

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ*

В.Е. Архипов, А.Ф. Лондарский, Г.В. Москвитин, М.С. Пугачев, Н.С. Фалалеев

В статье приводятся результаты исследования структуры и свойств двухкомпонентного покрытия, нанесенного методом «холодного» газодинамического напыления с использованием механической смеси частиц алюминия и цинка. Получена зависимость твердости двухкомпонентного покрытия от технологических параметров напыления, которая показала, что при температуре 180 °С твердость достигает ≈ 1050 МПа и снижается до 750 МПа при максимальной температуре напыления 540 °С. Рентгеноструктурными исследованиями выявлено изменение содержания цинка в покрытии от $38,7 \pm 2,5$ до $61,6 \pm 3$ вес. %, а алюминия – от $41,8 \pm 0,8$ до $18,5 \pm 0,7$ вес. % при повышении температуры напыления, что обусловлено разницей в плотности металлов и изменением скорости частиц. Повышение температуры и увеличение времени напыления сопровождается ростом величины микродеформаций в цинке с $(23,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$ до $(32,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-4}$, что оказывает влияние на повышение твердости покрытия. Выявлено существование в частицах алюминия областей с содержанием цинка до 73,9 вес. %, что связано с переносом микрообъемов металла частицами корунда. В процессе напыления покрытие нагревается до температуры потока воздуха ≈ 520 °С, что предполагает возможность диффузии компонентов на величину порядка 1 мкм.

Ключевые слова: газодинамическое напыление, частицы металлов и корунда, твердость и структура покрытия, микродеформации, диффузия.

FEATURES OF TWO-COMPONENT COATINGS FORMATION

V.E. Arhipov, A.F. Londarskij, G.V. Moskvitin, M.S. Pugachev, N.S. Falaleev

The paper presents the results of study on structure and properties of two-component coating deposited by «cold» gas dynamic spraying of aluminum and zinc particles mixture on an aluminum substrate. The dependence of the hardness of the two-component coatings with technological parameters of deposition was studied. It shows an increase in hardness to ≈ 1050 MPa in case of the minimum temperature of spraying and a hardness decline to ≈ 750 MPa in case of temperature of 540 °C. An increase of zinc content in coatings from $38,7 \pm 2,5$ to $61,6 \pm 3$ w. % and a decrease of aluminum content from $41,8 \pm 0,8$ to $18,5 \pm 0,7$ w. % with temperature growth were observed by x-ray study due to different densities of metals and different particles speeds. Results of mathematical modeling of temperature variation with depth are presented. Diffusion depth was also estimated. Areas with high zinc content (up to 73.9 w. %) were observed and the areas might be formed during metals mixturing by corundum particles.

Keywords: gasdynamic dusting, corundum particles, covering hardness, structure of covering, microdeformations, diffusion.

Введение

Покрытия на основе цинка и алюминия часто применяют как средство защиты материалов деталей, изделий и конструкций от воздействия коррозионной среды. Для нанесения покрытия используют газотермические методы напыления, погружение в расплав металла, химические и физические процессы осаждения

металлов. Детали, изделия и конструкции с покрытием алюминия и цинка широко используются в судостроении, химическом аппаростроении, строительстве и, в частности, при сооружении платформ для добычи углеводородов на морском шельфе.

Газодинамическое напыление (ГДН) может составить конкуренцию традиционным мето-

* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-08-00634 А.

дам нанесения покрытий и расширить области применения, так как имеет ряд существенных технологических преимуществ. Наносить покрытия можно в производственных и полевых условиях, так как качество не зависит от условий внешней среды (температуры, влажности). Метод позволяет наносить покрытие на основе никеля, алюминия, цинка или их сочетания на локальные участки поверхности шириной от 6 мм и толщиной до 1 мм и более. В процессе напыления разогрев деталей, изделий и конструкций не превышает 120–140 °С, благодаря чему их геометрия и механические характеристики сохраняются [1, 2]. Значительным технологическим преимуществом данного метода нанесения покрытий является то, что на изделия из стали последовательно можно нанести слои разных металлов (композиционное покрытие) без существенной перестройки процесса. Например, никель наносится на предварительно напыленный слой алюминия или цинка, что обеспечивает защиту не только от коррозионной среды, но и от механического воздействия твердых частиц и взвесей, так как твердость слоя никеля достигает 2500–2700 МПа [3].

Целью данной работы является исследование влияния технологических параметров газодинамического напыления на структуру и свойства двухкомпонентного покрытия на основе алюминия и цинка и оценка возможности реализации процесса диффузии одного из компонентов.

Методики, оборудование, материалы

Напыление покрытия на образцы из стали 20 осуществлялось на газодинамической установке модели «ДИМЕТ – 404» с использованием механической смеси частиц алюминия (ГОСТ 6058-73), цинка (ГОСТ 12601-76) и оксида алюминия (ГОСТ 28818-90) в соотношении 35±5% : 40±5% : 25±5% [2].

На образцы из стали наносился слой металла при постоянной скорости перемещения образца (0,01 м/с) по отношению к потоку частиц и с расстояния 10 мм от среза сопла до поверхности. Для получения необходимой толщины слоя металла в ходе исследований напыление проводилось при неоднократном (циклическом) перемещении сопла относительно поверхности образца.

Твердость металла покрытия измерялась методом Виккерса (HV) по ГОСТ 2999-75 при нагрузке 245,2 мН на твердомере SHIMADZU HMV-2.

Для получения обоснованной зависимости изменения твердости покрытия от параметров напыления, измерение твердости проводилось на участках поверхности, визуальнo свободных от частиц корунда. Для каждого режима напыления твердость покрытия замерялась не менее 11 раз.

Структура покрытия исследовалась на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV в отраженных и вторичных электронах при увеличении до 5000×. Количественный анализ содержания алюминия, цинка и кислорода в весовых процентах проводился по точкам, которые выбирались на участках, отличающихся цветом и его оттенками. Размер области инициирования характеристического излучения элементов не превышал 5 мкм.

Рентгеноструктурные исследования осуществлялись с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Швейцария). Рентгенограммы получали при $U = 40$ кВ и $I = 40$ мА с использованием рентгеновской трубки с медным анодом ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,541$ Å). Сканирование дифракционной картины проводилось в диапазоне углов дифракции $2\theta = 24\div130^\circ$ с шагом $\Delta\theta = 0,02^\circ$ и временем экспозиции 3 с. Качественный фазовый анализ выполнялся с помощью пакета компьютерных программ Match с использованием базы Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF-2 (2008). Количественный фазовый анализ и оценка величины микродеформаций проводились с использованием метода Ритвельда (метод полнопрофильного анализа дифрактограмм). Моделирование дифрактограмм по данной методике осуществлялось с помощью компьютерной программы Jana2006. Для расчета инструментального и спектрального вкладов в ходе анализа микроструктуры использовался метод фундаментальных параметров. Фон описывался функцией Чебышева при числе коэффициентов, равном 4. Форма профиля аппроксимировалась функцией псевдо-Фойгта. Факторы недостоверности полученных данных не превышали $\chi^2 = 1,4$, $R_p = 13$ [3].

Процесс нагрева металлов различными источниками энергии достаточно хорошо описан в литературе [4, 5]. Оценка нагрева материала покрытия при газодинамическом напылении проводилась исходя из следующих характеристик процесса. На поверхность образца воздействует узконаправленный поток воздуха температурой ≈ 540 °С, который прогревает площадку диаметром ≤ 6 мм (размер

покрытия) [6]. При перемещении сопла распылителя относительно образца поток воздуха вместе с частицами металлов и химического соединения падает на поверхность, при этом формируется покрытие толщиной $\approx 0,5$ мм. Источник тепла выходит за пределы площадки ≤ 6 мм за 0,6 с при скорости перемещения сопла относительно поверхности 0,01 м/с, и нанесенный металл охлаждается за счет отвода тепла в атмосферу и подложку. Экспериментально установлено, что минимальная толщина слоя при газодинамическом напылении составляет ≈ 25 мкм, что соответствует размерам частиц металлов с учетом их деформации при соударении с подложкой и твердыми частицами корунда. В таком случае, процесс нанесения покрытия толщиной $\approx 0,5$ мм за 0,6 с можно представить, как последовательное присоединение слоя металла толщиной ≈ 25 мкм за 0,03 с к подложке или предыдущему слою при постоянном воздействии потока воздуха температурой 540 °С.

Для численного моделирования описанного процесса применялась абсолютно устойчивая неявная разностная схема второго порядка точности по координатам и времени. С использованием численного алгоритма расчетов, основанного на методе локальных сеток Самарского [7], рассчитывалось и строилось изменение температуры по толщине слоя.

Нагрев покрытия рассмотрен с учетом влияния следующих тепломеханических процессов: прогрев частицы металла во время полета в потоке воздуха до контакта с поверхностью; дополнительный нагрев частицы при соударении с поверхностью; нагрев слоя металла под воздействием нагретого воздуха в течение

0,03 с. При этом численно решалось уравнение теплопроводности для уже нанесенного слоя, который представлял собой единое целое с усредненными свойствами алюминия и цинка, взятыми в пропорциях исходной смеси порошков. Такое усреднение оправдано тем, что размер частиц во много раз меньше характерного размера наносимого покрытия. При проведении расчетов температурная зависимость физических свойств используемых металлов не учитывалась.

Структура и свойства двухкомпонентного покрытия. Основные результаты

Зависимость твердости двухкомпонентного покрытия алюминий-цинк от температуры и времени (количества циклов) напыления несколько отличается от зависимости, которая наблюдается при напылении одного металла (алюминий, медь), когда четко прослеживается снижение твердости покрытия с увеличением температуры и времени процесса [3].

При минимальной температуре напыления 180 °С твердость достигает максимального значения 1030 МПа и соответствует твердости, которая наблюдается при напылении алюминия (рис. 1). Увеличение температуры газового потока до 360 °С сопровождается снижением твердости нанесенного металла во всем интервале времени напыления. Дальнейшее повышение температуры до 540 °С сопровождается снижением твердости до 620 МПа при минимальном времени напыления. Увеличение времени процесса приводит к возрастанию твердости до 930 МПа при пяти и семи циклах напыления (см. рис. 1).

Можно предположить наличие следующих механизмов, способных влиять на повышение твердости при использовании максимальной температуры потока воздуха и при увеличении времени процесса. Расчеты показывают, что частицы металла не нагреваются выше 80 °С, находясь в потоке нагретого воздуха, из-за незначительного времени нахождения в нем [8]. Однако, попадая на поверхность и закрепляясь на ней, металл может нагреваться до высокой температуры за счет воздействия потока нагретого воздуха. Если при этом механические характеристики алюминия и цинка значительно меняются, то частицы корунда могут фиксироваться в металле в большем количестве, и твердость может возрасти. Например, при спектральном

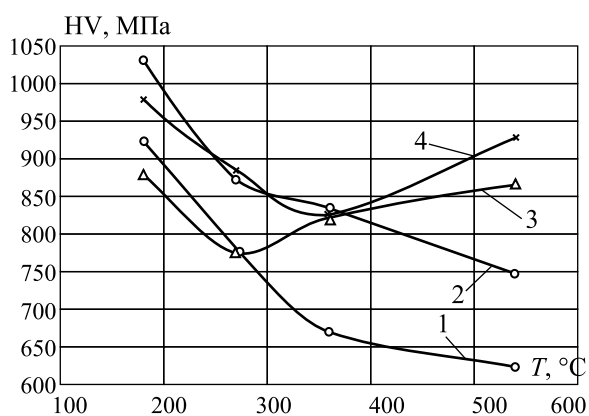


Рис. 1. Зависимость твердости двухкомпонентного покрытия Al-Zn от температуры T и времени напыления: 1 – 1 цикл; 2 – 3 цикла; 3 – 5 циклов; 4 – 7 циклов

анализе покрытия никеля, меди и цинка выявлено, что массовая доля алюминия (корунда) в покрытии значительно возрастает при уменьшении твердости исходного металла и достигает 4,5 % у покрытия из цинка [3]. Воздействие твердыми частицами корунда на пластичные частицы металлов может сопровождаться измельчением исходной структуры (зерна), ростом величины микродеформаций, и тогда увеличение времени процесса может приводить к возрастанию твердости. Кроме того, при деформации частиц металлов в процессе соударения друг с другом и с твердыми частицами корунда формируются точечные и линейные дефекты (вакансии, дислокации), и в этом случае нельзя исключить наличие процесса диффузии по вакансионному механизму с формированием ограниченного твердого раствора, что может привести к повышению твердости.

Рентгеноструктурный анализ показывает, что температура напыления изменяет количественное соотношение компонентов в покрытии. Повышение температуры напыления с 270 °С до 540 °С приводит к снижению содержания алюминия с 41,8 до 18,5 вес. % и повышению содержания цинка с 38,7 до 61,7 вес. % (табл. 1). Содержание оксида алюминия практически не изменяется при изменении температуры напыления.

На способность и возможность присоединения частиц металлов к поверхности могут оказывать влияние два основных фактора, а именно, изменение их температуры и, соответственно, их механических свойств, а также энергии (скорости). При использовании температуры потока воздуха 540 °С частицы алюминия и цинка нагреваются примерно до одинаковой температуры – ≈ 89 °С и ≈ 82 °С соответственно, что не должно оказывать влияния на механические свойства и присоединение к подложке [8]. Однако при повышении температуры напыления энергия потока (скорость)

частиц повышается, что может оказывать влияние на способность и возможность присоединения частиц к поверхности [3].

Существует понятие пороговой скорости (энергии) для частиц металлов при газодинамическом напылении [1, 2]. Если эта скорость ниже необходимой, то частицы не присоединяются к поверхности, а если выше, то частицы также не присоединяются к подложке, но при этом происходит эрозия поверхности. Плотность цинка в два раза превышает плотность алюминия, и при одинаковом размере исходных частиц этих металлов скорость частиц цинка будет меньше, чем у частиц алюминия при использовании одинаковой температуры напыления. Таким образом, можно предположить, что при использовании относительно низкой температуры частицы металла с большей плотностью не набирают необходимой скорости и присоединяются к подложке недостаточно эффективно, в отличие от частиц металла с меньшей плотностью. И, наоборот, при повышении температуры частицы металла с меньшей плотностью превышают критическую скорость и не столь эффективно присоединяются к подложке. Изменение содержания компонентов в исходном порошке, безусловно, должно оказывать влияние на изменение твердости покрытия в зависимости от температуры напыления. Время напыления (количество циклов N) не оказывает заметного влияния на соотношение компонентов в покрытии (см. табл. 1).

Величина микродеформаций алюминия в двухкомпонентном покрытии практически не изменяется при увеличении температуры и времени напыления в диапазоне температур 270–540 °С. Аналогичный результат был отмечен при напылении механической смеси частиц алюминий-корунд, что связано с низкой температурой рекристаллизации алюминия. Увеличение температуры напыления приводит к значительному росту величины микродеформаций

Таблица 1

Количественное соотношение фаз (в вес. %) в покрытии Al-Zn при трех режимах напыления

Температура T и число циклов N напыления	Содержание фаз, вес. %		
	Zn	Al	Al_2O_3
$T = 270$ °С; $N = 7$	38,7 $\pm$ 2,5	41,8 $\pm$ 0,8	19,5 $\pm$ 1,2
$T = 540$ °С; $N = 3$	61,7 $\pm$ 2,8	19,4 $\pm$ 0,8	18,9 $\pm$ 0,8
$T = 540$ °С; $N = 7$	61,6 $\pm$ 3,0	18,5 $\pm$ 0,7	19,9 $\pm$ 1,3

в цинке с $23,4 \cdot 10^{-4}$ до $32,2 \cdot 10^{-4}$. Время процесса также оказывает влияние на величину микродеформаций (табл. 2). Можно предположить, что повышение содержания цинка в покрытии и возрастание величины микродеформаций

с увеличением времени и температуры процесса оказывают влияние на твердость двухкомпонентного покрытия (см. рис. 1).

У оксида алюминия уровень микродеформации самый значительный ($40,8 \cdot 10^{-4}$) из всех

Таблица 2

Величины микродеформаций кристаллических решеток различных фаз в Al-Zn покрытиях при трех режимах напыления

Температура T и число циклов N напыления	Величина микродеформаций, $\times 10^4$		
	Zn	Al	Al_2O_3
$T = 270\text{ }^\circ\text{C}; N = 7$	$23,4 \pm 0,9$	$25,9 \pm 2,0$	$40,8 \pm 6,0$
$T = 540\text{ }^\circ\text{C}; N = 3$	$28,6 \pm 1,2$	$26,0 \pm 1,8$	$29,5 \pm 4,8$
$T = 540\text{ }^\circ\text{C}; N = 7$	$32,2 \pm 1,2$	$28,6 \pm 3,4$	$33,6 \pm 6,0$

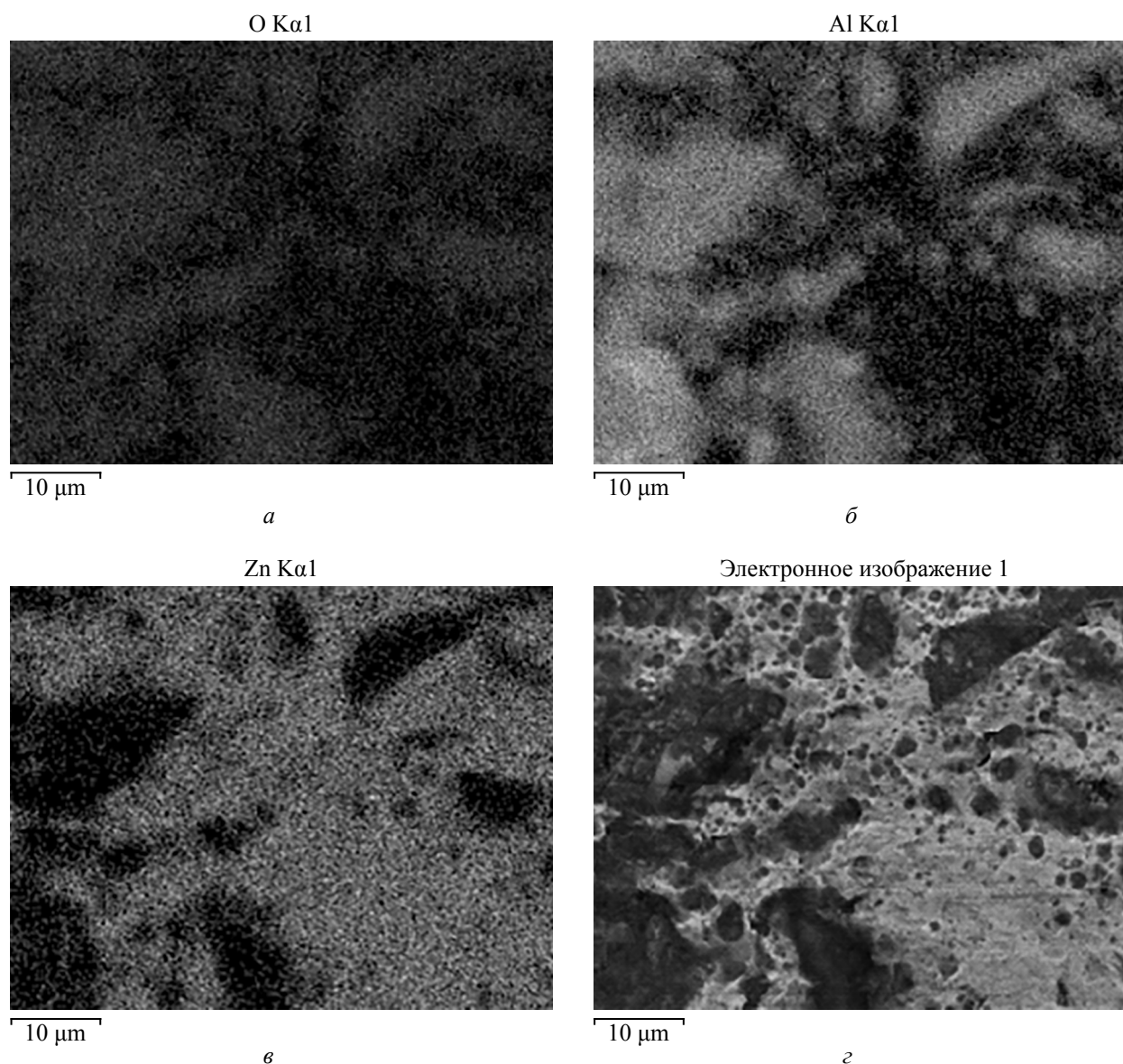


Рис. 2. Распределения в покрытии Al-Zn кислорода (а), алюминия (б), цинка (в); г – изображение в отраженных электронах

структурных составляющих, и отмечается он при нанесении покрытия в области низких температур. Нельзя исключать влияния напряженного состояния у корунда на повышение твердости покрытия при напылении в области низких температур. При повышении температуры напыления до 540 °С величина микродеформаций уменьшается до $33,6 \cdot 10^{-4}$. Сокращение времени процесса сопровождается снижением величины деформации оксида алюминия (см. табл. 2).

Двухкомпонентное покрытие алюминий-цинк состоит из двух структурных составляющих белого и темно-серого цвета. При значительном увеличении структуры видно, что поверхность насыщена дефектами (поры, включения, разрывы) (рис. 2). На участках поверхности, имеющих белый и, особенно, темно-серый цвет, видны включения частиц корунда разного размера (см. рис. 2, з).

Исследование металла в характеристическом излучении Al, Zn, O показало, что участки белого цвета соответствуют цинку с незначительным точечным и достаточно равномерным распределением кислорода и алюминия (корунда) (см. рис. 2, а, б, в). На рисунках темно-серая область (алюминий) свидетельствует о том, что алюминий содержит значительно больше кислорода (корунда), который распределен достаточно неравномерно.

Количественный анализ содержания алюминия, цинка и кислорода проводился с помощью снятия спектров на участках (в точках) алюминия и на прилегающей к нему области. Точки на алюминии отличались оттенком цвета (темно-серый, серый, светло-серый) и находились

Электронное изображение 1

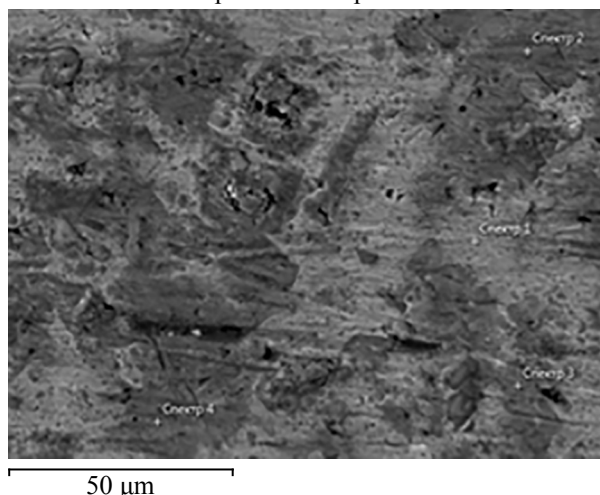


Рис. 3. Положение спектров на участках покрытия Al – Zn

на расстоянии 10–20 мкм от цинка и на таком же расстоянии друг от друга (рис. 3).

Результаты спектрального анализа показали наличие чистого алюминия и цинка с включениями корунда, а также зон с высоким содержанием цинка в частицах алюминия (табл. 3).

Из результатов спектрального анализа видно, что в двухкомпонентном покрытии присутствует цинк с различным содержанием корунда (см. табл. 3, спектры 4, 7). В зонах, имеющих различные оттенки серого цвета, есть области чистого алюминия с разным содержанием корунда (см. табл. 3, спектры 1, 2). Также на разных участках (в точках) области, относящейся к алюминию, отмечено наличие цинка с содержанием от 8,6 до 73,9 вес. %. Процессы, которые могут привести к получению такой

Таблица 3

Данные спектрального анализа по содержанию элементов в покрытии

Режимы напыления	Спектры	Содержание элементов, вес. %		
		Al	Zn	O
T = 360 °C; N=5	1	65,6	–	34,4
	2	52,2	–	47,8
	3	31,6	68,4	–
	4	1,1	96,6	2,3
	5	17,3	73,9	17,3
	6	51,7	10,5	37,8
T = 540 °C; N=7	7	3,2	90,5	6,4
	8	75,2	12,5	12,4
	9	63,0	13,4	23,7
	10	77,8	8,6	13,6

структуры в течение относительно незначительного промежутка времени, зависят от температуры (диффузии) и механических характеристик материалов (прочности, относительного удлинения).

Расчет температуры покрытия и диффузии

В результате численного моделирования выявлено, что частицы алюминия и цинка прогреваются по всему объему достаточно равномерно и их температура не превышает 89 °С и 82 °С соответственно [8].

При соударении частиц с поверхностью выделяется энергия, которую можно рассчитать исходя из скорости и массы частицы [9]. Расчеты, основанные на модели абсолютно неупругого взаимодействия, показывают, что температура частицы может возрасти примерно на 17 °С.

Поток воздуха у поверхности образца, на который происходит напыление покрытия, существенно турбулентный, так как число Рейнольдса (Re) велико [5]:

$$Re = \frac{\rho v l}{\eta} \approx 10^5, \quad (1)$$

где ρ – плотность воздуха (оценена $\rho = 1,25 \text{ кг/м}^3$); v – скорость воздушного потока ($v = 600 \text{ м/с}$); l – характерный размер образца ($l = 5 \text{ мм}$); η – динамическая вязкость воздуха ($\eta \approx 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ Па}\cdot\text{с}$ в условиях эксперимента).

Коэффициент теплоотдачи α оценивался на основе теории подобия [5]:

$$Nu = f(Re, Pr, \dots) = \frac{\alpha l}{\lambda_b}; \quad (2)$$

$$Nu = 0,0296 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{0,43} \approx 254, \quad (3)$$

где Nu – число Нуссельта; Pr – число Прандтля ($Pr \approx 0,7$ в условиях эксперимента [5]); λ_b – теплопроводность воздуха ($\lambda_b = 0,06 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ в условиях эксперимента).

Таким образом, на нагреваемой потоком горячего воздуха поверхности коэффициент теплоотдачи составляет $\alpha \approx 3000 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$. На остальных гранях образца поставлено граничное условие свободной теплоотдачи с $\alpha = 5,6 \text{ Вт/(м}^2\cdot\text{К)}$, что соответствует теплоотдаче от гладкой поверхности неподвижному воздуху. Из-за малого значения этого параметра и быстроты процесса отвод тепла путем теплоотдачи от образца окружающему воздуху в рамках данной модели несущественен. В расчетах не учитывается постепенный нагрев воздуха в камере, где происходило нанесение покрытия, из-за незначительности времени процесса (0,6 с).

Численный алгоритм расчетов, основанный на методе локальных сеток Самарского, был реализован для проведения вычислений на персональном компьютере. В результате численного моделирования получены следующие результаты: теплопроводность наносимого материала достаточно велика, а толщина покрытия – мала, поэтому за время нанесения одного слоя металл успевает прогреться до температуры горячего воздуха. Относительная разность температуры по толщине слоя не превышает 10 %.

В конце процесса напыления поверхность прогревается практически до температуры потока воздуха при градиенте температуры не превышающем 10 % (рис. 4, а). Полученный результат позволяет считать отличие механических характеристик металлов по толщине покрытия несущественным. Результаты моделирования зависимости температуры поверхности

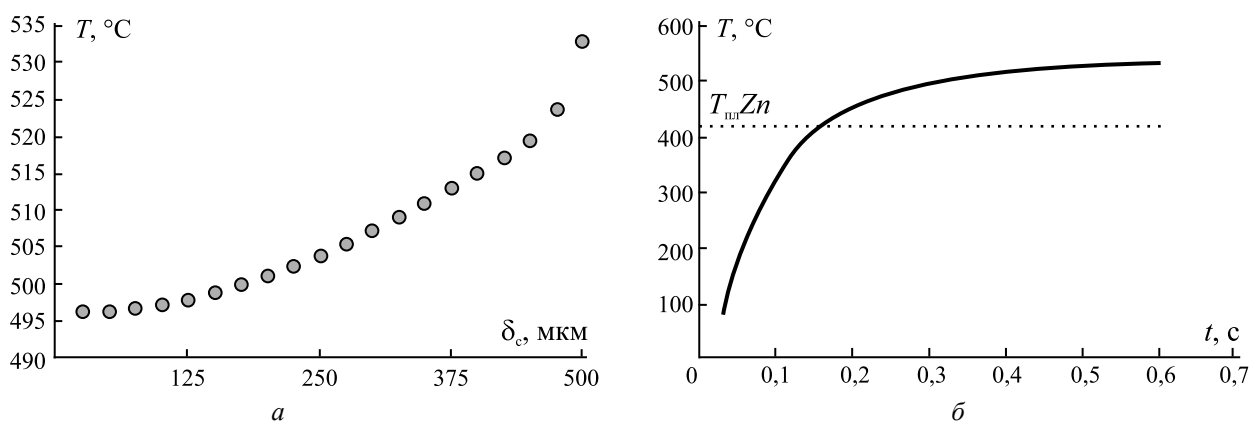


Рис. 4. Изменение температуры по глубине нанесенного слоя δ_c в конце процесса (а) и на поверхности (б) от времени процесса напыления

покрытия от времени показывают, что примерно в середине процесса напыления температура покрытия перестает существенно изменяться и достигает температуры нагретого воздуха (см. рис. 4, б).

Температура покрытия с определенного момента начинает превышать температуру плавления цинка ($T_{пл} Zn$), что должно приводить к его расплавлению. Однако такого перегрева в течение незначительного времени, возможно, недостаточно, чтобы перевести цинк в расплавленное состояние. Но все же при этом механические свойства цинка и алюминия существенно изменяются, например прочность алюминия при 300 °C снижается до ≥ 10 МПа [10].

При значительном нагреве металлов количество вакансий существенно возрастает, что ускоряет процесс диффузии. Коэффициент диффузии D подчиняется уравнению Аррениуса [11]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right), \quad (4)$$

где E_A – энергия активации диффузионного процесса; R – универсальная газовая постоянная.

Для расчета глубины диффузии цинка и алюминия можно воспользоваться вторым законом Фика. Поскольку расчеты проводятся с рядом допущений и носят оценочный характер, а коэффициенты диффузии цинка в алюминий и алюминия в цинк достаточно близкие по величине, можно рассмотреть одномерный случай диффузии только одного металла в объем другого и принять коэффициент диффузии постоянным, не зависящим от координат. Тогда задача с учетом начальных и граничных условий принимает следующий вид [11]:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}; \\ C(x,0) = C_0, x < 0; \\ C(x,0) = 0, x > 0; \\ C(-\infty, t) = C_0; \\ C(\infty, t) = 0, \end{cases} \quad (5)$$

где C – концентрация рассматриваемого вещества; x – пространственная координата; t – время; C_0 – начальная концентрации диффундирующего вещества на границе раздела (для расчета использована безразмерная концентрация (массовая доля), $C_0 = 1$).

Тогда концентрация вещества от координат и времени зависит следующим образом [11]:

$$C(x,t) = C_{10} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right); \quad (6)$$

$$\operatorname{erfc}(a) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_a^\infty e^{-y^2} dy, \quad (7)$$

где erfc – дополнительная функция ошибок; C_{10} – половина начальной концентрации диффундирующего вещества на границе раздела ($C_{10} = 0,5$ в рамках рассматриваемой задачи) [11].

Для рассмотренной температуры коэффициент диффузии $D_{Zn}^{Al} \sim 10^{-9}$ см²/с [12]. Тогда из уравнения (6) следует, что в процессе напыления слоя толщиной 0,5 мм (время 0,6 с) перемещение (диффузия) атомов одного из металлов в другой не превышает 1 мкм. Это позволяет оценить влияние механизма диффузии на перемешивание частиц вещества, из которых состоит напыляемое покрытие, как незначительное. Однако даже столь незначительная диффузия при нанесении покрытия в исследуемом диапазоне режимов напыления может оказать влияние на когезионную прочность.

Как было отмечено выше, оценка расстояния, на которое прошла диффузия компонента, достаточно приблизительная, так как рассмотренная модель не учитывает многих важных факторов, например, наличие оксидной пленки на поверхности алюминиевых частиц, которая существенно осложняет диффузию, но в то же время может разрушаться под воздействием корунда. При нанесении покрытия частицы металлов подвергаются воздействию твердых частиц корунда, которые их деформируют, что может значительно ускорить диффузию элементов из-за возрастания количества дефектов (вакансий). Также не учитывается время на остывание покрытия после его нанесения, а оно значительно больше времени воздействия горячего воздуха.

Экспериментальные исследования показывают, что частицы корунда могут деформировать алюминий на глубину до 0,25 мм [9]. Алюминий при высокой температуре ≥ 400 °C имеет низкую прочность ($\sigma_b \approx 10$ –15 МПа) и большое относительное удлинение ($\delta > 50$ %) [10]. Цинк при аналогичной температуре находится в вязком предрасплавленном состоянии. Частицы корунда, проходя через цинк выступами (гранями неодинаковых формы и размера), захватывают цинк разного объема и переносят их

в алюминий. При многократном воздействии частиц корунда, имеющих разное направление движения, в алюминии могут формироваться микрообласти с различным содержанием цинка.

Выводы

На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

1. Напыление механической смеси алюминия и цинка позволяет получить покрытие с твердостью до ≈ 1000 МПа. Повышение твердости покрытия с увеличением температуры и длительности процесса связано с увеличением содержания цинка и увеличением величины микродеформаций.

2. Повышение температуры напыления приводит к увеличению содержания цинка от 38,7 до 61,6 вес. % и снижению содержания алюминия с 41,8 до 18,5 вес.%. Это связано с плотностью компонентов и изменением скорости частиц металлов.

3. Структура покрытия состоит из частиц цинка и алюминия с внедренными мелкодисперсными частицами корунда. В алюминии наблюдаются области (до 5 мкм) с содержанием цинка $\approx 6-74$ вес. %.

4. Температура слоя металла покрытия достигает ≈ 500 °С при напылении в течение 0,6 с, что может способствовать диффузии элементов напыляемой смеси на расстояние 10 мкм с формированием твердого раствора.

5. Основным механизмом образования областей с высоким содержанием цинка в алюминии (≥ 10 вес. %) следует считать перенос цинка разного объема твердыми частицами корунда.

Заключение

Полученные результаты исследований свидетельствуют о влиянии температуры и времени процесса газодинамического напыления на твердость двухкомпонентного покрытия. На изменение твердости, в основном, влияет соотношение алюминия и цинка в покрытии и величина микродеформаций структурных составляющих. Нагрев покрытия до температуры

потока воздуха позволяет проходить процессу диффузии и реализоваться механизму переноса микрообъемов металла частицами корунда.

Список литературы

1. Холодное газодинамическое напыление. Теория и практика / А.П. Алхимов, С.В. Клиников, В.Ф. Косарев, В.М. Фомин. М. Физматлит, 2010. – 536 с.
2. Димет. Применение технологии и оборудования. Режим доступа: <http://www.dimet-r.narod.ru/> (дата обращения: 10.03.2016).
3. Структура и свойства покрытий, нанесенных газодинамическим напылением / В.Е. Архипов и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2015. № 4. С. 18–24.
4. Бутковский А.Г., Малый С.А., Андреев Ю.Н. Управление нагревом металла: изд. 2. М.: Металлургия, 1981. – 272 с.
5. Михеев М.А., Михеева И.М. Основы теплопередачи: изд. 2. М.: Энергия, 1977. – 344 с.
6. Свойства медных покрытий, нанесенных газодинамическим напылением / В.Е. Архипов и др. // Упрочняющие технологии и покрытия. 2011. № 9. С. 17–23.
7. Самарский А.А. Введение в теорию разностных схем. М.: Наука, 1971. – 552 с.
8. Технологические особенности газодинамического нанесения покрытий / В.Е. Архипов и др. // Вестник машиностроения. 2015. № 9. С. 64–70.
9. Использование газодинамических установок для поверхностной пластической деформации / В.Е. Архипов и др. // Заводская лаборатория. 2010. № 4. С. 45–51.
10. База данных свойств материалов MatWeb. Режим доступа: <http://www.matweb.com/> (дата обращения: 10.03.2016).
11. Процессы взаимной диффузии в сплавах / И.Б. Боровской, К.П. Гуров, И.Д. Марчукова, Ю.Э. Угасте. М.: Наука, 1973. – 360 с.
12. Study of diffusion mobility of Al-Zn solid solution / Y.W. Cui, K. Oikawa, R. Kainuma, K. Ishida // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2006. Vol. 27. No. 4. P. 333–342.

Материал поступил в редакцию 14.04.2016

АРХИПОВ Владимир Евгеньевич E-mail: vearkhipov@mail.ru Тел.: (499) 135-35-95	Кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ИМАШ РАН. Сфера научных интересов – материаловедение и металлофизические методы исследования материалов, разработка научных основ и технологий упрочнения металлов, лазерная и светолучевая термическая обработка, легирование и наплавка, поверхностное пластическое деформирование, нанесение покрытий газодинамическим напылением и газотранспортным самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС), маркетинговые исследования и коммуникации. Автор более 120 научных работ и 14 авторских свидетельств, в том числе, трех книг и соавтор трех коллективных монографий.
ЛОНДАРСКИЙ Анатолий Федорович Тел.: (499) 135-35-95	Кандидат технических наук, старший научный сотрудник ИМАШ РАН. Сфера научных интересов – поверхностное пластическое деформирование, нанесение покрытий газодинамическим напылением. Автор более 50 научных работ и 10 авторских свидетельств.
МОСКВИТИН Геннадий Викторович E-mail: gvmoskvitin@yandex.ru Тел.: (499) 135-77-90	Доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией «Надежность и долговечность при термомеханических циклических воздействиях» ИМАШ РАН. Сфера научных интересов – уравнения состояния конструкционных материалов и критерии прочности изделий при малоцикловом нагружении в широком диапазоне температур, оценка напряженно-деформированного состояния и прочности, технологическое упрочнение для повышения сопротивления циклическому нагружению; современные направления исследований, включая работы по новым конструкционным материалам, циркониевой керамике, перспективным методам упрочнения, нанотехнологиям. Автор и соавтор 10 монографий и более 200 научных статей, семи изобретений.
ПУГАЧЕВ Максим Сергеевич E-mail: pugachevmax@mail.ru Тел.: (499) 135-35-17	Научный сотрудник ИМАШ РАН. Сфера научных интересов – прочностные и ресурсные исследования материалов и конструкций, разработка научных основ и методик определения механических характеристик новых сверхпрочных материалов, нанесение покрытий газодинамическим напылением. Автор более 60 научных работ и семи авторских свидетельств.
ФАЛАЛЕЕВ Николай Сергеевич E-mail: falaleevn@yandex.ru Тел.: (926) 686-27-74	Младший научный сотрудник ИМАШ РАН. Сфера научных интересов – поверхностное пластическое деформирование, нанесение покрытий газодинамическим напылением. Автор четырех научных работ и одного авторского свидетельства.