

ДИФФУЗИОННО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ СЦЕПЛЕНИЯ ПОРОШКОВОГО ПОКРЫТИЯ С ОСНОВОЙ

Г. А. Бабушкин

(Свердловск)

Построена теория сцепления поверхностей двух различных сред (частицы порошка и основы) в процессе плазменного напыления.

Одна из важнейших проблем порошковой металлургии — создание теории сцепления порошкового покрытия с подложкой. Принадлежащие автору данной работы постановка задач, идеи и расчеты [1, 2] позволили рассмотреть прочность сцепления в ряде частных случаев. Построение феноменологической теории с учетом вкладов диффузионной и реакционной стадий и их взаимодействия в общем случае, когда материалы частицы и подложки различны, привело к необходимости решить самостоятельную задачу о диффузии из тонкого слоя в два полубесконечных образца с разными характеристиками [3].

Задача ставится так. В начальный момент времени на границе между подложкой и сплюсненной в результате напыления частицей имеется плоскость вакансий. С течением времени вакансии (и адсорбированные на поверхности атомы) взаимодействуют с поверхностными атомами (молекулами, комплексами) частицы и подложки. Частица характеризуется поверхностной плотностью атомов N_+ , коэффициентом диффузии вакансий D_v , средним межатомным расстоянием a_+ . Характеристики подложки будем обозначать индексом $-$. При образовании связи поверхностный атом, например, частицы занимает место вакансии в вакансионном слое (между поверхностными атомами подложки и частицы).

Реакционная стадия [1] заключается в переходе комплекса из состояния 1 в состояние 3 через состояние 2 на вершине потенциального барьера и в обратных переходах из 3 в 1. Разность свободных энергий в состояниях 2 и 1 и 2 и 3 соответственно равна G_{21} и G_{23} . Диффузионная стадия состоит в том, что диффузия вакансий на одно межатомное расстояние означает, что атом, например, частицы перешел в вакансионный слой и образовал связь с поверхностным атомом подложки. Число образовавшихся связей за счет диффузионной стадии определяется числом продиффундировавших вакансий. Ввиду взаимодействия обеих стадий реакционный и диффузионный вклады не аддитивны. Реакционная стадия зависит во времени от диффузионной. Влияние диффузии заключается в том, что она отводит вакансии из поверхностных граничных слоев, уменьшая число обратных переходов. В результате N_1 вакансий (N_1 — меньшая из поверхностных плотностей атомов N_+ и N_-) распределяются не только на слоях $n = 0$ (в вакансионной плоскости) и $n = \pm 1$ (в поверхностных моноатомных слоях частицы и подложки), но и в объеме.

Учитывая вклады реакционной и диффузионной стадий и их взаимодействие, уравнение скорости образования связей Γ при образовании прочного сцепления запишем в виде

$$(7) \quad \frac{d\Gamma}{dt} = (N_1 - \Gamma) \exp\left(-\frac{G_{21}}{RT_K}\right) f_1 f_2 f_4 \Gamma v_D - \\ - \left(\Gamma - \sum_{n=2}^{\infty} \Gamma_{n+} - \sum_{n=-2}^{-\infty} \Gamma_{n-}\right) \exp\left(-\frac{G_{23}}{RT_K}\right) f_3 f_5 v_D - \frac{d\Gamma_0}{dt};$$

$$(2) \quad f_{\Gamma} = \frac{N_+}{N_-} (N_+ \geq N_-), \quad f_{\Gamma} = \frac{N_-}{N_+} (N_- \geq N_+),$$

где первое слагаемое в правой части соответствует реакционному вкладу прямых переходов, второе — реакционному вкладу обратных переходов, третье — диффузионному вкладу; f_1, f_2, f_3 — корреляционные множители, учитывающие вероятность разрыва связей в частице, подложке и новой фазе (порядка единицы); f_4, f_5 — вероятность перехода из состояния

2 в 3 и 1, равная примерно 1/2; ν_D — дебаевская частота; T_K — температура контакта; $\Gamma_n(t)$ — число вакансий в момент времени t в единичном монокристаллическом слое n ; $\Gamma_0(t)$ — число вакансий в вакансионной плоскости в момент t . Можно показать [3], что в уравнении (1) $\Gamma_{n\pm}$ и Γ_0 определяются соотношениями

$$(3) \quad \Gamma_{n\pm}(t) = \frac{N_1 \sqrt{D_{v\pm}}}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \left[\Phi\left(\frac{a_{\pm}(2n+1)}{4\sqrt{D_{v\pm}t}}\right) - \Phi\left(\frac{a_{\pm}(2n-1)}{4\sqrt{D_{v\pm}t}}\right) \right],$$

$$\Gamma_0(t) = \frac{N_1}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \left[\sqrt{D_{v+}} \Phi\left(\frac{a_+}{4\sqrt{D_{v+}t}}\right) + \sqrt{D_{v-}} \Phi\left(\frac{a_-}{4\sqrt{D_{v-}t}}\right) \right]$$

($\Phi(z)$ — интеграл вероятности [4], $n > 0$ для среды с индексом $+$, $n < 0$ для среды с индексом $-$).

Решение уравнений (1) запишем в виде [5]

$$(4) \quad \Gamma(t_0) = \exp(-kt_0) \left[\int_0^{t_0} N_1 k_1 \exp(kt) dt + \int_0^{t_0} k_2 \sum_{n=2}^{\infty} \Gamma_{n+} \exp(kt) dt + \right. \\ \left. + \int_0^{t_0} k_2 \sum_{n=-2}^{\infty} \Gamma_{n-} \exp(kt) dt - \int_0^{t_0} \frac{d\Gamma_0(t)}{dt} \exp(kt) dt \right];$$

$$(5) \quad k_1 = f_1 f_2 f_4 f \nu_D \exp\left(-\frac{G_{21}}{RT_K}\right) \simeq \frac{1}{2} f \nu_D \exp\left(-\frac{G_{21}}{RT_K}\right), \quad k_2 = f_3 f_5 \nu_D \times \\ \times \exp\left(-\frac{G_{23}}{RT_K}\right) \simeq \frac{1}{2} \nu_D \exp\left(-\frac{G_{23}}{RT_K}\right), \quad k = k_1 + k_2$$

(t_0 — эффективное время взаимодействия в контакте).

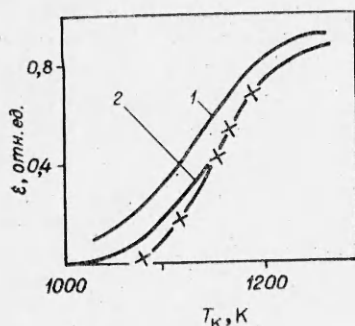
Учитывая, что относительная прочность сцепления $\varepsilon = \sigma/\sigma_0 = \Gamma(t_0)/N_1$ (σ_0 — максимально возможная прочность сцепления, σ — реальная прочность, достигаемая за t_0), а также соотношения (3)–(5), после довольно громоздких преобразований получаем

$$(6) \quad \varepsilon = 1 - \frac{1}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \left[\sqrt{D_{v+}} \Phi\left(\frac{a_+}{4\sqrt{D_{v+}t_0}}\right) + \sqrt{D_{v-}} \Phi\left(\frac{a_-}{4\sqrt{D_{v-}t_0}}\right) \right] - \\ - \frac{k_2}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \exp(-kt_0) \left[\sqrt{D_{v+}} \int_0^{t_0} \Phi\left(\frac{3a_+}{4\sqrt{D_{v+}t}}\right) \exp(kt) dt + \right. \\ \left. + \sqrt{D_{v-}} \int_0^{t_0} \Phi\left(\frac{3a_-}{4\sqrt{D_{v-}t}}\right) \exp(kt) dt \right] + \frac{k}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \exp(-kt_0) \times \\ \times \left[\sqrt{D_{v+}} \int_0^{t_0} \Phi\left(\frac{a_+}{4\sqrt{D_{v+}t}}\right) \exp(kt) dt + \sqrt{D_{v-}} \int_0^{t_0} \Phi\left(\frac{a_-}{4\sqrt{D_{v-}t}}\right) \exp(kt) dt \right].$$

При достаточно малых t_0 (когда $\varepsilon \ll 1/2$) выражение (6) принимает вид

$$\varepsilon = 1 - \left\{ \frac{1}{\sqrt{D_{v-}} + \sqrt{D_{v+}}} \left[\sqrt{D_{v+}} \Phi\left(\frac{a_+}{4\sqrt{D_{v+}t_0}}\right) + \sqrt{D_{v-}} \Phi\left(\frac{a_-}{4\sqrt{D_{v-}t_0}}\right) \right] \right\} + \\ + \frac{k_1}{k} [1 - \exp(-kt_0)],$$

где первые два слагаемых соответствуют диффузионному вкладу, третье — реакционному.



В предельном случае ($D_{v+}t_0 \rightarrow 0$, $D_{v-}t_0 \rightarrow 0$) (чисто реакционный вклад) выражение (6) с учетом (2) и (5) переходит в выражение (9) из [1], а при одинаковых материалах частицы и подложки — в (10) из [1]. В случае одинаковых материалов частицы и подложки (6) переходит в (4) из [2] при $k \rightarrow 0$ (чисто диффузионный вклад) и в (6) из [2] при $k \neq 0$, $D_{v\pm} \neq 0$ (при этом в (6) из [2] вместо первого члена в правой части следует читать $\exp(-kt_0)$).

Определив относительную прочность ε из соотношения (6) и зная максимально возможную прочность (энергию адгезии) сцепления σ_0 (см., например, [6]*), по соотношению $\varepsilon = \sigma/\sigma_0$ находим реально достигаемую (за эффективное время t_0) прочность сцепления σ .

Приведем оценки для сравнения с экспериментом, проведенным в [8] при напылении Cu на Ag. Для построения кривой зависимости $\varepsilon(T_k)$ учтем (5) и следующие соотношения:

$$D_{v\pm} = N_{v\pm}^{-1} D_{\pm} [9], \quad D_{v\pm} = D_{0v\pm} \exp[-(\Delta H_v^m - \kappa\alpha)/RT_k], \quad D_{v\pm} = D_{0\pm} \times \\ \times \exp[-(u_{0\pm} - \kappa\alpha)/RT_k], \quad D_0 = N_v^{-1} \gamma v_D \Delta^2 [9], \quad N_v = \\ = \exp(-\Delta H_v^f/RT_k) [9], \quad f_{\Gamma} = N_+/N_- = a_-^2/a_+^2, \quad \Delta_{\pm} = a_{\pm}/\sqrt{2} [9], \\ G_{21} \simeq (G_{21-} + G_{21+})/2, \quad u_0 \sim E_s,$$

где κ — структурно-чувствительный коэффициент; α — напряжение в контакте; u_0 — величина порядка энергии связи [10, 11]; N_v — атомная доля вакансий; γ — геометрический множитель; ΔH_v^m , ΔH_v^f — энтальпия образования и перемещения вакансии; E_s — энергия связи решетки. Полагая $t_0 \simeq 10^{-6}$ с [8], $G_{21} = 1,59 \cdot 10^5$ кДж/кмоль, $G_{23} = 1,69 \times 10^5$ кДж/кмоль [8], $a_- = 4,10 \cdot 10^{-10}$ м, $a_+ = 3,62 \cdot 10^{-10}$ м [12], $v_D \sim 10^{13}$ с $^{-1}$, $R = 8,31$ кДж/(град·кмоль), $\gamma = 1/6$ [9], $\Delta H_{v-}^f = 1,06 \times 10^5$ кДж/кмоль, $\Delta H_{v+}^f = 1,13 \cdot 10^5$ кДж/кмоль [9], $u_{0-} = 2,87 \cdot 10^5$ кДж/кмоль, $u_{0+} = 3,37 \cdot 10^5$ кДж/кмоль, $\kappa\alpha \sim 2,5 \cdot 10^4$ кДж/кмоль [8] и применяя таблицы интеграла вероятности [13], из соотношения (6) находим величину $\varepsilon(T_k)$, приведенную на рисунке (\times — экспериментальные результаты [8], 1 — расчет по [8], 2 — по (6)).

Из рисунка видно, что уравнение (6) значительно лучше, чем [8], описывает экспериментальную кривую. При достаточно высоких T_k расчетная по (6) и экспериментальная кривые практически совпадают.

Впервые полученное соотношение (6) представляет научный и практический интерес и предсказывает подбор материалов для создания прочного сцепления порошкового покрытия с подложкой через коэффициенты диффузии, параметры и энергии связи решетки материалов порошка и подложки и эффективное время взаимодействия в контакте. В формуле (6) содержатся диффузионный и реакционный вклады (с учетом обратных переходов) в их взаимодействии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабушкин Г. А., Буланов В. Я. и др. Реакционный вклад в относительную прочность сцепления порошкового покрытия с подложкой. — ЖТФ, 1982, т. 52, вып. 1.
2. Бабушкин Г. А., Буланов В. Я., Соловьев Л. В. Диффузионно-кинетический механизм сцепления порошкового покрытия с подложкой. — ЖТФ, 1983, т. 53, вып. 3; Бабушкин Г. А., Буланов В. Я., Соловьев Л. В. Диффузионно-кинетический механизм сцепления порошкового покрытия с подложкой (общие и предель-

* А также принципиально отличный от [6] метод расчета [7].

- ные соотношения). — В кн.: Теоретические исследования и практическое применение плазменных износостойких покрытий. Свердловск, 1983.
3. Бабушкин Г. А. Диффузия из тонкого слоя в два полубесконечных образца с разными характеристиками. — ИФЖ, 1984, т. 47, вып. 2.
 4. Рыжик И. М., Градштейн И. С. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. 3-е изд., перераб. М.—Л.: Гостехиздат, 1951.
 5. Степанов В. В. Курс дифференциальных уравнений. 6-е изд. М.: Гостехиздат, 1953.
 6. Губанов А. И. Теория стыковки двух кристаллов в композите. — МГМ, 1979, № 1.
 7. Бабушкин Г. А. Флуктуационный метод расчета абсолютной величины энергии сцепления в контакте различных сред. — ПМТФ, 1985, № 1.
 8. Кудинов В. В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
 9. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Металлургия, 1978.
 10. Журков С. И. Кинетическая концепция прочности твердых тел. — Вестн. АН СССР, 1968, № 3.
 11. Красулин Ю. Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе. М.: Наука, 1971.
 12. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. М.: Мир, 1972.
 13. Янке Е., Эмде Ф. Таблицы функций с формулами и кривыми. 3-е изд. М.: Физматгиз, 1959.

Поступила 16/X 1984 г.

УДК 534.222.2+532.529+536.468

САМОПОДДЕРЖИВАЮЩАЯСЯ ДЕТОНАЦИЯ В ЖИДКОСТЯХ С ПУЗЫРЬКАМИ ВЗРЫВЧАТОГО ГАЗА

А. И. Сычев, А. В. Пинаев

(Новосибирск)

Под воздействием волны сжатия в жидкости с пузырьками газа наиболее существенно изменяются такие основные параметры среды, как размер пузырьков и объемное газосодержание β_0 . При сжатии пузырька ударной волной температура газа в нем повышается и может оказаться достаточной для воспламенения реагирующих веществ. Очаговое воспламенение жидких ВВ при схлопывании образующихся вблизи стенок трубы кавитационных пузырьков широко исследовано и описано, например, в [1, 2]. В [3, 4] экспериментально подтверждена возможность ударного воспламенения одиночного пузырька взрывчатого газа в реагирующей жидкости. Воспламенение систем типа пузырьки окислителя — жидкое горючее обнаружено в [5, 6].

В [7] процесс воспламенения ударной волной цепочки вертикально расположенных пузырьков взрывчатого газа в жидкости на длине 0,7 м определен как «пузырьковая детонация». Введение такого термина представляется преждевременным, так как не было показано, что волна воспламенения может самостоятельно распространяться по пузырькам на большой длине без дополнительного воздействия инициирующей ударной волны. Более того, из [8] следует, что наблюдаемый процесс не был самоподдерживающимся — по мере распространения волны наблюдалось ее затухание (уменьшались давление и скорость). До настоящего времени практически не изучены ударно-волновые явления и условия воспламенения в реагирующих газожидкостных системах с равномерно распределенными в объеме пузырьками газа (типа реагирующая жидкость — взрывчатый газ, жидкое горючее — газообразный окислитель). В таких системах лишь недавно выяснены особенности протекания процессов, сопутствующих движению ударных волн [5, 6], и экспериментально обнаружена самоподдерживающаяся волна детонации [5, 9].

Наиболее примечательно то, что выделяющееся в результате реакции количество тепла на единицу массы в этих системах на несколько порядков меньше, чем, например, в жидких и газообразных ВВ, т. е. ударная и детонационная адиабаты здесь практически совпадают. С учетом этого факт существования волны детонации в пузырьковой системе [5, 9] является нетривиальным.

В данной работе ставится цель выяснить условия возбуждения и свойства детонации в зависимости от величины β_0 и физико-химического состава пузырьковой среды.

Эксперименты выполнены на установке, принципиальная схема которой изображена на рис. 1. Вертикально расположенная ударная труба диаметром 35 мм состоит из секции инициирования 1, отделенной от рабочей секции 2 разрывной диафрагмой 3, двух оптических секций 4 и 5 с окнами из оргстекла 8×240 мм, генератора пузырьков 6. Заподлицо с внутренней поверхностью трубы устанавливали пьезодатчики 7—13 с собственной частотой около 300 кГц и диаметром пьезокерамики 2 мм.