыпке обеспечивается формирующими канавками или специальными устройствами. Для закрепления порошковых материалов на поверхностях изделий используют связующие вещества, например, типа шликеров при эмалировании.

Упрочнение сформированного порошкового слоя производится: высокотемпературным спеканием; сплавлением (см. рис. 73, д), применением взрывной технологии; электромагнитным воздействием, электроконтактным привариванием (см. рис. 73, е) и др.

Высокотемпературное спекание применяют в том случае, если температура плавления материала изделия существенно выше температуры спекания. Это условие ограничивает применение способа. Возможности упрочнения существенно расширяются с использованием процесса жидкофазного спекания или пропитки порошкового каркаса в слое.

Оплавление порошков на поверхности изделий достаточно распространенный метод создания покрытий. И в этом случае температура плавления порошковой композиции должна быть значительно ниже материала изделия. В качестве примера может служить упрочнение поверхностей стальных изделий порошковыми сплавами типа коломоной, стеллитов и сормайтос с применением индукционного нагрева.

Упрочнение порошковых слоев с применением *взрывной технологии* при помощи конденсированных взрывчатых веществ особенно перспективно. В процессе ударного нагружения удается деформировать и нагревать порошковые частицы вплоть до температуры их плавления. Происходит одновременное упрочнение всего порошкового слоя с формированием прочных связей между частицами и на границе раздела. При упрочнении взрывом создаются благоприятные условия для синтезирования различных соединений и метастабильных фаз.

Упрочнение порошковых слоев при создании покрытий *электромагнитным воздействием* основано на использовании давления магнитного поля. Метод широкого распространения не получил. Предложены и исследованы магнитно-импульсные способы упрочнения по двум схемам: 1) воздействие на порошковый слой через элемент, воспринимающий давление импульсного магнитного поля и 2) воздействие непосредственно на сформированный и закрепленный на поверхности изделия слой порошка.

Электроконтактное упрочнение (приваривание) основано на пропускании электрического тока через порошковый слой в месте контактирования электродов. Упрочнение происходит в результате высокотемпературного нагрева с одновременной пластической деформацией. Область применения ограничивается токопроводящими материалами, способными к пластической деформации. Используются различные схемы электроконтактного нагрева при упрочнении порошковых слоев.

Газотермическое напыление. Покрытия формируются из направленного потока дисперсных частиц со средним размером 10 – 200 мкм (рис. 73, ж, стрелкой показано перемещение потока). Для образования прочных связей между частицами в покрытии необходимо обеспечить достаточный уровень активизации при их контактировании с поверхностью напыления. Это достигается высоким нагревом и ускорением частиц в процессе переноса. В зависимости от источника теплоты и движущих сил переноса различают следующие методы напыления: плазменное, газопламенное, детонационно-газовое, дуговая металлизация и высокочастотная металлизация. В первых трех методах источник нагрева совмещен с источником распыления и ускорения частиц. При дуговой и высокочастотной металлизации источники нагрева и ускорения разделены. Для создания потока частиц используют либо порошки, либо проволоку (стержни). При

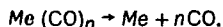
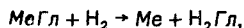
инициализации проволоки поток частиц образуется посредством расплавления проволоки и ее распыления скоростным потоком автономного газа или самим источником теплоты (плазменной, газопламенной струей, скоростным потоком продуктов взрыва).

Вакуумное конденсационное напыление (осаждение). Покрытие формируется из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или их ионизированном состоянии. Обобщенная схема процесса показана на рис. 73, з. Для получения потока пара (частиц) используют различные источники энергетического воздействия на материал. Различают формирование потока частиц посредством термического испарения материала, ионным распылением или взрывным испарением – распылением. Соответственно этому вакуумное конденсационное напыление разделяют на методы. При инициализации потока напыляемых частиц реализуется способ ионно-плазменного напыления, а при введении в поток реактивного газа – вакуумное конденсационное напыление.

Возможности методов вакуумного конденсационного напыления позволяют получать покрытия толщиной от десятков нанометров до сотен микрометров из различных материалов с высоким качеством.

Газофазное осаждение. Нанесение покрытий осуществляется из газовой фазы в замкнутом объеме (камере) посредством диссоциации соединений при их нагреве и осаждении одного или нескольких элементов соединения на поверхность изделия. Для реакций в реакционной камере используют многие термически нестойкие соединения: карбонильные, галлоидные, металлоорганические, гидридные и др. Процесс протекает как при нормальном давлении в камере, так и при разрежении. При низком давлении обеспечивается высокая степень чистоты, равномерность слоя и, как следствие, получение покрытий высокого качества.

Суммарные реакции, применительно к галогенидам и карбонилам, могут быть записаны в следующем виде:



Для протекания гетерогенной реакции на поверхности изделий осуществляют их нагрев, достигающий нескольких сотен градусов. Обобщенная схема процесса показана на рис. 73, и.

Электролитическое осаждение. Нанесение покрытий осуществляется в ваннах с электролитом. Часто такие покрытия называют *электролитическими* или *гальваническими*. Наибольшее распространение получили электролитические покрытия из металлов: никелирование, хромирование, цинкование и др. Наряду с этим применяется и электроосаждение сплавов. Покрытие формируется из положительно заряженных ионов металла. В качестве электролита обычно применяют раствор соли осаждаемого материала. Роль катода выполняет покрываемое изделие; анод – пластины из осаждаемого материала (рис. 73, к).

К разновидности электролитического осаждения может быть отнесен процесс получения *композиционных покрытий* (КЭП) из электролитов – суспензий. Такое покрытие формируется из высокодисперсных порошковых частиц (неорганических и органических) размером 0,1 – 10 мкм и катионов металла.

Известны *электрофоретические* покрытия, формирующиеся на изделии – катоде за счет направленного движения коллоидных частиц или макроионов под действием внешнего электрического поля.

Для нанесения покрытий электрохимическим осаждением используют также различные способы *окисления* (анодирование, хроматная пассивация и др.). Обрабатываемое изделие в электролите является анодом.

Химическое осаждение. Часто этот метод нанесения покрытий называют химической металлизацией в растворах. Металлические покрытия получают восстановлением

ионов металлов (Cu, Ni, Co и др.) в водных растворах с помощью растворенного восстановителя. Для получения никелевых покрытий в качестве восстановителя часто используют гипофосфит, гидразин и другие соединения. При восстановлении гипофосфитом натрия протекает следующая реакция: $\text{NiCl}_2 + \text{NaHPO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ni} + \text{HPO}_3 + 2\text{HCl}$.
... Различная природа процессов при модифицировании и нанесении покрытий затрудняет их рассмотрение с единых позиций и выделение общих закономерностей. То же относится и к покрытиям. По технологическим особенностям ведения процесса, формированию направленного потока частиц в газовой фазе (плотной или разреженной), технике нанесения наиболее близки методы газотермического и вакуумного конденсационного нанесения покрытий. Они и положены в основу при изложении технологии нанесения покрытий. Другие методы рассматриваются как конкурирующие при нанесении покрытий из различных групп материалов различного назначения. Рассмотренные методы позволяют формировать покрытия (рис. 71, л) в твердой фазе (Т) из расплавленного состояния (Р), порошковых частиц (ПЧ) и паровой фазы (ПФ).

§ 3. Схема процесса и основные параметры газотермического и вакуумного конденсационного нанесения покрытий

Несмотря на существенные различия процессов газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий (рис. 73, ж, з) в их технологии просматриваются и общие элементы. Например, подготовка напыляемой поверхности; получение равномерных по толщине покрытий; последующая обработка напыленных изделий и др. Целесообразно также рассматривать с единых позиций технологию газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий из различных групп материалов. Анализируя схемы газотермического и вакуумного конденсационного напыления, можно выделить одинаковые параметры процесса. В первом приближении это дистанции напыления, конус распыления, температура нагрева напыляемого изделия, физико-химические свойства исходной поверхности, некоторые параметры потока напыляемых частиц.

Газотермическое и вакуумное конденсационное нанесение покрытий характеризуются многими технологическими параметрами, влияющими на эффективность процесса. В первую очередь это качество покрытий, максимальное использование энергии, производительность процесса. Наиболее целесообразно рассматривать влияние параметров при их разделении на следующие группы: 1) конструктивные параметры распылительных устройств; 2) параметры, характеризующие энергетический режим распылителя; 3) параметры, связанные с распыляемым материалом; 4) параметры, характеризующие условия напыления покрытий; 5) параметры напыляемого потока.

Перечисленные группы параметров особенно существенно различаются между газотермическими и вакуумными методами напыления.

Конструктивные параметры. Характеризуют влияние на процесс напыления конструктивных элементов распылителя. Для газотермических методов напыления наиболее важным конструктивным параметром является геометрия сопла. В установках для вакуумного нанесения — фор-

ма и размеры испарителя (распылителя), камеры, основных и вспомогательных электродов и др.

Параметры, характеризующие энергетический режим работы распылителя. В основном это энергетические параметры, определяющие процесс распыления материала: мощность дуги, электронного луча, тлеющего разряда, род и расход распыляющих и горючих газов.

Параметры, связанные с распыляемым материалом. Наибольшее влияние на состояние процесса оказывают физико-химические свойства и размеры распыляемого материала (диаметр и форма порошка, проволоки, геометрия мишеней), температура подогрева и др. Большое значение имеют также параметры ввода материала в зону распыления.

Параметры, характеризующие условия напыления покрытия. В основном они связаны с напыляемым изделием. Общими параметрами для газотермического и вакуумного конденсационного напыления являются: свойства материала; дистанция напыления; угол встречи потока с напыляемой поверхностью; давление окружающей среды; диаметр пятна напыления, шаг напыления, скорость перемещения пятна и величина перекрытия напыленных проходов, форма и размеры напыляемого изделия и температура его нагрева.

Параметры напыляемого потока. Потoki, образующиеся при напылении разделяются на две группы. Однофазные потоки, состоящие только из напыляемых частиц, характерны для вакуумного конденсационного метода. При газотермических методах напыления образуются двухфазные потоки. Напыляемые частицы движутся в струе распыляющего газа. Параметры однофазных потоков оценивают по энергии напыляемых частиц, их плотности и другим показателям. В двухфазных потоках необходимо учитывать и параметры газовой струи: энтальпию, температуру, скорость и т.д. В этом случае параметры струи оказывают иногда решающее влияние на состояние напыляемых частиц. В целом параметры потока определяются значениями ранее рассмотренных параметров и являются решающими при формировании покрытий.

Влияние параметров на эффективность процесса. Под эффективностью технологического процесса напыления следует понимать, в первую очередь, качество покрытий; коэффициент использования подводимой энергии и производительность.

Качество покрытий характеризуется многими показателями. Наиболее значимыми являются прочностные показатели – адгезионная (σ_a) и когезионная (σ_k) прочность. Эти показатели, в основном, определяют надежность напыленных покрытий. При оценке качества большое внимание уделяют плотности покрытий и связанную с ней пористость. В критерии качества входят также шероховатость поверхности покрытий; равномерность по толщине; однородность химического состава, а также микро- и макроструктуры. Обобщающим качественным показателем покрытий

являются эксплуатационные свойства. Их оценка производится в соответствии с требованиями к покрытиям.

Эффективность использования энергии для распыления материала оценивают отношением энтальпии потока напыляемых частиц (ΔH) к общим затратам энергии ($W_э$):

$$\eta_{э,р} = \Delta H_ч / W_э,$$

где $\eta_{э,р}$ – энергетический КПД процесса распыления.

При напылении только часть потока частиц переходит в покрытие. Для оценки потерь распыляемого материала вводится коэффициент K_M – коэффициент использования материала, который называют КИМ:

$$K_M = G_{н,м} / G_{р,м},$$

где $G_{н,м}$, $G_{р,м}$ – соответственно масса напыленного и распыленного материала.

С учетом K_M энергетический КПД процесса напыления ($\eta_{э,н}$) можно представить в следующем виде:

$$\eta_{э,н} = (\Delta H_ч / W_э) K_M.$$

Производительность процесса напыления является важнейшим показателем эффективности. В основном она зависит от величины подводимой энергии, а также значений $\eta_{э,р}$ и K_M .

Глава IX. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

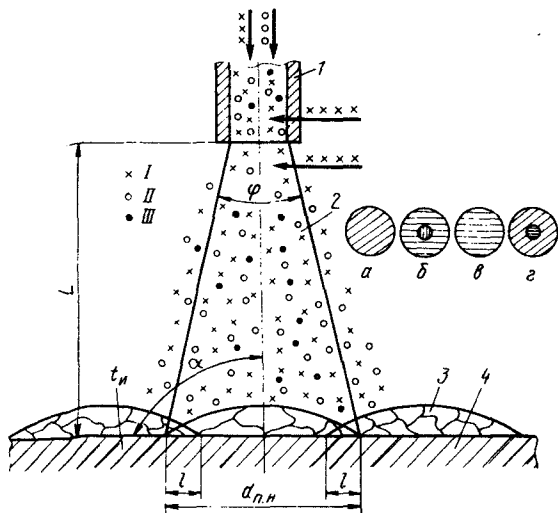
§ 1. Методы газотермического напыления и их классификация

В методах и технологии газотермического напыления много общего. Обобщенная схема процесса газотермического напыления показана на рис. 74.

Распыляемый материал (I) в виде порошка, проволоки (шнуров) или стержней подается в зону нагрева. Различают радиальную и осевую подачу материала. Нагретые частицы (I) распыляют газом (II). Основное его назначение состоит в ускорении напыляемых частиц в осевом направлении. Наряду с этим распыляющий газ может выполнять и другие функции. При подаче в зону нагрева проволоки или стержней

Рис. 74. Схема процесса газотермического напыления покрытий;

1 - оплавляющая часть генератора частиц; 2 - двухфазный струя (I - конденсированные частицы; II - атомы, молекулы распыляющего газа; III - паровая фаза); 3 - покрытие; 4 - элемент поверхности напыления; φ - угол расхождения потока; α - угол встречи потока с поверхностью напыления; $d_{п.н}$ - диаметр пятна напыления; t_n - температура напыляемого изделия; l - перекрытие проходов



распыляющий газ диспергирует расплавленный материал. В ряде методов напыления распыляющий газ выполняет и функцию нагрева.

Формирование потока напыляемых частиц и покрытия

При газотермическом напылении покрытия формируются из частиц, находящихся в расплавленном состоянии в, с частичным расплавлением (оплавленные по периферии) б, нерасплавленных а и частично затвердевших з (рис. 74). Распыление проволоки или стержней обеспечивает формирование покрытий преимущественно из расплавленных частиц с широким спектром по дисперсности.

Распыление порошкового материала обеспечивает получение более узкого спектра напыляемых частиц в потоке. Часто создаются условия слабого прогрева порошковых частиц. В формировании покрытия участвуют наряду с расплавленными частицами, частично оплавленные и нерасплавленные частицы. Увеличивается переход в покрытие частично или полностью затвердевших частиц. В зависимости от свойств порошка и условий ведения процесса в потоке может присутствовать значительное количество паровой фазы (III). Известны также способы формирования покрытий из нерасплавленных порошковых частиц, обладающих высокой скоростью и пластичностью при контактировании с поверхностью напыления.

При обычных методах газотермического напыления интегральная плотность потока частиц составляет $10^4 - 10^7$ частиц/(см²·с). Это позволяет формировать покрытия из отдельных частиц без существен-

ного взаимного их влияния (рис. 75, а). Более высокая плотность частиц в потоке создает условия для образования на поверхности жидкой пленки из расплавленных частиц. Покрытие формируется по схеме наплавки (рис. 75, б). Дискретность в формировании покрытия отсутствует. При газотермических методах плотность потока частиц на поверхности напыления соответствует закону нормального распределения. При этом условии получают покрытия, сформированные как по схеме напыления (периферийные участки пятна напыления), так

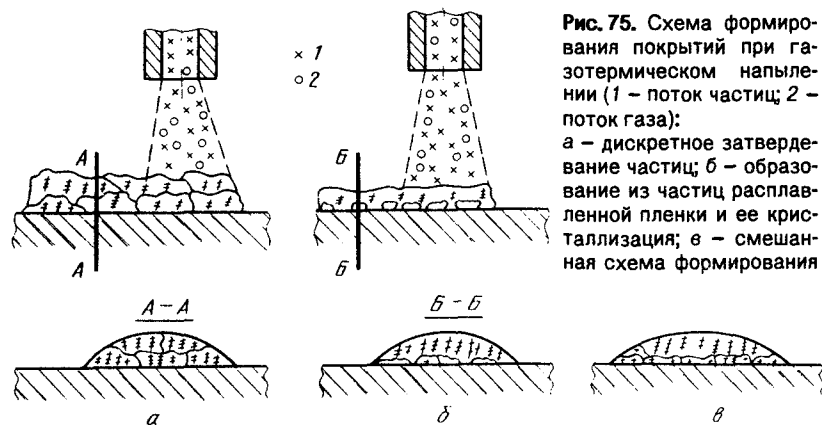


Рис. 75. Схема формирования покрытий при газотермическом напылении (1 – поток частиц; 2 – поток газа):

а – дискретное затверждение частиц; б – образование из частиц расплавленной пленки и ее кристаллизация; в – смешанная схема формирования

и по схеме наплавки (центральный участок) (рис. 75, в). К достоинствам дискретного формирования покрытия следует отнести высокую скорость охлаждения частиц ($10^5 - 10^8$ град/с). Это обеспечивает получение мелкокристаллического строения в объеме частицы, крайне неравновесного ее состояния и в ряде случаев полной аморфизации.

Для создания благоприятных условий формирования покрытий можно сформулировать ряд основных требований, к потоку напыляемых частиц.

1. Температура нагрева частиц должна быть достаточной для образования прочных адгезионных связей при контактировании с поверхностью напыления. При невысоких скоростях частиц (50 – 500 м/с) температура их нагрева с поверхности или на всю глубину должна быть выше температуры плавления материала. Высокие скорости частиц (800 – 1000 м/с) позволяют формировать покрытия при температурах (0,8 – 0,9) от температуры плавления материала частиц.

2. Скорость частиц в потоке выбирают в зависимости от их температуры и должна составлять 50 – 1000 м/с (минимальная для расплавленных перегретых частиц; максимальная – для нерасплавленных, находящихся в вязкопластическом состоянии).

1 Плотность потока частиц должна находиться в широких пределах и составлять $10^3 - 10^7$ частиц/(см² · с).

4 Угол расхождения потока частиц должен составлять от 5 до 20°. Минимальный угол расхождения обеспечивает получение компактных потоков частиц и возможность формирования покрытий по схеме наплавки.

6 Необходимо ограничение потока частиц от взаимодействия с активными газами распыляющей струи и окружающей атмосферы.

Классификация газотермического напыления покрытий

В основу классификации положены различные признаки.

Вид энергии. Различают методы с использованием электрической энергии (газоэлектрические методы) и методы, в которых тепловая энергия образуется за счет сгорания горючих газов (газопламенные методы).

Вид источника теплоты. Для нагрева распыляемого материала используют дугу, плазму, ТВЧ и газовое пламя. Соответственно этому установились названия методов напыления: электродуговая металлизация, плазменное напыление, высокочастотная металлизация, газопламенное напыление, детонационно-газовое напыление. Первые три метода относятся к газоэлектрическим, последние — к газопламенным.

Вид распыляемого материала. Применяются порошковые, проволочные (стержневые) и комбинированные способы напыления. При комбинированных способах используется порошковая проволока.

Вид защиты. Известны методы напыления без защиты процесса, с местной защитой и с общей защитой в герметичных камерах. При общей защите различают ведение процесса при нормальном (атмосферном) давлении, повышенном и при разрежении (в низком вакууме).

Степень механизации и автоматизации процесса. При ручных способах напыления механизирована только подача распыляемого материала; при механизированных способах — перемещение распылителя относительно напыляемого изделия. Часто используют движение напыляемых изделий относительно неподвижного распылителя. Уровень автоматизации процессов напыления зависит от конструкции установки. В простейших вариантах автоматизация отсутствует. В сложных комплексах возможна полная автоматизация процесса.

Периодичность потока. Большинство методов напыления осуществляется непрерывным потоком частиц. Для некоторых мето-

дов возможно только циклическое ведение процесса. Покрытие формируется в импульсном режиме напыления, чередуемое паузами

Газотермические методы напыления широко используются для нанесения покрытий различного назначения.

К основным достоинствам методов газотермического напыления относится высокая производительность процесса при удовлетворительном качестве покрытий.

§ 2. Основные общие параметры газотермического напыления и их влияние на эффективность процесса

Конструктивные параметры распылителя. Они должны обеспечивать максимальное использование подводимой энергии, возможность регулирования энтальпии и скорости напыляемых частиц и их плотности в потоке. Наиболее ответственными параметрами являются конструктивные особенности и размеры соплового устройства. Несмотря на существенные различия сопловых устройств для различных методов напыления в них необходимо, в первую очередь, учитывать диаметр и длину сопла (ствола), а также его профилирование. Эти параметры, определяют, главным образом, скорость потока распыляемого газа и, соответственно, скорость напыляемых частиц. Конструктивные параметры оказывают большое влияние на тепловой КПД распылителя ($\eta_{т,р}$): $\eta_{т,р} = W_T/W_p$, где W_T – мощность источника теплоты (дуги, плазмы, газового пламени); W_p – мощность, вводимая в распылитель.

В зависимости от метода и способа напыления $\eta_{т,р}$ находится в пределах 0,3 – 0,9. Конструкция распылителя в значительной мере определяет и параметры ввода распыляемого материала. Например, ввод порошка в газовое пламя, плазменную струю, детонационную камеру и др.

Энергетические параметры режима распылителя. Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает мощность, подводимая к распылителю (W_p), род (R) и расход распыляющего газа ($G_{p,r}$).

Подводимая энергия реализуется в источник теплоты для нагрева распыляемого материала: дугу, непосредственно плавящую материал, плазму, газовое пламя и др. Степень использования энергии определяется значениями $\eta_{т,р}$. Тепловая мощность источника нагрева определяет производительность процесса. Следует учитывать, что только часть тепловой мощности источника расходуется на нагрев распыляемого материала ($\eta_{и}$).

$$\eta_{и} = \Delta H_ч/W_T = \Delta H_ч/(W_p \eta_{т,р}),$$

где $\Delta H_ч$ – энтальпия напыляемых частиц; $\eta_{и}$ – эффективный КПД нагрева распыляемого материала.

При газотермических методах напыления $\eta_{и}$ составляет 0,05 – 0,90. Увеличением W_p , W_T , $\eta_{т.р}$ и $\eta_{и}$ возрастает производительность напыления, увеличивается температура напыляемых частиц и, соответственно, качество покрытий.

Расход распыляющего газа определяет скорость газового потока соответственно, его эффективность при распылении материала. Увеличением расхода возрастает скорость напыляемых частиц. При больших расходах распыляющего газа уменьшается температура напыляемых частиц.

На рис. 76 приведены качественные зависимости влияния W_p , W_T , $\eta_{и}$, на некоторые показатели эффективности процесса.

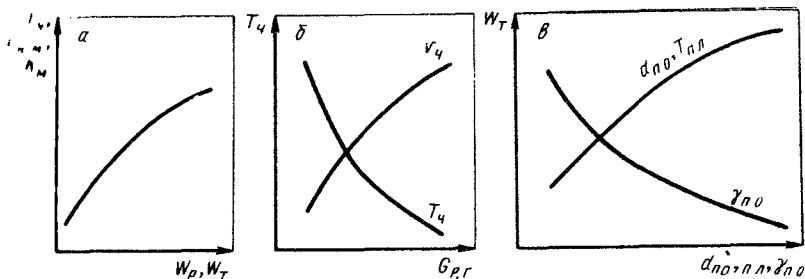


Рис. 76. Влияние параметров газотермического напыления W_p , W_T , $G_{p,r}$ на скорость $v_ч$ и температуру $T_ч$ напыляемых частиц, производительность процесса $G_{н.м}$ и коэффициент использования материалов K_M (а; б), а также зависимость мощности источника теплоты W_T от диаметра порошка $d_{пo}$, температуры его плавления $T_{пл}$ и плотности $\gamma_{пo}$ (в)

Параметры распыляемого материала и условий его ввода. Наиболее важными параметрами являются: физико-химические свойства распыляемых материалов, диаметр проволоки (стержней) и порошковых частиц, а также скорость их подачи в зону нагрева и распыления. Эта скорость характеризует производительность процесса напыления $G_{н.м}$. Большое влияние на эффективность процесса оказывает характер ввода распыляемого материала. Например, осевая подача порошка в большинстве методов напыления более предпочтительна. При этом возрастает температура напыляемых частиц и их скорость. Существенно может быть также повышена компактность потока частиц.

При газотермическом напылении используют проволоку диаметром 0,5 – 5 мм. Скорость подачи проволоки выбирают максимальной при заданных режимах работы распылителя. Обычно она составляет 2 – 10 мм/с.

Газотермическое напыление порошками осуществляют с применением частиц диаметром 10 – 200 мк. При увеличении размеров по-

рошковых частиц для их прогрева требуется увеличение мощности распылителя.

Тонкодисперсные порошки трудно вводить в распылитель. Кроме того, они обладают малой инерционностью. Металлические порошки легко окисляются на всю глубину. Скорость подачи порошка (массовый расход) выбирается из условия не существенного снижения энтальпии источника теплоты. Этот параметр определяется экспериментально по максимальному значению K_M (КИМ). Обычно расход порошка составляет 0,3 – 3 г/с.

В число параметров должна входить форма частиц порошка, морфология при использовании композиционных порошков и др.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. Наиболее значимыми параметрами этой группы являются: давление окружающей среды, дистанция напыления, угол напыления, температура

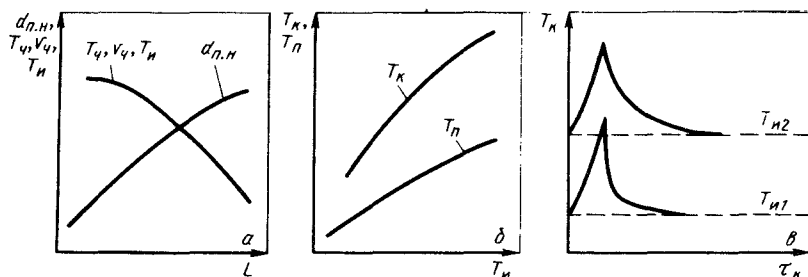


Рис. 77. Влияние дистанции напыления L (а), температуры напыляемого изделия T_k (б, в) на температуру пятна напыления T_n ; диаметр пятна напыления $d_{n,n}$; температуру T_k и время τ_k контакта частиц; скорость v_q и температуру T_q частиц

изделия в процессе нанесения покрытия, его форма и размеры, скорость перемещения пятна напыления и др.

С увеличением дистанции снижается температура и скорость напыляемых частиц вблизи поверхности напыления (рис. 77, а). Кроме того, возрастание длины пробега напыляемых частиц может быть связано с большими возможностями их окисления и насыщения газами. Положительное влияние увеличения дистанции проявляется при напылении термореагирующими композиционными порошками. Продолжительность времени пребывания напыляемых частиц при переносе способствует завершению экзотермической металлотермической реакции. При этом достигается максимум значения энтальпии потока напыляемых частиц. С увеличением дистанции возрастает диаметр пятна напыления. Это позволяет получать покрытия более равномерные по толщине. Возрастание дистанции снижает вероятность перегрева напыляемых изделий.

Температура напыляемых изделий оказывает большое влияние на реактивность процесса. С ее увеличением возрастает температура в пятне напыления (T_n) и в контакте частиц (рис. 77, б, в). Увеличивается также и время активного взаимодействия напыляемых частиц при их контактировании. При возможности ведения процесса напыления с общим высоким равномерным нагревом изделий, например, камерами с общей защитой, удается реализовать максимально высокое качество покрытий. Нагрев изделий положительно влияет и на другие показатели эффективности. В большинстве случаев напыление покрытий в открытой атмосфере перегрев изделий недопустим. Обычно температура нагрева изделий не превышает 200 – 300 °С. При перегреве изделий наблюдается окисление поверхности. Неравномерность температуры приводит к возникновению напряженного состояния. Часто отслаивание покрытия является следствием перегрева.

Угол встречи при газотермическом напылении выбирают в пределах 45 – 90°. Лучшие результаты получаются при воздействии струи нормально к поверхности напыления.

Скорость перемещения пятна напыления существенно влияет на эффективность процесса. В частности, с увеличением скорости получают более равномерные покрытия по толщине, уменьшается возможность перегрева изделий. Обычно скорость выбирают в пределах 0,1 – 0,5 м/с.

Большое влияние на эффективность процесса при газотермическом напылении оказывает форма поверхности и, особенно, размеры напыляемых изделий. При небольших размерах резко снижается КИМ, наблюдается перегрев и т.д.

Рассмотренные параметры напыления определяют термодинамическое состояние взаимодействующей системы двухфазный гетерогенный поток – напыляемая поверхность.

К параметрам двухфазного потока относятся: температура, энтальпия и скорость газовой струи по оси и в сечениях, угол расхождения струи; температура, энтальпия и скорость потока частиц, особенно, вблизи поверхности напыления; угол расхождения и плотность потока частиц.

Методы газотермического напыления позволяют получить максимальные температуры газовых потоков от $2 \cdot 10^3$ до $20 \cdot 10^3$ К при максимальной скорости 100 – 2000 м/с. Угол расхождения потока 10 – 20°. Такие параметры позволяют удовлетворять требования, предъявляемые к потоку напыляемых частиц по температуре, скорости и углу расхождения. Параметры поверхности напыления обычно связаны с общей температурой напыляемого изделия и с температурой пятна напыления. С повышением температуры в пятне напыления облегчается образование прочных связей при контактировании частиц. Измене-

нием параметров напыления поддерживают температуру на требуемом уровне.

§ 3. Способы и технологические особенности плазменного напыления

1. Плазменная струя как источник нагрева и распыления материала

Плазменную струю широко используют в качестве источника нагрева, распыления и ускорения частиц при напылении покрытий. Обладая высокой скоростью истечения и температурой, она обеспечивает возможность напыления практически любых материалов. Плазменную струю получают различными способами. В одних случаях используют дуговой подогрев газа; в других — высокочастотный индукционный. Известны способы получения плазменной струи электрическим взрывом, лазерным нагревом и др.

Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытия приведена на рис. 78. При плазменном напылении возможна как радиальная, так и осевая подача распыляемого материала в виде порошка:

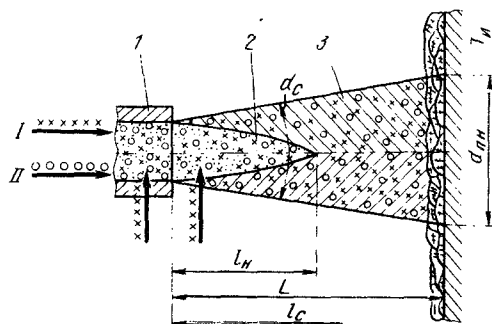


Рис. 78. Обобщенная схема процесса плазменного напыления покрытий: 1 — плазмообразующее сопло; 2 — ядро плазменной струи — начальный участок l_n ; 3 — основной участок плазменной струи l_c ; I — подача распыляемого материала; II — подача плазмообразующего газа

или проволоки (стержней). Используют различные виды плазменных струй: турбулентные, ламинарные, дозвуковые и сверхзвуковые, закрученные и незакрученные, осесимметричные и плоскосимметричные, непрерывные и импульсные и т.д. В настоящее время еще не найдены решения, позволяющие широко использовать ламинарные струи для напыления. Трудности связаны, главным образом, с подачей порошка.

Достаточно перспективны для напыления сверхзвуковые плазменные струи. Высокие скорости напыляемых частиц (800 — 1000 м/с и более) дадут возможность формирования покрытий без их расплавления.

Современный уровень плазменного напыления в основном базируется на использовании дозвуковых и сверхзвуковых, турбулентных,

асимметричных, плазменных струй с широким диапазоном теплофизических свойств. На нагрев плазмообразующего газа расходует около половины мощности подводимой к распылителю. Обычно тепловой КПД распылителя составляет 0,4 – 0,75. Следует также отметить слабое использование плазменной струи как источника теплоты на нагрев порошковых частиц. Эффективный КПД нагрева порошковых частиц плазмой ($\eta_{\text{п}}$) находится в пределах 0,01 – 0,15. При распылении проволоки эффективный КПД существенно выше и достигает 0,7 – 0,3.

К наиболее важным теплофизическим характеристикам плазменных струй, определяющих оптимальные условия нагрева, распыления и ускорения напыляемых частиц относится удельная энтальпия, температура и скорость в различных сечениях по оси потока.

Способы плазменного напыления и их технологические особенности

Для напыления применяют в основном плазменные струи, получаемые в дуговых плазмотронах. В стадии разработки находятся плазмогенераторы с высокочастотным индукционным нагревом газа (рис. 79).

В дуговых плазменных распылителях (рис. 80, а) источником нагрева газа является дуга I, горящая между водоохлаждаемыми электродами. В верхней части располагается стержневой электрод 2. Часто его выполняют в виде вставки из вольфрама или другого тугоплавкого металла. В нижней части находится электрод в виде соплового устройства 3, который в основном изготавливают из меди. К электродам подводится напряжение от источника постоянного тока. При этом чаще всего выбирают прямую полярность ("минус" на стержневом электроде). При обратной полярности значительно выше тепло-

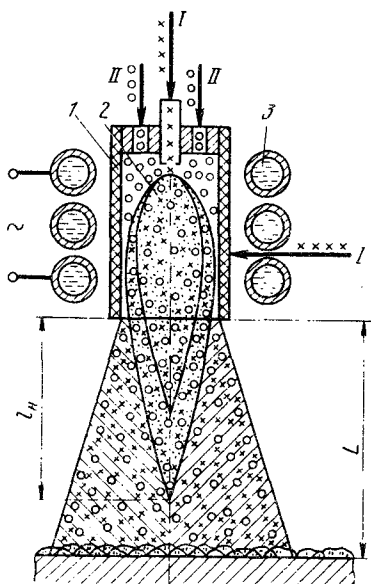


Рис. 79. Схема плазменного напыления с высокочастотным индукционным нагревом газа:

1 – сопло плазмотрона; 2 – плазменная струя; 3 – индуктор; I – подача распыляемого материала; II – подача плазмообразующего газа

вые нагрузки на электрод. Наряду с однодуговыми плазмотронами для напыления покрытий могут быть использованы и более сложные схемы: двухструйные, трехфазные (рис. 80, б, в) и др. Перспективной схемой является двухструйный плазмотрон с вращающимся анодом.

Различают *порошковые* и *проволочные* способы плазменного напыления. При порошковых способах напыления особенно большое значение имеет преобразование мощности дуги в тепловую мощность плазменной струи. Наибольшая эффективность нагрева газа будет происходить при максимальных значениях напряженности столба дуги.

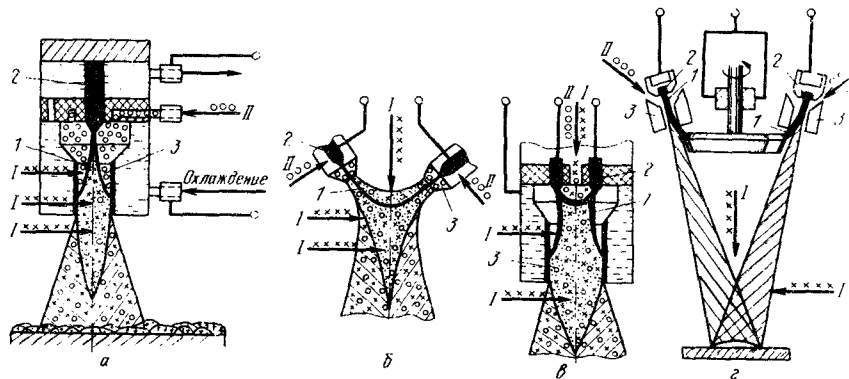


Рис. 80. Схемы плазменного напыления:

а — однодуговыми; б — двухструйными; в — трехфазными плазмотронами; г — двухструйный с вращающимся анодом; I — подача распыляемого материала; II — подача плазмообразующего газа

ги и его длины. Поэтому в однодуговых плазмотронах различают схемы порошкового напыления с *самоустанавливающейся длиной дуги* и с *фиксированием по длине*. Длина фиксированной дуги обычно значительно превосходит длину самоустанавливающейся. Это достигается посредством растяжки столба дугового разряда до максимальных значений.

Подача порошков осуществляется в радиальном направлении в различные участки плазменного распылителя (см. рис. 80). Введение порошка в плазменную струю производится ниже среза сопла (на срез сопла) или непосредственно в сопло. Наиболее эффективна подача в сопло выше расположения в нем анодного (или катодного) пятна. Такую подачу порошка называют *доанодной* или в *столб дуги*. При высокой энтальпии плазменной струи порошок успевает прогреться при подаче его на срез сопла. Известен ряд способов осевой подачи порошка (рис. 80, б — г). Несмотря на очевидные достоинства осевой подачи, она пока не получила широкого практического применения.

в однодуговых плазменных распылителях осевая подача порошка затруднена.

Плазменное напыление с распылением проволоки производится двумя способами (рис. 81): нейтральной проволокой и проволокой-анодом. Подачу радиальную, главным образом, осуществляют на срез сопла. Нагрев, расплавление и распыление нейтральной проволоки производят плазменной струей. В случае проволоки-анода на него подается положительный потенциал источника питания дуги. Нагрев и расплавление проволоки происходит преимущественно за счет выделения тепла в анодном пятне. Плазменная струя в основном выполняет функции распыления. Наряду с радиальной подачей проволоки получают развитие способы с осевым вводом (см. рис. 80, б - з). Особенно перспективен способ напыления с использованием двухструйного плазмотрона (см. рис. 80, б, з).

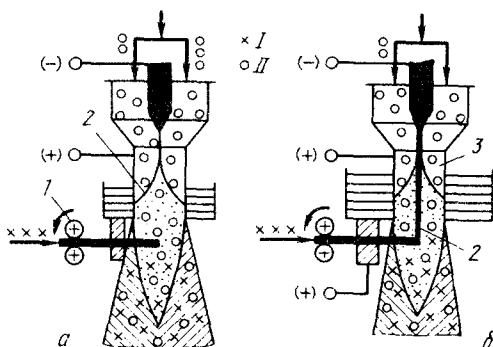
Процесс плазменного напыления легко механизмуется и автоматизируется. Возможно напыление покрытий при автоматическом поддержании многих параметров процесса.

По степени защиты процесса различают плазменное напыление: без защиты, с местной защитой и общей защитой.

Плазменное напыление без защиты (см. рис. 80, 81). Процесс ведется на воздухе без изоляции плазменной струи, потока напыляемых

Рис. 81. Схема плазменного напыления распылением проволоки:

а - нейтральная проволока; б - проволока - анод; 1 - механизм подачи проволоки; 2 - основная дуга; 3 - вспомогательная дуга; I - подача проволоки; II - подача плазмообразующего газа



частиц и пятна напыления. При этом создаются благоприятные условия для попадания воздуха в зону протекания процесса. Появляется возможность окисления распыляемого материала и насыщение его азотом. Даже применение инертных плазмообразующих газов не обеспечивает защиту процесса от взаимодействия с воздухом.

Плазменное напыление с местной защитой (рис. 82). В большинстве случаев местная защита недостаточно эффективна. Для этих целей применяют местные камеры или кольцевую газовую защиту с использованием дополнительных сопловых устройств. Достаточно на-

дежен способ защиты при использовании насадок на сопловую часть распылителя. В насадке происходит нагрев и ускорение напыляемых частиц плазменной струи при полной их изоляции от воздуха. На выходе плазменная струя отбирается посредством ее отсоса. В этом случае поток напыляемых частиц и пятно напыления легко изолируют

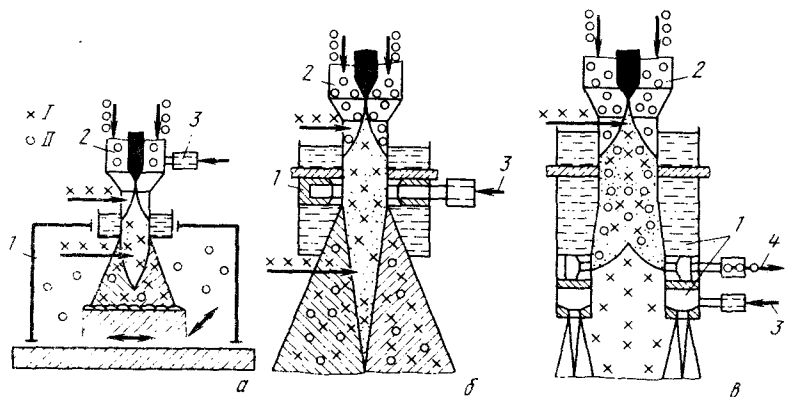


Рис. 82. Схема плазменного напыления с местной защитой:

а – местная камера (стрелками показано перемещение напыляемого изделия); б – струйная защита из сопла; в – струйная кольцевая защита из насадки; 1 – местная камера, сопло, насадка; 2 – плазменный распылитель; 3 – подача защитного газа; 4 – отсос плазменной струи; I – подача распыляемого материала; II – подача плазмообразующего газа

ся кольцевым газовым потоком защитного газа, создаваемого сопловым устройством. Способ позволяет также устранять или регулировать термосиловое воздействие плазменной струи на поверхность напыления. При ведении процесса с регулируемым термосиловым воздействием струи удастся устранить перегрев напыляемых изделий.

Плазменное напыление с общей защитой (рис. 83). Напыление покрытий ведется в камере. В этом случае процесс полностью изолирован от воздуха. Атмосфера в камере формируется из плазмообразующего газа. Способ применяется для напыления покрытий особенно ответственного назначения. В настоящее время используют два способа напыления с общей защитой: при нормальном давлении газа в камере (небольшое избыточное давление) и при пониженном давлении ($0,133 - 2,66 \cdot 10^3$ Па). Последний называют *плазменное напыление в динамическом вакууме*. Его применение обуславливает получение покрытий наиболее высокого качества. В этом способе реализуются: более высокая чистота атмосферы по активным газам; высокие скорости напыляемых частиц; возможность активации поверхности напыления газовыми разрядами.

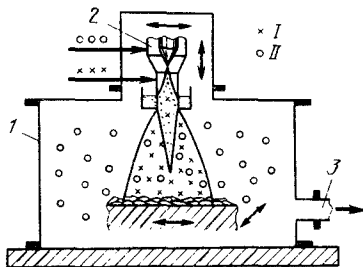
В стадии разработки находится способ напыления в камере при повышенном и высоком давлении.

При напылении в камере плазмообразующий газ сбрасывается в атмосферу либо поступает на регенерацию и процесс ведется по замкнутому циклу. В ряде случаев это экономически оправдывается.

При введении процесса в камерах легко реализуется плазмохимическое осаждение покрытий. В плазмотрон с дуговым или индукцион-

Рис. 83. Схема плазменного напыления с общей защитой в камерах:

1 – камеры; 2 – плазменный распылитель; 3 – откачка камеры перед напылением (стрелками указаны перемещение распылителя и напыляемого материала); I – подача распыляемого материала; II – подача плазмообразующего газа



ным нагревом подается, например, кремнийорганика в смеси с взаимодействующими газами (CO , C_2H_2 , O_2 и др.). Соответственно в покрытии осаждаются SiC или SiO_2 .

Способы плазменного напыления в камере перспективны. Они позволяют получать покрытия высокого качества. Резко улучшаются условия труда и не нарушается экология.

1.1. Параметры режима плазменного напыления и их влияние на эффективность процесса

Параметры процесса должны обеспечивать регулирование термодинамических свойств плазменной струи в широких пределах. Энтальпия, температура и скорость плазменной струи ответственны за температуру и скорость напыляемых частиц и, соответственно, качество покрытий.

Среднемассовая энтальпия ($\Delta H_{\text{ср}}$) и температура ($T_{\text{ср}}$) плазменной струи на срезе сопла плазменного распылителя может быть определена по уравнению

$$\Delta H_{\text{ср}} = \frac{W_p \eta_{\text{т.р}}}{G_{\text{п.г}} K_{\text{п.г}}} = c_p T_{\text{ср}} = c_p T_{\text{пл}}, \quad (\text{IX.1})$$

где W_p – мощность, подведенная к распылителю; $G_{\text{п.г}}$ – расход плазмообразующего газа; $\eta_{\text{т.р}}$ – тепловой КПД распылителя; $K_{\text{п.г}}$ – доля газа, участвующего в плазмообразовании.

Среднемассовая скорость плазменной струи на срезе сопла быть определена из уравнения неразрывности течения и уравнения состояния:

$$v_{п.г.}/T_{п.г.} = v_{п.}/T_{п.}; \quad v_{п.} = (T_{п.}/T_{п.г.})v_{п.г.},$$

где $v_{п.г.}$, $\tilde{v}_{п.}$ – скорость истечения из сопла холодного газа и плазменной струи; $T_{п.г.}$, $T_{п.}$ – температура холодного плазмообразующего газа и плазменной струи.

Зависимость для определения скорости газа в произвольной точке струи ($v_{x,y}$) имеет вид:

$$v_{x,y} = \left(0,17 \frac{PT}{M(1+\epsilon)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где T , M , P – температура, молекулярный вес и динамический напор газа соответственно.

С учетом смешения плазмообразующего газа с воздухом при топении плазменной струи предлагается следующее уравнение определения скорости газа:

$$v_{x,y} = \left(0,17PT \left\{ \frac{T_x}{T_{0x}M_{п.г.}} \left[1 - \left(\frac{y}{r} \right)^{3/2} \right] - \frac{T_x}{T_{0x}M_B} \left[1 - \left(\frac{y}{r} \right)^{3/2} \right] + \frac{1}{M_B} \right\} \right)^{1/2}, \quad (1X)$$

где T_{0x} , T_x – температура газа на оси начального сечения и на сечении произвольного сечения; $M_{п.г.}$, M_B – молекулярный вес плазмообразующего газа и воздуха; y , r – расстояние произвольной точки в струе от оси струи и тепловой радиус струи.

При изучении плазменных струй для напыления покрытий Н.С. Иванов установил, что при смешении плазмообразующего газа с воздухом распределение концентрации плазмообразующего газа имеет такой же характер, как и распределение температуры и описывается уравнениями, аналогичными (IX.3) и (IX.4).

Из приведенных уравнений следует, что энтальпия, температура и скорость плазменных струй зависят от многих параметров. Температура, энтальпия и скорость плазменной струи в основном определяют условия нагрева распыляемого материала и ускорения частиц.

Количество тепла q_4 , получаемое напыляемой частицей за время пребывания в плазменной струе, определится из приближенных уравнений:

$$q_4 = \frac{\Delta H_{п.}}{v_{п.}} \sqrt{\frac{x}{C_{x,п.}}} d_4^{5/2}. \quad (IX.5)$$

$I_{пн}$, $T_{пн}$, $v_{пн}$ — энтальпия, температура и скорость плазменной струи; C_x — коэффициент аэродинамического сопротивления частицы ($C_x = 24/Re$); $\rho_{пн}$ — плотность плазмы; $d_{ч}$ — диаметр напыляемых частиц; $l_{на}$ — длина участка нагрева частицы в плазменной струе; α — коэффициент теплоотдачи. Скорость частиц $v_{ч}$ может быть получена в выражении:

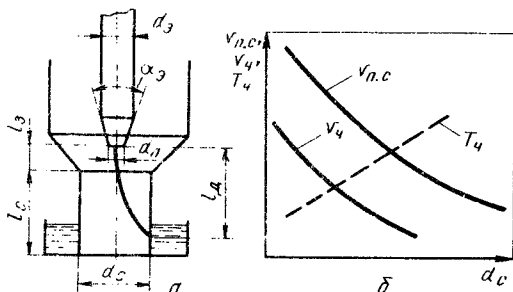
$$v_{ч} = v_{пн} \sqrt{3 \rho_{пн} C_x / 2 \rho_{ч} d_{ч}} \quad (IX.7)$$

Основываясь на приведенных зависимостях (IX.1) — (IX.7) следует оценить влияние параметров напыления на эффективность процесса.

В плазменном напылении свойственно особенно большое количество параметров. Как и ранее, рассмотрим их влияние на эффективность процесса по группам.

Конструктивные параметры плазменного распылителя. К ним относятся (рис. 84, а): диаметр сопла d_c ; длина канала сопла l_c ; профилирование канала сопла; заглубление электрода в сопле l_3 ; длина прилипающего или фиксированного анодного пятна

Рис. 84. Конструктивные параметры сопловой части плазменного распылителя (а), а также влияние d_c на скорость плазменной струи $v_{пн.с}$, температуру T_4 и скорость $v_{ч}$ напыляемых частиц (б)



на $l_{д}$; характер и место ввода распыляемого материала относительно среза сопла; диаметр d_3 ; угол заточки α_3 и диаметр притупления d_n электрода.

Диаметр сопла основное влияние оказывает на скорость истечения плазменной струи и, соответственно, на скорость и температуру напыляемых частиц. Качественные зависимости приведены на рис. 84, б. Обычно $d_c = 3 \div 8$ мм.

Длину канала сопла выбирают минимальной для повышения теплового КПД распылителя. В первом приближении $l_c \geq l_{д}$. При коротких соплах анодное пятно располагается на его торцевой части. Вместе с тем увеличение длины дуги повышает тепловой КПД. Стремление к максимальному растянуть дугу приводит к конструкции удлиненных

сопел. Для самоустанавливающихся дуг $l_c = (2 \div 3)d_c$. В плазменных распылителях с фиксированной растянутой длиной дуги $l_c = (5 \div 10)d_c$. На рис. 85 показано влияние конструкции сопел и, соответственно, длины дуги на среднемассовую температуру плазменной струи. В плазмотроне 2 (ПП-25) короткое сопло и самоустанавливающаяся дуга на дуги. В плазменном распылителе с межэлектродными вставками 1 (ПУН-2) длинное сопло с растянутой фиксированной дугой.

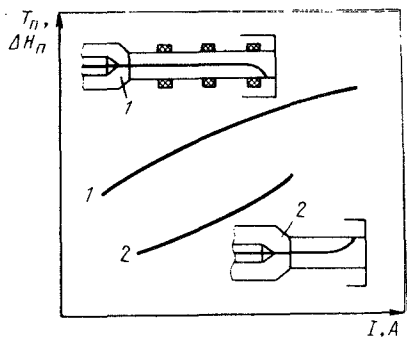


Рис. 85. Влияние конструкции сопла на среднемассовую температуру T_p и энтальпию ΔH_p плазменной струи на срезе сопла:

1 – плазменный распылитель с МЭВ; 2 – плазменный распылитель с самоустанавливающейся длиной дуги

герц. В моменты пульсаций, когда $I_d = \min$ резко сокращается длина плазменной струи и ее температура. В эти промежутки времени частицы порошка слабо разогреваются.

Параметры профилирования сопла чаще всего связаны с увеличением скорости плазменной струи. Так, применение сопел типа Лавы позволяет получить сверхзвуковое истечение. Заглубление электрода в сопло оказывает большое влияние на процесс плазмообразования. При малых значениях l_3 резко сокращается $\eta_{T,p}$ плазменного распылителя. Основная часть энергии дуги выделяется в электродах.

Большое значение для нагрева и формирования потока напыляемых частиц имеет место ввода распыляемого материала. Так, например, осевая подача распыляемого материала обуславливает получение компактного потока напыляемых частиц ($\varphi_c = \min$) с высокими значениями скорости и температуры. Конструктивно осевая подача усложнена. Поэтому в основном применяется радиальная подача. На рис. 86 показано влияние места ввода порошка в плазменный распылитель на эффективность его нагрева. Наиболее высокие значения КПД нагрева (η_n) достигаются при введении порошка в доанодную область. Минимальные значения η_n и КИП при подаче порошка за срезом сопла.

Параметры, связанные с формой электрода (d_3 , α_3 , d_n), в основном определяют его стойкость. В плазменных распылителях используют электроды из торированного или лантанированного вольфрама с $d_3 = 4 \div 10$ мм или из других металлов. Угол заточки выбирают в пределах $45^\circ - 60^\circ$; притупление $d_n = 2 \div 3$ мм.

Тепловой КПД распылителя и эффективность нагрева порошковых частиц (η) существенно возрастает при нагреве плазмообразующего газа (II) диффузным дуговым разрядом. На рис. 87 показана возможная схема диффузного разряда в плазменном распылителе. Токоведущим становится весь объем соплового устройства. Это облегчает ввод порошка непосредственно в дуговой разряд. В плазменных распылителях с контрагированным дуговым разрядом возможность нагрева частиц в плазме дугового разряда мала. Даже при попадании напыляемых частиц в токоведущий контур разряда на них действует реактивная сила выталкивания.

Для образования диффузного дугового разряда изменяют конструкции электродов; осуществляют подачу легко ионизирующих веществ в область катода; понижают давление в камере дугового разряда плазмотрона и т.д. (рис. 87).

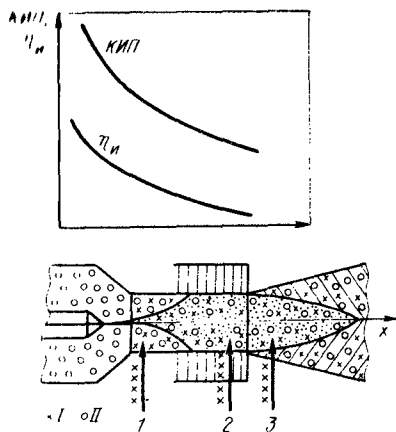


Рис. 86. Влияние места ввода порошка на коэффициент его использования (КИП) и эффективный КПД нагрева η :
1 – доанодный ввод; 2 – послеанодный ввод в сопло; 3 – в плазменную струю нарез сопла; I – подача порошка; II – подача плазмообразующего газа

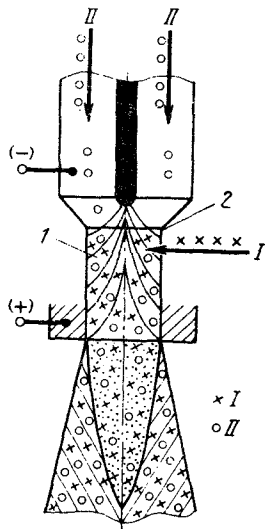


Рис. 87. Схема диффузного дугового разряда в плазменном распылителе:
1 – диффузный разряд; 2 – сопло распылителя

Энергетические параметры, характеризующие режим работы плазменного распылителя. Определяющим в нагреве распыляемого материала является энтальпия, температура и скорость плазменной струи. Наиболее значимые параметры режима работы плазменного распылителя вытекают из уравнений (IX.1) – (IX.7).

С увеличением мощности дуги в дуговых плазматронах интенсивно возрастает температура и энтальпия плазменной струи, как на срезе сопла, так и в других ее сечениях. Влияние другого важного параметра – расхода плазмообразующего газа противоположное (рис. 88, 89). Мощность дуги определяется, в свою очередь, двумя параметрами: величиной тока и напряжения. Напряжение дуги зависит от длины

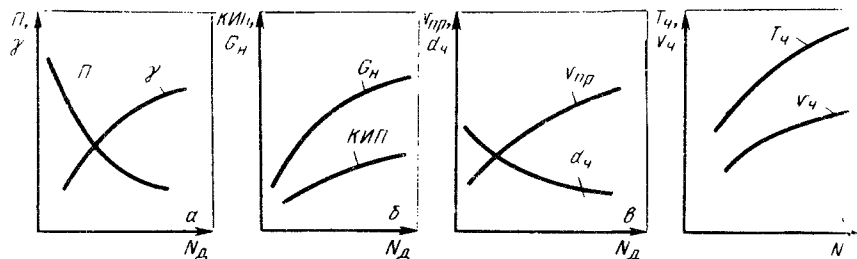


Рис. 88. Влияние мощности дуги N_d в плазменном распылителе на плотность γ и пористость P (а); на коэффициент использования порошка (КИП) и производительность $G_{н,м}$ (б); на скорость плавления проволоки v_{np} и диаметр распыленных частиц d_4 (в); на температуру T_4 и скорость v_4 частиц (г)

дуги, которая в основном определяется конструкцией распылителя, а также родом и частично расходом плазмообразующего газа. При реализации заданной мощности дуги необходимо выбирать такой режим работы плазматрона, при котором напряжение на дуге будет максимальным. При заданном напряжении мощность дуги регулируется весьма гибким параметром – током дуги. Качественные зависимости влияния мощности дуги на эффективность напыления показаны на рис. 88.

Расход плазмообразующего газа оказывает большое влияние на эффективность процесса напыления (рис. 89). С увеличением ра

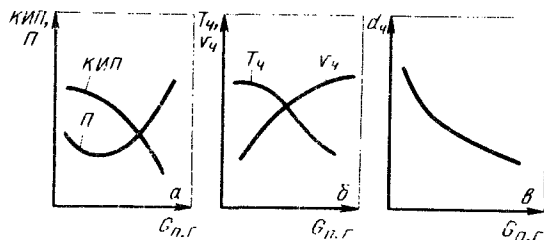


Рис. 89. Влияние расхода плазмообразующего газа $G_{п,г}$ на температуру T_4 и скорость v_4 частиц (а); на коэффициент использования порошка (КИП) и пористость P (б); на диаметр частиц d_4 при распылении проволоки (в)

Когда возрастает распыляющая способность плазменной струи, ее скорость и, соответственно, скорость напыляемых частиц. При распылении проволоки увеличение расхода плазмообразующего газа способствует образованию более дисперсного потока напыляемых частиц (рис. 89, в). При неизменной мощности дуги увеличение расхода плазмообразующего газа снижает температуру нагрева порошковых частиц. Первоначально снижение невелико. Повышение скорости частиц при этом оказывается положительным и в целом эффективность процесса достаточно высокая. При возрастании расхода плазмообразующего газа свыше оптимальных значений существенно падает плотность покрытий, КИП и другие показатели эффективности. При плазменном напылении объемный расход плазмообразующего газа составляет $0,0 - 4,0 \text{ м}^3/\text{ч}$ соответственно, весовой $0,5 - 2,0 \text{ г/с}$.

Особенно большое влияние на теплофизические характеристики плазменной струи и условия теплообмена при порошковом напылении оказывает род газа (рис. 90, 91). Несмотря на высокую темпера-

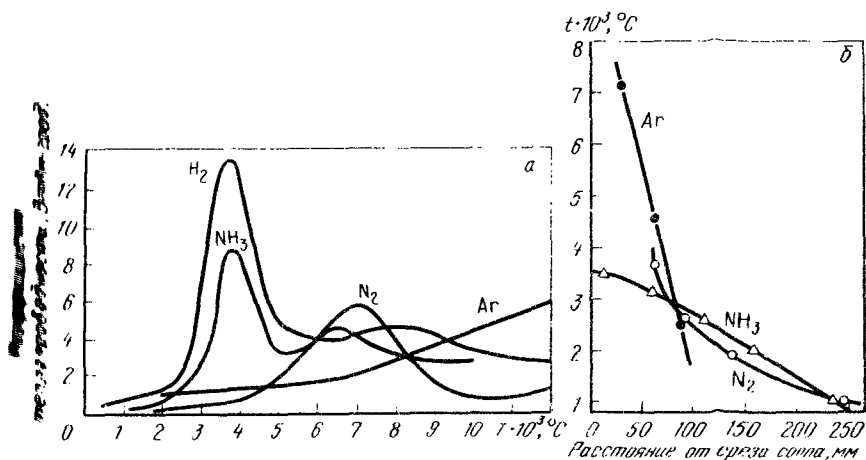


Рис. 90. Зависимость теплопроводности от температуры (а) и среднemasсовой температуры от расстояния (б) для различных плазмообразующих газов

туру, аргоновая струя слабо разогревает порошковые частицы. Это обусловлено низкими значениями критерия Био (Bi) и малой длиной высокотемпературной части плазменной струи. Более высокая степень прогрева напыляемых частиц достигается при использовании азота и особенно газов, содержащих водород. Добавки водорода к аргону, азоту или применение аммиака позволяют получать плазменную струю с высокой теплопроводностью. В этих условиях интенсифицируется теплообмен между порошковыми частицами и плазмой. Кроме того, длина участка нагрева водородсодержащих струй доста-

точно протяженная. Увеличивается время нагрева напыляемых частиц и, соответственно, их энтальпия.

На нагрев порошка в плазменной струе влияет ее пульсация. Низкочастотные пульсации ухудшают условия теплообмена; высокочастотные, наоборот, улучшают прогрев порошка. Аргонные плазменные струи обладают большей стабильностью в низкочастотном диапазоне по сравнению с азотными. Высокие значения КИП наблюдаются

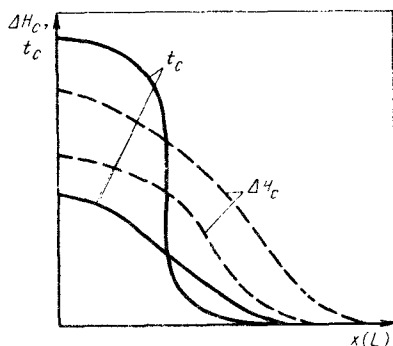


Рис. 91. Распределение среднемассовой температуры t_c и энтальпии ΔH_c по оси плазменной струи: сплошные линии — для аргона; пунктирные — для азота

при использовании аргоноазотных смесей, например 70 % Ar и 30 % N₂. В этом случае наблюдаются незначительные пульсации при достаточно большой длине участка нагрева.

Теплообмен улучшается за счет наложения на самоустанавливающуюся дугу модуляций до 20 кГц от дополнительного источника.

Для плазменного напыления могут быть использованы многие газы и их смеси. В ряде случаев плазмообразующий газ должен быть инертным по отношению к распыляемому материалу; иметь высокие значения температуры или энтальпии; обеспечивать максимальные показатели $\eta_{т.р}$, $\eta_{и}$ и др.

Плазмообразующие газы разбивают на следующие группы: 1) инертные газы и их смеси (Ar, He, Ar + He); 2) активные газы и их смеси (N₂, NH₃, воздух и др.); 3) инертные газы в смеси с активными (Ar + N₂, Ar + N₂ и др.).

Инертные газы и их смеси. Для плазменного напыления используют аргон, значительно реже гелий. Одноатомные инертные газы обеспечивают высокую температуру на срезе сопла плазменного распылителя при сравнительно невысоких значениях энтальпии (см. рис. 91). Для повышения температуры и энтальпии аргонных плазменных струй применяют аргоногелиевые смеси с широким диапазоном концентраций. Для плазменного напыления используют аргон, выпускаемый по ГОСТ 10157-79, высшего, первого и второго сорта. Содержание аргона, соответственно, равно 99,99 %; 99,98 %; 99,95% (объемн.).

Ими являются кислород, азот и влага. Гелий – газообразный, поставляется по ТУ 51-589-75. Содержание азота, водорода и гелия высокой чистоты составляет 0,02 % (объемн.), техни-
ческим до 0,2 % (объемн.).

Активные газы и их смеси. Наиболее часто в качестве плазмообразующего газа применяют азот или азот с добавками водорода, аммиака, горючих газов. Иногда используют воздух. Активные газы и смеси обладают высокими значениями энтальпии и сравнительно высокими температурами (см. рис. 91). При больших добавках водорода к азоту [20 % (объемн.) и более] или при использовании аммиака наблюдается интенсивная эрозия сопла. Для получения плазменных струй с высокой тепловой мощностью в качестве добавки особенно целесообразно использовать горючие газы (ацетилен, метан, пропан). Дополнительное тепловыделение обусловлено сгоранием горючих газов за счет кислорода воздуха. Наряду с этим такие добавки позволяют регулировать окислительно-восстановительный потенциал струи по отношению к распыляемому материалу.

Для напыления покрытий применяют в основном технический азот, выпускаемый по ГОСТ 9293-74, чистотой 98,5% (объемн.) или более высокой чистоты [99,5 % (объемн.)]. Примесями в азоте являются кислород, влага и др. Водород выпускается промышленностью по ГОСТ 3022-80 марок А, Б, В, Г. Наиболее чистым является водород марки А чистотой 98,8% (объемн.), получаемый электролизом воды (примеси: кислород, влага и др.). Регламентированы стандартами и другие газы, применяемые самостоятельно или в качестве добавок.

Инертные газы в смеси с активными. Для повышения энтальпии аронных плазменных струй к основному газу часто добавляют азот [0 - 50% (объемн.)] или водород [5 - 20 % (объемн.)]. Целесообразно применять и другие добавки, например аммиак, горючие газы и др. Наиболее важные теплофизические свойства газов, применяемых для плазменного напыления, приведены в табл. 10.

Таблица 10. Физические свойства плазмообразующих газов

Газ	ρ , кг/м ³	ΔH , Дж/моль	ν , Н · с/м ²	λ , 10 ³ Вт/(м ² · °С)	C , Дж/(моль · °С)
Ar	1,784	155,9	227,1	17,7	0,522
O ₂	1,429	272,7	207 · 10 ⁷	26,8	0,92
H ₂	0,0899	8522	880 · 10 ⁸	183	28,85
NH ₃	0,771	2309	1,07 · 10 ⁵	24,7	2,158
Воздух	1,2928	300,3	184,6 · 10 ⁷	26,2	1,007
He	0,1785	1568,0	229,2	151	-
N ₂	1,25	311,2	178 · 10 ⁷	24,7	1,041

Примечание: ρ – плотность; ΔH – энтальпия; ν – вязкость; λ – теплопроводность; C – теплоемкость.

Параметры распыляемого материала и условий его ввода. Для плазменного напыления применяют порошок со средним диаметром частиц от 10 до 200 мкм. С увеличением размера частиц возникают трудности их нагрева до температуры плавления. При этом резко снижается эффективность процесса (рис. 92). Особенно сложно проплавить крупные частицы тугоплавких материалов с низкой плотностью и тепло-

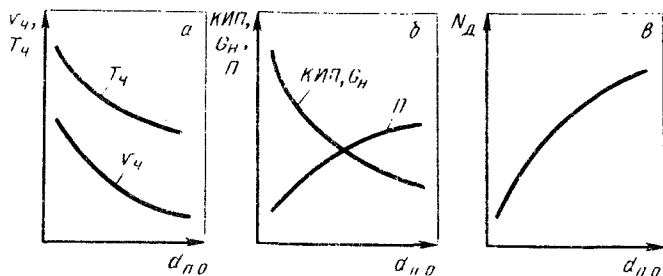


Рис. 92. Влияние диаметра порошковых частиц $d_{пo}$ на некоторые параметры процесса:

а – скорость $v_ч$ и температуру $T_ч$ частиц; б – коэффициент использования порошка (КИП), производительность $G_{н,м}$ и пористость P ; в – мощность дуги

проводностью, например, оксидов циркония, магния, карбида титана и др. Для этого требуются высокие мощности дуги N_d (см. рис. 76, в) и применение высокоэнтальпийных газов.

К параметрам, характеризующим ввод порошка в плазменный распылитель, относится весовой расход порошка $G_{пo}$, составляющий 0,25 – 2 г/с. Большое количество порошка, подаваемое в плазменную струю приводит к ее захлаживанию. При этом снижаются показатели эффективности процесса, коэффициент использования порошка и другие. Другим показателем является скорость частиц в транспортирующем канале. При определении длины порошкового канала скорости частиц близка к скорости транспортирующего газа и составляет 2 – 4,5 м/с. Эта скорость определяет глубину проникновения частиц в плазменную струю. Для подачи порошка используют газы, аналогичные плазмообразующим. Могут быть также использованы и другие с различными физико-химическими свойствами.

Расход газа на подачу порошка $G_{пo}$ составляет около 10 % от расхода плазмообразующего газа. Увеличение расхода транспортирующего газа $G_{т,г}$, а следовательно, и его скорости облегчает и стабилизирует подачу порошка. Вместе с тем наблюдается смещение потока напыляемых частиц относительно плазменной струи (рис. 93, а). При этом резко падает температура, скорость частиц и КИП. Ранее было отмечено влияние ряда конструктивных параметров распыли-

тели, определяющих условия ввода порошка (место ввода, количество вводов, их геометрия и размеры, угол ввода и т.д.). На степень нагрева порошка в плазменной струе влияет и его начальная температура. В практике напыления иногда используют предварительный подогрев порошка.

Целесообразно использовать отбор транспортирующего газа на входе в плазменный распылитель. При этом существенно возрастает производительность напыления (рис. 93, б).

При проволочных (стержневых) способах плазменного напыления применяют проволоку диаметром 0,8 – 2,5 мм. Увеличение диаметра проволоки приводит к возрастанию среднего размера распыляемых частиц. При ведении процесса напыления нейтральной проволокой на дисперсность распыленных частиц большое влияние оказывает заглупление проволоки l_3 в плазменной струе при подаче ее на срез сопла (рис. 93, в).

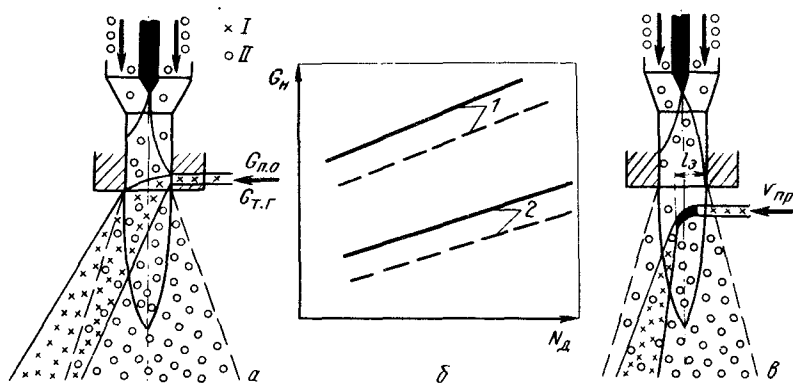


Рис. 93. Влияние условий подачи порошка и проволоки на эффективность напыления: а – смещение потока частиц (I) при $G_{т,г} = \max$ (II); б – зависимость производительности $G_{н,м}$ от мощности дуги N_d [1 – для металлов; 2 – для оксидов (пунктирные кривые – без отбора транспортирующего газа $G_{т,г}$ – II, сплошные – с отбором)]; в – влияние заглупления l_3 проволоки в плазменной струе на смещение потока частиц (I)

Малые заглупления ($l_3 < d_c/2$) способствуют образованию крупных, слабо диспергированных капель. С увеличением скорости подачи проволоки $v_{пр}$ величина заглупления возрастает ($l_3 > d_c/2$) и, соответственно, формируется поток более дисперсных частиц. Эксперименты проводили при распылении молибденовой проволоки диаметром 0,8 – 1,0 мм, аргонной плазмой с помощью дуги мощностью 10 кВт. Плазменное напыление нейтральной проволокой необходимо проводить с максимальной скоростью ее подачи при заданном режиме работы распылителя. Оптимальная скорость подачи нейтральной про-

волокни при плазменном напылении составляет 10 – 25 мм/с; проволоки-анода 30 – 70 м/с. Для увеличения производительности может быть использован непосредственный подогрев проволоки, например джоулевым теплом.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при распылении проволоки двухструйным плазмотроном (рис. 94). При небольших скоростях подачи v_{np} (I – II) образуются крупные капли 1 – 2. Газодинамиче-

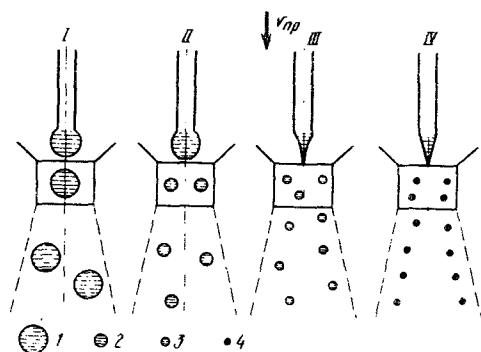


Рис. 94. Механизм плавления распыления нейтральной проволоки в двухслойном плазмотроне

кое воздействие потока мало. При оптимальных скоростях подачи наблюдается высокая степень распыления с узким интервалом частиц 3. Высокие скорости IV приводят к появлению нерасплавленного стержня 4.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. Для плазменного напыления оптимальные дистанции в зависимости от режима работы плазмотрона составляют 50 – 300 мм. Малые дистанции напыления, близкие к длине начального участка плазменной струи не всегда обеспечивают прогрев порошковых частиц и придание им необходимой скорости. Вместе с тем возрастает опасность недопустимого нагрева напыляемого изделия. С увеличением дистанции на основном участке струи резко падает ее температура и скорость (рис. 95). Соответственно этому наблюдается снижение температуры и скорости напыляемых частиц. Наибольшие значения дистанции напыления наблюдаются при ведении процесса с использованием ламинарной плазмы или низком вакууме. Существенно возрастает дистанция напыления с увеличением мощности дуги.

Большое влияние на температуру в пятне напыления оказывает скорость перемещения распылителя. Обычно она находится в пределах 0,05 – 1,0 м/с. Невысокие скорости увеличивают контактную температуру частиц. Однако при этом возрастает опасность перегрева напыляемого изделия.

Для плазменного напыления характерны следующие параметры:

Режим защитного газа при ведении процесса с местной защитой; давление и температура газа в камере.

Особенно большое влияние на эффективность процесса оказывает изменение давления в камере. При этом существенно изменяются тепловые свойства плазменной струи, характер ее истечения, а также температура и скорость напыляемых частиц. Угол расхождения плазменной струи снижается с $16 - 17^\circ$ при нормальном давлении до 9° при давлении $3,3 \cdot 10^3$ Па. Осевая скорость плазменной струи на расстоянии 200 мм возрастает примерно в 4 раза. Скорость напыляемых частиц увеличивается в 2 - 5 раз, достигая максимума при давлении в камере $(5,3 - 10,6) \cdot 10^3$ Па. Во всех вариантах напыления с уменьшением давления в камере КИП снижается. Это происходит несмотря на значительное удлинение высокотемпературной части плазменной струи.

Параметры плазменной струи и потока напыляемых частиц. Эти параметры определяются режимом процесса.

К параметрам плазменной струи относятся: среднemasсовая температура, энтальпия и скорость плазменной струи на срезе сопла распылителя; состав газа по оси струи и в сечениях; тепловые и скоростные границы плазменной струи (угол расхождения); длина началь-

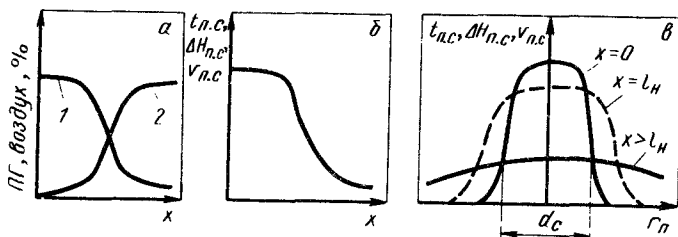


Рис. 95. Изменение состава плазмообразующего газа (ПГ) по оси струи (а); изменение температуры плазменной струи $t_{п.с.}$, ее энтальпии $\Delta H_{п.с.}$ и скорости $v_{п.с.}$ в плазменной струе по оси (б) и в сечениях (в); d_c - диаметр сопла

но участка плазменной струи; длина высокотемпературного участка плазменной струи (условная длина струи).

В целом параметры плазменной струи определяют нагрев и ускорение напыляемых частиц, а также состояние поверхности напыления.

Параметры потока напыляемых частиц следует рассматривать во всем диапазоне их взаимодействия с плазменной струей. На эффективность напыления оказывают преимущественное влияние параметры потока частиц, характеризующие их состояние вблизи напыляемой поверхности: температура, энтальпия и скорость частиц по пятну напыления; результаты взаимодействия напыляемых частиц с газовой

фазой; испарение, сублимация и диссоциация; плотность потока частиц по пятну напыления; угол расхождения потока напыляемых частиц.

Рассмотренные группы параметров: конструктивных, режима работы плазмотрона и др. и определяют параметры плазменной струи и потока напыляемых частиц.

Среднемассовая температура плазменной струи на срезе сопла выше температуры плавления распыляемого материала, легко регулируется [см. уравнение (IX.1)] и находится в пределах $(6 - 25) \cdot 10^3$ К. Это один из главных параметров плазменной струи, ответственный за нагрев-напыляемых частиц.

Среднемассовая энтальпия плазменной струи на срезе сопла определяется температурой и теплоемкостью газа [см. уравнение (IX.1)] Она находится в широких пределах (2 – 20 Дж/г и более) и оказывает решающее влияние на нагрев напыляемых частиц.

Среднемассовая скорость плазменной струи [см. уравнение (IX.2), (IX.3)] легко регулируется до дозвуковых значений при истечении до сверхзвуковых (1000 – 1500 м/с). Этот параметр определяет скорость напыляемых частиц и время их нахождения при переносе [см. уравнения (IX.5) – (IX.7)]. Среднемассовый состав газа на срезе сопла отвечает в основном составу плазмообразующего газа. При истечении плазменной струи происходит ее перемешивание с окружающим газом, например с воздухом (см. рис. 95, а). При этом состав газа в струе сильно изменяется [см. уравнение (IX.4)]. Степень диссоциации и ионизации определяется родом газа и температурой его нагрева. Так, степень диссоциации азота при 10000 °С составляет около 100 %, ионизации 10 – 15 %. При этой же температуре аргон ионизирован на 2 – 5 %.

Осевые параметры струи: температура, энтальпия и скорость имеют примерно одинаковую зависимость [см. уравнение (IX.3) и (IX.4)] (см. рис. 95, б). В пределах начального участка плазменной струи ($l_{н.у} = 5 \div 10 d_c$) их можно принять постоянными. На основном участке наблюдается резкое падение этих параметров: интенсивное для одноатомных газов и замедленное для высокоэнтальпийных (см. рис. 91). Длина условной струи нагрева в этом случае тем больше, чем выше степень диссоциации двухатомного или многоатомного газа.

В ламинарных струях длина начального участка плазменной струи возрастает. Падение параметров на основном участке более плавное.

Распределение основных параметров по сечению струи (см. рис. 95, в) также однотипно [см. уравнения (IX.3) и (IX.4)]. В сечении плазменной струи вблизи среза сопла параметры изменяются мало. По мере увеличения длины струи наблюдается образование размытых профилей.

Тепловые и скоростные границы плазменной струи совпадают. Угол расхождения затопленной плазменной струи в среде с атмосферными

давлением составляет $10 - 18^\circ$. В ламинарных струях, используемых для напыления, он составляет $6 - 8^\circ$.

Большое значение для нагрева и ускорения напыляемых частиц имеет длина начального участка плазменной струи (l_H) и длина высокотемпературного участка или условная длина струи нагрева (l_B). Обычно для турбулентных струй $l_H = (5 \div 10)d_c$ или $30 - 60$ мм. Длина условной струи нагрева находится в пределах $70 - 300$ мм. Ламинарные плазменные струи позволяют в $2 - 3$ раза увеличить l_H и l_B .

Рассмотрим параметры потока частиц при плазменном напылении.

1. *Температура напыляемых частиц.* В большинстве случаев эта температура равна температуре плавления или значительно превышает ее. Повышение температуры, а следовательно, и энтальпии обуславливает высокие контактные температуры на поверхности напыления. Это приводит к образованию прочных адгезионных и когезионных связей. При порошковом плазменном напылении, по-видимому, в ряде случаев, покрытия формируются с участием доли нерасплавленных частиц.

2. *Скорость напыляемых частиц.* Она может находиться в широких пределах ($100 - 500$ м/с). Для формирования покрытий из расплавленных частиц их скорость не должна превышать $200 - 300$ м/с. Особенно это относится к перегретым частицам.

3. *Распределение температуры и скорости частиц по пятну напыления.* При плазменном напылении, в отличие от других методов газотермического напыления, наблюдается особенно большая неравномерность температуры и скорости частиц по пятну напыления. Периферийные частицы имеют значительно меньшую скорость и температуру. Поэтому стремятся вести процесс компактными потоками с малым углом расхождения. Иногда прибегают к отсечке периферийных частиц.

4. *Взаимодействие напыляемых частиц с газовой фазой.* Взаимодействие практически полностью исключается при напылении нейтральными к газам материалами, например многими оксидами, или при использовании инертных газов при общей защите процесса. Высокие температуры нагрева частиц облегчают процесс взаимодействия.

5. *Испарение, сублимация и диссоциация.* При плазменном напылении создаются условия, благоприятные для их активного протекания, и они зависят от физико-химических свойств распыляемого материала.

6. *Плотность потока частиц по пятну напыления.* Интегральная плотность по пятну напыления составляет $10^3 - 10^5$ частиц/(см² · с). Ближе к периферии пятна плотность резко снижается и становится примерно на порядок меньше. Можно утверждать, что при этих плотностях потока взаимное влияние частиц маловероятно. Плазменная струя слабо загружена напыляемыми частицами, их средняя объемная до-

ля в общем потоке составляет тысячные и менее доли процента ($0,37,0$) 10^{-4} кг/м³.

4. Области применения плазменного напыления

и перспективы развития.

Преимущества и недостатки метода

Плазменное напыление предназначено для нанесения покрытий различного назначения посредством распыления порошковых и проволочных материалов. Обычная толщина покрытий лежит в пределах от 0,5 до 2,0 мм со средней разностолщичностью ± 20 %. Могут быть получены покрытия и с большей толщиной. Плазменная струя относится к высокотемпературным источникам нагрева. Поэтому плазменным напылением получают покрытия даже из самых тугоплавких материалов. Желательна достаточно высокая разница в температурах плавления и кипения распыляемого материала. В первом приближении она составляет более 473 К. Плазменное напыление проводят многими способами.

Рассмотрим основные достоинства метода:

1. Высокая производительность процесса. Она составляет от 2 – 8 кг/ч для плазмотронов мощностью 20 – 60 кВт до 50 – 80 кг/ч при более мощных распылителях (150 – 200) кВт.

2. Универсальность по распыляемому материалу (проволока, порошок с различной температурой плавления).

3. Большое количество параметров, обеспечивающих гибкое регулирование процесса напыления.

4. Регулирование в широких пределах качества напыленных покрытий. Кроме того, получение особо качественных при ведении процесса с общей защитой.

5. Высокие значения КИМ: 0,7 – 0,85 при напылении проволочных материалов и 0,2 – 0,8 при напылении порошковых.

6. Возможность комплексной механизации и автоматизации процесса.

7. Широкая доступность метода, достаточная экономичность и невысокая стоимость простейшего оборудования.

Рассмотрим недостатки метода.

1. Невысокие значения коэффициента использования энергии: 0,02 – 0,18 при напылении проволочных материалов и 0,001 – 0,02 при напылении.

2. Наличие пористости и других видов несплошностей (2 – 15 %).

3. Сравнительно невысокая адгезионная и когезионная прочность покрытий. Максимальные значения составляют 80 – 100 МПа.

4. Высокий уровень шума при открытом ведении процесса (60 – 120 дБ).

По мере совершенствования метода плазменного напыления количество недостатков и их уровень снижаются. Перспективны, например, разработки напыления со сверхзвуковым истечением плазменной струи. Это дает возможность формировать покрытия из частиц без расплавления, находящиеся в вязко-пластическом состоянии. По сравнению с радиальной наиболее эффективная осевая подача распыляемого материала в дуговых плазменных распылителях.

Значительный интерес представляет плазменное напыление с использованием двух дуг или трехфазных плазмотронов, а также применение ВЧ-плазмотронов. В этих случаях получают плазму, не загрязненную материалами электродов. Упрощается осевая подача распыляемого материала.

В последнее время активно развиваются импульсные способы плазменного напыления покрытий. Для образования низкотемпературной импульсной плазмы используют электрический взрыв проводников, например фольги или других материалов. Простейшая схема процесса показана на рис. 96, а. Для взрыва используют энергию конденсаторов (С) через разрядник (Р). Продукты взрыва образуют гетеро-

Основной поток плазмы с мельчайшими частицами материала фольги. При укладке на фольгу порошковых частиц гетерогенность потока возрастает. Наиболее высокая скорость в импульсном потоке имеет гомогенная часть потока плазмы, которая составляет $(10 - 30) \cdot 10^3$ м/с. Воздействуя на поверхность напыления, она подготавливает ее для последующего закрепления консервационных частиц в потоке. Эта скорость может быть на порядок меньшей. В аналогичных по конструкции установках получают высокотемпературную импульсную плазму (рис. 96, б). Этот способ в основном используют для облучения поверхностей и придания им аномальных свойств. Как низкотемпературная, так и высокотемпературная импульсная плазма может быть использована для синтеза в покрытиях различных соединений. Близким к плазменному напылению является процесс плазменной наплав-

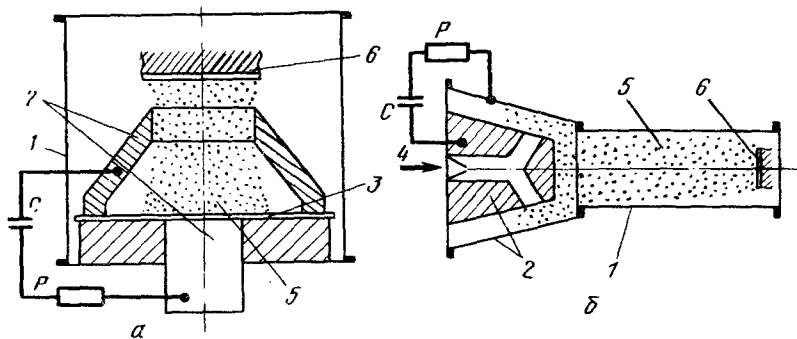


Рис. 96. Схемы процесса нанесения покрытий импульсной плазмой: а - низкотемпературной; б - высокотемпературной; 1 - камера; 2 - электроды; 3 - фольга; 4 - натекаем газ; 5 - плазма; 6 - обрабатываемое изделие

ки (рис. 71, в, г). Основная дуга горит между электродом плазменной головки и поверхностью наплавляемого изделия. Присадочный материал, образующий покрытие, подается в пятно нагрева в виде порошка, проволоки, имеющей сплошное сечение или имеющей порошковый наполнитель.

4. Способы и технологические особенности газопламенного напыления

1. Газовое пламя, как источник нагрева и распыление материала

Газовое пламя получают посредством сгорания горючих газов в кислороде или воздухе. В специальных горелках-распылителях по периферии сопла подается горючая смесь. Центральная часть предназначена для подачи в сформированную газоплазменную струю распыляемого материала. Вблизи среза сопла газовое пламя представляет собой полный конус с кольцевым сечением. По мере удаления от среза газовое пламя образует сплошной поток высокотемпературного

газа. Различают ламинарные и турбулентные струи. Переход режимов горения и истечения струи от ламинарного к турбулентному зависит от рода горючего газа и определяется числами Рейнольдса в пределах 2200–10000.

Газопламенные струи, как источник нагрева, распыления и ускорения при напылении покрытий, подобны плазменным струям. Однако температура энтальпии и скорость газопламенной струи значительно ниже. Напыляемые частицы взаимодействуют с газовой фазой сложного состава, состоящей из горючих газов, продуктов их сгорания и диссоциации, кислорода и азота. Окислительно-восстановительный потенциал на начальном участке струи легко регулируется изменением соотношения между горючим газом и кислородом. Условно можно выделить три режима образования пламени: нейтральное, окислительное и восстановительное.

В качестве горючих газов для напыления покрытий применяют: ацетилен (C_2H_2), метан (CH_4), пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}), водород (H_2) и др. Иногда используются смеси, например пропан-бутан и др. Физико-химические свойства горючих газов приведены в табл. 11.

Таблица 11. Физико-химические свойства горючих газов

Параметры	Ацетилен	Метан	Пропан	Бутан	Водород
Относительная плотность по воздуху ...	0,91	0,56	1,57	2,10	0,07
Теплотворная способность при 25 °С и 0,1 МПа, МДж/м ³ ...	56,5	35,8	93,5	125,1	10,8
Теплота выделения при нейтральном сгорании, МДж/м ³ ...	18,5	1,4	12,6	–	–
Тепловой поток пламени, кДж/(см ² ·с) ...	44,8	–	10,8	–	14,0
Скорость распространения газового пламени в смеси с кислородом, м/с ...	13,5	3,3	3,7	–	8,9
Температура газового пламени (макс) в смеси с кислородом, К ...	3100–3200	2000–2100	2400–2700	2400–2700	2000–2100

Реакции горения в среде кислорода на 1 моль горючего газа представлены уравнениями: $C_2H_2 + 2,5 O_2 = 2 CO_2 + H_2O + 1,265 \text{ МДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$; $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O + 0,803 \text{ МДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$; $C_3H_8 + 5 O_2 = 3 CO_2 + 4 H_2O + 2,05 \text{ МДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$; $C_4H_{10} + 6,5 O_2 = 4 CO_2 + 5 H_2O + 2,66 \text{ МДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$; $H_2 + 0,5 O_2 = H_2O + 0,244 \text{ МДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$.

Газопламенное напыление проводят в открытой атмосфере. В факел газового пламени попадает воздух. В связи с этим количество кислорода становится большим, чем требуется для полного окисления элементов горючего газа по приведенным реакциям. Для уравнивания составов снижают количество кислорода в смеси горючего газа — кислород.

Наиболее высокая температура пламени достигается при использовании ацетилено-кислородных смесей. Однако теплотворная способность выше у пропана и бутана. Поэтому для напыления чаще всего применяют технический ацетилен (ГОСТ 5457-75) или пропан-бутановую смесь (ГОСТ 20448-80). При образовании газопламенных струй тепловой КПД распылителя достаточно высокий (0,8 — 0,9). В этом случае большая часть подведенной энергии расходуется на нагрев газа. Однако эффективный КПД нагрева порошковых частиц составляет всего лишь 0,01—0,15.

Технические особенности способов газопламенного напыления

Обобщенная схема процесса газопламенного напыления показана на рис. 97. Горючий газ и кислород (реже воздух) попадают в смешительную камеру 1. Горючая смесь далее поступает в сопловое устройство 2. На выходе из него смесь поджигают и при этом образуется факел пламени 3. Для обжатия газового пламени применяют дополнительное сопло 4, в которое подается сжатый газ, обычно воздух или азот. Наружный спутный поток газа 5 удлиняет высокотемпературную газовую струю, повышает ее температуру, энтальпию и скорость. Наряду с этим газ может быть использован для охлаждения теплонапряженных элементов распылителя.

Распыляемый материал в виде порошка или проволоки (стержней) подается по оси газопламенной струи во внутрь факела. Такой способ подачи способствует более интенсивному нагреву и распылению материала.

В основу классификации метода газопламенного напыления положены следующие признаки:

1. Вид распыляемого материала. Различают газоплазменное напыление порошковым и проволочным (стержневыми) материалами.

2. Тип горючего газа. Известны способы напыления с использованием ацетилена или газов, заменителей ацетилена (пропана, бутана, их смесей и др.).

3. Степень механизации. Применяют ручное напыление и механизированное (машинное). При ручных способах механизирована только подача распыляемого материала. В полностью механизированных способах предусматриваются: а) перемещение напыляемого изде-

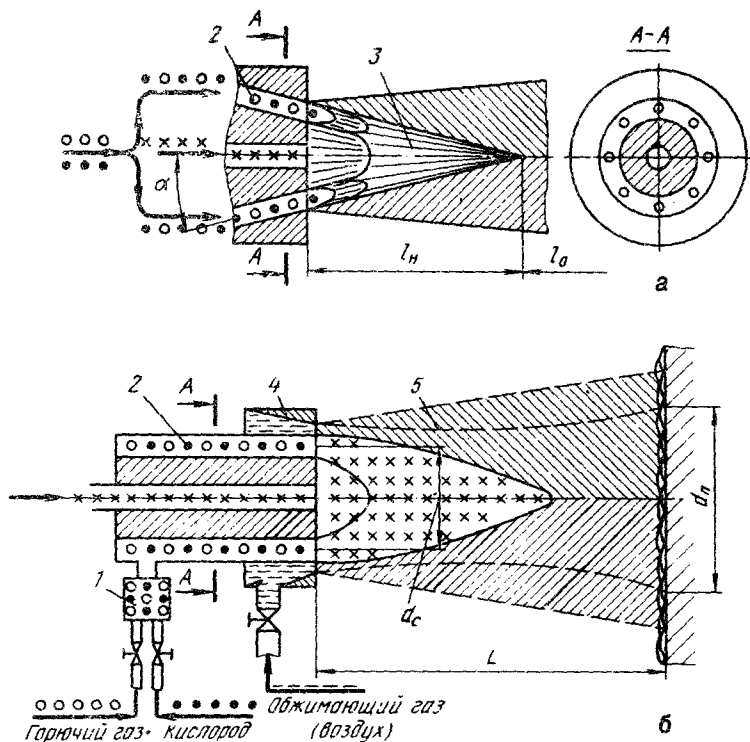


Рис. 97. Схема газопламенного напыления покрытий:
 а – формирование газового пламени; б – схема процесса напыления

для относительно распылителя или наоборот и б) элементы автоматизации.

Параметры газопламенного напыления и их влияние на эффективность процесса

Конструктивные параметры. К конструктивным параметрам, оказывающим наибольшее влияние на эффективность процесса, относят: диаметр газового сопла d_c , диаметр отверстий по периферии сопла; угол наклона оси отверстий к оси распылителя α (см. рис. 97). Характер истечения струи и ее теплофизические свойства в значительной мере зависят от размеров и профилирования обжимающего сопла. Обычно конструктивные параметры выбираются экспериментально и закладываются в конструкцию аппарата.

Параметры, характеризующие энергетический режим работы газопламенного распылителя.

Наиболее значимыми параметрами являются, род горючего газа, давление на входе в распылитель и расход; давление окислительного газа и его расход; соотношение между окислительным и горючим газами и др.

Наиболее высокая эффективность процесса наблюдается при использовании в качестве горючего газа ацетилена или пропан-бутановой смеси (см. табл. 11).

Давление горючего газа ($P_{г.г}$) определяет его расход и стабильность подачи. Обычно рекомендуется $P_{г.г} = 0,03 \div 0,05$ МПа. При этом расход горючего газа ($G_{г.г}$) составляет 1 – 2 м³/ч. Большую роль играет отношение расхода кислорода к горючему газу (β). В практике напыления $\beta = 1,1 \div 4,0$: нижний предел для ацетилена, верхний для пропан-бутановой смеси. Значение β определяет физико-химические свойства пламени. Увеличение расхода горючего газа при выбранном β приводит к возрастанию тепловой мощности газового пламени ($W_{г.п}$), его скорости ($v_{г.п}$) и длины высокотемпературной части потока (l_B). При этом растет скорость подачи распыляемого материала (проволочки) $v_{п.р}$ и, соответственно, производительность $G_{н.м}$ (рис. 98). Для

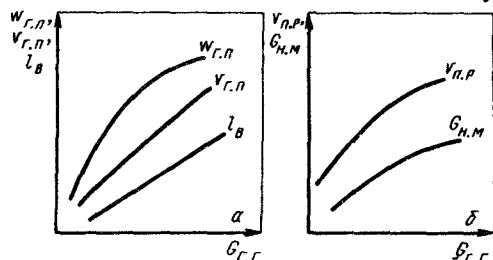


Рис. 98. Влияние расхода горючего газа $G_{г.г}$ на теплофизические характеристики газопламенной струи (а) и производительность напыления $G_{н.м}$ (б) при $\beta = \text{const}$

газопламенного напыления используют кислород (ГОСТ 5583-79) под давлением 0,35 – 0,45 МПа. Его расход составляет от 1 м³/ч и более. Для обжатия пламени давление газа (воздуха) составляет 0,3 – 0,4 МПа, его расход 30 – 40 м³/ч.

Параметры распыляемого материала и его ввода в газовое пламя.

Дисперсность порошковых частиц, подаваемых в газовое пламя, составляет 10 – 100 мкм. Более крупные порошки нагреваются недостаточно. Расход порошка составляет 0,5 – 3,0 кг/ч. Во многих случаях порошок подается в газовое пламя за счет собственной массы в сочетании с инжектированием струи. При этом стремятся к минимальной длине коммуникационных каналов. В других случаях порошок подается дополнительным транспортирующим газом: кислородом или воздухом. Применение инертных газов уменьшает окислительный

потенциал пламени. Давление транспортирующего газа выбирают в пределах 0,1 – 0,2 МПа, а расход 0,3 – 0,6 м³/ч. Диаметр проволоки при газопламенном напылении составляет 1 – 5 мм. Скорость подачи находится в пределах 180 – 500 м/ч (5 – 30 кг/ч). Максимальную производительность процесса получают при высоких мощностях газового пламени и больших диаметрах проволоки.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления

Важным параметром для газопламенного процесса является дистанция напыления. Влияние этого параметра аналогично для всех методов газотермического напыления. В рассматриваемом методе она составляет 100 – 200 мм; скорость перемещения пятна напыления находится в пределах 0,2 – 0,3 м/с.

Параметры распыляемой струи и потока напыляемых частиц

Эти параметры определяются режимом процесса. Максимальная температура пламени вблизи среза сопла достигает 2000 – 3200 °С и зависит, в основном, от рода горючего газа и величины β . Скорость газопламенных струй составляет 150 – 200 м/с и определяется расходом горючего газа β , а также профилированием сопла. Состав газового пламени на начальном участке струи в основном определяется значениями β .

Длина высокотемпературной части газопламенной струи зависит от рода горючего газа, его расхода и β . Для ацетилена и пропан-бутановой смеси условная, длина нагрева составляет 150 – 250 мм. Верхний предел относится к большим расходам горючего газа и оптимальным значениям β . Тепловые и скоростные границы струи близки и составляют 17 – 25 °С. Так, например, максимальные тепловые воздействия ацетилен-кислородной смеси пламени на поверхность напыления реализуются на дистанции 200 мм и составляют $\sim 7,8$ Вт/(см² · с).

Температура напыляемых частиц при порошковых способах напыления не превышает 2200 °С; при проволочном напылении может составлять 2700 °С. Скорость частиц вблизи поверхности напыления составляет 15 – 50 м/с; плотность потока напыляемых частиц 10^3 – 10^5 частиц/(см² · с).

3. Области применения. Преимущества и недостатки.

Экономическая эффективность. Перспективы развития

Газопламенное напыление предназначено для нанесения покрытий различного назначения посредством распыления порошковых и проволочных материалов. В отличие от плазменного напыления этот метод не обеспечивает возможность нанесения тугоплавких материалов. При порошковом напылении температура распыляемого материала ограничена примерно 2200 °С, при проволочном 2700 °С.

К преимуществам метода следует отнести: наличие несложного и недорогого оборудования; высокие показатели КИМ при проволочном распылении.

Недостатки метода: невысокая производительность процесса, особенно при порошковом напылении; наличие в струе активных газов, взаимодействующих с металлическими и металлоподобными материалами; невысокое качество покрытий из порошковых материалов; низкие значения эффективного КПД нагрева порошковых частиц 0,01 – 0,15.

В качестве распыляемого материала при газоплазменном напылении используют гибкие шнуры с полимерной оболочкой, заполненные порошками, а также порошковые проволоки с металлической оболочкой. Наблюдается тенденция к использованию мелкодисперсных порошков. Для обеспечения более высоких скоростей напыления частиц создаются газопламенные распылители, обеспечивающие ускорение газопламенных потоков до сверхзвуковых и даже гиперсверхзвуковых скоростей. Это может обеспечить получение покрытий с низкой пористостью (2 – 3 %) и порами малого размера (≤ 10 мкм); адгезионной прочностью на уровне 70 МПа и шероховатостью $R_a = 25 + 30$ мкм.

Наряду с напылением широкое распространение получила газопламенная наплавка (см. рис. 7.1, е). Присадочный материал подается в виде порошка, порошковой проволоки с металлической оболочкой или проволоки сплошного сечения. Часто используют стержни. К преимуществам наплавки относят высокое качество наплавленного слоя. Большим недостатком метода является высокий нагрев поверхности наплавливаемых изделий и более высокая толщина покрытия.

5. Способы и технологические особенности детонационно-газового напыления

1. Детонационный взрыв газовой смеси и продукты его распада – источник нагрева и распыления материала

При детонационно-газовом напылении покрытий используют специфический источник нагрева, распыления и ускорения напыляемых частиц. Источник представляет собой высокоскоростной поток газовой смеси, образующейся в результате направленного взрыва, обусловленного детонацией. Для этого заданное количество газовой смеси, способной детонировать, подают в камеру зажигания и ствол установки.

Под детонацией понимают процесс химического превращения взрывчатого вещества при распространении по нему детонационной волны с максимально возможной скоростью, превышающей скорость звука в этой среде. Скорость детонации в установившемся режиме определяется по формуле:

$$v_d = 129 \sqrt{\frac{K + 1}{m}} T_B,$$

где $K = C_p/C_v$ – показатель адиабаты; m – молекулярная масса, кг; T_B – температура, взрыва, К.

Химическое превращение обеспечивает нагрев газовой смеси. При этом резко увеличивается объем продуктов реакции (1000 раз и более) и развивается давление до $(15 - 30)10^5$ Па. Время протекания детонации составляет порядка $5 \cdot 10^{-3}$ с.

Как детонационная волна, так и продукты ее распада обладают высокой скоростью распространения (1000 – 3000 м/с) и достаточно высокой температурой (3 – 5)10³ К. Тепловая мощность детонационных газовых струй составляет 10⁴ – 10⁷ Вт. Из них наиболее высокая для ацетилен-кислородных смесей. Состав продуктов распада протекшей смеси определяется в основном составом исходной газовой смеси.

Протекание детонационного взрыва и теплофизические параметры продуктов реакции легко регулируются введением в состав горючей смеси различных технологических добавок. Наиболее часто используют азот, аргон и др. В табл. 12 приведены данные, показывающие влияние азота на характеристики эквимольной ацетилено-кислородной смеси. Технологические газовые добавки выполняют и другие функции. В частности, запирают каналы рабочих газов от действия взрыва, очищают камеру сгорания и ствол от продуктов детонации.

Таблица 12. Влияние добавок азота в количестве i на характеристики эквимольной $C_2H_2 - O_2$ смеси ($C_2H_2 + O_2 + i N_2$)

Характеристики	Добавлено азота (N_2) в количестве		
	$i = 0$	$i = 3$	$i = 4$
Давление взрыва, МПа	5	2,3	2,2
Температура взрыва, К	4287	3027	2837
Скорость звука, м/с	1585	1290	1150
Скорость продуктов детонации, м/с	1375	880	870
Скорость детонационной волны, м/с (теорет.)	2960	2170	2020
Скорость детонационной волны, м/с (факт.)	2920	–	2015

Скорость продуктов детонации определяет и скорость напыляемых частиц. Обычно это высокие скорости, составляющие 800 – 1300 м/с. Время нагрева (в основном конвективного) порошковых частиц при переносе крайне мало. Его оценивают тысячными и менее долями секунды. Обычно продолжительность динамического и теплового воздействия на частицу около $3 \cdot 10^{-3}$ с. Если энтальпию напыляемых частиц отнести к подведенной энергии (как это принимают для других методов газотермического напыления), то энергетический КПД процесса будет мал. Однако в момент удара частица дополнительно разогревается и ее температура и энтальпия существенно возрастают.

Скорости частиц при этом оказываются достаточно высокими, чтобы существенно повышать их температуру в момент соударения. Приведем расчетные значения скорости холодных частиц некоторых материалов, при которых происходит их расплавление (с учетом, что ки-

Механическая энергия при переходе в тепловую распределяется поровну (Между частицей и поверхностью напыления):

Материал частицы	Al	Ti	Fe	Ni	Cu	Mo	TiC	Al ₂ O ₃
Скорость частицы, мм/с	1,51	1,83	1,65	1,60	0,71	1,60	1,99	1,90

При расчете $\eta_{э,р}$ следует учитывать температуру частиц в момент контактирования с поверхностью напыления. С учетом этого эффективный КПД нагрева порошковых частиц составляет 0,1 – 0,15.

При использовании детонирующих газов, содержащих углерод, продукты распада в основном имеют восстановительный потенциал по отношению к распыляемому материалу. Возможно выделение из горючей газовой смеси свободного углерода.

Технологические особенности способов детонационно-газового напыления

Обобщенная схема процесса приведена на рис. 99. В камеру зажигания 1 подается заданное количество рабочей смеси газов, например $C_2H_2 + O_2 + N_2$. При помощи маломощного электрического разряда 2 осуществляют поджигание смеси. Возникающие при этом тепловые волны порождают ударные 3, а затем и детонационную волну 4. В канале ствола 5 детонационная волна распадается с образованием горючей смеси 6. Одновременно со взрывной смесью вводит напыляемый порошок. На выходе из ствола образуется дульное пламя 7 и поток напыляемых частиц 8.

Детонационно-газовое напыление относится к циклическим процессам. Выделяются три составляющие цикла ($\tau_{ц}$):

1. Время, необходимое для заполнения камеры и ствола газовой смесью и порошком (τ_3).

2. Время, затраченное на образование взрыва и выброса продуктов детонации и порошка ($\tau_в$).

3. Время продувки камеры и ствола ($\tau_п$).

При этом $\tau_{ц} = \tau_3 + \tau_в + \tau_п$.

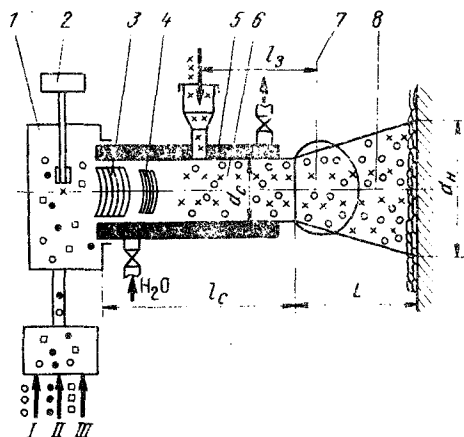


Рис. 99. Схема детонационно-газового напыления покрытий:

I - горючий газ; II - окислительный газ; III - технологический газ; d_c, l_c - диаметр и длина ствола соответственно

—Обычно $\tau_{ц}$ составляет 0,2 – 0,5 с. Минимальное значение $\tau_{ц}$ определяет скорострельность установки, а следовательно, и производительность. В течение одного цикла на поверхность напыления переносится 30 – 40 мг распыляемого материала.

При одном цикле образуется единичное пятно диаметром 20 – 30 мм толщиной 10 – 30 мкм. При ограниченной скорострельности рост толщины покрытия в неподвижном пятне составляет 20 – 50 мкм/с; время формирования единичного пятна составляет $2 \cdot 10^{-3}$ с. Отсюда следуют потенциальные возможности скорости роста толщины покрытия до $5 \cdot 10^3$ мкм/с.

Особенности формирования покрытий при детонационно-газовом напылении связаны с ударной деформацией частиц. Обычно ее оценивают значениями 10^{-6} – 10^{-7} с. Величина импульсного давления, возникающая в зоне соударения, определяется физическими свойствами материала частиц и их скоростью.

Детонационно-газовое напыление осуществляется в основном по روشовыми способами. Порошок подают как в осевом, так и в радиальном направлениях. Для получения качественных покрытий необходимо равномерное распределение порошковых частиц по сечению ствола. Несмотря на кратковременность пребывания частиц в потоке, гравитация оказывает существенное влияние на равномерность распределения. В нижней части канала ствола наблюдается большее количество порошка, особенно крупных и тяжелых фракций. Этот недостаток в значительной мере устраняется при вертикальном расположении ствола установки.

Процесс детонационно-газового напыления механизирован и автоматизирован, осуществляется в специальном звукоизолированном боксе. Управление процессом дистанционное с пульта, вынесенного за пределы бокса.

На практике широко применяются разновидности метода детонационно-газового напыления. Классификация производится по ряду признаков. Рассмотрим их.

Тип детонирующей смеси. Используют детонирующие газы C_2H_2 , CH_4 , C_3H_8 , CO , H_2 и др., а также продукты пиролиза бензина, керосина и др.

Конструктивные особенности газового температурного тракта. Применяют процесс с предварительным форкамерным зажиганием и зажиганием непосредственно в стволе установки. Используют направляющие каналы стволов с постоянным и переменным сечением: прямые, в виде змеевика и др.

Количество детонационных камер-стволов. Различают одноствольные установки и многоствольные. Последние обеспечивают повышение производительности процесса.

Э. Параметры режима детонационно-газового напыления и их влияние на эффективность процесса

Конструктивные параметры распылителя. Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает диаметр ствола ($d_{\text{СТ}}$), его длина ($l_{\text{СТ}}$) и форма. Обычно калибр ствола выбирают в пределах 8 – 40 мм. С уменьшением $d_{\text{СТ}}$ затрудняется детонационный взрыв, возрастают тепловые потери. Часто применяют пушки с $d_{\text{СТ}} = 16 \div 20$ мм. Длину ствола выбирают в пределах 1200 – 2000 мм. Максимальные значения $l_{\text{СТ}}$ выбирают из условий получения наиболее высоких скоростей напыляемых частиц и формирования потока заданной конфигурации. Следует также отметить, что при уменьшении $d_{\text{СТ}}$ и $l_{\text{СТ}}$ снижается вводимая порция детонирующей газовой смеси, и, соответственно, энергия взрыва и энтальпия продуктов распада. Большое влияние на эффективность процесса оказывает форма детонационного канала, чистота его поверхности, отношение $l_{\text{СТ}}/d_{\text{СТ}}$, применение стволов переменного сечения, наличие форкамеры и др. К конструктивным параметрам следует отнести также скорострельность детонационного распылителя. С увеличением скорострельности увеличивается производительность процесса и снижается проявление гравитационных сил при введении порошка в детонационную смесь. Для устранения гравитации при $d_{\text{СТ}} = 25$ мм необходима скорострельность свыше 14 циклов в секунду.

Стабильность процесса в значительной мере определяется точностью дозирования взрывчатой смеси и зависит от конструкции дозирующих систем. Для стабилизации процесса перспективен переход к системам с непрерывным смесеобразованием.

Энергетические параметры режима работы детонационно-газового распылителя

Наиболее значительными параметрами являются род и расход газов, входящих в детонирующую смесь, соотношение между горючим газом и кислородом.

Наиболее высокая эффективность напыления обеспечивается при использовании для образования детонирующей смеси ацетилена и реже пропан-бутановой. Это объясняется высокими значениями теплофизических свойств названных газов (см. табл. 11). На производительность процесса особенно большое влияние оказывает расход детонирующей смеси. Обычно расход ацетилена и кислорода составляет 0,2 – 6,0 м³/ч в зависимости от конструкции установки и давления применяемых газов (0,05 – 0,15 МПа). С увеличением расхода основных газов производительность возрастает. Существенное влияние на эффективность процесса оказывает добавка к детонирующей сме-

си технологического газа. В табл. 12 было показано влияние азота на теплофизические характеристики детонационной волны и продуктов ее распада. При увеличении доли азота в смеси горючий газ — кислород происходит снижение температуры и скорости напыляемых частиц. При использовании смеси $C_2H_2 + O_2$ добавляют 10 — 15 % (объемн.) азота. Исключение азота из состава детонирующей смеси приводит к усилению процесса сажеобразования.

На эффективность процесса большое влияние оказывает параметр β , выражающий отношение кислорода к горючему газу в детонирующей смеси. На рис. 100 показаны зависимости теплоты реакции Q скорости детонации v_d и равновесной температуры газовой смеси

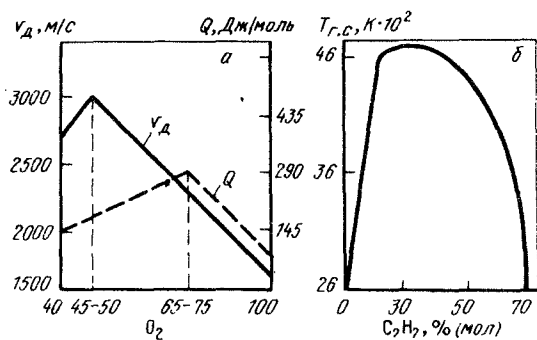


Рис. 100. Зависимость теплоты реакции Q , скорости детонации v_d (а) и равновесной температуры газовой смеси $T_{г.с}$ (б) от значений β

$T_{г.с}$ за фронтом детонационной волны от значения β . Наиболее высокие показатели эффективности наблюдаются при значениях β , соответствующих эквимольному составу: $C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2$. Однако и в этом случае в продуктах распада детонационной волны образуется сажистый углерод, отрицательно влияющий на качество покрытий. При использовании ацетилена за оптимальное значение β принимают значения 1,21 — 1,25.

В целом состав смеси оказывает большое влияние на количество тепла, выделяющегося при детонации, степень термической диссоциации продуктов детонации, их химическую активность по отношению к распыляемому материалу, температуру и скорость как детонационной волны, так и продуктов ее распада. Фактический распад взрывчатой смеси, заполняющей ствол, зависит от ее температуры. В связи с этим необходима стабилизация температуры газовой смеси (а также ее состава) и дозирование.

Параметры распыляемого материала и условия его ввода. Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает диаметр порошковых частиц и их плотность. Обычно применяют порошки со средним диаметром 10 — 50 мкм. Более крупные частицы разогреваются и ус

коряются недостаточно для образования прочных связей в момент удара. Порошки малой плотности имеют наиболее высокие скорости.

Дозирование и подача порошка в ствол представляет сложный физико-химический процесс, относящийся к области аэрозолей. Для оптимизации технологических режимов необходимо управление порошковым облаком в направляющем канале установки. Лучше вводить порошок во взвешенном состоянии. Это обеспечивает более эффективное использование тепловой и кинетической энергии продуктов детонации. Различают радиальную и осевую подачу порошка в непрерывном или импульсном режиме. Наиболее предпочтительной оказывается импульсная подача порошка. Осевые и радиальные способы введения имеют свои преимущества и недостатки. Например, осевое введение обеспечивает более равномерное распределение час-

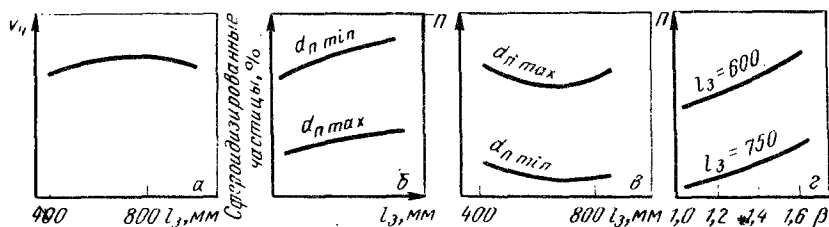


Рис. 101. Влияние заглубления l_3 при подаче порошка в ствол установки на скорость частиц v_n (а); температуру нагрева – сфероидизации, % (б) и пористость покрытий Π (в, г)

тиц по сечению ствола. Однако порошковое облако растянуто по длине канала. Радиальная подача позволяет в импульсном режиме вводить порошок в заданное время в заданную точку. Однако направление ввода порошка не совпадает с направлением движения фронта детонационной волны и горючей смеси. Это создает трудности выравнивания концентрации частиц по сечению ствола.

Большое влияние оказывает расход транспортирующего газа (азота, аргона и др.) на подачу порошка. Этот параметр определяет скорость двухфазного гетерогенного потока, транспортирующий газ – порошок. Повышенный расход стабилизирует подачу порошка. Вместе с тем обедняется горючая смесь в зоне порошкового облака и снижается энергообмен между теплоносителем и напыляемыми частицами. Скорость потока транспортирующий газ – порошок составляет 2 – 7 м/с.

Количество подаваемого порошка изменяется в широких пределах. Для установок небольшой мощности составляет 0,5 – 1,5 кг/ч. В более мощных установках эта величина находится в пределах от 2 до 12 кг/ч и более. За один цикл выбрасывается примерно 50 – 100 мг.

Чрезмерное увеличение порции порошка является основной причиной снижения качества покрытий в основном из-за больших различий в температуре и скорости частиц. Загруженность порошком горючей смеси составляет $0,2 - 0,6 \text{ кг/м}^3$. Температура и скорость напыляемых частиц в значительной мере зависят от условий его ввода в канал ствола. Качественная зависимость скорости частиц от заглубления подачи порошка в ствол (l_3) показана на рис. 101, а. Наиболее высокие скорости реализуются при $l_3 = 200 \div 400 \text{ мм}$ от среза детонационного ствола. Влияние заглубления на пористость покрытий совместно с другими параметрами процесса показано на рис. 101, б – г.

Параметры, характеризующие внешние условия детонационно-газового напыления

Напыляемые изделия жестко крепятся на приспособлении, обеспечивающем необходимую свободу перемещения относительно ствола установки. Угол встречи (угол напыления) потока так же, как и для других методов газотермического напыления, изменяется в пределах $45 - 90^\circ$. Дистанция напыления задается в зависимости от материала изделия, его размеров и форм распыляемого материала, толщины покрытия и изменяется от 50 до 200 мм.

Необходимую толщину покрытия получают многократным повторением циклов стрельбы, согласованных со скорострельностью установки, путем перемещения изделия перед срезом ствола пушки. Смещение между двумя циклами (шаг) не должно превышать $1/2 d_{\text{пн}}$. Эффективность процесса зависит от скорости перемещения ($v_{\text{п}}$).

С увеличением скорости ($v_{\text{п}}$) наблюдается снижение адгезионной прочности покрытия и коэффициента использования материала. Это связано, по-видимому, с увеличением относительной площади единичного пятна напыления, формируемого на загрязненных периферийных зонах предыдущих пятен. При этом снижается также температура в пятне напыления. Шероховатость покрытий (R_a и R_z) наиболее высокая при малых скоростях перемещения изделий.

Параметры детонационной волны, продуктов ее распада и потока напыляемых частиц

На нагрев и ускорение напыляемых частиц оказывают влияние многие из рассмотренных ранее параметров. Состояние частиц вблизи поверхности напыления определяется в первую очередь параметрами детонационной волны и продуктов ее распада. Наиболее значимыми параметрами являются температура, энтальпия и скорость газового потока внутри канала ствола и на выходе из него. В основном эти параметры зависят от состава и расхода рабочей детонирующей газовой смеси. Температуру детонационной волны ($T_{\text{д.в}}$) оценивают

значениями 4000 – 5700 К, а ее скорость (v_d) 2000 – 3000 м/с. Продукты распада – горючая смесь, следующие за детонационной волной имеют меньшие показатели: $T_{г.с} = 3000 \div 4000$ К; $v_{г.с} = 850 \div 1400$ м/с.

При детонационном взрыве давление газовой смеси, развивающееся внутри канала ствола, составляет 0,2 – 0,75 МПа. Следует отметить, что все параметры исходной газовой смеси (давление, температура, плотность и объем) изменяются в момент взрыва скачкообразно. Образующееся на выходе из ствола дульное пламя (см. рис. 99) в нагреве и ускорении напыляемых частиц существенной роли не играет. Скорость и температура пламени быстро падают на расстоянии 40 – 70 мм от среза ствола.

Параметры потока напыляемых частиц характеризуются следующими величинами.

Температура частиц в большинстве случаев ниже температуры плавления расплаиваемого материала. По-видимому, следует стремиться к температурам нагрева частиц, близким к температуре солидуса. Расплавленные частицы при их высоких скоростях в момент удара разбрызгиваются. Экспериментами показано, что при детонационно-газовом напылении температура частиц вблизи поверхности напыления может достигать 1400 – 1600 °С.

Скорость частиц находится в пределах 800 – 1500 м/с. Следует стремиться к реализации максимальных скоростей. Это облегчает образование прочных связей при контактировании. Высокоскоростные потоки частиц и обеспечивают получение наиболее качественных покрытий.

Степень загрузки газового потока напыляемыми частицами невелика. Их объемная доля составляет 0,2 – 0,6 кг/м³. Плотность потока частиц по пятну напыления так же, как и при других методах газотермического напыления, подчиняется закону нормального распределения. Интегральная плотность частиц по пятну напыления составляет $10^3 - 10^5$ частиц/(см² · с). Параметры потока частиц определяют КИП. Для этого метода $K_M = 0,3 \div 0,6$.

4. Области применения. Преимущества и недостатки. Перспективы развития

Детонационно-газовое напыление применяют для получения покрытий различного назначения из многих порошковых материалов.

Размеры и форма изделий при этом методе напыления также не ограничены и определяются техническими возможностями устройств для их перемещения в процессе нанесения покрытий, а также размерами звукоизолированного бокса. Например, напылению подвергают изделия длиной до 10 м и диаметром 2 – 3 м, массой до 4 т, а также мелкие (хирургический инструмент, сверла, метчики и др.). Внутренние цилиндрические поверхности диаметром свыше 10 мм и открытые с обеих концов должны иметь длину, не превышающую полутора диаметров.

Твердость материала напыляемых изделий не должна превышать 60 HRC. Толщину покрытия обычно выбирают в пределах 0,05 – 1,5 мм; оптимальная толщина покрытия составляет 0,1 – 0,5 мм.

К достоинствам метода следует отнести: высокое качество напыленных покрытий ($\sigma_a = 40 - 160$ МПа, $P \leq 1$ %); увеличение усталостной прочности, обусловленное наклепом; возможность напыления покрытий на холодные изделия ($t_{из} < 200$ °С); умеренный нагрев изделий при их напылении ($t_{из} \leq 300$ °С); достаточно высокую производительность ($G_{н.м} = 1 - 10$ кг/ч) и широкую номенклатура распыляемых материалов; невысокая чувствительность к состоянию исходной поверхности напыления (подогреву, загрязнению, шероховатости).

Недостатки метода состоят в следующем: затруднено нанесение покрытий на изделия, имеющие большую поверхность и высокую поверхностную твердость ($HRC \geq 60$); трудно напылять покрытия из порошков с невысокой удельной массой (карбиды титана и др.); невозможность напыления внутренних поверхностей на глубину, превышающую диаметр входного отверстия; высокий уровень шума (140 дБ и более); необходимость применения герметичных боксов и дистанционного управления процессом; достаточно высокая стоимость оборудования.

Замена детонационно-газовых импульсных потоков на плазменные позволяет увеличить скорость напыленных частиц до $(2 - 2,5) \cdot 10^3$ м/с. Кроме того, может быть устранено взаимодействие напыленных частиц с активными газами. Известен также метод совмещенного плазменного и детонационно-газового напыления.

§ 6. Способы и технологические особенности электродуговой металлизации

1. Дуга как источник нагрева распыляемого материала

При дуговой металлизации образование потока напыляемых частиц происходит за счет плавления распыляемого материала высокоамперной дугой (рис. 102). Для диспергирования расплавленного металла 1 используют скоростной поток сжатого газа 2. Из схемы, приведенной на рис. 102, видно, что горение дуги происходит в специфических условиях. Площадь активных пятен на электродах ограничена небольшими диаметрами проволок, используемых для распыления. Горение дуги происходит в условиях воздействия мощного скоростного потока газа. Все это обуславливает сжатие (контрагирование) дуги. Другой особенностью горения дуги является непостоянство ее длины. Следует отметить, что принципиально возможны две схемы горения дуги: без коротких замыканий и с периодическими короткими замыканиями. Характер горения дуги определяется, прежде всего, родом тока и режимом процесса. При питании дуги переменным током избежать коротких замыканий не представляется возможным. Применение источников постоянного тока дает возможность ведения процесса как с короткими замыканиями, так и без них.

Оценочные расчеты показывают, что скорость движения дуги между электродами достигает скорости потока распыляемого газа. Время перемещения составляет $10^{-6} - 10^{-5}$ с. Достаточно четко прослеживаются два этапа в цикле горения. Первый этап связан с возбуждением и развитием начальной стадии горения дуги. На втором этапе происхо-

...и вынос дуги за пределы оплавленных торцов электродов (зависит от скорости подачи проволоки). На стадии относительно стабильного горения можно при...
 ... $I_d = \text{const}$. В это время происходит интенсивное плавление ме...
 ...металла. Разделительным моментом между двумя этапами в цикле ли...
 ...дается сброс расплавленного металла с торцов электродов.

Масса сбрасываемого металла зависит от его физико-химических свойств и режима процесса. При скорости подачи проволоки ($d_{\text{пр}} = 2 \text{ мм}$) $v = 1 \text{ см/с}$ масса алюминия составляет $1,83 \cdot 10^{-6} \text{ кг}$. При диспергировании сбрасываемого металла образуются частицы массой порядка

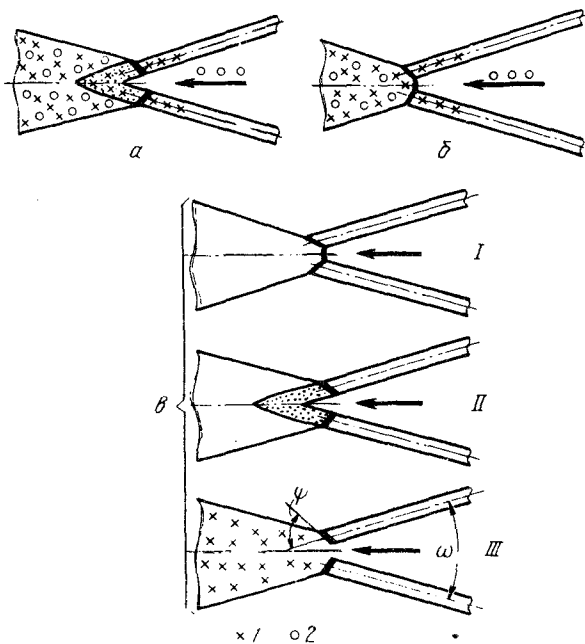


Рис. 102. Схема горения дуги при металлизации:
 а – без коротких замыканий; б – с периодическими короткими замыканиями; в – этапы горения дуги (I – начальная стадия; II – стадия стабильного горения; III – сброс металла и диспергирование); ω – угол скрещивания электродов; $\varphi_{\text{пл}}$ – угол фронта плавления проволоки

$1,4 \cdot 10^{-9} \text{ кг}$. Время существования первого и второго этапов в цикле зависит от многих переменных. В частности, статических и динамических свойств источника питания, режима процесса, свойств расплавленного материала и др. Время первого этапа может быть оценено $\tau_1 = 10^{-5} \div 10^{-6} \text{ с}$; второго – $\tau_{II} = 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ с}$. Полоса частот находится в пределах 250 – 2500 Гц.

Теплота, выделяемая в активных пятнах, практически полностью расходуется на плавление электродной проволоки. Часть теплоты плазмы дуги расходуется на нагрев распыляющего газа.

При нагреве дугой торцев электродов фронт их плавления ориентируется под углом $\varphi_{пл}$ (см. рис. 102). Оптимальные значения устанавливаются автоматически в зависимости от режима работы распыляющего тела. Например, при постоянных значениях ω изменение скорости подачи проволоки или напряжения дуги приводит к различным значениям $\varphi_{пл}$. В этом также выражается процесс саморегулирования системы. Так, при питании дуги постоянным током, несмотря на разное тепловыделение на катоде и аноде скорость подачи обеих проволок одинакова. Энергетический КПД распыления $\eta_{э.р}$ при электродуговой металллизации имеет наиболее высокие значения из всех методов газотермического напыления и составляет 0,7 – 0,9.

2. Технологические особенности способов электродуговой металллизации

Наибольшее распространение для напыления покрытий получила двухэлектродная схема (рис. 103). Распыляемый материал в виде проволоки 2 диаметром 1,0 – 5,0 мм подается в зону горения дуги 1 механизмом подачи 4. Напряжение от источника питания U_0 подводится к контактным устройствам 5. Между скрещивающимися электродами ω расположено сопло 3, предназначенное для создания быстрого распыляющего потока газа. Часто для этих целей используют сжатый воздух, реже другие газы, например азот, аргон и др. Газовая струя срывает расплавленный металл с торцев проволоки, диспергирует его и образует поток напыляемых частиц совместно с распыля-

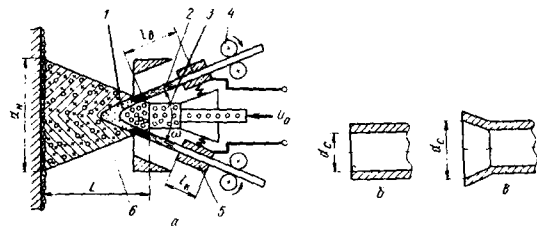


Рис. 103. Схема процесса электродуговой металллизации (а) при использовании цилиндрических (б) и цилиндрических в сочетании с коническими (в) сопел: l_k — длина контакта; l_B — длина вылета проволоки

с струей (двухфазная струя). Конфигурация потока аналогична методам газотермического напыления.

Вместе с двухэлектродными применяются и трехэлектродные схемы напыления. При этом способе электродные проволоки располагаются по образующим усеченного конуса с углом в 120° (при двухэлектродной схеме 180°). В этом случае используют переменный ток трехфазных источников питания. При этом на каждый электрод подается разная фаза. Особенностью электродуговой металлизации является напыление только металлических материалов, обладающих электрической проводимостью. При этом возможно напыление композиционных покрытий. В данном случае используют проволоки из различных материалов. Применяя трехэлектродную схему, получают трехкомпонентное композиционное покрытие. Процесс проводят на воздухе. Организовать местную защиту металлизационной струи представляет, как и при плазменном напылении, значительные трудности. Однако проведение процесса в камере с общей защитой принципиально возможно. Метод электродуговой металлизации может быть классифицирован по ряду признаков:

1. По количеству электродных проволок. Различают двух- и трехэлектродные способы напыления.
2. По механизации процесса. Применяют ручное напыление и механизированное. При ручном напылении механизирована только подача проволоки. Механизированный процесс содержит устройства для перемещения распылителя относительно напыляемого изделия и наоборот. Для получения равномерных по толщине покрытий на больших поверхностях задаются по программе сложные движения распылителя.

3. Параметры режима электродуговой металлизации и их влияние на эффективность процесса

Конструктивные параметры. Наибольшее влияние на процесс распыления оказывает форма и размеры сопла. В основном применяют цилиндрические сопла диаметром 3 – 6 мм. Для создания эффективно распыляющего потока такие сопла требуют большого расхода газа (50 – 60 м³/ч). Другим недостатком цилиндрических сопел является влияние проволоки на характер истечения распыляющей среды, в частности, на более высокую степень турбулентности. Обычно цилиндрические сопла работают в режиме "недорасширения". Статическое давление газа на срезе сопла больше атмосферного. В этом случае газораспыляющая струя дорасширяется за пределами сопла. Такой режим работы относят к нерасчетным. В сверхзвуковой струе нерасчетного режима возникают скачки уплотнения, сопровождаемые удар-

ными волнами (рис. 104). На их образование затрачивается значительная часть энергии струи. В условиях "недорасширения" эффективная длина струи снижается, а ее распыляющая способность падает. Отмеченные недостатки в значительной мере устраняются с применением цилиндрических сопел в сочетании с расширяющейся конической частью (см. рис. 103, а, б).

Диаметр цилиндрических сопел выбирают в пределах 4 – 6 мм при расширяющейся конической части $d_c = 6,5 \div 8,5$ мм. Общая длина сопла составляет 30 – 50 мм.

Угол скрещивания электродов ω (см. рис. 102) влияет на формирование потока напыляемых частиц. При малых углах часто наблюдается

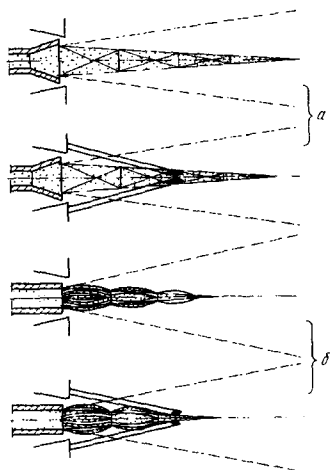


Рис. 104. Гозоспектрограммы воздушно-распыляющей струи при свободном истечении из сопла и при подаче проволоки:

а – цилиндрическое в сочетании с расширяющимся коническим соплом; б – цилиндрическое сопло в нерасчетном режиме

ся образование двух потоков частиц, соответственно с каждой проволоки. Большие углы затрудняют конструктивное выполнение распылителя. На практике $\omega = 30^\circ$. На процесс распыления оказывает влияние конструкция контактных устройств (см. рис. 103). С увеличением длины контакта l_k снижается суммарное падение напряжения. Допускается суммарное падение напряжения, равное 0,8 – 1,0 В на 1000 А. Более совершенные конструкции обеспечивают 0,2 – 0,3 В на 1000 А.

**Технические параметры режима работы
треугольного распылителя**

Одними из наиболее важными параметрами режима работы распылителя являются мощность дуги, давление и расход распыляющего газа. Мощность дуги N_d наиболее значимый параметр процесса. С увеличением мощности дуги возрастает производительность. Вместе с тем падает коэффициент использования материала и эффективный КПД нагрева электрода. При постоянной скорости подачи проволоки возрастает удельная мощность дуги: $N_d^* = N_d/G_p$. Процесс распыления целесообразно вести при минимальных значениях удельной энергии, затрачиваемой на плавление, перегрев и испарение металлического материала. В некоторых случаях для повышения качества покрытий энthalпию напыляемых частиц увеличивают. Энthalпия частиц легко регулируется изменением удельной мощности дуги N_d^* . В практике напыления этот параметр находится в широких пределах и составляет 2000 – 8500 кДж/кг. С увеличением N_d^* возрастают потери перегретого металла на испарение и разбрызгивание при формировании покрытия. Однако увеличение температуры частиц положительно влияет на качество покрытия (рис. 105).

Экспериментальными исследованиями установлено, что при электрошлаковой металлизации алюминием с повышением N_d^* от 3000 до 8500 кДж/кг (при постоянной скорости подачи проволоки) температура напыляемых частиц возрастает с 1173 до 1773 К.

Выбранная мощность дуги определяет как производительность процесса, так и энthalпию потока частиц. Эффективный КПД распыления составляет 0,7 – 0,85 и является самым высоким из всех методов газотермического напыления. Мощность дуги определяется значениями тока и напряжения. Напряжение дуги обычно не является регулирующим параметром. Наиболее высокая эффективность процесса наблюдается при минимальных значениях напряжения горения дуги. Эффективный КПД нагрева электродов выражается соотношением:

$$\eta_{\text{и}} = \frac{N_{\text{эл}}}{N_d} = \frac{N_{\text{а+к}}}{N_d} = \frac{U_{\text{а+к}}}{U_d}$$

где $N_{\text{эл}}$, $N_{\text{а+к}}$, $N_{\text{в}}$ – мощность дуги, выделяемая на электродах, в катодной и анодной (при электродных) областях и средняя мощность;

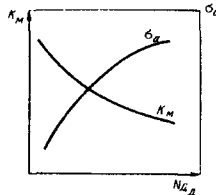


Рис. 105. Влияние удельной мощности дуги N_d^* на коэффициент использования металла K_M и адгезионную прочность покрытия σ

U_{a+k}, U_d – падение напряжения в анодной и катодной областях дуги и среднее общее напряжение дуги.

С увеличением напряжения растет доля энергии, расходуемая в дуге в промежутке, в частности, на нагрев расплывающего газа. При выборе режима необходимо стремиться к минимальным значениям $U_d (U_d - U_{a+k})$ без нарушения стабильности процесса. Известно, что при коротких дугах возможны частые замыкания электродов при их плавлении. Угол фронта плавления ϕ стремится при этом к максимальным значениям. Необходимую величину мощности устанавливается посредством изменения тока дуги. В практике электродуговой металлизации используют мощности от 5 до 20 кВт, тока 80 – 600 А и напряжение 18 – 35 В.

Давление, расход и свойства расплывающего газа оказывают большое влияние на все показатели эффективности процесса. Увеличение давления газа (а следовательно, и его расхода) приводит к возрастанию скорости струи и ее расплывающей способности. Необходимо стремиться к сверхзвуковому характеру истечения с минимальным перепадом давлений на срезе сопла. При этом облегчается эвакуация расплавленного металла с поверхности плавления проволоки, его диспергирование и возрастание скорости частиц. Скоростной поток расплывающей струи должен обеспечивать максимальный срыв расплавленного металла с торцов электродов. Остающаяся жидкая прослойка существенно ухудшает теплопередачу от пятен дуги к границе плавления электродов. Максимальная скорость плавления реализуется при полном срыве пленки расплавленного металла. С увеличением давления расплывающего газа и его расхода срыв металла и его диспергирование усиливаются. Так, например, при распылении алюминия увеличение давления на входе в расплывающее сопло с 0,4 до 0,55 МПа позволило увеличить производительность распыления с 1 до 8 кг/ч. На практике давление расплывающего газа выбирают равным 0,35 – 0,6 МПа. При этом его расход составляет 60 – 150 м³/ч.

В качестве расплывающего газа используют сжатый воздух (ГОСТ 9010–80). Применение других газов удорожает процесс.

Параметры расплываемого материала и ввода его в зону дуги

Наиболее значимыми параметрами являются диаметр электродной проволоки и скорость ее подачи. Обычно d_{np} выбирают в пределах 1,0 – 3,5 мм и более. При максимальных d_{np} можно добиться более высокой производительности.

Необходимо учитывать, что с увеличением диаметра проволоки усиливается турбулизация расплывающей струи. Коэффициент турбулизации может быть оценен из зависимости: $a = (0,4 d_{np} / d_c)^{2,56} + a$,

β_1 – коэффициент турбулизации при свободном истечении струи

Большые диаметры усложняют ведение процесса. При этом требуется высокая скорость подачи; наблюдается интенсивное блуждание торцов проволоки. Скорость подачи проволоки выбирают максимальной для заданного режима работы распылителя. Благодаря этому достигаются минимальные значения удельной мощности. Максимальной скорости подачи проволоки должны соответствовать предельные значения угла φ . При этом соблюдается равенство исходя из постоянства тепловых потоков в электродах: $v_{пл} \cos \varphi = v_{пр} = \text{const}$, где $v_{пл}$, $v_{пр}$ – скорость плавления и скорость подачи проволоки. Оценочные расчеты показывают, что $v_{пр}$ для алюминия составляет 0,38 м/с, для цинка 0,36 м/с. При электродуговой металлургии скорость подачи проволоки составляет 0,05 – 0,35 м/с или $G_{пр} = 2 + 50 \text{ кг/ч}$.

Существенное влияние на процесс оказывает длина вылета проволоки $l_{в}$ из контактного устройства (см. рис. 103). С увеличением $l_{в}$ начинает проявляться выделение в проволоке джоулева тепла, особенно для металлов с повышенным удельным электросопротивлением (стали, никеля и др.). Для таких металлов скорость плавления проволоки возрастает на 10 – 20 %. Однако это приводит к нежелательному блужданию торцов проволоки. Величину смещения торцов проволоки Δ в процессе их распыления допускают равной $d_{пр}/4$.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления

Характер истечения газа из сопла подчиняется общим закономерностям образования затопленных струй. Среднемассовая температура газа непосредственно за пределами столба дуги достаточно высокая. Однако при больших расходах распыляющего газа (на порядок больше по сравнению с плазменным напылением) температура по оси в сечениях быстро падает. Этому способствует и турбулизация газосредного потока скрещенными электродами. По-видимому, дополнительного нагрева распыленных частиц на начальном участке струи не происходит. На основном участке струи частицы охлаждаются.

Скорость распыляющей струи максимальна на срезе сопла и сохраняется практически постоянной в пределах начального участка. Она оценивается значениями, близкими к звуковым или несколько превышающим их. Срывание с фронта плавления расплавленного металла и его диспергирование происходит в пределах начального участка высокоскоростным потоком газа или так называемой "жесткой" струей.

На этом же участке распыленные частицы получают высокое ускорение. В момент диспергирования распыленного металла образующиеся

частицы находятся в жидком состоянии. Их средний размер ориентировочно может быть оценен по уравнению:

$$d_{\text{ч}} = K_1 K_2 \sqrt[3]{G_{\text{пр}}/\gamma_{\text{пр}} \mu},$$

где $G_{\text{пр}}$ – производительность распыления; $\gamma_{\text{пр}}$ – плотность распыляемого материала; μ – коэффициент, учитывающий непрерывность распыления дуги ($\mu_{\text{max}} = 1$); K_1 – константа, зависящая от свойств распыляемого материала (1,61 для стали; 1,45 для алюминия; 1,64 для цинка; 0,85 для олова); K_2 – константа, зависящая от радиуса и формы сопла [для цилиндрических сопел $(3,75/r_c) 0,29$].

По данным многих исследований при распылении углеродистых сталей большинство частиц имеет размер 30 – 50 мкм. Для других металлов 10 – 100 мкм.

По мере удаления от очага плавления и распыления скорость частиц падает. Вблизи поверхности напыления скорость газовой струи и потока напыляемых частиц приблизительно одинаковы и составляют 50 – 150 м/с. Температура частиц в низкотемпературной газовой среде на основном участке струи снижается достаточно интенсивно. Однако благодаря высоким скоростям и перегреву металла при плавлении большинство частиц поступает на поверхность напыления в расплавленном состоянии. Особенно это справедливо для крупных частиц $d_{\text{ч}} = 40 \div 100$ мкм. Такое утверждение базируется на строении напыленного покрытия. Резко выраженная слоистость характерна для условий, при которых покрытие формируется из расплавленных частиц.

Высокая производительность распыления определяет большие плотности потока напыляемых частиц вблизи поверхности формирования. Их оценивают значениями $10^3 - 10^5$ частиц/(см² · с).

Распыляющая струя на всем протяжении состоит из воздуха. Поэтому создаются благоприятные условия для окисления распыляемого металла и насыщения его азотом.

4. Применение электродуговой металлizations. Преимущества и недостатки. Перспективы развития

Наиболее широкое применение электродуговая металлization получила при создании коррозионностойких покрытий на различных строительных сооружениях. Для этих целей в основном напыляются покрытия из алюминия и цинка. В качестве износостойких покрытий напыляют различные стали, бронзы и др. Перспективны композиционные покрытия из стали и меди, меди и олова и других сочетаний.

Основным преимуществом метода является его высокая производительность, достигающая 50 кг/ч. Этот метод обеспечивает также максимальные значения энергетических КПД распыления $\eta_{\text{р}}$ и напыления $\eta_{\text{н}}$. Благодаря большим значениям энтальпии напыляемых частиц, могут быть получены качественные покрытия с достаточной адгезионной и когезионной прочностью и низкой пористостью.

К недостаткам следует отнести интенсивное взаимодействие частиц с активной фазой. Напыленный металл насыщен кислородом и азотом, а также содержит значительное количество оксидов. Использование для напыления только проволоки ограничивают возможности метода.

В перспективе напыление может быть осуществлено порошковой проволокой, состоящей из металлической оболочки и порошкового сердечника. Качество покрытия может быть особенно высоким при ведении процесса в камере с общей защитой и распылении металла инертными газами. Особенно в этом отношении перспективно ведение процесса в низком вакууме.

7. Высокочастотная металлизация и ее технологические особенности

Вреди газотермических методов напыления покрытий высокочастотную металлизацию используют редко. Процесс изучен недостаточно.

Для плавления металла применяют индукционный нагрев токами высокой частоты. Особенностью этого источника является поверхностное плавление металла на небольшую глубину, составляющую десятые доли миллиметра. Глубина проникновения высокочастотного тока может быть оценена по уравнению:

$$z = 5030 \sqrt{\rho/\mu f},$$

где ρ — удельное сопротивление распыляемого металла; μ — магнитная проницаемость; f — частота тока.

Глубина проникновения тем меньше, чем больше частота тока, электропроводность металла и его магнитная проницаемость.

Схема напыления покрытий высокочастотной металлизацией показана на рис. 106. Распылительная головка работает по принципу концентратора вихревых токов и представляет собой высокочастотный трансформатор. Первичная наружная многовитковая обмотка индуктор 1 охватывает вкладыш 2, являющийся вторичной одновитковой обмоткой этого трансформатора. Магнитный поток индуктора концентрируется в центральной части вкладыша, отверстие в котором называют гребнем концентратора. В это отверстие подается распыляемая проволока 3. Поверхность проволоки расплавляют на небольшую глубину. По каналам 4 подается распыляющий газ, чаще всего воздух. Поток напыляемых частиц I получают непрерывным сдвигом расплавленного металла с поверхности проволоки и его диспергированием распыляющей струей II. Высокочастотную металлизацию проводят механизированными способами без защиты потока частиц и пятна напыления.

Конструктивно параметры распылителя оказывают большое влияние на эффективность процесса, особенно форма и размеры индуктора и концентратора, их взаимное расположение. Диаметр сопла и его длина, а также форма аналогичны электродуговым металлизацион-

ным распылителям. Сопло непосредственно связано с концентратором. Подачу к нему сжатого газа осуществляют по периферийным каналам. Индуктор и концентратор охлаждаются водой. При этом теряется значительная часть подведенной энергии. Тепловой КПД распылителя находится в пределах 0,24 – 0,4.

К основным параметрам режима работы при высокочастотной металлизации относят мощность высокочастотного генератора, его ча-

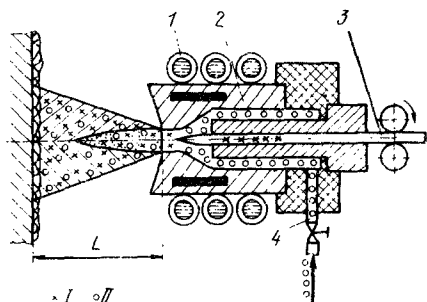


Рис. 106. Схема напыления покрытия высокочастотной металлизацией

тоту и давление распыляющего газа. Для получения достаточно высокого энергетического КПД распыления следует подбирать частоту тока в соответствии с диаметром распыляемой проволоки. Так, для стальной проволоки с $d_{пр} = 5 \div 6$ мм, необходима частота около $70 \cdot 10^3$ Гц. С уменьшением $d_{пр}$ требуемая частота резко возрастает. При $d_{пр} = 3$ мм она уже составляет $200 \cdot 10^3$ Гц.

Увеличение давления распыляющего газа уменьшает средний размер частиц и увеличивает их скорость. Например, при напылении углеродистой проволоки увеличение давления с 0,2 до 0,4 МПа снижает размер частиц со 100 – 120 до 20 – 30 мкм. При этом их максимальная скорость возрастает с 65 до 130 м/с. Расход сжатого газа составляет 0,5 – 1,0 м³/мин.

Параметры распыляемого материала выбирают в следующих пределах: $d_{пр} = 3 \div 6$ мм, длина отрезков 3 – 5 м, а скорость подачи 0,4 – 1,3 м/мин. Необходима высокая степень соосности проволоки и соплового концентратора.

Параметры, характеризующие внешние условия при высокочастотной металлизации аналогичны другим методам газотермического напыления. Например, дистанцию напыления выбирают в пределах 50 – 150 мм.

Параметры распыляющей струи и потока напыляемых частиц близки к параметрам при электродуговой металлизации. При одинаковой производительности распыления высокочастотная металлизация по-

Возлеет получать более концентрированные потоки напыляемых частиц, достигающие 10^6 частиц/(см² · с).

Метод имеет ограниченное применение, обусловленное значительно более сложным оборудованием и условиями эксплуатации. Он применяется для напыления ограниченной номенклатуры материалов, главным образом, сталей.

Глава X. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

1. Функциональные схемы установок для газотермического напыления. Общие требования, предъявляемые к установкам

Структурное построение схем установок для газотермического напыления (рис. 107) осуществляется по двум типам: полностью (или частично) интегрированные схемы или блочно-модульные схемы.

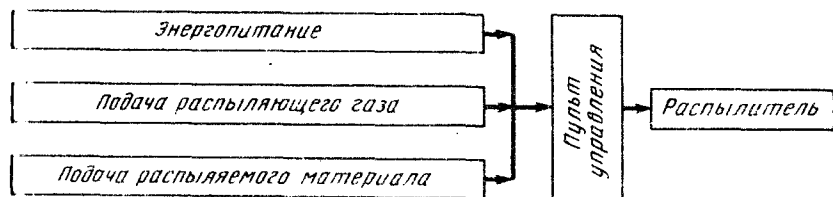


Рис. 107. Функциональная схема установки для газотермического напыления

В полностью интегрированных схемах структура установки неделима. При работе задействована вся структура. Удастся реализовать минимальную нагрузку на каждый узел установки; добиться максимальной надежности и долговечности. В практике газотермического напыления в основном получили распространение частично интегрированные структуры установок. Благодаря этому, облегчается их производство и ремонт.

Таблица 13. Типы аппаратов для газотермического напыления

Тип аппарата	Метод напыления	Уровень механизации	Форма распыляемого материала
Газопламенный	Пламенный	Р, С	I, II, III
	Детонационный	С	II
Газоэлектрический	Электродуговой	Р, С	I, III
	Плазменный	Р, С	I, II, III
	Высокочастотный	С	III

Примечание: Р – ручной; С – механизированный (стационарный); I – проволока; II – порошок; III – стержни.

Таблица 14. Некоторые значения показателей новых аппаратов для газотермического напыления

Показатель	Газоэлектрические для дуговой металлизации		Газопламенные, ручные		Газоэлектрические, порошковые	
	стационарные	ручные	проволочные	порошковые	стационарные	ручные
Номинальная производительность по распыляемому материалу, кг/ч	40-100 (по Zn)	20-40 (по Zn)	23 (по Zn)	2,2 (по Al_2O_3)	2-10 (по Al_2O_3)	2 (по Al_2O_3)
Коэффициент использования материала	0,6 (по Zn)	0,6 (по Zn)	0,65 (по Zn)	0,9 (по Al_2O_3)	0,75 (по Al_2O_3)	0,74 (по Al_2O_3)
Удельное энергопотребление, кВт · ч/кг	0,355 (по Zn)	0,355 (по Zn)	1,3 (по Zn)	9,4 (по Al_2O_3)	9,1 (по Al_2O_3)	9,1 (по Al_2O_3)
Полный ресурс работы, ч	8250	4500	3000	6300	10500	10500
Удельная масса металла аппарата, кг/кг	$0,175 \cdot 10^{-3}$ (по Zn)	$0,11 \cdot 10^{-3}$	$0,093 \cdot 10^{-3}$ (по Zn)	$0,48 \cdot 10^{-3}$ (по Al_2O_3)	$1,8 \cdot 10^{-3}$ (по Al_2O_3)	$1,3 \cdot 10^{-3}$ (по Al_2O_3)

Установки с блочно-модульной структурой состоят из подсистем, называемых блоками. В свою очередь блоки по функциональному признаку подразделяются на модули и даже на элементы.

При разработке установок стремятся к минимальному количеству блоков и модулей и наличию их в серийном или массовом производстве. Блочно-модульная компоновка существенно упрощает проектирование, производство и эксплуатацию установок. Облегчается проведение ремонта, посредством замены модулей или элементов (узлов, деталей), входящих в них.

Типы аппаратов для газотермического напыления и их основные параметры представлены в табл. 13, 14.

Общие технические требования, предъявляемые к аппаратам, отражены в общезначимом стандарте.

Регламентируются номинальная производительность по распыленному материалу (кг/ч); коэффициент использования материала; удельное энергопотребление по напыленному материалу, МДж/кг (кВт·ч/кг); полный установленный ресурс эксплуатации, ч; удельная масса металла аппарата (кг/кг) и другие параметры (см. табл. 14).

Показатель удельного энергопотребления по напыленному материалу q , кВт·ч/кг, рассчитывают по формулам: $q = (Qv)/(G_D K_M)$ – для газопламенного напыления; $q = N_p/(G_D K_M)$ – для плазменного напыления, где v – расход горючего газа, м³/ч; Q – теплотворная способность горючего газа, кВт·ч/м³; N_p – мощность, подводимая к распылителю, кВт; G_D – количество напыленного материала, кг; K_M – коэффициент использования материала.

Например, при газопламенном напылении цинка с производительностью распыления 23 кг/ч и $K_M = 0,6$, приняв расход ацетиленового газа 1,3 м³/ч, а теплотворную способность 15,1 кВт·ч/м³, получим: $q = (15,1 \cdot 1,3)/(23 \cdot 0,6) = 1,42$ кВт·ч/кг.

При плазменном напылении оксида алюминия с производительностью 2,0 кг/ч при мощности 20 кВт и при $K_M = 0,5$ получим: $q = 20/2 \cdot 0,5 = 15$ кВт·ч/кг.

Удельную массу металла аппарата M_y , кг/кг, определяют по формуле:

$$M_y = (M_c + M_3)/P T,$$

где M_c – сухая (чистая) масса металла аппарата, кг (для ручных аппаратов $M_c \leq 2,5$ кг); M_3 – масса металла запасных частей и нормативный срок, кг; P – номинальная производительность аппарата, кг/ч; T – нормативный срок службы аппарата, ч.

Общие требования, предъявляемые к установкам (аппаратам) для газотермического напыления, заключаются в следующем: получение стабильного потока напыляемых частиц заданной формы; регулирование потока напыляемых частиц по производительности, температуре и скорости; обеспечение высоких значений энергетических коэффициентов распыления η_r и напыления η_n ; возможность механизации и автоматизации процесса; высокая долговечность и надежность; безопасность и удобство в эксплуатации; экологическая приемлемость; высокая производительность процесса и удельная производительность аппарата; минимальная материалоемкость и небольшая стоимость.

Установки классифицируют в зависимости от метода напыления, вида подводимой энергии, уровня механизации и формы распыляемого материала (см. табл. 13).

§ 2. Распылительные устройства установок для газотермического напыления

Распылители предназначены для создания потока дисперсных частиц с заданной плотностью, температурой и скоростью. Их классифицируют так же, как и соответствующие установки (см. табл. 13). Ряд тре-

бований, сформулированных для установок в целом, относится и непосредственно к распылителям. Специфические требования, относящиеся непосредственно к распылителям, следующие: малая масса, особенно для ручных распылителей (до 2,5 кг) и удобство в работе; отсутствие перегрева при длительном напылении; высокие значения теплового КПД $\eta_{т,р}$; возможность быстрой замены изношенных деталей, легкость ввода распыляемого материала.

Распылители относятся к наиболее ответственным блокам в структуре установок, они индивидуальны для каждого метода напыления. Это затрудняет представление их в обобщенном виде. Конструктивные особенности распылителей рассмотрены применительно к установкам для различных методов газотермического напыления.

§ 3. Энергопитание установок для газотермического напыления

Особенности горения дуги в плазменных и электродуговых распылителях

Требования, предъявляемые к источникам, определяются особенностями горения дуги. При газотермическом напылении используют два вида сильнотоочных контрагированных дуг. В одном из них в дуговом разряде участвуют неплавящиеся электроды, в другом – плавящиеся, расходуемые.

Неплавящиеся электроды. Дуговой разряд возбуждается и горит в замкнутом объеме при интенсивном охлаждении столба потоком плазмообразующего газа. Создаются благоприятные условия для сжатия дуги. Статическая вольт-амперная характеристика такой дуги, как

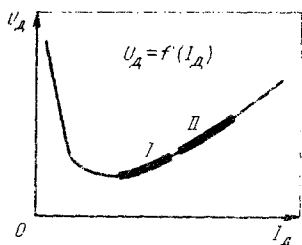


Рис. 108. Статическая вольт-амперная характеристика дуги при различных плотностях тока:

I – участок, характерный для дуги, горящей в плазматроне;
II – участок, характерный для дуги при электродуговой металлизации

правило, находится на возрастающей ветви зависимости $U_d = f(I_d)$, показанной на рис. 108 (участок I).

Напряжение, необходимое для зажигания дуги, высокое. Оно обусловлено значительной величиной расстояния между электродами (2 – 5 мм). Для возбуждения дуги в плазменных распылителях применяются облегчающие методы (см. гл. IX, § 3). В этом случае отпадает необходимость в использовании высоких напряжений холостого хода источника. Его выбирают несколько большим напряжения, необходимо-

го для горения дуги ($U_0 > U_d$). В зависимости от условий напыления напряжение холостого хода составляет 120 – 320 В. Невысокие значения U_0 требуются при работе на аргоне ($U_0 = 90 \div 120$ В); значительно более высокие при использовании азота ($U_0 = 160 \div 180$ В) и высокие при горении дуги в газах, содержащих водород ($U_0 = 180 \div 320$ В). Повышенное напряжение горения дуги характерно и для плазмотронов с межэлектродными вставками (см. рис. 85).

Режим горения дуги в плазменном распылителе, работающем в условиях динамического вакуума, незначительно отличается от обычных условий напыления в открытой атмосфере.

Для реализации больших мощностей дуги, необходимых для плазмообразования, требуются высокие значения тока. Исходя из этого, источники для плазменного напыления должны быть высокоамперными с широким диапазоном планового регулирования тока в пределах 100 – 1000 А.

Условия горения дуги в плазмотронах достаточно стабильны. Длина дуги и расход плазмообразующего газа изменяются незначительно. Благодаря этому отпадает необходимость в высоких динамических свойствах источника. Под *динамическими свойствами* следует понимать, в первую очередь, скорость изменения тока и напряжения при изменении длины дуги, состава и расхода плазмообразующих газов и др.

Для питания дуги в плазменных распылителях применяют источники постоянного тока. Известны два типа источников: машинные генераторы и полупроводниковые выпрямители. В *выпрямителях*, которые чаще всего применяют, ток пульсирующий. Следует иметь в виду, что низкочастотные колебания напряжения и тока дуги не способствуют прогреву порошковых частиц. В ряде случаев при применении выпрямителей коэффициент использования порошка (КИП) снижается на 15 – 20 %.

Плавящиеся электроды. Горение дуги происходит в специфических условиях, характерных для электродуговой металлизации. На столб дуги непрерывно действует поток сжатого газа, определяющий цикличность ее горения. Анализ осциллограмм позволяет выделить две четко выраженные полосы частот при питании дуги постоянным током: низкочастотные, частота колебаний которых 250 – 2500 Гц, и высокочастотные, частота колебаний которых $(50 - 100)10^3$ Гц.

Статическая вольтамперная характеристика дуги, точнее интегральная рабочая характеристика, располагается на возрастающей ветви зависимости $U_d = f(I_d)$, показанной на рис. 108 (участок II).

Для зажигания дуги требуется сравнительно невысокое напряжение, обусловленное началом процесса с короткого замыкания. Мож-

но принять напряжение зажигания близким к напряжению горения дуги: $U_3 \approx U_d$.

На практике горение дуги происходит при напряжении 20 – 40 В. Следовательно, для электродуговой металлизации требуются источники с невысоким напряжением холостого хода ($U_d = 30 \div 40$ В).

Производительность при напылении зависит, главным образом, от тока дуги. Поэтому необходимы высокоамперные источники с величиной тока 300 – 1000 А и плавным его регулированием в широком диапазоне.

Цикличность горения дуги требует источников питания с высокими динамическими свойствами. Например, скорость нарастания напряжения dU_d/dt в цикле должна быть максимальной. Скорость нарастания тока dI/dt должна быть высокой. Обычно она составляет 500 – 1200 кА/с.

Стабильность процесса при электродуговой металлизации определяется саморегулированием дуги. Принцип саморегулирования заключается в изменении скорости плавления электродов при изменении длины дуги. С изменением длины дуги связано изменение тока. Так, при увеличении длины дуги ток падает. При этом уменьшается скорость плавления проволоки. В случае постоянной скорости ее подачи, длина дуги самопроизвольно восстанавливается. Наоборот, уменьшение длины дуги приводит к возрастанию тока и скорости плавления. Соответственно увеличится и длина дуги.

Выбор вольтамперной характеристики (ВАХ) источника питания дуги

Внешняя ВАХ источника определяет устойчивость горения дуги в установившемся режиме. Для этого необходимо соответствие внешней ВАХ источника и статической ВАХ дуги. Статическая ВАХ дуги отражает физические условия существования дугового разряда (см. рис. 108). При небольших плотностях дуги ВАХ падающая, при средних – жесткая, при высоких – возрастающая. Вид статической характеристики во многом зависит от степени сжатия дуги. Для свободно горящей дуги при одинаковом значении тока требуется меньшее напряжение для ее горения, для сжатой – более высокое.

Принципиальную пригодность источника для питания дуги можно определить из рассмотрения соответствия ВАХ источника и дуги.

На рис. 109 в общем виде приведена статическая ВАХ дуги (сплошные линии) и внешние ВАХ источников различных типов (пунктирные линии).

Из графических зависимостей следует, что в точках пересечения статической ВАХ дуги с внешней ВАХ источника наблюдается равенство тока и напряжения. Для решения вопроса об устойчивости горения

дуги в точках пересечения необходимо рассмотреть условия горения при небольших отклонениях тока от равновесия. Если при горении дуги в точке А произошло уменьшение тока, $I_{A \min} < I_A$, то для поддержания дугового разряда, согласно статической ВАХ дуги, требуется более высокое напряжение. Его величина становится больше, чем может дать источник при этом же токе ($-\Delta U_H$). В связи с этим произойдет дальнейшее самопроизвольное снижение тока ($I_A \rightarrow 0$) и дуга погаснет. Следовательно, в точке А дуга стабильно гореть не может. В точке В при снижении тока напряжение источника оказывается боль-

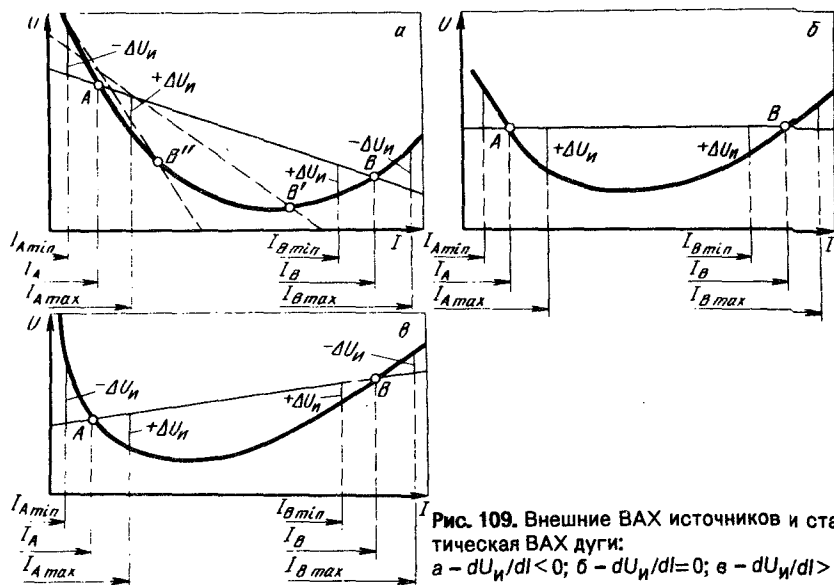


Рис. 109. Внешние ВАХ источников и статическая ВАХ дуги:
 а $-dU_H/dI < 0$; б $-dU_H/dI = 0$; в $-dU_H/dI > 0$

шим ($+\Delta U$), чем это необходимо для горения дуги по статической ВАХ. Благодаря этому произойдет самопроизвольное увеличение тока $I_{B \min} \rightarrow I_B$ и процесс горения вернется в точку В. Увеличение тока в точке В приведет к возрастанию напряжения, необходимого для горения дуги. Источник питания при этих же значениях тока дает меньшее напряжение ($-\Delta U$). Произойдет самопроизвольное снижение величины тока ($I_{B \max} \rightarrow I_B$) и горение дуги снова переместится в точку В. Следовательно, точки пересечения ВАХ являются точками устойчивого горения дуги. Для этих точек может быть записано неравенство в дифференциальной форме:

$$dU_H/dI > dU_H/dI. \quad (X.1)$$

Обычно условия устойчивого горения дуги записывают в следующем виде:

$$K_y = (dU_d/dI - dU_n/dI) > 0, \quad (X.1)$$

где U_d, U_n — напряжение дуги и источника в установившемся режиме; I_d, I_n — ток дуги и источника в установившемся режиме; K_y — общее динамическое сопротивление дуги и источника.

Анализ графических зависимостей, приведенных на рис. 109, позволяет сделать ряд принципиальных выводов.

1. Если статическая ВАХ дуги падающая ($dU_d/dI < 0$), то для устойчивого горения дуги требуются источники питания только с падающими внешними ВАХ ($dU_n/dI < 0$). Причем крутизна падения внешней характеристики источника в рабочей точке должна быть большей (см. рис. 109, а, точка В):

$$|dU_n/dI| > |dU_d/dI|_p.$$

2. При наличии жесткой статической ВАХ дуги ($dU_d/dI = 0$) источник питания должен и в этом случае иметь падающую внешнюю характеристику ($dU_n/dI < 0$). Однако крутизна ее падения может быть любой (см. рис. 109, а, точка В).

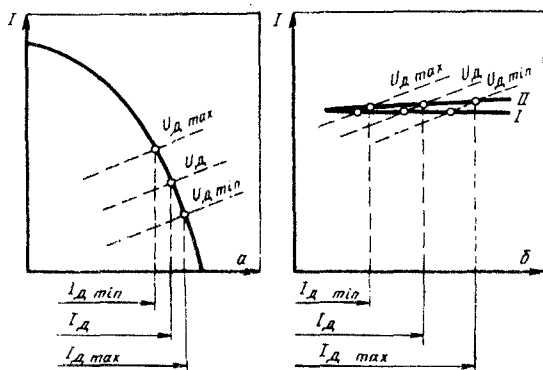
3. Для устойчивого горения дуги с возрастающей статической ВАХ ($dU_d/dI > 0$) принципиально могут быть использованы источники питания с любой внешней характеристикой (см. рис. 109, точка В). Исключение составляют источники питания с возрастающей ВАХ. В этом случае крутизна подъема ВАХ источника должна быть меньше по сравнению с крутизной подъема статической характеристики дуги (см. рис. 109, в):

$$|dU_n/dI|_p < |dU_d/dI|_p.$$

4. Рабочий участок статической ВАХ дуги в плазмотроне и при электродуговой металлизации располагается на возрастающей ветви зависимости $U_d = f(I_d)$ (см. рис. 108). Поэтому для силового питания установок принципиально пригодны источники с любой ВАХ с учетом выполнения неравенств (X.1) и (X.2).

5. Для питания дуги в плазменных распылителях наиболее целесообразно применять источники с крутопадающими ВАХ. В этом случае при колебаниях напряжения дуги величина тока будет изменяться мало (рис. 110, а). Любые другие ВАХ источников дадут большие колебания по току.

Рис. 110. Колебания тока при изменении напряжения U_d или длины дуги l_d : а – крутопадающая ВАХ источника; б – жесткая (I) и возрастающая (II) ВАХ источника



б. Для питания дуги при электродуговой металлизации наиболее целесообразны источники с жесткими или возрастающими ВАХ. Колебания длины дуги сопровождаются резким изменением тока (рис. 110, б). Это положительно влияет на саморегулирование дуги и стабильность процесса напыления.

Источники питания дуги в распылителях

В наиболее общем виде функциональная схема питания дуги в распылителе показана на рис. 111, а. В качестве источника питания ИП могут быть использованы любые источники напряжения постоянного тока. Регулятор тока РТ предназначен для формирования ВАХ схемы питания и настройки ее на заданный режим по току. Контрольно-измерительная аппаратура (КИА) позволяет контролировать процесс горения дуги в распылителе ПР и отбирать сигнал для организации обратной связи. Обычно для этой цели используют датчик тока. Перечисленные элементы схемы, кроме распылителя, изготавливают в одно-

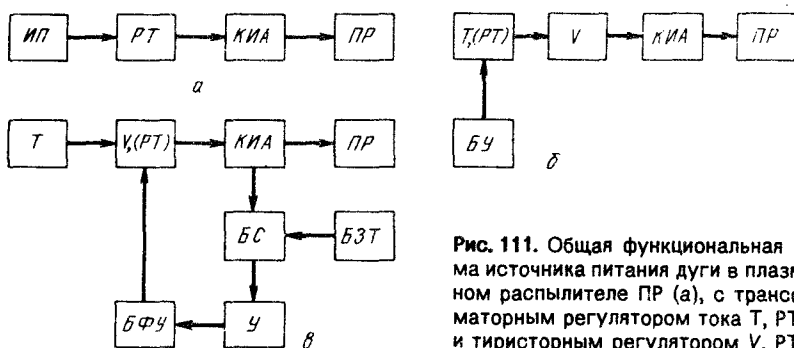


Рис. 111. Общая функциональная схема источника питания дуги в плазменном распылителе ПР (а), с трансформаторным регулятором тока Т, РТ (б) и тиристорным регулятором V, РТ (в)

корпусном исполнении, либо в виде отдельных блоков. В настоящее время в качестве источников питания применяют полупроводниковые выпрямители и реже генераторы постоянного тока.

Функциональные схемы полупроводниковых выпрямителей с трансформаторным и тиристорным регуляторами тока показаны на рис. 111, б, в. В схеме 111, б трансформатор Т одновременно является регулятором тока РТ в сочетании с блоком управления БУ. В тиристорном выпрямителе регулятор тока совмещен с выпрямительным блоком (V, РТ). Настройка осуществляется блоком задачи тока БЗТ. Для стабилизации параметров источника задействована обратная связь с помощью блока сравнения БС, усилителя У и блока фазоимпульсного управления БФУ.

Выпрямители с трансформаторным регулятором тока. Основными элементами схемы (см. рис. 111, б) являются трансформатор Т и дисковый выпрямительный блок V. Формирование ВАХ и регулирование тока осуществляется за счет изменения отношения витков первичной и вторичной обмоток и индуктивности трансформатора Т. Для этих целей применяют трехфазные силовые трансформаторы с увеличенным и регулируемым магнитным рассеянием (рис. 112). Обычно используют два типа трансформаторов: с повышенным рассеянием — катушки подвижные (рис. 112, а) и с подвижными шунтами (рис. 112, б). Первичная W_1 и вторичная W_2 обмотки разнесены по высоте магнитопровода трансформатора. Этим и определяется увеличенное магнитное рассеяние трансформатора. В первом типе трансформаторов рассеяние, а следовательно, и индуктивность X_T регулируются изменением расстояния l между обмотками. Во втором типе X_T регулируется глубиной (рис. 112, б) ввода шунтов в окна магнитопровода. Маг-

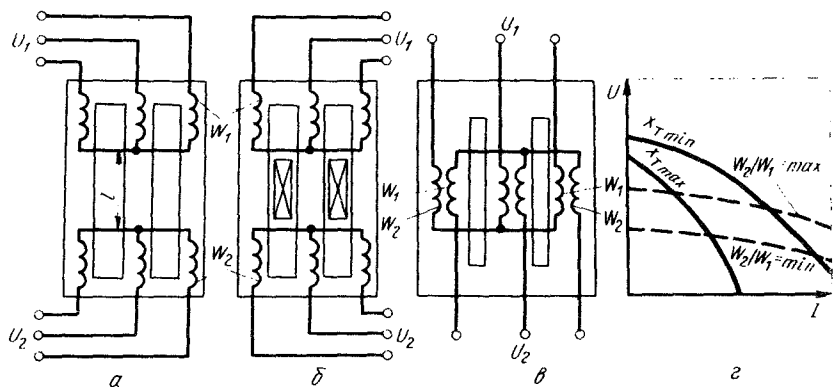


Рис. 112. Электромагнитные схемы трансформаторов с подвижными катушками (а) подвижными магнитными шунтами (б) с концентричными катушками (в) и их ВАХ (г)

Максимальная индуктивность X_T соответствует значениям I_{\max} и b_{\min} ; минимальная индуктивность X_T соответствует I_{\min} и b_{\max} .

Крутопадающая ВАХ трансформаторов и возможность регулирования тока подтверждается формулами

$$I_A = \sqrt{U_0^2 - U_D^2} / X_T; I_{к.з} = U_0 / X_T; U_0 = U_1 (W_2 / W_1) K_M, \quad (X.3)$$

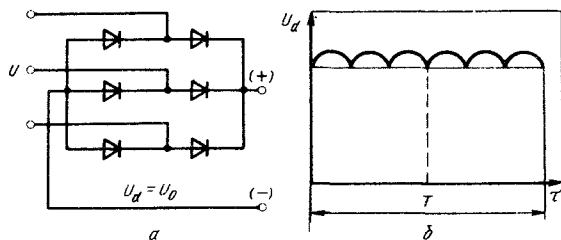
где U_0 , U_D — напряжение холостого хода и дуги; I_A , $I_{к.з}$ — ток дуги и короткого замыкания; U_1 — напряжение сети; K_M — коэффициент магнитной связи первичной W_1 и вторичной W_2 катушек.

В выпрямителях рассматриваемого типа могут быть использованы трансформаторы с нормальным магнитным рассеянием ($X_T \approx 0$). Однако в этом случае между трансформатором и выпрямительным блоком располагают дроссель насыщения, обладающий регулируемой индуктивностью X_p . Особенно перспективны малогабаритные дроссели насыщения с разделенными рабочими обмотками. Приведенные выражения (X.3) для этого случая примут вид:

$$I_A = \sqrt{U_0^2 - U_D^2} / X_p; I_{к.з} = U_0 / X_p; U_0 = U_1 (W_2 / W_1).$$

Для выпрямителей с жесткой или естественно пологопадающей ВАХ первичная и вторичная обмотки трансформатора располагаются на магнитопроводе концентрично (рис. 112, в). Регулирование режима работы трансформатора осуществляется секционированием обмоток или применением отдельного регулятора напряжения.

Рис. 113. Схема трехфазного выпрямительного блока (а) и частота колебаний выпрямленного напряжения (б) (U_d — величина выпрямленного напряжения)



На рис. 112, г показаны ВАХ трансформаторов. Сплошные линии — для трансформаторов с увеличенным рассеянием; пунктирные — для трансформаторов с нормальным магнитным рассеянием.

Для выпрямления тока используют трехфазные выпрямительные блоки, собранные по схеме Ларионова (рис. 113, а). Вентили включены в шесть плечей моста: в трех плечах соединены все катоды, в остальных трех — аноды. К промежуточным точкам подводится напряжение от трансформатора. В трехфазных мостовых схемах обе полу-

волны переменного тока выпрямляются во всех трех фазах. Поэтому частота пульсаций за период равна удвоенному числу фаз или 300 (рис. 113, б). В зависимости от действующего значения обратного напряжения $U_{\text{вн}}$ и заданного значения выпрямленного тока $I_{\text{н}}$ отдельные вентили, составляющие плечи моста, соединены между собой последовательно и параллельно. Число последовательных n и параллельных a вентилях определяется из выражений: $n = U_0 / U_{\text{вн}}$; $a = I_{\text{н}} / I_{\text{ан}}$, где U_0 — напряжение силового трансформатора; $I_{\text{ан}}$ — допустимое номинальное значение тока в одном вентиле.

Обычно в выпрямителях для напыления применяют кремниевые вентили ВК-200, ВКД-200, ВВ-500 и др.

Наряду с трехфазными мостовыми схемами выпрямления применяют и другие (например, шестифазные с уравнительным реактором).

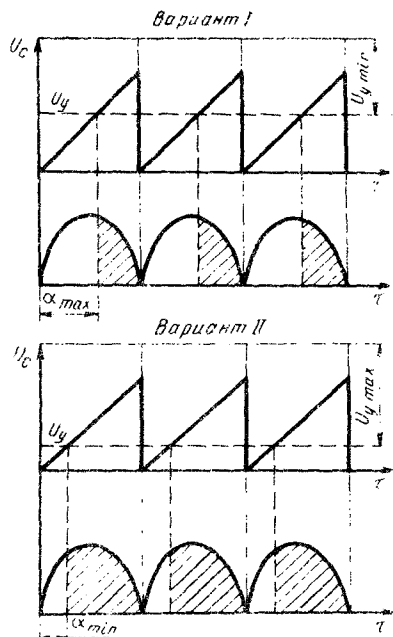
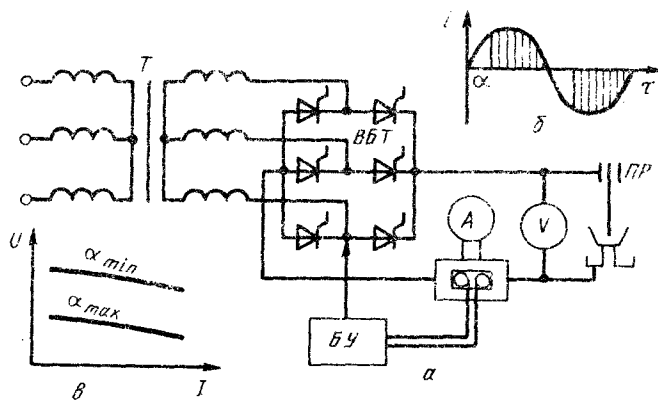


Рис. 114. Блок-схема тиристорного источника питания дуги в плазменном распылителе (а); схема открытия тиристора (б), ВАХ выпрямительного блока (в) и принцип вертикальной фазорегулировки (г)



Выпрямители с тиристорными регуляторами тока. Эти выпрямители получили наибольшее распространение и относятся ко второму поколению специализированных источников для напыления. Обобщенная функциональная схема такого источника с системой автоматического регулирования (САР) с отрицательной связью по току показана на рис. 111, в. Блок-схема такого источника приведена на рис. 114, а. Схема состоит из следующих элементов:

1 Силовой трехфазный трансформатор Т с естественно пполопадающей ВАХ.

2 Тиристорный выпрямительный блок V, собранный по трехфазной мостовой ВБТ схеме или реже по шестифазной с уравнительным реактором (см. рис. 114, а).

Отличительной особенностью такого блока является наличие в нем управляемых полупроводниковых вентилей-тиристоров. Для открытия тиристора чаще всего используют подачу на него управляющего импульса в положительный полупериод переменного тока. Осуществляя сдвиг по фазе управляющего импульса по отношению к нулевому значению выпрямляемого напряжения, изменяют момент открытия тиристора в течение полуволны. Этот сдвиг оценивают *углом открытия тиристора α* или фазорегулированием. Посредством фазорегулирования изменяют величину выпрямленного напряжения и тока от полных их значений ($\alpha = 0$) до нуля ($\alpha = \pi$). На рис. 114, б показан момент открытия тиристора, а на рис. 114, в приведена вольтамперная характеристика выпрямительного блока.

Наибольшее распространение в источниках питания дуги получил вертикальный принцип фазорегулировки, который заключается (рис. 114, г) в формировании пилообразного напряжения U_c , сравнения его с напряжением управления U_y и последующим формировании прямоугольных импульсов. Невысокие значения напряжения управления ($U_y = \min$, вариант I на рис. 114, г) обеспечивают открытие тиристора в силовом блоке при α_{\max} . При этом реализуются минимальные выходные параметры источника. Максимальные значения напряжения управления ($U_y = \max$, вариант II на рис. 114, г) соответствуют минимальным углам открытия тиристоров α_{\min} и, соответственно, максимальным выходным параметрам.

Легко видеть, что тиристорный выпрямительный блок одновременно является и регулятором тока. Отпадает необходимость в специальных регуляторах тока (за счет увеличенного магнитного рассеяния силовых трансформаторов, дросселей насыщения и балластных сопротивлений). Через фазорегулировку легко вводятся обратные связи по току и напряжению. Тиристорные источники обладают высокой стабильностью напряжения холостого хода ($\pm 2 - 5 \%$) и заданного тока дуги ($\pm 2 - 5 \%$). Следует отметить, что допустимые нагрузочные токи

в тиристорах несколько меньше соответствующих кремниевых диодов. Чувствительность к перегрузкам остается такой же высокой, как у кремниевых полупроводниковых вентилях. Поэтому требуется интенсивное водяное охлаждение и защита от перегрузок.

Для плазменного напыления перспективны импульсные источники питания выпрямленного тока. Пульсация параметров дугового разряда

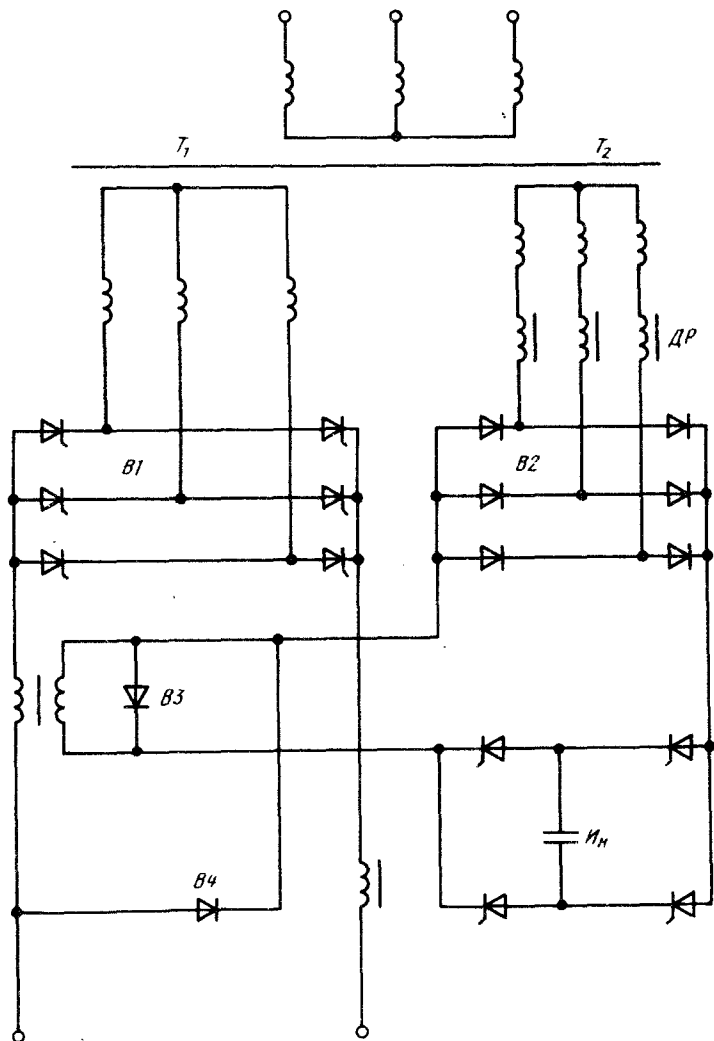


Рис. 115. Принципиальная электрическая схема импульсного источника питания дуги в плазменных распылителях

Вида в плазмотроне приведет и к пульсации плазменной струи. Исследованиями установлено, что при пульсации плазменной струи в диапазоне 10 – 30 кГц при амплитуде скорости 20 – 30 % от ее среднего значения теплообмен напыленных частиц с плазмой интенсифицируется на 20 – 30 %.

Промышленные источники пульсирующего тока для плазменного напыления находятся в стадии разработки. На рис. 115 показана принципиальная электрическая схема одного из возможных вариантов импульсного питания дуги.

В установленном режиме горение дуги обеспечивается от силового тиристорного выпрямителя В1. Принцип его работы аналогичен тиристорным источникам выпрямленного тока, показанным на рис. 111, в. Диодный выпрямитель В2 имеет напряжение холостого хода на 40 – 50 % выше напряжения холостого хода выпрямителя В1, служит для возбуждения и поддержания дежурной дуги в плазмотроне. От него также запитан инвертор Ин. Тиристорный инвертор, состоящий

из двух плеч вентиля и конденсатора, вырабатывает импульсы регулируемой частоты, накладываемые на напряжение основного источника. Униполярные импульсы вводятся в цепь питания дуги посредством трансформатора Т2. При этом сохраняется постоянство соотношения между величинами напряжения выпрямителя В1 и напряжения инвертора Ин.

Обратный диод В4 препятствует протеканию тока от В1 к В2. Разделительный вентиль В3 служит для разряда энергии, накопленной в первичной обмотке трансформатора Т2 после естественного запаривания тиристоров в инверторе.

§ 4. Механизмы подачи распыляемого материала в установках для газотермического напыления

Назначение и общие требования

Особенностью газотермического напыления является механизированная подача в распылитель порошка, проволоки или стержней. Этим и определяется назначение механизмов подачи. Общие требования, предъявляемые к ним, следующие: стабильность подачи; широкие пределы регулирования скорости подачи распыляемого материала; компактность и малая масса для механизмов, совмещенных с распылителем (в ручных аппаратах); возможность автоматизации подачи распыляемого материала в зависимости от параметров процесса напыления; простота конструкции, а также надежность и долговечность.

В зависимости от вида распыляемого материала их подразделяют на две группы: в первую группу входят механизмы подачи порошков, во вторую – механизмы подачи проволоки или стержней. Механизмы

подачи устанавливают в одном корпусе с распылителем и отделены от него. В последнем случае осуществляется дистанционная подача. Однокорпусное исполнение особенно характерно для некоторых ручных аппаратов.

Механизмы подачи порошка

Порошковые питатели или дозаторы используют для плазменной газопламенного и детонационно-газового напыления.

Обычно применяют следующую схему подачи: бункер – дозатор – транспортная магистраль – распылитель (рис. 116). Бункер и дозатор размещаются в одном корпусе.

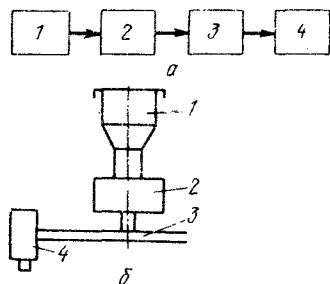


Рис. 116. Функциональная схема механизма подачи порошка (а) и его компоновка (б);

1 – бункер; 2 – дозатор; 3 – транспортная магистраль; 4 – распылитель

на и надежная. Во всех случаях необходимо стремиться к минимальной длине коммуникационного канала. Часто его длина не превышает 1 м.

Исключительно важное значение имеет контроль скорости подачи порошка. Разработанные приборы не универсальны по порошкам с различными физико-химическими свойствами.

Различают порошковые питатели с непрерывной подачей и импульсной. Для детонационно-газового напыления применяют оба типа питателей.

Требования к порошковым питателям достаточно разнообразны. Например, они должны обеспечивать точность дозирования в пределах 1 – 3 % с уровнем пульсации по частоте не менее 10 Гц и амплитуде не более 20 – 25 %. Интервал регулирования производительности 5 – 10 крат и более. Ужесточаются требования к динамическим показателям – скорости изменения производительности (не менее 1 – 3 с), в том числе и по заданной программе. Питатель должен обеспечивать стабильную подачу моно- и полидисперсных порошков с ми-

нимальным влиянием транспортирующего газа. Целесообразна сушка порошка при температурах 100 – 150 °С непосредственно в бункере питателя с подогревом транспортирующего газа.

В большом разнообразии конструкций порошковых питателей можно выделить следующие типы по принципу дозирования: пневматические, вибрационные, механические и смешанные.

В пневматических дозаторах (эжекторных, инжекторных и др.) используют поток газа, создающий газопорошковую взвесь, которая по транспортирующему каналу направляется к распылителю.

В вибрационных питателях дозировка осуществляется под действием силы тяжести порошка, усиленной вибрацией.

В питателях механического типа дозировка порошка основана на использовании движущихся деталей: роторов, шнеков, лопастей и т.д. Дозаторы механического типа надежно работают при подаче порошков с размером частиц не менее 50 мкм. Мелкие порошки заполняют зазоры между перемещающимися деталями, заклинивают их с нарушением работоспособности.

В вибрационных и механических питателях подача порошка к распылителю осуществляется транспортирующим газом.

Наиболее простая схема порошкового питателя пневматического типа приведена на рис. 117, а. Распыляемый порошок 1 засыпается в бункер 2 через крышку 3. Под действием собственной массы порошок осыпается в дозирующий узел 8 и далее в транспортирующую магистраль.

Дозирующий узел представляет собой цилиндрическое отверстие с перемещающейся в нем иглой 4. При перемещении иглы в осевом направлении изменяется проходное сечение Δ для ссыпания порошка. Чтобы исключить зависание порошка в проходном сечении, применяются различные способы, например вибрация бункера. В приведенной схеме зависание устанавливается подачей в зазор сжатого газа по центральному отверстию иглы.

По каналу 7 подается сжатый газ, называемый транспортирующим $G_{т.г}$. К распылителю газопорошковая смесь поступает по гибкому шлангу ($G_{т.г} + G_{по}$). Для выравнивания давления в бункере и дозирующем узле предусмотрена уравнивающая трубка 6. Производительность подачи порошка в рассматриваемой схеме определяется расходом транспортирующего газа $G_{т.г}$ и зазором Δ в дозирующем узле (рис. 117, а). В установках для порошкового напыления применяют значительно более совершенные конструкции питателей, обеспечивающие высокую равномерность и точность подачи порошка, достигающую $\pm 5\%$.

На рис. 117, б приведена схема порошкового питателя роторного типа. Отличительной особенностью такого питателя является конст-

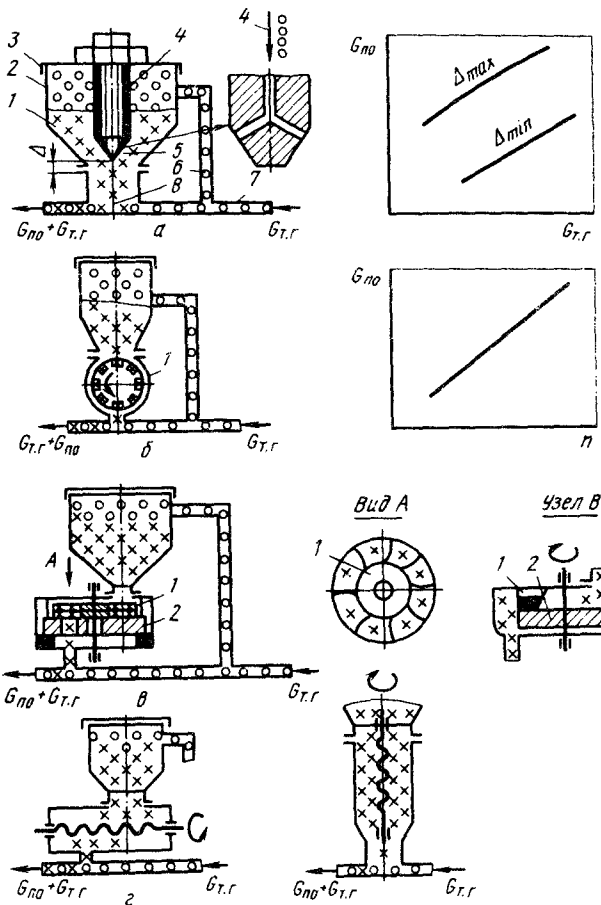


Рис. 117. Схемы порошковых питателей:
 а – пневматического типа; б – роторные; в – дисковые; г – шнековые

рукция ротора 1 в дозирующем узле. На образующих ротора выполнены продольные канавки. Порошок из бункера сыпается в канавки и переносится в транспортную магистраль. Для вращения ротора используют малогабаритный электродвигатель, чаще всего постоянного тока с широким диапазоном регулирования числа оборотов. Регулировочная характеристика приведена в зависимости от количества оборотов двигателя n (рис. 117, б). В промышленных конструкциях встречаются и другие типы роторных устройств.

На рис. 117, в приведены широко используемые схемы порошковых питателей дискового типа. При вращении диск 1 захватывает сыпав-

шийся из бункера порошок и переносит его в приемное устройство транспортной магистрали. На схеме показана конструкция подающего диска, выполненного в виде колеса с изогнутыми лопаточками. В неподвижном диске 2 имеется отверстие, через которое порошок ссыпается в транспортную магистраль. Распространен и другой вариант дискового дозатора (рис. 117, в, узел В). В этой конструкции порошок сбрасывается с подвижного диска 2 специальным щеточным устройством 1. Расходные характеристики дисковых питателей аналогичны роторным.

На рис. 117, г приведена схема порошкового питателя шнекового типа. Различаются они, главным образом, конструкцией шнекового дозирующего устройства. Наряду с горизонтальным шнеком применяются и вертикальные шнековые дозаторы. Регулировочная характеристика аналогична роторным и дисковым питателям.

Рассмотренные схемы, как и ряд других, в основном применяются при плазменном и газопламенном напылении.

При детонационно-газовом напылении конструкции порошковых питателей специфичны. Например, при малых коммуникационных расстояниях между питателем и распылительной взрывной камерой применяют механизмы подачи порошка всасывающего (инжекционного) действия. Однако большинство установок комплектуется питателями нагнетательного действия, аналогичными по принципу работы тем, которые были рассмотрены ранее. При детонационно-газовом напылении в большинстве распылителей используют циклическую подачу порошка. В ряде установок предусмотрена непрерывная подача.

Конструкция порошковых питателей для детонационно-газового напыления должна обеспечивать: стабильную циклическую (0,5 – 4 циклов/с) подачу порошка размером 5 – 30 мкм; строго заданную дозу порошка на каждый цикл (50 – 200 мг); небольшой объем вдуваемого с порошком транспортирующего газа (10 – 15 % от объема взрывной камеры или 3 – 4 % от объема горячего газа); надежную защиту дозатора от обратных ударов; равномерность распределения порошковых частиц в потоке продуктов распада взрывчатой смеси; возможность ручного и дистанционного автоматического управления, как количеством транспортирующего газа, так и порошка; свободную текучесть порошка при заполнении мерного объема и дозатора.

В отечественных и зарубежных установках используют большое количество питателей, различных по конструкции.

На рис. 118 приведены схемы импульсных порошковых питателей. Осевой ввод порошка из питателя во взрывную камеру показан на рис. 118, а. Напротив канала ввода порошка в ствол 4 распылителя расположены две подводящие трубки. По одной из них (нижней) непрерывно подается газопорошковая смесь. По другой (верхней) – техно-

логический газ для продувки тракта распылителя. Время ввода порошка и продувки запрограммировано кулачковым устройством 1, которое связано с подводщими трубками при помощи рычага 2 и штока 3. На подачу порошка расходуется около 5/9 времени цикла. Во время продувки порошок ссыпают на дно дозатора. Непрерывная по-

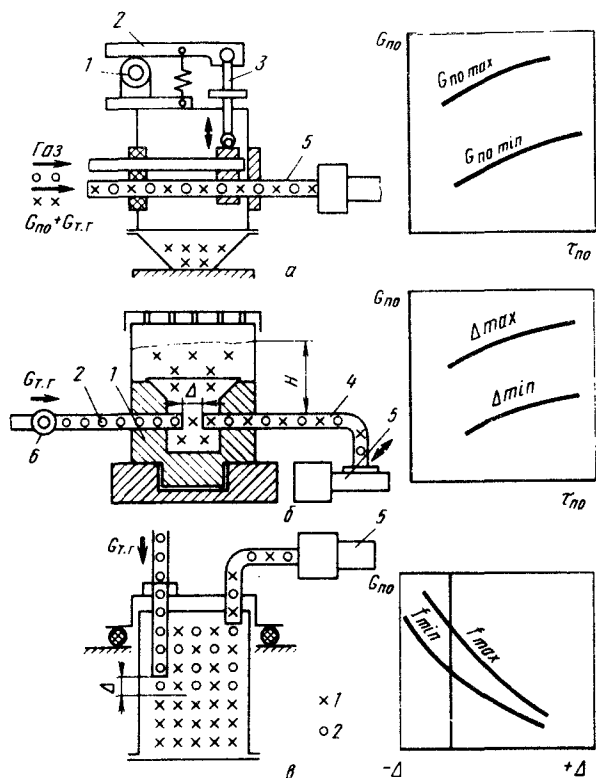


Рис. 118. Схемы порошковых питателей для детонационно-газового напыления:

а – импульсная осевая подача; б – импульсная радиальная подача; в – осевая непрерывная подача; 1 – подача порошка $G_{по}$; 2 – подача транспортирующего газа $G_{т.г}$

дача порошка в импульсный дозатор производится от порошковых питателей, используемых для других методов газотермического напыления. Доза порошка, вводимая в ствол, регулируется производительностью питателя $G_{по}$ и временем его ввода ($\tau_{по}$).

На рис. 118, б приведена схема импульсного питателя для радиальной подачи порошка. В основании питателя предусмотрен поворотный

ствол 1, предназначенный для смещения входного отверстия подводящей порошок трубки 4 канала ввода порошка во взрывную камеру распылителя 5. Напыляемый порошок засыпается в бункер 3 с газопроницаемой крышкой. Высота столба порошка H должна поддерживаться до заданного уровня. В нижней части дозатора установлены соосно две трубки разных диаметров: подводящая 2 и отводящая 4. Между ними устанавливается зазор Δ . Импульс транспортирующего газа подается через клапан 6. В зазоре образуется газопорошковая смесь. Часть ее через отводящую трубку вводится во взрывную камеру. Оставшийся газ выбрасывается в атмосферу через газопроницаемую крышку. Расчетная доза порошка устанавливается изменением столба порошка H и зазора между трубками Δ .

Для непрерывной осевой подачи порошка может быть использована схема, приведенная на рис. 118, в. Взвесь порошка с транспортирующим газом создается за счет его раздувания при непрерывной вибрации бункера (до $f = 120$ Гц). Для регулирования производительности питателя изменяют зазор Δ между торцом вводной трубки и поверхностью порошка в бункере. Уменьшение зазора ($+\Delta$) сопровождается незначительным увеличением расхода порошка. При погружении подводящей трубки в поверхностный слой порошка ($-\Delta$) производительность питателя резко возрастает. Регулируется производительность и за счет частоты вибрации бункера.

Представляет интерес компоновка взрывного распылителя с вертикальным расположением ствола и инжекторного питателя, закрепленного на его боковой поверхности. В момент прохождения детонационной волны через канал, соединяющий питатель со стволом, происходит образование в бункере газопорошковой взвеси. При удалении фронта волны в бункере создается разрежение. Благодаря этому газопорошковая смесь засасывается в ствол и движется в потоке горючей смеси.

Разработаны и применяются другие оригинальные схемы порошковых питателей. Например, схема объемного дозатора, работающего по принципу пневматического ружья.

В СССР и в некоторых зарубежных странах разработаны и проходят производственную проверку сдвоенные питатели. Они предназначены для одновременной подачи двух порошков. Причем концентрация каждого в смеси может изменяться в пределах от 0 до 100 %. Благодаря этому получают композиционные покрытия с различным строением. Например, с равномерным распределением компонентов смеси по толщине покрытия, слоистым и др. Существуют питатели с одновременным вводом в струю трех и четырех компонентов.

При всех методах газотермического порошкового напыления в распылитель вместе с порошком вводится и транспортирующий газ. Объем

этого газа достаточно большой. При плазменном напылении он составляет 8 – 10 % (объемн.) от расхода плазмообразующего газа; при газопламенном 5 – 7 % (объемн.) от расхода рабочей газовой смеси. Во многих способах напыления расход транспортирующего газа желательно сокращать до минимума. Благодаря этому возрастает энтальпия источника теплоты и его скорость. В настоящее время разрабатываются способы подачи порошка при плазменном напылении с отсечкой транспортирующего газа на входе в плазменный распылитель.

Газотермические методы напыления до сих пор развиваются обособленно. Вследствие этого отсутствует унификация схем и узлов порошковых питателей.

Механизм подачи проволоки (стержней)

При плазменном, газопламенном и других методах напыления покрытий с использованием проволоки, стержней, гибких шнуров и т.п. применяют различные механизмы подачи. Большую роль играет равномерность подачи и фиксированное положение плавящегося торца проволоки. Поэтому часто в механизмах подачи предусмотрены устройства для правки проволоки. В наиболее общем виде функциональная схема механизма подачи проволоки представлена на рис. 119, а. Приводные двигатели, используемые в механизмах подачи, делятся на две группы: пневмоприводы и электроприводы. Компановка механизма подачи показана на рис. 119, б. Механизм располагают либо в одном корпусе с распылителем, либо отдельно от него. В первом вариан-

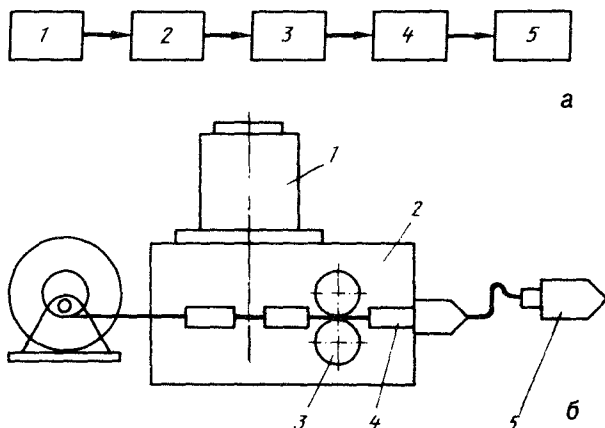


Рис. 119. Функциональная схема механизма подачи проволоки (а) и его компановка (б):

1 – приводной двигатель; 2 – редуктор; 3 – подающие ролики; 4 – механизм правки; 5 – распылитель

те применяют тянущий принцип подачи проволоки, во втором – толкающий по направляющим каналам.

Пневмоприводы в механизмах подачи. В настоящее время их применяют только в ручных аппаратах для газопламенного напыления и электродуговой металлизации: там, где для распыления проволоки используют сжатый воздух или другой газ. В пневмопривод встраивают малогабаритную турбинку или ротационный двигатель.

Конструктивная схема воздушной турбинки показана на рис. 120, а. Ротор 1 имеет профилированные лопатки 2. На подвижной втулке 4, свободно перемещающейся на валку ротора, закреплены плоская пружина в виде звездочки с грузиками на ее концах 3 и тормозной диск 5. При вращении ротора за счет центробежных сил грузиков тормозной диск входит в соприкосновение с тормозной колодкой 6. Возникает момент трения и, соответственно, торможение вала. Требуемое число оборотов и, следовательно, скорость подачи проволоки устанавливается перемещением тормозного барабана (указано стрелками). Для возврата подвижной втулки с тормозным диском в начальное положение служит пружина 7. Сжатый газ подают на лопатки ротора че-

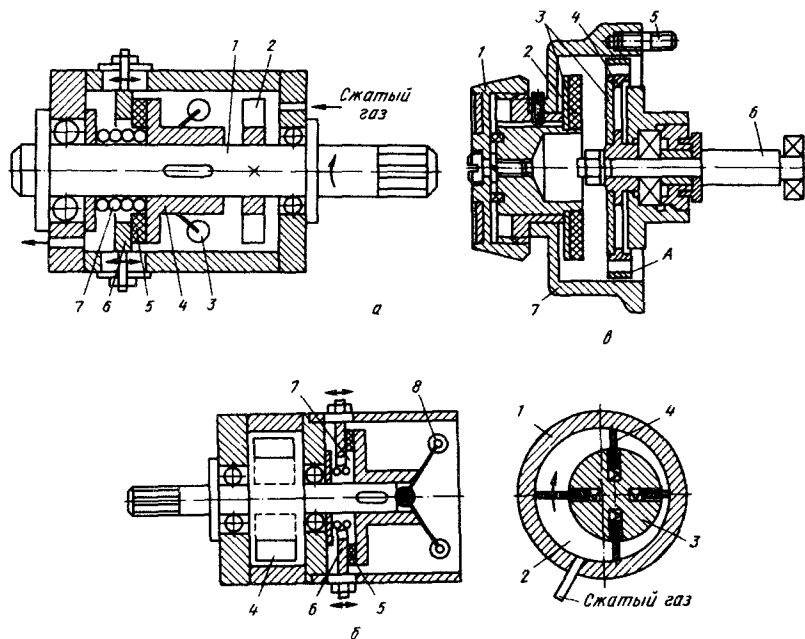


Рис. 120. Конструктивные схемы пневмоприводов:
а – турбинка; б – ротационный двигатель; в – индукционная система торможения

рез отверстие ($D = 3,0$ мм) под углом около 30° . Воздух выходит через отверстия в противоположной крышке.

Конструктивная схема ротационного двигателя приведена на рис. 120, б. Сжатый воздух или другой газ через отверстие в статоре 1 подается в рабочую камеру 2. Пространство камеры образуется между лопатками за счет эксцентрично расположенного ротора 3, являющегося приводным валом механизма подачи. В роторе по прорезам свободно перемещаются лопатки 4. Центробежные силы обеспечивают надежное поджатие лопаток к внутренней поверхности статора. Сжатый газ, попадая в пространство между двумя лопатками, оказывает на них давление. Сила, действующая на лопатку, пропорциональна ее площади. Ротор начинает вращение в сторону лопатки, занимающей в данный момент большую площадь (см. рис. 120, б, по часовой стрелке). Для установки необходимого числа оборотов служит тормозная система, состоящая из тормозной колодки 6 и тормозного диска 5, свободно перемещающегося по оси вала ротора. Между колодкой и диском установлена пружина 7, которая компенсирует изменяющуюся при работе силу нажатия диска на колодку, а следовательно, и заданные обороты двигателя. Тормозной диск приводится в осевое перемещение вращающимися грузиками 8, расположенными шарнирно на конце вала ротора. При стремлении занять вертикальное положение они нажимают на скользящую втулку тормозного диска.

Более надежны в пневмодвигателях индукционные регуляторы скорости (рис. 120, в). Скорость вращения регулируется за счет кольца А, охватывающего лопатки ротора. По мере продвижения магнита меняются вихревые токи, наводимые в кольце. Благодаря этому изменяется индуктивность в зазоре и, следовательно, обороты двигателя.

Достоинства пневмоприводов заключаются в небольшой массе, высоком количестве оборотов (до 25000 об/мин) при мощности 60 – 90 Вт. Кроме того, хорошо решаются вопросы, связанные с подводом энергии. На вращение расходуется тот же газ, что и на распыление проволоки.

Недостатки связаны со значительными трудностями статичной и динамичной балансировки вращающейся части двигателя, а также износом фрикционных тормозных устройств и появлением продуктов износа.

Пневмоприводы, применяемые в механизмах подачи проволоки, не относятся к комплектующим изделиям. Их изготавливают применительно к конкретным аппаратам.

Электроприводы в механизмах подачи. В отличие от пневмоприводов они значительно проще в изготовлении. Их используют как комплектующие изделия, легко поддающиеся замене. Стационарные установки для всех методов напыления содержат в механизмах подачи

проволоки только электропривод. По гибким шлангам (направляющим каналам) проволока подается от механизма подачи к распылителям. При этом расстояние между ними может достигать 3 м и более. При подаче тонкой проволоки целесообразно использовать механизмы тнущего типа с закреплением их непосредственно на распылителе. Толстую проволоку подают механизмами толкающего типа с отделением его от распылителя.

В электроприводах в основном применяют двигатели постоянного тока. При этом используют нерегулируемый редуктор или регулируемый с небольшим количеством ступеней.

Скорость подачи проволоки регулируют изменением напряжения на якорной обмотке двигателя. Для этих целей применяют автотрансформаторные и тиристорные регуляторы напряжения РН.

На рис. 121, а показана принципиальная электрическая схема управления двигателем постоянного тока с автотрансформаторным регулятором напряжения. Все цепи электроприводов питаются от трансформатора Т. От выпрямителя якорной обмотки ВЯО напряжение через реле РН подается на якорную обмотку двигателя механизма подачи ДМП. Его регулировка производится регулятором напряжения РН. Питание обмотки возбуждения ОВДМП производится от выпрямителя ВОВ. От этого же выпрямителя запитываются вспомогательные цепи: катушка реле РП, дроссель ДР, кнопки пуск П и стоп С. Подача проволоки начинается с нажатия кнопки пуск.

На рис. 121, б приведена электрическая принципиальная схема с регулятором напряжения тиристорного типа. Используя фазовращатели или другие способы, регулируют напряжение, подаваемое на ДМП с помощью выпрямителей ВЯОТ и ВОВТ. В остальной работа схемы аналогична ранее рассмотренной.

Встречаются механизмы подачи, в которых электропривод комплектуется асинхронным трехфазным двигателем. В этом случае применяется регулируемый редуктор с достаточным количеством ступеней регулирования.

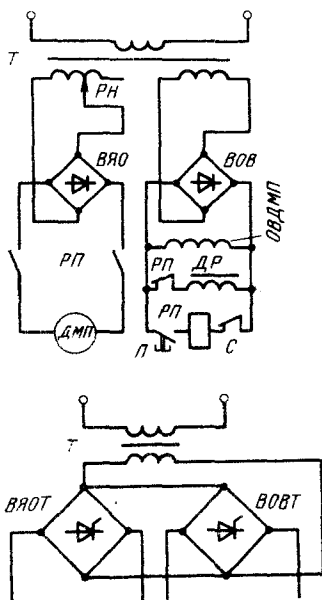


Рис. 121. Принципиальные электрические схемы электроприводов в механизме подачи

§ 5. Системы газопитания в установках для газотермического напыления

Схемы газопитания. При газотермическом напылении сжатые газы используют для распыления и ускорения напыляемых частиц, источника теплоты в сочетании с распылением и ускорением, транспортировки порошка в зону нагрева и др. Для этих целей применяют широкий спектр газов. Обычно проводят одновременную подачу одного или чаще нескольких газов. Газопитание осуществляют от компрессорных станций (установок), заводских газовых магистралей, баллонов, рамп и от одиночных баллонов. Источник газопитания выбирают в зависимости от масштабов напыления. В установках для газотермического

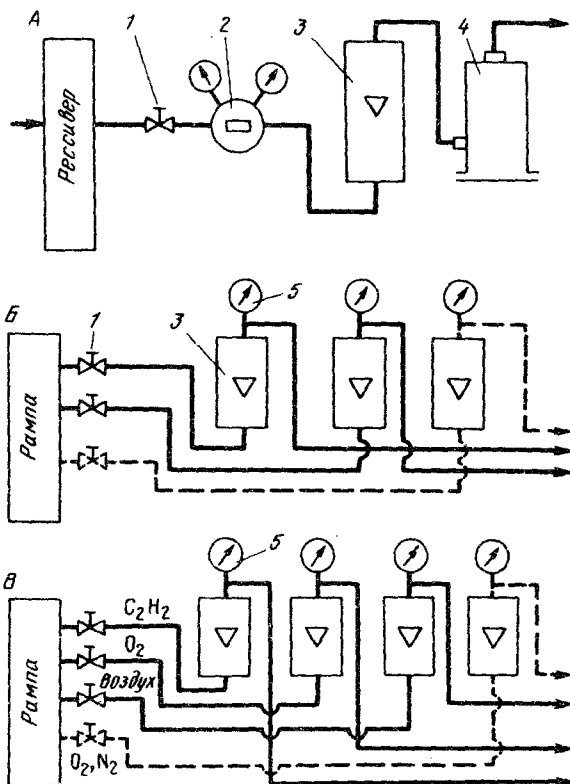


Рис. 122. Схема подачи распылительных газов: А – для подачи сжатого воздуха; Б – для подачи плазмообразующих газов; В – для подачи энергетических газов (пунктирные линии – подача газа в порошковый питатель транспортирующего газа)

напыления имеется в той или иной форме блок газопитания и газораспределительный пульт с аппаратурой контроля и управления.

Более простая схема газопитания при подаче в зону нагрева пылящего аппарата сжатого газа, выполняющего только функции пыления, приведена на рис. 122, а. Это характерно для электродной и высокочастотной металлизации. В качестве распыляющего газа используют сжатый воздух. От специального компрессора при высокой сети воздух подается в ресивер. Его назначение состоит в гашении пульсаций воздушного потока при распылении проводящих или стержневых электродов. Из ресивера сжатый воздух направляется в газовую магистраль, состоящую из запорного вентиля 1, регулировочного газового редуктора 2, ротаметра 3 и масловодоотделителя 4. Специфическими элементами этой схемы являются ресивер и масловодоотделитель.

Масловодоотделитель предназначен для очистки воздуха от масла и влаги. Он представляет собой цилиндрическую сварную конструкцию со съёмными крышками. Фильтр состоит из войлочных прокладок и коксовой набивки, разбитой на несколько секций. Войлок задерживает масло, а кокс — влагу. Замену фильтра проводят не реже двух раз в месяц при нормальной эксплуатации. Качество сжатого воздуха должно соответствовать стандарту. В экспрессном порядке воздух контролируют по обдувке чистой бумаги. Наличие масла и влаги в воздухе составляют на листах четко различимые следы. Проектирование, изготовление и эксплуатация ресивера и масловодоотделителя осуществляют в соответствии с правилами котлонадзора.

Значительно сложнее схемы питания, когда газы выполняют несколько функций: например, преобразование электрической энергии в тепловую в виде плазменной струи, подачу порошка, а в ряде случаев и защиту процесса напыления. На рис. 122, б приведена схема газопитания с подачей плазмообразующих (Ar , N_2 , He и др.) и транспортирующего (Ar , N_2 и др.) газов. Сжатые газы от рампы или одиночных баллонов подаются к распылителю через запорно-регулирующие вентили 1 и измерительные ротаметры 3. Давление газов контролируется манометрами 5. Специфическим элементом схемы является рампа, в которой объединены баллоны со сжатым газом. Группа баллонов с одинаковым газом подключена к общему трубопроводу. В газовую магистраль сжатый газ подается через рамповый редуктор. Для плазменного напыления в основном используют сжатые газы (Ar , He , N_2 , H_2 и др.), поставляемые в баллонах емкостью 40 л под давлением 15 МПа. При нормальном давлении это соответствует примерно 6 м³ газа. В соответствии со стандартом баллоны имеют специфическую окраску и надписи. Так, например, баллоны с аргоном окрашены в серый цвет с надписью "Аргон" зеленого цвета; для ге-

для окраска баллона коричневая, а надпись "Гелий" белая. У баллонов с водородом в штуцере вентиля предусмотрена левая резьба. Этим исключается подсоединение к баллону редукторов, предназначенных для других газов.

При больших объемах плазменного напыления применяют централизованное питание постов жидким аргоном или азотом (рис. 123). Жидкий аргон (азот) испаряют газификатором 5 из емкости 1, предназначенной для транспортировки. Газообразный аргон (азот) по магистральному газопроводу 2 поступает в компрессор 3 и далее в раздельный газопровод 4. В существующих схемах запас аргона в емкости составляет до 2200 нм³ при производительности 700 л/мин и рабочем давлении 1 МПа.

Наиболее сложными являются схемы газопитания с применением энергетических газов. Горючий и окислительный газы образуют источник нагрева, распыления и ускорения напыляемых частиц. Кроме

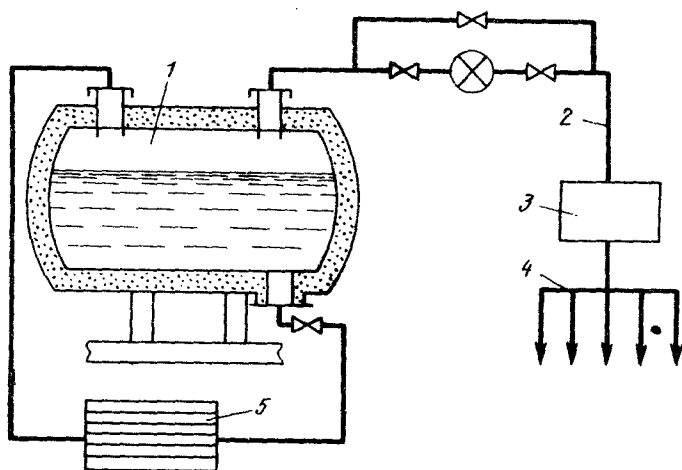


Рис. 123. Схема централизованного снабжения аргоном (азотом) установок для плазменного напыления

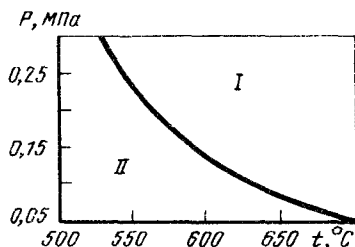
того, для ведения процесса необходимы транспортирующий газ, дополнительный распыляющий и др.

На рис. 122, в приведена схема подачи газов, применительно к газопламенному или детонационно-газовому напылению. Основными являются горючие газы (ацетилен, пропан) и кислород. Для дополнительного распыления при газопламенном напылении используют воздух. Роль транспортирующего газа выполняет кислород. При детонационном напылении технологическим и транспортирующим порошок газом является чаще всего азот. Горючие газы обладают способностью к

Взрывчатому распаду (рис. 124). Возможно также проникновение пламени от распылителя в схему газопитания. Последнее в практике называют обратным ударом пламени. Обратный удар возникает в том случае, если скорость истечения горючей смеси в распылителе меньше скорости распространения пламени по коммуникационным каналам. Взрывчатый распад и обратные удары недопустимы в условиях нормальной эксплуатации схемы газопитания. Для локации возникаю-

Рис. 124. Способность ацетилена к взрывчатому распаду в зависимости от температуры и давления:

I – область взрывчатого распада;
II – область полимеризации



щих обратных ударов пламени в схемах предусмотрены предохранительные устройства. Большое распространение получили водяные и сухие предохранительные затворы или пламегасители.

На рис. 125, а приведена схема водяного затвора и показан принцип его работы применительно к ацетилену. Корпус затвора 1 заполняется водой до уровня контрольного крана (КК). Ацетилен подводится по трубке 2, расположенной в нижней части корпуса. В верхнюю часть корпуса газ проходит через клапан 5, рассекатель 4, каплеотбойник 3. Через расходный кран (РК) ацетилен отводится к месту потребления. В верхней части корпуса имеется трубка, закрытая мембраной 6 из алюминиевой фольги. При обратном ударе пламени мембрана разрывается и взрывчатая смесь выходит наружу. Давление взрыва через воду передается на клапан 5, который закрывает подвод газа от генератора. Промышленность выпускает водяные затворы закрытого типа: ЗСП-7-65; ЗСП-1-67 и др.

На рис. 125, б показана схема и принцип работы сухого универсального предохранительного затвора типа ЗСУ-1. Затвор состоит из двух самостоятельных блоков: пламегашения А и клапанного Б, установленного внутри первого с помощью резьбового соединения и уплотнительного кольца. Наличие двух блоков позволяет легко разбирать затвор и осуществлять ремонтные работы. Блок пламегашения состоит из наружного корпуса 1, крышки 4 и заключенных между ними пламеотбойника 3 и пламегасящего элемента 2. После проверки уплотнения 5 корпус и крышка пломбируются. Разборка этого блока потребителем не допускается. Блок клапанов состоит из корпуса 6, в котором установлены отсечной 8 и обратный 7 клапаны. По входному штуцеру горючий газ поступает в полость клапанного блока через

открытый отсечной клапан. Далее газ через обратный клапан попадает в блок А. Пламегасящий элемент представляет собой пористую втулку свободно пропускающую газ в полость между крышкой и пламеотбойником. Отбор газа происходит через выходной штуцер. При возникновении обратного удара и развивающимся при нем высоком давлении перекрывается отсечной клапан. В этом случае прекращается подача горючего газа. Горячая смесь гасится в пористых каналах пламегасителя. После ликвидации обратного удара пружина возвращает отсечной клапан в исходное положение.

В установках для детонационно-газового напыления наряду с сухими предохранительными затворами применяются и другие устройства, обеспечивающие надежную защиту от обратных ударов.

Ацетилен. При производстве и потреблении ацетилена необходимо учитывать его склонность к взрывчатому распаду. Распад происходит экзотермически по уравнению: $C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$.

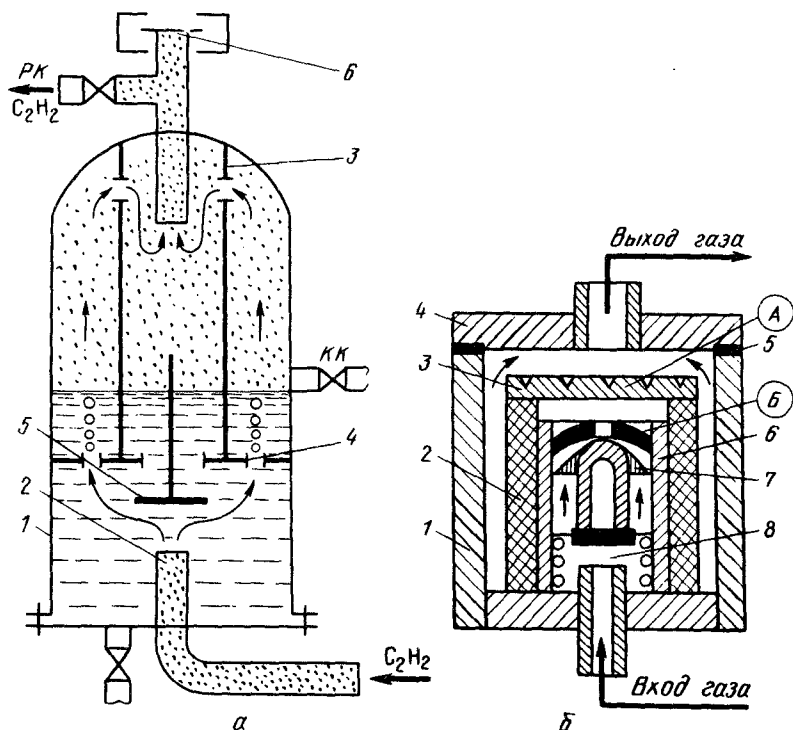


Рис. 125. Схема предохранительных устройств от обратного удара пламени: А – водяной затвор закрытого типа; Б – сухой затвор – пламегаситель

В первую очередь склонность к взрывчатому распаду определяется температурой и давлением ацетилена (см. рис. 124). С увеличением температуры склонность к взрывчатому распаду резко возрастает. Взрывчатому распаду предшествует полимеризация ацетилена. При недостаточном охлаждении процесс полимеризации может также протекать со взрывом.

На взрывчатый распад ацетилена большое влияние оказывают: газообразные примеси, пары воды, растворение его в жидкостях, катализаторы, взаимодействие с некоторыми металлами и т.д.

Газообразные примеси, образующие с ацетиленом легковоспламеняющиеся смеси, увеличивают способность ацетилена к взрывчатому распаду. К таким примесям можно отнести: воздух, кислород, фосфористый водород и др. Смеси ацетилена с воздухом, кислородом и фосфористым водородом даже при незначительном их содержании взрываются при атмосферном давлении, если температура в какой-либо точке смеси достигнет температуры воспламенения. Например, для ацетилено-воздушных смесей [2,2 – 81 % (объемн.) ацетилена] температура воспламенения лежит в пределах 578 – 680 К. Содержание газообразных примесей, способствующих взрывчатому распаду ацетилена, снижают при его производстве до минимально возможных пределов.

Газообразные примеси, не вступающие с ацетиленом в химические реакции, понижают его способность к взрывчатому распаду. К ним относятся: азот, оксид углерода, метан и др. Это объясняется разбавленностью молекул ацетилена молекулами газообразных примесей. Например, смеси, содержащие 45 % (объемн.) ацетилена, 55 % (объемн.) метана, становятся взрывчатыми только при давлении 20 МПа и выше.

Аналогичное действие на взрывчатый распад ацетилена оказывает наличие в нем паров воды или растворение его в жидкостях. Пары воды в сильной степени понижают способность ацетилена к взрывчатому распаду. Смесь, состоящая из 1,15 объемов ацетилена и 1 объема водяного пара не способна к взрывчатому распаду. Растворение ацетилена в жидкостях используют для его хранения и транспортировки. В этом случае способность ацетилена к взрывчатому распаду резко снижается. Наиболее высокая растворимость ацетилена, из доступных жидкостей, в ацетоне (23 л ацетилена в 1 л ацетона).

Граница взрывчатого распада ацетилена снижается при наличии катализаторов: оксида меди, оксида железа (III) и других соединений. Поэтому стенки аппаратуры при производстве ацетилена не должны иметь ржавчины.

Ацетилен при определенных температурах и давлении может взаимодействовать с медью и некоторыми другими металлами с образованием взрывчатых соединений – ацетиленидов. Наличие их приводит

к взрывчатому распаду ацетилена. Поэтому в аппаратуре для ацетилена запрещено применять сплавы, содержащие более 70 % (по массе) меди.

Получение ацетилена осуществляется из карбида кальция и воды в специальных аппаратах, называемых генераторами.

Реакция экзотермическая протекает по уравнению: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 12,7 \text{ кДж}/(\text{г} \cdot \text{моль})$.

Теоретически выход ацетилена из 1 кг карбида кальция составляет 372,5 л/кг (при температуре 293 К и давлении 0,1 МПа). Реальный выход ацетилена значительно меньше. В зависимости от сорта карбида колеблется в пределах 235 – 285 л/кг.

Питание постов ацетиленом осуществляется следующими способами: непосредственно на рабочем месте от передвижных ацетиленовых генераторов или ацетиленовых баллонов; централизовано по газопроводам от баллонных рампы или ацетиленовых станций.

Качество ацетилена в передвижных генераторах, как правило, невысокое. Поэтому для питания постов наиболее целесообразно использовать баллонный ацетилен.

Для ацетилена используют стандартные баллоны емкостью 40 л, соответствующие ГОСТ 949–86. Баллоны заполняются предварительно пористой массой (активированный уголь зернистостью 1 – 3,5 мм) и заливаются ацетоном. При заполнении ацетилен растворяется в ацетоне и разобцается в капиллярах пористой массы. Такой способ заполнения исключает возможность взрывчатого распада ацетилена даже при самых неблагоприятных условиях. В 1 л ацетона растворяется при атмосферном давлении 23 л газообразного ацетилена.

При небольшом количестве постов используют ацетиленовые баллоны рампы. На крупных и средних машиностроительных предприятиях централизованное питание постов осуществляется от заводских ацетиленовых станций. Промышленность выпускает автоматизированные ацетиленовые станции с различной производительностью, позволяющие получать газообразный и растворенный ацетилен.

Пропан и пропан-бутановые смеси. Эти газы получают при переработке нефти как побочные продукты. По ГОСТ-10196–82 пропан технический состоит, главным образом, из пропана (C_3H_8) или пропана и пропилена (C_3H_6), количество которых в сумме не более 4 % этана (C_2H_6) и этилена (C_2H_4) и не более 3 % бутана (C_4H_{10}) и бутилена (C_4H_8). При повышении давления или при понижении температуры пропан, бутан и их смеси переходят в жидкое состояние. Их называют тогда сжиженными газами. При температуре 20 °С и давлении 0,1 МПа они находятся в газообразном состоянии.

Для газотермического напыления технический пропан и пропан-бутановые смеси отбирают из баллонов, в которых газы находятся

в жидком состоянии. Давление газа в баллонах составляет не более 1,7 МПа. При использовании технического пропана отбор его из газовой фазы баллона можно проводить при температуре окружающей среды до 250 К.

Кислород. В больших количествах, в том числе, и для газотермического напыления кислород получают из воздуха. Известно, что воздух содержит около 21 % кислорода. Производство кислорода основано на разделении воздуха на составляющие элементы: азот, кислород и аргон. Для этих целей воздух в специальных установках, посредством его сжатия и последующего дросселирования, сильно охлаждают и переводят в жидкое состояние. Разделение жидкого воздуха на составляющие элементы производят в установках, называемых ректификационными колоннами. При этом используют разницу в температурах кипения элементов. В первую очередь из жидкого воздуха испаряется азот, имеющий наиболее низкую температуру кипения; остающаяся жидкость обогащается кислородом, температура кипения которого на несколько градусов выше, чем $t_{\text{кип}}$ азота. В верхней части ректификационной колонны собирается азот, а в нижней – кислород. Установки для получения кислорода достаточно сложны и громоздки. Поэтому его производство сосредоточено на кислородных заводах или в специализированных цехах – кислородных станциях. Многие крупные машиностроительные предприятия имеют установки для получения кислорода. Промышленность выпускает несколько типов установок различной производительности.

Аппаратура для потребления кислорода во многом зависит от объема газопламенной обработки.

Для питания единичных постов кислородом применяют стандартные баллоны. Из баллона емкостью 40 л при давлении сжатого газа 15 МПа получают около 6 м³ кислорода.

Для одновременного питания многих постов экономически целесообразно централизованное питание кислородом – по трубопроводам. Подача кислорода в сеть производится следующими способами: непосредственно от кислородных установок; от газификаторов, перерабатывающих жидкий кислород в газообразный; от баллонов рамп, аналогичных ацетиленовым.

В последних двух способах используется привозной кислород. Транспортировка кислорода в жидком состоянии значительно более экономична.

Для газопламенной обработки рекомендуется применять технический кислород, выпускаемый по ГОСТ 5583–78. Его выпускают трех сортов: I – чистотой не менее 99,7 %; II – 99,5 %; III – 99,2 %.

Канализация кислорода и ацетилена по газопроводам. Для канализации кислорода и ацетилена от станций или рамп при централизованном питании постов при-

меняются бесшовные стальные трубы. Диаметр труб выбирают в зависимости от расхода газа, протяженности канализации и других особенностей. Обычно применяют трубы диаметром 10 – 50 мм с толщиной стенки 4 – 5 мм. Кислород подается в систему под давлением до 1,5 – 1,6 МПа, ацетилен – под давлением 0,035 – 0,07 МПа. При наружной прокладке ацетиленовый газопровод (окрашенный в белый цвет) располагают выше кислородного газопровода (окрашен в голубой цвет). Расстояние между газопроводами должно быть не менее 250 мм.

Подача кислорода и ацетилена непосредственно к установкам обеспечивается резиновым или резинотканевым шлангом (рукавом). Для подачи ацетилена и других горючих газов применяются шланги типа I, а для подачи кислорода типа III. Стандартизованы и ниппели к резинотканевым рукавам (ГОСТ 1078–87).

Длина рукавов не должна превышать 20 м и только при монтажных работах разрешается увеличивать длину до 40 м.

К общим элементам схем газопитания относятся: газовые редукторы, запорные и запорно-регулирующие вентили; ротаметры; манометры и др.

Газовые редукторы. Предназначены для понижения давления газа, поступающего из баллонов или в определенных участках магистрали. Часто редукторы используют и как рекуператоры перепада давлений. Редуктор является основным элементом газораспределительных схем. От точности работы редуктора зависит стабильность всего режима напыления.

На рис. 126, а приведена схема однокамерного редуктора. В верхней части редуктора расположена камера высокого давления 5, в которую поступает газ под давлением P_1 . В нижней части редуктора имеется камера 4 низкого давления P_2 . Из этой камеры осуществляется отбор газа к месту потребления. Камеры разъединены между собой клапаном 8. На клапан 8 действуют силы: обратной пружины 7 – Q_1 ; давления газа P_1 на клапан с поверхностью f_1 – $P_1 f_1$; рабочей пружины 2 – Q_2 ; давления газа P_2 на мембрану 3 с площадью f_2 – $P_2 f_2$.

При работе клапан находится в состоянии подвижного равновесия. Уравнение сил, действующих на клапан, запишется в следующем виде (пренебрегая силой P_2): $P_1 f_1 + Q_1 + P_2 f_2 = Q_2$, $P_2 = Q_2 - Q_1 - P_1 f_1 / f_2$.

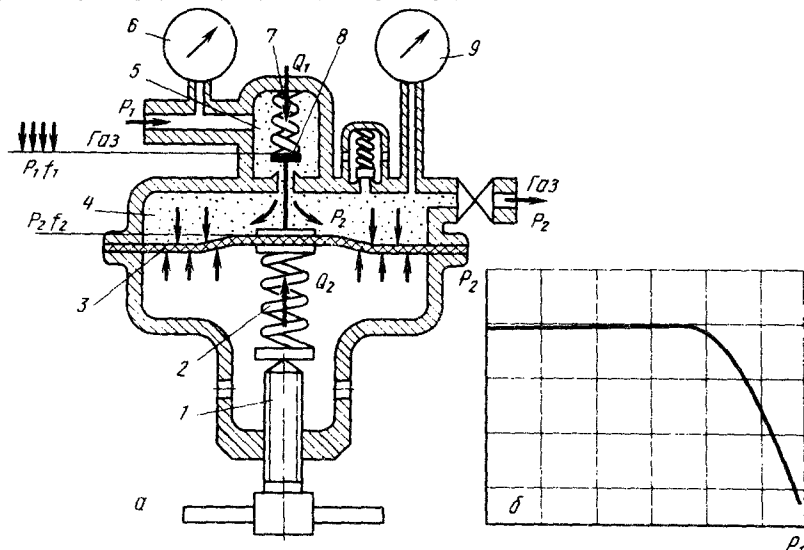


Рис. 126. Схема однокамерного редуктора (а) и его техническая характеристика (б)

Из этих уравнений следует, что необходимая величина давления P_2 может быть получена путем изменения силы воздействия на мембрану рабочей пружины. Для этого в корпусе редуктора предусмотрен регулировочный винт 1. Рабочая характеристика редуктора приведена на рис. 126, б. На входе и выходе газа устанавливаются манометры 6 и 9, показывающие давление газа с высокой и низкой стороны. При больших расходах редуктор состоит из нескольких камер (ступеней). Благодаря этому увеличивается надежность работы редуктора.

При эксплуатации редукторов клапан часто замерзает. Особенно это обусловлено наличием повышенной влажности газа при большом его расходе.

Редукторы для ацетилена и кислорода различаются в основном устройствами крепления его к входному штуцеру газопитания. Конструкция крепления исключает возможность присоединения ацетиленового редуктора к кислородной сети (баллону), а кислородного – к ацетиленовой.

При потреблении ацетилена применяют постовые редукторы ДАП-1-65, ДАМ-1-70 и рамповые ДАР-1-64 и др.

При потреблении кислорода применяют постовые редукторы ДКП-1-65, ДКМ-1-70 и рамповые ДКР-250, ДКР-500.

Редукторы для газопламенной обработки унифицированы в соответствии с ГОСТами и подразделяются на следующие группы: 1) баллонные одноступенчатые; 2) баллонные двухступенчатые; 3) сетевые; 4) кислородные рамповые; 5) рамповые для горючих газов.

Ротаметры. Предназначены для измерения расхода газов. Ротаметр состоит из градуированной стеклянной трубки, внутренняя поверхность которой имеет форму конуса. В рабочем состоянии трубку располагают вертикально, более узким конусом вниз. Внутри трубки находится поплавок. Верхние кромки поплавка сделаны острыми и на их боковую поверхность наносят винтообразные прорези. При прохождении потока через трубку поплавок вращается. Это обеспечивает равномерный кольцевой зазор между поплавком и стенками трубки. На поверхность трубки нанесена градуировка. Положение поплавка в трубке показывает расход газа ротаметр. Расход газа определяют по формуле: $V_r = V_p \sqrt{(\rho_p/\rho_r)(T_p/T_r)(P_r/P_p)}$, где индекс "r" относится к измеряемому газу, а "p" – к градуировочному; V_r – расход газа, м³/ч; ρ – плотность газа, кг/м³; P – абсолютное давление газа, МПа; T – абсолютная температура газа, К.

Ротаметры обычно градуируют по воздуху. При измерении расхода других газов показания шкалы ротаметра пересчитывают с помощью приведенной формулы и градуировочной кривой, прилагаемой к ротаметру заводом-изготовителем.

Часто для измерения расхода газа используют измерительные диафрагмы (дюзы). Прибор содержит тонкий диск (дюзу) с отверстием в центре. При прохождении газа через диафрагму образуется перепад давлений. Чем больше расход газа, тем выше перепад давлений, который измеряют дифманометром. Расход газа определяют по формуле: $Q = CF$; $C = a \sqrt{2g h/\rho}$, где C – скорость газа, м/с; F – площадь отверстия диафрагмы, м²; a – коэффициент расхода; $g = 9,81$ м/с; h – разность давлений до и после диафрагмы, МПа; ρ – плотность газа при условиях измерения, кг/м³.

§ 6. Установки для плазменного напыления

Комплектование. Функциональная схема и блок-схема установки приведены на рис. 127. Основными элементами установки являются: плазменный распылитель ПР; источники питания дуги; система газопитания; механизм подачи распыляемого материала; система охлаждения и пульт управления (ПУ).

В состав установки могут входить различные элементы оснастки.

На практике применяют большое количество различных установок: опытных, полупромышленных и промышленных. Их можно классифицировать по следующим признакам.

По способу получения плазмы. Различают установки с дуговыми плазменными распылителями и высокочастотными индукционными распылителями. Последние известны только в виде первых опытных образцов.

По способу защиты процесса. Большинство установок выпускается для ведения процесса на воздухе. Названия установок, их изготовитель и некоторые технико-экономические характеристики приведены в табл. 15. Серийно проводятся установки УПУ-7, УПУ-8М, УМП-7 и Киев-7. Для напыления с местной защитой используют различные насадки на плазмотрон, местные негерметичные камеры и другие устройства. Большое распространение получают установки для плазменного напыления с общей защитой процесса в герметич-

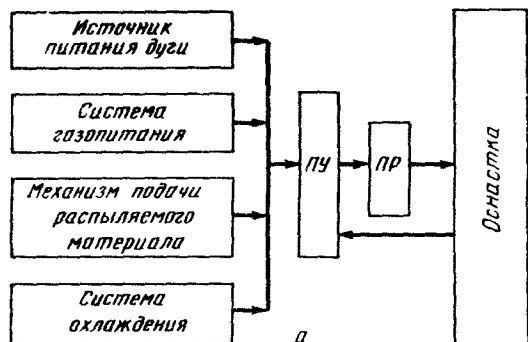
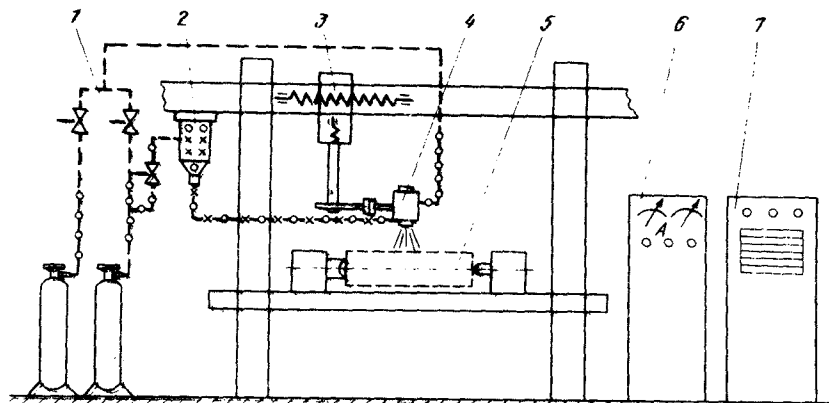


Рис. 127. Функциональная схема (а) и блок-схема установок для плазменного напыления (б);

1 – система газопитания; 2 – механизм подачи распыляемого материала; 3 – механизм перемещения плазменного распылителя; 4 – плазменный распылитель; 5 – напыляемое изделие и механизм его перемещений; 6 – пульт управления; 7 – источник питания дуги



б

Таблица 15. Технические характеристики серийных установок для плазменного напыления

Характеристика	УПУ-3Д	УПУ-8М	УМП-7	Киев-7
Мощность плазменного распылителя, кВт	25	40	39	≤ 100
Диапазон рабочего напряжения, В	30–100	25–100	160–180	140–260
Диапазон рабочего тока, А	100–500	100–700	170–200	100–315
Количество и объем дозаторов, дм ³	–	2 × 4,5	2 × 5	2 × 5
Масса установки	–	2100	870	1150
Максимальная производительность (по Al ₂ O ₃), кг/ч	4,0	5,0	5,0	10
Диаметр распыляемой проволоки, мм	0,8–1,2	0,8–1,2	–	–
Скорость подачи проволоки, м/с	0,005–0,37	0,005–0,37	–	–
Расход плазмообразующего газа, м ³ /ч	0,9–6,0	2–4	≤ 5	3,9–12 ^{*1}
Расход транспортирующего газа, м ³ /с	0,2–1,0	0,5–1,5	≤ 2,0	–
Масса плазменного распылителя, кг	≤ 0,5	≤ 1,1	≤ 1,9	≤ 2,0

*¹ Воздух.

*² Природный газ.

ных жестких камерах. Установки с местной и общей защитой комплектуются установками для напыления на воздухе. Их следует отнести к базовым.

По давлению в камере. Различают установки для напыления в камерах при давлении плазмообразующего газа, близком к атмосферному ($P_k < 0,1$ МПа); в низком вакууме ($P_k = 133$ Па и выше) и при повышенном давлении ($P_k > 0,1$ МПа). В настоящее время широко применяют установки первых двух типов. Особенно перспективны установки для напыления в низком динамическом вакууме.

По регенерации газа. При плазменном напылении процесс можно проводить с полным сбросом плазмообразующего газа в атмосферу и с его регенерацией по замкнутому циклу. В последнем случае установки становятся более сложными. При этом в ряде случаев экономится дорогой дефицитный газ.

Плазменные распылители. Для плазменного напыления используют в основном дуговые плазменные распылители, ВЧ- и СВЧ-плазмотроны, а также некоторые другие находятся в стадии разработки и совершенствования.

Плазменные распылители должны обеспечивать: мощность дуги на уровне 5 – 120 кВ · А; высокий термический КПД плазмотрона ($\eta_{т,р} \geq 0,5$) и эффективный КПД процесса ($\eta_{и} = 0,02 \div 0,3$); универсальность по плазмообразующим газам; стабилизацию параметров режима работы.

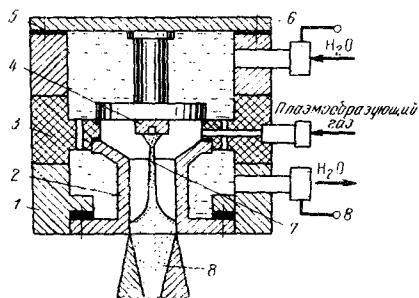


Рис. 128. Конструктивная схема плазменного распылителя

В настоящее время разработано большое количество плазменных распылителей. Простейшая конструктивная схема, отражающая принцип его работы, приведена на рис. 128. Корпус распылителя 1 состоит из трех частей. Нижняя часть связана с соплом 2 плазмотрона. При питании дуги прямой полярности ("минус" на электроде) – это анодный узел распылителя. Верхняя часть является стержневым электродным узлом. При прямой полярности – это катодный узел плазмотрона. В его центральной части расположен электрод 4. Сопловой и стержневой электродные узлы горелки связаны между собой электроизоляционной проставкой 3. Для герметизации при интенсивном охлаждении плазмотрона водой предусмотрены прокладки 5 и крепежные винты 6. Токпровод совмещен с каналом подвода воды. Дуга 7 возбуждается и горит между стержневым электродом и соплом. Плазменная струя 8, вытекающая из сопла, является источником нагрева, распыления и ускорения частиц.

Подача распыляемого материала на схеме не показана. Проволока подается на срез сопла. Порошок вводят в различные участки плазменной струи.

Наиболее ответственным элементом плазменного распылителя является сопло. Именно конструкция сопла определяет длину дуги и ее стабильность, скорость и характер истечения струи, а следовательно, в значительной мере тепловой КПД распылителя и эффективный КПД процесса нагрева распыляемого материала. В плазмотронах с самоустанавливающейся дугой канал сопла гладкий и имеет небольшую длину (10 – 30 мм). В плазменных горелках с фиксированной дугой применяют секционированные сопла с межэлектродными вставками. Наличие секций (5 – 10) позволяет сначала растянуть дугу, а затем фиксировать активное пятно на выходе из канала. Для получения ламинарных и сверхзвуковых плазменных струй сопла профилируют. На рис. 129, а приведены конструкции сопел различного назначения. Продолжительность работы сопла невелика и составляет 10 –

В настоящее время разработано большое количество плазменных распылителей. Простейшая конструктивная схема, отражающая принцип его работы, приведена на рис. 128.

Корпус распылителя 1 состоит из трех частей. Нижняя часть связана с соплом 2 плазмотрона. При питании дуги прямой полярности ("минус" на электроде) – это анодный узел распылителя. Верхняя

50 ч. Поэтому конструкция распылителя должна обеспечивать легкую и быструю его смену. В этом отношении перспективны так называемые "сухие" сопла, не требующие при смене разгерметизации плазмотрона.

Сопла изготавливают из меди и они рассчитаны на максимальное охлаждение водой (лучше дистиллированной) по замкнутому циклу. Для уменьшения эрозии канала сопла применяют вставки из вольфрама. Это особенно необходимо при работе плазмотрона в режиме обратной полярности ("минус" на сопле).

Другим ответственным элементом плазменного распылителя является стержневой электрод. Чаще всего его изготавливают из воль-

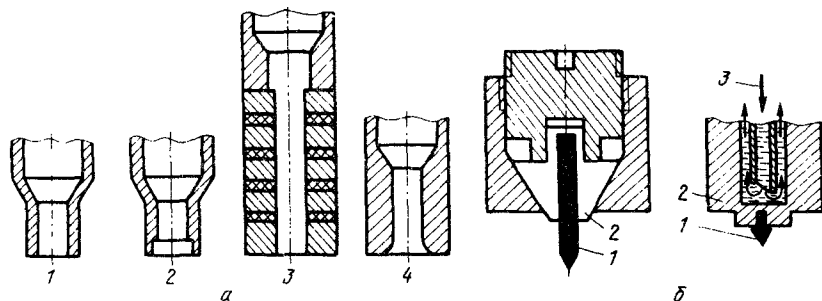


Рис. 129. Конструктивные схемы электродных узлов в плазменных распылителях: а – сопловый электрод (1 – цилиндрическое гладкое сопло, 2 – цилиндрическое сопло с уступом, 3 – сопло с межэлектродными вставками, 4 – профилированное сопло); б – стержневой электрод (1 – вольфрамовая вставка; 2 – держатель электрода, 3 – охлаждение)

фрама (торированного, лантанированного, итрированного) в виде вставки с интенсивным охлаждением водой (рис. 129, б). При использовании окислительных газов вольфрам заменяют цирконием или гафнием. Образующаяся на поверхности такого электрода тугоплавкая оксидная пленка препятствует его разрушению. При работе плазмотрона в режиме обратной полярности стержневой электрод (анод) изготавливают из меди. Следует отметить необходимость высокой соосности электрода и сопла.

Эффективность нагрева порошка в плазменном распылителе и равномерность распределения его по пятну напыления зависят от схемы ввода порошка в сопловую часть распылителя. На рис. 130 показаны различные схемы ввода.

Системы возбуждения дуги в плазменных распылителях. Применяют две системы возбуждения: электрическую и механическую. Электрическая система относится к бесконтактным. При помощи маломощного высоковольтного, высокочастотного генератора, называемого *осциллятором*, осуществляется пробой газового промежутка между стержневым электродом и соплом. При этом создается начальная

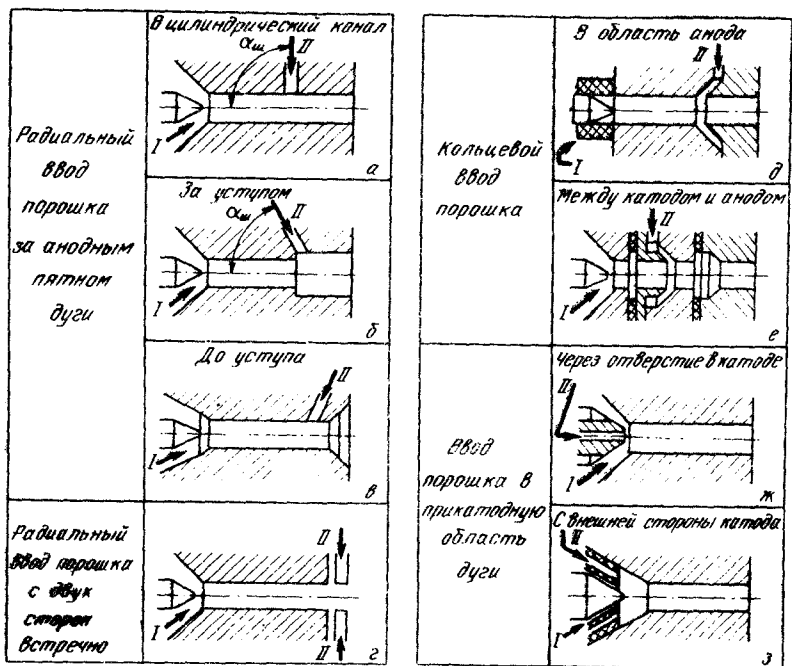


Рис. 130. Схемы ввода порошка в плазменный распылитель:
 I – газ; II – газ + порошок

газовая проводящая область, способная обеспечить возникновение тока проводимости основного разряда. На рис. 131 показаны схемы подключения осцилляторов, выпускаемых электротехнической промышленностью. Для предохранения источника питания дуги от попадания на него пробивного напряжения предусмотрена защита в виде индуктивных ДР и емкостных C_1 сопротивлений. При параллельном включении (рис. 131, а) после возбуждения дуги осциллятор отключается с помощью реле тока РТ. Осциллятор последовательного включения (рис. 131, б) дает меньше радиопомехи и не шунтирует дугу. Параллельное включение осциллятора возможно на дугу любой мощности.

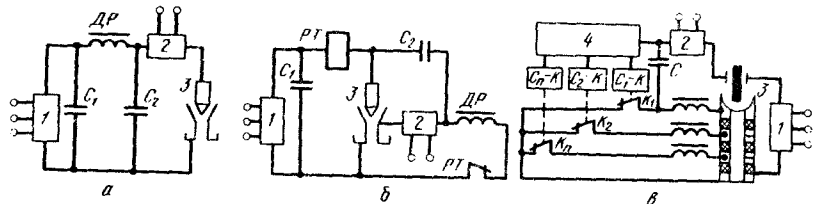


Рис. 131. Электрические схемы устройств для возбуждения дуги:
 а – осциллятор последовательного подключения; б – осциллятор параллельного подключения; в – многоступенчатая схема возбуждения дуги; 1 – источник питания дуги; 2 – осциллятор; 3 – плазменный распылитель; 4 – блок управления

В плазмотронах с МЭВ применяют многоступенчатую схему возбуждения дуги (рис. 131, в). Реле времени $C - K$ подключены к контакторам K в определенной последовательности. Первоначально срабатывает контактор K_1 , возбуждающий начальную дугу. Далее срабатывает контактор K_2 с одновременным отключением контактора K_1 и т.д. до последней МЭВ, включаемой контактором K_n и реле времени $C_n - K$.

Механическая система возбуждения связана с замыканием дугового промежутка. Известны различные способы замыкания: непосредственным касанием электрода отенки сопла; плавками металлическими вставками в межэлектродное пространство, подачей в дуговой промежуток дополнительного электрода и др. В выпускаемых плазменных распылителях в основном применяют бесконтактную схему возбуждения.

Серийные и опытно-промышленные плазменные распылители. Разработаны и получили промышленное применение многие плазменные распылители. Обычно они являются комплектами элементами установок для плазменного напыления.

Достаточно хорошо зарекомендовали себя в работе плазмтроны, не относящиеся к конкретным установкам.

Плазмтроны типа М8 имеют доанодную подачу порошка. При этом достигаются высокие значения КПД, даже при использовании аргона. Плазменные распылители РП-3 характеризуются возможностью подачи порошка как в дуговую камеру, так и в плазменную струю. Особенный интерес представляют плазмтроны с межэлектродными вставками, например ПН-6 и др. К узко специализированным плазменным распылителям относятся конструкции, позволяющие применять в качестве плазмообразующего газа воздух, воздух в смеси с природными газами и другие среды. В стадии совершенствования находятся двухструйные плазменные распылители, позволяющие осуществлять осевую подачу проволоки или порошка.

Готовится к выпуску новое поколение плазменных распылителей. В них предлагается сменная конструкция электродного и сопловых устройств для различных условий напыления.

На рис. 132 показаны внешние виды наиболее распространенных плазменных распылителей, а в табл. 16 приведены их технические характеристики.

Габариты плазменных распылителей, их надежность и долговечность зависит от условий охлаждения. Обычно применяют водяное охлаждение под давлением 0,3 - 0,5 МПа. Наиболее предпочтительно охлаждение очищенной водой (лучше дистиллированной) по замкнутому циклу. Допускается использование технической воды с жесткостью 4,5 (мг · экв) / л.

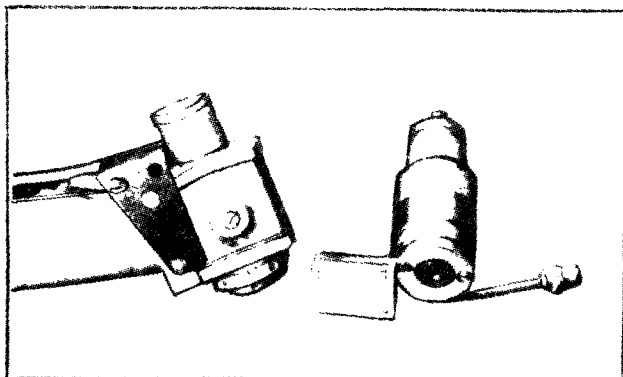


Рис. 132. Внешний вид плазменных распылителей:
а — ПУН-3 (установка УМП); б — УПУ-8 (установка УПУ-8М)

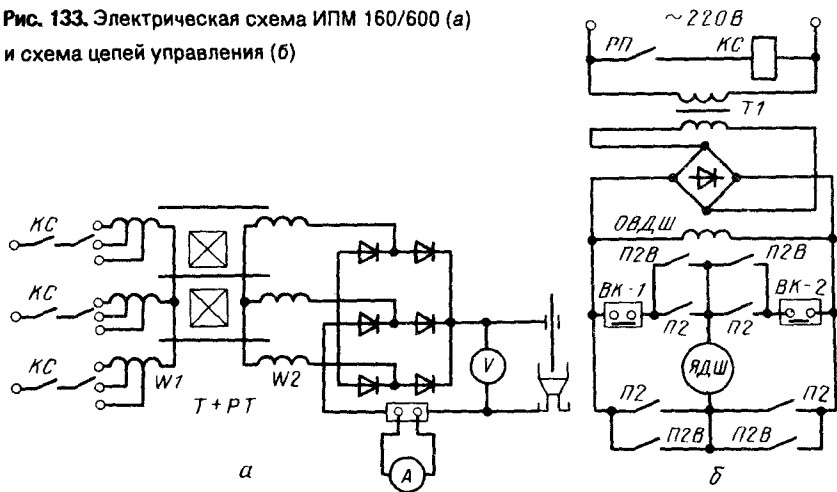
Таблица 16. Технические характеристики плазменных распылителей

Характеристика	ПП-25 (УПУ-3Д)	УПУ-8М	ПУН-3 (УМП-7)	Киев-7
Мощность дуги, кВт	25	40	39	—
Ток дуги, А	400	700	250	100
Род плазмообразующих газов	Ar, N ₂ , Ar + N ₂ , Ar + H ₂	Ar, N ₂ , Ar + N ₂ , Ar + H ₂	N ₂	Воздух, природный газ
Расход плазмообразующих газов, м ³ /ч	0,9–6,0	0,3–2,0	≤ 5,0	То же
Производительность напыления, кг/ч	2,0–4,0	5–10	5–12	10–25
Давление охлаждающей воды, МПа	0,4	0,35	0,35	—
Расход охлаждающей воды, м ³ /ч	0,45–0,60	1,44	0,21	—
Масса, кг	0,5	1,1	1,9	2,0

Источники питания дуги. В основном применяют источники постоянного тока напряжением холостого хода 90 – 320 В, мощностью 15 – 150 кВт. В серийных установках предусмотрены специализированные источники выпрямленного тока. Принцип их работы рассмотрен при описании установок и правил эксплуатации. Для питания дуги в плазменных распылителях могут быть использованы источники питания другого назначения, например сварочные: машинные генераторы и выпрямители. Для удовлетворения условий по току и напряжению их соединяют параллельно или последовательно. При выборе источника питания во всех случаях должны выполняться условия, изложенные в § 3 данной главы.

Установки для плазменного напыления типа УПУ. Универсальность плазменной установки (УПУ) состоит в возможности как порошкового, так и проволоочного напыления. При проволоочном напылении процесс ведется нейтральной проволокой и проволокой-анодом.

Рис. 133. Электрическая схема ИПМ 160/600 (а) и схема цепей управления (б)



Большое распространение в промышленности получила установка УПУ-ЗД. Установка комплектуется двумя горелками: для порошкового (ПП-25) и проволочного (ПМ-25) напыления. В состав установки входит порошковый питатель роторного типа и механизм подачи проволоки с электроприводом постоянного тока. Для питания дуги в распылителе использован источник ИПН 160/600 с трансформаторным регулятором тока. Принципиальная упрощенная электрическая схема приведена на рис. 133, а. Схема цепей управления приведена на рис. 134, б. Трансформатор Т подключается в сети через силовой контактор КС. Первичная обмотка трансформатора W_1 секционирована. Это дает возможность ступенчато устанавливать требуемые значения напряжения холостого хода, например, в случае применения

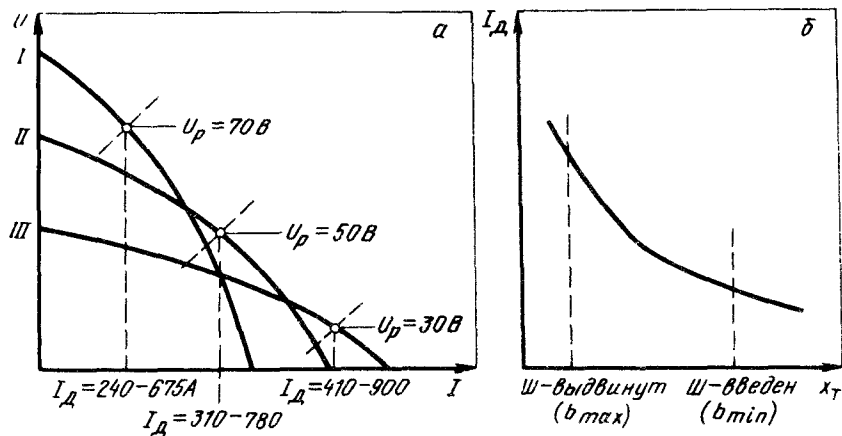


Рис. 134. Вольтамперные характеристики ИПН 160/600 (а) и его регулировочная кривая (б)

различных плазмообразующих газов. На рис. 134, а по ординате приведены U_0 для трех ступеней. Напряжение со вторичной обмотки подается на диодный выпрямительный блок V, собранный по трехфазной мостовой схеме из водоохлаждаемых кремниевых вентилях ВВ-500. В окнах магнитопровода расположен подвижной шунт. Для перемещения шунта предусмотрен механизм с электроприводом постоянного тока (см. рис. 133, б). Двигатель шунта, как и другие цепи управления, питается источником от отдельной схемы напряжением 220 В. Якорь двигателя шунта ЯДШ и его обмотка возбуждения ОВДШ запитаны от понижающего трансформатора T_2 через однофазный выпрямитель. Направление движения, шунта (реверс) устанавливается тумблерами П2 и П2В (выносной). В схеме предусмотрены конечные выключатели ВК-1 и ВК-2. Управление источником осуществляется кнопками через ряд промежуточных реле РП.

Внешние ВАХ источника (сплошные линии) в сочетании со статическими ВАХ дуги (пунктирные линии) приведены на рис. 134, а соответственно для рабочих напряжений U_d 70, 50 и 30 В и токов дуги I_d 240 – 675, 310 – 780 и 410 – 900 А. Регулировочная характеристика в виде качественной зависимости показана на рис. 134, б (x_T – индуктивное сопротивление трансформатора).

Основным достоинством ИПН-160/600 является простота конструкции, надежности, долговечность, невысокая стоимость. При эксплуатации легко поддается настройке и ремонту. Большой недостаток источника состоит в отсутствии системы автоматического регулирования заданных параметров режима горения дуги.

ИПН 160/600 относится к первому поколению специализированных источников д. плазменного напыления.

Как заменители для питания дуги в плазменных установках могут быть с успехом использованы источники питания, разработанные для плазменной резки тип УПР, АВПР и др. Конструктивные особенности таких источников во многом аналогичны рассмотренному ИПН 160/600.

Технико-экономические характеристики ИПН 160/600 приведены в табл. 17.

Таблица 17. Технические характеристики источников питания дуги в установках для плазменного напыления

Характеристика	ИПН 160/600	ВПН-630	ИПН-301
Номинальный рабочий ток, А	600	630* ¹ 315* ²	315
Напряжение холостого хода, В	80-160	140* ¹ 280* ²	≤ 180
Пределы регулирования рабочего напряжения, В	40-70	30-70* ¹ 50-120* ²	50-130
Пределы регулирования рабочего тока, А	200-600	50-700* ¹ 50-350* ²	200-350
Номинальная потребляемая мощность, кВт · А	45	120	70
КПД	0,73	0,7	0,75
Масса, кг	915	1100	295

*¹ Первая (I) ступень.

*² Вторая (II) ступень.

Газовая система предусматривает подачу двух плазмообразующих газов и транспортирующего газа (см. рис. 122, б). Водяное охлаждение проводят от водопроводной сети на сброс. Для интенсификации охлаждения предусмотрен дополнительный насос. Пульт управления выполнен в отдельном корпусе. На него вынесены все приборы и устройства контроля и управления процессом. Несмотря на очевидные достоинства установка УПУ-ЗД уже не отвечает современным требованиям.

С 1988 г. в СССР начат серийный выпуск нового поколения установок типа УПУ УПУ-7, УПУ-8М и др.

Установка УПУ-8М по сравнению с УПУ-ЗД имеет ряд преимуществ: 1) расширенные технологические возможности за счет применения двух дозаторов; 2) осуществляется варьирование в широких пределах энергии, вводимой в плазменный распылитель; 3) увеличен ресурс работы плазменного распылителя.

Плазменный распылитель. Его собирают по трем вариантам посредством замены деталей анодного узла. Рассмотрим эти варианты. *Первый вариант* - обычный дозвуковой турбулентный плазменный распылитель для порошкового напыления при напряжениях горения дуги до 70 В и токах свыше 315 А. *Второй вариант* - плазменный распылитель с межэлектродными вставками. *Третий вариант* - плазменный распылитель, аналогичный первому для металлизации проволокой. Во всех вариантах допускается комплектация соплами различной конфигурации.

Охлаждение плазменных распылителей осуществляется бидистиллированной водой от полуавтоматической азтономной замкнутой системы, задействованной на всю установку.

Порошковый дозатор вибрационного типа. Порошок из бункера через систему конусов подается на вибрирующий лоток. Ссыпание порошка с лотка в приемную

варонку основано на принципе перемещения сыпучих материалов по горизонтальной вибрирующей плоскости. Расход порошка определяется частотой и амплитудой колебания лотка, изменением диаметра дюзы бункера и зазора между дюзой и поверхностью лотка.

Источник питания дуги ВПН-630. В установке применяют тиристорный выпрямитель (рис. 135) с крутопадающими вольтамперными характеристиками (рис. 136). Силовой трансформатор Т1 стержневого типа. Первичная W_1 и вторичная W_2 обмотки дисковые. При параллельном соединении вторичных обмоток (I ступень) источник настроен на максимальные токи нагрузки (630 А). При последовательном соединении W_2 реализуется II ступень, рассчитанная на небольшие токи (315 А); трансформатора Т1 подается напряжение на силовой тиристорный блок выпрямления VS. Плюс от выпрямителя через шунт Ш и сопротивление RS подается на анодный узел плазменного распылителя. С шунта снимается сигнал обратной связи по току; с сопротивления RS — по напряжению.

Минусовой вывод с VS через сглаживающий дроссель L_1 и осциллятор последовательного включения ОС подается на стержневой электрод плазменного распылителя. Регулирование и стабилизация тока дуги осуществляется схемой управления (на рис. 135 не показана), содержащей формирователь импульсов, блок регулирования и релейный блок.

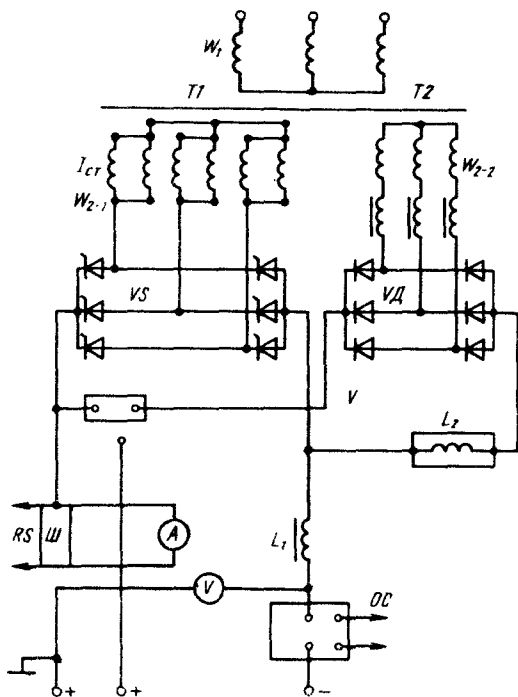


Рис. 135. Принципиальная электрическая схема источника питания дуги ВПН-630

В тиристорном выпрямительном блоке VS осуществляется: формирование Вл источника; регулирование тока и его стабилизация. Используется вертикальный принцип фазорегулировки (см. рис. 114, з).

В источнике предусмотрено питание дежурной (вспомогательной) дуги от трансформатора Т2 и диодного выпрямителя VD. Вторичная обмотка W_{2-2} расположена на стержнях трансформатора между обмотками W_2 . Дроссель дежурной дуги L_2 одифазный с воздушным зазором в магнитной цепи.

Технические характеристики ВПН-630 приведены в табл. 17.

Установка УПУ-7. Представляет собой усовершенствованную модель УПУ-8М. Ряд параметров процесса (ток дуги, расход газов, скорость подачи проволоки и порошка и др.) запрограммированы.

Установка плазменного напыления типа УМП. Установки металлизационные плазменные (УМП) также, как и УПУ, серийно выпускаются нашей промышленностью. Предназначены для напыления только порошковыми материалами. Большое распро-

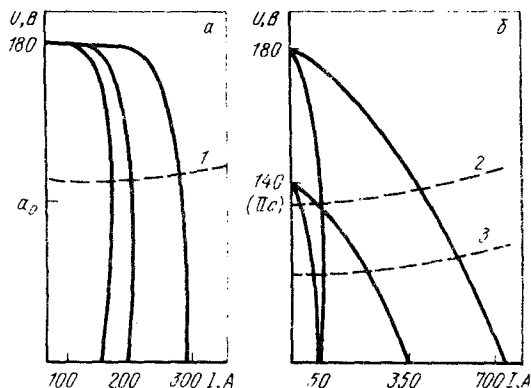


Рис. 136. Внешние вольт-амперные характеристики источников питания дуги в плазменных распылителях:

а – ИПН-301; б – ВПН-630 (пунктиром показаны статические ВАХ дуги при максимальных напряжениях ее горения); 1 – $U_d = 130$ В; 2 – $U_d = 120$ В; 3 – $U_d = 70$ В

ранение получила установка УМП-6. Входящий в установку плазменный распылитель имеет оригинальную конструкцию и относится к плазматронам "сухого" типа. Для замены вольфрамового катода или сопла-анода нет надобности в разгерметизации горелки. Другой особенностью конструкции является контактная система зажигания. Электромагнитом к катоду подается проволока диаметром 0,08 мм. В момент закорачивания цепи с током около 1,5 А в месте контакта возникают пары металла. Благодаря этому в плазматроне возбуждается основная дуга. Контактная система зажигания упрощает установку и отдельные ее элементы. Для напыления внутренних поверхностей с диаметром свыше 40 мм предусмотрены плазменные распылители, смонтированные на штангах ПГП-1-600; ПГП-1-1000 и ПГП-1-1500. Их применение позволяет напылять покрытия на длине 600, 1000, 1500 мм соответственно. Порошковый питатель, входящий в установку дискового типа, аналогичный показанному на рис. 111, в. Стабильность подачи порошка высокая и составляет 5 – 7 %. Питатель установлен на выдвижной стойке с высотой подъема до 0,5 м. Это облегчает подачу порошка от питателя к распылителю.

Система подачи плазмообразующих и транспортирующего газов аналогична установкам типа УПУ. В системе охлаждения от водопроводной сети на выходе из плазматрона предусмотрен датчик контроля температуры воды.

Установка УМП-6 комплектуется неспециализированным источником питания, для этой цели используют машинные генераторы для дуговой сварки ПСО-300. Три таких генератора при параллельном или последовательном их соединении обеспечивают широкий диапазон режимов по току и напряжению. Применяют и другие си-

льные источники, например, для плазменной резки. Силовой шкаф, пульт управления и порошковый дозатор представляют компактную конструкцию, удобную для эксплуатации.

(с 1987 г. начал серийный выпуск нового поколения установок типа УМП: УМП-7 и Киев-7. Установки имеют блочно-модульное исполнение. Они имеют блоки управления с коллекторным модулем, систему электропитания с осцилляторным зажиганием, два порошковых питателя и систему автономного охлаждения. Блок порошковых питателей и конструкция плазмотронов обеспечивают одновременное нанесение покрытий из двух разнородных порошков.

В установке УМП-7 использован промышленный распылитель (ПУН-3) с вольфрамовым сменным стержневым электродом. Сопловый узел содержит межэлектродную вставку для растяжки дуги и ее стабилизации. В установке Киев-7 сменный втулочный электрод содержит циркониевую вставку. Это дает возможность применять окислительные плазмообразующие газы, например смесь, состоящую из сжатого воздуха, пропана и бутана.

Порошковые дозаторы объемом 5 дм³ дискового типа, аналогичные применяемым в установках УМП-6, обеспечивают достаточно надежную работу при скоростях подачи 0,5 – 5 кг/ч с точностью дозирования $\pm 5\%$.

Источник питания ИПН-301. Электрическая схема и принцип работы во многом аналогичны ранее рассмотренному источнику ВПН-630. Блок вентиля состоит из трехфазного неуправляемого выпрямительного блока и трехфазного управляемого выпрямительного блока, собранного на силовых тиристорах. Неуправляемый блок выпрямляет ток нагрузки до 180 А; управляемый – в пределах 0 – 150 А. Выпрямители включены параллельно. Это обеспечивает получение на выходе источника питания тока нагрузки в пределах 180 – 360 А и стабильное горение дуги без применения сглаживания дросселя. Внешние статические вольтамперные характеристики ИПН-301 приведены на рис. 136, а; технические характеристики – в табл. 17.

Технические характеристики установок для плазменного напыления УПУ-8М, УМП-7 и Киев-7 приведены в табл. 15.

Установка плазменного напыления с ограниченным выпуском. В СССР разработано значительное количество различных по назначению установок с небольшим выпуском в пределах отрасли или даже объединений.

Установка 15В-Б. Стремление к механизации и автоматизации плазменного напыления привело к созданию полуавтоматов и автоматических комплексов. Полуавтомат 15В-Б позволяет напылять покрытия на плоские и цилиндрические поверхности изделий различного назначения. В комплект установки входит манипулятор для перемещения плазменного распылителя; вращатель напыляемого изделия; задняя бабка и другие узлы. Напыление проводят в звукоизолируемом шкафу. Полуавтомат укомплектован серийными установками для напыления и наплавки, такими как УМП-6 и УМП-7 (полуавтомат 3201).

Установка УН-108. Представляет собой механизированный комплекс, состоящий из шкафа подготовки деталей к напылению, вентиляционной камеры, камеры напыления и других элементов.

Плазменный распылитель имеет оригинальную конструкцию с вращающимся дисковым анодом. Это позволяет использовать в качестве плазмообразующего газа воздух с добавками пропан-бутановой смеси. Для питания дуги использован выпрямитель с высоким напряжением холостого хода (~ 300 В) и круто падающей вольтамперной характеристикой (АПР-402-У7).

Установка ОБ1955-01. Компановка аналогична установке УН-108. Плазменный распылитель имеет вольфрамовый электрод. Для питания дуги использован выпрямитель ИПН 160/600. В качестве плазмообразующих газов при напылении используют аргон, азот и водород.

Значительный интерес представляет установка 009053. В основном ее используют на предприятиях легкой промышленности. Напыление многих деталей ткац-

кого и прядильного оборудования позволило существенно повысить их надежность и долговечность. Установка укомплектована плазмотроном с замкнутым водяным охлаждением, сдвоенным порошковым питателем, полупроводниковым выпрямителем и др. Оригинальна установка УН-115 с вращающимся водоохлаждаемым анодом (рис. 137). Положительно зарекомендовала себя установка СНАРК с автоматическим контролем и стабилизацией наиболее важных параметров процесса. Особенно большие мощности (до 150 кВт) и производительность реализованы в установке ОБ-2032, работающей на природном газе.

Установки для плазменного напыления в контролируемой атмосфере (камерах). В настоящее время в СССР и других странах создано большое количество устано-

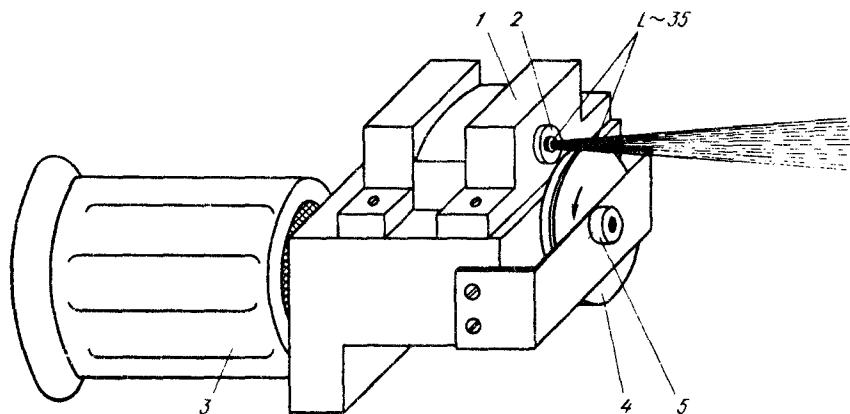


Рис. 137. Схема установки УН-115:

1 - корпус плазмотрона; 2 - сопло; 3 - электродвигатель; 4 - вращающийся анод; 5 - токоподвод

вок для плазменного напыления покрытий в контролируемой атмосфере. Достоинства этого способа очевидны и были изложены ранее. Процесс напыления ведут как при нормальном давлении плазмообразующего газа в камере (0,1 МПа), так и при невысоком вакууме (133 - 43200 Па). Примерная блочная схема установки показана на рис. 138. Установки разрабатывают на основе блочного принципа конструирования с максимальным использованием комплектующих изделий.

Технологическая камера. Предназначена для непосредственного ведения процесса. В ней размещают плазменный распылитель, механизмы подачи распыляемого материала, внутрикамерные механизмы (манипуляторы и др.) и технологическую оснастку. Объем камеры выбирают минимальным. Это сокращает время откачки и уменьшает объем газа при ее заполнении. Конструкция должна обеспечить удобный доступ в рабочую зону и легкую очистку стенок камеры и других элементов. В корпусе камеры имеются загрузочные люки, смотровые иллюминаторы, вакуумные вводы для передачи движений, электрические и другие вводы. Наиболее целесообразны камеры прямоугольной формы -- в них лучше используется рабочий объем. Однако они более сложные по сравнению с цилиндрическими камерами. Герметично с камерой связаны узлы управления плазменным распылителем, механизмами подачи распыляемого материала и т.д. Названные узлы помещают в отдельные вакуумные камеры обслуживания и в случае необходимости их отсекают от основной камеры шибберными устройствами.

Манипуляторы и технологическая оснастка. Манипуляторы предназначены для придания напыляемому изделию и плазменному распылителю необходимого коли-

чества движений. Распределение степеней свободы между манипуляторами определяется назначением установки. В универсальных установках соблюдается принцип равномерности. Значительные трудности связаны с изготовлением вводов движения в манипуляторы. Они должны работать при вакууме и некотором избыточном давлении.

Вакуумная система. Вакуумную систему обычно располагают отдельно в виде вакуумной станции. Служит для предварительной откачки при создании контролируемой среды с давлением близким к атмосферному или для непрерывной откачки при ведении процесса напыления в низком вакууме. В вакуумную систему входят средства откачки (вакуумные насосы), коммутирующие элементы, вакуумпроводы и средства измерения давления. Для откачки достаточно применение форвакуумных и бустерных насосов. Применение высоковакуумных насосов (агрегатов) не оправдывается. Предварительная откачка выше 0,1 Па практически не улучшает состав атмосферы, формируемый плазмообразующим газом. Напыление покрытий при разрежении в камере ниже 133 Па представляет большие трудности. Требуется высокие скорости откачки разреженного газа. Для защиты форвакуумных насосов от пыли обязательно применение специальных фильтров.

Система питания и рециркуляции плазмообразующих газов. Предусматривает два варианта прохождения отработанных газов: "на сброс" и "по замкнутому циклу". При работе "на сброс" система включает коммутирующие элементы, электроавтоматику и предохранительные устройства. При регенерации газа ("замкнутый цикл")

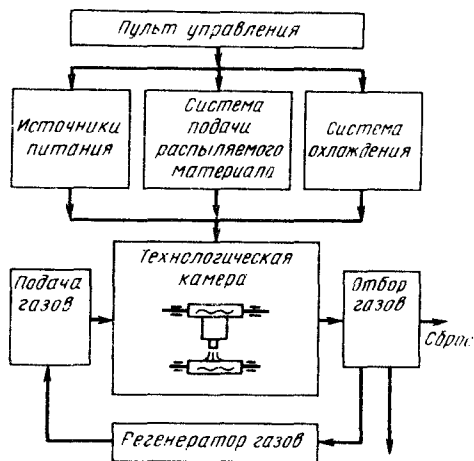


Рис. 138. Блочная схема установки для плазменного напыления в контролируемой атмосфере

схема существенно усложняется. В систему вводят новые элементы: компрессор, ресивер, холодильники, фильтры. Циркуляция газа происходит по двум контурам. В контуре низкого давления циркуляция газа принудительная. Для этих целей используют воздухоудки производительностью до 15 м³/ч. Отработанный газ охлаждается в теплообменнике с эффективной площадью охлаждения 8 – 10 м² при перепаде давлений около 2500 Па. Пылевидные фракции, попадающие в газ, улавливаются фильтром грубой очистки. В контуре высокого давления регенерируемый газ специальным мембранным компрессором доводится до давления 0,6 – 0,8 МПа. Для надежной работы такого компрессора в систему встраивают фильтр тонкой очистки. Он улавливает пыль с размером частиц 0,2 – 0,8 мкм.

Система водоохлаждения. Наиболее целесообразно использовать замкнутую систему охлаждения всех элементов установки: камеры, плазменного распыли-

теля, теплообменника и др. Для этих целей обычно применяют дистиллированную воду, охлаждающуюся в теплообменниках.

Источники питания. Применяют два типа источников: для питания дуги в плазмоне и для очистки поверхности напыления электрическими разрядами. Для питания дуги в плазменном распылителе пригодны источники, применяемые в базовых установках. Для очистки целесообразно использовать высоковольтные выпрямители (1,0 – 2,0 кВ) небольшой мощности (200 – 700 Вт). В этом случае исполнительные механизмы должны быть изолированы от камеры.

В установках для плазменного напыления в контролируемой атмосфере часто предусматривается система автоматического контроля за многими параметрами процесса. Для этих целей используют микропроцессорную технику.

В СССР изготовлено и успешно работает ряд установок для плазменного напыления в контролируемой атмосфере, например УВН-1; УПН-2; УПН-3; УПН-5; И4.083.0035; И4.083.0034; УПНДВ-1 и др. Особенно большой прогресс в этом отношении у зарубежных фирм: "Плазмотехник" (Швейцария), "Плазмодайн" (США), "Метко" (США) и других.

Разработаны автоматические комплексы для плазменного напыления в динамическом вакууме: УН-118, "Кварт" и др.

§ 7. Установки для газопламенного напыления

В СССР выпускают ряд установок для газопламенного напыления проволочными и порошковыми материалами (табл. 18). В качестве энергетических газов используется ацетилен и пропан-бутановая смесь. Подача к распылителю ацетилена (или заменителя), кислорода, а в ряде случаев и дополнительного газа (воздуха) для распыления осуществляется от узла газопитания. Примерная схема газопитания показана на рис. 122, в. Узел газопитания не входит в комплект выпускаемого аппарата. Его монтируют непосредственно на рабочем участке. Аппараты для газопламенного напыления обычно комплектуются

Таблица 18. Технические характеристики установок для газопламенного напыления

Характеристика	УПТР-1	Л5405	УГПТ	УГМ-1*
Расход газов, м ³ /ч:				
ацетилена	≤ 0,9	1,4–1,8	≤ 1,5	≤ 1,3
кислорода	≤ 1,75	2,3–2,9	≤ 3,0	≤ 2,5
сжатого воздуха	0,4–0,9	0,7–3,0	–	≤ 60
Рабочее давление газов, МПа:				
ацетилена	≤ 0,095	–	≤ 0,11	0,06–0,10
кислорода	≤ 0,15	–	≤ 0,6	0,2–0,45
сжатого воздуха	≤ 0,25	–	–	0,4–0,5
Грануляция порошковых материалов, мм	30–160	5–80	–	–
Производительность, кг/ч	≤ 9,6	1,5–8	2,2–12	≤ 23

* Диаметр проволоки 2 – 4 мм.

распылителем (пистолетом), механизмом подачи проволоки или порошка и пультом управления. Часто механизм подачи проволоки располагают в одном корпусе с распылителем, а порошковый питатель закрепляют на нем.

Газопламенные распылители. Основным элементом газопламенного аппарата является распылительная головка. В зависимости от способа подачи горючего газа различают инжекторные и безинжекторные распылительные головки. На рис. 139, а приведена конструктивная схема инжекторной головки. В корпусе головки 1 размещены кольцевой канал и перпендикулярно ему продольные каналы по периферии. Центральный канал с наконечником 2 предназначен для подачи распыляемого материала. На корпус головки крепится газовое сопло 3 с рассекателем горючей смеси. Для проволоочного напыления предусмотрено воздушное обжимное сопло 5 с воздушным колпаком 4 и соответствующие коммуникационные каналы. Для подачи горючего газа в смесительную камеру 6 предусмотрен инжектор 7. К инжектору подводится кислород под давлением 0,2 – 0,4 МПа. На выходе из инжектора развивается высокая скорость истечения кислорода и соответственно этому местное разрежение. Подсос горючего газа происходит через периферийные каналы инжектора. При наличии инжектора распылитель может работать с применением горючего газа, находящегося под низким давлением. Это важно для ацетиленовых генераторов низкого давления (0,005 – 0,01 МПа). При более высоких давлениях горючего газа роль инжекции снижается. В случае равных или близких давлениях кислорода и горючего газа может осуществляться безинжекторная подача (рис. 139, б). Наличие инжектора делает распылитель универсальным по давлению горючего газа. На выходе из газового сопла образуется пламя, являющееся источником нагрева, распыления и ускорения напыляемых частиц. Распылительная головка закрепляется в корпусе аппарата 9 гайкой 8.

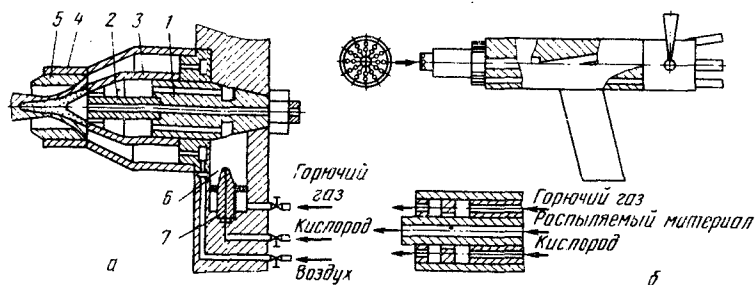


Рис. 139. Конструктивная схема газопламенного инжекторного (а) и безинжекторного (б) распылителей

Для напыления внутренних поверхностей применяют сменные угловые головки с удлинителями. В отличие от плазменных горелок распылительные головки составляют чаще всего неотъемлемую часть газопламенного аппарата. Распылительные головки не взаимозаменяемы.

Установки для порошкового напыления. В настоящее время в основном применяют три типа установок: УГПТ, Л-5401 и УПТР-1-85. Главное их назначение состоит в напылении покрытий из самофлюсующихся сплавов с последующим оплавлением. Поэтому установки комплектуются горелками для оплавления. Установки пригодны также для напыления покрытий металлическими, керамическими и композиционными порошками с температурой плавления до 2000 К. Для напыления легкоплавких органических и неорганических материалов используют установку УГПЛ.

Для примера на рис. 140 приведена компоновка установки УПТР-1-85 (порошковая термораспылительная). Она комплектуется распылителем 1 с узлом его крепления для механизированного напыления; порошковым питателем 2, соединительными шлангами, пультом управления 3 и узлом газопитания, состоящим из ацетиленового и кислородного баллонов с редукторами и воздушного маслоотделительного фильтра 4. Особенностью установки является наличие удлинительного насадка для напыления сложных поверхностей; обжиге двухфазной струи сжатым газом (воздухом) или использование его для охлаждения напыляемых изделий. Порошок из питателя под собственной массой инжектируемый транспортирующим газом, равномерно подается в факел (кольцевого в сечении) пламени. Предусмотрена также подача порошка от отдельно установленного питателя.

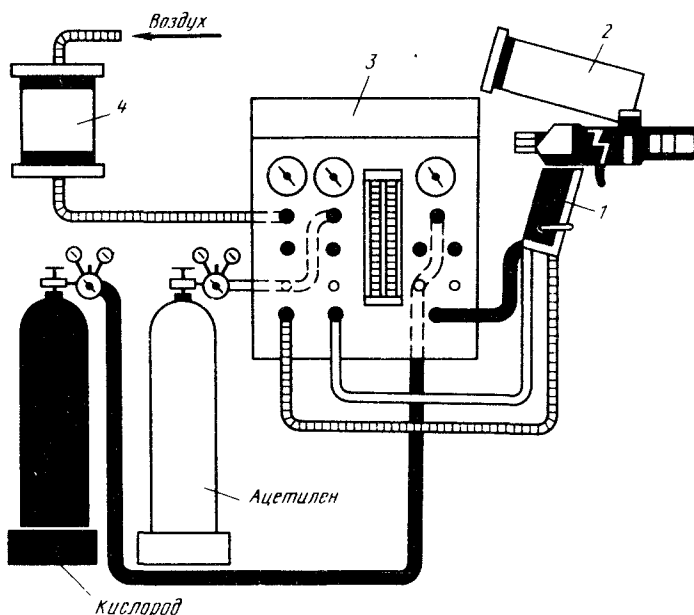


Рис. 140. Компоновка установки для газопламенного порошкового напыления

Модернизированная установка УГПТ обладает высокой стабильностью при использовании порошков с различной сыпучестью. Это достигается применением в установке пневматического дозатора инжекционного типа трех типоразмеров. Для подачи в распылитель мелких труднотранспортируемых порошков используют повышенные расходы транспортирующего газа. Хорошо сыпучие гранулированные порошки (расход кислорода 0,10 – 0,15 м³/кг) требуют меньших расходов. Например, для подачи 4,5 кг/ч порошка расход кислорода составляет 0,065 м³/кг.

Для напыления различных по свойствам и дисперсности порошков в зависимости от производительности распылитель укомплектовывают различными газовыми мундштуками.

Установки для проволочного напыления. В практике напыления широкое применение нашли газовые металлзаторы МГИ-2, МГИ-4 и МГИ-5. Установки состоят из собственно металлзатора и блока газопитания. В корпусе металлзатора сосредоточена распылительная головка, коммуникационные газовые каналы, механизм подачи проволоки. Ацетилен (пропан), кислород и воздух подводится от узла газопитания к металлзатору при помощи стандартных соединительных шлангов. Для механизированного напыления ручку заменяют узлом крепления.

Газовый металлзатор инжекционный МГИ-4. Является более совершенной конструкцией металлзатора МГИ-2. В пневмоприводе механизма подачи проволоки использована воздушная турбина мощностью 90 Вт, с частотой вращения до 28000 об/мин. Для регулирования скорости подачи проволоки применен индукционный регулятор (см. рис. 120, в) в сочетании со ступенчатой настройкой редуктора. В роторе турбины, вращающейся рядом с постоянным многополюсным магнитом, образуются индукционные токи, тормозящие его вращение. Величина индукционного тока, а следовательно, и тормозящего момента зависит от взаимного расположения магнита и ротора. Положение магнита относительно ротора регулируется. Металлизатор предназначен для ручного процесса, работает как на ацетилене, так и на пропане. Несмотря на инжекционный принцип давление горючих газов должно составлять около 0,1 МПа. Этим определяется более стабильный состав горючей смеси.

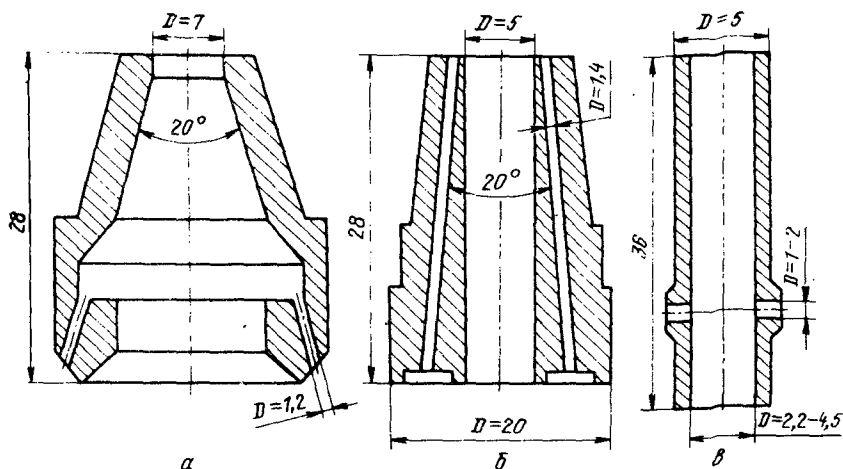


Рис. 141. Проволочное (а), газопламенное (б) и воздушное сопло газопламенного металлзатора

Таблица 19. Технические характеристики установок для детонационно-газового напыления

Характеристика	АДК-1	ДНП-5	АДК	АДУ-СЛ
Объем ствола, см ³ (L _{ст.} , м)	–	500–700 (0,45–1,0)	400	630 (2,0)
Расход газов (не более), м ³ /ч:				
ацетилена	1,2–2,25	0,5–4,0	≤ 2,2	3,0
кислорода	1,2–2,25	–	≤ 2,6	5,0
азота	5,0–8,0	–	≤ 9,0	8,0
воздуха	20–25	–	≤ 25	–
Давление газов, МПа:				
ацетилена	0,15	–	0,1–0,12	–
кислорода	0,5	–	0,3–0,5	–
азота	0,3–0,8	–	0,3–0,8	–
воздуха	0,4	–	0,4–0,5	–
Расход охлаждающей во- ды, м ³ /ч (давление, МПа)	1,0 (0,2)	–	1,0 (0,05–0,1)	–
Скорострельность, выстрел/с	2–4	2–15	4	4
Расход напыляемого по- рошка, г/выстрел	0,1–0,25	2–12	–	4–12
Производительность на- пыления, кг/ч		0,8–2,5	0,7–3,0	0,7–3,5
КИП	0,4–0,5	0,3–0,8	0,3–0,5	0,1–0,8
Электрическая мощность, кВт	0,35	–	0,3	–
Толщина покрытия за вы- стрел, мкм (площадь, см ²)	5–10 (3,2)	–	3–10	–

Газовый металлизатор МГИ-5. Относится к стационарному типу, работает на пропане. В приводе механизма подачи проволоки использован электродвигатель постоянного тока с нерегулируемым редуктором.

Установка газопламенной металлизации УГМ-1. Является усовершенствованной конструкцией МГИ-4. Турбинный привод с индукционным регулятором скорости подачи проволоки и двухступенчатым редуктором обеспечивает максимальную частоту вращения (до 35000 об/мин).

Распылитель инжекторного типа. При изменении диаметра и марки проволоки заменяется проволочное, газовое и воздушное сопла. Их примерная конструкция показана на рис. 141.

Технические характеристики газопламенных аппаратов приведены в табл. 19.

§ 8. Установки для детонационно-газового напыления

В табл. 19 приведены технические характеристики некоторых установок для детонационно-газового напыления. Первоначально была предложена установка с механическим клапанным механизмом подачи рабочих газов, позднее – с электромагнитным клапанным механизмом и смешанного типа.

На рис. 142, а приведена принципиальная схема установки механического типа. Рабочие газы C_2H_2 (1), O_2 (2) и N_2 (3) через систему подводщих трубопроводов и тарельчатых клапанов 1 подаются в смешительную камеру 3. Первоначально срабатывают клапаны, подающие C_2H_2 и O_2 , а при их закрытии открывается клапан подачи азота. Готовая взрывчатая смесь проталкивается в камеру 6, где и взрывается искрой запального устройства 5. Подача продувочного газа необходима для того, чтобы заглушить азотом входные отверстия ацетиленового и кислородного клапанов. Этим предотвращается возможность обратного удара и увеличивается стойкость клапанов. Кроме того, азот очищает камеру смешения и взрывную камеру 6 от продуктов сгорания перед новым циклом. Распределительный механизм, выполненный в виде вала с кулачками 2, управляет работой клапанов и установки. Этот механизм приводится в движение электроприводом 4.

На рис. 142, б приведена упрощенная принципиальная схема установки с электромагнитной клапанной системой. Блок управления БУ с электронным счетно-суммирующим программным устройством определяет последовательность работы схемы. В начальный момент по команде с БУ открываются электромагнитные клапаны 1 – 3, подающие в смешительную камеру 7 компоненты газовой рабочей смеси. С помощью клапана 3 регулируется количество азота в смеси N_2 (см). Это позволяет в широких пределах регулировать температуру, давление и скорость детонационной волны и продуктов ее распада. Появляется возможность подбирать необходимый режим работы ус-

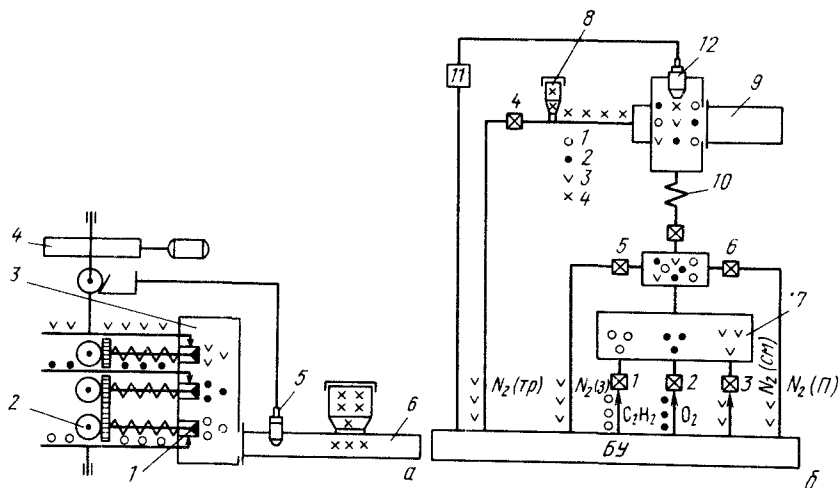


Рис. 142. Схема детонационно-газовых установок:
а – с клапанами механического типа; б – с пневмоклапанами

тановки. Одновременно с клапанами 1 – 3 открывается клапан 4, через который поступает транспортирующий газ N_2 (тр) и подается из питателя 8 порция порошка во взрывную камеру 9. После заполнения взрывной камеры рабочей смесью клапаны 1 – 4 закрываются. Одновременно открывается клапан 5, через который нейтральный газ N_2 (з) заполняет буферный змеевик 10. После закрытия всех клапанов генератор 11 подает импульс высокого напряжения на искровую свечу 12. Этим обеспечивает подрыв рабочей смеси во взрывной камере. Цикл заканчивается открытием клапана 6 и продувкой системы нейтральным газом N_2 (п). В последующих циклах последовательность работы клапанов повторяется.

Преимуществом установок с электромагнитной клапанной системой и электронным счетно-суммирующим программным устройством является оперативное изменение режимов (программы) напыления покрытий.

Функционирование детонационно-газовых установок зависит от совершенства конструкций ряда узлов и систем, например распылителя, камеры смешения, системы зажигания, устройства для предотвращения обратного удара, системы управления и регулирования и др.

Детонационно-газовые распылители. Основным элементом детонационно-газового распылителя является взрывная или детонационная камера. Конструктивно она представляет собой, чаще всего, ствол постоянного или переменного сечения. В распылительной камере происходит детонационный взрыв и, как следствие его, высокотемпературный, высокоскоростной поток горючей смеси совместно с напыляемым порошком. В простейшем варианте взрывная (распылительная) камера представляет собой длинную трубу с отверстиями для ввода рабочей газовой смеси, порошка и запального устройства. Для работы в автоматическом режиме требуется водяное охлаждение.

Взрывные распылительные камеры классифицируют: по способу введения порошка – с осевой и радиальной подачей; по способу иницирования смеси – с прямым и форкамерным зажиганием; по способу подачи взрывчатой смеси – с прямым смешением и предварительным; по способу создания движущей силы порошка – с инжекторной и принудительной подачей; по периодичности ввода газовой смеси – с периодическим вводом и непрерывным; по конструктивным особенностям – с камерой-стволом постоянного сечения и переменного; с прямолинейным стволом и в виде змеевика.

Имеются и другие признаки классификации. Все это свидетельствует о многих возможных конструктивных решениях детонационно-газовых распылителей.

Конструктивная схема распылительной взрывной камеры с инжекторной осевой подачей порошка, форкамерным зажиганием и прямым

Стволом постоянного сечения показана на рис. 143, а. Взрывная камера 6 через смесительную камеру 5 соединена с форкамерой 3. Взрывная смесь подается через штуцер 10 в замкнутую кольцевую полость в отверстиями 9 и далее в форкамеру. Отверстия выполнены таким образом, чтобы вокруг порошкового сопла 2 создавалось разрежение и осуществлялась инжектирующая подача порошка из питателя через штуцер 1. Взрывная смесь в форкамере поджигается при помощи свечи 4, на которую подается высоковольтный разряд от специального источника. Горючая смесь с порошком из форкамеры направляется в смесительную камеру 5 и далее в ствол распылителя, охлаждаемого водой 7. Инжекторное устройство и форкамера являются наиболее ответственными узлами распылителя. От них в значительной мере зависит смесеобразование порошка с газом, формирование стационарной детонационной волны и двухфазного потока. Наличие форкамеры надежно защищает свечу от возможного попадания от нее порошковой взвеси. Обратное движение порошковых частиц обусловлено разрежением во взрывной камере после подрыва газовой смеси. Для охлаждения форкамеры и взрывной камеры применяют водяное охлаждение через штуцеры 8.

На рис. 143, б приведена схема детонационно-газового распылителя с форкамерным зажиганием, радиальной инжекторной подачей порошка со стволами переменного сечения. Характерной особенностью такого распылителя является наличие двух стволов: переднего выходного с длиной $L_1 = (15 \div 40)d_1$ и заднего с длиной $L_2 = (15 \div 80)d_2$. Между собой стволы соединены камерой 4. Рабочая взрывчатая смесь подается в форкамеру 1, где происходит ее возбуждение свечой 2. В задней взрывной камере смесь детонирует и на выходе в камеру смешения продукты сгорания обладают сверхзвуковой скоростью. Кольцевая часть задней камеры и камера смешения образуют между собой инжектирующий узел. Порошок за счет инжекции поступает в смесительную камеру из питателя через радиальные отверстия 3. Из

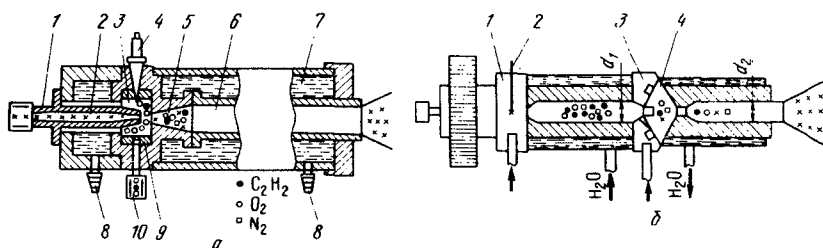


Рис. 143. Конструктивная схема детонационно-газового распылителя с осевой инжекторной подачей порошка и форкамерным зажиганием (а), а также с радиальным вводом порошка со стволом переменного сечения (б)

смесительной камеры продукты детонации со взвешенным порош­ком направляются в переднюю камеру распылителя. Проходя цилиндрический участок этой камеры, поток турбулизуется. Создаются благоприятные условия для дальнейшего перемешивания порошка с продуктами сгорания. В расширяющейся части смесь приобретает дополнительную скорость. Наличие переднего обособленного ствола позволяет иметь строго заданный участок разгона напыляемых частиц. Для напыления многослойных покрытий предусмотрено несколько входных штуцеров, связанных с разными порошковыми питателями.

Для зажигания взрывчатой смеси необходима определенная энергия – энергия зажигания. Максимальная энергия зажигания при атмосферном давлении соответствует стехиометрическому составу взрывчатой смеси и составляет $10^{-4} - 10^{-6}$ Дж. С повышением давления и температуры эти значения становятся еще меньше. Следовательно, для первоначального возбуждения могут быть использованы автомобильные свечи с энергией искрового разряда 0,05 – 0,2 Дж.

Обычно детонационные распылительные камеры изготавливают из высоколегированных сталей. Внутренняя поверхность (особенно передней части ствола) должна быть гладкой и без выступов.

При работе распылителя форкамера, взрывная камера и другие узлы нагреваются. Это приводит к преждевременной детонации смеси и неустойчивости процесса. Поэтому в распылителе предусмотрено водяное охлаждение теплонапряженных элементов, ограничивающее их перегрев свыше 400 °С.

В современных распылителях предусмотрены сменные стволы различного диаметра и различной длины. Это позволяет получать оптимальные параметры потока напыляемых частиц.

Камеры смешения. Предназначены для создания равномерного распределения газовой смеси вдоль ствола. Обычно при создании газопламенных струй для смешения газов используют инжекторный принцип. В установках для детонационного напыления он малоэффективен. Целесообразнее использовать устройства, обеспечивающие смешение газовых потоков, движущихся под углом один относительно дру-

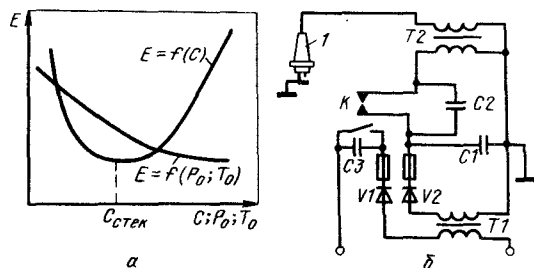


Рис. 144. Изменение энергии зажигания в зависимости от концентрации C_2H_2 и O_2 (C), температуры (T_0) и давления (P_0) рабочей смеси (а) и источник питания свечи зажигания в установках для ДГН (б)

ного или их закруткой. Поэтому в смесителях часто применяют фор-
нунки струйного или центробежного типа. Конструирование и расчет
смесительных камер описан в специальной литературе.

Система зажигания. На рис. 144, а показано влияние различных
факторов на энергию, необходимую для возбуждения взрывчатой сме-
си. В результате повышения температуры и давления смеси резко
снижается энергия зажигания. Минимальная энергия зажигания тре-
буется для стехиометрического состава смеси $C_2H_2 + O_2$. Так, при
поддержании в смеси 25 % кислорода при атмосферном давлении энер-
гия зажигания составляет $5 \cdot 10^{-4}$ Дж; при 50 % снижается до 10^{-6} Дж.
Таким образом, для зажигания детонирующих смесей $C_2H_2 + O_2$ це-
лесообразно применять автомобильные свечи, воспроизводящие ин-
дукционную искру с энергией 0,05 – 0,2 Дж. Для питания используют
маломощный источник (рис. 144, б) с трансформацией напряжения и
накопления энергии на конденсаторе.

Предотвращение обратного удара. Для четкой и безопасной рабо-
ты детонационных установок необходимо исключить возможность
проникновения взрывчатой смеси из детонационной камеры в комму-
никации и агрегаты установки. Для этих целей применяют газовые
буферы и пламегасители или огнепреградители. Известные в прак-
тике газопламенной обработки водяные предохранительные затворы
для детонационных установок оказались малоэффективными. Вода
в них при циклической подаче детонирующей газовой смеси вспени-
вается и предохранительное устройство перестает выполнять свои
функции.

На рис. 142, б показан газовый буфер 10, выполненный в виде змееви-
ка из трубки диаметром 8,0 мм (сталь типа 18-8) с эффективной дли-
ной около 1 м. Создаваемая в змеевике пробка из флегматизирующе-
го газа (CO_2 , N_2 , Ar, He, воздух) достаточно надежно предохраняет
установку от обратного удара.

Для полного предотвращения обратного удара в коммуникациях
необходимо устанавливать огнепреградители (см. рис. 125). Доста-
точно надежны огнепреградители, представляющие собой корпус,
внутри которого располагается стакан с пористыми металлокерами-
ческими вставками. Принципы расчета и конструирования огнепрегра-
дителей изложены в специальной литературе.

Системы автоматического управления и регулирования. В установ-
ках для детонационного напыления применяют ручной, полуавтома-
тический и автоматический режим управления. Пульт управления рас-
полагают в изолированном от бокса помещении. Наблюдение за про-
цессом осуществляется визуально через прозрачную перегородку.
Наиболее надежным является автоматический режим работы. При
этом обеспечивается стабильное качество покрытий. Могут быть ис-

пользованы различные системы автоматического регулирования. Однако алгоритмы функционирования установок различаются мало (обычно это открывание клапанов газопитания, подача порции порошка, заполнение буферного устройства для предотвращения обратного удара, подача импульса на свечу для воспламенения рабочей смеси, продувка камеры). В СССР созданы системы, обеспечивающие автоматическое управление и регулирование процессом детонационного напыления.

Особенно большое распространение для детонационно-газового напыления получили автоматические комплексы. В состав комплек

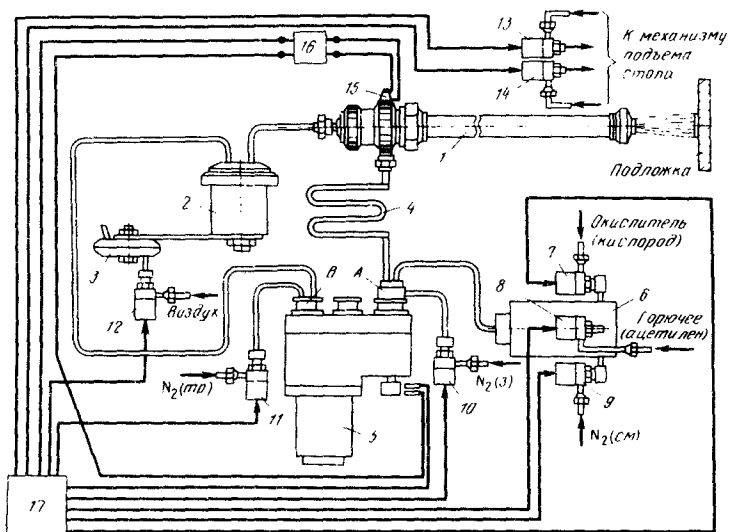


Рис. 145. Схема АДК "Прометей" для детонационно-газового напыления: 1 – взрывная камера; 2 – дозатор порошка; 3 – пневмовибратор дозатора; 4 – буферный змеевик; 5 – блок распределения золотниковый; 6 – блок смеси-сеприготовления; 7–14 – электропневмоклапаны; 15 – искровая свеча; 16 – генератор импульсов высокого напряжения; А и В – газораспределительные каналы; N_2 (тр) – транспортирующий азот

са входит: установка для ДГН, блок автоматического управления; газораспределительный пульт, манипулятор и другие элементы. На рис. 145 приведена схема автоматического детонационного комплекса (АДК) "Прометей" (см. рис. 142, б).

§ 9. Установки для электродуговой металлизации

Установки для электродуговой металлизации комплектуются распылителем ручного, стационарного или смешанного типа; источником

питания дуги; системой подачи сжатого газа (в основном воздуха) и пультом управления.

Существуют следующие электрометаллизационные распылители: ручные (ЭМ-3; ЭМ-3а; ЭМ-9; ЭМ-10; ЭМ-14) и стационарные (ЭМ-6; ЭМ-12; ЭМ-15). Некоторые из них, например ЭМ-14, могут быть использованы как для ручного, так и стационарного напыления. В последние годы наметились тенденции к выпуску комплектного металлизационного оборудования. В состав комплекта входит не только металлизационный распылитель (один или несколько), а также источник питания к нему, кассеты для проволоки и пульт управления.

Электродуговые металлизационные распылители. Конструктивная схема распылительной головки двухэлектронного дугового металлизатора показана на рис. 146. В разъемном корпусе головки 1 из электро-

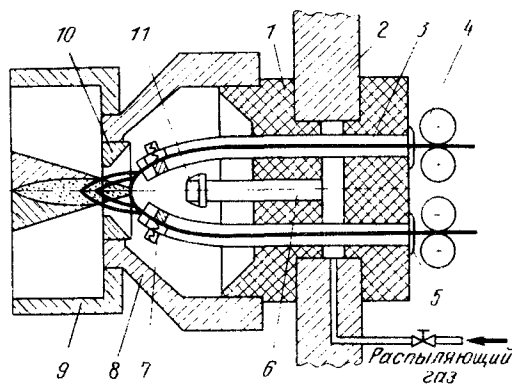


Рис. 146. Конструктивная схема распылительной головки электродугового металлизатора

изоляционного материала имеются направляющие каналы 3 для подачи электродной проволоки. В центральной части находится канал для подачи распыляющего газа 6, который заканчивается соплом 11, формирующим металлизационную струю. На входе направляющих каналов устанавливают токопроводящие шины 5, а на выходе — контактные прижимы 7. Для подачи проволоки используют механизм 4. К корпусу головки крепится газовый колпак 8 со сменной вставкой 10 и защитным кожухом 9. Распылительная головка закреплена в корпусе аппарата 2. Многие распылительные головки не имеют газового колпака и защитного кожуха. Особенно это относится к станочным аппаратам. При эксплуатации необходимо обращать внимание на контактные токоподводящие прижимы. Для обеспечения надежного электрического контакта с проволокой их следует периодически зачищать и быстро заменять.

Распылительные головки электродуговых металлизационных аппаратов не взаимозаменяемы.

Источники питания дуги. Источник следует выбирать в соответствии с теоретическими предпосылками, изложенными в § 3 данной главы. Наиболее целесообразно применять источники постоянного тока с пологопадающими, жесткими или возрастающими ВАХ. Машинные генераторы, например, сварные типа ПСГ не обладают требуемыми динамическими свойствами. Диодные или тиристорные выпрямители практически безинерционны. Их применение позволяет осуществлять стабильное горение дуги без коротких замыканий. В схеме питания дуги могут быть задействованы сварочные выпрямители типа ВСГ, ВСП и др. Однако лучшие результаты достигаются при применении специализированных источников для дуговой металлизации.

Электрометаллизационный распылитель ЭМ-14. Это одна из последних разработанных моделей. Предназначен для напыления покрытий из многих проволочных материалов. Аппарат рассчитан на проведение ручных работ. Однако предусмотрено его использование в механизированных установках. Механизм подачи проволоки укомплектован воздушной турбинкой (см. рис. 120, в) с индукционным регулятором скорости. Этим обеспечивается широкий диапазон плавного изменения скорости подачи проволоки. Воздушная турбинка развивает высокие обороты, достигающие 30000 об/мин. Во избежание быстрого износа следует особое внимание обращать на смазку подшипников и червячных пар в редукторе. При профилактике распылителя запрещается разборка ротора турбинки и связанного с ним регулятора. В противном случае нарушится заводская балансировка.

Электрометаллизационный распылитель ЭМ-12. Относится к стационарному типу. В приводе используется асинхронный электродвигатель с постоянным числом оборотов и регулируемый редуктор. Сменными шестернями производится ступенчатая (8 ступеней) настройка аппарата на заданную скорость подачи проволоки. Два ведущих ролика, от которых получают вращение прижимные ролики, смонтированы на качающейся подвеске. Такая система обеспечивает надежную подачу проволоки с небольшими диаметрами, особенно проволоки, изготовленной из низкоуглеродистых сталей.

Электрометаллизационный распылитель ЭМ-15. Является усовершенствованной моделью аппарата ЭМ-12. В приводе подачи проволоки применен электродвигатель постоянного тока с тиристорным регулятором, что обеспечивает плавную настройку скорости подачи проволоки в широких пределах (1 – 14 м/с).

Подготавливается к выпуску электрометаллизатор ЭМ-16, обладающий высокой производительностью и работающий на токах до 1500 А.

Комплект для электродуговой металлизации КДМ-2. Относится к усовершенствованной модели комплекта КДМ-1. В состав КДМ-2 входит электрометаллизационный распылитель ЭМ-14, тиристорный специализированный источник питания

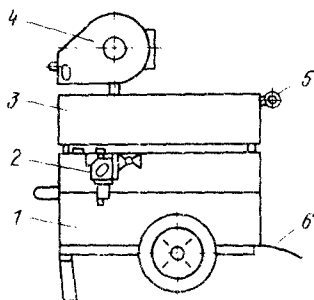


Рис. 147. Компановка установки для электродуговой металлизации:

1 – источник питания; 2 – распылитель; 3 – пульт управления; 4 – кассеты с проволокой; 5 – подвод расплаивающего газа; 6 – силовой кабель

ТИМЕЗ-500; переносная стойка с катушками для проволоки; пульт управления; воздушный фильтр и средства индивидуальной защиты металлизатора. Применение индуктивного источника питания с жесткой вольтамперной характеристикой и плавным регулированием напряжения холостого хода ($U_0 = 17 + 44 V$) обеспечивает высокую стабильность процесса плавления проволоки с минимальным разбрызгиванием. Благодаря этому повышается коэффициент использования металла на 10–15%. Источник питания ТИМЕЗ-500, разработанный в ЧСФР, относится к тиристорным выпрямителям и обратными связями. Принцип его работы аналогичен другим, ранее рассмотренным схемам этого типа (см. рис. 114). В установке предусмотрен контроль давления воздуха на выходе из сопла. Контролируется как верхний, так и нижний предел расхода воздуха. При выходе за установленные пределы автоматика обеспечивает отключение силовой цепи.

Таблица 20. Технические характеристики электродуговых металлизаторов

Характеристика	ЭМ-12	ЭМ-14	ЭМ-17	КДМ-3-1				
				КДМ-3-2				
Мощность дуги, кВт	16	14	16	16/16				
Ток дуги, А	500	320	400	400/400				
Напряжение на дуге, В	17–35	17–40	17–40	17–40				
				17–40				
Расход воздуха, м ³ /ч	150	80	90–150	60–150				
				60–90				
Давление воздуха, МПа	0,5–0,6	0,5–0,6	0,3–0,6	0,3–0,6				
				0,5–0,6				
Диаметр проволоки, мм	1,5–3,0	1,5–2,0	1,5–2,5	1,5–2,5				
				1,5–2,5				
Скорость подачи проволоки, м/с	0,065–0,23	0,017–0,2	0,023–0,23	0,023–0,23				
				0,02–0,2				
Производительность, кг/ч:								
				по алюминию	20	10	12,5	12,5/12,5
				по стали	14	8	18,8	18,8/18,8
Масса распылителя, кг	22,6	2,2		14,5/2,5				

Комплект электродуговой металлизации КДМ-3. Является усовершенствованная модель установки КДМ-2. Выпускается в двух исполнениях: КДМ-3-1 и КДМ-3-2. КДМ-3-1 специализирован для механизированного и автоматизированного напыления покрытий распылением стальной проволоки диаметром 2,0 мм с целью восстановления и упрочнения деталей машин и механизмов. Может быть также использован для напыления защитных покрытий из алюминия и цинка. В комплект входит стационарный аппарат ЭМ-17.

КДМ-3-2 специализирован для напыления покрытий распылением алюминиевой проволоки (диаметром 2,0 мм) и цинковой (диаметром 2,5 мм) ручным способом в монтажных и цеховых условиях. В комплект входит ручной аппарат ЭМ-14М. КДМ-3 и КДМ-3-1 укомплектованы источником питания дуги ТИМЕЗ-500 (рис. 147).

Технические характеристики металлизационных аппаратов приведены в табл. 20.

§ 1. Методы вакуумного конденсационного напыления и их классификация

В методах и технологических особенностях вакуумного конденсационного напыления покрытий встречается много общего. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть обобщенную схему процесса (рис. 148).

Известно, что покрытия при вакуумном конденсационном напылении формируются из потока частиц, находящихся в атомарном, молекулярном или ионизированном состоянии. В покрытия переходят нейтральные и возбужденные частицы (атомы, молекулы, кластеры) с нормальной и высокой энергией и ионы с широким диапазоном энергий. Поток частиц получают распылением материала посредством воздейст-

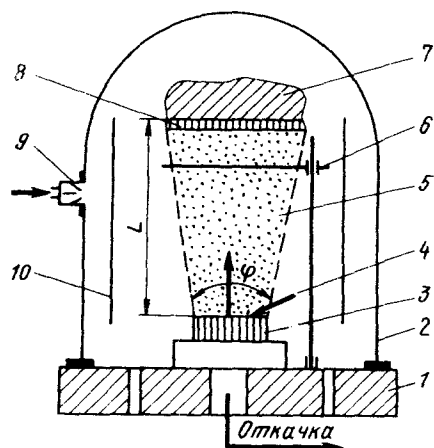


Рис. 148. Обобщающая схема процесса вакуумного конденсационного напыления покрытий:

1 — базовая плита; 2 — камера; 3 — распыляемый материал; 4 — подведение энергии для распыления материала; 5 — поток напыляемых частиц; 6 — заслонка; 7 — напыляемое изделие; 8 — покрытие; 9 — натекаТЕЛЬ рабочего газа; 10 — экран

вия на него различными энергетическими источниками. Различают распыление наносимого материала методом термического испарения, взрывного испарения — распыления и ионным распылением твердого материала. Процесс ВКН проводят в жестких герметичных камерах при давлении $13,3 - 13,3 \times 10^{-3}$ Па. Благодаря этому обеспечивается необходимая длина свободного пробега частиц и защита процесса от взаимодействия с атмосферными газами. В общем случае движущей силой переноса частиц в направлении к поверхности конденсации является разность в парциальных давлениях паровой фазы. Наиболее высокие давления пара, достигающие 13,3 Па и более, наблюдается вблизи поверхности распыления (испарения). Это и обуславливает перемещение частиц в направлении поверхности изделия, где давление паров минимально. Другие силы переноса могут быть вве-

дены для частиц, находящихся в потоке в ионизированном состоянии. В этом отношении напыление покрытий из ионизированных паровых потоков предпочтительно. Кроме того, ионизированные частицы обладают большей энергией. Это облегчает формирование покрытий.

Процесс вакуумного конденсационного напыления покрытий целесообразно рассматривать состоящим из трех стадий: 1) переход конденсированной фазы (твердой или жидкой) в газообразную (пар); 2) формирование потока и перенос частиц на поверхность конденсации; 3) конденсация паров на поверхности напыления – формирование покрытия.

Для получения качественных покрытий необходимо гибкое управление этими процессами посредством создания оптимальных условий их протекания.

Две первые стадии в значительной мере определяют третью стадию. Это, в частности, следует из формул, определяющих скорость осаждения покрытия (v_n).

Для точечного источника распыления (испарения):

$$v_n = \frac{v_p S_p \cos \alpha}{4 \pi L^2}. \quad (XI.1)$$

Для плоского источника

$$v_n = \frac{v_p S_p \cos \alpha \cos \theta}{\pi L^2}, \quad (XI.2)$$

где v_p – скорость распыления (испарения); S_p – площадь распыления; L – дистанция переноса частиц; α – угол между потоками частиц и нормалью к поверхности напыления; θ – угол между направлением потока частиц и нормалью к поверхности распыления (испарения).

Первая стадия процесса должна обеспечивать наряду с регулируемой скоростью и площадью распыления отсутствие в потоке конденсированной фазы в виде жидких или твердых частиц. Во второй стадии необходимо стремиться к формированию потока с максимальной степенью ионизации паровой фазы. Благодаря этому создаются условия для повышения энергии частиц и управление потоками (фокусировка, отклонение) и др.

Методы вакуумного конденсационного напыления классифицируют по различным признакам:

способам распыления материала и формирования потока частиц – термическим испарением материала из твердого или расплавленного состояния, взрывным (интенсифицированным) испарением-распылением; ионным распылением твердого материала;

энергетическому (зарядовому) состоянию частиц – нанесение (нейтральными частицами, атомами, молекулами) с различным их энергетическим состоянием; напыление ионизированными частицами; напы-

ление ионизированными ускоренными частицами. В реальных условиях в потоке присутствуют различные частицы;

способу взаимодействия напыляемых частиц с остаточными газами камеры – напыление в инертной разреженной среде или высоком вакууме ($13,3 \cdot 10^{-3}$ Па); напыление в активной разреженной среде ($133 - 133 \cdot 10^{-1}$ Па).

Введение в камеру активных газов позволяет перейти к способу вакуумного реакционного нанесения покрытий. Частицы в потоке или на поверхности конденсации вступают в химическое взаимодействие с активными газами (кислородом, азотом, оксидом углерода и др.) и образуют соответствующие соединения: оксиды, нитриды, карбиды и др.

Схематически классификация ВКН покрытий показана на рис. 149. Выбор метода и его разновидностей определяется требованиями предъявляемыми к покрытиям с учетом экономической эффективности, производительности, простоты управления, автоматизации и др. Наиболее перспективны способы вакуумного конденсационного нанесения с ионизацией потока напыляемых частиц, стимулированные плазмой. Часто их называют ионно-плазменными.

К изделиям, напыляемым вакуумными конденсационными методами, представляют следующие основные требования: размеры напыляемых изделий должны соответствовать техническому уровню

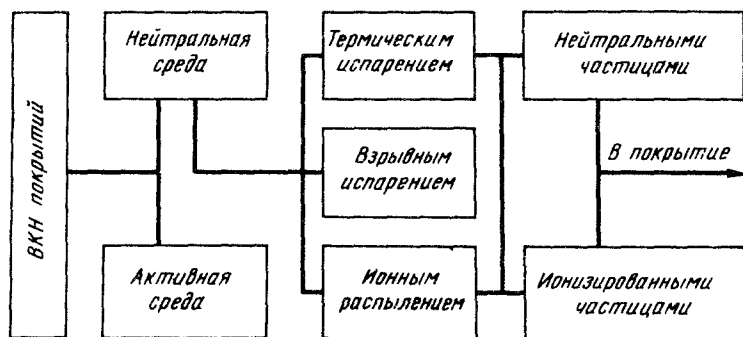


Рис. 149. Классификация методов и способов ВКН покрытий

современных установок; материал напыляемого изделия должен иметь невысокое давление насыщенных паров при температуре процесса; возможность нагрева поверхности напыления для повышения адгезионной прочности покрытий.

Вакуумное конденсационное напыление покрытий широко применяют в различных областях техники. Вакуумным реакционным напылением создаются износостойкие покрытия на изделия различного назначения: парах трения, прессовом и режущем инструменте и др.

Преимущества вакуумного конденсационного напыления заключаются в высоких физико-механических свойствах покрытий, возможности получения покрытий из синтезированных соединений (карбидов, нитридов, оксидов и др.); нанесение тонких и равномерных покрытий; использование для напыления широкого класса неорганических материалов.

Технологические процессы, связанные с вакуумным конденсационным напылением, не загрязняют окружающую среду и не нарушают экологию. В этом отношении они выгодно отличаются от химических и электролитических методов нанесения тонких покрытий.

К недостаткам методов вакуумного конденсационного напыления следует отнести невысокую производительность процесса (скорость конденсации около 1 мкм/мин), повышенную сложность технологии и оборудования, низкие показатели энергетических коэффициентов распыления и напыления.

Кристаллическая решетка конденсированных покрытий содержит много дефектов в виде вакансий и избыточных атомов и находится в состоянии неустойчивого равновесия. Последующая термическая обработка способствует упорядочению структуры.

§ 2. Основные общие параметры вакуумного конденсационного напыления и их влияние на эффективность процесса

Для вакуумного конденсационного напыления характерно большое количество параметров, оказывающих влияние на качество покрытий, производительность, коэффициент использования энергии и другие показатели эффективности процесса. При оценке качества покрытий наибольшее внимание уделяют адгезионной прочности и величине остаточных напряжений. Производительность процесса в основном определяется скоростью распыления (испарения) и значениями коэффициента использования металла.

Как и для газотермического напыления, рассмотрим влияние параметров вакуумного конденсационного напыления по группам с общих позиций вне зависимости от конкретных методов и способов ведения процесса.

Конструктивные параметры

Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывают: размеры и конструкция рабочей камеры; средства откачки; конструктивные особенности распылителя (испарителя) и др.

Размеры рабочей камеры определяются геометрией напыляемых изделий, одновременностью их загрузки, конструктивными особенностями распылителей и технологической оснастки и др. С размерами рабочей камеры в первую очередь связано колебание давления оста-

точных или рабочих газов в процессе напыления покрытий. В этом отношении увеличение объема камеры оказывает положительное влияние. Вместе с тем увеличение внутренней поверхности камеры связано с повышенным газоотделением.

Качество напыленных покрытий в значительной мере зависит от способа создания вакуума в рабочей камере. Наиболее высокие результаты реализуются при использовании безмасляной системы откачки с применением насосов сорбционного типа.

Эффективность процесса напыления связана также с конструктивными особенностями распылителя (испарителя). В частности, он должен обеспечивать минимальные потери энергии, подводимой к распыляемому материалу.

Энергетические параметры режима работы распылителя

Наиболее общим параметром режима распыления является удельная мощность, затрачиваемая на создание потока пара заданной плотности. Очевидно, что с увеличением энергии, подводимой к распыляемому (испаряемому) материалу, парциальное давление паров и плотность потока напыляемых частиц будут расти. Часть энергии, подводимой к распыляемому материалу, затрачивается на повышение энергетического уровня частиц в распыленном потоке. Таким образом, с увеличением энергии, подводимой к единице поверхности распыляемого материала, растет и производительность процесса. С увеличением плотности потока частиц при конденсации уменьшается критическая величина зародыша ($r_{кр}$) и увеличивается скорость их возникновения.

В условиях высокоскоростного напыления обычно формируется столбчатая структура покрытия. В этом случае каждый атом (ион) удерживается на поверхности напыления в точке столкновения без существенной поверхности диффузии. Регулированием подводимой мощности к распыляемому материалу получают покрытия с различной структурой и свойствами. Необходимо учитывать, что при высокоскоростных способах распыления материала посредством испарения в потоке пара увеличивается количество конденсированной фазы.

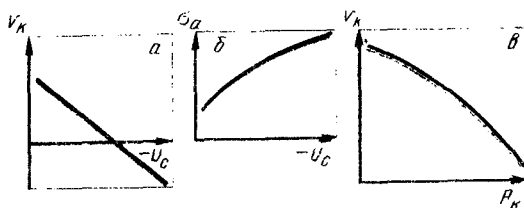


Рис. 160. Влияние величины отрицательного потенциала источника ($-U_{ис}$) на напыляемом изделии на скорость конденсации v_k покрытия (а) и его адгезионную прочность σ_a (б), скорость конденсации в зависимости от давления в камере P_k (в)

Качество покрытий, скорость конденсации и другие показатели зависят от энергии частиц, поступающих на поверхность напыления (рис. 150). Ускорение ионов в направлении поверхности напыления осуществляют воздействием электромагнитного или электрического поля посредством регулирования параметров этих источников.

Параметры распыляемого материала и условий ввода в зону распыления

Физико-химические свойства распыляемого материала и его температура оказывают большое влияние на процессы испарения и распыления. Эти параметры будут рассмотрены ниже применительно к соответствующим методам. Эффективность процесса зависит также от формы и размеров распыляемого материала. Выбор формы материала во многом определяется методом и способом распыления, условиями его подачи в зону распыления, физико-химическими свойствами и другими особенностями. Наиболее часто для распыления используют компактные материалы в виде стержней, проволоки, таблеток и дисков. Применяют и диспергированный материал в виде порошка, гранул и т.д.

Размеры материала выбирают из условий получения оптимальной площади распыления (испарения), максимального его использования и равномерной подачи в зону распыления.

Температура распыляемого материала. При обычном термическом испарении температура распыляемого материала имеет большое значение. При высокоскоростных способах распыления ионами или дуговым разрядом температура оказывает меньшее влияние на распыление материала.

Параметры, характеризующие условия напыления. К этой группе относятся важные параметры, оказывающие большое влияние на показатели эффективности процесса. К ним относятся: дистанция напыления, угол расхождения потока напыляемых частиц; угол встречи потока с поверхностью напыления, давление и рабочая среда; температура и размеры напыляемого изделия и др.

Дистанция напыления. Выбирают с соблюдением условия $L \ll \ll l$, где L — дистанция напыления; l — длина свободного пробега частиц. При неизменных значениях угла встречи потока частиц с поверхностью напыляемого изделия дистанция оказывает большое влияние на равномерность покрытия. В этом отношении проявляется идентичность с газотермическими методами. При вакуумных конденсационных методах напыления для паровых потоков применимы законы Ламберта — Кнудсена.

Первый закон констатирует, что интенсивность пара в направле-

нии поверхности напыления пропорциональна косинусу угла расхождения потока из точечного источника.

Второй закон связывает количество осажденного материала и покрытия в зависимости от дистанции напыления. Оно обратно пропорционально квадрату расстояния от распылителя (испарителя) до поверхности напыления. Так, например, при испарении материала с малой поверхности область равномерного покрытия при дистанции $L = 200$ мм распространяется на пятно напыления диаметром 80 – 120 мм. На практике для получения равномерных покрытий увеличивают дистанцию напыления, используют несколько распылителей, изменяют конфигурацию площади распыления; применяют различные траектории перемещения напыляемых изделий и др. Дистанция напыления оказывает влияние и на другие показатели эффективности. Увеличение дистанции свыше оптимальных значений снижает коэффициент использования металла. Изменение условий зарождения и роста покрытий приводит к снижению адгезионной прочности.

Для различных способов вакуумного конденсационного напыления дистанцию выбирают в широких пределах (от 20 до 500 мм).

Давление в камере (P_K). С этим параметром в первую очередь связана длина свободного пробега напыляемых частиц. В этом отношении максимальная степень разрежения (глубокий вакуум) облегчает процесс переноса частиц (рис. 150). Так, например, при $P_K = 10^{-4}$ Па длина свободного пробега частиц составляет 1000 мм, а при $P_K = 0,1$ Па она равна 10 мм. Давление насыщенных паров мало зависит от величины P_K . Однако диффузия частиц из пограничного слоя распылителя и скорость распыления (испарения) существенно снижаются при повышении P_K . Наряду с этим в камере снижается количество остаточных газов, активных по отношению к распыленному материалу. Давление в камере оказывает влияние и на равномерность напыленных покрытий. На практике иногда прибегают к увеличению давления в камере с целью получения покрытий с большой равномерностью по толщине. К повышению давления в камере прибегают при методах распыления материала электрическими разрядами. Высокий уровень разрежения не способствует стабильному горению дугового или тлеющего разряда. При вакуумных реакционных способах напыления давление в камере является, как это будет показано дальше, определяющим при синтезировании в покрытиях соединений различного типа.

Температура напыляемого изделия. Температура напыляемого изделия оказывается одним из наиболее значимых параметров процесса напыления. С температурой поверхности напыляемого изделия в первую очередь связана адгезионная прочность, структура покрытия, уровень остаточных и напряжений и, соответственно, его свойства.

Температура поверхности t_n напыления отличается от температуры в объеме покрытия t_0 . Разность $t_n - t_0$ оценивают в сотни градусов, время релаксации составляет порядка 10^{-12} с.

Различные исследователи предлагают зонные модели зависимости структуры толстых покрытий (свыше 1 мкм) от температуры поверхности напыления. Наиболее простой является трехзонная модель вакуумных конденсационных покрытий (рис. 151, а). В первой низкотемпературной зоне покрытия формируются при температурах напыле-

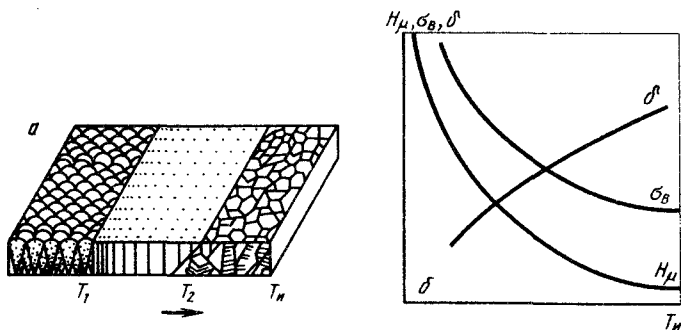


Рис. 151. Схема распределения структурных зон в напыленном покрытии (а) и качественные зависимости микротвердости H_{μ} , прочности σ_B и относительного удлинения материала покрытий δ от температуры напыляемого изделия T_n (б)

мой поверхности от обычных для окружающей атмосферы до граничной температуры T_1 . Ее значение оценивается примерно равным $0,3 T_{пл}$ распыляемого материала. При низких температурах в покрытии формируется специфическое дендритное (куполообразное) строение кристаллов с низкой когезионной прочностью и большим числом дефектов в виде вакансий, пор и каналов.

Во второй зоне (среднетемпературной) в интервале температур $T_1 - T_2$ в покрытии формируется ярко выраженное столбчатое строение.

С увеличением температуры ширина столбчатых кристаллов возрастает, а количество дефектов снижается. Температура T_2 оценивается примерно $0,45 - 0,5 T_{пл}$ распыляемого материала.

В третьей — высокотемпературной — при температуре напыляемой поверхности выше T_2 в покрытии формируется преимущественно равноосная структура¹.

¹ По-видимому, наиболее правильно выбирать температуру поверхности напыления от температуры кипения конденсирующегося материала и принять их равным, соответственно 0,10 и 0,33 от $T_{кип}$.

В табл. 21 приведены значения граничных температур T_1 и T_2 для толстых покрытий, напыленных из различных материалов. Метод напыления и состав парового потока (степень ионизации) мало влияют на изменение пределов температурных зон.

При температуре поверхности напыления выше T_2 в покрытии происходят процессы объемной рекристаллизации, приводящие к росту зерна. Изменяя температуру поверхности напыления и структуру покрытий, можно в широких пределах регулировать их механические свойства. Для конденсационных покрытий наблюдается четкая зависимость механических свойств от структуры. На рис. 151, б приведены качественные зависимости микротвердости H_{μ} ; временного сопротивления σ_b и относительного удлинения δ от температуры напыляемого изделия. Причем эти закономерности свойственны многим напыленным покрытиям: из чистых металлов, сплавов, соединений и композиционных составов.

Температура поверхности напыления оказывает большое влияние на адгезионную прочность покрытий. С увеличением температуры адгезионная прочность возрастает. Это особенно характерно при формировании покрытий из потока частиц с низким энергетическим уровнем, например с малой степенью ионизации. Температуру нагрева напыляемых изделий выбирают, исходя из многих предпосылок. При этом учитывают свойства материала и конструктивные особенности напыляемого изделия, требования, предъявляемые к структуре покрытия, уровень остаточных напряжений, способ напыления и т.д. Чем выше температура, тем вероятнее десорбция атомов (ионов) на поверхности конденсации. Существуют критические температуры по-

Таблица 21. Граничные температуры T_1 и T_2 и их отношения $T_1/T_{пл}$, $T_2/T_{пл}$ трехзонной структурной модели формирования покрытий

Материал	$T_{пл}, K$	T_1, K	$T_1/T_{пл}$	T_2, K	$T_2/T_{пл}$
Ti	1945	643 ± 10	0,33	948 ± 30	0,49
Ni	1726	543 ± 10	0,31	723 ± 10	0,42
Cu	1356	433 ± 10	0,32	673 ± 20	0,50
Fe	1809	563 ± 20	0,31	863 ± 20	0,48
Be	1573	473 ± 20	0,29	1023 ± 50	0,63
Ni + 20 % Cr	1673	500 ± 50	0,30	870	0,52
Mo	2883	923 ± 20	0,32	1200	0,42
W	3683	1133 ± 50	0,30	1723 ± 50	0,47
Cr ₂ O ₃	2973	648 ± 10	0,22	1273 ± 100	0,43
Al ₂ O ₃	2323	623 ± 10	0,26	1173 ± 100	0,50
TiC	3340	1070 ± 30	0,31	-	-
ZrC	3690	1323 ± 50	0,36	1623 ± 50	0,44

Поверхности напыляемых изделий, выше которых рост покрытия из низкоэнергетических потоков не происходит.

С увеличением температуры поверхности напыления скорость конденсации уменьшается. Исключение составляют способы реакционного осаждения покрытий.

В зависимости от условий подогрев напыляемых изделий осуществляется от температуры 300 °С и выше.

Параметры потока напыляемых частиц

Эта группа параметров определяется ранее рассмотренными параметрами и оказывает решающее влияние на показатель эффективности процесса вакуумного конденсационного напыления.

К параметрам потока частиц относят: плотность потока напыляемых частиц (N , частиц/(см²·с)); энергию напыляемых частиц (W , эВ/ат); степень ионизации напыляемых частиц (η_i , %); скорость частиц в направлении поверхности напыления (v_c , м/с); угол расхождения потока распыленных частиц (φ , град).

Ориентировочная плотность и энергия частиц для различных способов вакуумного конденсационного напыления приведены на рис. 152. Область I охватывает в

основном способы распыления термическим испарением. Она характеризуется высокими плотностями потока напыляемых частиц $10^{16} - 10^{24}$ 1/см² с малыми значениями энергии ($W \leq 0,5$ эВ). Область II характерна для ионного распыления материала с последующим ускорением заряженных частиц. Область III включает высокоскоростные способы распыления с последующей ионизацией частиц и их ускорением.

Верхняя граница (сплошная линия) соответствует максимально допустимому потоку энергии на поверхность напыления. Степень ионизации потока напыляемых частиц зависит от способа напыления. Термическое испарение даже электронным лучом дает малую степень ионизации (0,01 - 1,0 %). Степень ионизации любых потоков может быть увеличена применением дополнительных источников энергии. Дуговые способы испарения и распыления обеспечивают высокую степень ионизации потока (до 90 %).

Скорость частиц в направлении поверхности изделия зависит от способа напыления, применения ускоряющих устройств, характеризуется значениями 2000 м/с и более.

Угол расхождения частиц при распылении колеблется в широких пределах и определяется способами распыления, поверхностью распыления и др. Для точечного источника распыления угол расхождения подчиняется закону косинуса.

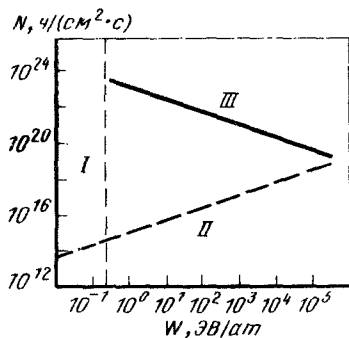


Рис. 152. Диаграмма распределения плотности потока частиц N и их энергии W для различных способов ВКН

§ 3. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением

Распыление материала покрытий осуществляется посредством его термического испарения. Наиболее высокая эффективность испарения достигается при нагреве материала выше температуры его плавления.

Однако возможно образование потока с достаточной для напыления концентрацией частиц и при испарении твердого материала (хром и др.). На рис. 153, а приведена обобщенная схема процесса напыления покрытий термическим испарением расплавленного материала. Для нагрева материала применяют различные источники теплоты: резистивные, электронный и световой луч, индукционные и дуговые. Соответственно этому различают и способы напыления покрытий термическим испарением. Для любого способа напыления необходим испаритель. Его назначение — удерживать расплавленный материал при

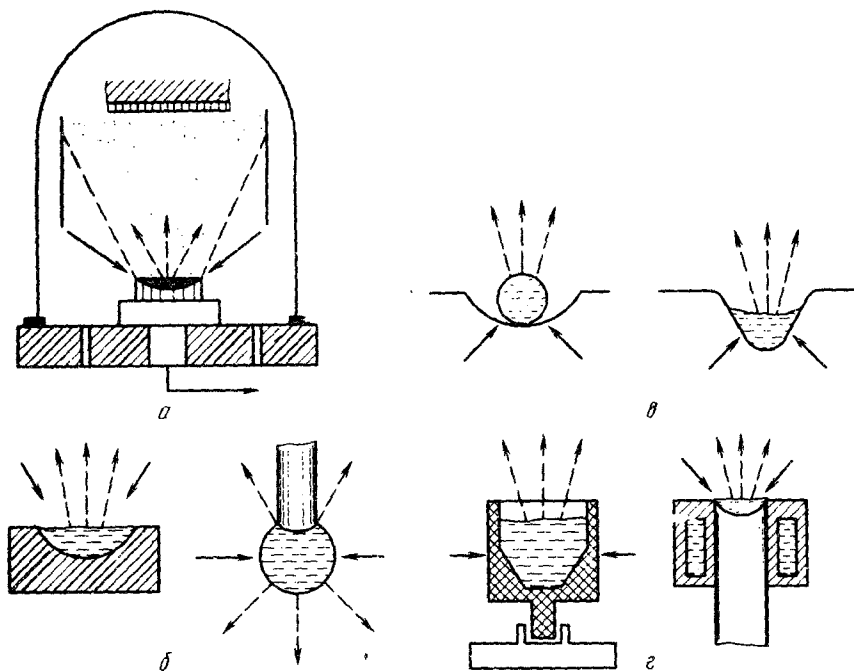


Рис. 153. Обобщенная схема ВКН покрытий термическим испарением (а) и способы испарения материала (б-з). Сплошными стрелками условно показано подведение теплоты к испаряемому материалу, пунктирными — поток пара

температуре, достаточной для получения требуемого давления паров (1 – 100 Па). Для большинства материалов, представляющих практический интерес, эти температуры превосходят 1000 – 2000 °С.

Наиболее чистый поток пара обеспечивается при локальных способах нагрева и удержания расплавленного материала (рис. 153, б). При других способах нагрева неизбежно контактирование расплавленного материала либо с материалом тигля (рис. 153, г), либо с материалом нагревателя – прямой резистивный нагрев (рис. 153, е). При “контактном” нагреве необходимо обеспечивать минимальную степень взаимодействия расплавленного материала с тиглем или нагревателем. Кроме того, материал тиглей и нагревателей следует выбирать с незначительной упругостью паров и высокой стабильностью состава. При соблюдении названных требований удастся избежать существенного загрязнения покрытий примесными частицами.

Параметры вакуумного конденсационного напыления покрытий термическим испарением и их влияние на эффективность процесса

Наиболее значимым показателем эффективности процесса является скорость испарения распыляемого материала. В общем случае все материалы способны к испарению при температуре выше абсолютно нуля. Условно принято считать температуру испарения той, при которой давление насыщенных паров составляет 1,33 Па. Давление насыщенных паров (P_0), как известно, определяется уравнением Клаузиуса – Клайперона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{и}}{T_{и}(V_{п} - V_{ж})}, \quad (XI.3)$$

где $\Delta H_{и}$ – теплота испарения; $V_{п}$, $V_{ж}$ – молярные объемы пара и жидкости; $T_{и}$ – температура поверхности испарения.

Для расчетов обычно пользуются уравнением:

$$\lg P_0 = A T^{-1} + B \lg T + C T + D, \quad (XI.4)$$

где A , B , C , D – константы.

При испарении в высокомолекулярном вакууме скорость испарения [$v_{и}$, (г/см³) · с] определяют с помощью соотношения Ленгмюра:

$$v_{и} = 4,44 \cdot 10^{-4} P_0 \sqrt{M/T}, \quad (XI.5)$$

где M – молекулярная масса материала.

В сложных расплавленных системах наблюдается избирательное испарение элементов, обусловленное их различной летучестью. Испарение элементов в расплавах описывается законом Рауля. Для бинарного сплава он может быть записан в следующем виде:

$$\frac{P_A - P}{P_A} = \frac{N_B}{N_A + N_B} = p_B, \quad (\text{XI.6})$$

где P_A — давление пара чистого элемента A ; P — давление пара того же элемента A при добавке элемента B ; N_A, N_B — число молей элементов A и B в сплаве; p_B — молярные примеси B .

При испарении сплавов в вакууме нельзя рассматривать испарение каждого элемента изолированно без учета их взаимного влияния. Для большинства реальных сплавов характерно отклонение от закона Рауля.

В этих случаях при расчетах вводят коэффициент активности представляющий собой отношение реального давления пара к давлению паров над идеальным расплавом. Обычно f определяется экспериментально. Например, в медноцинковом сплаве при концентрациях цинка больше 80 % $f \approx 1$. Система хорошо подчиняется закону Рауля. При малых концентрациях цинка наблюдаются отрицательные отклонения от закона Рауля.

При напылении покрытий стационарным термическим испарением трудно получать сложные покрытия из сплавов или соединений. Решение задачи облегчается применением готовых сплавов обеспечивающих заданный состав покрытия или использованием отдельных испарителей по каждому элементу сплава. Получение идентичного состава испаряемого материала может быть достигнуто взрывным испарением.

Избирательность испарения элементов сплава приводит к получению слоистой структуры покрытия.

Рассмотрим влияние параметров вакуумного конденсационного напыления термическим испарением на показатели эффективности процесса.

Конструктивные параметры. Большое влияние на скорость испарения эффективный КПД, состав потока частиц и качество покрытий оказывает конструкция испарителя. Прежде всего испаритель должен обеспечивать минимальные тепловые потери от испаряемого материала. Благодаря этому сокращается количество энергии, необходимой для испарения материала. Например, применение керамических тиглей при электронно-лучевом испарении снижает мощность источ-

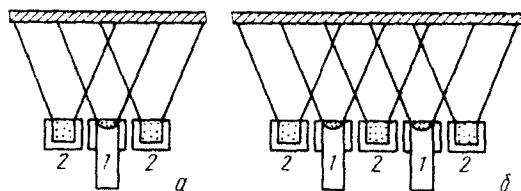


Рис. 154. Схема испарения из трех (а) и пяти (б) источников:
1 — металлические материалы; 2 — неметаллические материалы

ника теплоты, необходимую для испарения, в 4 – 6 раз по сравнению с медным водоохлаждаемым тиглем. В то же время из медных водоохлаждаемых тиглей можно испарять многие материалы и получать покрытия без изменения исходного состава. Одновременно применение нескольких испарителей (рис. 154) позволяет получать покрытия сложные по составу, композиционные и с высокой равномерностью по толщине.

Энергетические параметры режима работы испарителя

Эти параметры определяют энергию, подводимую к испаряемому материалу, и уровень использования такой энергии.

Общим параметром режима работы испарителя является электрическая мощность, подводимая к источнику теплоты: резистору, электронному лучу, индуктору, дуге и т.д. С увеличением мощности источника электропитания возрастает и мощность источника теплоты. Регулирование мощности источника электропитания осуществляется за счет изменения тока или напряжения. С мощностью источника теплоты, распределением ее по поверхности нагрева связана температура испаряемого материала и поверхность испарения. Эти показатели в наибольшей мере ответственны за производительность процесса. В практике напыления реализуются мощности источника электропитания от 0,5 до 200 кВт.

Параметры распыляемого материала и условий его ввода в зону испарения. Из уравнения (XI.3) – (XI.5) следует, что давление насыщенных паров и скорость испарения при выбранном материале зависят от температуры поверхности испарения. Регулирование мощности источника теплоты доводят температуру испаряемого материала, при которой $P_0 > 1,33$ Па. С увеличением температуры испаряемого материала давление насыщенных паров резко возрастает. Так, при испарении алюминия и хрома увеличение $T_{и}$ на 10 – 15 % приводит к возрастанию P_0 почти на порядок. На рис. 155 показаны зависимости скорости испарения от температуры для большинства элементов, используемых для вакуумного конденсационного напыления покрытий. В табл. 22 приведены рекомендуемые температуры испарения различных материалов для достижения давления насыщенных паров, равным 1,33 Па. Давление насыщенных паров и скорость испарения существенно зависят от состояния испаряемой поверхности. Посторонние включения, наличие оксидной пленки и т.д. затрудняют протекание процесса испарения. Недопустима также высокая концентрация газообразных примесей в испаряемом материале. Большое значение для стабилизации процесса имеет форма и размеры поверхности испарения. Это достигается различными способами и, в частности, подпиткой при тигельном испарении или подачей стержневого ма-

териала по мере его расходования. До подпитки тиглей применяют порошковые или проволочные материалы. Неравномерная подача приводит к колебанию уровня жидкометаллической ванны. Это влияет на характер распределения элементов при электронно-лучевом напылении покрытий. Постоянство уровня ванны достигается с помощью различных систем сложения, например, лазерного луча.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. Большое влияние оказывают следующие параметры: давление в камере,

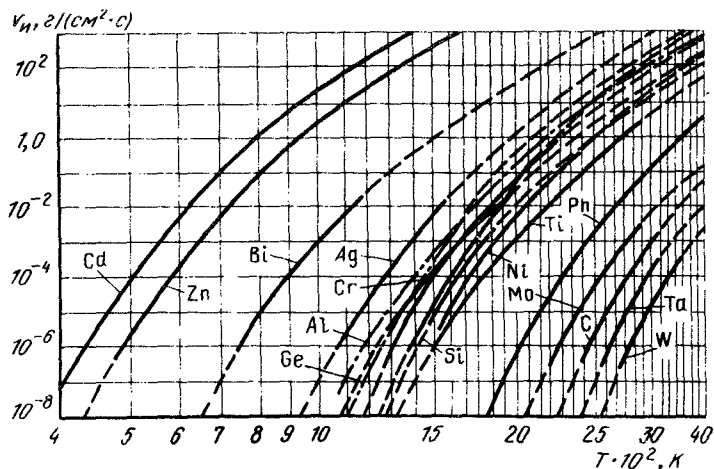


Рис. 155. Зависимость скорости испарения от температуры для некоторых элементов

Таблица 22. Рекомендуемые испарения температуры различных материалов для достижения $P_0 = 1,33$ Па

Материал	$T_{и}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	Материал	$T_{и}, ^\circ\text{C}$	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{кип}, ^\circ\text{C}$
Кадмий	264	320	767	Платина	2100	1760	4410
Свинец	715	327	1744	Молибден	2530	2622	4804
Серебро	1030	960	2212	Вольфрам	3230	3345	5930
Алюминий	1220	660	2370	Хлористый натрий	670	800,8	1465
Медь	1260	1083	2370	Хлористый магний	1130	1263	2270
Золото	1400	1063	2530	Диоксид кремния	1250	1993	2250
Хром	1400	1845	2508	Хлористый кальций	1300	1418	2530
Никель	1530	1455	2730	Диоксид алюминия	1800	2050	3250
Титан	1750	1672	3260				

дистанция напыления и температура поверхности изделия. Другие параметры рассмотрены ранее в общих закономерностях вакуумного конденсационного напыления.

Давления в камере P_K выбирают от 10^{-2} Па и ниже. При более высоких давлениях ($P_K > 1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) скорость испарения падает.

Над поверхностью испарения образуется пограничный слой. Давление в камере оказывает влияние на диффузию пара из этого слоя. Следует отметить, что упругость паров практически не зависит от давления P_K . При высоком давлении насыщенных паров ($P_0 > 1,33$) скорость испарения снижается. Это объясняется уменьшением длины свободного пробега частиц над испарителем.

Дистанцию напыления выбирают в пределах 150 – 250 мм. Для оптимальных значений P_K – это расстояние значительно меньше длины свободного пробега напыляемых частиц. Увеличение дистанции положительно влияет на равномерность покрытий.

Наибольшее влияние на адгезионную и когезионную прочность покрытий и их структуру оказывает температура поверхности напыляемых покрытий.

Невысокие температуры (менее 0,3 от температуры плавления расплавленного материала) способствуют формированию на поверхности изделий слабо сцепленных покрытий с низкой когезионной прочностью. Основная причина формирования некачественных покрытий по-видимому, связана с невысоким энергетическим уровнем напыляемых частиц. В табл. 23 приведены минимальные значения температуры напыляемых изделий для различных сочетаний материалов покрытия и изделия.

Параметры потока напыляемых частиц. Ранее рассмотренные параметры обеспечивают создание потока частиц, характеризующегося следующими показателями: плотность потока $10^{16} - 10^{22}$ частиц/(см² · с); средняя кинетическая энергия 0,2 – 0,5 эВ; степень ионизации 0,01 – 1,2 %.

Высокая плотность потока частиц обеспечивает повышенную произ-

Таблица 23. Минимальные температуры (°С) напыляемых изделий для различных сочетаний материалов изделий и покрытий

Материал покрытия	Температура, °С, матрица изделия					
	Ti	Cu	Mo	Fe	Nb	Ni
Молибден	650	500	750	350	400	400
Хром	650	450	700	600	–	400
Медь	–	–	400	450	400	350
Никель	–	350	500	350	–	–

водительность процесса. Скорость роста покрытий достигает 1 мкм/мин и выше.

Для повышения степени ионизации и энергии напыляемых частиц используют, как это будет показано, различные способы стимуляции потоков, например, плазмой.

Резистивный нагрев при напылении покрытий. Нагрев распыляемого материала осуществляют джоулевым теплом.

Передача теплоты от резистора к распыляемому материалу происходит или непосредственно (рис. 156, а, б) или через стенку тигля (рис. 156, в, г). Часто в качестве резисторов используют лодочки с различным рабочим объемом.

К материалам, используемым для изготовления резистивных испарителей, предъявляются следующие требования: давление пара материала испарителя при температуре процесса должно быть пренебрежимо мало; материал испарителя должен хорошо смачиваться рас-

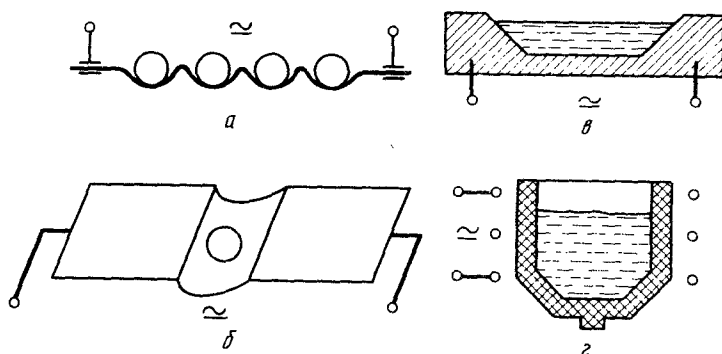


Рис. 156. Способы резистивного нагрева распыляемого материала:
а — проволочный, б — ленточный, в — лодочка, г — тигельный

пыляемым материалом для обеспечения между ними хорошего теплового контакта; распыляемый материал не должен образовывать с материалом резистора или тигля различного рода соединения, приводящие к загрязнению покрытия и разрушению испарителя.

По конструктивным признакам резистивные испарители разделяются на проволочные, ленточные, лодочные и тигельные.

Большим достоинством способов вакуумного конденсационного напыления с резистивным нагревом распыляемого материала является простота конструкции испарителя, несложность электропитания; удобство контроля и регулирования режима работы распылителя (испарителя).

Основной недостаток испарителей с резистивным нагревом заключается в ограничении максимальной температуры испарения до 1500 °С.

Кроме того, эти способы энергоемки, характеризуются низкой удельной мощностью и малопроизводительны.

Высокочастотный индукционный нагрев при напылении покрытий термическим испарением. Тигель с распыляемым материалом, аналогичный показанному на рис. 156, г, устанавливают на теплоизоляционной подставке. Нагрев и распыление материала осуществляет высокочастотным индуктором. Переменное электромагнитное поле вызывает колебательные движения полярных молекул и заряженных частиц в нагреваемом материале. Энергия, полученная частицами из электромагнитного поля, передается другим атомам и молекулам. Благодаря этому и происходит непосредственный нагрев материала в тигле. Время нагрева невелико и составляет (в зависимости от массы материала и мощности высокочастотного генератора) от нескольких секунд до долей секунд. При испарении материала образуется поток пара, направленный к поверхности напыляемого изделия. Процесс ведут, как обычно, в жестких герметичных камерах, различных по конструктивному исполнению. Тигли изготавливают из различных материалов в соответствии с требованиями, сформулированными для нагревателей, контактирующих с распыляемым материалом. Часто, например, используют тигли, изготовленные из порошковой смеси нитрида бора и диборида титана.

По сравнению с резистивным нагревом индукционный высокочастотный нагрев является значительно более эффективным. Коэффициент использования энергии существенно повышается. Недостатком способа вакуумного конденсационного напыления с индукционным нагревом распыляемого материала является достаточно сложное оборудование и высокая стоимость.

Электронно-лучевой нагрев при вакуумном конденсационном напылении покрытий. Получил наибольшее распространение для нагрева и испарения распыляемого материала. Известно много различных схем испарителей и установок для вакуумного конденсационного напыления с применением электронно-лучевого нагрева. На рис. 157 приведены наиболее часто встречающиеся схемы. К катоду и аноду электронной пушки от источника питания подводится высоковольтное напряжение. В зависимости от типа пушки оно составляет 5 – 60 кВ. Термокотод (прямоканальный или косвенно-канальный) эмиттирует электроны, которые и ускоряются в направлении водоохлаждаемого анода. Отклоняющие и фокусирующие электромагнитные системы (катушки) направляют сформированный луч на испаряемый материал в виде стержня или водоохлаждаемого тигля.

Электронный луч относится к поверхностным источникам нагрева.

Электроны после прохождения электрического поля с разностью потенциалов U_0 ускоряются и приобретают кинетическую энергию

$$E_k = m_0 v_0^2 / 2 = e U_0, \quad (\text{XI.7})$$

где m_0 , v_0 , e – масса, скорость и заряд электрона. Например, проходя через поле с напряжением в 1 В, скорость составит $593 \cdot 10^3$ м/с.

Сущность нагрева заключается в электронной бомбардировке поверхности расплываемого материала. Кинетическая энергия электронов расходуется в основном на нагрев и испарение материала. Однако значительная ее часть теряется на образование вторичных электронов (15 – 30 %), рентгеновское излучение (около 0,1 %). Значительная часть энергии теряется при отражении электронов облаком пара.

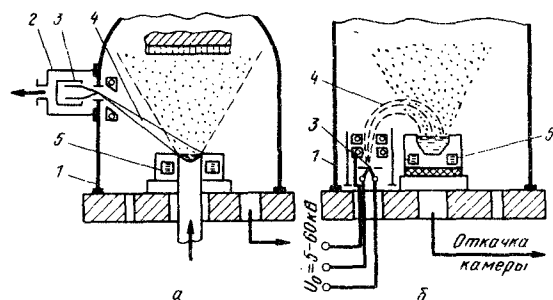


Рис. 157. Схемы электронно-лучевых испарителей для ВКН:

а – с независимыми вакуумными системами рабочей камеры и камеры электронной пушки; б – с совмещенной вакуумной системой; 1 – рабочая камера; 2 – камера электронной пушки; 3 – электронная пушка; 4 – электронный луч; 5 – водоохлаждаемый тигель

Энергия отраженных электронов расходуется на нагрев стенок камеры, напыляемого изделия и механизмов, размещенных в камере.

Необходимо учитывать особенности испарения при нагреве материала электронным лучом. Электроны тормозятся в поверхностном слое на глубине 1 – 2 мкм (при $U_0 = 15 \div 20$ кВ). Основное торможение происходит в конце пробега. Теплота выделяется в объеме тонкого поверхностного слоя. Это и обуславливает высокую эффективность электронно-лучевых испарителей, особенно при максимальных степенях фокусировки электронного луча.

Наиболее значимым параметром процесса при электронно-лучевом напылении покрытий является мощность луча.

Как и при других способах напыления покрытий термическим испарением, энергия атомов в потоке невелика и составляет 0,2 – 0,3 эВ; степень ионизации частиц 0,05 – 0,1 %. Однако для этого способа характерна высокая плотность парового потока.

К основным достоинствам способа напыления покрытий электронно-лучевым испарением относятся: высокая производительность; повышенные свойства покрытий и др.

Недостатки заключаются в повышенной сложности установок в изготовлении и эксплуатации; наличие жесткого излучения при высоких ускоряющих напряжениях. Способ электронно-лучевого напыления

особенно целесообразен при нанесении покрытий на большие поверхности, например на ленту в установках непрерывного действия и другие изделия.

Дуговой нагрев при напылении покрытий термическим испарением. Работы, выполненные в институте металлургии им. А.А. Байкова, показали возможность использования для испарения распыляемого материала дугового разряда прямой полярности. Первоначально для нагрева и расплавления материала применяли электронный луч, аналогичный описанному ранее, а затем источник теплоты заменяли на дуговой разряд с фиксацией анода на поверхности расплава. Схема процесса показана на рис. 158. В основу разрядного устройства положена конструкция электронной пушки с кольцевым катодом, питаемым от источника накала катода 1. Термокатод работает в режиме электронно-лучевого процесса. На распыляемый материал подается положительный потенциал от источников питания: высоковольтного 2 при электронно-лучевом нагреве и низковольтного 3 для дугового разряда. Электронный луч не только расплавляет и испаряет материал, но и ионизирует поток пара, создавая тем самым условия для последующего возбуждения дугового разряда. Энергия и количество частиц, бомбардирующих катод, недостаточны для эмиссии вторичных электронов. Поэтому возникающий разряд относят к несамостоятельным. Для облегчения возбуждения разряда целесообразно использовать натекание в камеру рабочего газа, например аргона. По мере интенсификации процесса натекание газа уменьшают. В дальнейшем разряд горит только в парах распыляемого материала при давлении в камере $10^{-2} - 10^{-3}$ Па. При этом параметры разряда составляют: сила тока до 150 А и более; напряжение 30 – 70 В.

Способ обеспечивает высокую производительность напыления, не уступающую чисто электронно-лучевому нагреву. Степень ионизации потока пара может достигать 100%. Благодаря этому появляется воз-

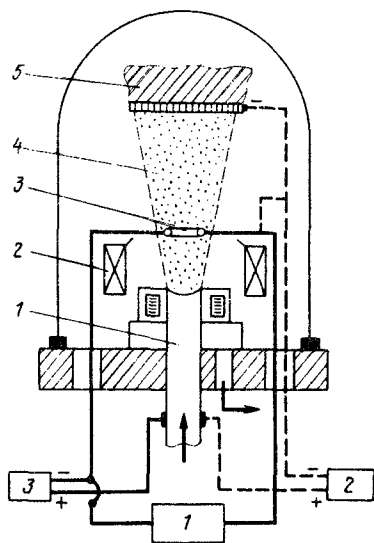


Рис. 158. Схема процесса напыления покрытий дуговым испарением расплавленного металла в вакууме:

1 – распыляемый материал (анод); 2 – система стабилизации и фокусировки; 3 – термокатод; 4 – поток напыляемых частиц; 5 – напыляемое изделие

возможность управления энергией частиц посредством их ускорения в направлении поверхности напыления. Для этих целей предусмотрен высоковольтный выпрямитель 2, отрицательный потенциал которого подается на изделие. Изменяя напряжение на источнике отрицательного смещения, проводят активацию и очистку поверхности.

Наиболее важным параметром, определяющим эффективность процесса, является мощность дуги. В установках, работающих по схеме испарителя с анодной формой дуги, реализуются высокие мощности разряда, достигающие 10 кВт и выше. Этим и достигается высокая производительность процесса. Практически полностью ионизированный поток пара позволяет формировать покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью без дополнительного нагрева изделия.

Способы повышения энергии напыляемых частиц при термическом испарении. Большинство способов напыления покрытий посредством испарения распыляемого материала не обеспечивает получение в потоке пара частиц с высокими значениями энергии. Это отрицательно влияет на качество покрытия. Возможности способов напыления покрытий термическим испарением существенно возрастают при ионизации парового потока. Для этих целей используют различные приемы. Наибольшую эффективность обеспечивает дуговой разряд в парах испаряемого материала. Это было показано в способе термического испарения дуговой прямой полярности (см. рис. 158). В этом случае источник нагрева не только расплавляет и испаряет материал, но и ионизирует поток напыляемых частиц. При других источниках нагрева (электронный луч и др.) требуются автономные источники ионизации. Часто для этих целей используют электрические разряды различных видов. Достаточно большое распространение получил тлеющий разряд в парах испаряемого материала. Напыляемое изделие выполняет роль катода, а испаритель является анодом.

Перспективен способ испарения материала в высокочастотной (индукционной, емкостной, смешанной) плазме низкого давления. При этом совмещаются операции испарения, возбуждения и ионизации атомов, а также формирование направленного потока частиц на поверхность конденсации.

§ 4. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий взрывным распылением материала

Взрывное распыление осуществляется локальным воздействием на поверхность материала энергетических импульсов. В результате этого в микроучастках создаются условия для высокоскоростного испарения твердого материала. При плотностях энергии $10^7 - 10^9$ Вт/см² на поверхности материала реализуется распылительно-испарительный

процесс с образованием потока напыляемых частиц. В большинстве случаев продукты распыления изотропно разлетаются в пределах полусферы. Основная часть продуктов эрозии состоит из паровой фазы. Практически всегда процесс распыления-испарения сопровождается образованием мельчайших частиц конденсированной фазы. Твердые или жидкие частицы имеют размер от долей до десятков микрон и разлетаются со скоростью 1 – 10 м/с. Такие частицы часто называют капельной фазой потока. Одной из причин появления капельной фазы является оклюзия газов, неравномерность микро- и макроструктуры распыляемого материала и другие особенности. Переход их в покрытие часто недопустим. Поэтому при напылении покрытий способами взрывного распыления необходимы устройства для отделения конденсированной фазы от основного потока напыляемых частиц.

Уровень современной техники позволяет осуществлять взрывное распыление-испарение с применением различных импульсных источников теплоты, перемещающихся по поверхности распыляемого материала. Это может быть электронный или лазерный луч, электрические разряды.

Взрывное испарение осуществляют также подачей материала в нагретый до высокой температуры испаритель.

Напыление покрытий взрывным распылением материала дугой низкого давления

Наиболее эффективно процесс распыления материала осуществляется при подаче на него отрицательного потенциала источника питания.

В практике такой разряд называют дугой обратной полярности или катодной формой дуги. На рис. 159 показана схема вакуумного напыления покрытий распылением катода дугой низкого давления – электродуговой испаритель. Для введения процесса в камеру создается вакуум $10 - 10^{-1}$ Па. Между распыляемым материалом-катодом 2 и медным водоохлаждаемым анодом 4 возбуждается дуговой разряд. Для этой цели применяют силовые источники питания постоянного тока 1 с напряжением холостого хода 60 – 80 В. Для первоначального возбуждения дуги (пробоя межэлектродного пространства) используют различные схемы (вспомогательный электрод, плавкие вставки и др.). Для стабилизации катода в пределах площади распыляемого материала предусмотрена электромагнитная катушка 8. Дуговой разряд 7 существует в парах материала катода. В отдельных катодных пятнах, состоящих в свою очередь из отдельных элементарных ячеек, происходит непрерывный процесс самопроизвольного распада ячеек и непрерывное образование новых. Плотность тока в катодных пятнах составляет $10^5 - 10^7$ А/см² при частоте колебаний такого же порядка. Как видим, в этом отношении дуга самопроизвольно выполняет роль

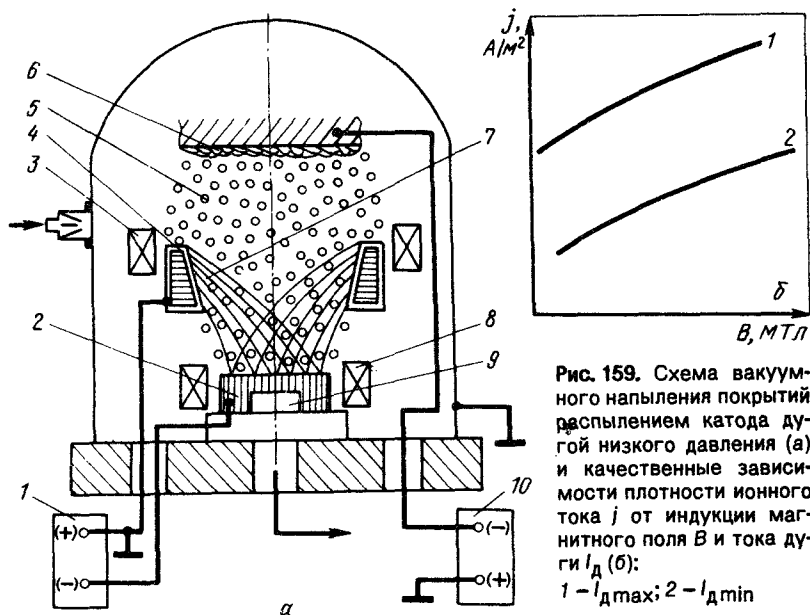


Рис. 159. Схема вакуумного напыления покрытий распылением катода дугой низкого давления (а) и качественные зависимости плотности ионного тока j от индукции магнитного поля B и тока дуги I_d (б):
 1 — $I_{d \max}$; 2 — $I_{d \min}$

импульсного источника теплоты. Устойчивость дуги зависит от того, насколько легко испаряется материал катода под действием мощности, выделяемой в катодных пятнах. Обычно катодные пятна переносят ток от единиц до сотен ампер. Распределение числа пятен по поверхности описывается законом Гаусса, их перемещение подчинено броуновскому движению со скоростью от десятых долей до нескольких метров в секунду. Отталкиваясь друг от друга, они движутся к периферийной площади катода. Необходимым условием генерации потока напыляемых частиц являются большие мощности, выделяемые в катодных пятнах и, соответственно, высокие давления паров, образующих катодные струи. Скорость распыления материала катода описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = \mu_p I_d, \quad (XI.8)$$

где μ_p — коэффициент распыления; I_d — ток дуги. Практика показала, что наиболее устойчиво протекает процесс распыления материала катода при его охлаждении водой (холодный катод).

Следует стремиться к минимальному падению анодного потенциала и диффузному распределению разряда по поверхности анода. При этом снижается как абсолютная величина энергии, выделенной на ано-

де, так и величина удельной энергии на единице площади. Анодное пятно перемещается по поверхности со скоростью около 10^4 м/с. Это в значительной мере и предохраняет анод от разрушения.

Пары распыленного материала, генерируемые из области катодных микропятен в виде скоростных катодных струй, проходят через дуговой разряд, в значительной мере ионизируются. В зависимости от условий ведения процесса степень ионизации находится в широких пределах и составляет от 20 до 90 % со средней энергии от единиц до десятков электронвольт. Благодаря этому появляется возможность формировать поток частиц 5 в направлении поверхности напыления 6. На практике используют два способа воздействия на ионизированные частицы потока: электромагнитное воздействие и подачу на напыляемое изделие с отрицательным потенциалом. В электромагнитных (холловских) торцевых ускорителях 3 ускорение частиц осуществляется под действием силы Ампера. Для подачи на изделие отрицательного потенциала предусмотрен высоковольтный выпрямитель 10, который обеспечивает регулировку напряжения в широких пределах. Способ напыления покрытий взрывным распылением катода дугой низкого давления разработки Харьковским физико-техническим институтом и назван способом КИБ (конденсация в сочетании с ионной бомбардировкой). При совершенствовании этого способа был введен холловский плазменный ускоритель. Способ также часто называют ионно-плазменным вакуумным напылением, так как формирование покрытий происходит преимущественно из ионизированного потока частиц.

Параметры режима напыления и их влияние на эффективность процесса

Катодному распылению материала дугой низкого давления свойственны специфические параметры режима при напылении покрытий.

Конструктивные параметры. Особенно большое влияние на стабильность процесса оказывает конструкция и размеры анодного узла.

Анодом могут быть напыляемые изделия или стенки камеры. Чаще всего используют анод специальной конструкции. Недостаточная площадь анода и слабое его охлаждение приводят к быстрой его эрозии. Величина нагрева анода в основном определяется длиной дуги. Для снижения теплового режима анода увеличивают длину дуги. При определенных длинах дуги разряд становится рассредоточенным. Важным является и расстояние между анодом и распыляемым катодом. Обычно его выбирают в пределах 50 – 100 мм. Увеличение расстояния повышает степень ионизации потока пара. Однако производительность распыления снижается. Большую роль играет конструкция магнитной системы стабилизации катодного пятна на торце распыляемо-

го материала. Передвижение катодного пятна вне торца отрицательно влияет на возможность управления потоком частиц. Особенно большое значение на формирование потока частиц и их энергию оказывает конструкция магнитного ускорителя и параметры его работы. Конструктивные параметры закладываются при проектировании и изготовлении установок. В процессе работы необходимо поддерживать их исходное состояние.

Энергетические параметры режима работы распылителя

Наибольшее влияние на эффективность процесса оказывает удельная мощность дугового разряда, а также потенциал смещения, подаваемый на напыляемое изделие и индукция магнитного поля. Эти параметры определяют среднюю энергию ионов, плотность потока, энергию плазменной струи, плотность потока ионов и другие показатели.

С повышением удельной мощности дуги возрастает скорость распыления катода и, соответственно, производительность напыления. При этом растут показатели параметров потока частиц. Удельная мощность дуги регулируется двумя параметрами: силой тока дуги и площадью распыляемого катода. Напряжение дугового разряда изменяется мало и составляет 30 – 40 В. При заданных размерах площади распыляемого материала основным энергетическим параметром является сила тока дуги. Современные установки позволяют вести процесс при силе тока от 20 до 1000 А. Наиболее часто используемые значения тока составляют 100 – 300 А (плотность 1 – 20 А/см²). При больших плотностях тока резко увеличивается количество конденсированной фазы в паровом потоке. Минимальные значения тока выбирают исходя из условий стабильной устойчивости разряда; максимальные – с учетом эффекта пинчевания.

Индукция магнитного поля наибольшее влияние оказывает на плотность в потоке ионизированных частиц. Обычно величину индукции B изменяют в пределах от 0 до 4,5 мТл. На рис. 159, б показана качественная зависимость влияния величины тока дуги и индукции магнитного поля катушки на плотность тока ионов в напыляемом потоке.

Потенциал смещения оказывает преимущественное влияние на скорость ионного травления исходной поверхности напыления и скорости конденсации.

Параметры распыляемого материала. Для взрывного распыления катода дугой низкого давления применяют материал в форме диска (диаметром 50 – 100 мм и толщиной 15 – 20 мм), стержней и другой формы. Обычно площадь распыляемой поверхности составляет 20 – 30 см² и более. Это соответствует плотности тока 5 – 20 А/см². При эрозии катода на поверхности диска образуется чашеобразное углубление. Стабильность процесса зависит от температуры распыляемого

го материала. Повышение температуры нарушает кинетику блуждания катодных пятен, увеличивает количество конденсированной фазы в потоке. Для устранения температурного фактора материал катода S_k может быть использовано приближенное выражение

$$S_k = \frac{I_d U_k \delta}{\alpha (T_k - T_x)}, \quad (XI.9)$$

где I_d – ток дуги; U_k – падение напряжения в катодной области; δ – толщина стенки катода; T_k , T_x – температура распыляемой поверхности катода и его охлажденной стенки; α – коэффициент теплоотдачи.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. Для стабилизации дугового разряда давление в камере поддерживают на уровне $10^{-1} - 10^{-2}$ Па. Дистанцию напыления выбирают в пределах 200 – 350 мм. Влияние других параметров аналогично для всей группы вакуумных конденсационных методов напыления.

Параметры потока напыляемых частиц. Изменением параметров напыления, рассмотренных ранее, удается создавать потоки с широким диапазоном показателей: плотность потока частиц $10^{20} - 10^{21}$ частиц/(см² · с); энергия частиц 5 – 100 эВ; степень ионизации 20 – 90 %; скорость движения частиц $10^3 - 10^5$ м/с; количество конденсированной фазы до 10 %.

Области применения метода. Преимущества и недостатки

Вакуумное конденсационное напыление взрывным распылением материала дугой низкого давления может быть использовано для нанесения покрытий различного назначения из многих материалов. Особенное распространение метод получил при вакуумном реакционном напылении износостойких покрытий.

Преимущества этого метода следующие: универсальность по напыляемым материалам и покрытиям; высокая производительность процесса ($v_n = 1 \div 3$ мкм/мин и выше); высокое качество покрытий, особенно адгезионная прочность; повышенное количество параметров процесса и гибкость их регулирования; получение покрытий с равномерной толщиной. Энергетический КПД процесса составляет 0,1 – 0,2 и выше. К преимуществам следует также отнести слабое проявление эффекта избирательного испарения элементов.

К недостаткам метода следует отнести наличие в потоке значительного количества конденсированной фазы. Это усложняет установки для напыления за счет введения новых узлов для сепарации потока.

Перспективным направлением в развитии метода является применение анодной формы дуги (см. рис. 158), а также использование сканирующего импульсного лазерного и электронного луча и др.

§ 5. Способы и технологические особенности вакуумного конденсационного напыления покрытий ионным распылением

Распыляемый материал бомбардируется ускоренным потоком положительно заряженных ионов (рис. 160). Чаще всего для этих целей используют тлеющий разряд при невысоком разрядении в камере ($10 - 10^{-2}$ Па). При этом на распыляемый материал подают отрицательный потенциал источника питания и он выполняет в тлеющем разряде роль катода. На этом основании в публикациях часто встречается другое название процесса – "напыление покрытий катодным распылением". Для образования положительных ионов в разряде используют аргон или другие газы, которые подают в камеру через специальный натекаатель. Если в камеру подаются активные газы (азот, оксид углерода и др.), то происходит процесс реакционного напыления покрытий.

При распылении диэлектриков их располагают на токопроводящем электроде.

Распыление катода происходит с помощью выбирания частиц (атомов, молекул) в результате прямой передачи импульса положительного иона поверхности распыления.

В момент соударения с распыляемым материалом ион передает часть энергии кристаллической решетке. Атом, находясь в кристаллической решетке, покидает равновесное положение и переходит в междоузлие. При этом может образоваться каскад смещенных атомов. Распыление происходит, если энергия иона превышает некоторое пороговое значение. Для большинства материалов пороговые значения лежат в интервале 1 – 100 эВ. По мере увеличения энергии ионов распыление усиливается. Наблюдается выход атомов из распыляемого материала с глубины до 8 нм (20 атомных слоев). Продуктами распыления являются нейтральные атомы (молекулы). Доля заряженных частиц (положительных и отрицательных ионов) составляет около 1 %.

Эффективность ионного распыления S_i (атом/ион) характеризуется числом распыленных атомов N_A , приходящимся на один бомбардируемый ион N_i :

$$S_i = N_A/N_i, \quad (XI.10)$$

где S_i – коэффициент распыления (число атомов, выбитых одним ионом).

Величину S_i можно выразить через потерю массы распыляемого материала (Δm , мкг), ионный ток (j , мкА) и время (τ , ч):

$$S_i = K \Delta m/A j \tau, \quad (XI.11)$$

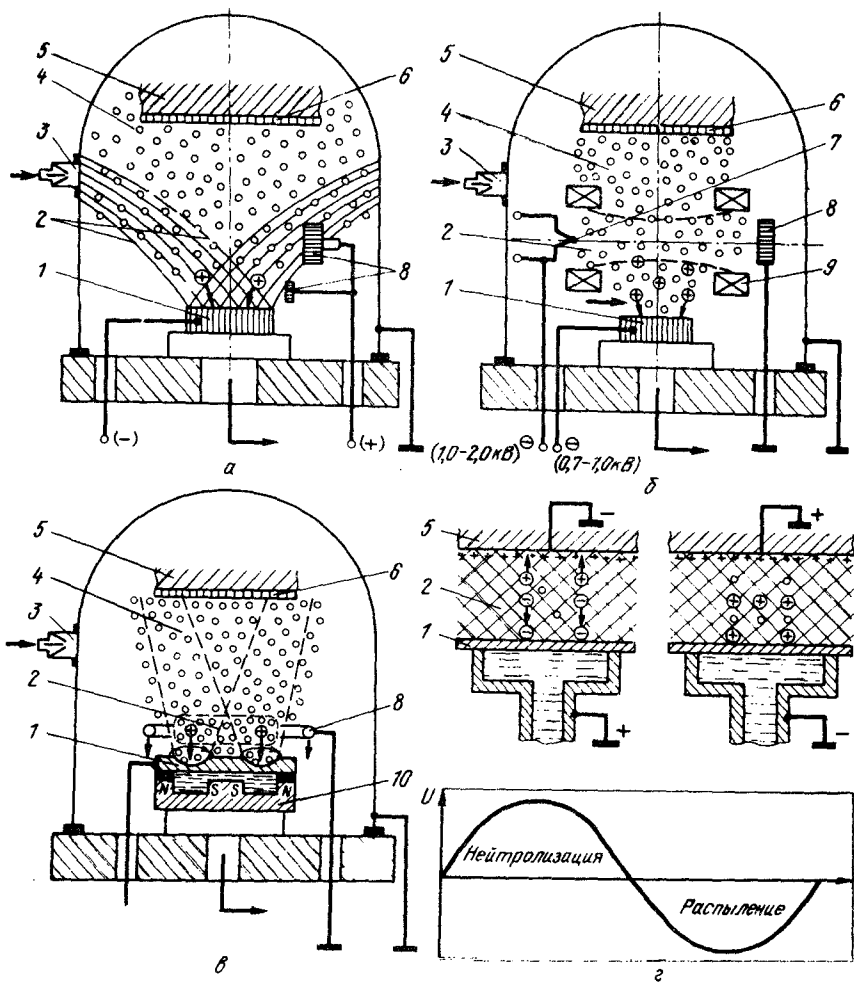


Рис. 160. Схема напыления покрытий катодным распылением: а – диодная; б – триодная; в – магнетронная; г – диодная высокочастотным разрядом; 1 – распыляемый материал (катод); 2 – тлеющий разряд; 3 – натекатель; 4 – поток напыляемых частиц; 5 – напыляемое изделие; 6 – покрытие; 7 – горячий катод; 8 – анод; 9 – магнитная катушка; 10 – постоянные магниты

где K – коэффициент, зависящий от выбора единиц; A – массовое число атомов.

На практике часто рассчитывают скорость распыления материала: ($v_{рас}$, мкг/мкА) по формуле:

$$v_{рас} = 3,7 \cdot 10^{-12} A/S_i \quad (XI.12)$$

или

$$v_{рас} = 6,15 \cdot 10^{12} S_i j. \quad (XI.13)$$

Как следует из приведенных зависимостей одним из наиболее значимых показателей эффективности процесса является коэффициент распыления. В основном этот показатель определяется энергией бомбардирующих ионов. Значение E_i должно быть выше порогового ($E_{iп}$) для каждого распыляемого материала. На рис. 161 показана зависимость $S_i = f(E_i)$ в общем виде. Область I относится к допороговым зна-

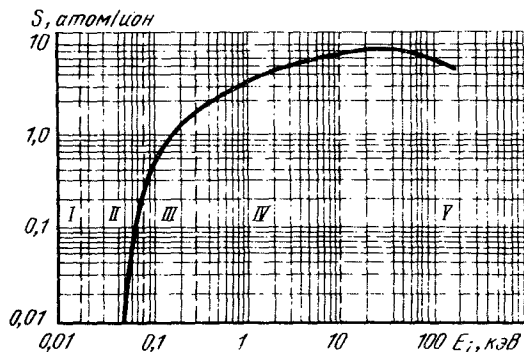


Рис. 161. Зависимость коэффициента распыления S от энергии бомбардирующих ионов E_i

чениям энергии. Распыления материала практически не происходит. В области II энергия ионов близка к пороговой.

Процесс распыления материала интенсифицируется. С увеличением энергии ионов значительно выше пороговых ($E_i \gg E_{iп}$) распыление материала резко ускоряется. При этом зависимость становится линейной (область III). Дальнейшее увеличение энергии ионов приведет к затуханию процесса (области IV и V). Ионы большую часть своей энергии рассеивают внутри распыляемого материала. При распылении сплавов наблюдается избирательность выхода атомов, связанная с различными S_i элементов, входящих в сплав или соединение.

На практике получили распространение различные схемы катодного распыления, отличающиеся условиями образования плазмы тлеющего разряда: диодная, триодная и магнетронная (см. рис. 160).

Диодная схема ионного распыления (рис. 160, а). Распыляемый материал в виде пластины (диска) толщиной в несколько миллиметров (с размером поверхности близким к размеру поверхности напыляемого изделия) укрепляют на водоохлаждаемом электроде-катоде, к которому подводят отрицательный потенциал от источника питания.

Другой электрод (анод) помещают на расстоянии, составляющем несколько сантиметров от катода. В ряде случаев анод может служить опорой для установки и закрепления напыляемого изделия. На анод подается положительный потенциал

источника. Вместе с камерой анод находится под потенциалом земли. Условия существования тлеющего разряда при диодной схеме процесса затруднены. Поэтому процесс ведется при максимально высоком допустимом давлении рабочего газа (1 – 10 Па), и повышенном напряжении источника питания (5 – 10 кВ). Реализуемые плотности ионного тока не превышают 0,1 – 5 мА/см². Скорость распыления катода, а следовательно, и скорость конденсации невелика и составляет 0,2 – 2 нм/с. Образующиеся вторичные высокоэнергетические электроны (3 – 5 кВ) бомбардируют поверхность напыления, способствуя перегреву изделия. Диодную схему катодного распыления применяют в основном для напыления тонких пленочных слоев при производстве интегральных схем и других изделий радиоэлектронной техники. Для напыления защитных покрытий эта схема не эффективна.

Одной из разновидностей диодной схемы является высокочастотное катодное распыление.

Обычные способы катодного распыления не позволяют проводить напыление покрытий из диэлектрика. В процессе ионной бомбардировки на поверхности распыляемого диэлектрика накапливается положительный заряд. При этом поле концентрируется вблизи распыляемого материала, а не в распыляющей газовой среде, плотность потока ионов и их энергия резко падают. В этом случае распыление практически прекращается.

При высокочастотном распылении благодаря попеременному воздействию на распыляемый материал электронов и ионов, заряд не образуется (см. рис. 160, г). Этим обусловлено активное распыление диэлектриков. Положительный заряд, накапливающийся на распыляемом объекте, нейтрализуется электронами в течение положительного полупериода. Распыление материалов происходит только в отрицательные полупериоды.

Различие в подвижности ионов и электронов создает вокруг электродов оболочку, обогащенную ионами. Эти ионы бомбардируют поверхность, вызывая ее распыление.

Высокочастотное ионное распыление чаще всего применяют для напыления тонких диэлектрических пленок.

Триодная схема ионного (катодного) распыления

Стремление повысить степень ионизации рабочего газа в тлеющем разряде и тем самым увеличить количество бомбардирующих ионов привело к созданию трехэлектродной схемы процесса (рис. 160, б). Горячий катод 7 является дополнительным источником для электронов. Для возбуждения разряда между горячим катодом и анодом 8 прикладывают высокое напряжение (1,0 – 2,0 кВ). Наибольшая эффективность ионизации газа достигается за счет придания электронам сложного движения. Эту роль выполняет магнитная катушка 9. Магнитное поле, воздействуя на тлеющий разряд, изменяет главным образом характер движения электронов. На более тяжелые ионы магнитное поле воздействует слабо. Величину магнитного поля выбирают с учетом существенного изменения траектории электрона и минимального искривления траектории иона. В основном применяют продольное магнитное поле, параллельное электрическому полю в темном месте катодного пространства. Под воздействием магнитного поля электроны совершают более сложные движения вокруг магнитных линий, например по спирали. При этом возрастает эффективная длина пути электронов и, следовательно, увеличивается степень ионизации рабочего газа.

Вспомогательный катод, анод и катушка составляют генератор плазмы независимо от распыляемого материала и напыляемого изделия. Напыляемое изделие располагают вблизи плазмы или погружают изделие в нее. Напряжение, подаваемое на распыляемый материал (холодный катод), мало влияет на разряд (между горячим катодом и анодом), образующий плазму. Это позволяет регулировать ус-

корящее напряжение, не прибегая к высоким его значениям. Допускается большой выбор формы и положения распыляемого катода.

На распыляемый материал (холодный катод) подается отрицательный потенциал напряжением 0,7 – 1,0 кВ. При этом создаются условия ускорения ионов из области горячего катода в направлении распыляемого материала. На напыляемое изделие также подается отрицательный потенциал. Это предотвращает движение электронов к напыляемой поверхности и снижает опасность перегрева изделия.

Триодная схема процесса распыления катода в значительной мере устраняет недостатки, присущие диодной схеме. Процесс ведут при более низких давлениях рабочего газа (10^{-1} Па и ниже). Производительность распыления возрастает в несколько раз.

Магнетронная схема ионного (катодного) распыления

Дальнейшее повышение плотности ионного потока, а следовательно, и скорости распыления обеспечивают магнетронные системы (рис. 160, в). Под распыляемым материалом (катодом) I помещают магниты 10.

Силовые линии в виде дуг замыкаются между полосами $N - S$, образуя неоднородное магнитное поле. Над катодом находится кольцевой анод 8. При подаче постоянного напряжения (300 – 1000 В) между катодом и анодом возникает электрическое поле напряженностью E и возбуждается тлеющий разряд. Силовые линии электрического поля пересекаются с магнитными силовыми линиями B .

Электроны, эмитируемые катодом под воздействием скрещенных полей, движутся по циклоидальным траекториям. В плоскости, параллельной плоскости катода, образуется область замкнутого дрейфа электронов. При движении электроны испытывают многократные соударения с атомами рабочего газа и ионизируют их. Потерявшие большую часть своей энергии электроны попадают на анод. Сложное замкнутое движение электронов и обуславливает возрастание концентрации бомбардирующих ионов вблизи распыляемого материала. Зона интенсивного распыления поверхности имеет вид замкнутой дорожки, размеры и форма которой определяются геометрией магнитной системы.

В кольцеобразной зоне степень ионизации рабочего газа приближается к 100 %. Это позволяет достичь высокой плотности ионного тока, достигающего 10 – 20 мА/см². Благодаря этому, скорость распыления приближается к электронно-лучевому термическому испарению или взрывному распылению катода дугой низкого давления. Предельная скорость распыления определяется теплопроводностью распыляемого материала и условиями его охлаждения. Водяное охлаждение материала катода предотвращает его высокий нагрев и оплавление.

Магнетронные системы с различными пространственными формами мишени позволяют напылять покрытия на сложные поверхности изделий, например наружные или внутренние цилиндрические поверхности изделий.

Параметры вакуумного конденсационного напыления и их влияние на эффективность процесса

Конструктивные параметры. Эти параметры оказывают большое влияние на показатели эффективности. Так, введение горячего катода или магнитной системы в двухэлектронную схему резко интенсифицирует процесс распыления, снижает нагрев анода и уменьшает опасность перегрева напыляемого изделия. Для того чтобы сосредоточить распыление материала катода, с одной стороны устанавливают экраны. Металлические экраны должны быть расположены

на таком расстоянии от распыляемого материала, которое было бы меньше толщины катодного темного пространства, повторять на этом уровне все контуры катода и иметь потенциал анода. Хорошие результаты дает экранизация катода диэлектрическими пленками. От конструкции экрана зависит равномерность распыления катода. В частности, можно устранить краевой эффект распыления, когда края мишени распыляются быстрее других участков поверхности катода.

Недостаточная экранизация приводит к распылению материалов, используемых для закрепления катода и при этом увеличивается плотность полного ионного тока.

Параметры распыляемого материала. На коэффициент распыления, как это следует из уравнений (XI.10) – (XI.13), большое влияние оказывают физико-химические свойства распыляемого материала. Величина зависит от атомного номера и структуры электронных оболочек. Она возрастает по мере заполнения d -оболочек атомов. Наибольшие значения характерны для атомов с полным заполнением d -оболочки (меди, серебра, кадмия, золота). В табл. 24 приведены коэффициенты распыления и средние скорости магнетронного напыления покрытий из некоторых материалов. Для распыления применяли плоские мишени диаметром 150 мм. Мощность тлеющего разряда составляла 4 кВт, дистанция напыления 60 мм.

Большое значение имеют форма и размеры распыляемого материала. Очевидно размеры поверхности распыления должны соответствовать потоку плазмы тлеющего разряда. Часто размеры поверхности распыления выбирают близкими к размерам напыляемой поверхности. В общем случае в зависимости от способа (схемы) ионного распыления площадь распыляемых мишеней выбирают в широких пределах – от десятков до тысяч квадратных сантиметров. Во многих слу-

Таблица 24. Коэффициент распыления S (для ионов аргона с энергией 600 эВ) и скорость роста покрытия v_0 для некоторых материалов

Распыляемый материал	S , атом/ион	v_0^* , нм · с ⁻¹	Распыляемый материал	S , атом/ион	v_0^* , нм · с ⁻¹
Кремний	0,5	6,7	Германий	1,2	12,8
Титан	0,6	7,8	Хром	1,3	16,6
Тантал	0,6	7,8	Платина	1,6	21,0
Вольфрам	0,6	7,8	Медь	2,8	30,0
Ниобий	0,65	8,4	Палладий	2,4	31,2
Молибден	0,9	11,7	Золото	2,8	36,7
Алюминий	1,2	12,7	Серебро	3,4	44,2

* v_0 – скорость осаждения.

чаях применяют плоские мишени диаметром 50 – 200 мм, толщиной 5 – 15 мм.

Высокие требования предъявляют к химическому составу распыляемого материала. В нем должно содержаться минимальное количество газов в несплошностях и твердом растворе. Наличие в структуре распыляемого материала инородных включений сильно ухудшает качество поверхности. Поверхность мишени должна быть без загрязнений различного происхождения.

Коэффициент распыления материала мало зависит от его температуры. Однако при ионной бомбардировке на катоде выделяется около 75 % мощности разряда. Для того чтобы избежать нежелательного подплавления поверхности, распыляемый материал интенсивно охлаждают. Это позволяет существенно повысить плотность тока и соответственно, скорость распыления.

Энергетические параметры режима распыления. Эти параметры оказывают наибольшее влияние на показатели эффективности процесса и легко регулируются. К ним относятся: род рабочего газа, мощность разряда и ее составляющие, а также ток и напряжение.

Род рабочего газа оказывает большое влияние на процесс распыления. Максимальное распыление вызывают ионы элементов с заполненными *d*-оболочками (медь, титан, серебро и др.) или *p*-оболочками (аргон, криптон и др.). В основном в качестве рабочего газа применяют аргон как наиболее доступный и экономический. Могут быть использованы и другие инертные газы. Чем тяжелее газ, тем эффективнее процесс распыления (рис. 162, а).

Наиболее значимым и легко регулируемым параметром процесса является мощность тлеющего разряда. С увеличением мощности производительность напыления возрастает. В зависимости от способа ионного распыления реализуются мощности от 2,0 до 50 кВт или, соответственно, плотности энергии от 10^1 до 10^4 Вт/см².

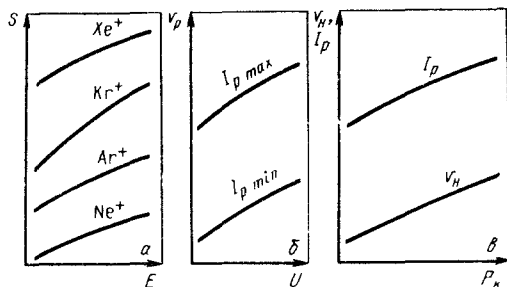
Количество бомбардирующих ионов пропорционально плотности тока. Поэтому производительность процесса в основном определяется величиной тока. Напряжение разряда оказывает меньшее влияние (рис. 162, б). При достижении определенных значений энергия ионов мало влияет на коэффициент *S*. Наибольшая эффективность напыления достигается при ведении процесса при низком напряжении и высокой плотности тока. Это можно легко достичь, применяя триодную или магнетронную схему напыления. Часто для этих целей увеличивают давление рабочего газа в камере. С ростом давления увеличивается концентрация ионов в разряде, а следовательно, и плотность тока. Если увеличение давления не слишком велико, то зависимость близка к линейной (рис. 162, в). Возрастанием давления в камере до

определенных значений можно повышать производительность напыления без увеличения мощности источника питания. При больших давлениях наблюдается обратная диффузия атомов на поверхность распыления и производительность снижается.

Например, при давлении в камере P_K равным 13,3 Па только около 10 % атомов проникает за пределы темного катодного пространства.

Рис. 162. Влияние режима напыления на эффективность процесса:

а – влияние рода рабочего газа и энергии ионов E_i на коэффициент распыления S ; б – зависимость скорости распыления материала v_p от напряжения U_p и тока I_p разряда; в – зависимость скорости напыления v_H от тока разряда I_p и давления рабочего газа в камере P_K



В практике напыления используют токи в пределах 100 – 1500 мА ($0,1 - 50 \text{ мА/см}^2$) и напряжение разряда 500 – 1500 В.

Параметры, характеризующие внешние условия напыления. К ним относятся давление рабочего газа в камере, дистанция напыления, угол встречи потока с поверхностью, закономерности движения напыляемых изделий и др.

Давление рабочего газа в камере оказывает влияние на стабильность разряда, производительность распыления и напыления, а также формирование покрытия. С повышением давления стабильность разряда и производительность распыления увеличиваются. Очевидно, что повышение давления не способствует полному переносу частиц на поверхность напыления. При этом происходит потеря энергии частиц и их рассеивание в объеме камеры. В зависимости от способа ионного распыления процесс ведут при $P_K = 10 \div 10^{-2} \text{ Па}$.

Дистанцию напыления выбирают минимальной и она составляет 40 – 150 мм. Благодаря этому коэффициент использования массы приближается к 100 %. По мере снижения расстояния ионный ток падает и скорость распыления снижается.

Параметры потока. Угловое распределение частиц в общем случае не подчиняется закону косинуса, как при термических способах испарения. Плотность потока напыляемых частиц находится в широких пределах, наибольшие плотности составляют $10^{14} - 10^{16} \text{ ч/см}^2$ и они характерны для диодной схемы распыления. Для магнетронной схемы плотности достигают $10^{20} - 10^{22} \text{ ч/(см}^2 \cdot \text{с)}$ и близки к плотности при электронно-лучевом испарении и дуговом взрывном распылении материала катода. Диодная и триодная схемы обеспечивают степень ионизации, близкую к 1 %. Обычно это атомы (молекулы) или агрегаты из атомов. Магнетрон-

ная схема позволяет несколько повысить ионизацию распыленных атомов. Энергия распыленных атомов во много раз выше энергии испаренных атомов. Так, средняя энергия атомов метода, испаренных при температуре 1500 К со скоростью $5 \cdot 10^{17}$ атом/(см² · с), составляет 0,26 эВ. Средняя энергия атомов меди, распыленных ионами криптона с энергией 900 эВ, равна 9,25 эВ. Средняя энергия распыленных атомов зависит от энергии бомбардирующих ионов, свойств распыляемого материала, угла вылета и достигает значений 200 эВ и более. Величина E_j значительно превышает энергию сублимации и достигает максимума для материалов обладающих минимальным коэффициентом распыления. Возрастанию E способствует увеличение E_j , уменьшение массы m_j , снижение угла падения ионов (увеличение глубины проникновения в распыляемый материал).

Влияние параметров потока частиц на качество покрытий аналогично другим методам вакуумного конденсационного напыления.

Преимущества и недостатки напыления покрытий ионным распылением

К преимуществам метода следует отнести: получение покрытий из многих материалов практически без изменения их состава при распылении; высокий коэффициент использования материала, приближающийся к единице; высокая производительность процесса при магнетронной схеме распыления (1 мкм/мин и выше); высокий энергетический уровень распыленных атомов.

К недостаткам метода следует отнести: низкий энергетический КПД процесса (~ 1 %); большой расход энергии на нагрев распыляемого материала; недостаточная степень ионизации потока распыленных частиц, особенно при диодной и триодной схемах распыления.

Большие возможности заключаются в совершенствовании магнетронной схемы распыления. Перспективен способ распыления пучком ускоренных ионов, получаемых в отдельных камерах.

§ 6. Вакуумное конденсационное реакционное напыление покрытий

Покрытия из некоторых карбидов, нитридов, оксидов и других соединений не могут быть напылены обычными вакуумными конденсационными методами. Происходит частичное или полное их разложение. Такие соединения в покрытиях целесообразно получать с помощью реакций между атомами парового потока металла и атомами специально введенных в камеру химически активных газов. Молекулы соединений образуются при столкновении атомов реагирующих элементов. Например, при столкновении атомов азота и титана образуются молекулы нитрида титана; кислорода и титана – оксида титана и др. Синтез соединений в основном происходит на поверхности напыления и зависит от скорости поступления атомов в зону реакции, энергии конденсирующихся частиц, коэффициента конденсации, температуры напыляемого изделия и др.

Количество атомов металла N_{Me} , поступающих на поверхность напыления, можно выразить через скорость конденсации, пренебрегая их рассеянием газообразными молекулами:

$$N_{Me} = N_A \rho v_K / M, \quad (XI.14)$$

где N_A – число Авогадро; ρ – плотность металла, г · см⁻³; v_K – скорость конденсации, см · с⁻¹; M – молярная масса металла.

Количество молекул газа N_g , сталкивающихся с поверхностью напыления, можно определить из выражения:

$$N_r = 2,63 \cdot 10^{20} (M_r T_r)^{-1/2} P_r, \quad (XI.15)$$

где M_r – молекулярная масса газа; T_r, P_r – температура и парциальное давление

Реакцию между атомами металла и газа стимулируют повышением их энергетического состояния и увеличением кинетической энергии. Зависимость содержания в покрытии неметаллического элемента (азота, кислорода, углерода) выражается уравнением:

$$C_x = \frac{j}{Z_e} (\epsilon_0 + Z_e U) - \frac{W(T)}{Q}, \quad (XI.16)$$

где j – плотность ионного тока на напыляемом изделии; Z_e – средний заряд конденсированных ионов; U – отрицательный потенциал на изделии; $W(T)$ – потери энергии за счет теплопроводности и излучения; Q – потенциальный барьер реакции, численно равный энергии автоматизации исходных компонентов; ϵ_0 – начальная энергия конденсированных ионов. Величину Q можно определить из формулы

$$Q = \Delta H_x, \quad (XI.17)$$

где ΔH_x – энергия диссоциации молекулы реактивного газа.

Среднюю энергию конденсированных ионов ϵ_i определяют так:

$$\epsilon_i = \epsilon_0 + Z_e U. \quad (XI.18)$$

Расчеты и практика напыления показали, что C_x растет линейно с увеличением P_r до определенного давления рабочего газа в камере P_K . При повышенном давлении, определяемом родом рабочего газа, C_x мало и зависит от энергии ионов. Для этих условий уравнение (XI.16) упрощается:

$$C_x = K_K P_K, \quad (XI.19)$$

где K_K – коэффициент конденсации молекул неметалла.

Более высокое давление газов в камере при реакционном конденсационном напылении по сравнению с прямым испарением или распылением материала увеличивает вероятность столкновения и диффузного рассеяния конденсируемых атомов и ионов. В результате покрытие осаждается и на "затененных" участках напыляемого изделия, например на обратной стороне, этот эффект проявляется тем интенсивнее, чем выше давление в камере. Отмеченная особенность реакционного напыления позволяет получать равномерные покрытия на относительно сложных поверхностях без перемещения изделий небольших по габаритам.

Реакционное осаждение можно проводить с использованием всех ранее рассмотренных методов вакуумного конденсационного напыления.

§ 7. Методы нанесения покрытий, близкие к вакуумному осаждению

Нанесение покрытий осаждением на поверхности атомов, молекул, ионов, кластеров и более крупных частиц можно произвести и другими методами. Близким к вакуумной конденсации является метод газофазного осаждения покрытий. Из атомов и ионов формируются покрытия при химическом и электрохимическом нанесении.

Ионная имплантация поверхностей осуществляется по схеме, близкой к ионному распылению. Энергию ионов выбирают с таким расчетом, чтобы осуществлялось их проникновение и закрепление в кристаллической решетке материала обрабатываемой поверхности.

§ 1. Основные элементы установок и их классификация

Принципиальные структурно-технологические схемы установок для вакуумного конденсационного напыления покрытий, несмотря на многообразие, содержат в том или ином виде следующие основные системы, устройства и приборы: 1) вакуумную систему, включающую рабочую камеру, средства откачки и др.; 2) испарительные или распылительные устройства – генераторы потока напыляемых частиц; 3) систему электропитания; 4) системы питания рабочим газом, водяного охлаждения и подогрева; 5) транспортирующие устройства и оснастку; 6) системы контроля и управления; 7) другие вспомогательные устройства и приборы.

Функциональная блок-схема установки для вакуумного конденсационного напыления показана на рис. 163.

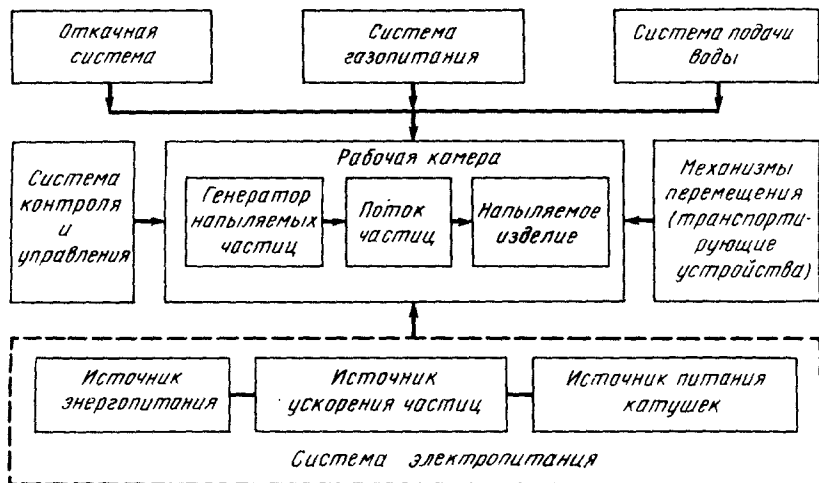


Рис. 163. Функциональная блок-схема установки для вакуумного конденсационного напыления покрытий

В мировой практике используется большое количество установок различных видов и модификаций. Основу классификаций составляют различные признаки:

1. По режиму работы различают установки с периодическим, полунепрерывным и непрерывным действием.

2. По конструктивной компоновке установки подразделяют на установки с вертикальным расположением рабочей камеры (колпаковые) и горизонтальные.

3. По структурному построению установки разделяют на однопозиционные и многопозиционные.

4. По характеру откачных средств – с масляными средствами откачки и с безмасляными. Соответственно низковакуумные и высоковакуумные.

5. По типу распылительных устройств различают установки термического испарения; взрывного дугового испарения-распыления; ионного распыления; смешанного типа распыления.

По назначению установки делят на лабораторные; промышленные для мелкосерийного производства; промышленные для крупносерийного производства.

Требования, предъявляемые к установкам

Современные установки для вакуумного конденсационного напыления представляют собой сложные комплексы. Поэтому одно из основных требований заключается в их надежности и высоких технико-экономических показателях. Установки должны быть удобны в эксплуатации, легко подвергаться разборке для проведения ремонтных работ и очистке. Важное значение имеет скорость откачки рабочей камеры при минимальном потоке паров масла из откачной системы. Для изготовления основных элементов установок целесообразно использовать коррозионностойкие (нержавеющие) стали или другие материалы. Ряд элементов установок следует обрабатывать с высокой степенью чистоты.

Компоновка установок

Установки выпускают как в однокорпусном исполнении, так и состоящими из нескольких блоков, связанных между собой коммуникационными линиями. Изготавливают установки, в которых выделены в отдельные блоки рабочая камера с испарителем или распылителем и другими узлами; откачная система; система силового электропитания; система управления и т.д.

§ 2. Вакуумная система установок

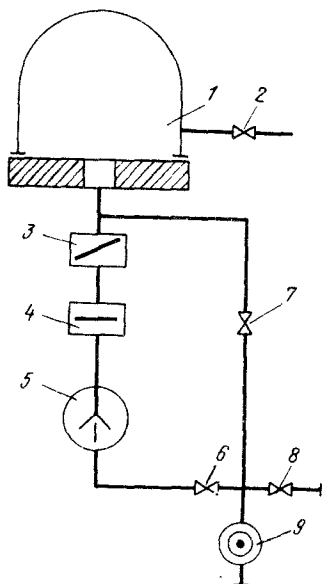
Компоновка вакуумных систем установок

К вакуумной системе относят рабочую камеру; откачные насосы; коммуникационные трубопроводы; запорно-регулирующую аппаратуру; средства измерения вакуума и парциальных давлений; аппаратуру управления процессов откачки. В упрощенном виде вакуумная система установок показана на рис. 164. Для создания вакуума использованы масляные насосы. Первоначальная откачка воздуха из камеры 1 осуществляется форвакуумным насосом 9 через вентиль 7. При достижении в камере давления около 1 Па дальнейшую откачку про-

водят диффузионным насосом 5 через вентиль 6. В системе предусмотрены высоковакуумный затвор 3; ловушка масляных паров 4; вентили 2 и 8 для напуска воздуха соответственно в камеру и насос.

Вакуумные системы на базе диффузионных насосов обеспечивают остаточное предельное давление $10^{-3} - 10^{-5}$ Па. Они получили наибольшее распространение, благодаря сравнительно невысокой стоимости, простоте устройства, надежности и удобству в эксплуатации, быстродействию в достаточно широком интервале давлений. Способы быстро восстанавливать в рабочем объеме требуемый вакуум при резко меняющихся газовых нагрузках.

Сверхвысокие вакуумные системы ($10^{-6} - 10^{-7}$ Па) строят на базе "безмасляных" геттерно-ионных, турбомолекулярных, а также криогенных насосов. В установках для вакуумного конденсационного напыления эти системы пока не получили распространения.



Рабочая камера

Рис. 164. Вакуумная система установок для конденсационного напыления покрытий

Камера предназначена для непосредственного ведения процесса напыления.

Камера предназначена для непосредственного ведения процесса напыления. В зависимости от назначения установки в камере должен поддерживаться вакуум от 1 до 10^{-5} Па. В камеру помещают распылитель (испаритель), механизмы закрепления и перемещения напыляемых изделий, экраны, заслонки, маски, датчики контроля и другие устройства. Наибольшее распространение в серийных установках получили подъемные камеры колпакового типа, располагающиеся на базовой плите; кубической формы с откидными люками, цилиндрические с выдвинутой или откидной передней стенкой и др.

Камеры изготавливают в основном из коррозионностойких сталей с минимальным газоотделением с поверхности. На корпусе камеры имеются люки для наблюдения за процессом, патрубков с фланцем для подсоединения вакуум-провода и воды различного назначения. Для уплотнений используют белую вакуумную (или силиконовую) резину при температуре свыше 60°C , витон, фторопласт, пластичные метал-

лы. Предусмотрена система для первоначального прогрева камеры или ее охлаждения по окончании процесса.

Вакуумные насосы

Предназначены для откачки газов из камеры, коммуникационных трубопроводов и поддержания вакуума на заданном уровне. Применяют насосы двух типов: низковакуумные (форвакуумные) и высоковакуумные.

Низковакуумные насосы. Относятся к механическому типу с масляным уплотнением. Наибольшее распространение получили насосы пластинчато-роторного типа. Насосы серии НВЗ обеспечивают скорость откачки 100 – 500 л/с и разрежение в камере 10^{-1} Па.

Высоковакуумные насосы. В основном применяют высоковакуумные паромасляные агрегаты типа АПВ со скоростью откачки 100 – 700 м³/с, обеспечивающих остаточное давление в камере 10^{-4} – 10^{-5} Па.

Рабочие жидкости, используемые в диффузионных насосах, должны удовлетворять ряду требований, в частности, обладать высокой устойчивостью против термического разложения и окисления при рабочих температурах; иметь низкие давления паров при температурах, близких к комнатной.

В качестве рабочих жидкостей в диффузионных насосах широко применяют специальные органические масла.

Основные трудности при создании высокого вакуума в камере связаны с обратным потоком пара рабочей жидкости. Его необходимо улавливать специальными ловушками. Для большей эффективности конденсации паров ловушки охлаждают, например, жидким азотом.

§ 3. Устройства для испарения и распыления материалов

Генераторы потока напыляемых частиц (испарители, распылители) относятся к наиболее ответственным элементам установок для вакуумного конденсационного напыления. Конструктивное исполнение испарителей и распылителей определяется способами напыления. В связи с этим в установках встречается большое количество разнообразных устройств для получения потока распыленных частиц. Для любого устройства характерно наличие распыляемого материала и источника испарения либо распыления. Имеются и другие элементы: источники ионизации потока пара; ускорители заряженных ионов; системы управления потоками частиц; сепараторы и др.

Термические испарители

Применяют в установках для напыления термическим испарением. Широкое разнообразие конструкций испарителей обусловлено многими факторами, которые необходимо учитывать при выборе способа напыления и режимов процесса. В частности, применение того или иного испарителя определяется: химической природой испаряемого материала; температурой и скоростью испарения; постоянством во времени; исходной формой испаряемого материала (монолит, порошок, проволока и др.); массовой емкостью загрузки; диаграммой направленности парового потока; длительностью процесса напыления и т.д.

Наиболее просты в изготовлении и эксплуатации испарители резистивного типа с прямым нагревом. Их выпускают промышленным способом и они имеют самые разнообразные формы и размеры (см. рис. 156). Для этого используют проволоку, фольгу, спеченные изделия в виде лодочек. Материалами для испарителей служат тугоплавкие металлы и соединения с высокой температурой плавления и низким давлением паров. Расплавленный материал должен иметь в процессе контактирования минимальное взаимодействие с материалом испарителя. Поэтому для каждого испаряемого материала в справочной литературе рекомендуется определенный материал испарителя (проволоки, фольги и т.д.). Недостатком резистивных испарителей, особенно проволочного типа, является малое количество испаряемого материала и наличие контактного взаимодействия. Процесс упрощается, если испаряемый материал способен к сублимации. Такие металлы, как хром, молибден, палладий, ванадий, железо и др., имеют высокое давление насыщенных паров (1,0 Па и выше) до их расплавления. Это дает возможность непосредственного испарения материала резистора и тем самым исключается проблема контактирования.

Широко применяются также резистивные испарители с косвенным нагревом распыляемого материала. В таких устройствах отсутствует непосредственный контакт между резистором и испаряемым материалом. Наибольшее распространение получили испарители тигельного типа с наружным резистивным нагревом. К достоинствам таких испарителей следует отнести высокую производительность процесса и стабильность температуры испаряемого материала. Как и при прямом нагреве не удастся избежать контактного взаимодействия распыляемого материала с материалом тигля. На рис. 165, а приведена конструктивная схема тигельного испарителя с наружным нагревателем, перфорированного в виде змейки. Тигли изготавливают из тугоплавких металлов (молибдена, вольфрама и др.); тугоплавких оксидов (ZrO_2 , BeO , Al_2O_3 и др.); нитрида кремния, графита и ряда других материалов.

Большой интерес представляют сублимационные испарители с косвенным нагревом. Одна из возможных схем показана на рис. 165, б. Стержень из испаряемого материала 4 помещают в пространство цилиндрического нагревателя 3. Достоинством таких испарителей является полное отсутствие контактирования испаряемого материала с материалом тигля. Сублимационные испарители характеризуются

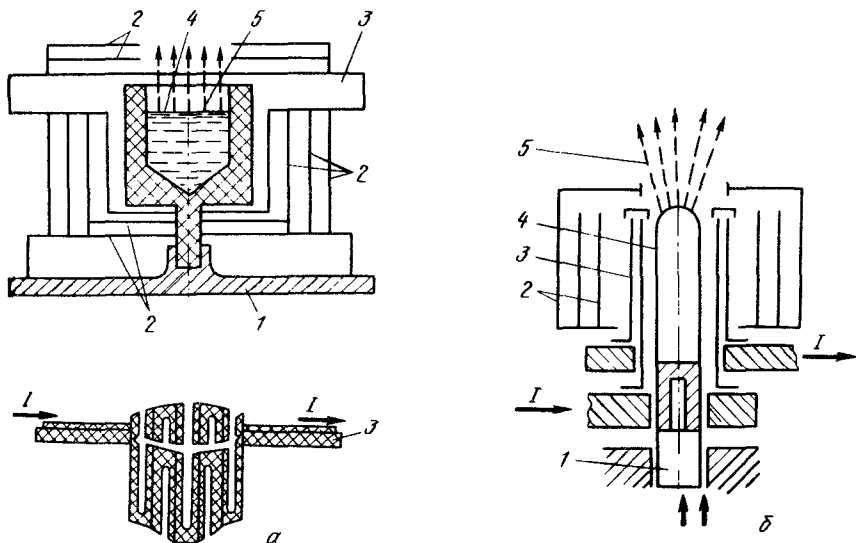


Рис. 165. Конструктивные схемы испарителей с косвенным нагревом: а - тигельный; б - сублимационный; 1 - держатель; 2 - тепловые экраны; 3 - нагреватель; 4 - испаряемый материал; 5 - поток пара

невысокой производительностью и пригодны только для ограниченного количества испаряемых материалов.

Испарители с высокочастотным индукционным нагревом (рис. 166) состоят из тигля и индуктора, расположенного по наружной поверхности. Тигель с расплавленным материалом устанавливают на термоизоляционную подставку и центрируют в индукторе стержнем. Для уменьшения тепловых потерь предусмотрена тепловая изоляция. Витки индуктора покрыты высокотемпературной электроизоляцией. Это предотвращает возможность межвитковых коротких замыканий. При создании тигельных испарителей с высокочастотным нагревателем следует учитывать: необходимость ограничения напряжения на протяженном индукторе в связи с возможностью ионизации остаточных газов в присутствии высокочастотного поля; поиск наиболее благоприятной формы тигля и материала для его изготовления; создание термо-

защиты; выбор наиболее рациональной геометрии индуктора и его электроизоляции.

Тигли в испарителях с индукционным нагревом следует изготавливать из тугоплавких и электропроводных материалов, обладающих высокой термостойкостью, химической инертностью к расплавленному материалу и т.д. Для изготовления тиглей часто применяют графит, цирконированный графит, реже бескислородные материалы (бориды, карбиды, нитриды и др.). Для тепловой защиты пригодны графитизированные ткани, войлочные графиты и ряд других материалов.

При запуске тигельных испарителей часто наблюдается интенсивное газовыделение, приводящее к выбросу расплавленного материала.

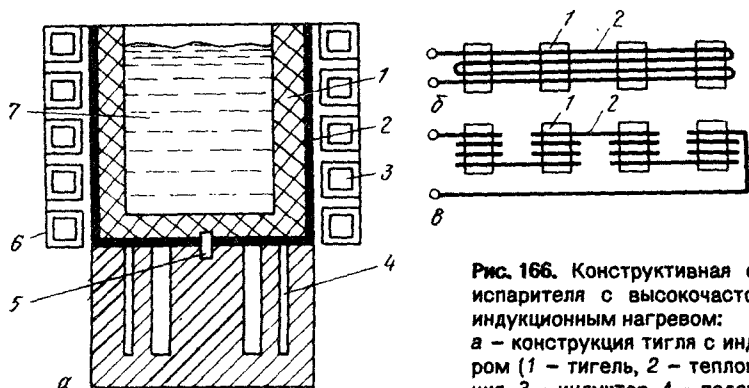


Рис. 166. Конструктивная схема испарителя с высокочастотным индукционным нагревом: а - конструкция тигля с индуктором (1 - тигель, 2 - теплоизоляция, 3 - индуктор, 4 - подставка,

5 - центрирующий стержень, 6 - электроизоляционное покрытие, 7 - испаряемый материал); б - схема индуктора с обхватом тиглей общими витками; в - схема индуктора с последовательным соединением витков индуктора

ла. Для устранения этого недостатка необходима их предварительная дегазация. Другим нежелательным процессом является миграция расплава через верхнюю кромку тигля на его наружную поверхность. Существует несколько способов подавления миграции: создание на пути мигрирующего материала барьерных покрытий с большими углами смачивания при рабочих температурах; применение кольцевых вставок на торце тигля.

Для расширения возможностей метода наряду с однотигельными испарителями применяют и многотигельные. В этих случаях используют различные схемы индукторов (см. рис. 166).

Наибольшее распространение в практике напыления покрытий получили электронно-лучевые испарители. Их схемы и конструктивное исполнение весьма разнообразны (рис. 167). В настоящее время в испарителях получили распространение два типа электронно-лучевых пушек: 1) аксиальные, формирующие осесимметричный поток элект-

ионов; 2) плосколучевые, преобразующие первоначальный плоский пучок электронов в цилиндрический. Несмотря на конструктивные отличия в пушках имеется (см. рис. 167): катод К, фокусирующий электрод ФЭ и ускоряющий анод А. Между катодом и анодом приложено высокое напряжение, обычно составляющее 15 – 30 кВ и более. Поток электронов проходит через канал в аноде и далее движется по инер-

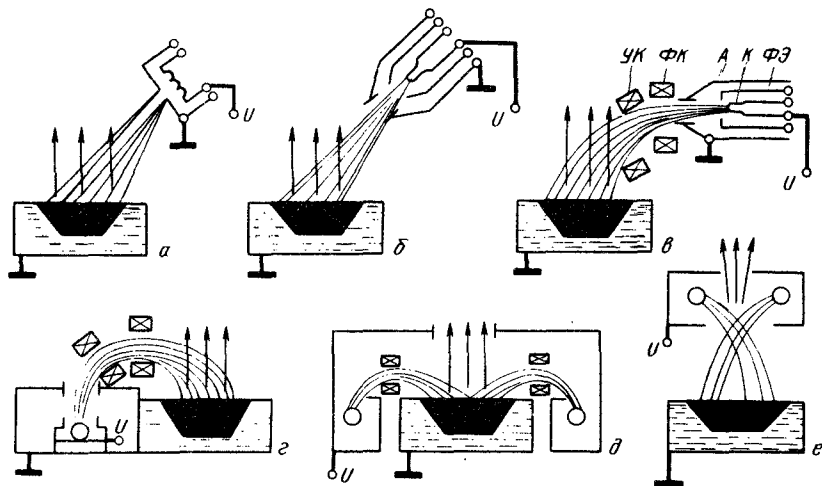


Рис. 167. Схемы электронно-лучевых испарителей:

а – линейный катод с электростатической фокусировкой; **б** – длиннофокусная пушка; **в** – аксиальная пушка с магнитной фокусировкой, магнитный поворот электронного луча на 90° ; **г** – магнитный поворот луча на 180° ; **д** – кольцевой катод, поворот луча на 180° ; **е** – кольцевой катод без поворота луча

ции. Безанодные электронно-лучевые пушки, в которых анодом служит испаряемый материал, получили меньшее распространение. В заанодном пространстве имеются электромагнитные катушки для фокусирования луча ФК и управления УК лучом посредством его отклонения, развертки и т.д. (см. рис. 167).

Взрывные распылители (испарители)

В основном применяют распылители с использованием катодной формы дуги низкого давления. В состав распылителя (рис. 168) входит катод из распыляемого материала (катод) 1, массивный анод 3, электромагнитная катушка стабилизации катодного пятна на поверхности распыляемого материала 4, электромагнитная катушка для ускорения напыляемых частиц и фокусирующая катушка 5, устройство для зажигания дуги 2. Катодный и анодный узлы распылителя охлаждаются

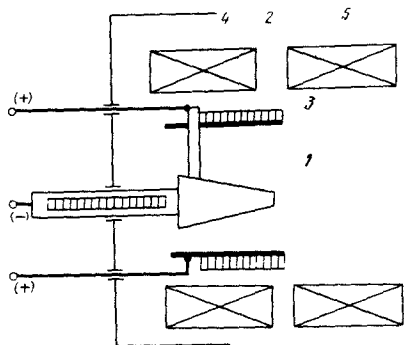


Рис. 168. Схема взрывного дугового распылителя-испарителя

§ 4. Системы электропитания в установках для вакуумного конденсационного напыления

Установки для вакуумного конденсационного напыления покрытий имеют разнообразные схемы электропитания. Составными элементами схем являются: силовые источники электропитания; высоковольтные источники для ускорения ионизированных частиц и очистки поверхности напыления (источники отрицательного смещения); источники питания электромагнитных катушек; вспомогательные источники различного назначения (подогрева напыляемых изделий и др.).

Силовые источники электропитания

Требования к силовому источнику питания определяются потребителем электрической энергии: резистором, различными типами электрических разрядов, индуктором, электронной пушкой и другими источниками энергии в испарителях и распылителях установок.

Источники питания резистивных нагревателей. Относятся к простейшим источникам (рис. 169). Обычно это низковольтные силовые однофазные трансформаторы T с повышенным внутренним сопротивлением и, следовательно, падающей вольтамперной характеристикой. Вторичная обмотка w_2 таких трансформаторов секционирована на несколько ступеней регулирования. Например, в установке УВН-2М предусмотрены четыре ступени с напряжением холостого хода 4, 8, 16, 32 В. Первичная обмотка питается от регулятора напряжения индукционного или тиристорного типа. Это позволяет плавно регулировать величину тока, протекающего по резистору в широком диапазоне. Для установки УН-2М диапазон настройки источника по току составляет 60 – 500 А.

водой. Дуговой разряд возбуждается различными способами. На приведенной схеме зажигание дуги осуществляется испарением пленки между катодом 1 и вспомогательным электродом 2. В дальнейшем разряд переходит в основной дуговой разряд между анодом и распыляемым катодом.

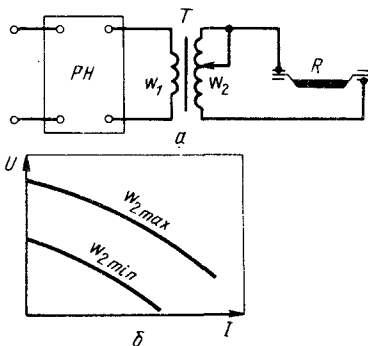
Ионные распылители

Конструкция ионных распылителей зависит от способа напыления. Схематически ионные распылители показаны на рис. 160

Высокочастотные источники для индукционного нагрева. Потребителем электрической энергии является индуктор, состоящий из нескольких водоохлаждаемых витков (см. рис. 166). Для нагрева испаряемого материала требуется высокая мощность, достигающая 20 – 100 кВт. Напряжение, подаваемое на индуктор, ограни-

Рис. 169. Схема электропитания резистивных нагревателей (а) и вольтамперная характеристика этой схемы (б):

РН – регулятор напряжения; R – резистивный нагреватель; w_1 , w_2 – количество витков в первичной и вторичной обмотках трансформатора Т



чивают 200 В. В практике напыления используют общепромышленные преобразователи (ВПЧ-50/800; ВПЧ-100/800 и др.).

Источники питания электронно-лучевых пушек. Электронная пушка относится к сложным потребителям электрической энергии. Для питания прожектора пушки требуется высокое напряжение (2 – 60 кВ) и высокая мощность (до 150 кВт). Наряду с высоковольтным источником для питания пушки используют несколько маломощных источников: для накала катода; питания прикатодного (управляющего) электрода; питания фокусирующей и отклоняющей катушек. К каждому из этих источников предъявляют специфические требования, обусловленные технологическим процессом напыления.

На рис. 170 приведена принципиальная электрическая схема источника питания электронной пушки. В схеме выделены отдельные блоки питания.

Блок высоковольтный (БВВ), запитанный от трансформатора-регулятора Т–РН, предназначен для питания прожектора пушки. Ускоряющее напряжение подводится к катоду К и аноду А прожектора. Регулятор напряжения РН обеспечивает настройку режима работы пушки на требуемую мощность. Одновременно с этим для настройки может быть использован блок накала катода БН и блок питания управляющего электрода БУЭ. Блок управляющего электрода обычно называют модулятором. Изменяя отрицательное смещение на управляющем электроде, реагируют величину тока электронного луча. Основные требования, предъявляемые к источникам питания (блокам БФК и БОК) электромагнитных катушек фокусирующей ФК и отклоняющей ОК, заключаются в следующем: они должны обеспечить высокую стабили-

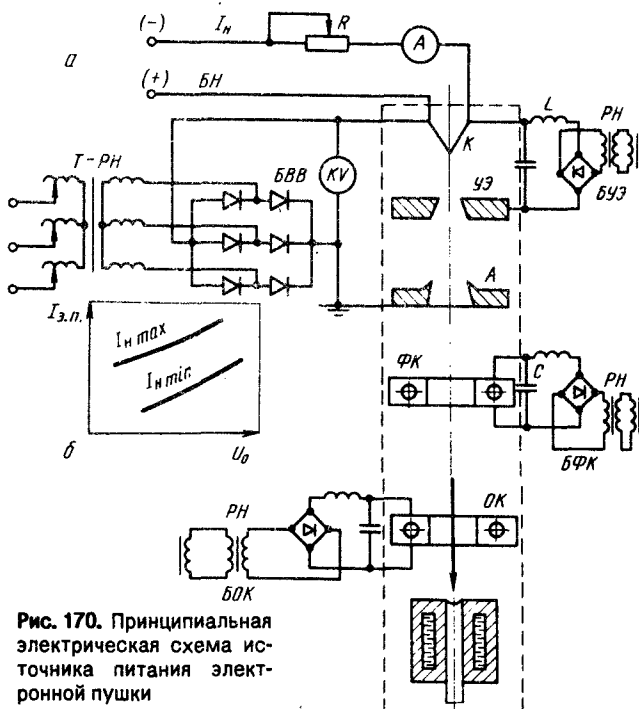


Рис. 170. Принципиальная электрическая схема источника питания электронной пушки

зацию выходного напряжения с минимальной пульсацией и возможность регулирования током в широких пределах. Это достигается введением в схему индуктивности L и конденсатора C .

Для электронно-лучевого нагрева применяют различные блоки питания, выпускаемые промышленностью.

Источники питания дуги в дуговых испарителях (распылителях)

Потребителем энергии является дуговой разряд при пониженном давлении. Вакуумная дуга представляет собой сильноточный диффузный разряд, горящий в парах материала электрода. Катодная форма вакуумной дуги с разрядом, развивающимся в парах материала катода, получила наибольшее распространение в качестве источника энергии для распыления-испарения. Разряд устойчиво существует в токовом диапазоне от десятков – сотен ампер до единиц килоампер. Напряжение горения дуги составляет 10 – 30 В и практически не зависит от разрядного тока. Среда, необходимая для существования дугового разряда, образуется в результате испарения материала катода из области катодных микропятен с плотностью потока энергии $10^6 - 10^7$ Вт/см². Падение напряжения на массивном аноде невелико и сос-

Влияет единицы вольт. Изменение длины дуги в широком диапазоне мало влияет на величину тока и напряжения. Из рассмотренного следует, что вакуумная дуга катодной формы при токах, не превышающих 1 кА, имеет пологопадающую с переходом в жесткую статическую вольтамперную характеристику. В отличие от контрагированных дуг форма вольтамперной характеристики вакуумной дуги мало зависит от ее длины.

Анодную форму вакуумной дуги также часто используют для распыления материала при конденсационном напылении покрытий. Вид статической вольтамперной характеристики аналогичен катодной форме дуги. Наиболее целесообразно применять источники постоянного тока с падающей (крутопадающей) внешней вольтамперной характеристикой; с напряжением холостого хода 40 – 60 В и номинальным током до 1 кА. В первом приближении для этих целей могут быть использованы сварные генераторы серии ПСО, сварочные выпрямители типа ВСВУ или другие источники аналогичного типа.

Источники питания тлеющего разряда в установках ионного распыления. Потребителем энергии является нормальный тлеющий электрический разряд в газовой среде при пониженном давлении (13 – 0,13 Па). Требования к источнику питания во многом определяются вольтамперной характеристикой разряда. Вид характеристики разряда между электродами зависит от ряда фак-

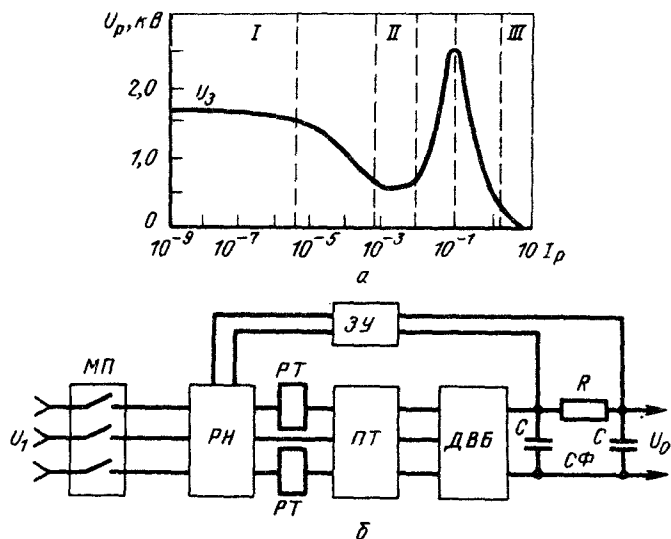


Рис. 171. Вольтамперная характеристика электрического разряда при пониженном давлении (а) и блок-схема источника питания в установках ионного распыления (б)

торов: давления газов в камере; приложенного напряжения источника питания; конфигурации электродов, плотности разрядного тока и др. На рис. 171, а приведена вольтамперная характеристика электрического разряда между двумя плоскими электродами в газе при давлении от 13,3 до 0,133 Па. При достижении определенного значения напряжения, называемого пробивным или напряжением зажигания U_3 , наступает резкий пробой газового промежутка между электродами. Обычно это напряжение составляет 1 – 2 кВ. При малых токах 10^{-9} – 10^{-4} А реализуется таунсендовский разряд, не имеющий значения в

практике ионного распыления (область I). Повышение тока разряда до 10^{-2} – 10^{-3} А приводит к появлению нормального тлеющего разряда с напряжением 300 – 500 В (область II). Дальнейшее увеличение тока обуславливает возникновение аномального тлеющего разряда а затем дугового (область III). Анализ условий горения тлеющего разряда позволяет определить требования, предъявляемые к источникам его питания. Это, прежде всего, регуляторы напряжений (рис. 170, б) мощностью 5 – 50 кВт. При этом напряжение должно регулироваться в пределах 0,3 – 2,0 кВ; величина тока – в пределах 0,01 – 1,5 А. В качестве регулятора напряжения используют, в частности, трехфазный тиристорный регулятор РН, обладающий многими преимуществами перед другими регуляторами. Напряжение с регулятора подается на повышающий трансформатор ПТ и далее на трехфазный диодный выпрямитель блок ДВБ. Для сглаживания пульсаций выпрямленного тока предусмотрен П-образный фильтр СФ. С ограничительного сопротивления R снимается напряжение обратной связи для защиты источника питания от коротких замыканий и дуговых разрядов. При увеличении тока в цепи свыше допустимых значений сигнал обратной связи поступает на защитное устройство ЗУ, которое закрывает тиристорный регулятор. Для этой же цели предназначены и реле тока РТ в первичной цепи повышающего трансформатора. Работа источника осуществляется в следующем режиме. Источник подключают к сети с помощью магнитного пускателя МП. Напряжение на выходе источника U_0 с помощью регулятора напряжения доводят до величины зажигания тлеющего разряда (1–2 кВ). После возбуждения этим же регулятором снижают напряжение до рабочего, необходимого для существования тлеющего разряда (0,3 – 0,5 кВ). Рассмотренный тип источника имеет ряд недостатков. При срыве тлеющего разряда или произвольном выключении источника в обмотках трансформатора за счет самоиндукции возникают большие скачки напряжений и высокочастотные колебания. Защитные устройства не обладают высоким быстродействием для погашения скачков напряжения. В результате этого часто пробиваются диоды в блоке выпрямления. Другой

недостаток связан с искажением кривых напряжения при прохождении через тиристорный регулятор.

В последнее время наметились тенденции в применении разделенных источников питания высоковольтного для возбуждения разряда и низковольтного для силового рабочего режима. В блоке питания обычно предусматривают и другие источники, например, для очистки напыляемой поверхности и ускорения напыляемых частиц.

Наряду с рассмотренными схемами электропитания разрабатываются и другие, более совершенные источники. В них предусматриваются стабилизации параметров с введением обратных связей.

Высоковольтные источники электропитания

Предназначаются для ионной очистки поверхности напыляемых изделий и ускорения ионизированных частиц в потоке при конденсации покрытий. Такие источники входят в блок электропитания установки. Обычно это маломощные высоковольтные источники выпрямленного тока. Имеют естественно пологопадающую внешнюю вольтамперную характеристику; напряжение холостого хода 0,5 – 3,0 кВ и нагрузочные токи в пределах 0,1 – 0,5 А и выше.

§ 5. Установки для вакуумного конденсационного напыления покрытий

Установки периодического действия

Применение установок с периодическим действием целесообразно в единичном и мелкосерийном производстве, а также при проведении крупной групповой обработки мелких по размерам однотипных изделий (интегральных схем, режущего инструмента и др.). Этот тип установок незаменим при проведении экспериментов и отработке технологических режимов процесса. Компоновка установок различна. Многие из них выполнены в однокорпусном исполнении. Часто встречаются установки, состоящие из нескольких корпусных элементов: рабочей камеры, блока электропитания, блока контроля и управления и др. Промышленность выпускает большое количество установок периодического действия. Некоторые отечественные установки применительно к различным методам вакуумного конденсационного напыления рассмотрены ниже.

Установки для вакуумного напыления покрытий термическим испарением. Применяют несколько типов установок, различающихся между собой способом нагрева испаряемого материала. Это установки с резистивными, электронно-лучевыми, высокочастотными индукционными и дуговыми испарителями.

Установки с резистивным нагревом. Получили достаточно широкое применение в практике напыления покрытий различного назначения. На рис. 172 показана базовая модель установки УВН-2М. Она предназначена для отработки технологии раздельного напыления и серийного производства пленочных элементов и схем. В установке применена камера колпакового типа с объемом 0,12 м³. Вертикальный подъем камеры осуществляется гидравлическим механизмом. В пространстве камеры размещены испарители, напыляемые изделия, карусели, экраны и другая оснастка. Для напыления покрытий в многооперационном варианте пре-

дусмотрена карусель испарителей на пять позиций. Максимальная температура испаряемого материала 1500 °С. Мощность источников питания резистивных нагревателей составляет до 20 кВт.

Установки электронно-лучевого напыления покрытий представляют собой достаточно сложные и энергоемкие агрегаты, рассчитанные на непрерывную работу в течение 10 – 15 ч и более. В СССР разработан ряд промышленных и экспериментальных установок с электронно-лучевыми испарителями. Из них наибольшее распространение получили установки УЭ-137 и УЭ-175, разработанные для напыления защитных покрытий на лопатки газотурбинных двигате

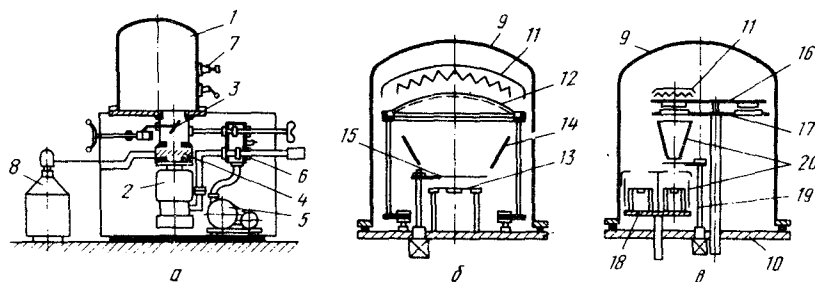


Рис. 172. Схемы базовой установки УВН-2М (а) и технологической оснастки в камерах однооперационного (б) и многооперационного типов (в):

1 – камера; 2 – диффузионный насос; 3 – высоковакуумный затвор; 4 – азотная ловушка; 5 – механический вакуумный насос; 6 – коробка клапанов управления откачки; 7 – натекатель рабочего газа; 8 – сосуд Дьюара, 9 – камера; 10 – базовая плита; 11 – нагреватель напыляемых изделий; 12 – карусель масок и изделий; 13 – испаритель; 14 – экран; 15 – заслонка; 16 – карусель напыляемых изделий; 17 – карусель масок; 18 – карусель испарителей; 19 – заслонка; 20 – экран

лей (рис. 173). Многотигельный испаритель состоит из двух цилиндрических тиглей 12 для испарения металлических сплавов и трех прямоугольных тиглей 11 для испарения химических соединений (карбидов, нитридов, оксидов). По мере испарения сплавов предусмотрена согласованная подача стержней специальным механизмом 13. Контроль уровня испаряемого металла осуществляется телевизионным следящим устройством. Многотигельный испаритель с линейным расположением источников позволяет напылять композиционные жаростойкие, теплозащитные и другие покрытия:

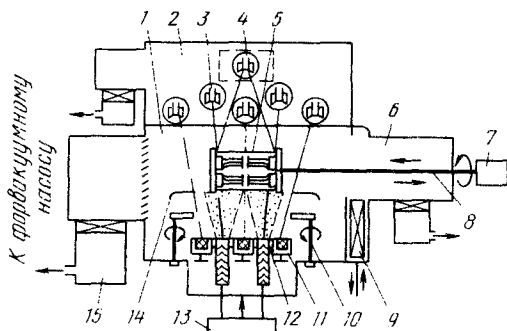


Рис. 173. Схема установки УЭ-137 для вакуумного конденсационного напыления электронно-лучевым испарением

ное смещение от десятков вольт до 2 – 3 кВт. В более совершенных установка типа "Булат" предусмотрены несколько испарителей (до шести). Электромагнитные катушки выполняют роль стабилизации катодного пятна на заданной поверхности распыляемого материала; фокусировки и ускорения потока напыляемых частиц; отклонения заряженных частиц с целью сепарации потока.

Установки снабжены устройством для автоматического напуска газа в виде игольчатого натекания 4. Атмосфера камеры контролируется масс-спектрометром 3. Благодаря этому появляется возможность создания плазменных пучков регулируемым содержанием ионов различных элементов. Выпускаются и другие установки аналогичного назначения ("Пуск" и "Юнион" и др.). Эти установки в основном применяют для упрочнения различного вида инструмента. Для нанесения жаростойких покрытий на лопатки ГТД используют установки МАП-1 с центральным расположением катода и периферийным размещением лопаток.

Установки для вакуумного напыления покрытий ионным распылением

Получили особенно большое распространение при напылении тонкопленочных покрытий конструктивного назначения: резисторов, интегральных схем и др. На рис. 17: приведена схема внутрикамерного устройства установки.

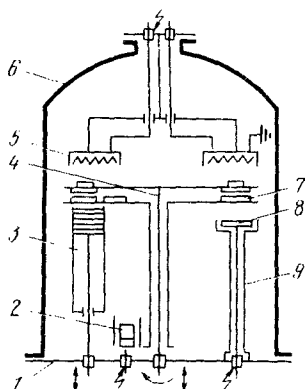


Рис. 175. Схема внутрикамерного устройства установки УВН-75Р-2

Аналогичное конструктивное исполнение имеет установка УВН-Р. Вольфрамовую нить горячего катода располагают в углублении массивного корпуса. Это несколько предотвращает попадание атомов вольфрама в поток напыляемых частиц. Анод, изготовленный из коррозионностойкой стали, помещают напротив катода. Для предотвращения перегрева анодный и катодный узлы охлаждаются водой. Распыляемый материал (мишень) изолирован оболочкой коробчатого типа со щелью, закрываемой магнитной заслонкой. К мишени от силового источника подается высоковольтное напряжение, регулируемое плавно от 0 до 2 кВ.

Установки для вакуумного напыления покрытий термическим испарением и ионным распылением

Для напыления покрытий часто применяются установки, в которых процесс ведется с использованием двух методов. На рис. 175, а показана установка УВН-75Р-2. Эта универсальная установка колпакового типа с автоматической системой откачки предназначена для напыления пленок методом катодного распыления и электронно-лучевого испарения. Установка комплектуется из трех отдельных блоков: рабочей камеры, смонтированной на сварном корпусе; блока электропитания; шкафа питания и управления. Внутри корпуса имеется гидропривод для подъема камеры и вакуумная система. Внутрикамерное устройство смонтировано под колпаком 6 на базовой плите 1. Восьмипозиционная карусель 4 обеспечивает транспортиров-

ку напыляемых изделий 7 из бункера 3. Распыление материала осуществляется в электронно-лучевом испарителе 2 и катодным распылением 8 с экраном 9. Для подогрева напыляемых изделий применяют нагреватель 5. Вакуумно-плотные вводы высокого и низкого напряжения, а также вводы вращения осуществляются через базовую плиту. Электрическая схема установки обеспечивает питание и управление: тлеющим разрядом при максимальном токе 200 мА и напряжении 5 кВ; электронно-лучевым испарителем при максимальном токе луча 200 мА и напряжении 10 кВ.

Большими возможностями обладает другая модификация установок рассмотренного типа – УВН-75П-1. Она обеспечивает ионное распыление как на постоянном, так и на переменном токе. При распылении металлов, сплавов, соединений металлического типа на распыляемый материал подается постоянное напряжение до 5 кВ.

При распылении диэлектриков используют переменное напряжение до 3 кВ частотой 1,76 МГц. Кроме того, установка снабжена двухлучевым электронным испарителем, работающим на напряжении 6 – 10 кВ и токе до 200 мА.

Установки для вакуумного напыления покрытий полунепрерывного действия

Время конденсации покрытий, как правило, составляет незначительную долю общего времени цикла напыления изделия. Большая его часть затрачивается на откочку камеры и другие вспомогательные операции. В установках этого типа возникают трудности воспроизводства идентичных по качеству покрытий. Стремление устранить отмеченные недостатки обусловило появление установок полунепрерывного действия. Иногда такие установки называют установками с закрытыми концами. Рабочий объем установок полунепрерывного действия не сообщается с атмосферой при загрузке и выгрузке напыляемых изделий. Это достигается применением шлюзовых камер. Обычно такие установки состоят из одной или нескольких рабочих камер и одной или нескольких вспомогательных шлюзовых камер, отдельных от атмосферы и рабочих камер вакуумными затворами.

Для примера рассмотрим наиболее простую схему установки полунепрерывного действия с одной загрузочно-выгрузочной шлюзовой камерой (рис. 176, а).

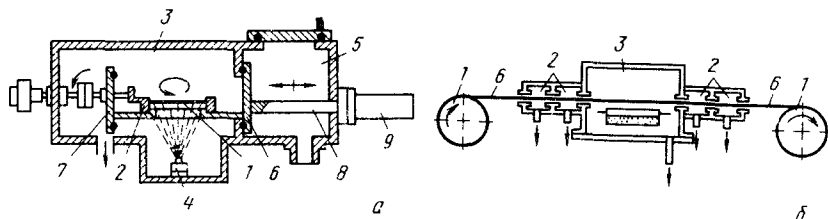


Рис. 176. Схема внутрикамерного устройства в установках полунепрерывного действия (а) и установки непрерывного действия для вакуумного напыления покрытия на ленту (б)

Установка оснащена групповым держателем напыляемых изделий 1, вращающемся на рабочем столе 2. В рабочей камере 3 периодически осуществляется процесс напыления покрытий при постоянных режимах работы испарителя 4 и закрытом затворе 6. Шлюзовая камера 5 периодически сообщается с атмосферой при закрытом затворе 7. В это время происходит загрузка и выгрузка готовых изделий. Внутренний транспортирующий механизм 8 с приводом 9 обеспечивает возвратно-поступательное перемещение держателя изделий.

Более производительный процесс реализуется при наличии двух шлюзовых камер.

Установки для вакуумного напыления покрытий непрерывного действия

Реализация максимальной производительности при напылении вакуумных конденсационных покрытий возможна при использовании установок непрерывного действия. Одновременно с этим решается проблема ведения процесса в идентичных условиях. При непрерывной подаче напыляемых изделий в рабочую камеру устраняется необходимость в остановке испарителя и вакуумной системы. Установки непрерывного действия относятся к повышенному уровню сложности, кроме того, они трудоемки в изготовлении. В связи с этим значительный экономический эффект может быть получен лишь в условиях крупносерийного или массового производства.

Номенклатура изделий для вакуумного напыления в установках непрерывного действия может быть самой разнообразной. На рис. 176, б для примера приведена схема установки для напыления покрытий на ленту. Она состоит из механизма протяжки 1 ленточного материала, нескольких шлюзовых камер 2 с дифференцированной откачкой на входе и выходе рабочей камеры 3 (на рис. 176 указано стрелками). Для уменьшения натекания воздуха в шлюзовые камеры на входе и выходе предусмотрены герметичные устройства.

В установках непрерывного действия наиболее ответственным узлом являются шлюзовые камеры. Выбор определенного типа шлюзового устройства зависит от многих факторов: вида загружаемых изделий, степени вакуума в рабочей камере, долговечности устройства и др.

Глава XIII. ТЕХНОЛОГИЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО И ВАКУУМНОГО КОНДЕНСАЦИОННОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

§ 1. Выбор типа покрытий

Как было показано ранее, покрытия разделены на следующие группы: защитные, конструкционные, технологические и декоративные. Особенно большую группу составляют защитные покрытия. Их подразделяют на износостойкие, коррозионностойкие и жаростойкие; теплозащитные, электроизоляционные и др.

При выборе износостойких покрытий необходимо учитывать характер взаимодействия трущихся пар. Во всех сочетаниях необходимо стремиться к выбору покрытия с минимальным коэффициентом трения. На износ достаточно хорошо работают покрытия, содержащие твердые частицы и пластичную связку. Покрытия должны иметь высокую адгезионную и когезионную прочность, в ряде случаев на уровне 100 – 250 МПа. Требования, предъявляемые к пористости покрытий, неоднозначны. Покрытия, работающие на истирание в условиях смазки (поршневые кольца, гильзы цилиндров и др.), могут иметь значительную пористость, достигающую 10 – 15 %. Покрытия на инструменте, особенно режущем, целесообразно напылять с минимальной пористостью.

Коррозионнотстойкие и жаростойкие покрытия выбирают с учетом минимального взаимодействия с агрессивной средой. Покрытия должны обладать невысокой пористостью, особенно открытого типа. К жаростойким покрытиям часто предъявляют повышенные требования к теплостойкости (теплосменам).

Теплозащитные покрытия напыляют из материалов с низким коэффициентом теплопроводности. Во многих случаях к ним предъявляют высокие требования также по теплостойкости. Наличие развитой пористости в теплозащитных покрытиях повышает их эффективность.

Конструкционные покрытия выполняют в изделии роль конструктивного элемента. Типичным примером конструкционных покрытий может служить тонкопленочный слой, наносимый на многие изделия. Требования, предъявляемые к таким покрытиям, исключительно высокие, особенно – к постоянству химического состава, микроструктуре и напряженному состоянию. В электротехнической промышленности часто используют напыление для создания резисторов с широким диапазоном сопротивлений. При производстве газотурбинных двигателей на статорные поверхности компрессора и турбины напыляют конструкционные покрытия в виде срабатываемых уплотнений. При высокой адгезии и теплостойкости когезионная прочность таких покрытий должна быть невысокой.

В качестве конструктивного элемента можно использовать и целые изделия, получаемые методами напыления. В практике их часто называют "корковыми" изделиями.

Технологические напыленные покрытия предназначены для упрощения другого основного технологического процесса, например сварки или пайки. Нередки случаи, когда материалы плохо свариваются между собой. Для этих целей с успехом могут быть использованы напыленные промежуточные слои, между которыми легко осуществляется междоатомная связь при сварке. Существенно упрощается процесс пайки при напылении слоя припоя на соединяемые элементы. Особенно это относится к тем случаям, когда невозможно ввести припой традиционными способами.

В соответствии с типом покрытия и условиями эксплуатации выбирают его состав, толщину, метод и способ напыления и другие технологические особенности.

§ 2. Выбор состава покрытия и его толщины

Для напыления покрытий различных типов могут быть использованы многие группы неорганических материалов как в однокомпонентном варианте, так и смеси с другими компонентами. В последнем случае покрытия относят к композиционным. При выборе состава покрытия

необходимо наряду с эксплуатационными требованиями учитывать и их совместимость с материалом напыляемого изделия.

Под совместимостью следует понимать принципиальную возможность адгезионного взаимодействия материалов покрытия и напыляемого изделия. Кроме того, в совместимых покрытиях физико-химические процессы на границе раздела в процессе эксплуатации не приводят к нарушению стабильности исходного состояния композиции. Например, исключается образование гальванических пар, хрупких фаз и т.д.

Для удобства анализа физико-химических процессов при напылении составы материалов покрытий целесообразно разбить на группы. Принимая за основу близость свойств материалов, их можно разбить на следующие группы: чистые металлы; металлические сплавы; металлидные соединения и сплавы на их основе; металлоидные соединения и сплавы на их основе; оксиды; сложные композиции, состоящие из различных групп материалов.

Для напыления различных типов покрытий могут быть использованы материалы одной или нескольких групп. Так, например, для напыления износостойких покрытий пригодны материалы всех перечисленных групп. В группе чистых металлов часто для напыления износостойких покрытий используют молибден и хром; в группе металлических сплавов – простые (сплавы системы Fe – C) и сложные (сплавы системы Ni – Cr – B – Si – C) системы. Из материалов всех групп формируют коррозионностойкие и жаростойкие покрытия. Для теплозащитных покрытий наиболее целесообразна оксидная группа материалов или композиционных материалов с обязательным включением оксидного компонента.

Роль композиционных материалов в ряде типов покрытий особенно велика. Так, например, в состав покрытия часто вводят твердый и пластичный компоненты. Благодаря этому повышается пластичность напыленного материала, а следовательно, и его эксплуатационные свойства. Строение некоторых композиционных покрытий показано на рис. 177. Для всех типов покрытий важное значение имеет его толщина. Выбор толщины в основном определяется условиями эксплуата-

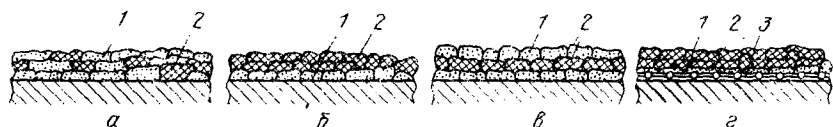
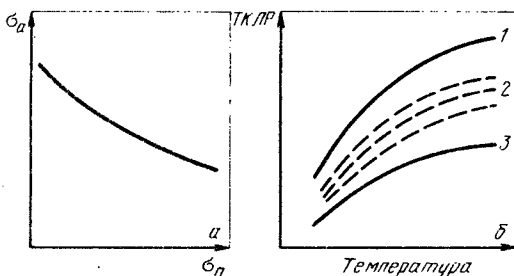


Рис. 177. Строение композиционных покрытий:

а – покрытие, напыленное одновременно двумя компонентами; б – покрытие с промежуточным слоем; в – многослойное покрытие; г – покрытие, напыленное на закрепленную сетку; 1 – металл; 2 – оксид; 3 – сетка

щи напыляемого изделия. При восстановлении изношенных изделий методами напыления часто толщина покрытия определяется величиной износа. Теоретические исследования, практика напыления и последующая эксплуатация напыленных изделий показывают, что с увеличением толщины покрытия возрастает вероятность его отслаива-

Рис. 178. Зависимость адгезионной прочности покрытия σ_a от его толщины δ_n (а) и выбор температурного коэффициента линейного расширения (β) материала покрытия (1), материала промежуточного слоя (2) и напыленного изделия (3)



ния. На границе раздела формируется напряженное состояние, способствующее разрушению покрытия. Адгезионная прочность σ_a с увеличением толщины покрытия δ_n падает (рис. 178, а). Поэтому во всех случаях при выборе толщины покрытия следует стремиться к минимально возможному его значениям.

Требования, предъявляемые к покрытиям

Требования в общем случае определяются назначением покрытия и иногда противоречивы. Однако всегда требуется достаточная адгезионная прочность, равномерность по толщине, отсутствие вздутий. Не допускаются трещины, сколы, отслоения, расслоения и т.д. Наряду с перечисленным контролируется пористость покрытий, а в ряде случаев и другие показатели качества.

Специальные свойства покрытий (износостойкость, коррозионная стойкость и т.д.) должны соответствовать требованиям конструкторской документации.

Правила приемки

Изделия с напыленными покрытиями предъявляются к сдаче партиями. За партию принимают любое количество изделий одного типоразмера, напыленных по одному технологическому режиму и оформленным одним документом о качестве. Изделия с покрытиями подвергают приемосдаточным типовым испытаниям. Типовые испытания проводят при отработке и изменении технологии напыления покрытий и при проверочных испытаниях. Для этих целей обычно используют стандартные методики и образцы. Приемосдаточные испытания предусматривают 100 %-ный контроль состояния поверхности напыленного покрытия и его толщины.

§ 3. Применение промежуточных слоев

Для повышения качества покрытий иногда прибегают к напылению подслоев. Необходимость в этом возникает при неудовлетворительной совместимости материала покрытия с напыляемым изделием. Особенно часто несовместимость проявляется в низкой адгезионной прочности; образовании на границе раздела промежуточных фаз, снижающих эксплуатационные свойства напыленных изделий; большого различия в температурных коэффициентах линейного расширения материала покрытия и изделия и т.д. Исходя из этого и выбирают материал промежуточного слоя и способы его создания.

Во всех случаях при выборе материала промежуточного слоя необходимо стремиться, чтобы его температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) занимал промежуточное значение в композиции покрытие – изделие (рис. 178, б). Благодаря этому снижается напряженное состояние на границе их раздела. Правильно выбранный материал промежуточного слоя значительно повышает теплостойкость напыленных покрытий.

Другим важным показателем для материала подслоя является энтальпия напыляемых частиц. С увеличением энтальпии, как известно, повышается контактная температура и, соответственно, адгезионная прочность. Практика показала хорошие результаты при использовании для промежуточных слоев тугоплавких металлов (в расплавленном состоянии энтальпия молибдена составляет 105 Дж/моль вольфрама 130 Дж/моль), а также композиционных терморреагирующих порошков, например плакированных или конгломерированных частиц никеля и алюминия. Температура частиц достигает 3460 К и более.

Принципиальная схема выбора материала промежуточного слоя состоит в следующем: сглаживание разницы в температурном коэффициенте линейного расширения покрытия и напыленного изделия; напыление подслоя частицами с максимальной энтальпией; снижение уровня диффузионного взаимодействия на границах раздела изделие – промежуточный слой – покрытие с образованием нежелательных фаз.

Наблюдение рассмотренной схемы при выборе материала промежуточного слоя обычно представляет серьезные трудности. Часто удается выполнить одно или два условия. Например, только согласование температурных коэффициентов линейного расширения или повышение адгезионной прочности за счет высокой энтальпии напыляемых частиц. Для напыления промежуточных слоев применяют терморреагирующие порошки системы Al – Ni, а также порошки молибдена вольфрама и т.д.

Наряду с напылением промежуточных слоев используют и другие способы их создания. Например, на поверхность напыления укладывают и закрепляют тонкую сетку из соответствующего материала (см. рис. 177, з).

Промежуточные слои используют не только при газометрическом напылении. Широко известна технология вакуумного конденсационного напыления с переменным составом по толщине покрытия. Вакуумные конденсационные методы позволяют легко управлять составом покрытий. Так, например, при напылении нитрида титана на инструментальные изделия первый слой состоит практически из чистого титана, промежуточный из титана и нитридов и завершающий полностью из нитрида титана.

§ 4. Выбор методов и способов напыления покрытий

Правильный выбор метода и способа напыления определяет, в первую очередь, качество покрытия и производительность. Выбор целесообразно проводить: исходя из требований, предъявляемых к качеству; учитывая свойства материала покрытия; в зависимости от толщины покрытия; с учетом реализации максимальной производительности и других особенностей.

Высокое качество покрытий легче всего получить при вакуумных конденсационных методах напыления, особенно в способах, где поток напыляемых частиц (пара) стимулирован плазмой. При газотермических методах наиболее высокое качество покрытий обеспечивается детонационно-газовым напылением. Аналогичные результаты могут быть достигнуты при плазменных способах напыления, например, с общей защитой в низком вакууме.

Вакуумные конденсационные методы напыления позволяют получать покрытия практически любого состава. При газотермических методах возникают сложности, связанные с напылением термически нестабильных соединений. В процессе нагрева наблюдается диссоциация этих соединений или их сублимация. Так ведут себя многие нитриды (TiN, ZrN, AlN и др.), некоторые оксиды (железа, меди и др.) и ряд других соединений. Состав напыляемого материала может существенно изменяться в результате избирательного испарения отдельных элементов с высокой упругостью пара. Газометрическое напыление на воздухе всегда связано с окислением напыляемого материала. При этом состав покрытия может существенно отличаться от состава напыляемого материала по наиболее легко окисляемым элементам. Сохранение исходного состава напыляемого материала возможно при детонационно-газовых способах напыления.

Толщина покрытия оказывает существенное влияние на выбор метода напыления. Тонкие (пленочные) покрытия достижимы только методами вакуумного конденсационного напыления. Минимальная толщина может составлять десятки атомных слоев. Газометрические методы обеспечивают минимальную толщину покрытия, близкую к диаметру напыляемых ($d_n = d_q$) частиц, равную 10 – 100 мкм.

Большое влияние на выбор оказывает производительность процесса. В этом отношении газотермические методы значительно предпочтительнее по сравнению с вакуумными конденсационными методами.

При выборе метода и способа напыления необходимо также учитывать энергоемкость процесса, коэффициент использования материала и другие факторы.

§ 5. Порошки для газотермического напыления и способы их подготовки

Для газотермического напыления применяют большое количество порошков из различных материалов с размером частиц от 5 до 200 мкм. Для напыления покрытий используют порошки *общепромышленного назначения и специализированные*. Специализированные порошки часто выпускают трех классов: ОМ – особо мелкие; М – мелкие; С – средние. Фракционный состав частиц в пределах класса неодинаков для различных групп материалов. Обычно класс ОМ содержит частицы фракций 40 – 100 мкм, класс М – частицы фракций 100 – 280 мкм, класс С – частицы фракций 280 – 630 мкм.

Для напыления применяют порошки двух типов: 1) однокомпонентные; 2) многокомпонентные. Их называют композиционными порошками. Обычно применяют двухкомпонентные порошки.

Однокомпонентные порошки

Представляют собой частицы из одного элемента (алюминия, титана, молибдена и др.) или из сплавов различных элементов, например: Fe – C, Ni – Al, W – C, Ni – Cr, Ni – Cr – B – Si и др. Структура частиц может быть как гомогенной, так и гетерогенной. Обычно однокомпонентные порошки получают распылением расплавов или восстановлением. Соответственно различают порошки распыленные и восстановленные. В практике газотермического напыления, главным образом, применяют однокомпонентные порошки. Основное достоинство их состоит в получении покрытий с однородным химическим составом и структурой.

Композиционные порошки

Состоят из двух или более различных по свойствам компонентов, разделенных между собой четкой границей раздела. Строение компози-

ционных порошковых частиц и порошковых проволок, получивших наибольшее распространение, показано на рис. 179.

При газотермическом напылении композиционными порошками обеспечивается: получение гетерогенных мелкодисперсных структур с равномерным распределением компонентов (Co - WC - TiC, Ni - Ni₃Al - Al, Ni - Al₂O₃ и др.), протекание экзотермических реакций между компонентами порошка (Ni - Al, Ni - Ti, Co - Al, Ni - Cr - Al

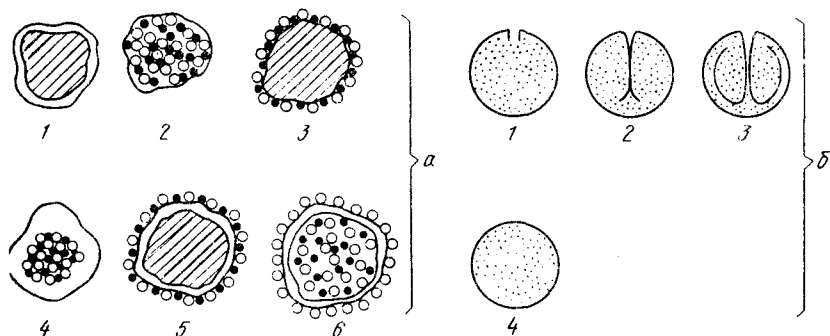


Рис. 179. Структура порошковых композиционных частиц (а) и порошковых проволок (б):

1, 3, 5 - плакированные; 2 - конгломерированные; 4, 6 - смешанного типа и порошковых проволок (1-3 - с металлической оболочкой; 4 - органическая оболочка)

и др.); защиты ядра напыляемой частицы плакировкой от взаимодействия его с газовой фазой и др.

Композиционные порошки по характеру их поведения при газотермическом напылении разделяются на две группы: экзотермически реагирующие и термонейтральные.

В экзотермически реагирующих порошках различаются следующие типы композиций: металлидные Ni - Al, Ni - Ti, Co - Al, Co - Si, Mo - Ni и др.; металлооксидные Al - NiO, Al - FeO, Cr - CuO, Ti - NiO и др.; металлоидные Al - WC, Ti - SiC, Ti - B₄C, Ti - Si₃N₄ и др.

Адиабатическое возрастание температуры напыляемых частиц за счет реакции синтеза образующихся соединений можно оценить по выражению: $\Delta T_{ад} = Q_3 / C_p$, где Q_3 - тепловой эффект взаимодействия; C_p - теплоемкость.

Тепловые эффекты возможных реакций в композиционных порошках приведены на рис. 180.

Наиболее значительные тепловые эффекты наблюдаются в металлооксидных композициях. Для большинства оксидов $\Delta T_{ад}$ превышает 2000 °С. В металлидных системах тепловой эффект реакции существенно ниже. Прирост температуры напыляемых частиц достигает 700 °С и выше.

Для протекания экзотермической реакции необходимо частицу нагреть до определенной температуры. В зависимости от реагирующей системы эта температура составляет 600 – 1300 °С.

В термонеutralных порошках имеются различные типы композиций. Рассмотрим их.

Металл (сплав) – тугоплавкое металлоидное соединение: Cr – WC, Ni – WC, Ni – Cr₃C₂, Ni – Ti – Br, Cu – SiC, Mo – Cr₃C₈, (Ni – Cr) – WC (Ni – Cr – B – Si) – WC и др.

Металл (сплав) – металлоидные соединения: (Ni – Cr) – NiAl, (Ni – Cr – B – Si) – NiAl и др.

Металл (сплав) – твердая смазка: Al – BN, Ni – BN, Ni – C (Ni – Cr) – CdF₂, Mo – MoS и др.

Металл (сплав) – оксид: Ni – Al₂O₃, Ni – ZrO₂, Cu – ZrO₂, Ni – MgO, Mo – Al₂O₃ и др.

Оксид – оксид: SiO₂ – Cr₂O₃, TiO₂ – Al₂O₃, Al₂TiO₂ – MgO и др.

При газотермическом напылении термонеutralных композиционных порошков экзотермическая реакция не протекает или тепловой эффект ее пренебрежимо мал.

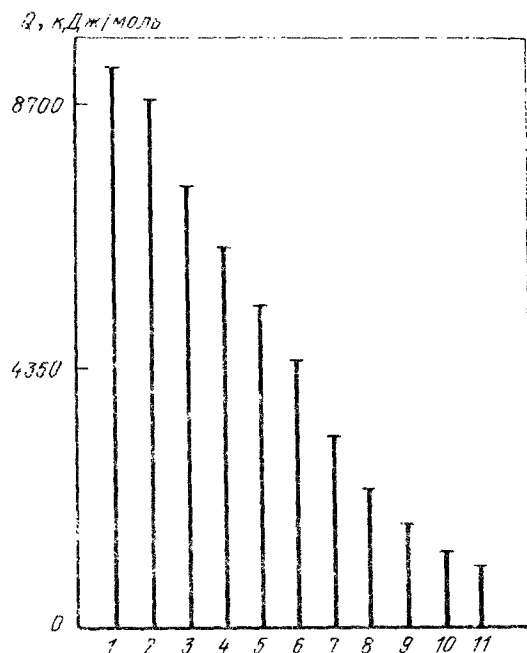


Рис. 180. Тепловой эффект реакций:

- 1 – V₂O₅ + Al; 2 – NiAl + O₂;
- 3 – Al + O₂; 4 – CuO + Al;
- 5 – CoO + Al; 6 – NiO + Al;
- 7 – WO₃ + Al; 8 – Cr₃O₂ + Al;
- 9 – 3Ni + Al; 10 – Ni + Al; 11 – ZrO₂ + Al

Получение композиционных порошков

В основном используют *плакирование* и *конгломерирование* (см. рис. 179, а).

Плакирование порошковых частиц осуществляют следующими методами: химическим восстановлением плакирующего элемента из солей; электролитическими способами; карбонильным разложением соединений; вакуумным конденсационным напылением; диффузионным насыщением.

В настоящее время для плакировки порошков в основном используют восстановление металлов (никеля, кобальта, меди и др.) из их солей водородом, гипофосфитом натрия, гидразином и другими восстановителями. Электролитический метод малопроизводителен. Перспективны карбонильный и вакуумно-конденсационный методы плакировки.

Толщина плакировки δ_n в пределах фракции порошка изменяется незначительно и обычно составляет 2 – 5 мкм и более. При расчетах объемной и массовой доли осажденного металла необходимо учитывать проникновение его в поверхностные дефекты порошковых частиц. Кинетика поведения плакировки на частицах в условиях газотермического напыления изучена недостаточно. При выборе способа и режима напыления необходимо учитывать большую вероятность сворачивания плакировки на частицах вплоть до полного ее отделения. В процессе нагрева и переноса частицы возможен захват плакировки, особенно при малых значениях δ_n .

Конгломерирование композиционных порошков осуществляют с применением связующих веществ. Благодаря этому возможны любые композиции, реализуется несложная технология, достигается высокая экономичность. Удаление растворителя осуществляется в процессе сушки порошков. Высокотемпературное спекание позволяет повысить прочность гранул и частично удалить связующее вещество. Конгломерированные частицы с недостаточной механической прочностью распадаются в процессе нагрева и переноса при напылении. Эффективность композиции при этом снижается.

Для получения однородных конгломерированных частиц используют тонкодисперсные порошки с размером 1 – 10 мкм. Для стимулирования экзотермических реакций важно иметь минимальную степень окисления исходных компонентов. Это особенно относится к алюминию, образующему на поверхности порошковых частиц прочную оксидную пленку. Наличие оксидов на порошковых частицах в композиции разобщает реагирующие компоненты и тормозит протекание реакции.

В ряде случаев целесообразно вводить в конгломерат вещества,

обладающие восстановительной способностью по отношению к оксидам, например некоторые галогениды.

В СССР и других странах разработано большое количество марок порошков для газотермического напыления покрытий. Многие из них освоены в промышленном производстве. Марки порошков будут рассмотрены в разделах по напылению покрытий из различных групп материалов.

Подготовка порошков. Большинство порошков для газотермического напыления поставляют в специальной таре.

Для определения размера частиц часто используют ситовый анализ. Набор сит с размером ячеек в свету 0,05; 0,063; 0,1; 0,125 мм позволяет простым способом оценить гранулометрический состав порошка. Имеются и другие способы определения гранулометрического состава порошков, особенно мелкодисперсных с размером частиц менее 40 мкм.

Обязательной операцией при подготовке порошков является сушка или прокаливание. При этом улучшается сыпучесть порошков, снижается количество связанной и адсорбированной влаги, а также органических загрязнений. Для сушки металлических порошков температура составляет 120 – 150 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное окисление порошка. Оксидные порошки прокаливают при температуре 600 – 700 °С. Для сушки и прокаливания используют металлические противни с толщиной засыпки 5 – 10 мм. Время обработки выбирают в пределах 2 – 5 ч. Сушку и прокаливание порошков осуществляют в печах или шкафах.

Подготавливая порошки для напыления, полезно проверить их сыпучесть. Для этих целей используют методики, принятые в порошковой металлургии.

При подготовке для напыления нестандартных порошков больше внимания уделяют рассеву. При этом используют как ситовый рассев и другие способы разделения. Для некоторых порошков целесообразна операция обезжиривания.

§ 6. Проволока и стержни для газотермического напыления покрытий. Способы их подготовки

Применяют различные типы проволочных материалов и стержней. Проволочные материалы не лимитированные по длине, диаметром 0,5 – 5,0 мм, подразделяют на следующие группы: 1) проволоки сплошного сечения; 2) порошковые проволоки с металлической оболочкой; 3) порошковые проволоки с органической оболочкой (см. рис. 179, б).

Порошковые проволоки сплошного сечения, обычно из чистых металлов или сплавов на их основе, производят методами волочения. Этот вид проволочных материалов получил наибольшее применение для газотермического напыления. Специализированные марки проволок для напыления пока выпускают в ограниченном коли-

честве. В основном используют проволоки общепромышленного назначения или специализированные, например сварочные, электротехнические и другие. Марку проволоки выбирают, исходя из требований, предъявляемых к свойствам покрытий. При этом задиры, вмятины, расслоения, следы коррозии и другие дефекты не допускаются.

Подготовка проволоки перед напылением чаще всего заключается в обезжиривании и травлении. С помощью обезжиривания удаляют органические загрязнения; травлением – оксидные пленки. Составы ванн и режимы обработки определяются маркой проволоки. Во многих случаях эффективна абразивно-струйная очистка проволоки, электрополировка и другие способы.

Порошковые проволоки с металлической оболочкой перспективны для газотермического напыления композиционных покрытий. Порошковые проволоки производят вальцовкой ленты в трубку с одновременной засыпкой дисперсной массы. При последующем волочении заполненной трубки получают проволоку различных диаметров. При этом легко регулируется отношение между массой порошка и оболочкой. Возможны разнообразные сочетания в расположении оболочки и порошка (см. рис. 179, б).

Подготовку порошковых проволок перед напылением осуществляют посредством их обезжиривания сильными растворителями (бензином, ацетоном и др.) или посредством абразивно-струйной очисткой.

Порошковые проволоки с органической оболочкой применяют в основном для газопламенного напыления и реже для плазменного. Промышленное производство таких проволок-шнуров находится на стадии совершенствования.

Стержни сплошного сечения изготавливают отливкой. Порошковые стержни формируют из измельченных материалов, например оксидов, а затем подвергают спеканию. Обычно их диаметр составляет 3 – 6 мм, а длина 500 – 600 мм.

§ 7. Распыляемые материалы для вакуумного конденсационного напыления покрытий

Для вакуумного конденсационного напыления покрытий используют широкий класс различных материалов, в том числе и композиционных. Наряду с материалами общепромышленного назначения часто используют специальные материалы, приготовленные для напыления покрытий с заданными свойствами, например сплавы Ni – Cr, Co – Cr, Ni – Co – Cr, Ni – Cr – Al – Y и др.

Для распыления применяют материалы в виде порошка, проволоки, стержней, таблеток, дисков и других форм. Общим требованием, предъявляемым к материалам, является строгое соответствие химическому составу по основным легирующим элементам; высокая степень чистоты по примесям и инородным включениям; минимальная загазованность.

§ 8. Подготовка поверхности напыляемых изделий

Качественная обработка поверхности изделий перед напылением во многом гарантирует высокую адгезионную прочность покрытий. Поверхность изделий, поступающих на напыление, обычно содержит различные виды загрязнения. Рассмотрим их.

1. Физические или механические загрязнения. К ним относятся пыль, ворсинки, абразивные частицы и др. Загрязнения химически не связаны с поверхностью или имеют очень слабое адгезионное взаимодействие.

2. Органическое загрязнение в виде адсорбированных тонких и толстых пленок. К ним следует отнести различные смазки, воск, парафин и др.

3. Загрязнения, растворимые в воде: соли, кислоты, щелочи и др.

4. Химически связанные загрязнения. К ним относят оксидные, нитридные, сульфидные и другие, а также более сложные соединения (гидроксидные, оксинитридные и др.).

5. Газообразные загрязнения, адсорбированные поверхностью.

Поверхность изделий, поступающих на напыление, находится в состоянии термодинамического равновесия. Свободные связи поверхностных атомов насыщены химическими связями загрязнений.

Количественные оценки загрязнений на поверхности напыления затруднены. Предварительные оценки показывают наличие на поверхности около 3 – 5 мкг/мм² органических загрязнений. Толщина оксидной пленки составляет 3 – 30 нм (и более).

Особенно неблагоприятное действие оказывают органические загрязнения. Существенное их влияние проявляется уже при содержании 1 мкг/мм². Оксидные пленки оказывают меньшее влияние на адгезионную прочность покрытия. Устойчивые оксидные пленки толщиной менее 0,5 мкм не оказывают существенного влияния на контактную температуру. Вместе с тем энергия активации оксидных пленок выше энергии активации соответствующих металлов. На адгезионную прочность покрытий оказывают влияние пленки толщиной свыше 10 – 15 нм. По-видимому, меньшее влияние будет проявляться при наличии на напыляемой поверхности легко сублимируемых оксидных пленок. В контакте такие пленки разрушаются, способствуя образованию прочных связей. Это можно отнести к таким металлам как молибден, вольфрам и т.д.

Поверхность перед напылением подготавливают следующим образом: удаляют жировые и другие виды загрязнений, а также оксидные и более сложные пленки, особенно при подготовке металлических металлидных или металлоидных поверхностей.

Наряду с этим необходимо активировать напыляемую поверхность т.е. вывести ее из состояния термодинамического равновесия. Для этого необходимо разорвать связи между поверхностными атомами твердого тела и инородными поверхностными атомами, повысить энергию поверхностных атомов до уровня обеспечения их химического взаимодействия с напыляемыми частицами. При напылении покрытий на активированную поверхность необходимо учитывать возможность быстрой утери приобретенных свойств. Химическая адсорбция газов восстанавливает освобожденные межуатомные связи.

Активация напыляемой поверхности значительно усиливается при образовании в поверхностном слое структурных дефектов. При этом

не только возрастает энергия атомов, но и увеличивается скорость их диффузии в процессе химического взаимодействия.

Подготовку напыляемой поверхности следует проводить с таким расчетом, чтобы наряду с очисткой осуществлялся и процесс ее активации. Выбор способа подготовки зависит от материала напыляемого изделия и его конструкции. Необходимо учитывать в изделии наличие тонкостенных элементов. В этих случаях активные сдвиговые деформации в поверхностных слоях приведут к искажению геометрии изделия.

При выборе способа подготовки поверхности необходимо учитывать и методы напыления. При газотермических методах необходима шероховатость на напыляемой поверхности в пределах $R_z = 20 \div 80$; меньшие значения – для детонационного напыления; большие – для других методов. Наличие на поверхности напыления гребешков (выступов) увеличивает контактную температуру на выступах. При этом возрастает суммарная поверхность взаимодействия покрытия, увеличивается роль механического сцепления при закреплении напыленного материала.

Шероховатость при вакуумных конденсационных методах напыления должна быть соизмерима с толщиной покрытия.

Обезжиривание напыляемых изделий

Цель обезжиривания – удаление различного рода жировых загрязнений. Совместно с предварительной и последующей промывкой удаляется большинство других загрязнений, химически не связанных с поверхностью напыляемого изделия. Обезжириванию подвергают практически все напыляемые изделия. Обработку ведут в ваннах или применяют местное обезжиривание (посредством протирки хлопчатобумажными салфетками).

Присутствующие на поверхности изделий жиры животного (омыляемые жиры) и растительного (минеральные масла) происхождения практически не растворяются в воде. Их удаляют в щелочных растворах или органических растворителях.

Под действием щелочи омыляемые жиры разлагаются, образуя мыла – растворимые в воде соли жирных кислот и глицерина. Реакция стеарина (составная часть сала) с едким натром имеет вид: $(C_{17}H_{35}COO)_2C_3H_5 + 3 NaOH = 3 C_{17}H_{35}COONa + C_3H_5(OH)_3$.

Натриевая соль стеариновой кислоты (мыло) легко растворяется в воде, образуя коллоидный раствор.

Минеральные масла или неомыливаемые жиры со щелочами в химическое взаимодействие не вступают. При определенных условиях могут образовывать со щелочами эмульсии, и, таким образом, отделяться от поверхности. Для активации этого процесса в раствор вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), обладающие моющими и эмульгирующими свойствами.

Температуру щелочных обезжиривающих растворов выбирают от 60 до 80 °С. При увеличении температуры и при перемешивании раствора процесс очистки ускоряется. Продолжительность обезжиривания составляет от 3 до 20 мин в зависимости от количества и рода загрязнений и материала изделия.

Состав щелочных растворов и режим обезжиривания для различных металлов и видов жировых загрязнений применительно к покрытиям регламентированы стандартами.

Например, для всех металлов и сплавов может быть использован следующий состав раствора (г/л) и режим работы при химическом обезжиривании: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \times 12\text{H}_2\text{O}$ (15 – 35), Na_2CO_3 (15 – 35), синтакол ДС-10 (3 – 5); температура раствора 60 – 80 °С; продолжительность обработки 5 – 20 мин. Затем следует промыть горячей и холодной водой с последующей сушкой сжатым воздухом, подогретым до температуры 50 °С.

Обезжиривание в органических растворителях сводится к обычному процессу растворения жиров и масел. Для этой цели применяют керосин, бензин, толуол, хлорированные углеводороды (трихлорэтилен C_2HCl_3 , тетрахлорэтилен C_2Cl_4 и др.). Последние не воспламеняются и позволяют обезжиривать при повышенных температурах.

Существенным недостатком большинства органических растворителей, особенно хлорированных, является ядовитость и повышенная стоимость.

Для повышения эффективности обезжиривания применяют высокочастотные (~ 20 кГц) колебания – это ультразвуковая очистка. При этом происходит сильное возбуждение жидкости, приводящее к кавитации – возникновению мгновенных высоких гидростатических давлений на поверхности и отрыв частиц загрязнений.

Особенно эффективно электрохимическое обезжиривание в щелочных растворах примерно того же состава, что и при химическом обезжиривании. При этом понижается поверхностное натяжение на границе масло – раствор и увеличивает смачиваемость поверхности раствором.

Очистка напыляемых поверхностей от химически связанных соединений

Для очистки поверхности применяют абразивно-струйную обработку; травление; воздействие ультразвуком, тлеющим и дугowymi разрядами, а также СВЧ-полем и др.

Абразивно-струйная очистка. Относится к наиболее распространенному методу подготовки поверхности при газометрическом напылении. Обработку поверхности проводят струей сжатого воздуха с абразивными частицами в защитных камерах. Двухфазный, направленный скоростной поток создается пистолетом эжекционного типа. Процесс ведут как ручную, так и с применением механизации. В качестве абразивных частиц используют электрокорунд, карбид кремния, дробь чугунную (ДЧК) и стальную (ДСК) и др. Сжатый воздух должен быть хорошо очищен и соответствовать установленному ГОСТ 9010–80. Размер абразивных частиц составляет 0,3 – 1,5 мм. Давление воздуха выбирают в пределах 0,4 – 0,7 МПа. Дистанцию обработки – в пределах 0,08 – 0,15 м; угол встречи 60 – 90°; расход абразивных частиц 300 – 500 кг/ч. Контроль поверхности проводят по эталонным образцам. Параметры режима обработки существенно влияют на адгезионную поверхность покрытий и их нужно выбирать оптимальными для различных сочетаний. В качестве примера можно рассмотреть плазменное напыление порошкового железа на образцы из стали 45. На адгезионную прочность особенно большое влияние оказывает марка дроби и размер частиц. Зависимости σ_a , R_2 и $\Delta V/V$ (отношение величины прироста микронапряжений обработанной поверхности к величине микронапряжений исходной поверхности) от дистанции обработки, времени очистки и последующего вылеживания приведены на рис. 181. Из графиков следует, что оптимальная дистанция обработки составляет 100 – 150 мм, время очистки и последующего вылеживания приведены на рис. 181. Из графиков следует, что оптимальная дистанция обработки составляет 100 – 150 мм, время очистки и последующего вылеживания продолжительностью не более 1 сут не влияют на $\Delta V/V$ и σ_a .

Вылеживание после обработки должно быть минимальным. Время релаксации для каждого материала различно. Поэтому в ряде производственных инструкций срок вылеживания составляет не более 2 – 5 ч.

Абразивно-струйная обработка вносит существенные изменения в поверхностные слои напыляемой поверхности: происходит насыщение их структурными де-

Фактами. При этом резко возрастает скорость диффузии поверхностных атомов и их энергия. Так в никеле и никельхромовых сплавах в результате абразивно-струйной обработки скорость самодиффузии возрастает примерно в 30 раз.

Травление, химическая и электрическая полировка. При этих способах подготовки напыляемых изделий вскрываются энергетически стабильные элементы поверхности в виде террас, граней и др. Дополнительные наруше-

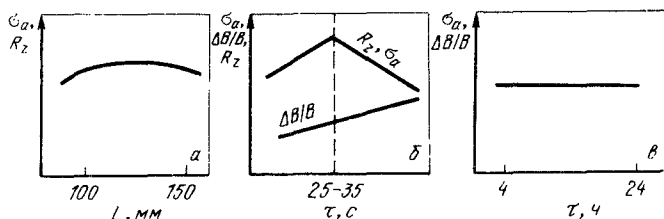


Рис. 181. Влияние на σ_a , R_z , $\Delta B/B$ дистанции обработки (а), времени очистки (б) и времени вылеживания после обработки (в)

ния кристаллической решетки незначительны или вообще отсутствуют. Все это не способствует активации поверхности при ее очистке.

Травление – процесс удаления оксидов с поверхности металлов в растворах кислот и кислых солей или щелочей. Процесс ведется химическим или электрохимическим способами после обезжиривания изделий. Выбор способа, состав ванны и режимов травления зависит от природы металла, физико-химических свойств оксидов и их толщины и др.

Для травления черных металлов – сталей – наиболее часто применяют растворы серной и соляной кислоты или их смеси. При удалении оксидов железа с поверхности сталей в серной кислоте возможны следующие реакции: $\text{FeO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$.

Скорость удаления оксидов усиливается при выделении водорода, который восстанавливает оксиды, а образующиеся пузырьки способствуют механическому отделению разрыхленных слоев окислы. Для уменьшения травливания железа в состав растворов вводят ингибиторы – замедлители травления металла (смолы, спирты и другие органические вещества). Наибольшее распространение для травления получили смеси кислот: 5 % H_2SO_4 + 15 % HCl или 10 % H_2SO_4 + 10 % HCl .

Травление проводят также в растворе плавиковой и фосфорной кислот. При травлении в растворе фосфорной кислоты (15 % H_3PO_4) на поверхности образуется фосфатная пленка. Она может быть удалена последующим травлением в слабых растворах серной или соляной кислот.

Химическое травление меди и ее сплавов проводят в концентрированных растворах кислот: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 или их смеси.

Для травления алюминия и его сплавов применяют как щелочные (NaOH и др.), так и кислотные (H_3PO_4 и др.) растворы.

Электрохимический способ травления существенно ускоряет процесс удаления оксидной пленки. Его применяют и в тех случаях, когда химическое травление малоэффективно или вообще невозможно. При электрохимическом способе расходуется меньше кислоты. Наибольшее распространение получило электрохимическое травление на аноде – обрабатываемом изделии; катодом служит свинец. В качестве электролита используют растворы серной и соляной кислот и их солей железа. При этом происходит электролитическое растворение металла и механический отрыв оксидов выделяющимися пузырьками кислорода.

Составы ванн и режимы выбирают, исходя из свойств материала напыляемого изделия. Неправильно выбранный состав может дать отрицательные результаты из-за пассивации поверхности. В отличие от абразивно-струйной очистки эти способы подготовки мало изучены. Их в основном применяют при подготовке изделий малого размера, при наличии тонкостенных элементов. Для вакуумного конденсационного напыления химическое травление и полировку используют достаточно широко.

Очистка поверхности электрическими газовыми разрядами. Особенно широко такую очистку применяют при вакуумных конденсационных методах напыления. В большинстве установок этого типа предусмотрены устройства для предварительной очистки поверхности напыления тлеющим высоковольтным разрядом. После проведенной очистки с минимальным перерывом начинается процесс нанесения покрытия.

В последнее время получают большое распространение способы плазменного напыления в герметичных камерах при нормальном и пониженном давлениях плазмообразующего газа. Благодаря этому появляется возможность окончательной очистки поверхности изделий газовыми электрическими разрядами. При дальнейшем развитии уровня техники появится возможность использовать такую очистку и при других методах газотермического напыления. Очистку тлеющим разрядом проводят при невысоком разрежении ($100 - 0,1$ Па) с применением тяжелых бомбардирующих ионов аргона. Ускоренные ионы способны смещать атомы в кристаллической решетке или выбивать их. Для этого нужна энергия ионов E_i , превышающая пороговые значения $E_{iп}$. Величина ее зависит от теплофизических свойств материала очищаемого изделия. $E_{iп} \alpha \geq H$, где α - коэффициент accommodations, определяющий максимальную энергию, которую ион может передать атому; H - тепло возгонки материала. При $E_{iп} = E_i$ интенсивность очистки мала. Для удаления одного атома при очистке поверхности требуется несколько тысяч бомбардирующих ионов. На практике применяют $E_i \gg E_{iп}$ или $E_i = 100 + 200$ эВ.

Реже для очистки поверхности применяют ускоренные электроны из-за способности их эффективно передавать энергию атомам твердого тела.

Доля энергии, передаваемая электронами ядру (ΔE), определяется из выражения

$$\Delta E \approx \frac{4Em}{M},$$

где E - кинетическая энергия электронов; m , M - массы электронов и атомного ядра.

Для очистки материалов с атомным весом 10 и 200 кинетическая энергия электронов должна составлять $0,1 \cdot 10^6$ и $1,1 \cdot 10^6$ эВ соответственно. Такие значения кинетической энергии реализуются только в рентгеновских трубках и СВЧ-приборах.

Обработка поверхности ускоренными ионами не только очищает поверхность, но и в значительной степени ее активизирует. Экспериментально обнаруживают

дислокации на глубине до 0,05 мм. В поверхностных слоях появляются вакансии и дислокации. Для очистки тлеющими разрядами используют следующие режимы процесса: $I_p = 30 \div 60$ мА; $U_p = 1,5 \div 3,0$ кВ; время очистки 5 - 25 с.

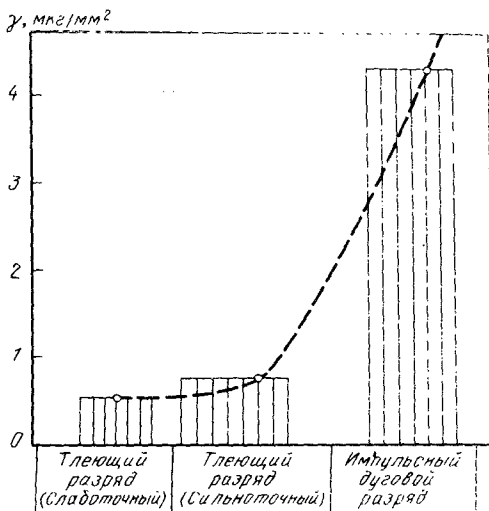
Наряду с тлеющими для очистки напыляемой поверхности могут быть использованы и дуговые разряды. И в этом случае на поверхности наблюдаются эрозивные процессы. Однако характер разрушения иной. Следы поражения от воздействия дугового разряда имеют вид прилегающих друг к другу лунок с неравномерным их расположением. В центре лунки и около нее обнаруживается расплавленный материал. В зоне термического влияния наблюдается дробление зерен на субзерна, содержащие большое количество дислокаций. Это вызвано особой формой существования дуги, горящей при низком давлении. Исследования и практика показывают, что для очистки поверхности наиболее целесообразно использовать дуговой разряд в импульсном режиме горения. Этим в значительной мере предупрежда-

дается перегрев обрабатываемого изделия и улучшается качество подготовки. Ориентировочно режимы дуговой очистки импульсными разрядами составляют: $i_d = 10 + 30 \text{ A}$; $U_d = 15 + 20 \text{ B}$; $\tau = 10 + 15 \text{ с}$.

На рис. 182 показаны в первом приближении возможности электрического разряда в газах для очистки поверхностей с жировыми загрязнениями.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что тлеющий разряд способен удалять только небольшое количество жировых загрязнений ($0,3 \text{ мг/мм}^2$)

Рис. 182. Влияние вида электрического разряда в газах на степень очистки поверхностей от жировых загрязнений



и сравнительно тонкие оксидные пленки ($10 - 30 \text{ нм}$). Возможности обработки дуговым разрядом значительно выше.

Очистка поверхности напыляемыми частицами. Исследования и оценочные расчеты показывают, что очистка поверхности напыления возможна самими частицами при сообщении им соответствующей энергии.

При вакуумных конденсационных методах напыления при достаточно высокой концентрации ионов в потоке напыляемых частиц (потоки, стимулированные плазмой) могут быть созданы условия предварительной очистки поверхности напыляемыми ионами. При высоких значениях энергии ионов происходит разрушение напыляемой поверхности и унос массы. При этом происходит очистка поверхности. Меньшие энергии ионов способствуют их закреплению на напыляемой поверхности.

Высокие скорости частиц при газотермических методах также способствуют очистке поверхности напыления. Сферические частицы в момент удара обладают высокими скоростями растекания, значительно превышающие скорость самой частицы v_c в момент соударения. Скорость растекания v_p в начальный период может быть оценена из выражения: $v_p = c [1 + \sqrt{1 - (v_c/c)^2}]$, где c – скорость звука в материале частицы.

Напряжения на напыляемой поверхности, вызванные растеканием частицы, могут быть оценены, как напряжения в пограничном слое жидкого потока: $\sigma = \mu (v_p/\delta_l)$, где μ – коэффициент динамической вязкости расплавленного материала; v_p – скорость растекания ламинарного слоя; δ_l – толщина ламинарного слоя.

Можно полагать, что растекающийся тонкий слой материала частицы будет увлекать поверхностные загрязнения и уносить их в периферийные зоны. Так, при $v_c = 20 + 30 \text{ м/с}$ и соответственно $v_p = 100 \text{ м/с}$ напряжение в пограничном слое

составит 2,3 МПа. Это не приведет к существенному разрушению поверхности пластинчатых частиц. При $v_p = 100$ м/с и наличии шероховатости напряжение составит около 80 МПа. Это уже близко к напряжению сдвига для металлов (~ 100 МПа).

§ 9. Последующая обработка напыленных покрытий

Для упрочнения и снятия остаточных напряжений используют термическую обработку.

В случае необходимости используют механическую обработку.

Упрочняющая обработка

Применяют для увеличения прочности покрытий, снижения количества несплошностей (пористости и др.); выравнивания микро- и макроструктуры. В практике известны несколько методов высокотемпературного упрочнения напыленных покрытий: спекание, пропитка, оплавление, пластическое деформирование, диффузионное насыщение и др. (рис. 183).

Спекание. Процесс ведут при общем нагреве напыленного изделия. Получают большое распространение спекание в твердой фазе при температуре (0,8–0,9) $T_{пл}$ и в присутствии жидкой фазы. В последнем случае температура спекания может находиться в широких пределах. Часто для активации твердофазного спекания используют предварительный наклеп напыленного покрытия (рис. 183, а). Например, для упрочнения некоторых вакуумных конденсационных покрытий перед спеканием (отжогом) проводят наклеп поверхности металлическими шариками. Твердофазное спекание в основном применяют для упрочнения композиционных покрытий. В этом

случае при нагреве расплавляется либо один из компонентов покрытия (рис. 183, б) либо происходит контактное плавление при взаимодействии компонентов покрытия (рис. 183, в). Образующаяся при расплавлении жидкая фаза проникает в несплошности покрытия, способствуя его упрочнению.

Пропитка. Для упрочнения газометрических покрытий применяют пропитку неорганическими материалами. Для этого на напыленную поверхность различными способами наносят пропиточный материал. При расплавлении за счет капиллярных сил материал проникает в несплошности покрытия (рис. 183, г). Правильно выбранный состав пропиточного материала и режим процесса обеспечивают заполнение большинства сообщающихся открытых несплошностей. Так, например, ведут себя медь и большинство припоев при пропитке покрытий из карбидов вольфрама.

Оплавление. Это наиболее распространенный способ упрочнения покрытий. Процесс ведут с местным или общим нагревом напыленного изделия до температуры плавления материала покрытия (рис. 183, д). Для сохранения тонкой структуры процесс оплавления необходимо вести таким образом, чтобы исключить сливание расплавленных частиц между собой. На практике это вызывает серьезные затруднения. Задача существенно облегчается, если материал покрытия имеет высокую разницу в температурах ликвидуса и солидуса. Оплавление покрытий при температурах, близких к солидусу, сохраняет значительную часть исходной структуры напыленного материала (рис. 183, е). Наиболее легко процесс оплавления реализуется в покрытиях, напыленных из самофлюсующихся материалов. Под самофлюсованием понимают самопроизвольное удаление оксидов с поверхности частиц покрытия при их оплавлении. Для этого необходимо, чтобы оксиды имели невысокую температуру плавления, малую плотность и хорошую жидкотекучесть. Такие оксидные системы легко отшлаковываются при оплавлении и всплывают на поверхность покрытия. Самофлюсующиеся материалы имеют в своем составе легко окисляющиеся элементы. Оксиды этих элементов образуют между собой легкоплавкие шлаковые системы. Типичными представителями самофлюсующихся материалов предназначенных для напыления покрытий, являются сплавы на железной, никеле-

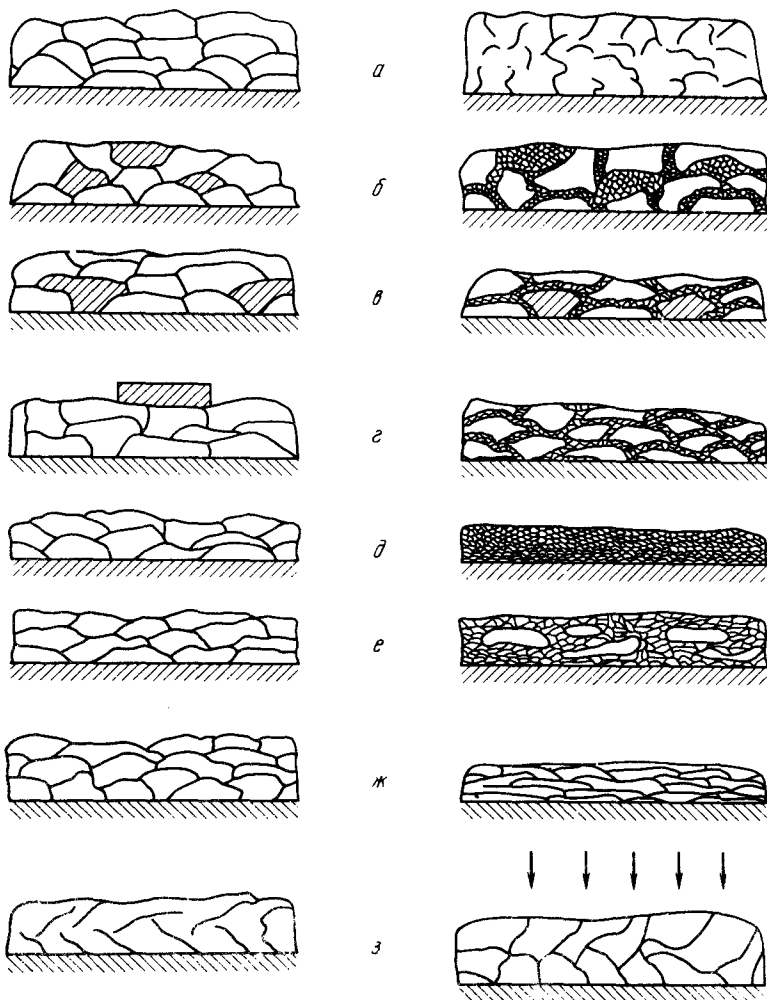


Рис. 183. Строение газотермических покрытий после упрочняющей обработки

вой или кобальтовой основах с добавками кремния и бора. Наиболее распространенные сплавы системы Ni – Cr – B – Si. Оксиды B_2O_3 – Cr_2O_3 – SiO_2 образуют между собой достаточно легкоплавкий шлак, легко удаляющийся при оплавлении покрытия.

Пластическое деформирование

Процесс проводят по различным схемам нагрева и деформирования. Распространение получила схема электроконтактного нагрева при прокатке покрытий медным роликом (рис. 183, ж).

Диффузионное насыщение (рис. 183, э). Напыленное покрытие на высоких температурах (700 – 1000 °С) взаимодействует с потоком пара металла или парогазовой фазой, содержащей металлический элемент. Атомы металлов диффундируют в несплошности покрытия. При этом резко повышается плотность, также адгезионная и когезионная прочность покрытий. Процесс проводят в камерах, исключающих взаимодействие с воздухом.

Снятие остаточных напряжений

В напыленных покрытиях практически всегда присутствуют остаточные напряжения растяжения или сжатия. При их критической величине покрытие отслаивается. Для повышения надежности покрытий целесообразна операция снятия напряжений. Обычно обработку проводят при общем нагреве изделия до температуры 600 – 700 °С. При меньших температурах процесс релаксации протекает недостаточно активно.

Механическая обработка напыленных покрытий. Большинство изделий с напыленными покрытиями подвергают окончательной механической обработке. При этом преследуются две цели: придание изделию окончательных размеров и доведение поверхности покрытия до требуемого класса чистоты. Механическая обработка напыленных покрытий исключительно ответственная и трудная в осуществлении операции. Неправильно проведенная механическая обработка приводит в негодность покрытие даже самого высокого качества. При выборе метода напыления, материала покрытия и технологии необходимо учитывать характер последующей механической обработки. Прежде всего, правильно назначить допуски на обработку с учетом их минимальных значений. Основными видами механической обработки напыленных покрытий являются резание, шлифование и полировка. Обработку следует проводить с минимальным снятием слоя за один проход.

Скорость резания выбирают экспериментально для различных покрытий и она составляет 15 – 100 м/мин при подаче 0,05 – 0,15 мм/об. При шлифовании покрытий предпочтительно охлаждение, если это не приведет к ухудшению его свойств вследствие проникновения жидкости в несплошности напыленного материала. Для того чтобы исключить образование трещин и выкрошивания, необходимо правильно

выбрать круг и режим шлифования. Обычно выбирают круги со сравнительно грубой структурой и непрочной связкой. Для шлифования покрытий с повышенной твердостью, например, напыленных из самофлюсующихся материалов, используют круги со связкой средней прочности и абразивными частицами из зеленого карборунда или карбида кремния. Скорость шлифования круга выбирают в пределах 15 – 40 м/с при глубине 0,015 – 0,030 мм. Напыленные покрытия с высокой твердостью часто обрабатывают алмазным шлифованием и полированием. Режим обработки должен исключать выкрошивание твердых компонентов покрытия. Иногда, особенно для доводки хрупких оксидных покрытий, поверхность шлифуют абразивными лентами.

§ 10. Контроль напыленных покрытий

При производстве напыленных изделий проводят контроль параметров процесса и окончательный контроль покрытий.

Правильно выбранные параметры процесса и поддержание их стабильными при полном цикле напыления изделия в значительной мере гарантируют получение заданных свойств. В связи с этим главное внимание при напылении изделий следует уделять контролю параметров режима напыления. Практика показала, что наиболее высокое и ста-

Бильное качество покрытий достигается при запрограммированных основных параметрах режима.

Окончательный контроль напыленных изделий состоит из следующих операций: определение толщины покрытия; внешний осмотр напыленного изделия; выявление скрытых дефектов; оценка адгезионной прочности.

Определение толщины покрытия

Толщину покрытия определяют мерительными инструментами, весовыми способами, специальными толщиномерами и другими приемами. При замере толщины покрытия мерительными инструментами необходимо знание исходных размеров напыляемого изделия. При определении толщины покрытий на сложных поверхностях небольших изделий, например газотурбинных лопаток, используют весовые способы. Для этого должна быть известна исходная масса изделия и размеры напыляемой поверхности. Весовой способ позволяет определять среднюю толщину покрытия. Наиболее простой способ – определение толщины покрытий специальными приборами – толщиномерами. Как правило, такие приборы настраивают на один или несколько материалов покрытий.

Внешний осмотр покрытия

При внешнем осмотре покрытия контролируется общее состояние поверхности напыления: трещины, сколы, вспучивания и т.д. Для более тщательного осмотра применяют лупы с увеличением до 10 и более раз.

Выявление скрытых дефектов

Микротрещины, локальные отслоения, макро- и микронесплошности выявляются с большими трудностями или вовсе не поддаются контролю. В ряде случаев некоторые дефекты удается выявить, применяя ультразвуковые способы контроля.

Оценка адгезионной прочности

Оценить адгезионную прочность непосредственно на напыленном изделии представляет большие трудности. Обычно ее определяют на образцах-свидетелях или выборочно на напыленных изделиях. В последнем случае применяют как косвенные, так и прямые определения. К косвенным относят различные способы: царапания, изгиба и т.д. К прямым определениям относят отрыв или сдвиг части покрытия на напыленном изделии.

§ 11. Технологическая схема газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий

В технической литературе, технологических и производственных инструкциях приводятся схемы типовых методов и способов газотермического и вакуумного конденсационного напыления в ряде случаев применительно к конкретным материалам или изделиям.

На рис. 184 приведена технологическая схема газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий.

Разработка технологического процесса начинается с тщательного изучения эксплуатационных свойств напыляемого изделия, выбора материала покрытия, метода напыления и других особенностей, составления технологической документации. В начальной стадии просматриваются два самостоятельных направления. Одно из них связано с подготовкой распыляемого материала, другое – с подготовкой напыляемого изделия.

Важными операциями в технологическом процессе являются подготовка оборудования и предварительная отработка режима напыления. В автоматизированных установках с микропроцессорной техникой управления требования к подготовке существенно возрастают. Предварительная отработка режима напыления осуществляется на

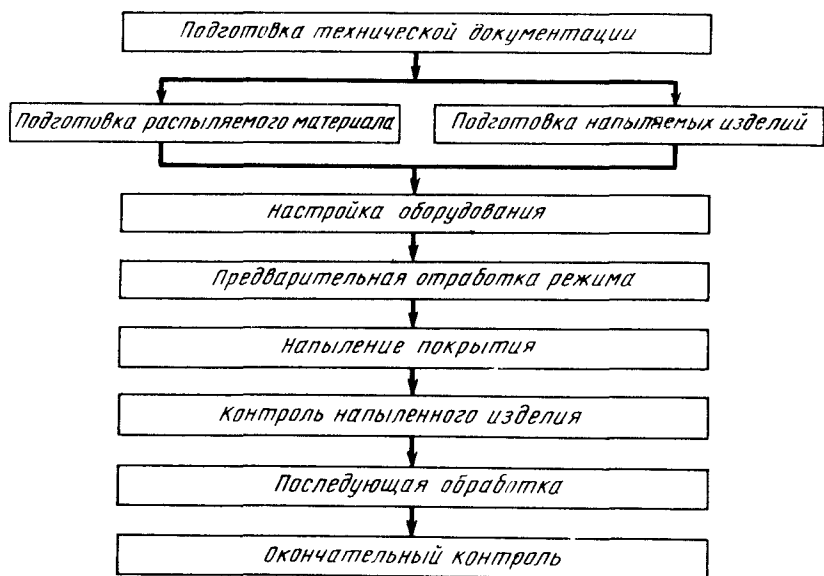


Рис. 184. Технологическая схема газотермического и вакуумного конденсационного напыления покрытий

образцах-свидетелях, изготовленных из того же материала, что и напыляемое изделие. Оптимальные параметры закладываются или непосредственно в установку или через компьютерную систему. В операцию напыления входит, в случае необходимости, и напыление промежуточного слоя (подслоя, слоя сцепления).

Глава XIV. МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОМ НАПЫЛЕНИИ (ГТН) ПОКРЫТИЙ

§ 1. Нагрев распыляемого материала

Формирование потока из расплавленных частиц не представляет трудностей при проволочных (стержневых) способах ГТН покрытий.

Формирование ГТП может осуществляться также из потока частиц, находящихся в твердом вязко-пластическом состоянии. Для образования прочных связей необходима температура нагрева частиц, близкая к температуре солидуса, например 0,9 – 0,95 температуры плавления материала, и высокая их скорость, достигающая 800 – 1500 м/с. Такая схема формирования позволяет получить покрытия более высокого качества с незначительным изменением исходного состава распыляемого материала. Придание частицам высоких скоростей накладывает ограничения на применимость этой схемы формирования покрытий.

Нагрев порошковых частиц до температуры их расплавления в высокоскоростных источниках теплоты (плазма, газовом пламени и др.) представляет серьезные трудности. Обычно время нагрева частиц в процессе их переноса составляет сотые и тысячные доли секунды.

Для оценки степени проплавления порошковых частиц рассчитывают параметр трудности плавления материала D :

$$D = (i_{\text{пл}} - n_Q Q_{\text{экз}})^2 \rho_c (1 + 0,2 Bi)^2, \quad (\text{XIV.1})$$

где $i_{\text{пл}}$ – весовая энтальпия материала расплавленных частиц; $Q_{\text{экз}}$ – удельный весовой экзотермический эффект взаимодействия в объеме частицы; n_Q – степень использования экзотермического эффекта при нагреве частицы; ρ_c – плотность материала частицы; Bi – критерий Био, учитывающий теплофизические свойства материала частицы и источника теплоты в процессе теплообмена.

При отсутствии или малости экзотермического теплового эффекта и значениях $Bi < 0,2$

$$D = i_{\text{пл}}^2 \rho_c = I_{\text{пл}}^2 / \rho_c = C_3^2 \rho_c T_{\text{пл}}^2,$$

где $T_{пл}$ – объемная удельная энтальпия расплавленной частицы;
 $T = T_{пл}; C_э$ – эквивалентная теплоемкость материала частицы.

В табл. 25 приведены значения D – параметра трудности плавления материалов различных групп. Наиболее высокие значения параметра трудности плавления характерны для распыляемых материалов, обладающих высокой температурой плавления, теплоемкостью и теплотой плавления. Порошковые частицы с малой плотностью имеют высокие скорости в потоке, поэтому нагреваются недостаточно (MgO и др.).

Таблица 25. Температура плавления $T_{пл}$, плотность ρ , параметр трудности плавления D и коэффициент аккумуляции тепла b некоторых порошковых материалов

Материал	$T_{пл}$, °C	ρ , г/см ³	D , кДж/(кг · м ³)	b , Вт · с ^{0,5} /(м · °C)
Al	660,5	2,71	9,664	236
Ti	1668	4,5	1,310	83
Fe	1538	7,86	2,081	108
Mo	2617	10,20	1,554	190
TiC	3140	4,9	9,96	140
TiB ₂	2980	4,5	10,75	137
WC	2776	15,8	2,10	105
Al ₂ O ₃	2054	3,97	6,88	56
ZrO ₂	2690	6,27	4,16	31

Слабый прогрев частиц наблюдается при напылении материалов, обладающих малой теплопроводностью (например, оксида ZrO₂). При взаимодействии частиц с поверхностью напыления важную роль играет показатель аккумуляции частицей теплоты и способности ее передачи поверхности в области контактирования. Коэффициент аккумуляции определяют из выражения:

$$b = \sqrt{C_ч \rho_ч \lambda_ч}, \quad (XIV.1)$$

где $C_ч$, $\rho_ч$, $\lambda_ч$ – теплоемкость, плотность и теплопроводность материала частицы.

Наибольшие значения b обеспечивают высокую температуру при контактировании частиц, а следовательно, и более благоприятные условия топокхимической реакции.

В табл. 25 приведены значения b для некоторых материалов из различных групп.

Максимальный диаметр порошковых частиц, распыляемых источником теплоты при их переносе, определяется условиями теплообмена и временем нагрева.

Наряду с полным проплавлением напыляемых частиц на всю глущу и формировании покрытия участвуют частицы, находящиеся в предожидком состоянии.

Неполное расплавление наиболее характерно для плакированных и конгломерированных композиционных порошковых частиц. Например, в композиционном порошке WC – Ni или BN – Al расплавляет легкоплавкий компонент (Ni, Al) порошковой частицы. Поверхности оплавлению подвержены крупные порошковые частицы с малыми значениями теплопроводности.

В формировании покрытий участвуют и частично или полностью твердевшие частицы. Затвердевание особенно легко реализуется при напылении частицами малого размера и при увеличенных расстояниях напыления.

2. Испарение, сублимация и диссоциация распыляемых материалов при ГТН покрытий

Для прогнозирования состава и свойств газотермических покрытий необходим анализ термодинамической стабильности распыляемого материала в процессе его нагрева и переноса. В первую очередь необходимо рассмотреть способность материала к испарению, сублимации и диссоциации в твердом состоянии при его нагреве до температуры плавления. Это дает возможность оценить принципиальную пригодность материала для ГТН покрытий и наметить пути преодоления потенциальных барьеров.

При напылении покрытий из порошков чистых металлов, металлических сплавов и большинства металлидных соединений в процессе их нагрева до температуры плавления давление насыщенных паров крайне мало и практически не влияет на состояние и исходный состав распыляемого материала. Для рассматриваемой группы не характерны также процессы, связанные с сублимацией и диссоциацией материала напыляемых частиц.

При напылении многих тугоплавких металлоидных соединений и оксидов в процессе их нагрева в твердом состоянии возможно существенное изменение их исходного состава. Это связано в первую очередь с испарением, сублимацией и диссоциацией соединений. Для некоторых соединений эти процессы могут протекать одновременно. Наиболее вероятные реакции сублимации и диссоциации тугоплавких соединений могут быть представлены в виде следующих уравнений: $MeX_{ТВ} = MeX_{газ}$; $MeX_{ТВ} = Me_{ТВ} + X_{газ}$; $MeX_{ТВ} = Me_{газ} + X_{ТВ}$; $MeX_{ТВ} = Me_{газ} + X_{газ}$; $MeX_{ТВ} = Me_{ТВ} + X_{ТВ}$, где Me – металлический элемент соединения, X – неметаллы (C, B, Si, N, O и др.).

В процессе сублимации наблюдается образование простых молекул или полимеров. Диссоциации сопутствует сублимация летучих составляющих нагреваемого соединения.

Вариантность f реакций газоконденсатной диссоциации описывается правилом фаз Гиббса:

$$f = K + 2 - \Phi, \quad (\text{XIV.4})$$

где K – число компонентов; Φ – число фаз системы.

Рассматриваемые системы состоят из одного компонента (MeX) и двух фаз (твердой и газообразной). Следовательно, система моновариантна ($f = 1$) и давление газообразной составляющей зависит только от температуры.

Давление насыщенных паров может быть определено из уравнения Клаузиуса – Клапейрона:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}, \quad (\text{XIV.5})$$

где T – абсолютная температура; ΔH – скрытая теплота сублимации при испарении; ΔV – изменение объема при переходе конденсированной фазы в пар.

При распаде соединений в процессе их нагрева величина ΔH равна сумме теплот реакции диссоциации $\Delta H'$: $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ТВ}} + \text{X}_{\text{ТВ}}$ и реакции сублимации $\Delta H''$: $\text{Me}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ГАЗ}}$ или $\text{X}_{\text{ТВ}} = \text{X}_{\text{ГАЗ}}$.

Диссоциация и испарение соединений может протекать и по более сложной схеме: $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{MeX}_{\text{У(ТВ)}} + (1 - \text{У})\text{X}_{\text{ГАЗ}}$.

Реакция представляет собой пример диссоциации фазы переменного состава. Вариантность системы равна двум. Следовательно, давление зависит не только от температуры, но и от состава фаз. В этом случае расчет давления пара усложняется.

Анализ поведения соединений при нагреве позволяет сделать следующие предположения относительно их применения для напыления газотермических покрытий.

1. Соединения, сублимирующие по реакции $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{MeX}_{\text{ГАЗ}}$ и $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ГАЗ}} + \text{X}_{\text{ГАЗ}}$, перейдя в паровую фазу при нагреве ниже температуры плавления, не способны к образованию ГТП из конденсированной фазы (твердых или расплавленных частиц).

2. Если при распаде соединений наряду с газообразной фазой образуется твердая фаза одного из элементов соединения, например $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ТВ}} + \text{X}_{\text{ГАЗ}}$ или $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ГАЗ}} + \text{X}_{\text{ТВ}}$, то могут быть созданы условия для формирования покрытий из чистых элементов (газоконденсатная схема).

3. При диссоциации соединений по реакции $\text{MeX}_{\text{ТВ}} = \text{Me}_{\text{ТВ}} + \text{X}_{\text{ТВ}}$ пред-

Ставится возможность формирования композиционных ГТП из элементов соединения (конденсатная схема).

4. При распаде соединений по схеме $MeX_{ТВ} = MeX_{y(ТВ)} + (1 - y)X_{газ}$ появляется принципиальная возможность формирования ГТП из соединения MeX с переменной концентрацией элемента X в соединении.

При формировании ГТП из расплавленных частиц возможность испарения и диссоциации активизируется.

Для расчета давления насыщенного пара при испарении чистых элементов пользуются зависимостью, полученной из уравнения Клаузиуса – Клапейрона: $\lg P_0 = A T^{-1} + B \lg T + C T + D$, где A, B, C, D – константы, приведенные в справочной литературе.

Механизм и кинетика испарения жидких металлических сплавов и соединений существенно отличается от испарения чистых металлов.

При испарении сплавов давление паров элементов будет отличаться от давления пара чистого металла. Для оценки парциального давления насыщенного пара элемента сплава над жидким расплавом применяют закон Рауля, связывающий давление пара чистого элемента с его молярной концентрацией в сплаве. Например, для сплава, состоящего из элементов A и B , парциальные давления паров можно выразить следующими соотношениями: $P_A = X_A P_{0A}$; $P_B = X_B P_{0B}$, где P_{0A} и P_{0B} – давление пара чистых элементов при температуре сплава; X_A и X_B – молярные доли элементов в сплаве ($X_A + X_B = 1$).

Для большинства реальных сплавов наблюдается отклонение от закона Рауля. В расчетные соотношения для определения давления насыщенных паров элементов сплавов вводят коэффициент активности f' . Он может быть больше или меньше единицы в соответствии с положительным или отрицательным отклонением испарения сплава от закона Рауля. С учетом коэффициентов активностей парциальные давления элементов при испарении сплава запишутся в виде: $P_A = f'_A X_A P_{0A}$; $P_B = f'_B X_B P_{0B}$.

Численные значения f' для бинарных сплавов могут быть взяты из справочников или других источников. Экспериментальное определение f' представляет достаточно сложную задачу.

Испарение расплавленных соединений (с учетом их изменения в твердой фазе) сопровождается дальнейшим изменением вида исходных молекул. Газообразные продукты диссоциации и испарения имеют, как правило, сложный состав. Например, при испарении расплавленного оксида Al_2O_3 паровая фаза состоит (в порядке уменьшения объемной концентрации) из $O, Al, AlO, Al_2O, O_2, Al_2O_2$; карбида ZrC из Zr, C, C_2, C_3 .

При термическом испарении расплавов $Al_2O_3, MgO, SiO_2, ZrC, TiC, Ti_3$ и др. состав конденсированных покрытий мало отличается от сос-

тава исходных соединений. Это дает право предполагать о неизменном составе жидкой фазы и получении в покрытии соединений близких к исходным.

Рассматривая испарение в процессе нагрева и переноса напыляемых частиц, необходимо отметить следующие особенности:

1. Поверхность частиц имеет высокую степень развитости, а следовательно, и высокую степень испарения.

2. Испарение происходит при высоких скоростях движения напыляемых частиц. Поэтому вряд ли целесообразно связывать скорость испарения с давлением насыщенных паров вокруг частицы.

3. Паровая фаза, образуемая на поверхности частиц, способна к взаимодействию с окружающей атмосферой.

В известной нам литературе отсутствуют сведения о процессах испарения, сублимации и диссоциации распыленного материала применительно к газотермическому напылению.

Ниже при рассмотрении газотермического напыления покрытий из различных групп материалов будет дан анализ возможности протекания этих процессов и рекомендации по их ослаблению.

В общем случае рекомендации могут быть следующие.

1. Нагрев напыленных частиц осуществлять до температуры активного их испарения, сублимации и диссоциации. Формировать покрытие из твердых частиц, нагревая их до температуры вязко-пластического состояния, реализуя высокие скорости частиц и, соответственно, контактные давления при закреплении частиц на поверхности напыления.

2. Для напыления покрытий применять плакированные или конгломерированные порошковые частицы. При их нагреве расплавлять только легкоплавкую составляющую композиционного порошка. Формировать покрытие следует из твердо-жидких частиц. Твердая фаза не должна нагреваться выше температуры активного разложения.

§ 3. Взаимодействие распыленных частиц с газовой фазой

Газотермическое напыление покрытий проводят в открытой атмосфере. Газовая фаза, соприкасающаяся с напыляемыми частицами, формируется распыляющим газом и воздушной средой, в которую заталпливается распыляющая струя. При напылении на воздухе в конусе распыления всегда присутствует достаточно большое количество кислорода и азота. Кроме того, воздух часто используют и в качестве распыляющего газа. В распыляющих струях может также находиться водород, углеводороды (C_2H_2 , CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} и др.), моноокись (CO) и двуокись (CO_2) углерода. Таким образом, необходимо оценивать взаимодействие напыляемых частиц с кислородом

азотом, водородом, а также с газами, содержащими углерод. При напылении газотермических покрытий в герметичных камерах с использованием распыляющих газов, инертных по отношению к распыляемому материалу, взаимодействие незначительно. Его можно рассматривать только применительно к активным примесям, которые содержатся в газе. В зависимости от рода газа примесями могут быть влага, азот, кислород от нескольких процентов до десятых и сотых долей процента.

Общее содержание кислорода, азота, водорода и углерода в покрытии будет зависеть также от состава и толщины оксидной пленки на исходных порошковых частицах или проволоке, количеству и составу адсорбированных и абсорбированных газов и других загрязнений поверхности распыляемого материала. Взаимодействие напыляемых частиц с газовой фазой следует оценивать как при нагреве частиц в процессе их переноса, так и на поверхности напыления при кристаллизации и охлаждении. На процесс взаимодействия порошковых частиц с газовой фазой оказывает влияние состав, свойства и толщина исходной оксидной пленки. Например, термодинамически прочные и плотные оксидные пленки в значительной мере препятствуют взаимодействию (Al_2O_3 и др.). Наоборот легко испаряющиеся или сублимируемые оксидные пленки не создают защитного барьера (WO_2 , WO_3 , MoO_2 и др.). Также ведут себя оксидные пленки растворяющиеся в частицах.

В теории и практике ГТН покрытий взаимодействие частиц с газовой фазой не систематизировано. Однако во многих работах приводятся сведения, показывающие высокую степень насыщения покрытий газообразными элементами.

Взаимодействие частиц материала с газовой фазой применительно к условиям ГТН покрытий необходимо рассматривать с учетом исключительно большой удельной поверхности частиц, превышающей на несколько порядков удельные поверхности при традиционных металлургических процессах, аномально высоких температур и скоростей расплавленных частиц.

При определенном составе газовой фазы степень взаимодействия напыляемых частиц зависит от физико-химических свойств расплавленного материала. По разному ведут себя конкретные металлы, их сплавы и соединения: металлиды, металлоиды, оксиды и др.

Общие закономерности взаимодействия, их применение к конкретным группам материалов и отдельным материалам будет проведено в соответствующих разделах.

Взаимодействие с кислородом газовой фазы

При газотермическом напылении покрытий основным источником свободного кислорода в газовой фазе является воздух. Другими источниками могут быть избыточный кислород в газопламенных струях и в продуктах распада детонирующих газовых смесей, используемых для нагрева и распыления частиц. Наряду с этим в газовой фазе могут содержаться окислительные газы, содержащие связанный кислород (CO_2 , CO , H_2O). Источником кислорода в газовой фазе может быть также оксидная пленка, диссоциирующая или сублимирующая в процессе нагрева частиц.

Наиболее благоприятные условия для окисления частиц создаются при дуговой и высокочастотной металллизации. Для этих методов в любой точке металлизационного потока парциальное давление кислорода P_{O_2} равно атмосферному и составляет 0,021 МПа. При других методах ГТН парциальное давление кислорода минимально вблизи среза сопла (ствола) распылителя и в потенциальном ядре струи в пределах начального участка; максимально (до 0,021 МПа) – на основном участке струи вблизи поверхности напыления.

Окисление напыляемых частиц – сложный металлургический процесс. Его следует рассматривать в процессе нагрева и переноса частиц и при их закреплении на поверхности напыления. Особенно активно протекает окисление на стадии распыления частиц в процессе переноса и при кристаллизации на поверхности напыления (рис. 18). При формировании покрытий из нерасплавленных порошковых частиц окислительные процессы замедлены.

Пленки, образующиеся на поверхности частиц при их окислении обладают различными свойствами. При напылении металлов (сплавов, соединений) на поверхности формируется термодинамически прочная и плотная оксидная пленка, не растворимая в материале частицы I на рис. 185. Такая пленка предотвращает глубинное окисление частицы. Количество растворенного кислорода в материале частицы как правило, очень мало. При напылении многих материалов оксидная пленка, образующаяся на частицах, способна к активному растворению, особенно в расплавленном состоянии. Материал частицы насыщается кислородом. Оксидная пленка образуется в основном при охлаждении закристаллизовавшихся частиц II на рис. 185. Высокие скорости охлаждения фиксируют пересыщенный твердый раствор кислорода в частицах напыленного покрытия. Часто оксидная пленка на частицах диссоциирует или сублимирует в процессе их переноса. Оксидная пленка появляется лишь при охлаждении закристаллизовавшихся частиц на поверхности напыления III (см. рис. 185). По видимому, в этом случае обеспечивается минимальное общее содержание кислорода в покрытии.

Возможности окисления частиц на поверхности напыления особенно благоприятны. Время нахождения частиц при высокой температуре неодинаково, оно зависит от плотности потока частиц в пятне напыления, скорости его перемещения, величины перекрытия при многопроходной технологии напыления, количества слоев в покрытии и др. Время окисления частиц непосредственно в пятне напыления на несколько порядков больше времени нахождения частиц вне пятна напыления.

Реакции окисления в общей форме для различных распыляемых

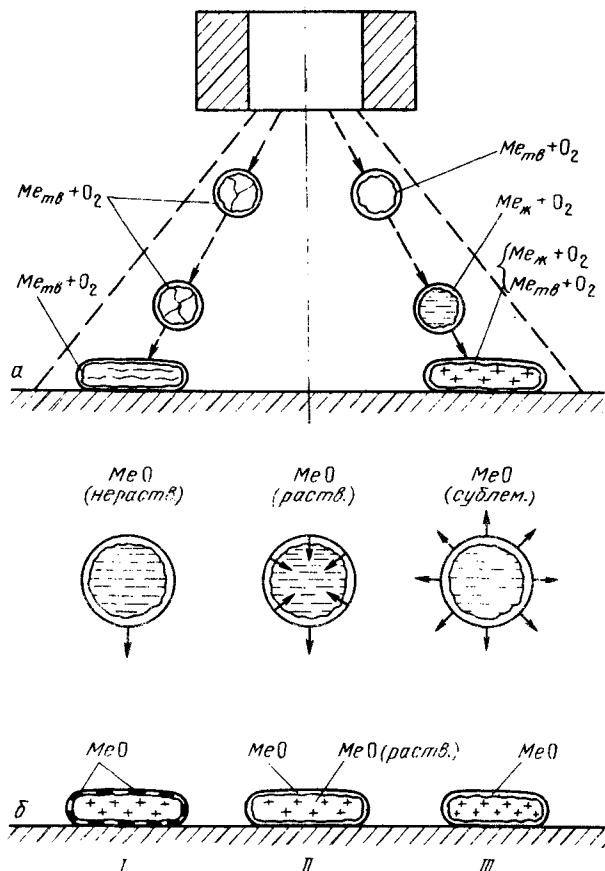


Рис. 185. Схема окисления напыляемых частиц в потоке и на поверхности напыления: а – окисление твердых и жидких частиц; б – образование на поверхности частиц нерастворимых оксидов (I), растворимых оксидов (II) и сублимирующих оксидов (III)

металлических материалов можно схематически записать в следующем виде: $(2m/n)Me + O_2 = (2/n)Me_m O_n$.

Для двухвалентных металлов: $2Me + O_2 = 2MeO$.

Образующиеся оксиды при определенных условиях диссоциируют. Схема гетерогенной реакции окисления металлических частиц представлена на рис. 186.

Система состоит из трех фаз и двух компонентов. Это означает многовариантность реакции ($f = 2 + 2 - 3 = 1$). Давление кислорода в системе зависит только от заданного значения температуры частиц.

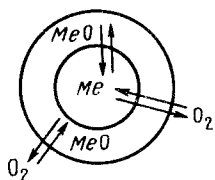


Рис. 186. Схема гетерогенной реакции окисления металлических частиц

Константа равновесия этой реакции выражается уравнением:

$$K_p = \frac{P_{Me}^2 P_{O_2}}{P_{MeO}^2} = f(T),$$

где P_{Me} , P_{O_2} , P_{MeO} — парциальные давления паров металла, кислорода и оксида.

Обычно Me и MeO находятся в конденсированном состоянии, тогда $K_p = P_{O_2} = f(T)$.

Равновесное давление кислорода при диссоциации оксида называют давлением диссоциации или упругостью диссоциации. С повышением температуры давление диссоциации оксида возрастает.

Реакция окисления будет протекать в том случае, если парциальное давление кислорода в газовой фазе P'_{O_2} будет больше давления диссоциации образующегося оксида P_{O_2} : $P'_{O_2} > P_{O_2}$.

Для диссоциации оксида необходимо обратное соотношение:

$$P_{O_2} > P'_{O_2}.$$

При равенстве P_{O_2} и P'_{O_2} между Me , MeO и O_2 существует равновесие (см. рис. 186).

В условиях газотермического напыления это может наблюдаться при перегреве расплавленных частиц и низком парциальном давлении кислорода в газовой фазе. Скорость окисления расплавленных частиц (v_1, v_2, v_3) возрастает с повышением температуры до T_1 (рис. 187). При этом разность парциального давления кислорода в газовой фазе и давления диссоциации оксида $P'_{O_2} - P_{O_2}$ достаточно высока. При дальнейшем повышении температуры разность давлений продолжает уменьшаться и при температуре T_2 превращается в нуль, способствуя прекращению процесса окисления.

По давлению диссоциации оксидов судят с прочности химических связей и сродстве элементов к кислороду. Высокие давления диссоциации указывают на непрочность химических связей в оксиде. Металлы и другие элементы, имеющие большое сродство к кислороду, имеют очень малое давление диссоциации оксидов (порядка 10^{-12} – 10^{-22} Па). В технической литературе часто приводится известная диаграмма давления диссоциации различных оксидов в координатах P_{O_2} – T . Она дает представление о сродстве металлов к кислороду при различных температурах. В верхней части диаграммы располо-

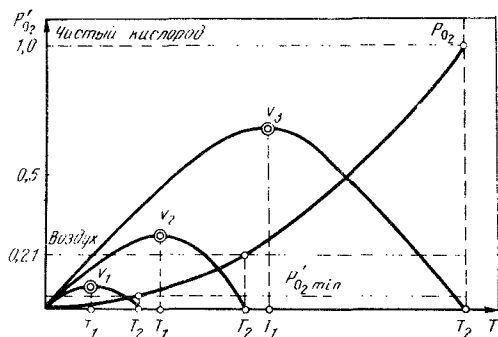


Рис. 187. Качественные зависимости скорости окисления v от температуры и парциального давления кислорода в газовой фазе (v_1 – окисление в смеси инертного газа и воздуха; v_2 – окисление воздухом; v_3 – окисление кислородом; P_{O_2} – давление диссоциации оксида)

жены металлы, обладающие малым сродством к кислороду (Ag, Cu, Ni, Fe и др.); в нижней – металла с высоким сродством (Al, Mg, Ca и др.).

Сродство металла к кислороду оценивают также по стандартному термодинамическому потенциалу реакции: $\Delta Z^0 = -RT \ln P_{O_2}$.

Высокие отрицательные значения ΔZ^0 указывают на большое сродство металла к кислороду. С повышением температуры давление диссоциации оксидов P_{O_2} увеличивается, а стандартный термодинамический потенциал ΔZ^0 уменьшается. В технической литературе встречается диаграмма ΔZ^0 – T для различных оксидов. Она так же,

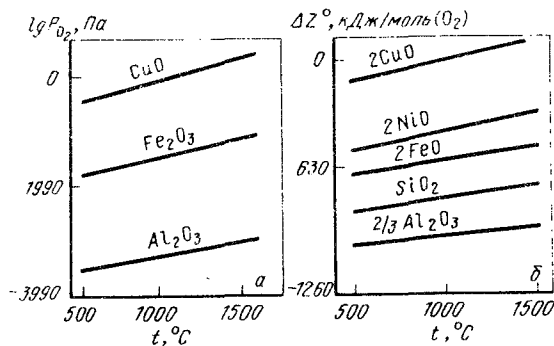


Рис. 188. Изменение упругости диссоциации оксидов (а) и стандартной свободной энергии образования оксидов (б) от температуры

как и диаграмма $\lg P_{O_2} - T$, отражает сродство металла к кислороду (рис. 188).

При газотермическом напылении покрытий, в результате высокой температуры частиц наблюдается интенсивное испарение. В окислении наряду с расплавленным материалом принимает участие и паровая фаза. Установлено, что чем больше давление пара над частицей, тем меньше равновесное давление кислорода при диссоциации оксида и тем больше сродство металла к кислороду. Если испарение подвержен и образующийся оксид, то чем больше давление пара оксида, тем больше равновесное давление кислорода при диссоциации оксида и тем меньше сродство металла к кислороду.

Ряд промышленных металлов (Fe, Ni, Cu, Ti, Zr и др.) в расплавленном состоянии растворяют свои низшие оксиды (см. рис. 185). В случае ненасыщенных растворов система состоит из двух фаз и двух компонентов. Вариантность реакции равна двум. Следовательно, давление диссоциации растворяемого оксида кроме температуры зависит от концентрации (C): $P_{O_2} = f(T, C)$.

Для ненасыщенного раствора константа равновесия гетерогенной реакции содержит члены, характеризующие концентрацию (активности) раствора:

$$K_p = P_{O_2} = \frac{P_{O_2} a_{Me}^2}{a_{MeO}^2} = f(T),$$

где a_{Me} , a_{MeO} – безразмерные концентрации или активности.

Таким образом, чистые металлы, растворяющие свои оксиды, обладают более высоким (бесконечным) сродством к кислороду.

Взаимодействие с влагой газовой фазы. При газотермическом напылении влага может присутствовать непосредственно в газовой фазе и сорбированной фазе на распыляемом материале. На порошковых частицах, проволоке или стержнях влага присутствует в двух состояниях: адсорбированной и хемосорбированной. При нагреве особенно легко переходит в газовую фазу физически адсорбированная влага. Хемосорбированная влага часто присутствует в виде гидратированных оксидов. Для ее перехода в газовую фазу требуются высокие температуры.

В распыляющих газах количество влаги, как правило, невелико и составляет десятые и сотые доли процента. Воздушная среда также не является значимым поставщиком влаги в конус распыления. При такой ситуации основным источником влаги, взаимодействующем с распыленными частицами, может быть влага, содержащаяся на поверхности распыляемого материала. При десорбции порошковые частицы могут быть окружены газовой оболочкой с высокой концентрацией влаги. В больших количествах влага в газовой фазе при напыле-

нии образуется в присутствии водорода или газов, содержащих водород, связанных с их окислением.

Образование и диссоциации влаги происходит по реакции: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$.

Изменение стандартного изобарного потенциала реакции описывается уравнением: $\Delta Z^0 = -120440 + 28,051 T$.

Константу равновесия можно определить по формуле:

$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2 P_{\text{O}_2}} = \frac{26320}{T} - 6,13.$$

Расчеты показывают, что температура равновесия реакции образования водяного пара составляет 4293 К.

Степень диссоциации пара приближенно можно оценить по уравнению:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2}{K_p P}},$$

где P – общее давление смеси продуктов диссоциации пара.

Таким образом, повышение температуры и понижение давления в системе $\text{O}_2 - \text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$ способствует диссоциации водяного пара.

При высоких значениях P , близких к атмосферному, степень диссоциации пара при 3000 К составляет 0,1 – 0,2.

Характер взаимодействия водяного пара с элементами, входящими в состав напыляемых частиц, определится упругостью (давлением) его диссоциации.

Из уравнения константы равновесия найдем равновесное парциальное давление кислорода $(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}}$, которое для данной температуры является давлением диссоциации пара:

$$(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{K_p} \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^2}; \lg(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}} = \lg \frac{1}{K_p} + 2 \lg \frac{\% \text{H}_2\text{O}}{\% \text{H}_2}.$$

На рис. 189 показана качественная зависимость давления диссоциации пара при $T = \text{const}$ в зависимости от соотношения между H_2O и H_2 . При равенстве H_2 и H_2O давление диссоциации является постоянной величиной. При увеличении содержания пара до 100 % $\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow +\infty$. С возрастанием водорода $\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow -\infty$.

Возможность окисления элементов водяным паром можно определить совместив изотермы упругости диссоциации оксидов с изотермой диссоциации пара. На рис. 189 изотермы диссоциации некоторых оксидов показаны пунктирными линиями. Точки пересечения (а – с) характеризуют равновесие реакций окисления элементов (металлов) водяным паром. Окисление термодинамически невозможно при $\lg(P_{\text{O}_2})_{\text{H}_2\text{O}} < \lg(P_{\text{O}_2})_{\text{MeO}}$.

Следовательно, окисление интенсифицируется правее точки б, с с возрастанием H_2O . Наиболее легко окисляется алюминий (Mg, Ti, Mn и др.); в меньшей мере железо (Mo, W и др.); с трудом медь (Ni, Co и др.). Образующийся при диссоциации влаги водород способен восстанавливать термодинамически непрочные оксиды. Кроме того водород способен к растворению во многих расплавах. Это необходимо учитывать при напылении покрытий.

Взаимодействие с газами, содержащими углерод. Газы, содержащие углерод, взаимодействующие с напыляемыми частицами, обра-

зуются при частичном или полном сгорании углеводородных газов в процессе формирования высокотемпературной распыляющей струи (это, в первую очередь, при газопламенном и детонационно-газовом напылении). При плазменном напылении углеводородные газы добавляются к основным плазмообразующим газам для регулирования окислительно-восстановительного потенциала струи и увеличения ее тепловой мощности.

Стехиометрические уравнения горения углеводородов, используемых для газотермического напыления, показывают наличие в газовой фазе углекислого газа и паров воды:

$C_2H_2 + 2,5 O_2 = 2 CO_2 + H_2O$ (для ацетилена);
 $CH_4 + 2 O_2 = CO_2 + 2 H_2O$ (для метана);
 $C_3H_8 + 5 O_2 = 3 CO_2 + 4 H_2O$ (для пропана);
 $C_4H_{10} + 6,5 O_2 = 4 CO_2 + 5 H_2O$ (для бутана).

При недостатке кислорода в газовой фазе образуется CO, H_2 , C_nH_m . Высокая температура пламени (3273 К и выше) сопровождается эндотермическими реакциями диссоциации: $2 CO_2 \rightarrow 2 CO + O_2$ и $2 H_2O \rightarrow 2 H_2 + O_2$.

Взаимодействие напыляемых частиц с парами воды было рассмотрено ранее. Взаимодействие CO и CO_2 с распыляемым материалом определится реакциями: $2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$; $2 CO \rightleftharpoons CO_2 + C$.

По аналогии с водяным паром давление (упругость) диссоциации углекислого газа может быть определена из уравнения:

$$\lg(P_{O_2})_{CO_2} = \lg \frac{1}{K_p} + 2 \lg \frac{\% CO_2}{\% CO}.$$

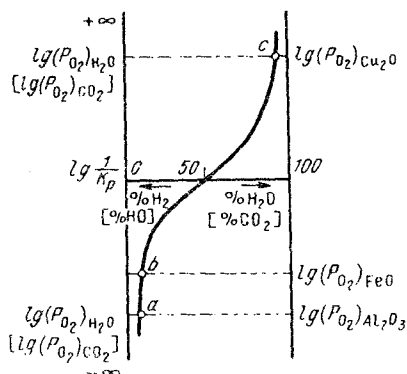


Рис. 189. Изотермы упругости диссоциации пара в зависимости от состава H_2O-H_2 или $CO-CO_2$ (в квадратных скобках)

Просматривается аналогия и в окислении металлов CO_2 и H_2O (см. рис. 189). Термодинамическая прочность углекислого газа и паров воды при температуре 1083 К одинакова. При низких температурах углекислый газ прочнее пара; при более высоких – наоборот. Следовательно, при низких температурах будет наблюдаться преимущественное окисление водяным паром, а при высоких – углекислым газом.

При низких температурах в конусе распыления преобладает CO_2 ; при высоких – CO .

Реакция образования свободного углерода $2\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$, при температурах ниже 1400 К идет практически до конца.

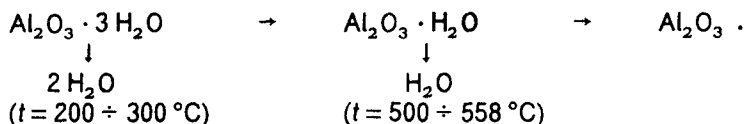
Углеводороды, содержащиеся в газовой фазе, способны к диссоциации с выделением свободного углерода и водорода. Например, реакция диссоциации метана при повышенных температурах протекает по уравнению: $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$.

В присутствии метана реакция диссоциации протекает с образованием раствора углерода в металле: $\text{CH}_4 \rightleftharpoons [\text{C}] + 2\text{H}$. Например, для железа: $\text{CH}_4 + 3\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C} + 2\text{H}_2$.

Недостаток кислорода в газовой смеси при детонационно-газовом напылении часто приводит к выделению в покрытии сажистого углерода.

Присутствие углеводородов в газовой фазе распыляющей среды при определенных их концентрациях и температурных условиях определяет возможность как науглероживания металла, так и выделение в покрытии свободного углерода. Особенно интенсивно, как известно, наблюдается растворение углерода в расплавленном металле. При кристаллизации и охлаждении напыляемых частиц большая часть углерода фиксируется в виде метастабильного пересыщенного твердого раствора в зависимости от состава расплава. Возможно и образование первичных карбидов или выделение свободного углерода.

Взаимодействие газовой фазы с водородом. Водород присутствует в газовой фазе практически при всех методах и способах ГТН напыления покрытий. Даже при плазменном напылении в защитной среде инертных газов возможно насыщение материала частиц водородом. Это происходит, главным образом, за счет адсорбированной и хемосорбированной влаги, присутствующей на порошковых частицах или проволоке. Особенно легко при нагреве отщепляется адсорбированная влага, труднее – хемосорбированная. Адсорбированная влага с частиц, переходя в газовую фазу при низких температурах (до температуры плавления), увеличивает парциальное давление влаги в газовой фазе. Хемосорбированная влага из гидратированных оксидов распадается при значительно более высоких температурах. Причем распад сложных молекул (комплексов) идет ступенчато. Это можно видеть на примере расщепления гидратированных оксидов алюминия.



Гидрат оксида алюминия может удерживать некоторое количество влаги вплоть до температуры 1000 °С. В результате взаимодействия алюминия с водяным паром по реакции $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}$, протекающей непосредственно на поверхности частицы, в металле растворяется большое количество водорода. Выделяющийся атомарный водород обладает высокой активностью. В случае расплавленной частицы атомарный водород, не переходя в газовую фазу распыляющей струи, растворяется в материале частицы, образуя высокие концентрации.

Большое количество водорода в газовой фазе характерно для газопламенного и детонационно-газового напыления. При плазменном напылении водород, аммиак и углеводороды используют в качестве добавок.

В зависимости от температуры водород находится в газовой фазе в молекулярном или атомарном состоянии. В плазменной струе степень диссоциации может быть высокой; в газопламенных струях водород присутствует в основном в молекулярной форме.

Взаимодействие водорода с напыляемыми частицами зависит от свойств распыляемого материала. Для одних материалов взаимодействие практически отсутствует; для других наблюдается высокая растворимость или образование химических соединений типа гидридов.

В системах материалов, построенных с помощью металлической связи, между элементарными частицами (например, в металлах или сплавах) возможно растворение только атомарного водорода, атомы которого имеют свободные валентные орбитали.

На рис. 190 показана схема растворения водорода в расплавленной металлической частице. Диссоциация водорода может протекать как на поверхности частицы (рис. 190, а), так и в газовой фазе потока (рис. 190, б). Растворимость водорода согласно закону Сиверта выражается уравнением: $[\text{H}] = K_1 P_{\text{H}}$ или $[\text{H}] = K_2 \sqrt{P_{\text{H}_2}}$, где K_1 и K_2 – коэффициенты, зависящие от температуры; P_{H} и P_{H_2} – парциальные давления соответственно атомарного и молекулярного водорода.

Реакция диссоциации идет с большим поглощением теплоты и составляет 432,9 кДж/моль.

Теплота адсорбции и теплота растворения водорода не могут компенсировать расход энергии на разрыв молекулярных связей (диссоциацию). Поэтому в большинстве случаев растворимость водорода увеличивается с повышением температуры ($\Delta H > 0$).

Если в процессе растворения водорода образуются термодинамически устойчивые гидриды, то общее изменение энтальпии окажется меньше нуля ($\Delta H < 0$). В этом случае с повышением температуры растворимость водорода будет падать. Закон Сивертса для гидридообразующих металлов справедлив только при температурах выше диссоциации гидридов.

На рис. 190, в приведены изобары растворимости водорода в металлах, не образующих стойких гидридов при растворении водорода. При переходе из твердого состояния в расплавленное растворимость водорода повышается скачком. При высоких скоростях охлаждения

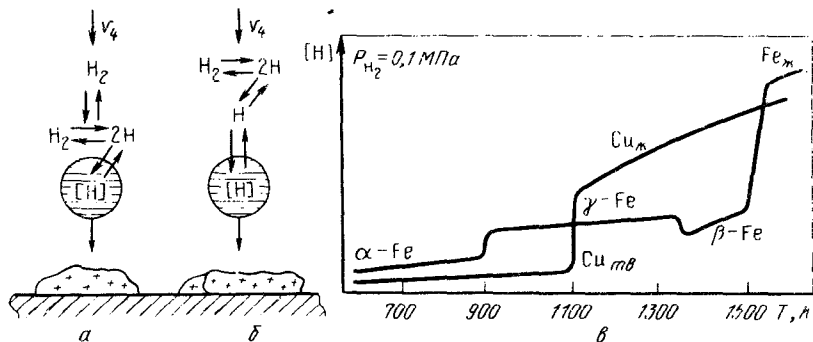


Рис. 190. Схема диссоциации и растворения водорода в напыленных частицах (а, б), а также изобара растворимости водорода в меди и железе (в)

напыляемых частиц в процессе формирования покрытия большая часть водорода может фиксироваться в твердом растворе, образуя его метастабильное состояние. По-видимому, возможно также выделение молекулярного водорода на различного рода несплошностях и поверхностях раздела с образованием микропустот. Наиболее неблагоприятны выделения водорода в связанном состоянии в виде гидридов.

Взаимодействие с азотом газовой фазы. Основным источником азота в газовой фазе при напылении покрытий является воздух. При напылении на воздухе парциальное давление азота в распыляющей струе достигает 0,078 МПа. Особенно много азота в газовой фазе при его использовании в качестве рабочего (распыляющего) газа. Полностью азотная среда ($P_{N_2} = 0,1 \text{ МПа}$) реализуется при плазменном напылении в камере с использованием азота в качестве плазмообразующего газа. Несколько меньшие концентрации характерны для дуговой металлизации с распылением сжатым воздухом. Азот часто используют как добавку к плазмообразующим газам и для формирования взрывной смеси при детонационно-газовом напылении. Полностью избежать взаимодействия частиц с азотом представляется возможным только при напылении покрытий в камерах с общей защитой, при-

чем распыляющий газ должен содержать минимальные его концентрации. В этом случае концентрация азота в покрытии будет находиться на уровне его содержания в распыляемом материале.

Растворимость азота в металлах, не образующих с ними устойчивых нитридов, подчиняется закону Сиверта и выражается уравнением $[N] = K_1 P_N$; $[N] = K_2 \sqrt{P_{N_2}}$, где K_1 и K_2 – константы, зависящие от температуры; P_N и P_{N_2} – парциальные давления, соответственно атомарного и молекулярного азота.

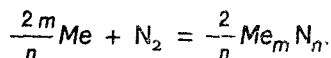
Энергия диссоциации молекул азота очень велика и составляет 940,5 кДж/моль. Это затруднит диффузию азота в напыляемые частицы. Присутствие кислорода в распыляющем потоке при высоких температурах способствует протеканию реакции: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ ($\Delta H^0 = 90,37$ кДж/моль).

Эндотермическое соединение NO при понижении температуры или окисляется до NO_2 или распадается вновь: $NO \rightarrow N + O$.

Атомарный азот в момент выделения особенно активно взаимодействует с поверхностью напыляемых частиц.

Многие распыляемые материалы инертны к азоту и при взаимодействии не образуют растворов или химических соединений (нитридов) например вольфрам, медь и др.

Другие металлы, взаимодействуя с азотом, образуют нитриды. Эндотермическая реакция в общем виде запишется следующим образом



Термодинамическая прочность нитридов в чистом виде определяется давлением (упругостью) их диссоциации – $(P_{N_2})_{Me_m N_n}$. Для температуры 293 К по расчетной величине давления диссоциации нитриды по возрастающей термодинамической прочности составляют следующий ряд: $Fe_2N - Fe_4N - Mo_2N - CrN - VN - Si_3N_4 - AlN - Mg_3N_2 - ZrN - TiN$.

Например, нитрид Fe_4N легко диссоциирует при 293 К. Давление диссоциации $(P_{N_2})_{Fe_3N_4}$ составляет 131 Па; $(P_{N_2})_{TiN} = 103$ Па при температуре 1185 К.

Некоторые металлы способны растворять свои нитриды (Fe, Mo, Cr, Zr, Ti). При переходе в расплавленное состояние растворимость азота возрастает скачком. При равновесной кристаллизации системы, содержащей растворенный азот, выпадающие нитриды диссоциируют. При быстром охлаждении, характерном для напыляемых частиц, по-видимому, основная часть азота фиксируется в твердом растворе, создавая неустойчивое состояние. При этом резко возрастает твердость и хрупкость материала. Последующий нагрев покрытия приводит к распаду метастабильного раствора с выделением тончайших нитридных соединений.

Физико-химические процессы при нанесении покрытий в значительной мере определяются методами напыления. Особенно существенное различие присуще методам газотермического и вакуумного конденсационного напыления. Однако можно выделить и общие закономерности в формировании покрытий, свойственные названным группам.

Исходя из этого, целесообразно рассматривать технологию напыления различными методами по группам материалов, обладающих сходными физико-химическими свойствами. К таким группам могут быть отнесены чистые металлы, металлические сплавы, соединения металлидного (интерметаллидного) типа, металлоидные соединения, оксиды и др. Наряду с этим следует рассматривать напыление покрытий из двух или более групп материалов. Часто в состав композиционных покрытий вводят алмазы и графит.

§ 1. Напыление чистых металлов

Большое количество методов и способов напыления позволяет получать покрытия различного назначения практически из любых металлов. Широко применяются следующие защитные покрытия: коррозионно-стойкие (из никеля, алюминия, цинка, титана и др.); жаропрочные (из молибдена, вольфрама, ниобия и др.) и износостойкие (из хрома и молибдена). Чистые металлы используют и для напыления конструктивных, технологических и декоративных покрытий.

При напылении покрытий из чистых металлов необходимо учитывать возможность их активного окисления и насыщения другими газообразными элементами, в частности азотом и водородом. При наличии в газовой фазе углеродсодержащих газов покрытия могут обогащаться углеродом.

Практика электродуговой металлизации показывает, что при распылении низкоуглеродистой стали в покрытие содержится 2,5 – 5,7 % (по массе) кислорода. Известно, что равновесная растворимость кислорода в железе составляет 0,21 % (по массе) при температуре плавления и 0,87 % (по массе) при температуре 2000 °С. Значительная часть кислорода фиксируется в твердом растворе, создавая высокие степени пересыщения; другая часть образует оксидную фазу. При напылении в открытой атмосфере аргонной плазмой в покрытиях из алюминия и вольфрама содержание кислорода составляло 0,15 – 0,20 % и 0,35 – 0,50 % (по массе) соответственно. В порошке из титана содержание кислорода составляет около 0,030 % (по массе). При напылении покрытия в герметичной камере концентрация кислорода зависела от состава плазмообразующего газа. При добавке к аргону

1,5 и 10 % (объемн.) кислорода концентрация его в напыленном тит. не возросла соответственно до 0,040; 0,80; 7,9 и 27 % (по массе).

Аналогичные примеры можно было бы привести по насыщению металла в покрытиях азотом, водородом и углеродом.

Напыляя покрытия из металлов, следует учитывать склонность их к испарению. При газотермических методах испарение является нежелательным процессом, так как при этом увеличиваются потери распыляемого материала, пары ряда металлов токсичны и возрастает количество аэрозолей в рабочей зоне. Выбор методов и режимов газотермического напыления должен обеспечивать минимальное испарение распыляемого металла.

При вакуумных конденсационных методах напыления, наоборот, повышенная склонность металла к испарению упрощает ведение процесса.

Для газотермического напыления металлов применимы все методы этой группы. Распыляемый материал используют в виде порошка, проволоки или стержней.

Наибольшее распространение получило плазменное, газопламенное напыление и электродуговая металлизация.

Плазменное напыление. Позволяет получать покрытия из порошка и проволоки практически любых металлов с широким диапазоном свойств. В табл. 26 приведены режимы напыления покрытий из порошков железа, никеля и меди с использованием аргоноводородной плазмы. Мощность дуги, необходимая для прогрева, в основном зависит от размеров порошковых частиц. Для железа и никеля она примерно одинакова, при напылении меди несколько ниже даже для более крупных частиц.

В табл. 26 приведены механические свойства напыленных металлов из порошков железа, никеля и меди. Средняя температура метал-

Таблица 26. Параметры режима плазменного напыления некоторых металлов

Порошок	$\sigma_{п}$, мкМ	Ar, л/мин	H ₂ , л/мин	N _д , кВт	$\sigma_{в}$, МПа	$\sigma_{в}^C$, МПа	$\sigma_{ср}$, МПа	Твердость НВ, МПа
Железный	100	42	15	21,7	68-98	680-1030	126-190	2450-2770
	125	48	15	23,4				
	160	48	15	23,4				
Никелевый	80	48	15	23,4	86-130	660-920	129-188	1480-1640
	100	54	15	23,9				
Медный	125	42	15	20,5	68-104	400-473	102-132	980-1080
	160	42	15	21,7				
	200	48	15	23,4				

Примечание: $\sigma_{в}^C$ - временное сопротивление при сжатии.

ла в процессе его формирования поддерживалась в пределах 650 – 700 °С при угле напыления 45 – 90° и дистанции 100 – 150 мм. Анализ приведенных данных показывает, что прочностные характеристики напыленного металла значительно ниже приводимых в справочной литературе для промышленных марок соответствующих составов. Однако временное сопротивление на сжатие достаточно высокое. Повышенные значения твердости свидетельствуют о насыщении металла газами.

Широко используется электродуговая металлизация и газопламенное напыление чистых металлов при создании коррозионноустойчивых защитных покрытий. Для этих целей используют алюминий или цинк в виде проволоки диаметром 1,5 – 5,0 мм. Производительность и режимы процесса определяются диаметром применяемой проволоки и скоростью ее подачи. Плотность алюминиевых покрытий составляет 2,3 – 2,4 г/см³, цинковых 6,1 – 6,3 г/см³. Адгезионная прочность на стальных изделиях покрытий из цинка обычно выше 4 МПа. В этих же условиях алюминиевые покрытия обеспечивают более высокую прочность при электродуговой металлизации свыше 10 МПа; при газопламенном напылении 5 МПа.

Свойства напыленного металла и, в частности, газотермических покрытий могут быть улучшены последующей упрочняющей обработкой.

Для напыления покрытий из чистых металлов широко используют вакуумные конденсационные методы. Высокая чистота атмосферы в камере по кислороду, азоту и влаге в значительной мере исключают активное взаимодействие паров металлов с этими газами. Состав покрытий мало отличается от химического состава испаряемого или распыляемого металла. Вакуумным конденсационным напылением наносят покрытия практически из любых металлов. Большое распространение получили коррозионноустойчивые покрытия из алюминия, цинка, никеля, хрома, меди и др. Вакуумные конденсационные покрытия из хрома устраняют недостатки, присущие гальваническому хромированию. В частности, исключается растрескивание покрытий, обусловленное повышенным содержанием водорода при электролитическом процессе. Вакуумное конденсационное напыление чистых металлов часто применяют для технологических и декоративных покрытий.

Адгезионная прочность покрытий и характер взаимодействия на границе раздела определяются, главным образом, физико-химическими свойствами контактирующей пары, условиями напыления и последующей эксплуатации.

§ 2. Напыление металлических сплавов

Напыление металлических сплавов позволяет получать более широкий спектр покрытий по сравнению с чистыми металлами. Практически могут быть реализованы все виды и большинство типов покрытий за исключением теплозащитных и электроизоляционных.

В практике напыления большое распространение получили сплавы на основе железа, никеля, кобальта, меди, титана, циркония и др.

Металлургические процессы при напылении металлических сплавов осложняются различным поведением легирующих элементов в процессе нанесения покрытия. Как и при напылении чистых металлов необходимо учитывать возможность окисления основы сплава и особенно легирующих элементов. В первом приближении склонность элементов к окислению оценивают по упругости диссоциации оксидов, вычисляя стандартное изменение термодинамического потенциала (см. гл. XIV, § 3). Чем меньше упругость диссоциации, тем больше сродство металла к кислороду. При напылении покрытий легирующие элементы будут окисляться в зависимости от своей химической активности и их концентрации в сплаве. Избирательное окисление элементов в напыляемом сплаве приведет к изменению его состава, следовательно, и свойства покрытия. Вместе с этим в напыленном металле увеличивается общее содержание кислорода.

При напылении сплавов особое внимание следует обращать на потери легирующих элементов за счет их избирательного испарения. Известно, что давление пара легирующего элемента в сплаве будет отличаться от давления пара чистого элемента (см. гл. XIV, § 2).

Практика показала, что в процессе напыления покрытий легко теряются легирующие элементы с высоким давлением пара, например цинк, марганец, магний и др. Это вместе с окислением изменяет состав покрытия по сравнению с распыляемым сплавом.

Избирательное испарение элементов сплава приводит к возникновению градиента концентраций по толщине вакуумного конденсационного покрытия. Однородные покрытия из многокомпонентных сплавов получают с помощью различных приемов техники испарения.

При напылении сплавов, особенно газотермическими методами, следует учитывать взаимодействие их не только с кислородом, но и с другими газообразными элементами: азотом, водородом, а также влагой и углеродсодержащими газами. Характер взаимодействия определится методом напыления и свойствами распыляемого сплава.

Напыление сплавов на железной основе

Наибольшее распространение для газотермических покрытий получили следующие сплавы на основе железа: углеродистые и низколегирован-

ные стали, высоколегированные стали и чугуны. Различное содержание углерода и легирующих элементов в сплавах позволяет получать покрытия с широким диапазоном свойств. Распыляемый материал используют в виде порошка, проволоки и стрежней.

Углеродистые и низкоуглеродистые стали наиболее целесообразно применять при восстановительном ремонте газопламенным напылением или электродуговой металлизацией. Напыленные покрытия имеют достаточно высокую твердость. Восстановленные изделия по износу не уступают исходным. Для напыления применяют проволоку из сталей Ст3, У7, 40Х, 50ХФА и др.

Перспективны специальные порошки и порошковые проволоки, разработанные для условий газотермического напыления.

Исследования по газотермическому напылению покрытий из углеродистых проволок показывают существенные потери углерода, составляющие до 10–20 % (по массе) и более. Повышение содержания углерода в покрытии до 0,7–1,2 % увеличивает адгезионную прочность, снижает количество оксидов. Склонность к пористости несколько возрастает. При напылении покрытий из стали У7 микротвердость металла колеблется в пределах 2100–7750 МПа. Высокоуглеродистые стали и чугуны при их напылении образуют хрупкие покрытия, практически непригодные для эксплуатации. Для устранения этого недостатка целесообразны композиционные покрытия с добавками пластичного металла (никеля, меди и др.).

Высоколегированные стали и чугуны

Широко используют для напыления, особенно хромоникелевые и хромистые сплавы на основе железа и высоколегированные чугуны. Газотермическими методами напыляют защитные покрытия различных типов: коррозийностойкие и жаростойкие, износостойкие и др.

Высоколегированные стали используют для напыления жаростойких покрытий. Часто их применяют и как износостойкие при восстановительном ремонте. Высокоуглеродистые сплавы целесообразны для износостойких покрытий, не испытывающих значительных ударных нагрузок. Сплавы, содержащие бор и кремний, относятся к самофлюсующимся. Наиболее высокое качество износостойких покрытий достигается при последующем их упрочнении, главным образом, оплавлением. При этом твердость достигает 57–63 HRC. Самофлюсование при оплавлении сплавов на основе железа происходит не достаточно активно. По-видимому, образуется шлаковая система боросиликатного типа с оксидами железа $(B_2O_3)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot (FeO)_z$, имеющая повышенную температуру плавления и невысокую жидкотекучесть.

Напыление сплавов на никелевой основе

Для напыления этих сплавов широко используют газотермические и вакуумные конденсационные методы. Получают в основном коррозионно-стойкие, жаростойкие и износостойкие защитные покрытия.

Основным легирующим элементом в никелевых сплавах является хром. Поэтому обычно напыляют хромоникелевые сплавы с различными добавками других элементов. Распыляемый материал поставляют в виде порошка, проволоки, стержней и дисков. Последние используют для ряда способов вакуумного конденсационного напыления.

Наиболее значительную группу составляют хромоникелевые сплавы самофлюсующегося типа системы Ni-Cr-B-Si-C. В зарубежной практике они известны, как сплавы колмоной. Покрытия из этих сплавов напыляют газотермическими методами (плазменным и газопламенным). Высокое качество достигается при одновременном напылении и оплавлении или при последующем оплавлении напыленных покрытий. Самофлюсующиеся сплавы на никельхромовой основе получают в виде порошков дисперсностью 40–300 мкм. Крупнозернистые порошки используют для наплавки. Основное назначение самофлюсующихся сплавов – получение износостойких покрытий. В связи с этим часто используют композиционные порошки на основе самофлюсующихся сплавов. В качестве второго компонента добавляют карбиды, бориды (WC, TiC, Cr₃C₂, CrB₂ и др.) или чистые металлы (алюминий, титан и др.). Металлы наносят на поршковые частицы в виде плакировки. При расплавлении металл взаимодействует с никелем, образуя никелиды, например NiAl₃, Ni₃Ti, TiNi, TiAl₃ и др.

Свойства покрытий в основном определяются содержанием в сплаве кремния и бора. В табл. 27 приведены составы сплавов (типа СНГН),

Таблица. 27. Химический состав самофлюсующихся сплавов для напыления покрытий, % (по массе)

Марка сплава	C	B	Cr	Si	Fe
СНГН-50	0,5–0,7	2,7–3,2	13–15	3,0–3,7	3,5
СНГН-55	0,7–1,0	3,2–4,0	14–17	3,5–4,5	4,0
СНГН-60	0,9–1,1	4,0–4,7	16–19	4,0–5,0	4,5

Примечание: во всех сплавах содержится менее 1 % Mn.

впервые разработанные в СССР. Другие сплавы построены по аналогичному принципу. С увеличением концентрации бора возрастает твердость и износостойкость напыленных покрытий. Структура напыленного и оплавленного металла сложна и обычно состоит из твердого раствора на основе никеля, многокомпонентной эвтектики боридов, карбидов и сили-

цидов. Микротвердость ($H_{\text{д}100}$) твердого раствора составляет 8000–9500 МПа, эвтектики 10000–12000, боридной, карбидной и других фаз 17500–20500. Износостойкость покрытий в значительной степени определяется характером микроструктуры. Поэтому при оплавлении покрытий стремятся получить мелкокристаллическое строение металла. Это возможно, если сплав обладает достаточной технологичностью: хорошо смачивает поверхность напыляемого изделия и растекается по ней, имеет большой интервал между ликвидусом; обеспечивает в покрытии минимальное количество шлаковых включений и пор.

Выбор метода напыления и режима процесса необходимо проводить с учетом минимальных потерь легирующих элементов, особенно бора и кремния. В основном потери связаны с окислением элементов сплава и составляют сравнительно небольшую величину. Повышение температуры нагрева частиц стимулирует процесс окисления. Особенно значительны потери в мелких фракциях напыляемого порошка. Стабильные результаты по оплавляемости покрытий и их свойствам наблюдаются при напылении порошками узкого фракционного состава, например 63–100 мкм. Точный состав оксидов в напыленных и оплавленных покрытиях не установлен. Качественный анализ показывает присутствие оксидов B_2O_3 , SiO_2 , Cr_2O_3 , NiO и более сложных. В СССР и других странах разработано большое количество самофлюсующихся сплавов для ГТН покрытий.

Для газотермического напыления покрытий (жаростойких, коррозионноустойчивых) часто применяют порошки и проволоку из хромоникелевых сплавов типа Х20Н80. Концентрацию хрома в покрытии ограничивают 22–23 % (по массе). При более высоких концентрациях хрома на границах кристаллов образуется хрупкая σ -фаза. Алюминий вводят в сплав для образования интерметаллидов. Их объемная доля должна составлять 25–30 %. Алюминий в покрытии способствует росту температуры хрупковязкого перехода. С учетом сказанного содержание алюминия в покрытии не должно превышать 12 % (по массе).

Концентрация иттрия в жаростойких никельхромовых покрытиях находится на уровне 0,3–0,35 % (по массе).

Для устранения дефектов на изделиях из серы и белых чугунов методами газотермического напыления применяют сплавы на никелевой основе (НПЧ-1, НПЧ-2, НПЧ-3). В их состав входит (в зависимости от марки сплава) 0,7–2,7 % (по массе) В; 0,6–2,7 % (по массе) Si и 4–4,2 % (по массе) Си. Концентрация углерода ограничена 0,2–0,3 % (по массе). Твердость (НВ) напыленного материала составляет от 1800 до 3500 МПа. Наибольшее применение эти сплавы получили в станкостроении.

Напыление сплавов на кобальтовой основе

Сплавы на основе кобальта значительно реже по сравнению с никелевыми используют для напыления защитных покрытий. Это связано с высо-

кой стоимостью кобальта и его дефицитность. В технике наплавки известны кобальтовые сплавы под общим названием стеллиты. Легирующими элементами являются хром, никель и вольфрам. Их вводят в следующих количествах: 28–40 % (по массе) Cr; 10–40 % (по массе) Ni; 4–17 % (по массе) W. Кроме того, в этих сплавах в небольших количествах присутствуют углерод, бор, кремний и др.

Для напыления покрытий газотермическими методами разработан самофлюсующийся порошковый сплав на основе кобальта. Наиболее высокие свойства покрытий (как и на основе никеля) достигаются при их последующем упрочнении оплавлением. В состав сплава марки СКГМ входят, % (по массе): 19–22 Cr; 11–14 Ni; 10–13 W; 2,0–3,7 B; 2,5–3,5 Si; 0,6–0,8 C; $\leq 2,0$ Fe. Покрытия имеют твердость 48–53 HRC, повышенную износостойкость (в 3–4 раза превосходящую сталь 45), сохраняющуюся при температурах до 800 °С и высокую пластичность. Кобальтовые покрытия целесообразно применять для изделий, работающих в особенно тяжелых условиях, например, для изготовления кузнечно-штапмовочного инструмента и др. Физико-химические процессы при напылении и оплавлении покрытий сходны с аналогичными для сплавов на никелевой основе.

Напыление сплавов на основе меди и других сплавов

Металлургическая промышленность выпускает большое количество сплавов на основе меди. Их подразделяют на бронзы и латуни. В практике газотермического напыления в основном применяют бронзы (оловянистые, алюминиевые, алюминиево-железистые и др.). Например, бронзу БрАЖ10-1,5 используют для напыления покрытий в трущихся парах, работающих в условиях смазки. Многие бронзы перспективны для напыления покрытий различного назначения.

Напыление латуней осложняется высокой летучестью цинка. Это мало приемлемо для основных методов газотермического напыления. Можно создавать покрытия из многих сплавов: алюминиевых, титановых, циркониевых; сплавов на основе тугоплавких металлов и др.

§ 3. Напыление соединений металлидного типа и сплавов на их основе

Химические соединения между металлами образуются преимущественно в том случае, когда оба металла расположены в периодической системе далеко друг от друга. При этом элементы, образующие соединения, могут иметь как одинаковую, так и различную решетку. Если химические соединения образуются между двумя металлами, стоящими рядом в периодической системе (по вертикали или горизонтали), то решетки элементов резко различаются по типу или по размерам межатомных расстояний.

Часто химические соединения металлов друг с другом называют металлдами или интерметаллидами. Существует несколько различных типов металлдных химических соединений. *Первая группа* – это простейшие соединения с нормальной валентностью. Такие соединения обычно образуются между резко металлическими элементами и элементами переходного типа (металлидами). Формулы этих металлдов могут быть подсчитаны по валентностям, входящих в соединение элементов. Наиболее сложную группу типичных металлдов составляют так называемые “электронные” соединения. В них характерным является отношение числа валентных электронов к числу атомов. *Вторая группа* – это сложные интерметаллиды, способные растворять в твердом состоянии избыток каждого из элементов и давать фазы переменного состава. В этих случаях часто становится невозможным указание формулы соединения. Встречается большое количество металлдных соединений, в которых не соблюдается ни нормальная валентность, ни постоянство отношения чисел электронов и атомов. Большинство металлдных соединений обладает достаточно высокими температурой плавления, прочностью и твердостью. Из металлдных соединений получают напыленные покрытия различного назначения, главным образом износостойкие, коррозионно-стойкие и жаростойкие. В настоящее время большинство металлдных покрытий напыляют газотермическими методами. Нет принципиальных трудностей и при напылении металлдных покрытий вакуумными конденсационными методами.

Для газотермического напыления используют металлды или сплавы на их основе в виде порошков. Покрытия напыляют либо готовыми металлдами, либо образующимися в процессе напыления. Последние напыляются композиционными терморреагирующими порошками. При этом для дополнительного нагрева частиц используют экзотермический эффект реакций. В перспективе следует ожидать газотермического напыления покрытий из терморреагирующих оболочковых и безоболочковых порошковых проволок, шнуров и стержней.

Напыление металлдов алюминия

Алюминий со многими металлами (Ni, Co, Ti, Zr, Ge, Cu и др.) образует многочисленные соединения металлдного типа. Наибольшее распространение в газотермических покрытиях получили алюминиды или никелиды алюминия ($NiAl$ и Ni_3Al). При напылении используют как готовые алюминиды (ПН70Ю30, ПН85Ю15 и др.), так и композиционные терморреагирующие порошки (НА-67, ПТ-НА-0,1 и др.). В последнем случае алюминиды образуются в процессе напыления покрытия. Алюминиды и сплавы на их основе представляют интерес для покрытий, работающих при высоких температурах, окислительных средах, в условиях знакопеременных нагрузок и термических ударов. Характеризуются высокой температурой

плавления (1400–1600 °С) и жаростойкостью при окислении на воздухе до 1200 °С. Особенно ценны сплавы на основе Ni₃Al и NiAl, комплексно легированные хромом, вольфрамом, молибденом, кобальтом, рением и др. Высокая жаростойкость обеспечивается за счет образования оксидной пленки α-Al₂O₃. Так, при окислительном нагреве в течение 100 ч при температурах 1000, 1100 и 1200 °С привес для алюминидов соответственно составлял 0,06; 0,1 и 0,2 г/м². Для сравнения один из самых жаропрочных и жаростойких сплавов на никельхромовой основе ХН77ТЮР в этих условиях имел привес 0,14; 0,36 и 0,65 г/м² и, следовательно, большую окисляемость. Прочность и пластичность алюминидов и сплавов на их основе близки к никельхромовым сплавам, однако жаропрочность выше. При температуре 1200 °С и выдержке 100 ч обнаружена высокая стабильность структуры, обусловленная низкой диффузионной подвижностью легирующих элементов. Алюмидные покрытия по износостойкости близки к покрытиям, напыленным из смеси WC + Co. При повышенных температурах коэффициент трения и интенсивность износа алюмидных покрытий значительно ниже. Комплекс ценных свойств алюминидов и сплавов на их основе позволяет рекомендовать эти материалы для напыления покрытий различного назначения.

Для получения стабильных свойств напыленных покрытий наиболее целесообразно использовать готовые алюминиды или сплавы на их основе и применять плазменное напыление. Качественные покрытия могут быть получены газопламенным и особенно детонационно-газовым методами. При нагреве и расплавлении порошковых алюмидных частиц на их поверхности образуется пленка, состоящая из оксидов алюминия. Сплошность оксидной пленки и ее термическая прочность предотвращают глубинное окисление частицы. В покрытие переходит небольшое количество оксидов [1,5–4,0 % (по массе)], располагающихся равномерно по границам закрепленных частиц. Состав покрытия незначительно отличается от исходного материала. Средняя микротвердость частиц в зависимости от типа алюминида составляет 7500–10500 МПа, твердость 40–45 HRC.

При напылении в открытой атмосфере взаимодействие частиц с азотом не приводит к образованию нитридной фазы. По-видимому, диффузия азота препятствует оксидная пленка. По этой же причине не наблюдается существенного насыщения покрытия углеродом при газопламенных методах напыления.

При нормальных режимах напыления, когда температура напыляемых частиц близка к температуре плавления алюминидов, потерями элементов на испарение можно пренебречь.

В практике газотермического напыления широко применяют композиционные порошки сплавов системы Ni–Al, образующие алюминиды в результате экзотермической реакции: Ni + Al = NiAl + Q; 3Ni + Al = Ni₃Al + Q

Полнота протекания реакций зависит от температуры напыляемых частиц и времени их нахождения в реакционном состоянии. При создании оптимальных условий реализуется максимальный тепловой эффект реакции. Соответственно напыляемые частицы приобретают максимальные энтальпию и температуру. В покрытии формируется однородная структура. В реальных условиях газотермического напыления трудно добиться полного завершения металлотермических реакций и в покрытиях встречаются практически все фазы, характерные для сплавов системы Ni-Al. Наряду с равновесными значительную долю составляют метастабильные фазы, обладающие еще более высокой микротвердостью.

Дилатометрический анализ показал, что температура начала взаимодействия T_n и температура, при которой реализуется максимальный тепловой эффект реакции T_k , сравнительно невелики и составляют 625–785 °С. Они зависят от способа изготовления композиционного порошка. Для начала протекания реакции требуется температура, близкая к температуре плавления алюминия. Это может быть достижимо при использовании источников нагрева с невысокой тепловой мощностью, например газового пламени и др.

Энтальпия напыленных частиц при завершении реакции достигает 150–350 кДж/моль. Это позволяет разогревать частицы с размером 250–300 мкм. При образовании алюминидов так же, как и других соединений металлоидного типа, необходимо учитывать невысокие скорости протекания экзотермических реакций. Это не позволяет во всех случаях получать максимальный тепловой эффект и однородные соединения по свойствам, структуре и фазовому составу. Металлографические и рентгеноструктурные исследования показывают наличие в покрытиях: твердых растворов никеля в алюминии; никеля в NiAl; никеля в Ni_3Al ; алюминия в никеле; металлидных соединений $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , NiAl, Ni_3Al . В процессе напыления лакированной композиции наблюдается значительное окисление алюминия. В целом потери составляют 10–20 % (по массе) от исходного. Большая часть переходит в покрытие в виде оксидов [4–7 % (по массе)]. Высокодисперсные оксиды [4–5 % (по массе)] уносятся потоком распыляющегося газа. При напылении конгломерированными частицами потери алюминия значительно выше и достигают 70 % (по массе). Это связано с распадом частиц и уносом дисперсного алюминия.

При наличии в никелевой плакировке фосфора (система Ni-P-Al) в покрытии обнаруживаются фосфиды Ni_3P и Ni_2P , как результат распада твердого раствора. Повышенные значения микротвердости для отдельных фаз в покрытии по сравнению с равновесными свидетельствуют об их метастабильности.

Адгезионная прочность алюминидных покрытий, напыленных из терморезирующих композиционных порошков, существенно выше по срав-

нению с "термонеutralными" алюминидами. При плазменном напылении в зависимости от содержания никеля [от 53 до 80 % (по массе)] плакированных порошках максимальная адгезионная прочность составляет 27–44 МПа, минимальная 23–32 МПа. Покрытие напыляли на образцы из низкоуглеродистой стали. Конгломерированные порошки, как правило, дают более низкую адгезионную прочность (25–30 МПа), особенно при использовании в качестве связующего жидкого стекла. Между частицами в покрытии образуются хрупкие прослойки силикатов [5–6 % (по массе)].

При эксплуатации изделий с напыленными покрытиями из алюминидов необходимо учитывать взаимодействие на границе раздела. Образование хрупких фаз на границе раздела, например фосфидов и др. снижает адгезионную прочность покрытия и ухудшает другие показатели качества.

Адгезионная прочность напыленных алюминидов достаточно высокая. Однако во многих сочетаниях она является лимитирующей. Сообщаемая пористость в покрытиях, напыляемых в открытой атмосфере, находится на уровне 5–12 %; закрытая – на уровне 7–16 %. Легирование композиции Ni–Al позволяет регулировать свойства напыленных покрытий. Например, цирконий повышает жаропрочность; молибден – пластичность, кремний – жаростойкость, олово – газопроницаемость. Термореагирующие алюминиды часто используют в смесях с другими порошками, например с самофлюсующимися, оксидами и др.

При выборе режимов напыления необходимо учитывать малые скорости металлотермических реакций и соответственно увеличивать время переноса частиц. Обычно для этого используют уменьшение скорости частиц или, чаще всего, увеличивают дистанцию напыления. В последнем случае при напылении в открытой атмосфере резко возрастает роль окисления алюминия.

Термореагирующие алюминиды применяют для напыления подслоев, защиты изделий от газовой коррозии и других целей.

Наряду с алюминидами для напыления покрытий используют и металлидные соединения системы Al–Ti. В основном применяют готовые (нейтральные) соединения типа $TiAl_3$.

Выпускаемый промышленный порошок ПТ65Н035 обеспечивает получение в покрытии металллада $TiAl_3$. В перспективе могут найти применение и термореагирующие порошки этой системы.

Покрытия из алюминидов титана обладают высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью. Их используют и при напылении износостойких поверхностей.

Физико-химические процессы при напылении металлидов титана с алюминием изучены недостаточно. Исходя из природы соединений при газотермическом напылении в открытой атмосфере, следует ожидать

Вещественного окисления на поверхности частиц алюминия и титана с образованием сложных оксидов шпинельного типа. Часть кислорода, очевидно, остается в твердом растворе металлидных соединений. Достаточно высока вероятность насыщения расплавленных титанидов алюминия азотом, который всегда присутствует в газовой фазе потока напыляемых частиц. При газопламенном напылении в покрытии может оказаться некоторое количество карбидов.

При создании покрытий из металлидов на основе алюминия перспективны соединения с кобальтом и церием. При этом можно реализовать максимальный эффект экзотермических реакций в терморреагирующих порошках. Однако кобальт и особенно церий дороги и дефицитны.

Напыление металлидов титана

В практике защитных покрытий нашли применение металлиды, образующиеся в системе Ti-Ni. Для газотермического напыления используют как готовые (нейтральные) порошковые никелиды титана, так и терморреагирующие.

Для получения в покрытиях мооникелида титана (NiTi) применяют порошок ПН55Т45. При этом получают невысокие твердость и износостойкость. При напылении порошка марки ПН60Т40 в покрытии формируется структура, состоящая преимущественно из никелида титана Ni_3Ti , обладающая большей твердостью и меньшей пластичностью по сравнению с мооникелидом. Наиболее высокая пластичность обеспечивается при напылении порошком марки ПТ88Н12. Тонкая структура отдельных частиц в покрытии состоит из титана, твердого раствора и никелида $NiTi_2$.

В лабораторных и частично промышленных условиях исследовано плазменное напыление в открытой атмосфере плакированных и конгломерированных порошков системы Ti-Ni. Обнаружены большие потери титана в композиционных порошковых частицах. В конгломерированных порошках потери составляют 25–30 % (по массе), в плакированных 15–20 % (по массе). В покрытии формируется сложная многофазная структура, являющаяся результатом взаимодействия титана с никелем. По сравнению с напылением алюминидов (порошок НА-67) увеличение дистанции более 140–160 мм не оказывает существенного влияния на структуру покрытия. В зависимости от соотношения $Ni/Ti = 0,15 \div 2,23$ в покрытии обнаружены следующие фазы: NiTi; Ni_3Ti ; $NiTi_2$; никель и титан. Кроме того, между частицами залегают оксиды типа TiO_2 , NiO и более сложные типа $TiO_2 \cdot NiO$. Микротвердость никеля и титана составляет 1000–1700 МПа. Повышенная микротвердость твердых растворов (2000–7000 МПа) обусловлена растворением в никеле и особенно в титане кислорода и азота, содержащимся в газовой фазе. Наиболее высокую твердость (8850–15300 МПа) имеют никелиды $NiTi_2$ и NiTi.

Наличие в покрытии свободного никеля и титана свидетельствует незавершенности экзотермических реакций.

В целом покрытие имеет монокристаллическую структуру, разреженную включениями оксидов. Пористость в 2–3 раза ниже по сравнению с алюминиевыми покрытиями. Адгезионная прочность покрытий из никелидов титана при их напылении на углеродистую сталь составляет 18–40 МПа; твердость 40–55 HRC.

Нагрев и выдержка напыленных изделий при температуре 500 °С течение 10 ч на воздухе существенно не изменяют структуру слоя. Более четко выявляются линии соединений TiNi, твердого раствора и TiO₂. Появляются новые фазы TiO, NiO, TiNiO₃, несколько возрастает твердость напыленного покрытия. Это, по-видимому, связано с распадом твердого раствора на основе титана. Покрытия из никелидов титана могут быть использованы для повышения жаростойкости изделий из титана и его сплавов. При этом термостойкость покрытий достаточно высокая. Невысокая пористость покрытий позволяет использовать их как коррозионностойкие, а повышенная твердость – в качестве износостойких.

§ 4. Напыление соединений металлоидного типа

Для напыления покрытий различного назначения широко используют металлоидные соединения типа карбидов, нитридов, боридов, силицидов и ряда других соединений. Физико-химические свойства соединений металлоидных групп весьма разнообразны. Одни из них обладают высокой твердостью и износостойкостью; другие высокими температурой плавления или жаростойкостью. Ряд соединений позволяют получать покрытия с высокой коррозионной стойкостью в различных средах. Металлоидные соединения напыляют газотермическими и вакуумными конденсационными методами. Выбор метода во многом определяется свойствами металлоидного соединения. При этом необходимо учитывать избирательное окисление и испарение элемента металлоида при нагреве металлоидного соединения, диссоциацию и сублимацию соединений.

Правильно выбранный метод напыления должен обеспечивать минимальные потери элемента металлоида в соединении в процессе формирования покрытия. Следует отметить, что большинство соединений металлоидного типа имеет тот или иной диапазон гомогенности. В этом случае небольшие потери элемента-металлоида в соединении не изменяют типа металлоидного соединения. Однако некоторые его важные свойства (например, твердость) снижаются.

Большинство соединений металлоидного типа характеризуются повышенной хрупкостью. В связи с этим в состав покрытия целесообразно вводить пластичный компонент, например металл или сплав. Соотношение в покрытии между металлоидным соединением и пластичным металлом колеблется в широких пределах. При этом учитывают как свой-

ства металлоидного соединения, так и условия эксплуатации напыленного изделия.

При вакуумном конденсационном напылении покрытий термическим испарением необходимо учитывать, что испарение, как правило, сопровождается изменением вида исходных молекул металлоидного соединения. В большинстве соединений, представляющих интерес для покрытий, в процессе испарения происходит диссоциация соединений с образованием газообразных продуктов различного состава. Следовательно, получение покрытия прямым испарением из одного источника без изменения исходного состава металлоидного соединения возможно при условии одинаковой летучести продуктов диссоциации. При этом взаимодействие паров соединения с остаточными газами камеры должно быть пренебрежимо мало. Так, например, при электронно-лучевом испарении металлоидных соединений TiC , ZrC , NbC , TiB_2 , ZrB_2 и других удается получить покрытия практически без изменения состава. И, наоборот, при испарении соединений WC , SiC , ZrN и др. образуются продукты диссоциации с резко различающейся летучестью элементов. Для получения таких покрытий необходимо использовать отдельное испарение элементов соединения или применять методы вакуумного реакционного напыления.

Процессы, характерные для термического испарения металлоидных соединений, в меньшей степени проявляются при вакуумном конденсационном напылении покрытий методами распыления (и в этом случае при минимальном взаимодействии парового потока с атмосферой камеры).

Напыление карбидных покрытий

Карбиды представляют широкий класс материалов, отличающихся разнообразием физико-химических свойств. Многие из них имеют высокую (самую высокую) температуру плавления, высокую твердость как при нормальных, так и повышенных температурах, жаростойкости, стойкость к агрессивным средам и др. Их широко используют для напыления износостойких, жаростойких и коррозионностойких покрытий, работающих в агрессивных средах. В настоящее время для напыления карбидных покрытий используют газотермические и вакуумные конденсационные методы.

В зависимости от расположения атомов углерода в кристаллической решетке карбидов их разделяют на три основные группы.

Карбиды с кубической кристаллической решеткой. К ним относятся карбиды титана, циркония, ванадия, тантала и др. Атомы углерода располагаются в промежутках между атомами металлов, образуя фазы внедрения. Такая структура обуславливает высокую твердость карбидов и высокую температуру плавления. Карбиды титана, циркония и ванадия

плавятся при температурах, в 1,25–1,8 раза превышающих температуру плавления соответствующего металла. Многие карбиды, имеющие кубическую решетку, обладают широкими областями гомогенности. Удаление ряда атомов углерода из решетки карбида не приводит к разрушению соединения и существенному изменению его свойств. Например, в TiC содержание углерода может изменяться от 20 до 50 % (ат.) без значительного изменения вида и свойства кристаллической решетки. Недостаток атомов углерода неизбежно приводит к уплотнению и уменьшению элементарной ячейки, снижению твердости и ряда других физико-химических показателей. Появляется возможность замещения недостающих атомов углерода в карбиде другими атомами, например азота, кислорода и т.д. Все сказанное необходимо учитывать при разработке технологии напыления покрытий из карбидов с кубической решеткой.

Карбиды с гексагональной кристаллической решеткой. К ним относятся карбиды молибдена, вольфрама и др. Многие свойства аналогичны карбидам с кубической решеткой. Однако кристаллическая решетка неустойчива при удалении из нее атомов углерода. В связи с этим карбиды рассматриваемой группы имеют очень узкую область гомогенности. Температура плавления карбидов с гексагональной структурой близка к температуре плавления соответствующего металла или ниже ее. Совершенно очевидно, что создание напыленных покрытий из карбидов с гексагональной решеткой представляет большие трудности. В основном они связаны с потерями углерода.

Карбиды со сложной структурой. К ним относятся карбиды хрома и др. Атомы углерода расположены не изолированно один от другого, как это было в предыдущих группах, а образуют цепочки, пронизывающие решетку металлических атомов. Такие структуры часто называют ромбическими. Карбиды со сложной структурой также имеют достаточно высокую твердость. Температура плавления их близка к температуре плавления соответствующего металла. Широкие области гомогенности этих соединений дают возможность использовать их для напыления покрытий.

В перспективе для напыления покрытий могут быть использованы и сплавы между карбидами. В этом случае представится возможность реализации особенно высокой твердости. Так, например, в системе TiC-TaC максимальное значение микротвердости составляет 29840 МПа.

Карбиды III группы периодической системы Менделеева. К ним относятся карбиды бора и кремния. Несмотря на высокую твердость, они не получили распространения в напыленных покрытиях.

Многие из них при высоких температурах без расплавления диссоциируют или сублимируют. Карбиды кремния и бора относят к неметаллическим соединениям. В перспективе неметаллические карбиды III группы, благодаря ряду их ценных свойств, могут найти применение в

покрытиях при использовании газотермических и особенно вакуумных конденсационных методов напыления.

Карбиды щелочных, щелочноземельных, редкоземельных металлов, а также алюминия, магния, бериллия и др. Эти карбиды представляют собой солеобразные соединения, легко подвергаются гидролизу. Их применение возможно в напыленных покрытиях, от которых требуются су́губо специфические свойства.

Для напыления покрытий газотермическими методами применяют карбиды, получаемые различными способами: науглероживанием металлических порошков в смеси с сажистым углеродом в атмосфере СО или H_2 ; восстановлением металлов из оксидов сажистым углеродом с последующим их науглероживанием в атмосфере углеродсодержащих газов или водорода; плавлением шихты, состоящей из металла (или оксида) и сажистого углерода в термических печах; самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Непосредственное науглероживание металлических порошков позволяет получать тонкодисперсные карбиды (1–5 мкм), малоприспособные для газотермического напыления. Обычно их применяют в составе компактированных порошков. Достаточно крупные порошки карбидов получают



Рис. 191. Внешний вид порошковых частиц карбидов хрома:
а – восстановленные; б – плавленные в печах; в – плавленные СВС

дроблением продуктов восстановления оксидов или плавлением слитков. Восстановленные карбидные порошки имеют губчатое строение, развитую поверхность, овальную форму. Литые карбидные порошки беспористы, имеют осколочную форму с минимальной суммарной поверхностью. На рис. 191 показан внешний вид порошков карбида хрома, полученных различными способами.

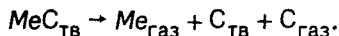
Непосредственно для напыления покрытий карбиды не выпускают. Используют промышленные порошки карбидов многоцелевого назначения.

Физико-химические процессы в карбидах, связанные с их нагревом при напылении покрытий

При газотермическом напылении порошковые частицы карбидов нагреваются в одних случаях до полного расплавления; в других – их температура не превышает температуру плавления. Возможно и только периферийное оплавление частиц. При полном расплавлении многие высшие карбиды переходят в низшие. При этом углерод выделяется в форме графита.

При полном расплавлении активизируются процессы испарения и взаимодействия карбидов с газовой фазой, характерной для конкретных способов напыления.

Исследования, проведенные по испарению карбидов, нагретых до температуры плавления, позволили записать газоконденсатную реакцию испарения в следующем виде:

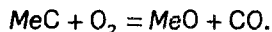


Таким образом, в парах содержатся продукты диссоциации карбидов. Коэффициент испарения углерода в карбиде близок по величине к коэффициенту испарения чистого углерода.

Окисление карбидов в твердом состоянии в стационарных условиях изучено достаточно полно. При высоких температурах карбиды интенсивно окисляются. Температура активного окисления карбидов на воздухе составляет, К: 1500 для ZrC; 1500 для HfC; 1400 для TiC; 1300–1600 для SiC; 1200 для NbC; 1200 для TaC; 1100 для B₄C; 900 для MoC; 900 для WC.

Приведенные данные показывают особенно высокую окисляемость карбидов молибдена и вольфрама. Это объясняется образованием на поверхности легкоплавкой летучей оксидной пленки. По этой же причине невелико сопротивление окислению и у карбидов ванадия тантала и ниобия. При окислении карбидов титана, циркония, кремния, хрома, гафния на поверхности образуется защитная пленка из прочных оксидов, затрудняющая окисление в глубине.

При всех методах газотермического напыления в открытой атмосфере существуют благоприятные условия для окисления карбидных частиц. Однако, как показывают многочисленные эксперименты, потери углерода при переносе частиц на поверхность напыления без их расплавления, незначительны. Тонкий обезуглероженный слой положительно влияет на качественные показатели покрытия. При расплавлении напыляемых частиц окисление карбидов резко активизируется. Обобщенная реакция окисления может быть записана в следующем виде:



При окислении карбидов на поверхности частиц образуется оксид металла и газообразные продукты окисления углерода CO или CO₂ (рис.

192, а). Окисленная пленка располагается на поверхности частиц, а газообразные продукты реакции улетучиваются. Преимущественное окисление элементов, входящих в карбид по законам термодинамики, будет определяться их сродством к кислороду при данной температуре и концентрационным фактором. Учитывая большие концентрации углерода в карбидах и высокое его сродство к кислороду, на первых стадиях следует ожидать преимущественного окисления углерода: $2C + O_2 = 2CO$; $C + O_2 = CO_2$.

Расчеты показывают, что изобарный потенциал этих реакций во всем диапазоне температуры напыляемых частиц имеет отрицательное значение. При этом на поверхности частиц, по-видимому, сначала образуются

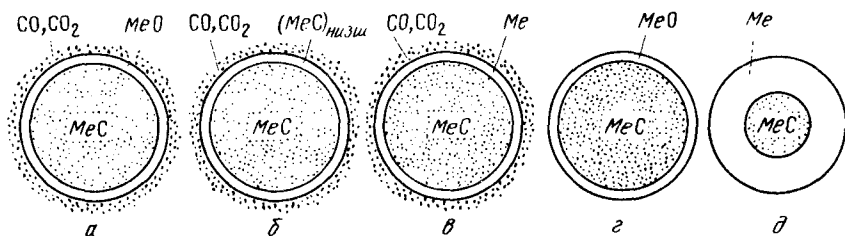


Рис. 192. Механизм окисления карбидных частиц при газотермическом напылении

ся карбиды, а затем — металл с убывающей в нем концентрацией углерода (рис. 192, б, в): $MeC + O_2 = MeC_{низ} + CO_2$; $MeC_{низ} + O_2 = Me + CO_2$.

Низкие концентрации углерода в поверхностном слое дадут возможность развиваться реакции окисления металла с образованием пленки оксида (рис. 192, з): $2Me + O_2 = 2MeO$. Если образовавшийся оксид термодинамически стабилен при температурах напыляемой частицы и его пленка надежно изолирует карбид от контакта с окислительной атмосферой, то дальнейшее окисление соединения прекращается. В покрытие наряду с карбидным ядром переходит и поверхностная оксидная пленка. Такой механизм окисления характерен при напылении покрытий из карбидов титана, циркония, гафния, хрома и др. Эксперименты по напылению этих карбидов в воду и в покрытие показывают на незначительные потери углерода.

Если образовавшийся оксид легко диссоциирует или сублимирует, то его защитное действие на частицах сводится к минимуму. При высокой диффузионной подвижности атомов углерода в расплавленном карбиде на поверхности частицы может быть всегда достаточно высокая его концентрация. Это приводит к обезуглероживанию частиц на значительную глубину (рис. 192, д), а при минимальных размерах ($d_{по} = 10 \div 40$ мкм) потери углерода окажутся выше допустимых для самых низших карбидов. Подобный механизм хорошо прослеживается при плазменном на-

пыления карбидов вольфрама W_2C . В дисперсных порошковых частицах ($d_{по} = 5 \div 40$ мкм) при прохождении их через плазму концентрация углерода составляет 0,45–0,62 % (по массе). Исходное содержание углерода находилось в пределах 3,6–4,2 % (по массе). Микротвердость частиц в покрытии оказалась близкой к микротвердости напыленного вольфрама.

В большинстве способов газотермического напыления в газовой фазе присутствует азот. При недостатке атомов углерода в решетке карбида их место легко замещают атомы азота. В результате этого в напыленных покрытиях можно ожидать некоторое количество карбидов, насыщенных азотом. Возможно образование также и оксикарбидных фаз. При газотермическом напылении карбидных покрытий целесообразно в состав газовой фазы вводить углеродсодержащие газы CO и C_2H_2 . Это облегчит сохранение карбидной фазы в покрытиях. Однако наиболее рациональным способом сохранения исходных свойств карбидов при напылении является формирование покрытий из частиц без их расплавления или с частичным периферийным оплавлением. Такой процесс, например, легко реализуется при детонационно-газовом напылении, плазменном и газопламенном напылениях лакированными порошками карбидов.

Многие процессы, характерные для газотермического напыления карбидных покрытий, закономерны и для вакуумных конденсационных методов. Так, для получения карбидных покрытий прямым испарением из одного источника без изменения исходного состава возможно только при условии, что продукты диссоциации обладают практически одинаковой летучестью. Так, при электронно-лучевом испарении удается получить конденсационные покрытия из карбидов титана, циркония, ниобия практически без изменения исходного состава. Карбиды WC, SiC диссоциируют с образованием продуктов с резко различной летучестью. Такие покрытия можно создавать, используя отдельные испарители или применяя способы реакционного напыления. При вакуумном распылении большинства карбидов удастся сохранить стехиометрию в покрытии. Различие возникает, если температура распыляемого карбида приближается к температуре плавления. При этом покрытие обогащается компонентом с наибольшим коэффициентом распыления.

Введение в состав карбидных покрытий пластичного материала

Чисто карбидные покрытия характеризуются высокой хрупкостью. В большинстве случаев такие покрытия не удовлетворяют эксплуатационным требованиям. Поэтому в покрытия при их напылении вводят материал, обладающий достаточно высокой пластичностью. Обычно это чистые металлы или сплавы. Введение пластичного материала может быть осуществлено и после напыления покрытия. Это может быть достигнуто посредством пропитки покрытий. Заполнение расплавленным металлом

сообщающихся несплошностей в покрытии обеспечивает повышение его прочности и пластичности. Для введения пластичного материала применяют следующие способы: напыление некомпактированными механическими смесями порошков карбида и пластичного металла; напыление компактированными композиционными порошками; напыление плакированными карбидными порошками.

При современном уровне оборудования и технологии напыления наиболее высокое качество покрытий достигается при применении плакированных карбидов. Преимущества первого способа состоят в том, что при формировании покрытия практически отсутствует взаимодействие между компонентами. При напылении композиционными порошками (конгломерированными и плакированными) взаимодействие неизбежно. Взаимодействие часто приводит к появлению новых фаз, иногда отрицательно влияющих на качественные показатели покрытий. Преимущество плакированных порошков заключается в том, что покрытие защищает карбидные частицы от окисления углерода. Для карбидов, способных к обезуглероживанию при напылении, пластичная фаза может быть создана за счет потери углерода в мелких частицах. В этом случае для напыления используют механическую смесь, состоящую из мелких ($d_{по} = 10 \div 30$ мкм) и крупных ($d_{по} = 50 \div 100$ мкм) карбидов.

Во многих карбидных покрытиях объемная доля пластичного металла должна составлять 5–30 %. Массовые доли пластичной связки колеблются в более широких пределах (10–60 %) и зависят от плотности карбида и пластичного металла. Для плакирования карбидов наиболее часто используют никель. Этот металл не относится к дорогостоящему, легко наносится на порошковые частицы многими способами. Наряду с никелем для плакирования могут быть использованы многие другие металлы и сплавы. Основное требование к плакированию – это высокая плотность покрытия, достаточная адгезия и определенная толщина слоя. Массовая доля металла плакировки зависит от типа карбида, диаметра частиц и режимов процесса. Толщину плакирования на карбидных частицах выбирают в пределах 1–5 мкм и более.

Напыление покрытий из карбидов титана

Карбиды титана широко используют для газотермического и вакуумного конденсационного напыления защитных покрытий. Соединение имеет высокую твердость и большую температуру плавления. Максимальное содержание углерода в TiC составляет 20,1 % (по массе). В технических карбидах концентрация углерода находится в пределах 12–19,5 % (по массе). Микротвердость TiC с уменьшением углерода в карбиде снижается линейно с 26000 МПа при 46 % (ат.) C до 16000 МПа при 25 % (ат.) C. Окисление порошкообразного TiC начинается при температуре 500–600 °C. Карбидные покрытия из TiC обладают высокой твердостью и из-

носостойкостью в условиях смазки и при сухом трении, а также при повышенных температурах. Установлена и достаточно высокая жаростойкость покрытий (до 850 °С и выше).

Карбид титана относится к доступным материалам для газотермического напыления, он недефицитен и имеет сравнительно невысокую стоимость.

При разработке технологии газотермического напыления покрытий из карбида титана необходимо учитывать его невысокую плотность (4900 кг/м³). Это оказывает влияние на нагрев частиц при их переносе. Известно, что частицы, обладающие малой плотностью, имеют высокие скорости перемещения от распылителя к поверхности напыляемого изделия. Так как TiC имеет высокую температуру плавления (3140 °С), время нагрева частиц при переносе может оказаться недостаточным. К особенностям напыления карбида титана следует также отнести незначительные потери углерода. Практика показала, что покрытия, напыленные из одного карбида титана, характеризуются высокой хрупкостью и мало пригодны для эксплуатационных условий. В связи с этим при плазменном и детонационно-газовом напылении используют введение в покрытие пластичных (связующих) добавок (например, железоуглеродистые сплавы, хромоникелевые стали и сплавы, никель, кобальт, медь и их сплавы и т.п.). Благодаря этому получают покрытия с широким диапазоном физико-химических свойств. Особенно часто в качестве пластичного металла в покрытие вводят никель или хромоникелевый сплав, иногда с небольшими добавками других элементов, например молибдена, фосфора, бора и алюминия.

При напылении покрытий порошковыми некомпактированными смесями (TiC + Ni) взаимодействие между никелем и TiC практически не происходит. Формируется композиционное покрытие из частиц TiC и никеля. Так, для детонационно-газового напыления применяют смесь TiC + 15 % (по массе) X20H80. При этом пористость составляет 0,5–1 % (объемн.), микротвердость $5 \cdot 10^3$ МПа, температура эксплуатации 880 °С. Напыление композиционными порошками, особенно лакированными, приводит к развитию активного взаимодействия между ядром из TiC и оболочкой из никеля. Это взаимодействие начинается в процессе нагрева частицы при ее переносе и заканчивается при формировании покрытия. При плазменном напылении в покрытии обнаруживаются следующие фазы: TiC, двойные карбиды Ti_nNi_mC , например $(TiNi)_{13}C$, металлные соединения NiTi, Ni₃Ti, твердый раствор TiC в Ni. Чистый никель в покрытиях практически отсутствует. Встречаются соединения, обусловленные взаимодействием TiC с газовой фазой: TiO₂, TiO, TiN и др.

Микротвердость отдельных составляющих покрытий, напыленных частицами TiC диаметром 40–63 мкм с различной толщиной лакирования

(2–4 мкм) и соответственно с долями никеля, приведена в табл. 28. При этом рекомендуется следующий режим плазменного напыления: ток дуги $I_d = 260 \div 540$ А; расход аргона $G_{Ar} = (5,6 \div 12,1) 10^{-4}$ м³/с; расход водорода $G_{H_2} = (0,8 \div 2,5) 10^{-4}$ м³/с; расход порошка $G_{по} = 5 \cdot 10$ кг/с; дистанция напыления $L = 0,08 \div 0,22$ м.

Таблица 28. Микротвердость ($H_{ц}$) составляющих при напылении TiC, плакированных никелем

Составляющая	Значение $H_{ц}$ при содержании никеля, % (по массе)		
	25	35	50
Карбидная	18300–28520	18300–28520	25750–37940
Никелевая	2160–4740	2660–4740	2160–4760
Продукты взаимодействия	3010–9480	2840–6150	2740–5860

Покртия, напыленные из плакированных никелем карбидов титана, характеризуются следующими свойствами: пористость 6–23%; адгезионная прочность 25–37 МПа (по клеевой методике), когезионная прочность 46–70 МПа. Высокая прочность сохраняется и после термоциклирования до 700 °С. В покрытии формируются как сжимающие, так и растягивающие остаточные напряжения. В частности, такие покрытия рекомендуются как жаростойкие при температурах до 850 °С.

Напыление покрытий из карбидов хрома

Карбиды хрома широко используют для газотермического напыления покрытий и они особенно перспективны. Нет принципиальных ограничений и при конденсационных методах нанесения покрытий. В ряду карбидов переходных металлов карбиды хрома характеризуются наибольшей жаростойкостью, стойкостью к агрессивным средам, достаточно высокой твердостью, особенно при повышенных температурах. В системе Cr–C четко выделяются три карбида хрома: Cr_3C_2 , Cr_7C_3 и $Cr_{23}C_6$, различающиеся между собой по содержанию углерода 13,3; 9,0; 5,68 % (по массе) и соответственно свойствам.

Высший карбид хрома Cr_3C_2 получают науглероживанием в твердом состоянии. Другие карбиды получают, как науглероживанием, так и плавлением. Промышленные предприятия выпускают восстановленные (губчатые, скелетные) и литые (монолитные) порошки карбидов хрома. Концентрация углерода регламентируется следующими значениями: связанного – не менее 12,5 % (по массе), свободного – не более 0,4 % (по массе). Содержание хрома должно быть выше 85 %. Ограничивается концентрация кислорода в карбиде, она должна превышать 0,4 % (по массе). Фракционный состав порошковых карбидов обычно составляет:

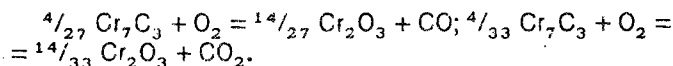
Размер фракции, мкм.	80–100	60–80	28–60	14–28
Содержание, % (по массе).	≤ 2	≤ 8	≤ 55	≤ 35

Таким образом, газотермическое напыление проводят порошковыми частицами, содержащими в своем составе как высшие карбиды Cr_3C_2 , так и низшие, в основном Cr_7C_3 .

Ранее отмечалось, что при плавлении высшие карбиды переходят в низшие. Для карбидов хрома характерна реакция: $7Cr_3C_2 \rightarrow 3Cr_7C_3 + 5C$.

Это дает возможность предполагать формирование покрытий при газотермическом напылении, в основном из карбидов Cr_7C_3 . Только при нагреве частиц ниже температуры плавления или периферийном их оплавлении возможен переход в покрытие карбида Cr_3C_2 .

Окислению карбидов хрома, по-видимому, предшествует образование низших карбидов. Возможно протекание окисления по реакциям:



При высоких температурах, близких к температурам плавления, возможны реакции с образованием оксида хрома и сажи углерода.

Процесс окисления частицы карбида хрома прекращается при создании на ее поверхности оксида Cr_2O_3 , имеющего необходимую толщину и достаточную сплошность. Как показала практика, потери углерода при газотермическом напылении карбида хрома невелики и составляют 0,1–0,3 % (по массе).

При взаимодействии нагретых частиц карбидов хрома с азотом, содержащемся в газовом потоке, возможны реакции: $\frac{2}{3} Cr_3C_2 + N_2 = 2CrN + \frac{4}{3} C$; $\frac{4}{3} Cr_3C_2 + N_2 = 2Cr_2N + \frac{8}{3} C$.

Аналогичные реакции протекают и при взаимодействии азота с низшими карбидами.

При газотермическом напылении карбидами хрома в состав покрытий также вводят пластичный компонент — связку. Наиболее полно исследовано введение связки за счет плакирования порошковых частиц никелем, реже кобальтом или другими элементами. Массовая доля никеля в покрытии составляет 25–30 %. Экспериментально подтверждено снижение окисления углерода за счет экранирующего действия плакирующей оболочки. Наблюдается активное взаимодействие расплавленного карбида с никелем. Известно, что никель практически нерастворим в Cr_3C_2 . В процессе напыления Cr_3C_2 превращается в Cr_7C_3 . Последний насыщается никелем, образуя двойной карбид $(CrNi)_7C_3$. Часть освободившегося хрома идет на образование матричного твердого раствора Ni–Cr–C. Фазовый анализ показывает присутствие в напыленных покрытиях оксидов Cr_2O_3 и более сложных $Cr_2O_3 \cdot NiO$. При последующем нагреве напыленного

покрытия (при 700 °С и выше) этот процесс продолжается. По завершении диффузионных процессов покрытие приобретает стабильное строение. Микротвердость карбидных фаз составляет (12–14) 10³ МПа, твердого раствора (2,5–3,1) 10³ МПа. Адгезионная прочность на образцах на углеродистой стали составляет 21–25 МПа. Покрытия из плакированных никелем карбидов хрома показали высокую жаростойкость при 700 и 900 °С и термостойкость до 200 и более термических циклов.

Напыление покрытий из карбидов вольфрама

Карбиды вольфрама, несмотря на дефицитность и повышенную стоимость, широко применяют для газотермического напыления покрытий, особенно ответственного назначения. Представляет интерес и вакуумные конденсационные покрытия.

Известны два карбида вольфрама: WC и W₂C. Монокарбид WC содержит 6,12 % (по массе) С. Его получают науглероживанием в смеси дисперсных порошков вольфрама и сажи в токе водорода при температуре свыше 1600 °С. При нагревании монокарбида следует учитывать его разложение при температуре 2600 °С по перитектической реакции.

При этом образуется жидкая фаза, содержащая 5,5 % С и графит. Монокарбид или γ-фаза (твердый раствор на основе WC) имеет очень низкую область гомогенности. Незначительные потери углерода обуславливают переход WC в низший карбид W₂C (или β-фазу – твердый раствор на основе W₂C) и графит: 2WC → W₂C + С. Карбид W₂C содержит 3,2 % (по массе) С. Однако твердый раствор на его основе (β-фаза) имеет концентрацию углерода примерно от 2,5 до 3,6 % (по массе). Поэтому существует широкая область гомогенности фаз на основе W₂C. Температура плавления W₂C составляет 2760 °С, плотность 17,2 г/см³, микротвердость (28–31) 10³ МПа. По механическим свойствам, особенно по модулю упругости W₂C значительно уступает WC. Промышленность выпускает монокарбид вольфрама с размером порошковых частиц 1–5 мкм, предназначенный для производства твердосплавного инструмента. Как известно, такие грануляции мало пригодны для газотермического напыления. Обычно монокарбид гранулируют в смеси с пластичными металлами и используют для плазменного и особенно детонационно-газового напыления покрытий. Карбид вольфрама промышленного распространения не получил. Для наплавки износостойких поверхностей различного инструмента и ряда других целей выпускают литой сплав (релит) по составу близкий к эвтектической смеси W₂C + WC. Общее содержание углерода в релите находится в пределах 3,6–4,2 % (по массе). Структура сплава большей частью состоит из W₂C. Микротвердость составляющих находится в пределах (25–30) 10³ МПа. Для газотермического напыления отсеивают мелкую фракцию с размером частиц 45–100 мкм.

В отличие от других, ранее рассмотренных карбидов, карбиды воль-

фрама характеризуются высокой склонностью к обезуглероживанию. После реакции окисления монокарбид разлагается.

Поэтому для обоих карбидов в окислении будет участвовать в основном карбид W_2C . Суммарная реакция имеет вид: $2W_2C + 7O_2 = 4WO_3 + 2CO$; $W_2C + 4O_2 = 2WO_3 + CO_2$.

Расчеты показывают, что на первом этапе происходит интенсивное окисление углерода. Образующаяся по мере окисления углерода пленка, состоящая из ряда оксидов вольфрама, при температурах выше $1500^\circ C$, легко сублимирует. При этом теряется ее защитное действие от глубокого окисления углерода (см. рис. 192, в) в напыляемых частицах. Этому способствует также возможные реакции: $WO_3 + 3C = W + 3CO$
 $2WO_3 + 3C = 2W + 3CO_2$.

Результаты окисления углерода в релите при плазменном напылении приведены в табл. 29. Только частицы размером 90–150 мкм сохраняют

Таблица 29. Потери углерода при плазменном напылении релита и микротвердость H_{μ} частиц в покрытии

Дисперсность порошка, мкм	C, % (по массе)	H_{μ} , МПа
< 45	3,85/1,55	5110–6450/5780
(–90) – (+45)	3,93/2,02	4480–8930/6700
(–150) – (+90)	3,88/3,22	5590–24000/14800

Примечание: в числителе – значения концентраций углерода и твердости частиц в покрытии до напыления; в знаменателе – после напыления.

достаточное количество углерода, укладываемое в пределы гомогенности β -фазы. При этом сохраняется и высокая средняя микротвердость частиц в покрытии $14,8 \cdot 10^3$ МПа. Мелкие частицы обезуглероживаются практически на всю глубину. Исследованиями установлено также, что при увеличении мощности дуги и дистанции напыления окисление углерода в напыляемых частицах существенно усиливается. Некоторое снижение потерь углерода было достигнуто при применении защитных устройств на плазмотроне. Минимальные потери углерода были достигнуты только при напылении в камерах с общей защитой процесса напыления.

Обезуглероженные мелкие частицы карбида вольфрама можно использовать в качестве пластичного компонента покрытия. Изменяя соотношение между крупными и мелкими частицами в исходном порошке карбидов вольфрама, можно получать покрытия с различной структурой и микротвердостью ее составляющих.

В практике газотермического напыления карбидов вольфрама при меняют механические смеси с различными добавками пластичного компонента: никеля, кобальта, меди и сплавов Ni–Cr, Ni–Cr–B–Si и др.

Снижение потерь углерода при напылении в открытой атмосфере в основном обеспечивалось за счет нанесения на частицы плакирующей оболочки никеля, кобальта и меди. Одновременно с этим достигалось покрытие пластичного металла. Нанесение на частицы карбидов вольфрама плакировки из никеля, хрома, меди химическими и электрохимическими способами толщиной до 5 мкм не обеспечивало эффективную защиту карбида от окисления углерода. Эксперименты показали, что отслоение оболочки с частицы в процессе ее нагрева и переноса. Значительно лучшие результаты были получены при плакировании карбида вольфрама газофазными способами, в частности посредством разложения карбонилла никеля. При этом на частицах образуется плотный слой окисленного никеля с высокой адгезией. обстоятельно исследовано плазменное напыление карбидов вольфрама с 5, 12, 30, 40 и 50 % (по массе) Ni. В покрытиях образуются разнообразные фазы, некоторые из них имеют сильно напряженное состояние. Микротвердость фаз находится в широких пределах: от $(3-4) \cdot 10^3$ до $(40-50) \cdot 10^3$ МПа. При этом твердость составляет $HV_{1000} - 1450$ МПа, пористость 3-7 % (объемн.). При 40-50 % (по массе) плакировки в покрытии обнаруживается чистый никель. При этом достигаются максимальные значения производительности и коэффициента использования порошка. Однако максимум твердости покрытия достигается при 30 % (по массе) Ni в плакированном карбиде. Большое влияние на свойства покрытий оказывает мощность дуги и размер плакируемых частиц. Эти два параметра в основном определяют тепловое состояние частиц. Формирование покрытия может осуществляться по двум схемам: с полным расплавлением плакирующей частицы и с оплавлением только плакирующей оболочки. Максимум твердости покрытия (HV_5) достигается при минимальных размерах частиц ($d_{по} = 20 + 40$ мкм) и максимальной мощности дуги ($N_d = 40$ кВт). Дальнейшее увеличение мощности дуги N_d снижает твердость покрытия и, соответственно, производительность, обусловленную активным испарением никеля и его разбрызгиванием. Наряду с этим уменьшается пористость, снижается гетерогенность, появляются перенапряженные фазы (H_d до $50 \cdot 10^3$ МПа). По-видимому, такой режим характерен для первой схемы формирования покрытия. С ростом диаметра плакируемых частиц резко снижается твердость покрытия. Однако микротвердость частиц остается высокой, характерной для исходных карбидов. Для данного случая характерен режим второй схемы формирования покрытия (с расплавлением только оболочки на напыляемой частице). Аналогичные закономерности получены и при напылении кобальтированных карбидов.

Вакуумное конденсационное напыление карбидов вольфрама достаточно легко осуществляется методами распыления. Термическое испарение не обеспечивает получение в покрытиях карбидов стехиометри-

ческого состава. Однако наиболее рациональным является метод вакуумного реакционного напыления.

Напыление нитридных покрытий

Нитриды бывают либо стехиометрического состава, либо переменного. Для нитридов характерны все типы химических связей: ковалентные (B_3N_3 , Si_3N_4), ионноковалентные (CrN), металлические (NbN , MoN) и ионные (Li_3N , Mg_3N_2). Последние активно разлагаются водой и поэтому мало пригодны для создания покрытий методами напыления. Большинство нитридов так же, как и карбиды, представляют собой фазы внедрения с плоской кубической или гексагональной кристаллической решеткой. Большинство нитридов обладает высокой температурой плавления. Однако необходимо учитывать преимущественно газоконденсатную диссоциацию нитридов при их нагреве: $(MeN)_{ТВ} \rightarrow Me_{ТВ} + 1/2 N_{2газ}$. Наиболее устойчивыми являются нитриды титана, циркония, гафния, тантала, алюминия и др.

Неустойчивыми являются нитриды металлов шестой группы. Нитриды окисляются легче, чем соответствующие карбиды. Приведем стойкости тугоплавких нитридов против их окисления на воздухе при температуре К: 1473 для TiN ; 1473 для ZrN ; 1073 для VN ; 1073 для $TaN-NbN$; 1273 для AlN ; 1273 для BN ; 1673 для Si_3N_4 .

Наибольшей стойкостью против окисления обладают нитриды титана, циркония и , особенно, кремния. Большинство нитридов, представляющих интерес для напыленных покрытий, слабо взаимодействуют с водородом и азотоводородной смесью. При нагреве в контакте с углеродом или углеродсодержащими газами нитриды легко образуют соответствующие карбиды или карбонитриды.

Из анализа свойств нитридов следует, что их можно использовать при создании износостойкости, коррозионностойких и жаростойких покрытий а также ряда покрытий со специфическими характеристиками. Наибольшие трудности связаны с применением методов газотермического напыления. При высоких температурах нагрева напыляемые частицы диссоциируют. Недостаточный прогрев не обеспечивает их закрепление на поверхности напыления (коэффициент использования порошка равен нулю). Процесс газотермического напыления может быть реализован только при использовании композиционных порошков: плакированных или конгломерированных. В композиционной частице при нагреве нитридная составляющая находится в твердом состоянии. В расплавленное состояние переходит легкоплавкая составляющая частицы. Достаточно перспективно напыление нитридных покрытий с использованием плакированных нитридных порошков.

Широкое применение получило газотермическое напыление нитрида бора в составе конгломерированных композиционных порошков. Извест-

ю, что α -BN подобно графиту характеризуется высокими смазывающими свойствами. В связи с этим α -BN ("белый графит") используют в конструктивных срабатываемых покрытиях, например различного рода плотнениях газотурбинных двигателей. Нитрид бора ($d_{90} \approx 1$ мкм) замешивают с металлическими порошками на жидком стекле или другом вязующем компоненте. Пастообразную смесь гранулируют, сушат и отсеивают с выделением требуемой фракции (60–100 мкм). При газотермическом напылении легкоплавкая основа композиционной частицы расплавляется. За счет этого в покрытии при его формировании образуются достаточно прочные адгезионные и когезионные связи. Конгломерирование нитридных частиц с другими составляющими открывает новые области их применения в газотермических покрытиях. При этом реализуются уникальные свойства присущие ряду нитридов (β -BN, AlN, TiN, Si_3N_4 и др.).

В настоящее время для создания тонких нитридных покрытий ($\delta_n = 1 \div 180$ мкм) наибольшее распространение получили методы вакуумного конденсационного напыления. Причем во всех случаях процесс напыления необходимо вести в присутствии азота вакуумными реакционными способами. Формирование вакуумных реакционных покрытий облегчается в связи с широкими областями гомогенности, свойственными нитридным соединениям:

Нитрид.....	TiN	ZrN	VN	NbN	TaN
Содержание N_2 , % (ат)....	37–50	34–50	41–50	50–51	44–47

Для получения нитридных покрытий соответствующий нитриду металл испаряют или распыляют в среде азота. Молекулы нитридов образуются при столкновении атомов реагирующих элементов. Вероятность столкновения атомов в газовой фазе при давлении азота в камере 10^{-2} Па мала. Средняя длина свободного пробега молекул газа составляет около 50 см. С увеличением давления азота в камере вероятность синтеза нитридов в газовой фазе возрастает. Поэтому можно считать, что реакция образования нитридов в основном происходит на поверхности напыления. Характер протекания реакции зависит от попадания на поверхность атомов металла и азота, коэффициента их конденсации и температуры поверхности. Для напыления нитрида титана можно рассчитать парциальное давление азота в камере P_{N_2} , при котором частота столкновения атомов металла и молекул азота на поверхности будет примерно одинаковой.

Число атомов титана N_k , ат/(см²·с), достигающих поверхности конденсации в единицу времени выразим через скорость осаждения (без учета рассеяния газообразными молекулами): $N_k = N_A \rho v_k / M$, где N_A – число Авогадро; ρ – плотность титана, равная 4,5 г/см³; v_k – скорость

осаждения (испарения), равная $6 \cdot 10^{-6}$ см/с; M – молекулярная масса титана, равная 48. Расчетная величина $N_k = N_{Ti}$ составит $3,4 \cdot 10^{17}$ ат (см² · с).

Частота столкновения молекул азота N_{N_2} может быть определена и выражения: $N_{N_2} = 2,63 \cdot 10^{20} (N_{N_2} T)^{-1/2} P_{N_2}$, где M_{N_2} – молекулярная масса азота; T – температура газа (обычно 300 °С); P_{N_2} – парциальное давление азота, Па.

Расчеты показывают, что одинаковое количество столкновений атомов металла и молекул газа будет происходить при $P_{N_2} = 0,08$ Па.

Реакция между металлом и азотом можно стимулировать активацией и ионизацией атомов. Это особенно легко достигается при использовании дуговых способов распыления-испарения и магнетронном ионном распылении. Ионизация потока пара обуславливает особенно высокие скорости плазмохимических реакций, как в испарительном пространстве, так и на поверхности напыления. Концентрацию азота в напыленном покрытии обычно регулируют изменением давления азота в камере. Однако большее влияние оказывает и величина отрицательного смещения, подаваемого на напыляемое изделие.

Для повышения надежности нитридных покрытий часто изменяют концентрацию азота по толщине покрытия. Первый слой осаждают практически из чистого металла. Далее концентрацию азота по толщине покрытия увеличивают и доводят до стехиометрического значения нитрида.

Различают три этапа режима напыления.

Первый этап – обработка в тлеющем разряде для очистки поверхности и подогрева изделия $T_{и}$ до 250–280 °С: давление в камере $P_k = 5 \cdot 10^{-2}$ Па; напряжение разряда $U_p = 2,0 \div 2,2$ кВ; ток разряда $I_p = 0,05 \div 0,5$ А; $\tau = 7 \div 20$ мин.

Второй этап – ионная бомбардировка поверхности с целью окончательной очистки и активации поверхности: $P_k = (2 \div 3) 10^{-1}$ Па; $I_d = 75 \div 80$ А; $\tau = 1 \div 5$ мин.

Третий этап – напыление слоя: давление азота $P_{N_2} = (2 \div 3) 10^{-1}$ Па; $I_d = 70 \div 120$ А; $T_{и} = 400 \div 450$ °С; $\tau = 6 \div 10$ мин.

Напыление боридных покрытий

Многие бориды обладают высокой температурой плавления и значительной термодинамической стабильностью. Характерная sp^3 конфигурация обуславливает их высокую твердость. Боридам свойственна термостойкость и ярко выраженные металлические свойства. Различные типы химических связей в боридах обуславливают широкий спектр их физико-химических свойств. Переход от низших боридов к высшим в ряду $Me_4B \rightarrow Me_3B_2 \rightarrow MeB \rightarrow Me_3B_4 \rightarrow MeB_2$ сопровождается ростом жесткости кристаллической решетки, уменьшением энтальпии образования, увели-

чением температуры плавления. Значительно возрастает также твердость, прочность, стойкость к окислению и другие показатели. В низших боридах атомы бора взаимно изолированы; в высших — соединены прочной ковалентной связью. В технике наибольшее распространение получили дибориды. Боридные покрытия могут обладать высокой износостойкостью при нормальных и повышенных температурах, жаростойкостью, коррозионной стойкостью в ряде агрессивных сред. При газотермическом напылении покрытий необходимо учитывать высокую температуру плавления боридов. Незначительная плотность этих соединений приводит к высоким скоростям напыляемых частиц. В этих случаях требуется большая мощность источника теплоты. С нагревом боридов возможен их переход из высших соединений в низшие, а также возможна диссоциация с образованием отдельных элементов.

При напылении покрытий в открытой атмосфере неизбежно окисление частиц. При этом на поверхности образуется либо легкоплавкая оксидная пленка B_2O_3 с температурой плавления $460^\circ C$, либо более сложная пленка с участием оксида металла $(B_2O_3)_x \cdot (MeO)_y$. Защитные свойства оксидной пленки считают достаточно надежными от глубинного окисления напыляемой частицы. При взаимодействии напыленных частиц с азотом, содержащимся в двухфазном потоке, может наблюдаться образование нитридов.

К настоящему времени боридная группа материалов недостаточно исследована применительно к газотермическому напылению. Однако результаты опытов по плазменному напылению диборидов хрома и циркония показали удовлетворительные результаты. Покрытие толщиной 0,3–0,5 мм наносилось на изделия из коррозионностойкой стали. Режим напыления следующий: $d_{по} = 50 \div 63$ мкм; $I_d = 500$ А; $G_{Ar} = 0,5$ г/с; $G_{N_2} = 0,15$ г/с; $G_{T.r} = 0,55$ г/с ($\sigma_{T.r}$ — расход транспортирующего газа); $h = 60$ мм.

Приведем некоторые свойства напыленных покрытий:

Борид	CrB_2	ZrB_2
σ_a , МПа	1,53	1,44
σ_K , МПа	12–24	18–26
ρ , % (объемн.)	10,9	8,0
Коэффициент использования порошка, %	53	63
H_d , ГПа	1850	2000

Анализ показывает, что свойства боридных покрытий аналогичны покрытиям, напыленным из других материалов. Микроструктура покрытий из диборида хрома имеет слоистое строение с набором неравномерно чередующихся фаз: CrB_2 , B_2O_3 , Cr_2O_3 . Присутствует также небольшое количество BN и свободного бора. Аналогично строение покрытия из диборида циркония. В нем обнаружены фазы: ZrB_2 , ZrO_2 , B_2O_3 , ZrN , BN и B.

Микротвердость отдельных составляющих колеблется от 21,00 до 30,00 ГПа.

Чистые боридные газотермические покрытия так же, как карбидные или нитридные, обладают повышенной хрупкостью. Для повышения пластичности в покрытия рекомендуется вводить матричный компонент, снижающий хрупкость напыленного материала. Наиболее целесообразно для этих целей применять композиционные порошки (плакированные конгломерированные) или изадермические смеси боридов с другими порошками.

Практика показала ускоренную коррозионную стойкость боридов хрома, титана и циркония с пластичной связкой из хрома или сплавов на основе никеля и хрома. Однако в системе MeB_2-Ni или MeB_2-NiCr возможно оплавление эвтектики $Ni-Ni_3B$ при 1100 °С. Представляет интерес для газотермического напыления композиционный порошок из диборида железа, полученный методом CRC. Покрытия, напыленные из FeB_2 с матричным металлом, обладают высокой износостойкостью. Затраты на производство порошка минимальны. В перспективе роль боридных покрытий, напыленных газотермическими методами, несомненно возрастает.

Вакуумные конденсационные методы напыления боридных покрытий пока не получили распространения.

§ 5. Напыление оксидных покрытий

Во многих агрессивных средах, особенно при высоких температурах оксиды значительно более стойки по сравнению с карбидами, боридами и нитридами. К специфическим свойствам оксидов следует отнести их низкие теплопроводность и электропроводность. Большинство оксидов, применяемых для напыления покрытий, имеет высокую температуру плавления. Многие из них обладают высокой твердостью и износостойкостью. Оксиды, особенно высшие, являясь конечными продуктами окисления, инертны к окислительным средам. Оксидные покрытия наиболее универсальны в условиях эксплуатации и могут быть использованы как коррозионностойкие и жаростойкие, теплозащитные, электроизоляционные и износостойкие. Благодаря невысокой стоимости ряда промышленных оксидов и их универсальным эксплуатационным свойствам оксидная группа материалов получила особенно широкое применение в напыленных покрытиях. Причем используют как методы газотермического напыления, так и вакуумного конденсационного.

Для газотермических методов напыления оксидов важным является поведение напыляемых частиц при их нагреве и переносе. Высокая температура плавления оксидов и низкая теплопроводность затрудняет прогрев напыляемых частиц. Поэтому необходимо применять источники теплоты с высокой энтальпией. Лучшие результаты получаются при ис-

пользовании для нагрева плазменных струй с высокой энтальпией. При этом необходимо увеличивать путь эффективного нагрева частиц при переносе.

Степень диссоциации определяется термодинамической устойчивостью оксидов и условиями их нагрева. Так, при плазменном напылении с энтальпией струи на срезе сопла 28–30 кДж/г термодинамическая устойчивость оксидов по мере ее возрастания следующая: Cu_2O , Fe_2O_3 , Cr_3O_4 , Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 . Наблюдается корреляция степени диссоциации с теплотой образования оксидов. Даже термодинамически прочные оксиды склонны к значительной диссоциации при температуре нагрева частиц, близкой к температуре плавления. Для уменьшения степени диссоциации оксидов при напылении следует снижать температуру нагрева частиц, применять плакировку и т.д.

Взаимодействие оксидных частиц с газовой фазой, содержащей азот, водород- и углеродсодержащие газы, проявляется слабо. Очевидно это связано с малым временем контактирования при переносе частиц к поверхности напыления.

При газотермическом и вакуумном конденсационном напылении оксидов одним из наиболее распространенных дефектов является отслаивание покрытий. Причем этот дефект может проявляться непосредственно в процессе напыления и при эксплуатации покрытия. Отслаивания вызваны, как правило, большей разницей в коэффициентах термического расширения оксидного покрытия и напыляемого изделия. Для частичного "сглаживания" температурного коэффициента линейного расширения применяют подслои. При выборе материала подслоя необходимо стремиться также к образованию на границе раздела высокой адгезионной прочности. По этой причине часто в качестве промежуточного слоя напыляют терморреагирующие соединения металлидного типа, например NiAl , Ni_3Al и др.

Газотермическим напылением получают два вида покрытий: оксидные и металлооксидные.

Для этих целей применяют чистые оксиды, сплавы на их основе и механические смеси оксидов. Грануляцию порошков, в зависимости от метода газотермического напыления, выбирают в пределах 10–80 мкм. Мелкодисперсные порошки применяют для газопламенного, детонационного-газового и некоторых способов плазменного напыления.

Покрытия, напыляемые из чистых оксидов, не всегда удовлетворяют многочисленным эксплуатационным требованиям: электропроводности и теплопроводности, химической стойкости в активных средах, газопроницаемости. В ряде случаев необходимо увеличить температурный коэффициент линейного расширения, приблизив его к температурному коэффициенту линейного расширения материала напыляемого изделия. На конец, наиболее распространенные для напыления покрытий чистые ок

сиды (Al_2O_3 , ZrO_2 и др.) имеют фазовые превращения при высоких температурах. Это приводит к возникновению дополнительных внутренних напряжений в напыленных покрытиях. Разработка сплавов на основе оксидов позволила расширить область их применения и повысить эксплуатационные характеристики покрытий.

Оксид алюминия Al_2O_3 . Этот оксид применяют для напыления покрытий различного назначения. Необходимой фракции порошок отсеивают из электрокорунда ($\alpha-Al_2O_3$) или глинозема ($\gamma-Al_2O_3$), выпускаемых промышленностью для многоцелевого использования. Материал имеет невысокую стоимость и доступен в приобретении. Кроме того, используют и чистый безводный оксид алюминия класса ЧДА. Наиболее устойчивыми модификациями оксида алюминия являются $\alpha-Al_2O_3$ (высокотемпературная) и $\gamma-Al_2O_3$ (низкотемпературная). При газотермическом напылении в зависимости от метода и режима процесса в покрытии формируется как $\gamma-Al_2O_3$, так и $\alpha-Al_2O_3$. Например, в процессе плазменного напыления при высоком градиенте температуры контактного взаимодействия покрытие формируется в основном из модификации $\gamma-Al_2O_3$. По видимому, первые слои на исходной поверхности напыления, когда скорость охлаждения особенно велика, формируются преимущественно из $\gamma-Al_2O_3$. С ростом толщины покрытия в его составе в значительных количествах может формироваться и высокотемпературная модификация $\alpha-Al_2O_3$. Формирование фаз и соответственно плотности $\rho_{пк}$ при плазменном напылении покрытия из Al_2O_3 в зависимости от температуры поверхности приведены на рис. 193. С повышением $T_{п}$ в покрытии растет количество фазы $\alpha-Al_2O_3$. Одновременно с этим увеличивается плотность напыленного оксида.

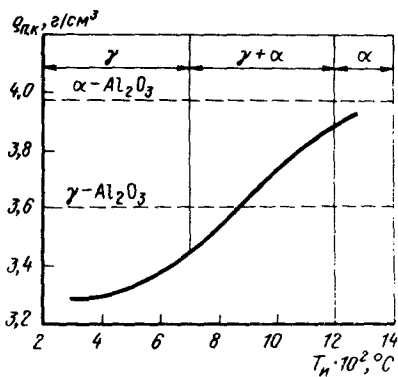


Рис. 193. Зависимость плотности $\rho_{пк}$ и фазового состава покрытия из Al_2O_3 от температуры напыляемой поверхности $T_{п}$

еще раз свидетельствует о зависимости фазового состава покрытия от условий его формирования. С фазовым составом связаны служебные характеристики покрытия. Увеличение α -фазы в покрытии из Al_2O_3 существенно повышает их износостойкость. Исследованиями установлено искажение кристаллической решетки фаз и перенапряжение структурных составляющих покрытия.

Система $Al_2O_3-TiO_2$. Эта система оксидов получила большое рас-

пространение при газотермическом напылении покрытий. Применяют механические смеси порошков, а также спеченные композиции. Добавки TiO_2 выбирают, в зависимости от назначения покрытий, в широком диапазоне концентраций. При этом повышаются многие показатели эффективности процесса напыления и эксплуатационные характеристики покрытий. В частности, снижается пористость, величина остаточных напряжений и повышается пластичность. В системе $Al_2O_3-TiO_2$ возможны две эвтектики: на основе Al_2O_3 ($T_{пл} = 1840^\circ C$) и на основе TiO_2 ($T_{пл} = 1705^\circ C$). Таким образом, по сравнению с Al_2O_3 граница плавления может быть снижена на $300-350^\circ C$.

Введение TiO_2 улучшает смачиваемость расплавленными частицами поверхности напыления. В конгломерационных порошках лучшие результаты получены на композиции $Al_2O_3 + 13\% TiO_2$. Для приготовления смесей используют технический рутил или TiO_2 класса ЧДА.

При плазменном напылении механических смесей формируются покрытия, имеющие адгезионные показатели на уровне показателей чисто оксидных покрытий (Al_2O_3, TiO_2). Вместе с тем пористость их снижается на 1–2%. Несмотря на тщательное перемешивание смеси в покрытии наблюдается неравномерное распределение составляющих Al_2O_3 и TiO_2 . Расслоение механической смеси, вследствие различных удельных масс компонентов, происходит частично в порошковом питателе, в процессе транспортировки порошка к распылителю и в самом распылителе.

Спеченные и плавные композиции устраняют недостатки, свойственные механическим смесям. Покрытия имеют значительно меньшую пористость и лучшие адгезионные показатели.

Исходное состояние спеченной композиции $Al_2O_3-TiO_2$ содержит $\alpha-Al_2O_3, TiO_2$ в форме рутила и соединение $\beta (Al_2TiO_5)$. В плазменном покрытии фазовый состав несколько изменяется: появляются следы $\gamma-Al_2O_3$; обнаруживается твердый раствор на основе Al_2O_3 . Поверхность зерен покрыта мелкозернистой эвтектикой, в которой выявляется соединение $\beta (Al_2TiO_5)$.

Система Al_2O_3-MgO . К наиболее перспективным композициям этой системы следует отнести алюмомагнезильную шпинель $MgAl_2O_4$ и твердые растворы оксида алюминия в шпинели. Преимущества этих материалов по сравнению с Al_2O_3 следующие: наиболее высокая термодинамическая устойчивость благодаря кубической кристаллической решетке; отсутствие фазовых превращений во всем температурном диапазоне; более высокие значения температурного коэффициента линейного расширения, регулируемые за счет изменения состава шпинели; регулирование электроизоляционных свойств в шпинели за счет искажений решетки твердого раствора.

При плазменном напылении покрытий наблюдается частичное разложение химического соединения и сублимация оксида магния. Потери

оксида магния возрастают с повышением температуры напыляемых частиц и увеличением его концентрации в исходной композиции.

Газотермические покрытия из алюмомагнезиальной шпинели и твердых растворов на ее основе имеют характерное слоистое строение. При этом сохраняется исходный тип кристаллической решетки. Фазовых превращений при нагреве покрытия не обнаруживается. Величина пористости составляет 5–6% (объемн.) и аналогична покрытиям из Al_2O_3 .

Система Al_2O_3 –CaO. Спеченные композиции этой системы CaO $6Al_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ и $3CaO \cdot Al_2O_3$ позволяет снизить температуру нагрева напыляемых частиц по сравнению с Al_2O_3 примерно до 1500 °С. Это благоприятно влияет на получение покрытий более высокого качества.

Особенно следует ожидать снижения открытой пористости. В покрытиях, напыленных из названных соединений, наблюдается практически полная аморфизация. В процессе нагрева напыляемых частиц и при формировании покрытия не наблюдается распада исходных соединений.

Последующий нагрев покрытия свыше 600–700 °С переводит его структуру из аморфного состояния в кристаллическое. Объемный вес покрытия, например, из $3CaO \cdot Al_2O_3$ увеличивается с 2,75 до 2,92 г/см³. При этом покрытие не растрескивается и не отслаивается. Адгезионная

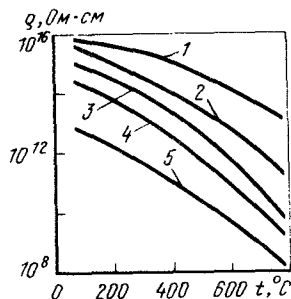


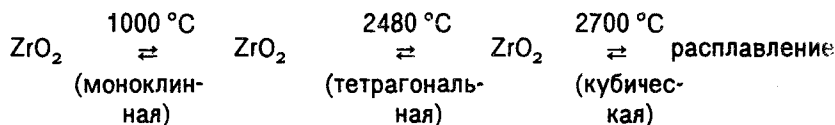
Рис. 194. Зависимость удельного электросопротивления ρ плазменных покрытий от температуры:

- 1 – $MgAl_2O_4 + 30\% Al_2O_3$; 2 – $MgAl_2O_4 + 50\% Al_2O_3$; 3 – Al_2O_3 ; 4 – $MgAl_2O_4$; 5 – $3CaO \cdot Al_2O_3$

прочность в зависимости от условий процесса плазменного напыления находится на уровне 7,0–16,0 МПа. На рис. 194 приведена зависимость удельного электросопротивления ρ плазменных покрытий от температуры.

Наряду с рассмотренными широко используются и другие композиции на основе оксида алюминия: $Al_2O_3 \cdot SiO_2$, $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ и др.

Оксид циркония ZrO_2 . Основное достоинство покрытий из оксида циркония заключается в низкой теплопроводности и повышенной химической стойкости. Чистый оксид циркония плавится при температуре 2700 °С. Соединение обладает полиморфными превращениями:



Переход ZrO_2 из моноклинной в тетрагональную разновидность сопровождается уменьшением ее удельного объема примерно на 7%. Для предупреждения сжатия при нагреве и расширения при охлаждении в оксид вводят различные добавки, стабилизирующие тетрагональную разновидность. Наибольшее распространение получили добавки оксидов кальция, магния, иттрия и др., образующие с оксидом циркония устойчивые твердые растворы. Особенно высокая стабильность растворов наблюдается при введении двух или более добавок. Однако резкие и частые колебания температур приводят к распаду твердых растворов.

Для прогрева частиц оксида циркония требуются высокоэнтальпийные источники теплоты (плазменные струи). Путь нагрева частиц должен быть максимальным.

Оксиды железа. Покрытия на основе оксидов железа зарекомендовали себя как износостойкие. Главное их достоинство заключается в высокой антифрикционности. Обычно для напыления применяют высшие оксиды железа: Fe_2O_3 (гематит) и Fe_3O_4 (магнетит). В процессе нагрева напыляемых частиц, их переносе и формировании покрытия наблюдается переход высших оксидов в низшие. Так, при плазменном напылении гематита в покрытии зафиксированы следующие фазы, % (объемн.): 10–20 Fe_2O_3 ; 60–80 Fe_3O_4 и 30–45 FeO .

В случае применения магнетита покрытие формируется в основном из Fe_3O_4 и FeO . Наряду с этим обнаруживается и чистое железо 3–10% (объемн.). Микроструктура покрытий сильно зависит от скорости охлаждения частиц на поверхности напыления. Появляются участки в особенно перенапряженном состоянии и их можно рассматривать как аморфизированные. При сухом трении наблюдается выкрошивание микрочастиц, обладающих повышенным объемно-напряженным состоянием. Добавка в покрытие пластичного компонента (например, металла) повышает работоспособность напыленных изделий. Установлено, что феррооксидные покрытия хорошо работают при повышенных температурах (600–700 °C) в паре с мягкими чугунами, а также стальной азотированной поверхностью. Малые значения коэффициента трения объясняются переносом продуктов трения с феррооксидного покрытия на контртело. Эксплуатация поршневых колец с покрытиями из оксидов железа показала износостойкость на уровне молибденовых покрытий. Покрытия из молибдена на поршневых кольцах, применяемых в двигателестроении, являются наиболее износостойкими.

Напыление металлооксидных покрытий

Введение пластичного компонента в оксидные покрытия позволяет улучшить многие показатели их качества: пластичность, адгезионную и когезионную прочность, пористость и др. При этом снижаются свойственные оксидным покрытиям тепло- и электроизоляционные характеристики.

Часто в качестве пластичного компонента в оксидные покрытия вводят чистые металлы, сплавы или металлидные соединения, особенно терморегулирующие. Выбор пластичного компонента и его количество в оксидном покрытии зависят от многих факторов. В первую очередь необходимо учитывать эксплуатационные требования, предъявляемые к покрытиям. Так, при напылении износостойких покрытий особенно в условиях сухого трения важна когезионная прочность. Слабые прочностные связи между отдельными частицами приведут к их выкрошиванию. В этом случае создание в покрытии развитого металлического каркаса повышает сопротивление износу. Количество пластичной фазы для таких покрытий может достигать 30–40 % (объемн.). В тепло- и электроизоляционных покрытиях, работающих в условиях частых теплосмен, количество металлической фазы должно быть ограничено минимальными значениями.

В практике газотермического напыления используют два способа введения пластичного металла в оксидные покрытия. Первый способ, наиболее распространенный, предусматривает непосредственное введение в покрытие металлических частиц в смеси с оксидами. При втором способе пластичная фаза в покрытии формируется за счет металлотермической реакции.

Для введения в оксидное покрытие металлических частиц используют различные приемы, рассмотренные ранее.

В технической литературе приведено большое количество составов оксидных покрытий с добавками пластичного компонента (табл. 30). Особенно часто в оксидные покрытия вводят терморреагирующие порошки алюминидов, нихром, никель и др.

При введении в оксидные покрытия металлической фазы посредством металлотермических реакций в основном используют композиционные порошки: плакированные или конгломерированные и в перспективе – применение порошковых проволок, шнуров и др.

Взаимодействие между оксидом и металлом протекает по реакции:



Роль пластичной связки в оксидном покрытии выполняет металл Me , восстановленный из оксида Me_mO_n . В качестве оксида в покрытии выступает вновь образованное соединение $Me'qO_n$. При правильном расчете шихты и завершенности реакции покрытие формируется из оксида $Me'qO_n$ и mMe . Эти компоненты и определяют его свойства. В реальных условиях покрытие будет иметь более сложный состав. В него войдет часть непрореагировавших компонентов. Особенно велика доля непрореагировавших компонентов при использовании конгломерированных композиционных порошков.

Таблица 30. Примерные сплавы и свойства металлооксидных покрытий из композиционных порошков (плазменное напыление)

Композиция	Металлидные фазы	Кислородсодержащие фазы	$H_{ц}$, МПа	σ_a , МПа
Al-WO ₃ -Ni* ¹	W-Ni, W-Al, NiAl и др.	Al-W-O, W-NiO	(4,5-18)10 ³	40-50
Al-Mo ₃ -Ni* ¹	Mo-Ni, Mo-Al, NiAl и др.	Al-Mo-O, Mo-NiO	4,5 · 10 ³	20-30
Al-Cr ₂ O ₃ -Ni* ¹	Al-Cr, Al-Ni, Al-Cr-Ni	Al-Cr-O, Cr-Ni-O	(5-25)10 ³	-
Al-ZrO ₂ -Ni* ²	Al, Zr-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃	-	28-46
ZrO ₂ -Al* ³	Ni-Al	ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , Al-Ni-O	-	27-29
NiO-Al	Ni-Al	Al ₂ O ₃ , NiO	-	17-51
Al ₂ O ₃ -Ni* ⁴	Ni	Al ₂ O ₃	(3-11)10 ³	30-45
Al-Cr ₂ O-V	Cu-Al, Cu-V, Al	Al ₂ O ₃ , Al-Cu-O, Al-V-O	(2-8,5)10 ³	30-40

*¹ Плакирование никелем.

*² Плакирование никелем и алюминием.

*³ Плакирование алюминием.

*⁴ Плакирование и конгломерирование.

Для эффективного протекания реакции восстановления исходного оксида в композиционном порошке необходимо, чтобы свободная энергия образования оксида Me'_mO_n была больше на 10-13 % энергии образования оксида Me_mO_n . Наиболее высокие значения свободной энергии (кДж/кг × моль O₂) следующие: 13000 для YO₃; 1250 для MgO; 1120 для Al₂O₃; 1090 для ZrO₂; 980 для TiO₂; 850 для SiO₂; 720 для Cr₂O₃. Невысокие значения свободной энергии (кДж/г · моль O₂) характерны для оксидов WO₃ (510); Fe₂O₃ (490); MoO₃ (440); CuO (420); NiO (410) и Cu₂O (300). Следовательно, в качестве оксида Me_mO_n целесообразно использовать соединения второй группы. В качестве Me' наиболее часто применяют алюминий. При этом используется и высокий экзотермический эффект реакции: $2/n Me_mO_n + 4/3 Al = 2m/n Me + 2/3 Al_2O_3 + Q$. Наибольшее значение $T_{ад} = Q/C_p$ достигается при взаимодействии алюминия с оксидами:

$T_{ад}, K$	5000	4000.	3900	3600	2480
Me_mO_n	CuO	CaO	NiO	WO ₃	Cr ₂ O ₃

Для более полного завершения металлотермической реакции конгломерированные частицы из смеси порошков оксидов и алюминия сверху плакируют металлами, чаще всего никелем. В замкнутой оболочке создаются более благоприятные условия для протекания реакции. Иногда в ядро частицы вводят хлористый аммоний (NH₄Cl) или другое соединение, склонное к распаду при нагреве. При разложении этого соединения в

капсуле из лакирующей оболочки создается избыточное давление. Продукты распада должны активировать основные компоненты и способствовать экзотермической реакции. При таком построении композиционных порошков экзотермическая реакция заканчивается на дистанции 40–80 мм. Алюминий не только восстанавливает оксид, но и взаимодействует с металлом оболочки. Анализ фазовых составляющих покрытий показывает, что реакции восстановления не успевают пройти до конца. В этом отношении наблюдается полная аналогия с напылением композиций системы Ni–Al. Это, по-видимому, обусловлено частичным окислением алюминия (или другого активного металла), а также недостаточным контактным взаимодействием между компонентами композиционного порошка. Однако и в этих условиях удается получить покрытия с высокими характеристиками. Достаточно успешно решаются задачи эффективного использования тепла экзотермических реакций. На этой базе созданы ряд промышленных порошков, типа АНВ (Al–WO₃–Ni), КНА (Al–Al₂O₃–Ni) и др.

Вакуумное конденсационное напыление оксидных покрытий

Наиболее целесообразно использовать реакционные методы напыления. В рабочую камеру через натекатель подается активный окислительный газ, чаще всего кислород. Этими методами могут быть получены тонкие чисто оксидные покрытия и сложные композиционные с добавками различных металлов или соединений металлидного и металлоидного типов. Причем добавочный компонент может быть сосредоточен в покрытии в виде отдельных включений, перемежающихся слоев, с концентрацией, изменяющейся по толщине покрытия, и другими сочетаниями.

Среди различных методов получения тонких оксидных покрытий наибольший интерес представляет конденсация плазменного потока, генерированного вакуумной дугой в присутствии кислорода. К преимуществам метода дугового распыления следует отнести высокую производительность и возможность управления свойствами покрытий в широких пределах. При использовании для распыления легкоплавких материалов в плазменном потоке содержится большое количество макрочастиц, капель и твердых осколков распыляемых электродов. Для получения оксидных покрытий из легкоплавких материалов паровую фазу напыляемого потока целесообразно создавать, используя способы термического испарения или ионным распылением твердого катода.

Для примера рассмотрим напыление покрытия из оксида алюминия дуговым распылением катода из алюминия. Первоначальное фоновое давление в камере, до напуска кислорода составляло не более 133×10^{-5} Па. Давление рабочего газа выбирали в пределах $532 \cdot 10^{-4}$ – $1064 \cdot 10^{-4}$ Па. На рис. 195, а приведены зависимости микротвердости

покрытия H_{μ} и скорости конденсации $v_{пк}$ от давления кислорода в камере P_{O_2} . Как видно, эти зависимости имеют четко выраженный максимум. Увеличение скорости конденсации покрытия и его микротвердости с ростом давления кислорода до $5 \cdot 10^{-4}$ Па можно объяснить возрастанием объема оксидной пленки при поглощении кислорода. Влияет также и изменение состава плазменного потока, взаимодействующего с молекулами газа (рис. 195). Дальнейшее увеличение давления кислорода в ка-

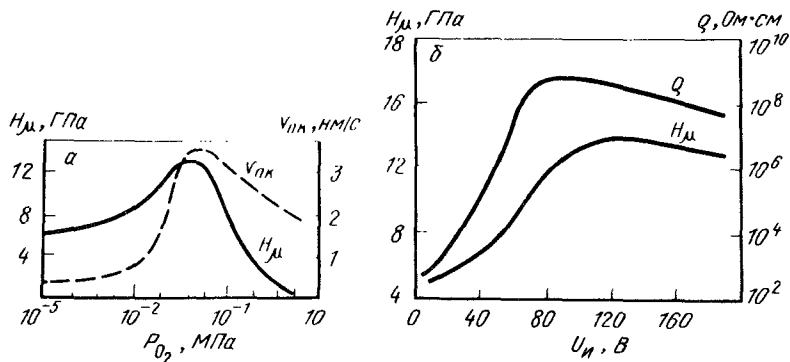


Рис. 195. Зависимость скорости роста покрытия $v_{пк}$ и микротвердости от давления кислорода P_{O_2} (а), а также зависимость микротвердости H_{μ} и электросопротивления покрытия от потенциала на напыляемом изделии $U_{и}$ (б)

мере связано с упругим рассеянием ионов алюминия на молекулах газа при их движении к напыляемой поверхности. Высокие значения микротвердости свидетельствуют о наличии в покрытии преимущественно фазы Al_2O_3 .

Напылению покрытия предшествовала очистка поверхности изделия от оксидной пленки и жировых загрязнений. При этом обеспечивалось также распыление насыщенного примесями поверхностного слоя.

По аналогии с рассмотренным примером напыления оксида алюминия реакционным методом вакуумного дугового распыления возможно напыление других оксидов. При этом могут быть использованы как способы термического испарения, так и ионного распыления.

Рекомендации

по изменению физико-химических свойств поверхностей

В России начата подготовка инженеров по покрытиям (Московский авиационный технологический институт, Пермский и Тольяттинский политехнические институты, Московский институт нефти и газа и др.).

Предлагаемый учебник излагает теорию, технологию и оборудование двух широко известных методов нанесения покрытий: газотермического напыления и конденсационно-вакуумного осаждения покрытий.

Большинство методов нанесения покрытий формирует в поверхности четко выраженную границу раздела между покрытием и основным материалом (см. рис. 71). Состояние границы раздела определяет важнейший показатель качества покрытий – адгезионную прочность. Во всех случаях при нанесении покрытий стремятся к максимуму адгезионной прочности. Наличие границы раздела создает градиент концентраций и связанные с этим диффузионные процессы. С повышением эксплуатационных температур их роль возрастает. В ряде сочетаний на границе раздела образуются хрупкие фазы, резко снижающие адгезионную прочность покрытий. Различие в коэффициентах термического расширения основного материала и покрытия всегда связано с возникновением остаточных напряжений в покрытии, на границе раздела и в основном материале. Иногда эти напряжения превосходят адгезионную прочность и покрытия самопроизвольно отслаиваются.

При нанесении возникают трудности получения беспористых покрытий с высокой когезионной прочностью. Известно также, что большинство покрытий снижает усталостную прочность материала изделия. Исходя из этого, прежде чем выбирать метод нанесения покрытия, необходимо изучить возможность получения аналогичных физико-химических свойств поверхностей, используя методы модифицирования (см. рис. 70).

Процессы в поверхностных слоях при различных методах модифицирования. Используя различные методы энергетического воздействия на поверхность, представляется возможность реализовывать следующие процессы в поверхностных слоях:

1. Междолинные структурные изменения, возникновение дислокаций, искажение кристаллической решетки.
2. Изменение параметров кристаллической решетки.
3. Изменение вида кристаллической решетки.
4. Синтезирование химических соединений.
5. Разрушение кристаллической решетки (аморфизация).

Для модифицирования поверхностей применяются, в основном, следующие методы воздействия: механические, термические, термомодифузионные, а также проникающими высокоэнергетическими потоками излучения. При этом реализуются один или несколько названных процессов в поверхностном слое.

Модифицирование поверхностей механическим воздействием. Наиболее часто используют дробеструйную обработку; обработку резанием; ультразвуковую обработку и др. Изменение свойств происходит за счет дислокационного упрочнения и искажений в кристаллической решетке. При этом изменяется структура зерна – дробятся блоки мозаики

с одновременным увеличением степени их разориентировки. Возможно частичное или полное разрушение кристаллической решетки и переход ее в аморфное состояние. Упрочнение возможно, в основном, только для металлов. Металлическая связь обуславливает пластическое деформирование, что следовательно приводит к самоупрочнению.

Модифицирование поверхностей термическим воздействием. Модифицирование осуществляется в твердом состоянии и с расплавлением поверхности. Для этих целей используется индукционный нагрев, нагрев газовым пламенем и плазменными потоками, свето-лучевой, электронно-лучевой и ионно-лучевой нагрев. Воздействие осуществляется как в непрерывном, так и импульсном режиме нагрева. Наибольшее распространение получила поверхностная закалка, обусловленная полиморфными превращениями. При этом в поверхностном слое может происходить существенное изменение параметров кристаллической решетки, а также изменение типа решетки. В общем случае происходит изменение зеренной структуры.

Дробление зерен при сверхбыстром охлаждении приводит к увеличению плотности дислокаций и искажениям в кристаллической решетке; происходят процессы рекристаллизации. Модифицирование может быть также обусловлено растворением избыточных фаз при нагреве и их переход в твердый раствор с последующей фиксацией высокотемпературного состояния. При этом возможно увеличение плотности дислокаций, искажение в кристаллической решетке и изменение параметров решетки.

В результате оплавления поверхностного слоя и после последующего быстрого охлаждения достигается:

- измельчение кристаллического строения;
- фиксация высокотемпературного состояния;
- полиморфные превращения;
- аморфизация поверхности.

Для аморфизации необходимы высокие скорости переохлаждения, при которых зарождение числа центров кристаллизации и скорость роста кристаллов соответствуют нулевым значениям. При этом фиксируется переохлажденное жидкое состояние. Для аморфизации металлических поверхностей необходимы скорости охлаждения $10^9 - 10^{10}$ К/с. Реально достижимыми являются скорости $10^6 - 10^7$ К/с. Аморфизация облегчается при наличии в системе следующих аморфизирующих элементов: бора, кремния и др.

Для изменения свойств поверхностей наряду с термическим воздействием применяются и методы термомеханического воздействия.

Модифицирование поверхностей термодиффузионным воздействием. В практике этот процесс известен как химико-термическая обработка. Широкое распространение получила цементация, азотирование, алити-

рование и др. Обычно процесс ведут при общем нагреве изделия в средах, богатых элементом, который диффундирует в модифицированную поверхность. Скорость диффузии определяется температурой и временем. Количественно процесс диффузии характеризуется коэффициентом диффузии. Его температурная зависимость выражается уравнением: $D = Ae^{-Q/RT}$; где A – коэффициент, зависящий от кристаллической решетки; Q – энергия активации; e – основание натурального логарифма; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

В результате термодиффузионного насыщения в поверхностном слое реализуются процессы: дислокационное насыщение и искажение кристаллической решетки; изменение параметров и типа кристаллической решетки; синтезирование химических соединений.

Термодиффузионное насыщение широко используется для создания износ- и жаростойких поверхностей. Иногда в качестве среды для диффузии используют предварительно нанесенные покрытия. Например, для алитирования лопаток турбины их покрывают слоем алюминия. Этот прием часто используют при совместном расплавлении покрытия и основного материала с целью синтеза различных соединений. Большие успехи в этом направлении достигнуты при применении импульсных источников нагрева: низко- и высокотемпературной плазмы электронного луча, световых потоков. Достоинством процессов с расплавлением материала является практическая мгновенность синтеза соединений.

Модифицирование поверхностей воздействием проникающего излучения. В качестве проникающего излучения могут быть использованы ионные, электронные и другие потоки. В настоящее время обстоятельно изучено модифицирование поверхностей ионными потоками – *ионная имплантация*. Процесс ведется в вакууме с использованием ионных пушек. Обычно энергия ионов находится в пределах 30 – 50 кэВ при дозе $10^{16} - 10^{18}$ см⁻². Имплантированные ионы передают энергию кристаллической решетке модифицируемой поверхности. Инцируется каскад смещений в течение $10^{-10} - 10^{-12}$ с с последующей релаксацией. Такой процесс подобен охлаждению с большими скоростями, равными $10^{13} \div 10^{15}$ К/с. Эффект воздействия усиливается накладыванием смещений. Для этого требуются высокие плотности имплантации ионов. Например, имплантация ионов азота дозой $8 \cdot 10^{16}$ см⁻² в поверхность титана приводит к ее полной аморфизации на глубину до 10 нм.

Ионной имплантацией можно реализовывать любой из возможных процессов в поверхностном слое на глубину от нескольких атомных слоев до 1 мкм и более. Представляются широкие возможности для синтеза различных соединений и аморфизации поверхности. Этим методом уже получают поверхности с уникальными свойствами, недостижимыми другими традиционными способами обработки.

В отличие от нанесенных покрытий модифицированные слои в поверхности иногда называют *внутренними покрытиями*. Особенности формирования покрытий при различных методах их нанесения. Большое разнообразие методов и способов нанесения покрытий позволяют получать слои толщиной от нескольких нанометров до нескольких миллиметров различного состава и физико-химических свойств.

На рис. 71 показаны схемы формирования покрытий при различных методах их нанесения.

1. *Формирование покрытий в твердофазном состоянии*. Эта схема позволяет получать особенно качественные покрытия. Реализуется высокая адгезионная и когезионная прочность. При этом покрытия практически беспористы. Невысокая температура нагрева материала позволяет получать покрытия из термически нестабильных соединений. Низкие температуры процесса исключают активное взаимодействие материала покрытия с газовой фазой, а также возможность его диссоциации или сублимации. Для создания покрытий в твердой фазе применяют методы плакирования пластическим деформированием; ударным наложением или спеканием покрытия с основным материалом.

Особенно большое распространение получил метод повышения коррозионной стойкости плакированием с применением глубокой пластической деформации. Метод нашел применение при плакировании листов, труб и других полуфабрикатов. Например, плакирование листов и труб из алюминиевых сплавов чистым алюминием, углеродистой стали нержавеющей сталью и др.

2. *Формирование покрытий из расплавленного состояния*. Покрытие формируется полностью из расплавленного состояния на поверхности основного материала. При этом поверхность основного материала находится либо в твердом состоянии, либо в расплавленном. Схема формирования позволяет получать покрытия также с высокой адгезионной и когезионной прочностью. Часто образуются дефекты, обусловленные кристаллизацией расплава: поры, трещины, несплавления. Для нанесения покрытий может быть использован небольшой класс материалов: чистые металлы и сплавы, а также некоторые соединения.

Наибольшее распространение при формировании покрытий из расплавленного состояния получили методы наплавки, жидкофазного плакирования, эмалирования и др.

Наплавка получила исключительное распространение при восстановлении изношенных поверхностей. Часто альтернативных решений наплавке при восстановлении деталей не имеется. Жидкофазное плакирование, в основном, используется для повышения коррозионной стойкости изделий, например, цинкование труб, листов и др. Процессы эмалирования нашли применение в авиационных технологиях, бытовой технике и др.

3. *Формирование покрытий из порошковых частиц.* Покрытия формируются из отдельных порошковых частиц за счет образования межчастичных связей. Межатомные связи возникают либо в процессе закрепления частиц, поступающих на поверхность напыления, либо в процессе спекания предварительно закрепленного слоя порошка.

Наиболее характерным для формирования порошковых покрытий с дискретным поступлением частиц на поверхность напыления являются методы газотермического напыления (плазменный, газоплазменный, электрометаллизационный, детонационный). Следует иметь в виду, что только детонационные способы напыления обеспечивают высокое качество покрытий. При других методах не удается получить покрытия с высокой адгезионной и когезионной прочностью. Как правило, покрытия имеют пористость от 10 до 15 % и выше. Для повышения качества таких покрытий применяют последующую обработку: оплавление, пропитку жидкими средами, спекание и др.

Особенно высокое качество порошковых покрытий получают предварительным закреплением порошка на поверхности с последующим взрывным упрочнением слоя. Разработана технология упрочнения с применением взрывчатых веществ, аналогичная сварке взрывом. В покрытии удастся сохранить не только стехиометрический состав соединений, но и тонкую исходную структуру отдельных порошковых частиц.

4. *Формирование покрытий из атомарных частиц.* Эти методы получили исключительно большое распространение при нанесении покрытий. Природа процесса позволяет осаждать покрытия толщиной в несколько атомных слоев и далее наращивать до требуемых значений. Покрытия формируются из атомов, молекул или их ионизированного состояния. Возможно осаждение и более крупных атомных агрегатов. Часто ограничивают осаждение покрытий "сухими" и "мокрыми" методами. В первом случае используются методы осаждения материала покрытия из паровой фазы; во втором – из водных растворов.

Нанесение покрытий из паровой фазы осуществляется:

1. Испарением или распылением материала покрытия с последующей конденсацией парового потока. Эти методы получили название конденсационно-вакуумного нанесения покрытий.

2. Диссоциацией или сублимацией термически нестабильных соединений с осаждением в покрытие одного из элементов соединения или более сложного состава. Такие процессы получили название газофазного осаждения покрытий.

Особенно большое распространение получили конденсационно-вакуумные покрытия. Для создания парового потока используют процессы термического испарения, взрывного испарения – распыления и ионно-газового распыления.

Покрытия из водных и других растворов наносят электрохимическими

и химическими методами. Их основное преимущество заключается в низкой температуре процесса (20–80 °С). Однако в экологическом отношении они уступают "сухим" методам нанесения.

В настоящее время разработаны и широко применяются способы взрывного испарения – распыления с высокой степенью ионизации потока пара. На практике их называют конденсационно-вакуумные ионно-плазменные покрытия или способ КИБ (конденсация в сочетании с ионной бомбардировкой). Эти способы обеспечивают высокую производительность и высокое качество покрытий за счет стимулирования плазмой парового потока. Изменяя энергию конденсируемых ионов удается формировать покрытия при низких (80–100 °С) температурах поверхности осаждения. Это практически исключает разупрочнение основного материала, упрочненного термической обработкой. Возможности формирования вакуумных конденсационных покрытий при низких температурах позволяют вытеснять традиционные электрохимические (гальванические) покрытия. Это позволяет резко улучшить условия труда и экологическую обстановку.

Вакуумное ионно-плазменное нанесение облегчает получение сложных покрытий переменного состава, включая различные соединения.

Нашли широкое применение технологии вакуумного ионно-плазменного реакционного нанесения покрытий (например нитридов и карбидов титана, циркония, хрома и других металлов, а также более сложных их композиций).

Электрохимические покрытия несмотря на ряд их недостатков, продолжают традиционно широко использовать при нанесении покрытий. Обычно машиностроительные заводы имеют гальванические цеха или участки. В последнее время разработан способ нанесения порошковых композиционных электролитических покрытий (КЭП). Такие покрытия получают с использованием традиционных методов гальваники. Порошковые КЭП получают из электролитических суспензий в процессе гетероседагуляции частиц дисперсной фазы на катоде с последующим их заравниванием электроосажденным металлом-матрицей. В качестве дисперсных частиц (–0,1–100 мкм) используют различные соединения: карбиды, бориды, нитриды, оксиды и др. Возможно введение в покрытие полимерных частиц. Содержание дисперсной фазы в покрытии достигает 35–40 % (объемн.) и более. Гальванический способ нанесения КЭП уже применяют для создания поверхностей с широким диапазоном свойств, а также для восстановления изношенных поверхностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Часть первая

- Абрамян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии – М.: Высшая школа. 1984. – 317 с.
- Барвинок В.А. Управление напряжённым состоянием и свойство плазменных покрытий. – М.: Машиностроение, 1990. – 382 с.
- Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла/ Пер. с англ. – М.: Мир, 1967. – 476 с.
- Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. – М.: Машиностроение. 1981. – 267 с.
- Кудинов В.В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1977. – 270 с.
- Кудинов В.В., Пузанов А.А., Замбржицкий А.П. Оптика плазменных покрытий. – М.: Наука, 1981. – 326 с.
- Майсель Л., Глэнг Р. Технология тонких пленок: Справочник. – М.: Советское радио. 1977. – 754 с.
- Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. – Киев: Наукова думка. 1983. – 387 с.
- Монокристаллические пленки/ Пер. с англ. М.: Мир, 1966. – 467 с.
- Нанесение покрытий плазмой/ Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белашенко В.Е., Солоненко О.П., Сафиуллин В.А. – М.: Наука, 1990. – 408 с.
- Палатник Л.С., Сорокин В.К. Материаловедение в микроэлектронике. – М.: Энергия, 1978. – 456 с.

Часть вторая

- Бартенев С.С., Федько Ю.П.* Детонационные покрытия в машиностроении. – Л.: Машиностроение, 1982. – 214 с.
- Борисов Ю.С., Харламов Ю.А.* Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1987. – 544 с.
- Зверев А.И., Шаривкер С.Ю.* Детонационное напыление покрытий. – Л.: Судостроение, 1979. – 231 с.
- Костржицкий А.И., Лебединский О.В.* Многокомпонентные вакуумные покрытия. – М.: Машиностроение, 1987. – 207 с.
- Кулик А.Я., Борисов Ю.С.* Газотермическое напыление композиционных порошков. – Л.: Машиностроение, 1985. – 197 с.
- Куликов И.С.* Термическая диссоциация соединений. – М.: Металлургия, 1969. – 574 с.
- Линник В.А., Пекшев П.Ю.* Современная техника газотермического нанесения покрытий. – М.: Машиностроение, 1985. – 127 с.
- Никитин М.Д., Кулик А.Я., Захаров Н.И.* Теплозащитные и износостойкие покрытия деталей дизеля. – Л.: Машиностроение, 1977. – 166 с.
- Порошковая металлургия: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1985. – 622 с.
- Суденков Е.Г., Румянцев С.И.* Восстановление деталей плазменной металлизацией. – М.: Высшая школа, 1980. – 39 с.
- Шоршоров М.Х., Харламов Ю.А.* Физико-химические основы детонационно-газового напыления покрытий. – М.: Наука, 1978. – 224 с.

КУДИНОВ Владимир Владимирович
БОБРОВ Геннадий Васильевич

Нанесение покрытий напылением. ТЕОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ

Редактор издательства **Э.М.Щербинина**
Художественный редактор **С.К.Девин**
Технический редактор **Н.А.Сперанская**
Корректор **Л.Е. Николаева**

Подписано в печать 20.11.92

Бумага офсетная № 2

Усл.кр.-отт. 26,71

С-041

Печать офсетная

Уч.-изд.л. 29,18

Изд. № 1929

ИБ № 3676
Формат издания 60x88 1/16

Усл.печ.л. 26,46

Тираж 3250 экз.

Заказ 1906

Набрано в издательстве "Металлургия"
на НТП операторами **Т.Ю.Смирновой, С.Н.Ставичук**

Ордена Трудового Красного Знамени издательство "Металлургия"
119857, ГСП, Москва, Г-34, 2-й Обыденский пер., д. 14

Московская типография № 9 НПО "Всесоюзная книжная палата"
при Министерстве печати и информации Российской Федерации
109033, Москва, Волочаевская ул., д. 40