

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТОНКИХ СЛОЯХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ ПРИ ПЕРИОДИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ РАЗРЯДОВ

Б. С. Сеплярский, Т. П. Ивлева, Е. А. Левашов*

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 142432 Черноголовка
sepl@ism.ac.ru

*Научно-учебный центр СВС Московского государственного института стали и сплавов (технологического университета) и Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, 119049 Москва

Численно исследована динамика получения покрытия из слоя реакционноспособной шихты методом терморекционного электроискрового упрочнения. Показано, что основным параметром, определяющим тепловой режим нанесения покрытия, является исходная толщина слоя шихты. Определена область параметров осуществления процесса в режиме горения и в режиме квазиобъемного превращения. Изучено влияние частоты воздействия разрядов и теплофизических характеристик шихты и упрочняемой подложки на длительность времени нанесения покрытия. Установлено, что для конкретной шихты характерную температуру химического превращения можно регулировать, изменяя мощность электрического разряда и, соответственно, тепловой поток на активной стадии процесса, в то время как для образования покрытия при этой характерной температуре нужно, чтобы толщина активного слоя была меньше некоторого критического значения.

Ключевые слова: математическое моделирование, химическое превращение, смеси, воздействие, заряд.

Одним из хорошо зарекомендовавших себя методов поверхностного упрочнения штампового, валкового и режущего инструментов является электроискровое легирование [1]. Авторы работ [2, 3] для получения функциональных покрытий применяли электроды, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4]. При этом для каждой конкретной задачи по упрочнению поверхности необходимо было разработать технологию, позволяющую получать электроды нужного состава.

В работах [5–7] впервые предложено соединить процессы электроискрового легирования и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в межэлектродном пространстве. Этот метод получил название терморекционного электроискрового упрочнения (ТРЭУ). Идея метода ТРЭУ состоит в том, что под действием электрического разряда определенной мощности осуществляется не только перенос легирующего вещества к

подложке, но и инициируется химическая экзотермическая реакция между компонентами шихты, которая помещена в трубчатый электрод — катод. В отличие от способа получения покрытий, предложенного в [2, 3], в методе ТРЭУ получение покрытия нужного состава достигается простым варьированием состава шихты, помещаемой в трубчатый электрод, а также энергетических параметров работы установки. Для успешной реализации метода необходимо, чтобы химическая реакция между компонентами шихты прекращалась после отрыва электрода от легируемой поверхности, когда электрическая цепь разрывается и ток по ней не течет. Эксперименты [5–7] показали, что заметное увеличение производительности процесса происходит только тогда, когда тепловыделение химической реакции сопоставимо с энергией импульсных разрядов.

В данной работе с помощью математического моделирования впервые исследованы тепловые режимы нового варианта процесса ТРЭУ. Суть метода состоит в следующем: слой

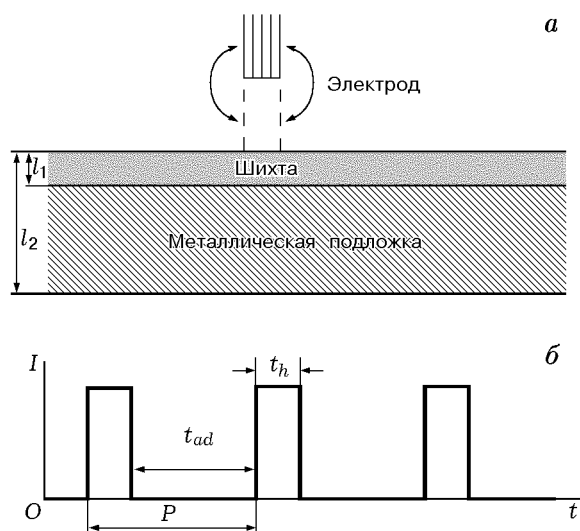


Рис. 1. Принципиальная схема процесса терморекционного электроискрового упрочнения (а) и зависимость силы тока в цепи от времени (б)

реакционноспособной шихты нужного состава толщиной $60 \div 300$ мкм наносится на упрочняемую поверхность, электрический разряд, возникающий при периодическом контакте электрода с упрочняемым изделием через слой шихты, обеспечивает нагрев шихты в месте контакта и инициирует химическую экзотермическую реакцию между ее компонентами. В результате химического превращения на поверхности образца образуется защитный слой. В данном варианте метода практически не расходуется материал электрода, а необходимые технологические характеристики покрытия достигаются варьированием состава шихты, толщины наносимого слоя, мощности и длительности искрового разряда. Целью теоретической части работы являлось изучение влияния основных параметров процесса: времени t_h контакта электрода с поверхностью, в течение которого течет ток и прогревается слой шихты и подложки; времени t_{ad} между контактами электрода с поверхностью, когда в цепи отсутствует электрический ток и на поверхности шихты задаются адиабатические условия; мощности разряда, который определяет величину теплового потока; толщины слоя шихты, от которого зависит температурный режим реагирования шихты, а также предварительного подогрева подложки — на временные характеристики химического превращения и тепловой режим образования защитного слоя.

Рассматривается следующая модель процесса (рис. 1). В момент времени $t = 0$ электрод-катод приводится в контакт со слоем шихты на поверхности подложки-анода и тем самым замыкает электрическую цепь. Протекающий электрический ток разогревает компоненты реагирующего слоя. За счет прогрева вещества скорость химической реакции в поверхностных слоях шихты резко возрастает, что может привести к ее воспламенению и сгоранию. Считается, что основное сопротивление сосредоточено на границе контакта электрод — шихта, где выделяется основное тепло. Предполагается также, что мощность этого тепловыделения постоянна и пропорциональна мощности электрического разряда. Поэтому для математического описания процесса ТРЭУ можно задать постоянный тепловой поток на поверхности контакта электрод — шихта (граничные условия второго рода). В момент времени $t = t_h$ электрод отводится от легируемой поверхности. Электрическая цепь размыкается, и на поверхности слоя шихты ставится адиабатическое граничное условие. Через промежуток времени $\Delta t = t_{ad}$ электрод вновь приводится в контакт с легируемой поверхностью, и далее процесс нагрева повторяется. Таким образом, математическое моделирование процесса нанесения легирующего покрытия с помощью модифицированного метода ТРЭУ сводится к исследованию теплового режима химического превращения слоя реагирующего вещества при периодическом включении источника нагрева. Следует отметить, что электроды, используемые для создания искрового разряда, обычно имеют диаметр $2 \div 3$ мм, а толщина слоя порошковой смеси, как уже отмечалось, составляет $40 \div 300$ мкм. Если предположить, что диаметр искры близок к диаметру электрода, то размер области нагрева намного превышает толщину слоя порошковой смеси. Тогда для выяснения основных закономерностей теплового режима процесса химического превращения можно ограничиться одномерной постановкой задачи. Будем считать, что ось x перпендикулярна поверхности шихты. При этом координата $x = 0$ соответствует внешней поверхности шихты, координата $x = l_1$ — границе шихты с подложкой, а $x = l_2$ — внешней границе подложки. Система уравнений, описывающая такой процесс, в традиционных для теории горения безразмерных переменных имеет следующий вид:

$0 < \xi < L_1$:

$$\frac{\partial \theta_1}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \theta_1}{\partial \xi^2} + (1 - \eta) \exp \frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = \gamma (1 - \eta) \exp \frac{\theta_1}{1 + \beta \theta_1} \quad \text{при } \eta < 1, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = 0 \quad \text{при } \eta \geq 1; \quad (3)$$

$$L_1 < \xi < L_2: \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial \tau} = c_a \frac{\partial^2 \theta_2}{\partial \xi^2}. \quad (4)$$

Начальные условия:

$$\tau = 0, \quad 0 \leq \xi \leq L_2:$$

$$\theta_1 = -\theta_{in}, \quad \theta_2 = -\theta_{in}, \quad \eta = 0.$$

Граничные условия:

$$\xi = 0, \quad nP \leq \tau < nP + \tau_h: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = -\sigma_0;$$

$$\xi = 0, \quad nP + \tau_h \leq \tau < (n + 1)P: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = 0;$$

$$P = \tau_h + \tau_{ad}, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots;$$

$$\xi = L_1: \quad \frac{\partial \theta_1}{\partial \xi} = c_\lambda \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi}, \quad \theta_1 = \theta_2;$$

$$\xi = L_2: \quad \frac{\partial \theta_2}{\partial \xi} = 0.$$

Используемые безразмерные переменные и параметры:

$$\theta_i = \frac{E(T_i - T_*)}{RT_*^2} \quad (i = 1, 2);$$

$$\tau = \frac{t}{t_*}; \quad t_* = \frac{c_p RT_*^2}{Q a_0 E k_0} \exp \frac{E}{RT_*};$$

$$\theta_{in} = \frac{E(T_* - T_{in})}{RT_*^2};$$

$$\xi = \frac{x}{x_*}; \quad x_*^2 = a_1 t_*; \quad \beta = \frac{RT_*}{E}; \quad \gamma = \frac{c_1 RT_*^2}{Q E a_0};$$

$$c_a = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\lambda_2}{c_2 \rho_2} \frac{c_1 \rho_1}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} c_c;$$

$$c_c = \frac{c_1 \rho_1}{c_2 \rho_2}; \quad c_\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1};$$

$$L_1 = \frac{l_1}{x_*}; \quad L_2 = \frac{l_2}{x_*}; \quad \eta = \frac{a_0 - a}{a_0}; \quad P = \frac{p}{t_*};$$

$$\sigma_0 = \frac{E x_* q_0}{RT_*^2 \lambda}; \quad \tau_{ad} = \frac{t_{ad}}{t_*}; \quad \tau_h = \frac{t_h}{t_*}.$$

Здесь T_i ($i = 1, 2$) — температура (здесь и далее индекс 1 относится к слою шихты, 2 — к металлической подложке); T_{in} — начальная температура подложки и шихты; x — пространственная координата; a , a_0 — текущая и начальная концентрации лимитирующего компонента в исходной шихте; T_* — масштабная температура, которая выбирается из физических соображений; t — время; x_* , t_* — масштабы координаты и времени; η — степень превращения исходной смеси в продукт реакции; t_h , t_{ad} — длительность стадии прогрева и отсутствия электрического тока в цепи соответственно; λ_i ($i = 1, 2$) — эффективные значения теплопроводности; c_i , ρ_i — теплоемкости и плотности шихты и подложки; E , k_0 — энергия активации и предэкспоненциальный множитель реакции; R — универсальная газовая постоянная; Q — тепловой эффект реакции на единицу массы конденсированной смеси; l_1 — толщина слоя шихты; l_2 — суммарная толщина шихты и подложки; a_i ($i = 1, 2$) — коэффициент температуропроводности; q_0 — поток тепла на поверхности шихты на стадии разряда; θ_i ($i = 1, 2$), ξ , τ — безразмерные температура, координата и время; τ_h , τ_{ad} — безразмерные длительности стадий прогрева и отсутствия электрического тока в цепи соответственно; L_1 — безразмерная толщина слоя шихты; L_2 — суммарная безразмерная толщина слоя шихты и металлической подложки; β и γ — малые параметры теории горения; σ_0 — безразмерное значение потока энергии на стадии нагрева; P — безразмерная длительность периода; n — номер периода.

При записи системы уравнений предполагали, что кинетика взаимодействия описывается реакцией первого порядка, а потери тепла во внешнюю среду равны нулю.

Основная цель исследования состоит в выявлении таких значений определяющих параметров, которые позволят проводить процесс ТРЭУ в контролируемых условиях, т. е. можно будет добиться превращения исходной шихты в покрытие, не допустив при этом разогревов, существенно превышающих заранее определенный уровень. В наших расчетах в качестве такого уровня принималась температура зажигания T_{ign} слоя исходной шихты большой (в предельном случае бесконечной) толщины постоянным потоком энергии q_0 . Из результатов тепловой теории зажигания известно [8, 9], что если температура поверхности шихты превысит T_{ign} на 2–3 характерных температурных интервала RT_{ign}^2/E , то дальнейший рост температуры будет носить прогрессивный характер (чем больше температура, тем больше скорость нагрева) и хорошо описывается аналитическими формулами, полученными в теории адиабатического теплового взрыва [8]. Особенно важно отметить, что контролировать рост температуры на стадии теплового взрыва практически невозможно и в результате тепловыделения химической реакции поверхностные слои разогреваются до высоких температур, значительно превышающих адиабатическую температуру сгорания шихты T_{ad} ($T_{ad} = T_{in} + a_0Q/c_1$). Поэтому допустить разогрев шихты выше T_{ign} нельзя, так как это может привести к пережогам в получаемом покрытии и неоднородности его физико-химических свойств. Численное значение T_{ign} является функцией мощности внешнего потока энергии на стадии разряда, теплофизических характеристик шихты и продуктов реакции, а также теплового эффекта и кинетических характеристик реакции взаимодействия исходных компонентов [8, 9]. Как показали численные расчеты, выполненные в широком диапазоне определяющих параметров, при выборе величины T_{ign} в качестве масштабной температуры T_* процесс нагрева шихты можно разбить на две стадии. При $T < T_*$ нагрев протекает как инертный, а при $T \geq T_*$ происходит превращение основной массы исходной шихты.

Для определения T_{ign} будем использовать методы тепловой теории зажигания [9, 10]. Однако прежде чем непосредственно перейти к вычислению T_{ign} , следует отметить, что для данной задачи другим параметром, разделяющим различные тепловые режимы нанесения покрытий, является время задержки зажига-

ния τ_{ign} слоя бесконечной толщины. Действительно, если $\tau_h > \tau_{ign}$, то сгорание шихты происходит за одно касание электрода и конкретное значение τ_h практически не влияет на свойства покрытия. При $\tau_h < \tau_{ign}$ время полного превращения шихты и, соответственно, тепловой режим нанесения покрытий являются функцией τ_h . Поэтому, прежде чем перейти непосредственно к анализу процесса ТРЭУ, необходимо определить температуру и время задержки зажигания реакционноспособного вещества (при $L_1 \rightarrow \infty$), имеющего тот же состав, что и используемая шихта, при граничных условиях второго рода ($\tau_h \rightarrow \infty$).

Численный расчет [9, 11] позволил выявить следующие основные особенности процесса воспламенения, которые должна учитывать приближенная теория: профиль температуры в шихте вплоть до момента зажигания близок к распределению температуры в инертном веществе с теми же теплофизическими характеристиками; интервал времени до момента, когда интегральное тепловыделение от химической реакции Q_{ch} сравнивается с теплоприходом от внешнего источника тепла σ_0 , практически совпадает с временем зажигания, определяемым по резкому росту температуры на поверхности тела. На основании этих фактов в качестве T_{ign} примем такую температуру поверхности тела, при которой выполняется равенство

$$\sigma_0 = Q_{ch}, \quad (5)$$

где

$$Q_{ch}(\tau) = \int_0^\infty \exp \frac{\theta(\tau, \xi)}{1 + \beta\theta(\tau, \xi)} d\xi. \quad (6)$$

При вычислении интеграла в (6) будем учитывать особенности профиля температуры вблизи поверхности, а также пренебрежем произведением $\beta\theta(\tau, \xi)$ по сравнению с единицей в показателе экспоненты. Как видно из результатов численных расчетов, проведенных в [9, 11, 12] и авторами, вплоть до выполнения равенства (5) этот профиль близок к линейному с наклоном $-\sigma_0$. В этом случае изменение температуры в поверхностных слоях вещества с высокой точностью описывается уравнением

$$\theta(\tau, \xi) = \theta_s(\tau) - \sigma_0\xi, \quad (7)$$

где $\theta_s(\tau)$ — температура на поверхности вещества $\xi = 0$. Так как рассматриваются сильноактивированные реакции, когда $E(T_{ign} - T_{in})/RT_{ign}^2 \gg 1$, то основной вклад в интеграл (6) дают поверхностные слои вещества, в которых изменение температуры относительно $\theta_s(\tau)$ порядка одного-двух характерных температурных интервалов (одной-двух единиц в наших безразмерных переменных). Поэтому при вычислении интеграла (6) полученный линейный профиль температур формально можно продлить до $\xi \rightarrow +\infty$, так как при низких температурах ($\theta \leq -\theta_{in}$) скорость химической реакции пренебрежимо мала и, следовательно, значение интеграла (6) при таком изменении нижнего предела не меняется. С учетом того, что в качестве масштабной температуры выбрана температура воспламенения вещества, выражение для Q_{ch} в момент зажигания ($\tau = \tau_{ign}$, $\theta_s(\tau) = 0$) с учетом (7) принимает вид

$$Q_{ch} = \int_0^{\infty} \exp(-\sigma_0 \xi) d\xi = \frac{1}{\sigma_0}. \quad (8)$$

Поскольку профиль температуры линейный, выражение (5) имеет простой физический смысл: в момент зажигания тепловыделение химической реакции равно потоку тепла в холодные слои вещества, что совпадает с критическим условием очагового теплового взрыва при линейном профиле температур.

Подставляя (8) в (5), имеем

$$\sigma_0^2 = 1. \quad (9)$$

Однако, как показано в [11], удобнее определять температуру T_{ign} из равенства

$$\sigma_0^2 = 2 = \sigma_{st}^2, \quad (10)$$

где $\sigma_{st} = \sqrt{2}$ — безразмерный поток тепла из зоны реакции в стационарной волне горения с максимальной температурой в зоне реакции, равной температуре воспламенения T_{ign} . В размерных переменных соотношение (10) принимает вид

$$q_0^2 = 2\lambda_1 \rho_1 Q a_0 \frac{RT_{ign}^2}{E} k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT_{ign}}\right) \quad (11)$$

и позволяет рассчитывать значение T_{ign} по известному значению q_0 . Как следует из (11), T_{ign}

возрастает вместе с ростом мощности разряда, поскольку при этом увеличивается внешний тепловой поток.

Как показали результаты численных расчетов [11], при таком выборе температуры воспламенения равенство $\sigma_0 = Q_{ch}$ достигается при $0 < \theta_s < 1$, что доказывает оправданность пренебрежения произведением $\beta\theta$ по сравнению с единицей при вычислении интеграла в (6) и тем самым позволяет упростить вид аналитического выражения для вычисления τ_{ign} .

Непосредственная подстановка выражения (10) в закон изменения температуры поверхности инертного тела при граничных условиях второго рода [13] дает возможность определить время задержки зажигания τ_{ign} :

$$\tau_{ign} = \pi \theta_{in}^2 / 8. \quad (12)$$

Выражение (12) получено для реагирующего слоя большой толщины, т. е. для случая $L_1 \gg 1$. Однако используемые в экспериментах слои шихты имеют толщину всего в несколько раз больше размеров зоны реакции в волне безгазового горения [14]. Поэтому значения L_1 , используемые в расчетах, не превышали нескольких единиц. Численная проверка применимости формулы (12) для вычисления τ_{ign} при зажигании тонких слоев реакционного вещества, нанесенного на инертную подложку, показала, что формула (12) дает заниженное значение τ_{ign} . Однако ошибка не превышает 20 %, поэтому величину τ_{ign} можно по-прежнему считать параметром, характеризующим критическое значение длительности активной стадии процесса τ_h , разделяющее различные тепловые режимы нанесения покрытий. Отметим, что в основной серии расчетов использовалось значение τ_h , в несколько раз меньшее, чем τ_{ign} .

Задача решалась методом конечных разностей по неявной схеме. Использовалась встречная прогонка с условием сопряжения (равенства температур и потоков тепла) на границе шихта — подложка. Расчетная сетка была неравномерной, подвижной, с нефиксированным числом узлов и адаптировалась к решению: в области больших градиентов температур обеспечивалось сгущение узлов сетки.

Прежде чем перейти к обсуждению результатов расчетов, введем понятие времени нанесения покрытия τ_{cov} , которое определяли следующим образом. Будем считать, что процесс нанесения покрытия завершен, если степень превращения шихты η на границе шихта —

подложка достигает 98 %. Из практики нанесения покрытий с помощью метода ТРЭУ хорошо известно [6, 7], что только при больших глубинах превращения на границе шихта — подложка можно достичь хорошей адгезии покрытия и подложки.

Было проведено несколько серий расчетов. В первой серии считалось, что отношение τ_h/τ_{ad} постоянно и меняется только длительность периода колебаний электрода P ($P = \tau_h + \tau_{ad}$). Такие расчеты проводились при различных значениях параметра θ_{in} ($\theta_{in} = 5, 10, 15$), отношения τ_h/τ_{ad} и толщины слоя шихты L_1 . Следует отметить, что при данном выборе масштабной температуры меньшие значения параметра θ_{in} соответствуют большим значениям T_{ign} и, следовательно, большей мощности разряда.

Суммируя результаты расчетов, можно констатировать, что значение τ_{cov} возрастает с уменьшением P . Этот результат становится понятным, если учесть, что при малых значениях P , когда длительность периода становится меньше времени тепловой релаксации τ_r слоя шихты ($\tau_r \approx L_1^2$), исходная задача сводится к нагреву шихты не переменным, а постоянным тепловым потоком меньшей мощности, $\sigma_{01} = \sigma_0 \tau_h / P$.

Непосредственная подстановка нового выражения для потока в закон изменения температуры поверхности инертного тела при граничных условиях второго рода [13] позволяет определить время задержки зажигания для $P \ll \tau_r$:

$$\tau_{ign} = \pi \theta_{in}^2 / 4\sigma_{01}^2 = \pi \theta_{in}^2 P^2 / 8\tau_h^2. \quad (13)$$

Для различных значений θ_{in} , P , c_λ определялись такие значения $L_1 = L_{cr}$, чтобы при $L_1 < L_{cr}$ разогрев шихты и конденсированных продуктов при $0 < \tau \leq \tau_{cov}$ не превышал $1 \div 1,5$ характерных интервалов RT_{ign}^2/E . Оказалось, что такие условия практически всегда достигаются, если $L_1 < 1$. Поэтому в качестве L_{cr} примем значение $L_1 = 1$.

Типичная картина изменения основных характеристик процесса ТРЭУ при $L_1 > L_{cr}$ показана на рис. 2: изменение во времени глубины превращения $\eta = \eta(\tau, \xi = L_1)$ и температуры исходной смеси на границе шихта — подложка $\theta = \theta(\tau, \xi = L_1)$, среднеинтегральной глубины превращения в слое шихты $\bar{\eta} =$

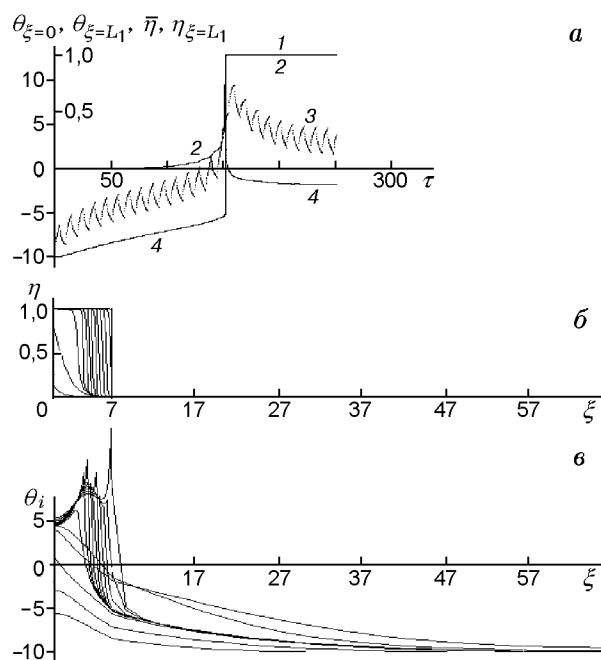


Рис. 2. Основные характеристики процесса ТРЭУ при $L_1 > L_{cr}$:

a: 1 — $\bar{\eta}$, 2 — $\eta_{\xi=L_1}$, 3 — $\theta_{\xi=0}$, 4 — $\theta_{\xi=L_1}$; *б*, *в* — соответственно η и θ_i при $\tau = 50; 100; 146,7; 151,4; 151,6; 151,68; 151,78; 151,89; 151,98; 152,15; 152,35; 152,61; 152,7; 183,3$ (линии на рисунке слева направо); $\tau_{cov} = 152,7$, $\sigma_0^2 = 2$, $\theta_{in} = 10$, $\gamma = 0,08$, $\beta = 0,03$, $P = 10$, $\tau_h = \tau_{ad} = 5$, $L_1 = 7$, $L_2 = 66$, $c_a = c_\lambda = 3$

$$\frac{1}{L_1} \int_0^{L_1} \eta(\xi, \tau) d\xi, \text{ температуры на внешней гра-}$$

нице шихты $\theta_1 = \theta_1(\tau, \xi = 0)$. На рис. 2 приведены также распределения глубины превращения и температуры по слою шихты и подложке в различные моменты времени.

Как видно из рис. 2, интенсивное химическое превращение в исходной смеси начинается только после того, как температура на внешней границе ($\xi = 0$) станет равной или превысит температуру зажигания, т. е. при $\theta(\tau, \xi = 0) \geq 0$. После этого происходит резкий рост температуры на поверхности шихты и основное количество исходных реагентов превращается в продукты в волне горения, распространяющейся от поверхности нагрева к границе шихта — подложка. Следует отметить, что на стадии горения разогрев в зоне реакции превышает адиабатическую температуру сгорания смеси реагентов при данной начальной температуре $\theta_{1,ad} = -\theta_{in} + 1/\gamma$. Более детальный анализ показывает, что верхней оценкой

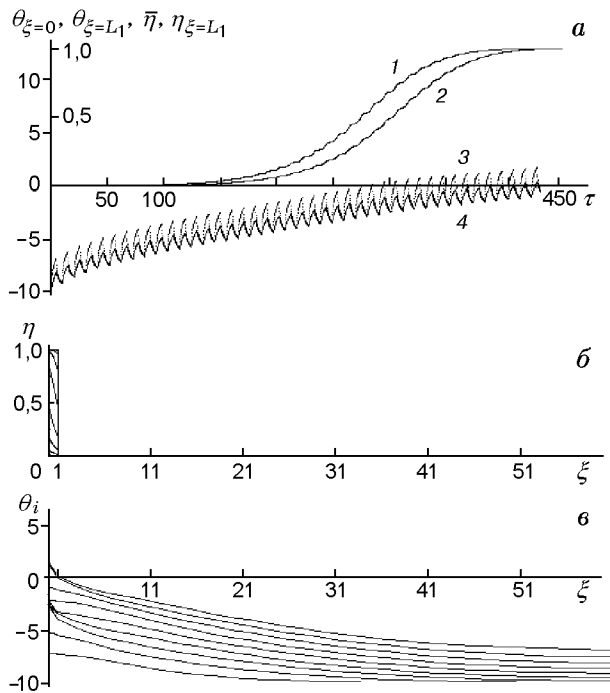


Рис. 3. Основные характеристики процесса ТРЭУ при $L_1 < L_{cr}$:

а: 1 — $\bar{\eta}$, 2 — $\eta_{\xi=L_1}$, 3 — $\theta_{\xi=0}$, 4 — $\theta_{\xi=L_1}$; б, в — соответственно η и θ_i при $\tau = 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450$; $\tau_{cov} = 389,6$, $\sigma_0^2 = 2$, $\theta_{in} = 10$, $\gamma = 0,08$, $\beta = 0,03$, $P = 10$, $\tau_h = \tau_{ad} = 5$, $L_1 = 1$, $L_2 = 66$, $c_a = c_\lambda = 3$

для максимального разогрева может служить величина $\theta_{1,max} = -1 + 1/\gamma$.

Совершенное по-другому протекает процесс ТРЭУ при $L_1 < L_{cr}$ (рис. 3). Интенсивное превращение исходных реагентов также начинается при $\theta_1(\tau, \xi = 0) \leq 0$. Однако химическое тепловыделение не ведет к экспоненциальному росту температуры в шихте, так как дополнительное тепло успевает отводиться в инертную подложку. Полное превращение реакционноспособного вещества заканчивается при разогревах на границе шихта — подложка, примерно равных температуре зажигания ($\theta_1(\xi = L_1) \cong 0$). Безразмерная температура на поверхности в этот момент времени не превышает значения $1 \div 1,5$, т. е. при $L_1 < L_{cr}$ процесс химического превращения носит квазиобъемный характер. Нет ничего удивительного в том, что значение L_{cr} порядка единицы. Действительно, сопоставляя L_{cr} с приведенной в [15] критической толщиной $R_{cr} = \sqrt{0,88} = 0,94$ плоского слоя реакционноспособного вещества с теми же физико-химическими характеристиками, что и наша шихта, видим хорошее

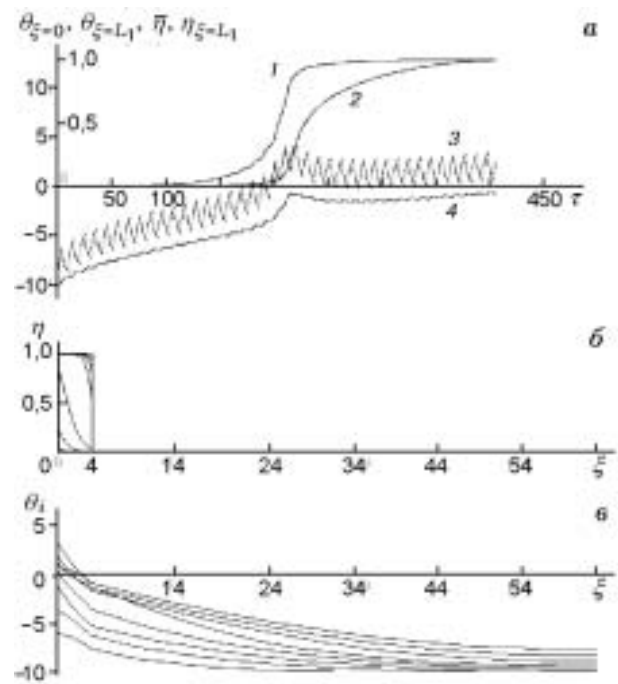


Рис. 4. Основные характеристики процесса ТРЭУ при L_1 , незначительно превышающих L_{cr} :

а: 1 — $\bar{\eta}$, 2 — $\eta_{\xi=L_1}$, 3 — $\theta_{\xi=0}$, 4 — $\theta_{\xi=L_1}$; б, в — соответственно η и θ_i при $\tau = 50, 100, 150, 200, 232,48, 282,48, 332,48, 382,48, 432,50$; $\tau_{cov} = 344,9$, $L_1 = 4 \geq L_{cr}$; $\sigma_0^2 = 2$, $\theta_{in} = 10$, $\gamma = 0,08$, $\beta = 0,03$, $P = 10$, $\tau_h = \tau_{ad} = 5$, $L_2 = 66$, $c_a = c_\lambda = 3$

соответствие между L_{cr} и R_{cr} . Значение R_{cr} было вычислено по теории теплового взрыва Д. А. Франк-Каменецкого [15] при температуре окружающей среды, равной температуре зажигания $\theta = 0$.

На рис. 4 показано развитие процесса ТРЭУ для L_1 , ненамного больших L_{cr} . Видно, что химическое превращение сопровождается разогревом поверхности шихты на несколько характерных интервалов. При этом на кривой «температура поверхности — время» имеется характерный перегиб, соответствующий самоускоряющейся стадии химической реакции и отсутствующий при $L_1 < L_{cr}$. Однако химическое тепловыделение не приводит к взрывному росту температуры и переходу превращения в режим горения. Величина максимального разогрева при $\tau \leq \tau_{cov}$ составляет всего 3–4 интервала, т. е. близка к $\theta_{1,ad} = -\theta_{in} + 1/\gamma = 2,5$.

Проведенные исследования позволяют сделать важные практические выводы. Характерную температуру химического превращения можно регулировать путем изменения мощности импульсного разряда и, соответственно,

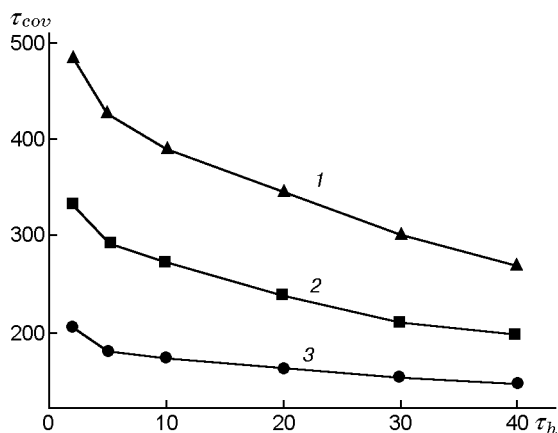


Рис. 5. Зависимость времени нанесения покрытия от длительности активной стадии процесса:

$\tau_{ad}/\tau_h = 1,5$ (1), 1 (2), 0,5 (3); $\sigma_0^2 = 2$, $\theta_{in} = 10$, $\gamma = 0,08$, $\beta = 0,03$, $L_1 = 1$, $L_2 = 60$, $c_a = c_\lambda = 2$

величины теплового потока на активной стадии процесса, в то время как для образования покрытия при этой характерной температуре нужно, чтобы толщина активного слоя была меньше некоторой критической. Конкретные значения мощности разряда и толщины слоя шихты зависят от свойств используемой шихты и могут быть оценены из независимых опытов по горению и зажиганию образцов, спрессованных из этой же шихты.

После определения значения L_{cr} были исследованы зависимости основной характеристики процесса (времени нанесения покрытия τ_{cov}) от длительности периода P , величины подогрева исходного образца $\Delta\theta = -\theta_h - (-\theta_{in})$, где $-\theta_h$ — температура образца после подогрева, и параметров c_a , c_λ , характеризующих отношение теплофизических свойств подложки и шихты. Подчеркнем, что во всех расчетах безразмерная толщина слоя шихты L_1 оставалась постоянной и равнялась единице, что позволяло в процессе нанесения покрытия избежать разогревов шихты существенно выше T_{ign} .

На рис. 5 показана зависимость $\tau_{cov}(\tau_h)$ при различных значениях τ_h/τ_{ad} . С помощью этой зависимости легко определяется зависимость $\tau_{cov}(P)$. Как видно из рисунка, при всех значениях τ_h/τ_{ad} , используемых в расчетах, τ_{cov} увеличивается при уменьшении P . Аналогичные зависимости $\tau_{cov}(\tau_h)$ получены и при других значениях параметра θ_{in} , для которых проводились расчеты ($\theta_{in} = 5; 15$).

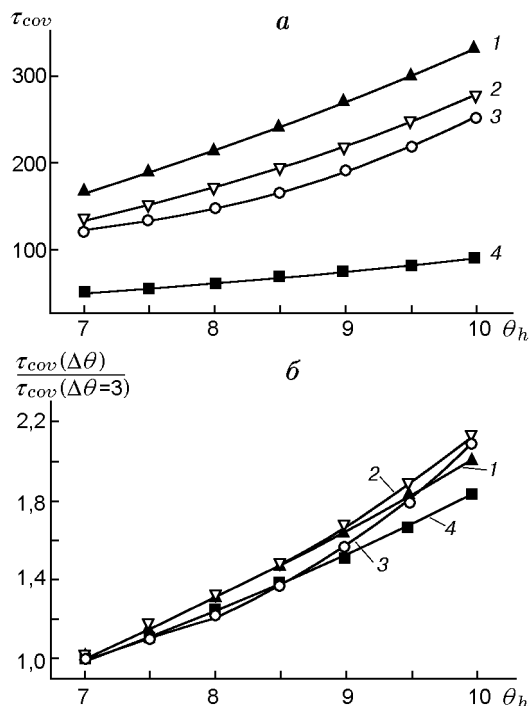


Рис. 6. Зависимость времени нанесения покрытия от величины подогрева исходного образца $\Delta\theta = -\theta_h - (-\theta_{in})$ (а) и отношения $\tau_{cov}(\Delta\theta)/\tau_{cov}(\Delta\theta = 3)$ (б) для различных значений периода изменения теплового потока P ($P = \tau_h + \tau_{ad}$):

$\tau_h = \tau_{ad} = 2$ (1), 10 (2), 20 (3), $\tau_h \rightarrow \infty$ (4); $\sigma_0^2 = 2$, $\theta_{in} = 10$, $\gamma = 0,08$, $\beta = 0,03$, $L_1 = 1$, $L_2 = 60$, $c_a = c_\lambda = 2$

На рис. 6,а для различных значений периода P показана зависимость τ_{cov} от модуля начальной температуры шихты и подложки θ_h (сама начальная температура равна $-\theta_h$), который связан с величиной подогрева исходного образца $\Delta\theta$ соотношением $\Delta\theta = -\theta_h - (-\theta_{in})$, где $-\theta_{in}$ — начальная температура образца без подогрева ($\theta_{in} = 10$). В этом случае систему (1)–(4) нужно рассматривать со следующими начальными условиями:

$$\tau = 0: \quad 0 \leq \xi \leq L_2: \quad \theta_1 = -\theta_h, \quad \theta_2 = -\theta_h, \quad \eta = 0.$$

Как и следовало ожидать, τ_{cov} убывает с ростом $\Delta\theta$. Обращает на себя внимание тот факт, что время нанесения покрытия уменьшается примерно в два раза при подогреве образца на три характерных интервала $\Delta\theta = 3$ для всех используемых в расчетах значений P , в том числе и для случая, когда источник нагрева действует непрерывно ($\tau_h \rightarrow \infty$). Поэтому можно было предположить, что зависи-

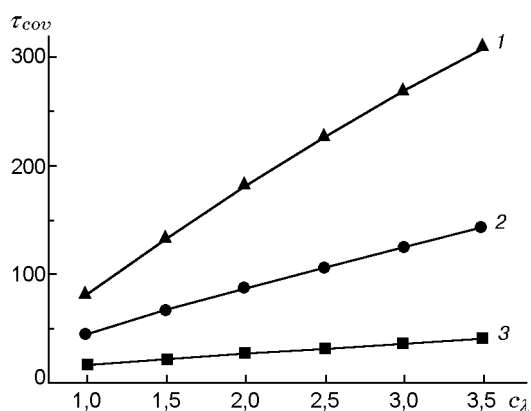


Рис. 7. Зависимость времени нанесения покрытия от безразмерных параметров c_a, c_λ ($c_a = c_\lambda$):

$\theta_{in} = 15$ (1), 10 (2), 5 (3); $\sigma_0^2 = 2, \tau_h \rightarrow \infty; L_1 = 1, L_2 = 60; \gamma = 0,18, \beta = 0,05$ при $\theta_{in} = 5; \gamma = 0,08, \beta = 0,03$ при $\theta_{in} = 10; \gamma = 0,05, \beta = 0,03$ при $\theta_{in} = 15$

мость отношения $\tau_{cov}(\Delta\theta = 0)/\tau_{cov}(\Delta\theta = 3)$ при постоянном значении τ_h/τ_{ad} носит универсальный характер. Это предположение с хорошей точностью подтверждается результатами численных расчетов, показанными на рис. 6, б. На рис. 7 приведена зависимость τ_{cov} от безразмерных параметров c_a, c_λ ($c_a = c_\lambda$). Выбор c_a, c_λ в качестве варьируемых параметров основан на хорошо известных в практике СВС экспериментальных результатах [16], свидетельствующих о том, что теплопроводность шихты, спрессованной из порошков, намного меньше теплопроводности металлической подложки. В соответствии с [13] взаимное тепловое влияние контактирующих слоев характеризуется, прежде всего, коэффициентом тепловой активности $\varepsilon = \sqrt{c_1\rho_1\lambda_1/c_2\rho_2\lambda_2}$. В используемых нами безразмерных переменных $\varepsilon = \sqrt{c_a/c_\lambda}$.

Имеющиеся в литературе данные как о теплофизических константах пористого шихтового слоя [16], так и о материалах подложки [6] позволяют сделать вывод, что различие теплофизических свойств шихты и подложки определяется в основном значениями λ_1 и λ_2 .

Тогда значения $c_a = \frac{a_2}{a_1} = \frac{\lambda_2}{c_2\rho_2} \frac{c_1\rho_1}{\lambda_1} = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} c_c$ и

$c_\lambda = \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$, используемые для проведения численных расчетов, можно считать одинаковыми. Как видно из результатов расчетов (см. рис. 7), изменение c_a и c_λ оказывает заметное влияние на значение τ_{cov} . Так, при увеличении

c_a и, соответственно, c_λ от 1 до 3,5, что соответствует уменьшению ε от 1 до 0,53, время нанесения покрытия увеличивается в 2,44 раза при $\theta_{in} = 5$ и в 3,8 раза при $\theta_{in} = 15$.

ВЫВОДЫ

1. Созданы физические и математические модели нового варианта процесса терморекционного электроискрового упрочнения, когда слой реакционноспособной шихты толщиной $60 \div 300$ мкм наносится на упрочняемую поверхность и превращается в покрытие под воздействием электроискрового разряда при касании шихты электродом. Разработаны алгоритм и программа расчета основных характеристик данного варианта процесса.

2. Показано, что основным параметром, определяющим тепловой режим нанесения покрытия, является толщина слоя исходной шихты. Определена область параметров осуществления процесса терморекционного электроискрового упрочнения в режиме горения и в режиме квазиобъемного превращения. Установлено, что важным параметром, разделяющим различные тепловые режимы нанесения покрытий, является время задержки зажигания слоя шихты бесконечной толщины.

3. Установлено, что время нанесения покрытия возрастает при уменьшении длительности импульсного разряда.

4. Проведенные исследования позволили сделать важные для практики выводы, а именно: для конкретной шихты характерную температуру химического превращения можно регулировать, изменяя мощность электрического разряда и, соответственно, величину теплового потока на активной стадии процесса, в то время как для образования покрытия при этой характерной температуре нужно, чтобы толщина активного слоя была меньше некоторой критической.

ЛИТЕРАТУРА

- Верхотуров А. Д., Подчерняева И. А., Прядко Л. Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. М.: Наука, 1988.
- Подлесов В. В., Шевелева Т. А., Кудряшов А. Е. и др. Исследование процесса нанесения и свойств электроискровых покрытий из материала TaC — TiC — X18N9T. Сообщение 1: Свойства электродов и нанесение покрытий // Электрон. обработка материалов. 1992. № 3. С. 16–19.

3. Подлесов В. В., Шевелева Т. А., Кудряшов А. Е. и др. Исследование процесса нанесения и свойств электроискровых покрытий из материала TaC — TiC — X18H9T. Сообщение 2: Свойства легированных слоев // Там же. С. 19–24.
4. Мержанов А. Г., Боровинская И. П. Самораспространяющийся синтез тугоплавких неорганических соединений // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204, № 2. С. 366–369.
5. Levashov E. A., Kudryashov A. E., Nikolaev A. G., et al. About the combination of the SHS and electrospark alloying processes for the thick-film coating production // Abstracts 4th Intern. Symp. on Self-Propagating High-Temperature Synthesis. Toledo, Spain, 1997. P. 150.
6. Левашов Е. А., Харламов Е. И., Кудряшов А. Е. и др. Терморекционное электроискровое упрочнение с использованием шихтовых электродов // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 1998. № 2. С. 39–47.
7. Левашов Е. А., Харламов Е. И., Коростелин А. А. Получение и применение шихтовых электродов для терморекционного электроискрового упрочнения // Изв. вузов. Цветн. металлургия. 1999. № 5. С. 64–68.
8. Мержанов А. Г., Аверсон А. Э. Современное состояние тепловой теории зажигания. Черногловка, 1970. (Препр. / АН СССР. ОИХФ; № 16953).
9. Вилунов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск: Наука, 1984.
10. Аверсон А. Э. Теория зажигания // Тепло-массообмен в процессах горения. Черногловка: ОИХФ АН СССР, 1980. С. 16–35.
11. Воронин К. Ю., Сеплярский Б. С. Зажигание постоянным тепловым потоком конденсированного вещества при протекании двух конкурирующих экзотермических реакций // Хим. физика. 1991. Т. 10, № 9. С. 1251–1258.
12. Сеплярский Б. С., Гордополова И. С. Исследование закономерностей зажигания конденсированных систем, взаимодействующих через слой продукта // Хим. физика. 1994. Т. 13, № 6. С. 117–125.
13. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высш. шк., 1967.
14. Зенин А. А., Мержанов А. Г., Нерсиян Г. А. Исследование структуры тепловой волны в СВС-процессах (на примере синтеза боридов) // Физика горения и взрыва. 1981. Т. 17, № 1. С. 79–90.
15. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
16. Касацкий Н. Г., Филатов В. М., Найбороденко Ю. С. СВС в слабозкотермических и высокоплотных системах с алюминием // Самораспространяющийся высокотемпературный синтез / Под ред. Ю. М. Максимова. Томск, 1991. С. 63–69.

Поступила в редакцию 23/IV 2003 г.