

ультразвука на образцы в процессе их синтеза приводит к изменению условий синтеза. Из анализа таблиц 2, 3, 4 видно, что увеличение амплитуды ультразвуковых колебаний приводит к увеличению объема кристаллической решетки синтезированных фаз, а параметры кристаллических решеток приближаются к эталонным значениям.

Литература

1. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Мальцев, В.М. Исследование влияния ультразвуковых колебаний на процесс горения порошков титан-кремний // Доклады АН БССР. - 1991. - Т.35. №3. - С.231-234
2. Влияние ультразвука на процесс горения / В.В.Клубович, С.А.Кириллов, И.М.Котин, М.М.Кулак // Доклады АН Беларуси. - 1992. - Т. 36, № 9-10. - С. 731-734.
3. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Чеботько, И.С. Рентгеноструктурные исследования силицидов титана, синтезированных при воздействии ультразвуковых колебаний // Весці АН Беларусі, сер. фіз.-тэхн. навук - 1991, № 1. - С. 67-70.
4. Клубович, В.В., Кулак, М.М., Хина, Б.Б. Ультразвук в процессах самораспространяющегося синтеза: монография / Мн.: БНТУ, 2006. - 279 с.
5. Гаррисон, Т.Р. Радиационная пирометрия. - М.: Мир, 1964. - 248 с.
6. Липсон, Л., Стипл, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. - М.: Мир, 1972. - 384 с.
7. Самсонов, Г.В., Серебрякова, Т.И., Неронов, В.А. Бориды. - М.: Атомиздат, 1975. - 376 с.
8. Анищик, В.М., Гуманский, Г.А. Структурный анализ: (Элементы теории, задачи, лаб. работы). - Мн.: Изд-во БГУ, 1979. - 136 с.

УДК 621.793

ОЦЕНКА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ «ПОКРЫТИЕ – ОСНОВА» ПРИ НАПЫЛЕНИИ ДИФфуЗИОННО-ЛЕГИРОВАННЫХ САМОФЛЮСУЮЩИХСЯ (ДЛС) ПОРОШКОВ

В.М. Константинов, А.М. Авсевич

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Введение. Образование прочной адгезионной связи между напыляемым материалом и основой определяется механическим и химическим взаимодействием на границе раздела фаз, вступающих в контакт при ударе частицы об основу. Традиционно принято считать, что для обычных порошков химическое взаимодействие происходит в очагах контакта. Количество таких очагов соответствует числу мест выхода дислокаций на поверхность металла. Оно обуславливается плотностью дислокаций в приповерхностном слое и степенью активации контактирующих поверхностей. Основными факторами, повышающими энергию атомов поверхностного слоя металлов, являются рост температуры основы и энергия удара напыляемой частицы об основу. Такой механизм формирования адгезии, согласно многочисленным исследованиям, является определяющим для всех видов напыляемых материалов.

Диффузионно-легируемые самофлюсующиеся (ДЛС) порошки на основе железа являются новым видом порошковых материалов, применяемым для газотермического напыления износостойких покрытий. Частицы ДЛС-порошка имеют композиционное строение и состоят из ядра и диффузионной оболочки, содержащей в высокой концентрации флюсующий элемент (бор или кремний). При диффузионном насыщении бором порошков черных металлов в центре частицы сохраняется структура исходной стали или чугуна, а поверхностный слой представляет собой боридную фазу, в основном FeB /1/. Концентрация бора в приповерхностном слое частиц максимальна, что повышает флюсующую способность порошка. Толщина боридного слоя и, соответственно, процентное со-

держание бора в частице зависят от технологических режимов процесса насыщения. Фактически такая частица имеет двухфазное строение: свойства поверхностного легированного слоя соответствуют свойствам борида; а свойства ядра частицы – свойствам исходного материала на основе железа. Согласно результатам проведенных ранее исследований [2] при напылении в высокотемпературной струе диффузионное проникновение бора из насыщенного слоя вглубь частицы составляет не более 5 мкм, возникает градиент его концентрация, содержание бора в поверхностном слое максимально и соответствует бориду FeB. В момент контакта с основой частица практически сохраняет двухслойное строение. Теплофизические и химические свойства поверхностного слоя частицы в момент контакта с основой соответствуют свойствам борида. Это определяет особенности процесса взаимодействия частиц с основой и формирования покрытия. При напылении таких материалов протекающие физико-химические процессы способствуют значительной степени раскисления поверхности контакта даже в случае кратковременного взаимодействия частицы и основы. Бориды железа – термодинамически нестабильные соединения [3], при повышенных температурах они способны восстанавливать железо из оксида по реакции



Кроме этого, при высоких температурах, а также наличии пластической деформации, что характерно для условий напыления, химические связи в бориде ослабевают, и бор, являясь активным и диффузионно-подвижным элементом, способен непосредственно восстанавливать оксиды



Продукт реакций раскисления – борный ангидрид – способен удаляться из зоны контакта ввиду своей низкой температуры плавления ($\approx 450^\circ\text{C}$) [4] и наличия пористости покрытия. При этом он способен удалять с поверхности контакта непрореагировавшие молекулы оксида металла, связывая их в легкоплавкие комплексы по реакции [5]



Расчет температуры контакта на границе «частица – основа» при напылении ДПС-порошков. Расчет температуры в зоне контакта «частица – основа» и времени затвердевания частицы производился в соответствии с рекомендациями [6], согласно которым за время затвердевания частицы τ_0 температура T_k на поверхности контакта остается постоянной и зависит от степени нагрева и теплофизических свойств частицы и основы. Расчеты проведены для частиц грануляцией 80 мкм. Исходными данными являлась температура нагрева частиц в струе плазмы на разных дистанциях напыления, полученная в результате моделирования. Значения температур в выбранном интервале дистанций приведены в табл. 1.

Формула для расчета температуры контакта:

$$T_k = T_2 + \frac{T_1 \cdot K_\epsilon}{K_L + \Phi(\alpha)} \quad (4)$$

где T_1 и T_2 – соответственно температура частицы и основы в момент соударения; K_ϵ – критерий тепловой активности материала частицы относительно материала основы;

$\alpha = f(K_\epsilon, K_L)$ – эмпирический коэффициент;

$\Phi(\alpha)$ – значение функции Лапласа;

K_L – критерий, оценивающий теплоту плавления материала частицы.

Таблица 1. Зависимость температуры на поверхности частиц от дистанции напыления

Дистанция L, мм	Температура частицы T ₁ , °C	
	ДЛС	Однородная железная
80	1854	1905
100	1660	1676
120	1470	1440

Критерий тепловой активности материала частицы определяется по выражению

$$K_{\varepsilon} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \sqrt{\frac{a_2}{a_1}}, \quad (5)$$

где λ_1 и λ_2 – теплопроводность материала частицы и основы;

a_2 и a_1 – температуропроводности материала частицы и основы.

Выражение для критерия K_L имеет вид

$$K_L = \frac{c_1 \cdot T_{пл}}{1,77L}, \quad (6)$$

где c_1 – теплоемкость материала частицы;

$T_{пл}$ – температура плавления материала частицы;

L – теплота плавления материала частицы.

Так как процесс затвердевания частицы определяется переносом тепла на границе «поверхностный слой частицы – основа», учитывая результаты исследования диффузии атомов бора, в качестве теплофизических свойств ДЛС-частицы следует принимать свойства борида железа.

Напыление износостойких покрытий производится в основном на основы из конструкционных сталей с невысоким содержанием углерода. Поэтому в качестве химических и теплофизических свойств основы допустимо принимать свойства железа.

Для случаев напыления однородной железной и ДЛС-частицы рассчитанные значения относительной температуры контакта (без учета температуры основы $T'_k = T_k - T_2$) для разных дистанций напыления – в табл. 2.

Таблица 2. Относительная температура контакта на разных дистанциях напыления

Дистанция L, мм	Относительная температура контакта T _k , °K	
	ДЛС (Fe + FeB)	Однородная (Fe)
80	440	1970
100	400	1760
120	360	1550

Время τ_0 , в течение которого застывает частица и остается постоянной температура в контакте, рассчитывается по формуле [6]:

$$\tau_0 = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{h}{2\alpha} \right)^2, \quad (7)$$

где h – высота застывшей частицы, определялась экспериментально по шлифу поперечного среза покрытия, $h=10$ мкм.

Для ДЛС-частицы диаметром 80 мкм время контакта τ_0 составляет $0,31 \times 10^{-4}$ с, а для однородной железной частицы – $0,18 \times 10^{-4}$ с. Согласно [6], по истечении этого времени температура в контакте резко падает и через промежуток $\approx 100\tau_0$ приближается к T_2 .

Результаты расчета показывают, что на данных дистанциях при напылении однородных железных частиц имеет место плавление поверхности основы. Из сравнения температурно-временных характеристик процессов, происходящих на поверхности контакта частицы и ос-

новы, следует, что температура на поверхности контакта при напылении на железную основу борированных ДПС-частиц в 4,5 раза ниже, чем однородных железных. Однако время застывания ДПС-частиц наоборот примерно в два раза выше. Это объясняется низкой теплопроводностью борида.

Из расчета следует, что истинная температура контакта $T_x = T_2 + T'_x$ и определяемая ею прочность сцепления покрытий из ДПС-порошков в высокой степени зависит от подогрева поверхности основы. Таким образом, термическая активация поверхности контакта при напылении ДПС-порошков значительно ниже, чем при напылении порошков, у которых теплофизические свойства соответствуют свойствам металлов. Ее увеличение возможно только при дополнительном подогреве основы и увеличении температуры T_2 .

Соотношение процессов окисления и раскисления на границе «частица - основа». Из анализа термодинамических характеристик оксидов железа различного стехиометрического состава следует, что в интервале температур, характерных для процесса напыления, окисление железа идет с образованием соединения FeO [7,8]. Уравнение данной реакции имеет вид



При напылении покрытий из ДПС-порошков имеет место очередность протекания реакций. Окисление идет в процессе нагрева основы, а затем при ударе частицы об ее поверхность происходит «захлопывание» очага контакта застывающей частицей [6]. Поступление свободного кислорода на поверхность контакта прекращается, и образовавшиеся оксиды либо раскисляются бором, либо непосредственно связываются в комплексы борным ангидридом и удаляются с поверхности контакта в поры.

Как известно, площадь реального контакта покрытия с основой представляет собой сумму площадей элементарных очагов взаимодействия. Последние формируются в местах выхода дислокаций на поверхность основы в результате ее активации при ударе частицы. При этом согласно [9], эффективной площадью взаимодействия является площадь свободная от окислов, зависящая от толщины окисной пленки. Изменение толщины окисной пленки в результате окисления основы при дополнительном подогреве и последующего частичного раскисления поверхности контакта бором определяется соотношением степеней протекания химических реакций в конкретных условиях напыления ДПС-порошков.

Оценочный расчет степени протекания G химических реакций окисления (8) и раскисления (1 и 2) при заданном времени протекания реакции τ , а также времени полного протекания реакции до степени $G = 1$ проводился по уравнению Яндера

$$\left[1 - (1 - G)^{1/3} \right]^2 = k_f \cdot \tau \quad (9)$$

где k_f - константа химической реакции;

τ - время протекания реакции.

Константы k_f и значения энергии активации E_a химических реакций рассчитывались по апробированной методике [10] согласно рекомендации [11].

Расчет проводился для интервала температур подогрева основы от 200 до 600 °C и различных дистанций напыления ДПС-порошков (табл. 2); которым соответствуют различные расчетные температуры контакта. Температура подогрева основы 200 °C является минимальной из рекомендуемых для напыления [6], а при 600 °C резко интенсифицируются окислительные процессы на поверхности основы [8]. Принималось, что раскисление поверхности контакта происходит до выравнивания температуры частицы и основы ($T_1 = T_2$), т.е. за время 100 мс, равное согласно расчету $0,3 \times 10^{-2}$ с, при котором температура контакта уменьшается по экспоненциальному закону [6]. За время τ_0 интенсивность раскисления максимальна.

Как показали расчеты, степень протекания реакции окисления достигает единицы за время, которое на несколько порядков меньше, чем продолжительность нагрева детали до соответствующей температуры. Это означает практически мгновенное образование продукта реакции толщиной в один молекулярный слой. Согласно [8] диффузия кислорода в оксиде FeO весьма мала, а диффузия железа основы в покрывающий поверхность оксид существенна только при температуре выше 600 °С, следовательно, для условий напыления, когда температура нагрева менее 600 °С, дальнейший рост оксидной пленки практически не наблюдается.

Степень раскисления поверхности контакта бором, G_2 за время застывания частицы $t_0 = 0,31 \times 10^{-4}$ с при подогреве основы до 560 °С равна 0,06 и представляет собой величину, способную повлиять на прочность сцепления покрытия, тогда как при подогреве основы до 260 °С она на два порядка ниже. Учитывая связывание оксида железа борным ангидридом, степень раскисления поверхности контакта превысит собственно степень протекания реакции раскисления G_2 . От величины G_2 зависит рост прочности сцепления покрытий. Результаты расчета показывают, что степень раскисления поверхности контакта увеличивается с повышением температуры основы.

Реакция раскисления, замедляясь, будет протекать и при остывании деталей с покрытиями, а ее продукт — борный ангидрид, находясь в жидком состоянии, способен связывать оксиды металла и удаляться в поры при температуре выше 450 °С. За время полного застывания частицы степень раскисления поверхности контакта может достичь значения $G_2 \approx 0,3$. Этому будет способствовать высокий коэффициент диффузии бора и, следовательно, постоянное восполнение содержания в приповерхностном слое частиц его атомов, взамен прореагировавших и перешедших в соединение B_2O_3 .

Помимо возможности частичного протекания реакции раскисления особенности строения ДПС-частиц обуславливают отсутствие окисления металла на поверхности частицы к моменту ее удара об основу. При нахождении ДПС-частиц в струе плазмы атомы кислорода, достигнув ее поверхности, будут связываться химически более активным бором с образованием борного ангидрида. В случае попадания B_2O_3 на поверхность контакта он, как отмечалось выше, будет связывать оксиды металлов в легкоплавкие комплексы, что увеличит степень раскисления поверхности. На основании сказанного можно предполагать, что прочность сцепления покрытий из ДПС-порошков при любых режимах газотермического напыления окажется выше, чем аналогичный параметр при напылении порошков на основе железа с равномерным распределением легирующих элементов по объему частиц.

Учитывая, помимо фактора раскисления поверхности контакта, определяющую роль термической активации в образовании прочных химических связей между атомами частиц покрытия и основы, следует рекомендовать подогрев основы не выше 600 °С.

Протекания реакции раскисления при температуре до 1000 °С и высокий коэффициент диффузии бора в металле позволяют предположить эффективность термодиффузионного отжига деталей с покрытиями для улучшения прочности сцепления. Такая термообработка способствует интенсификации диффузионных и химических процессов, приводящих к увеличению количества химических связей между атомами металла частицы и основы. Эти процессы обусловлены повышенным содержанием бора в зоне контакта.

Заключение. Высокая концентрация бора в поверхностном слое ДПС-частиц способствует частичному раскислению поверхности контакта в очагах их взаимодействия, а также обуславливает отсутствие окисления металла на поверхности частиц в момент удара об основу. Практическое отсутствие роста толщины оксидной пленки, формирующейся при предварительном нагреве основы до температур ниже 600 °С, позволяет существенно раскислить поверхность контакта бором, что приведет к заметному улучшению адгезии покрытия к основе. Скорость раскисления при увеличении температуры подогрева основы от 260 до 560 °С возрастает на два порядка. Дополнительное раскисление поверхности контакта достигается за счет связывания при температуре выше 450 °С оксидов металлов борным ангидридом, образующимся при взаимодействии бора как с оксидами, так и молекулярным кислородом.

Все это обеспечивает более высокую прочность сцепления покрытий из ДПС-порошков по сравнению с объемно легированными материалами на основе железа при одинаковых режимах газотермического напыления по объему частиц.

Протекание реакции раскисления и высокая скорость диффузии бора при температурах ниже 1000 °С в металлах позволяют предположить эффективность термодиффузионного отжига деталей с покрытиями для улучшения прочности сцепления. Такая термообработка должна способствовать интенсификации процессов, приводящих к увеличению количества прочных химических связей между атомами металла частицы и основы.

Литература

1. Пантелеенко Ф.И. Самофлюсующие диффузионно легированные порошки на железной основе и защитные покрытия из них. – Мн.: УП «Технопринт», 2001. – 300 с.
2. Изучение особенностей процесса газотермического напыления покрытий из диффузионно легированных самофлюсующихся порошков на железной основе с применением математического моделирования / А.М. Авсиевич, Н.В. Спиридонов, О.Г. Девойно, С.П. Кундас, В.М. Константинов // Теория и практика машиностроения. – 2003 – № 2. – С. 36 – 39.
3. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
4. Справочник химика. В 7 т. / Изд. 3-е, перераб. - Л.: Химия, 1971. Т.2.: Основные свойства неорганических и органических соединений. – 782 с.
5. Петрунин Н.Е., Лоцманов С.Н., Николоаев Г.А. Пайка металлов. – М.: Металлургия, 1973 – 280 с.
6. Кудинов В.В. Бобров Г.В. Нанесение покрытий напылением. Теория, технология и оборудование. - М.: Металлургия, 1992. – 432 с.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. – Л.: «Химия», 1977. – 392 с.
8. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1978. – 472 с.
9. Куприянов И.Л., Геллер М.А. Газотермические покрытия с повышенной прочностью сцепления. – Мн.: Навука і тэхніка, 1990. – 176 с.
10. Девойно О.Г. Технология формирования износостойкого поверхностного слоя с использованием лазерного излучения: Дис. ... канд. техн. наук 05.03.07. – Мн., 1986. – 253 с.
11. Бенсон С. Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1964. – 603 с.

УДК 621.357:621.791.042

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Константинов В.М., Семенченко М.В.

*Белорусский национальный технический университет, г. Минск
Полоцкий государственный университет, г. Новополоцк*

При нанесении защитных покрытий традиционно используются различные материалы: порошок, проволока, электроды. Химический состав наносимого материала напрямую зависит от требуемого комплекса эксплуатационных свойств. Легированные проволока, порошок, электроды и композиционная проволока отличаются повышенной стоимостью, что делает их применение экономически не выгодным.

Экономное поверхностное легирование проволоки, порошка, электродов, обеспечивающее необходимый химический состав наносимого материала и не повышающее столь значительно их стоимость представляется перспективным направлением для получения требуемого химического состава наносимого материала.