

УДК 621.7937

**ОЦЕНКА ДИФФУЗИИ ЭЛЕМЕНТОВ НАПЫЛЕННЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА  
МИКРОРЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА**

В.И.Большаков, В.И.Харченко, А.Я. Спильник, В.И.Журавель.

*Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры.*

Исследования процесса плазменного напыления покрытий показывает [ 1], что формирование слоя происходит из частиц металла, находящихся в расплавленном состоянии. Возможные процессы атомного взаимодействия, приводящие к диффузионной связи частиц между собой и основой происходят при столкновении, деформации, растекании и охлаждении жидких частиц на поверхности подложки за счет механической и тепловой энергии частиц. При этом наблюдается период ретардации диффузии атомов при их переходе из одного состояния в другое [ 2 ].

В работах [ 3, 4 ] отмечается, что протекание диффузионных процессов при напылении возможно по границам зёрен в подложке и дислокациям. Так, для серебра коэффициент самодиффузии по дислокациям и границам зёрен равен  $D \approx 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  при температуре в контакте  $T_k = 1000^\circ\text{К}$  и глубине диффузии  $X = 3,68 \cdot 10^{-5} \text{ см}$ . В общем случае дислокации, границы зёрен, внешняя поверхность лишь ускоряют диффузию.

Кроме указанных дефектов, ускоряющих диффузию при напылении, неравновесные вакансии, вызванные деформацией частиц при высокой температуре, будут также ускорять диффузию [ 5 ].

Для условий твёрдо-жидкого взаимодействия, соответствующего плазменному напылению, при наличии дефектов структуры произвести расчет диффузионных процессов возможно с учётом некоторых допущений, принятых в данной работе :

- при напылении в процессе движения от плазмотрона до подложки частицы находятся в жидком состоянии;
- на границе раздела нагретая частица – подложка диффузия происходит в жидком состоянии ;
- поверхностная диффузия и конвективное перемешивание в расчете не учитывались.

С учётом изложенных допущений расчёт коэффициентов диффузии производили на основе частного решения второго закона Фика при изменении концентрации диффузанта на торце ограниченного капилляра при  $x = \ell$  [ 5 ].

Считаем, что диффузия происходит в направлении оси «х» на участке длиной  $\ell$  при следующих граничных условиях :

$$t > 0, 0 < x < \ell; \quad C(x, 0) = C_0; \quad C(0, t) = C_p;$$

$$\frac{dC(x, t)}{dx} \Big|_{x=\ell} = 0$$

Для диффузии в жидких расплавах использовали решение уравнения 2 – го закона Фика [ 5 ] в виде :

$$\frac{\tilde{N}(\ell, t) - \tilde{N}_p}{\tilde{N}_i - \tilde{N}_p} = \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n-1} \exp \left[ -\frac{\pi^2}{4} (2n-1)^2 \frac{Dt}{l^2} \right],$$

где,  $C(\ell, t)$  – концентрация вещества на расстоянии  $\ell = x$  от плоскости раздела :

$C_0$  – исходная концентрация вещества :

$C_p$  – концентрация диффундирующего вещества в среде, куда происходит диффузия в момент времени  $t = 0$ .

Для определения основных параметров диффузии – критерия диффузии  $\left(\frac{Dt}{l^2}\right)$ , коэффициента диффузии ( $D$ ) и глубины диффузии по

имеющимся табличным данным, необходимо определить отношение концентрации диффундирующих веществ. Для этого необходимо знать величины  $C(\ell, t)$ ,  $C_0$ ,  $C_p$ .

Определение основных параметров диффузии при плазменном напылении производили для композиционного покрытия из алюминид никеля ( $AlNiP$  -  $Al20\%$ ,  $Ni 72,5 \%$ ,  $P 7,5 \%$ ) – подслоя окиси алюминия ( $Al_2O_3$ ) – 2-й слой, нанесенного на предварительно никелированную подложку из сплава АК -4. Распределение элементов, составляющих покрытие, определяли на установке микрорентгеноспектрального анализа типа ХМА – 5В «Хитачи» в направлении по нормали к основе.

Расположение границ отдельных слоев покрытия определяли металлографическим способом в сочетании с данными микрорентгено-спектрального анализа (рис 1, 2).

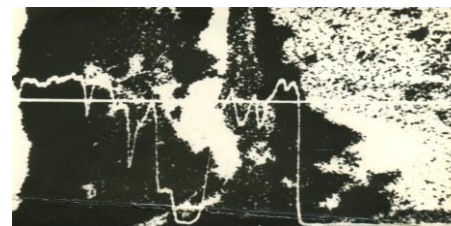
На этих рисунках показано положение никель-фосфорного слоя на подложке АК – 4, а также положение никель-алюминиевого подслоя и слоя окиси алюминия. На рис 1а показано расположение фазы богатой алюминием (тёмное поле), распределение алюминия в покрытии и линия прохождения электронного луча. На рис. 1б видна фаза богатая никелем (тёмное поле) и распределение никеля в покрытии. На рисунках наиболее чётко определяется положение никель-фосфорного (NiP) слоя, где его концентрация изменяется незначительно. Кислород в покрытии распределен неравномерно – наблюдается изменение его от нулевого значения в слое NiP до максимального – в слое  $Al_2O_3$  (см. рис 2а)

По известным значениям концентрации алюминия в сплаве АК-4, никеля и фосфора в слое NiP, определенных анализом и используя рис 1,2 получаем распределение элементов по сечению покрытия (рис.3,4).

На этих рисунках показано положение отдельных слоёв покрытия и изменение концентрации алюминия, никеля, кислорода и фосфора по сечению покрытия, а также положение плоскостей раздела  $pr_1$  –  $pr_3$  (см. рис. 3 и 4). Каждая плоскость раздела проведена через точку пересечения условной

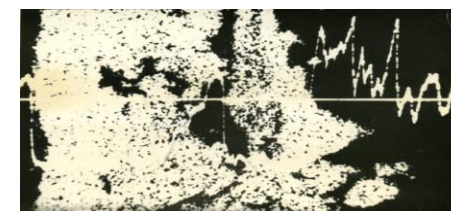


«а» Темная фаза – Al, светлая фаза – Ni

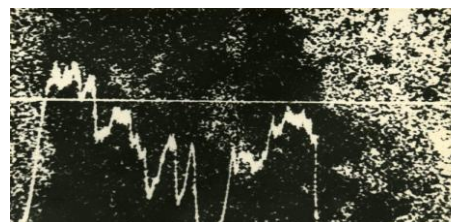


«б» Темная фаза – Ni, светлая фаза – Al

Рис. 1. Структура покрытия и распределения алюминия («а») и никеля («б») в слоях NiP-AlNiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (основа – сплав АК-4) Микроанализатор – ХМА-5В.

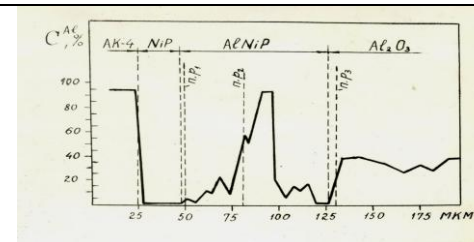


а

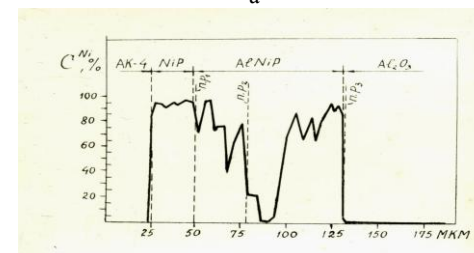


б

Рис. 2. Структура покрытия и распределения кислорода («а») и фосфора («б») в слоях NiP-AlNiP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (основа – сплав АК-4) Микроанализатор – ХМА-5В.

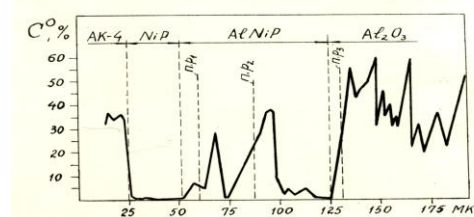


а

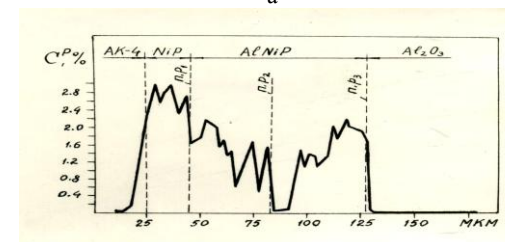


б

Рис. 3. Распределение алюминия «а» и никеля «б» в покрытии из алюминида никеля (Al-NiP 20-80%) и окиси алюминия (основа – АК-4, подслой NiP) П.р1-п.р3- плоскости раздела



а



б

Рис. 4. Распределение кислорода «а» и фосфора «б» в покрытии из алюминида никеля (Al-NiP 20-80% P = 7%) и окиси алюминия (основа – АК-4, подслой NiP) П.р1; п.р2 ; п.р3 - плоскости раздела

линии пересечения электронного луча и линии границы соответствующей фазы на фотоснимке микроструктуры покрытия. Плоскость раздела  $pr_1$  определяет положение подслоя из никель-фосфора NiP и покрытием AlNiP: плоскость  $pr_2$  – между алюминием и никелем в покрытии AlNiP: плоскость  $pr_3$  – между окисью алюминия и алюминием, никелем.

Предварительный анализ графиков (рис 3,4) показывает, что, судя по углу наклона концентрационных линий, диффузионное взаимодействие при плазменном напылении происходит не одинаково для различных плоскостей раздела. Наиболее чётко и наглядно диффузионное взаимодействие видно для плоскости  $pr_2$  (AlNiP), где для всех исследуемых элементов глубина диффузии наибольшая. В плоскостях  $pr_1$  и  $pr_3$  диффузионное взаимодействие заметно меньше, что видно по углу наклона линий и глубине. Исключение составляет кислород, для которого заметна диффузия во всех плоскостях раздела. В целом, исходя из анализа, для процесса плазменного напыления, как видно, характерно неравномерное распределение элементов в покрытии.

Используя полученные графические зависимости распределения элементов (рис 3 и 4) составляли таблицу значений концентраций в зависимости от «х».

Исходная концентрация диффундирующих веществ (Co) определяется по данным химического анализа порошков композиционных материалов. Исходная концентрация веществ этих материалов составляет: (хим.соединение NiP) никель-фосфорный подслоя –  $Co^{Ni} = 97\%$ ,  $Co^P = 3\%$ , композиционный порошок на основе алюминия с NiP оболочкой –  $Co^{Al} = 99,9\%$ ,  $Co^{Ni} = 92,5\%$ ,  $Co^P = 7,5\%$ .

Для напыления наружного слоя покрытия использовали химически чистую окись алюминия ( $Al_2O_3 = 52,93\%$ , Al, 47,070),  $Co^0 = 56\%$  (определенное анализом).

Концентрация диффундирующих веществ «Cr» в среде, куда происходит диффузия в момент времени  $t=0$  составляет :

$$\begin{aligned} Cr^{Al} &= 0 \text{ (Al} \rightarrow \text{NiP)}: Cr^{Al} = 0 \text{ (Al} \rightarrow \text{Ni)}: Cr^{Al} = 52,93 \text{ (Al} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3). \\ Cr^{Ni} &= 72,5 \text{ (NiP} \rightarrow \text{Ni Al)}: Cr^{Ni} = 0 \text{ (Ni} \rightarrow \text{Al)}: Cr^{Ni} = 0 \text{ (Ni} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3), \\ Cr^0 &= 0 \text{ (0} \rightarrow \text{NiP)}: Cr^0 = 0 \text{ (0} \rightarrow \text{NiAl)}: Cr^0 = 21,5\% \text{ (0, Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{AlNi)}, \\ Cr^P &= 3\% \text{ (P} \rightarrow \text{NiP)}: Cr^P = 0 \text{ (P} \rightarrow \text{Al)}: Cr^P = 0 \text{ (P} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3). \end{aligned}$$

Стрелка указывает предполагаемое направление диффузии веществ со стороны более высокой концентрации в сторону более низкой.

Определяем отношение концентраций  $\Theta$  для различных значений «х» :

$$\Theta = \frac{\tilde{N} - \tilde{N}\delta}{\tilde{N}\tilde{t} - \tilde{N}\delta},$$

По найденным значениям отношений концентраций  $\Theta$  определяем коэффициенты диффузии, используя табличные данные [6, табл. 211]. Соответствующему значению отношения концентраций  $\Theta$  отвечает критерий  $Dt/4x^2$ , где для определения D необходимо знать время диффузии t.

Предполагаем, что время диффузии t состоит из времени пребывания частиц в плазменной струе, время диффузии  $t_1$  и времени контактного пребывания частиц с подложкой, время диффузии  $t_2$ : время диффузии  $t = t_1 + t_2$

При скорости частиц , крупностью 50-100 мкм, 90-120 м/с и дистанции напыления 150 мм время пребывания частиц в плазменной струе  $t_1$  составит :  $t_1 = 1,2 \cdot 10^{-3} - 1,6 \cdot 10^{-3}$  с.

Для расчётов времени принимаем среднее время пребывания частиц в плазменной струе  $t_1 = 1,4 \cdot 10^{-3}$  с.

По данным [4] принимаем  $t_2 = 10^{-3}$  с, тогда время диффузии составит :  $t = 2,4 \cdot 10^{-3}$  с.

По известному значению критерия диффузии находим коэффициенты диффузии для алюминия, никеля, кислорода и фосфора.

Из графиков на рис 3 и 4 можно заключить, что глубина диффузии для алюминия, никеля, кислорода и фосфора по плоскостям раздела составит :

алюминий	пр <sub>1</sub> - $4,98 \cdot 10^{-4}$ см,	никель	пр <sub>1</sub> - $4,15 \cdot 10^{-4}$ см,
	пр <sub>2</sub> - $1,82 \cdot 10^{-3}$ см		пр <sub>2</sub> - $1,07 \cdot 10^{-3}$ см,
	пр <sub>3</sub> - $4,98 \cdot 10^{-4}$ см		пр <sub>3</sub> - $4,15 \cdot 10^{-4}$ см,
кислород	пр <sub>1</sub> - $1,41 \cdot 10^{-3}$ см,	фосфор	пр <sub>1</sub> - $2,49 \cdot 10^{-4}$ см,
	пр <sub>2</sub> - $1,82 \cdot 10^{-3}$ см,		пр <sub>2</sub> - $4,15 \cdot 10^{-4}$ см,
	пр <sub>3</sub> - $7,47 \cdot 10^{-4}$ см,		пр <sub>3</sub> - $5,81 \cdot 10^{-4}$ см.

Анализируя полученные данные , в общем случае, можно заключить, что диффузия исследуемых элементов имеет такой же порядок, как и диффузия элементов в жидких расплавах ( $D = 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с.). В зависимости от расстояния коэффициент диффузии изменяется от  $3,15 \cdot 10^{-7}$  до  $5,68 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с, т.е., имеется значительное различие коэффициента диффузии, что можно объяснить только различными температурными условиями нахождения частиц в плазменной струе, различной температурой частиц по их сечению и различием температурных условий формирования покрытия. Значительное различие коэффициента диффузии одного и того же элемента в покрытии является характерной, отличительной особенностью процесса плазменного напыления.

Повышенную диффузионную активность элементов в плоскости пр<sub>2</sub> можно объяснить прохождением экзотермической реакции образования алюминид никеля. В то же время наблюдаются пониженные значения диффузии исследованных элементов в слой из окиси алюминия, что часто является причиной отслоения этого слоя в процессе эксплуатации. В дальнейшем необходимо разрабатывать составы подслоев и способы, повышающие параметры диффузии элементов в слой из керамических окислов.

Пониженные значения диффузии никеля и повышенные для кислорода в плоскости пр<sub>2</sub> свидетельствуют об интенсивном протекании высоко-температурного процесса окисления частиц при напылении на воздухе.

Низкая диффузия никеля в плоскости пр<sub>1</sub> означает пониженный температурный контакт в месте создания частиц с подложкой , что может привести к отслоению покрытия. По сравнению с другими элементами наблюдается равномерное распределение фосфора для разных плоскостей раздела.

Из всех исследуемых элементов максимальной глубиной диффузии обладает алюминий и кислород ( $1,82 \cdot 10^{-3}$  см) в слое алюминид никеля (пр<sub>2</sub>), фосфор же в плоскости пр<sub>1</sub> имеет максимальную глубину диффузии -

$2,49 \cdot 10^{-4}$  см. Очень малые значения глубины диффузии характерны для процесса плазменного напыления. Для получения качественных покрытий важно получить равномерное распределение концентрации элементов по сечению покрытия и таким образом уменьшить перепад значений параметров диффузии. Для этих целей можно применять такие способы, как диффузионный отжиг деталей с покрытием, оплавление покрытий, плазменное напыление в вакууме или в контролируемой атмосфере, напыление на заранее подогретую подложку. Для исследуемого композиционного покрытия можно рекомендовать диффузионный отжиг в защитной атмосфере.

### ВЫВОДЫ

1. Предложена методика расчёта параметров диффузии элементов в напыленном покрытии из условия нахождения частиц в жидком состоянии.
2. Для покрытия из алюминид никеля и окиси алюминия, полученного путем плазменного напыления на предварительно никелированную подложку из сплава АК-4, коэффициенты диффузии элементов составляют :

алюминия	$1,31 \cdot 10^{-4} - 6,7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
никеля	$3,81 \cdot 10^{-4} - 3,15 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
кислорода	$5,68 \cdot 10^{-4} - 7,75 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
фосфора	$4,54 \cdot 10^{-5} - 1,64 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ ;
3. Наблюдается повышенная диффузионная активность элементов в слое из алюминид никеля по сравнению с диффузией элементов в слой из окиси алюминия.
4. В напыленном покрытии алюминий, никель и кислород распределены неравномерно, а фосфор распределен равномерно.
5. Алюминий и кислород в покрытии имеют максимальную глубину диффузии ( $1,82 \cdot 10^{-3}$  см) по сравнению с глубиной диффузии никеля ( $1,07 \cdot 10^{-3}$  см) и фосфора ( $4,15 \cdot 10^{-4}$  см).

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. – М.: Наука, 1977. – 270 с.
2. Тушинский Л.И., Плохов А.В. Исследование структуры и физико-механических свойств покрытий. – Новосибирск. : Наука, 1986.
3. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978.
4. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. Пер. с англ. – М.: Химия, 1974.
5. Зайт В. Диффузия в металлах. Пер. с нем. М.: Иностранная литература, 1958.