

ЧИСЛЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ПОКРЫТИЯ НА ПОДЛОЖКЕ ПРИ ИНИЦИИРОВАНИИ РЕАКЦИИ ДВИЖУЩИМСЯ ИСТОЧНИКОМ ЭНЕРГИИ

О.Н. Крюкова, А.Г. Князева

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
634021, г. Томск, пр. Академический 2/1,
тел: (3822) 28-68-31, факс: (3822) 49-25-76, e-mail: okruk@ms.tsc.ru

Предложена двумерная модель синтеза покрытия в условиях электронно-лучевой обработки. Представлены результаты численного исследования модели, иллюстрирующие роль технологических параметров в режимах превращения. Показано, что степень превращения (а следовательно, и состав покрытия) существенно зависит от режима обработки.

Введение

В настоящее время широкое развитие получили методы поверхностной обработки материалов, в которых используется энергия электронного луча как на технологической стадии предварительного подогрева, так и на технологической стадии обработки нанесенного покрытия. В одном из способов [1] синтез покрытия осуществляется непосредственно в процессе обработки сканирующим электронным лучом материала с предварительно нанесенным слоем. В зависимости от соотношения свойств материалов покрытия и подложки, параметров химических реакций, и технологических параметров режимы синтеза могут быть различными. С целью исследования влияния технологических условий на режимы синтеза в работе предложена математическая модель, учитывающая основные физико-химические явления.

Математическая постановка

Предположим, что однослойное покрытие (например, системы Ni-Al, Ti-Al, Ni-Ti) предварительно нанесено на поверхность заготовки (сталь 20), которая имеет вид тонкой пластины (рис. 1).

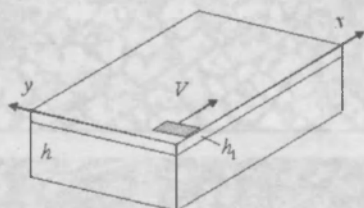


Рис. 1. Иллюстрация к математической постановке задачи.

Эффективный источник энергии движется вдоль поверхности покрытия в направлении оси ОХ со скоростью V . Энергия в эффективном источнике распределена по закону

$$q(x, y, t) = \begin{cases} q_0 \exp\left(-\frac{(x-Vt)^2}{a_t^2}\right), & y < y_0; \\ 0, & y > y_0. \end{cases} \quad (1)$$

где q_0 – максимальная плотность мощности источника, a_t – эффективный радиус источника, y_0 – полуширина сканирования. Такой источник соответствует пилообразным колебаниям сканирующего электронного луча [3].

Примем, что покрытие имеет стехиометрический состав, так что в процессе прогрева реагент

полностью переходит (превращается) в продукт (в стехиометрическое соединение). Это позволяет описать реакцию простейшей суммарной схемой



В простейшей постановке пренебрегаем распределением температуры по толщине покрытия и основы, а также перераспределением элементов в этом направлении и изменением теплофизических свойств в ходе реакции, полагая, что $h \ll \sqrt{\kappa t_*}$, $h_1 \ll \sqrt{\kappa_1 t_*}$, $\kappa = \lambda/(c\rho)$, $\kappa_1 = \lambda_1/(c_1\rho_1)$, где t_* – характерное время (характерное время реакции, время обработки, время выхода на квазистационарный режим и др.)

Тогда задача о формировании покрытия в ходе экзотермического превращения в процессе ЭЛ обработки будет включать двумерное уравнение теплопроводности

$$[h c \rho + h_1 c_1 \rho_1] \frac{\partial T}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \bar{\lambda} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} \bar{\lambda} \frac{\partial T}{\partial y} \right] - \sigma \varepsilon_0 (T^4 - T_0^4) + q_e(x, y, t) + h_1 \cdot q_1(\eta, T) \quad (3)$$

где T – температура; $\bar{\lambda} = \lambda_{eff}/h$; $\lambda_{eff} = \lambda + \lambda_1 h_1/h$ – эффективная теплопроводность материала с покрытием; c , ρ , λ и h – теплоемкость, – плотность, теплопроводность и толщина основы, c_1 , ρ_1 , λ_1 и h_1 – теплофизические характеристики и толщина покрытия; T_0 – температура окружающей среды, $h_1 q_1$ – суммарная плотность внутренних источников тепла вследствие объемных реакций в материале покрытия; α_{eff} – эффективный коэффициент теплоотдачи с поверхностей пластины; t – время, x, y – пространственные координаты. Третье слагаемое в (3) описывает теплотери по закону Больцмана, σ – постоянная Стефана-Больцмана; ε_0 – эффективный коэффициент (показатель) черноты.

Второе уравнение описывает изменение доли продукта реакции или степени превращения η

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = k_0 \phi_1(\eta) \phi_2(T), \quad (4)$$

где $\phi_1(\eta)$ – кинетическая функция, k_0 – предэкспонент, $\phi_2(T) = \exp(-E/RT)$, E – энергия активации суммарной химической реакции, R – универсальная газовая постоянная. Величина энергии активации E определяется лимитирующей стадией

химической реакции; кинетическая функция $\varphi_1(\eta)$ может иметь различный вид и отражает физический механизм реакции «на микроуровне» [4]. Тогда $q_1 = Q_0 k_0 \varphi_1(\eta) \varphi_2(T)$, Q_0 – суммарное тепловыделение в реакции (2).

Замыкают систему уравнений граничные и начальные условия

$$x = 0, h_x: \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = 0; \quad y = 0, h_y: \lambda \frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad (5)$$

$$t = 0: T(x, y, 0) = T_0; \quad \eta(x, y, 0) = 0. \quad (6)$$

В модели учтем, что теплоемкости веществ наиболее существенно меняются в окрестности температур их плавления, для чего воспользуемся зависимостями

$$(c\rho) = (c\rho)_{eff} + L_m \rho_s \delta(T - T_m), \\ (c\rho)_i = (c\rho)_{eff} + L_{m,i} \rho_{s,i} \delta(T - T_{m,i}), \quad (7)$$

где

$$(c\rho)_{eff} = \begin{cases} c_s \rho_s, & T < T_m; \\ c_l \rho_l, & T \geq T_m, \end{cases} \quad (c\rho)_i = \begin{cases} c_{s,i} \rho_{s,i}, & T < T_{m,i}; \\ c_{l,i} \rho_{l,i}, & T \geq T_{m,i}. \end{cases}$$

δ – дельта-функция Дирака; $L_m, L_{m,i}$ – теплоты плавления (кристаллизации); $T_m, T_{m,i}$ – температуры плавления (кристаллизации) основы и покрытия; индекс «L» – относится к жидкой фазе; «s» – к твердой фазе.

В зависимости от соотношения энергетических параметров, характеризующих внешний источник, экзотермическую химическую реакцию и плавление веществ режимы формирования покрытия из исходного материала могут быть различными.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния технологических параметров на режимы превращения в покрытия.

Задача решалась численно с использованием неявной разностной схемы по координатному расщеплению. В расчетах принято: $Q_0 = 200$ Дж/моль; $L_m = 247$ Дж/моль; $L_{m,1} = 65,35$ Дж/моль; $T_m = 1810$ К; $T_{m,1} = 1638$ К; $h = 0,6$ см; $h_1 = 0,1$ см; $\sigma = 5,729 \cdot 10^{-12}$ Вт/(см² К⁴); $\varepsilon_0 = 0,018$; $R = 8,31$ Дж/(моль К); $k_0 = 2,5 \cdot 10^5$ 1/с; $E_a = 2,5 \cdot 10^5$ Дж/моль;

Результаты численного исследования

Анализ численных результатов показывает, что в процессе термической обработки пластины после достаточно короткой нестационарной стадии устанавливается квазистационарный режим, который можно характеризовать практически постоянной максимальной температурой (рис. 2, а). На кривой $T(x, y)$ можно наблюдать два плато, первое из которых соответствует температуре плавления покрытия, второе – температуре плавления основы. В процессе установления квазистационарного режима и при варьировании технологических параметров (q_0, V, a_t, y_0) роль физических процессов, соответствующих источниковым слагаемым в уравнении теплопроводности (3), в формировании поля температур меняется на квазистационарной стадии «устанавливается» и максимальное значение степени превращения η_{max} (рис. 2, б).

На рис. 3, а выделена область, соответствующая температуре, выше $T_{m,1}$ (темно-серый цвет),

и температура, выше T_m (черный цвет). Форму и размеры зоны термического влияния определяли условно – по фиксированному значению температуры $T_c = 900$ К.

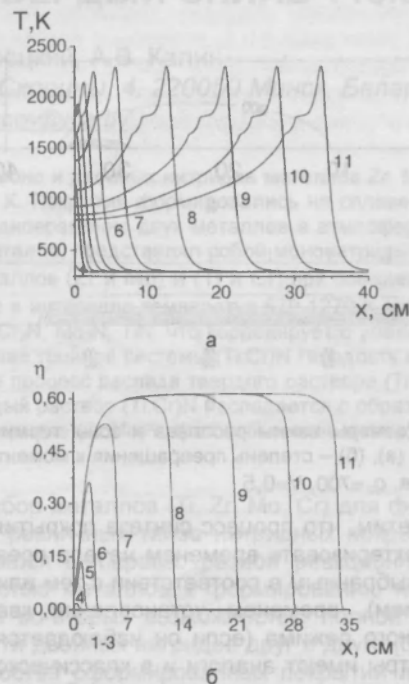


Рис. 2. Распределение температуры – (а) и степени превращения – (б) в последовательные моменты времени при заданных параметрах источника $q_0 = 700$, $V = 0,5$

На рис.3 в качестве примера представлены размеры ванны расплава и зоны термического влияния, построенные на основе изолиний температурного поля и степени превращения к моменту установления квазистационарного режима при $a_t = 0,5$ см; $y_0 = 0,5$ см.

Замечено, что квазистационарный режим устанавливается не при всех значениях параметров. Синтез покрытия идет в нестационарном режиме. Конечная степень превращения, как и максимальная температура процесса, существенно зависят от технологических параметров и геометрических размеров обрабатываемого образца.

Так, при увеличении ширины сканирования y_0 и фиксированных $a_t = 0,5$ см, $V = 0,5$ см/с, $q_0 = 5000$ Вт/см² максимальная температура и ее зависимость от времени изменяются слабо (рис. 4, а).

Перегиб на кривых $T(t)$ соответствует «подключению» экзотермического превращения. Степень превращения при варьировании y_0 меняется существенно. Так, при $y_0 = 0,5$ см устанавливается квазистационарный режим (рис. 4, б). Малое значение степени превращения $\eta = 0,19$ наблюдается лишь в область максимальной температуры. На конечной нестационарной стадии (кривая 8) степень превращения резко возрастает только в области, близкой к торцу пластины $x \rightarrow 20$ см. При увеличении ширины сканирования картина изменяется: о квазистационарном режиме говорить уже не приходится. Формируется широкая зона реакции; практически полное превращение в по-

крытии происходит за конечное время после того, как движущийся внешний источник покинет образец.

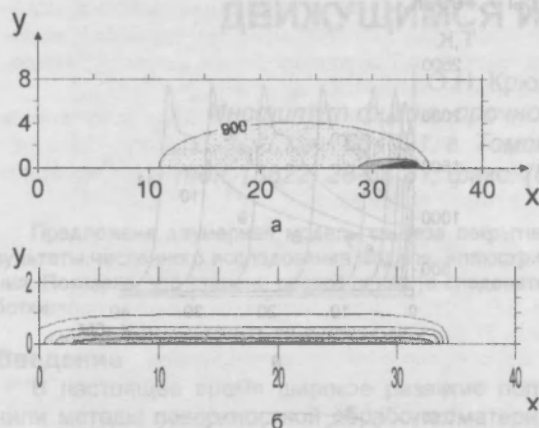


Рис. 3. Размеры ванны расплава и зоны термического влияния (а), (б) – степень превращения к моменту установления. $q_0=700$, $V=0,5$

Заметим, что процесс синтеза покрытия можно характеризовать временем начала превращения t_i (выбранным в соответствии с тем или иным критерием), временем установления квазистационарного режима (если он наблюдается). Эти параметры имеют аналоги и в классической тепловой теории зажигания и горения. Дополнительно технологический процесс можно характеризовать суммарной степенью превращения

$$I = \left[\int_0^{H_x} \int_0^{H_y} \eta(x, y) dx dy \right] \cdot \frac{1}{H_x H_y}$$

и ее зависимостью от условий синтеза, что непосредственно представляет интерес для технологии.

Дополнение модели подробной схемой химического превращения и соответствующими ей кинетическими уравнениями позволит дать состав покрытия после обработки.

NUMERICAL INVESTIGATION OF COATING SYNTHESIS ON THE BASE AT THE REACTION INITIATION BY MOVING ENERGY SOURCE

Kryukova Olga. N, Knyazeva Anna G.

Institute of strength physics and materials science SB RAS, 634021, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/1,
phone: (3822) 286-831, fax: 492-576, okruk@ms.tsc.ru, anna@ispms.tsc.ru

Two dimensional model of coating synthesis is suggested for the condition of electron-beam treatment. The results of numerical investigations of the model are presented and illustrate the role of technology parameters in the conversion regimes. It is shown that the conversion degree (hence, the chemical compound of the coating) depends essentially on treatment regime.

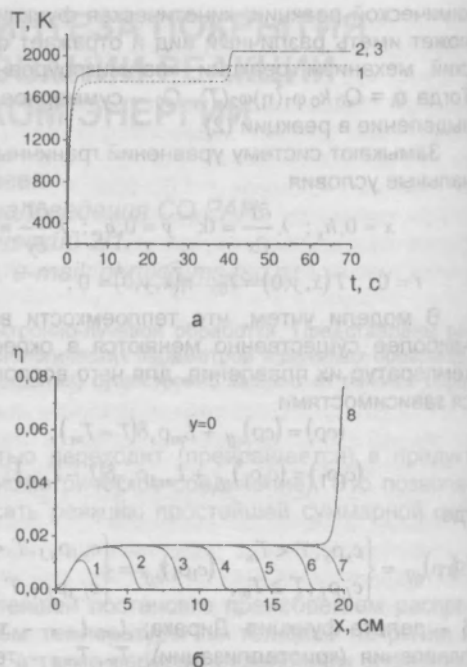


Рис. 4. Зависимость температуры от времени (а), кривая 1. – $y_0=0,5$ см, кривые 2 и 3 совпадают – $y_0=2$ и $y_0=10$, а также пространственное распределение степени превращения (б) при ширине сканирования – $y_0=0,5$ $t=1$ – 6 с; 2.– 10; 3.–18; 4.– 24; 5.– 30; 6.– 36; 7.– 40; 8.– 60

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 06-08-81006-Бел а.

Список литературы

1. Knyazeva A.G., Pobol I.L., Gordienko A.I. Coating formation in SHS-regime during thermal treatment of material by moving energy source // Proc/ 7th Inter. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk, Russia, 2004. – P. 178-182.
2. Рыкалин Н.Н., Зуев И.В., Уалов А.А. Основы электронно-лучевой обработки материалов. – М.: Машиностроение, 1978. – 239 с.
3. Мержанов А.Г. Процессы горения и синтез материалов. – Черноголовка: изд-во ИСМАН, 1988. – 236 с.