

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ.

*Белорусский национальный технический университет
Минск, Беларусь*

К напыленным покрытиям, предназначенным под лазерное оплавление, предъявляются повышенные требования по следующим параметрам: пористости, качеству сцепления покрытия с подложкой, стабильности его толщины.

При напылении механических смесей порошковых материалов процесс дополнительно усложняется вследствие разности теплофизических свойств и температур фазовых превращений отдельных компонентов. Это приводит к неоднородности температурно-временных характеристик взаимодействия различных частиц с плазмой и подложкой. Получение качественного покрытия возможно только при достижении оптимальных температурно-временных условий при прохождении через плазму каждого компонента смеси. Управляющими независимыми факторами при постоянном режиме плазменной струи могут быть время нахождения частицы в плазменной струе, интенсивность ее нагрева. Первый параметр может быть достигнут за счет отдельного ввода компонентов по длине плазменной струи. Одним из путей управления интенсивностью нагрева может быть изменение грануляции компонентов смеси. Учитывая необходимость конструктивного изменения плазмотрона для реализации первого метода, более целесообразной считается оптимизация процесса напыления, используя второй путь.

В данной статье приводятся оценочные расчеты, позволяющие выбрать оптимальную грануляцию карбидной составляющей при режимах плазменного напыления, обеспечивающих качественное напыление порошка самофлюсующегося сплава ПГ-СРЗ грануляцией 100-120 мкм: величина тока $I = 180-220$ А, $U = 80-90$ В.

Для каждой пары соприкасающихся фаз существует определенная температура в контакте T_k , ниже которой адгезия имеет неприемлемо низкий уровень.

Температуру T_k можно оценить из соотношения:

$$T_k = \frac{b_q \cdot T_q + b_n \cdot T_n}{b_q + b_n},$$

где b - коэффициент теплоаккумулирующей способности, определяемый из выражения:

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c \cdot \rho},$$

T - температура плавления, К;

λ , c , ρ - соответственно теплопроводность, удельная теплоемкость, плотность материала (индекс "ч" относится к материалу частицы, "п" - к подложке).

Результаты расчета температуры контакта для карбидов при напылении на подложку из стали 20 и сплава ПГ-СРЗ приведены в таблице 1.

Таблица 1- Значения T_k для карбидов при напылении на различные подложки

№ п/п	Вводимый карбид	T_k , К	
		Сталь 20	ПГ-СРЗ
1	WC	2514	3000
2	Cr ₃ C ₂	1900	1917
3	B ₄ C	2100	2374

Зная необходимую минимальную температуру нагрева карбидных частиц для образования адгезионной связи в процессе напыления, можно определить максимальную грануляцию частиц, при которой при прохождении через плазменную струю частицы будут еще нагреваться до температуры T_k . Для расчета нагрева частиц в плазменной струе решалась тепловая задача нагрева сферических частиц при граничных условиях 3-го рода [1]. Оценка температурного поля частиц проводилась по формуле:

$$T(r, \tau) = T_{cp} + \theta(T_0 - T_{cp}),$$

где T - температура частицы в точке с координатой (текущим радиусом) r в момент времени τ , отсчитываемый от момента ввода частицы в струю;

T_{cp} , T_0 - соответственно температура среды (плазмы) и начальная температура частицы.

Безразмерный параметр θ определялся из выражения:

$$\theta = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot \frac{\sin(\mu \cdot \eta)}{\mu \cdot \eta} \cdot \exp(\mu^2 \cdot F_0),$$

где $\eta = r/r_0$ - отношение текущего радиуса к радиусу наружной поверхности частицы r_0 ;

$F_0 = a\tau/r_0^2$ - безразмерный критерий Фурье;

a - коэффициент температуропроводности материала частицы.

Коэффициент A_n определялся выражением:

$$A_n = (-1)^{n+1} \frac{2B_i \cdot \sqrt{\mu^2 + (B_i - 1)}}{\mu^2 + B_i^2 - B_i},$$

где $B_i = \alpha r_0 / \lambda_r$ - критерий Био;

α - коэффициент теплоотдачи.

Значение коэффициента μ , задаваемого трансцендентным выражением:

$$\operatorname{tg} \mu = -\mu(B_i - 1),$$

определялось итерационной процедурой по формуле:

$$\mu_m = (m - 1)\pi + \operatorname{arctg} \left(\frac{\mu_{m-1}}{1 - \beta} \right),$$

где m - номер итерации.

Для сходимости итерационного процесса начальное значение μ_0 (нулевая итерация) задавалось в зависимости от значения B_i и было равно 0, если $B_i < 1$; $-\frac{\pi}{2}$, если $B_i = 1$ и -2 , если

$B_i > 1$. Критерием окончания итерационной процедуры служила разность абсолютных значений μ в двух последовательных итерационных шагов. Критерием ограничения бесконечного ряда при расчете θ также служила разность абсолютных значений двух последовательных членов ряда.

В результате расчетов были получены зависимости температуры частиц от грануляции (Рисунок 1). Приведенные данные свидетельствуют о сильной зависимости температуры нагрева частицы от ее грануляции, что подтверждает правильность выбора грануляции частиц в качестве управляемого фактора для оптимизации процесса напыления.

Из графиков видно, что температура в центре частицы и на ее поверхности в рассматриваемом диапазоне грануляции имеет близкие значения. Это свидетельствует о том, что в процессе напыления во всем объеме частицы практически одновременно протекают идентичные изменения вплоть до ее плавления. Сравнение результатов расчета температур нагрева с данными таблицы 1 показывает, что максимальная грануляция для обеспечения адге-

зионной связи напыляемых частиц с подложкой составляет: для B_4C - 80-90 мкм, Cr_3C_2 - 100-110 мкм, WC - 60-70 мкм.

Как видно из приведенных кривых, возможен нагрев карбидных частиц до температур вплоть до 3000 К. Температура ионизированного газа может составлять 6500-7000 К. В процессе напыления стандартным плазмотроном имеет место значительный подсос воздуха в

Как видно из приведенных кривых, возможен нагрев карбидных частиц до температур вплоть до 3000 К. Температура ионизированного газа может составлять 6500-7000 К. В процессе напыления стандартным плазмотроном имеет место значительный подсос воздуха в плазменную струю, что способствует созданию в ней окислительной атмосферы. Поэтому, учитывая склонность многих карбидов к окисляемости, важным является анализ возможных химических превращений карбидных частиц в окислительной атмосфере при повышенных температурах.

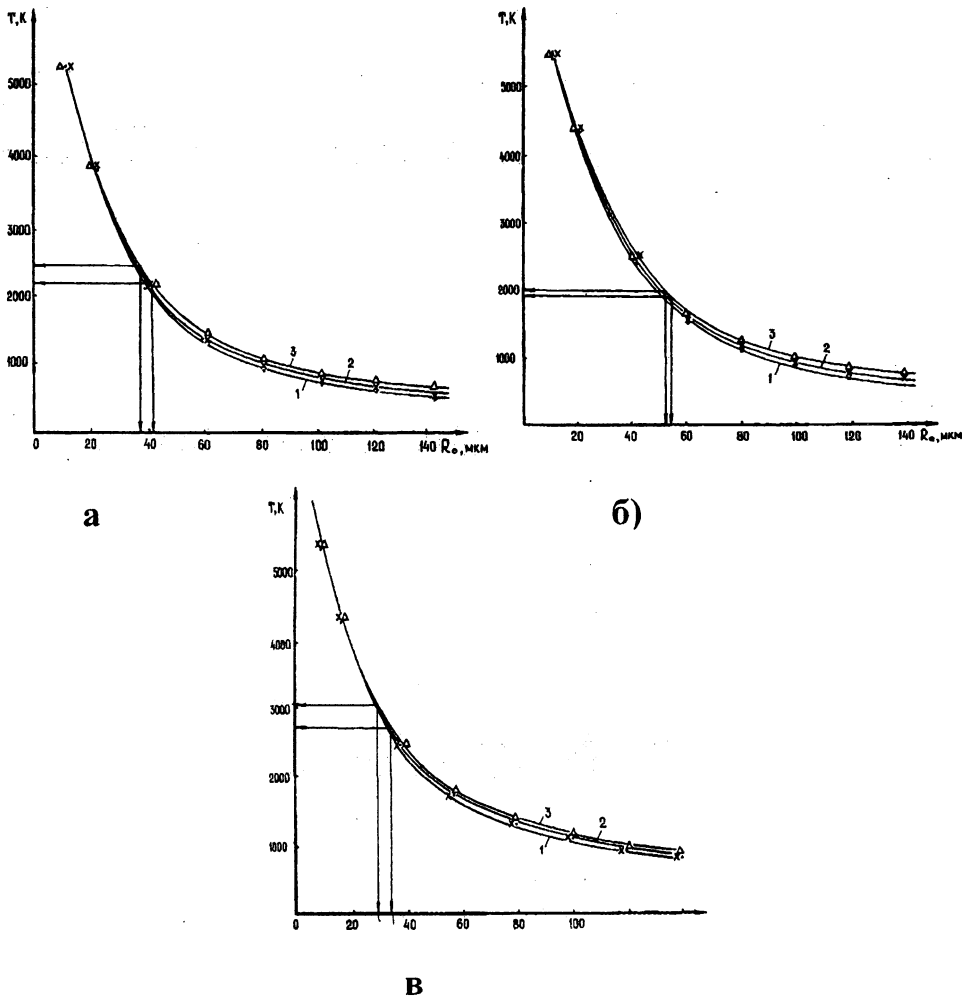


Рисунок 1 - Влияние грануляции частиц на температуру нагрева в плазменной струе: а) карбид бора; б) карбид хрома; в) карбид вольфрама; 1) - $r/r_0 = 0$; 2) - $r/r_0 = 0,5$; 3) - $r/r_0 = 1,0$

Оценку возможных превращений карбидных фаз проводили путем анализа температурных зависимостей изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) возможных химических реакций.

Расчет энергии Гиббса осуществлялся по методике, описанной в работе [2]; также использовались расчетные данные, полученные в работе [3].

Для каждого компонента химической реакции рассчитывалась энергия Гиббса образования каждого вещества из элементов:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_T - T \cdot \Delta S_T^\circ,$$

где ΔG_T° - стандартное изменение энергии Гиббса, кДж/моль.

ΔH_T - энтальпия образования вещества при температуре T, кДж моль:

ΔS_T° - изменение энтропии кДж/моль·К;

T - температура, К.

Исходные данные для расчета этих зависимостей определялись из соответствующих справочных изданий [4,5].

По значениям энергии Гиббса отдельных компонентов определялся суммарный эффект реакции с учетом коэффициентов уравнения:

$$\Delta G_{T(R)}^\circ = \sum_{j=1}^m b_j \Delta G_T^\circ(B_j) - \sum_{i=1}^n a_i \Delta G_T^\circ(A_i),$$

где $\Delta G_{T(R)}^\circ$ - суммарный изобарно-изотермический потенциал реакции;

A_i, B_j - исходные компоненты и продукты реакции соответственно;

a_i, b_j - число молей соответственно исходных веществ и продуктов реакции, равные стехиометрическим коэффициентам перед их формулами в уравнении реакции.

Расчет изобаро-изотермического потенциала проводился в основном в интервале температур 300-3000 К с учетом того, что нижеприведенные расчеты температуры нагрева частиц показывают, что при напылении температура не выходит за пределы этого интервала. Отрицательное значение энергии Гиббса указывает на возможность протекания реакции при данной температуре; при положительном же значении этой величины равновесие смещено в сторону исходных компонентов.

Таким образом, проведенные оценки показывают, что при нагреве карбидных частиц до температур 300-3000 К в окислительной атмосфере происходит окисление карбидов. При этом в первую очередь происходит выгорание углерода с образованием последовательно более низших карбидов, чистых металлов и окислов. Такая картина характерна для стационарных процессов, при которых возможна перестройка решетки из одного вида в другую, связанная с диффузией атомов. В условиях скоростных процессов воздействия высокотемпературной окислительной атмосферы, в основном, должны происходить поверхностные процессы окисления. Для изучения реальных процессов, происходящих с карбидными частицами, проводилась серия специальных экспериментов. После отсева выбранных выше грануляций карбидов их порциями по 100 г пропускали через плазменную струю плазмотрона ПП-25. Напыление проводили в воду при расстоянии поверхности воды до среза сопла плазмотрона порядка 150 мм. Пропущенный через плазменную струю порошок взвешивали, проводили фазовый анализ на рентгеновском дифрактометре.

Установлено, что на рентгенограммах карбида вольфрама появляются линии гемикарбида, а также чистого вольфрама. Это свидетельствует о том, что в процессе нагрева в окислительной атмосфере плазменной струи происходит частичное выгорание углерода. Сам вольфрам обладает высокой стойкостью к окислению и на частицах практически не образуется окисных пленок.

Исходный порошок карбида бора содержит некоторое количество окисла B_2O_3 , имеющего гексагональную решетку. После прохождения через струю плазмы появляется B_2O_3 с кубической решеткой. Анализ приведенных данных показывает, что в плазменной струе происходит одновременное окисление обоих компонентов карбида: углерода - с образованием газообразного окисла, бора - с образованием борного ангидрида, имеющего в разогретом состоянии стеклообразную консистенцию и выполняющего защитную функцию. При этом процесс окисления частицы замедляется. Внутри частицы могут происходить процессы разложения карбида на бор и углерод. Следует учитывать, что указанные процессы протекают только частично вследствие малого времени нахождения частицы в плазменной струе. При столкновении частицы с подложкой возможен разрыв пластичной окисной пленки, которая при оплавлении покрытия всплывает на поверхность.

При пропускании карбида хрома через плазменную струю происходит образование окиси хрома, которая присутствует и в исходном порошке. На рентгенограммах выделены только две линии CrN, что свидетельствует о наличии следов этой фазы. Перестройки карбида хрома Cr_3C_2 с ромбической решеткой в низшие карбиды (Cr_7C_3 - с гексагональной и $Cr_{23}C_6$ кубической) не произошло, ввиду высокоскоростных процессов.

При попадании в расплав Cr_3C_2 может восстанавливаться бором до металлического хрома, который с бором образует бориды хрома.

Таким образом, проведенные численные оценки процессов нагрева частиц порошков плазменной струей, возможных химических превращений, а также экспериментальные данные позволили выбрать оптимальные гранулометрический состав механических смесей самофлюсующегося сплава с карбидными добавками и доказали возможность сохранения карбидных частиц при плазменном напылении.

Проведенные оценки нуждаются в экспериментальном подтверждении. При оптимизации процессов напыления порошковых материалов в качестве критерия наиболее часто используют коэффициент использования порошка, равный отношению веса порошка, нанесенного на деталь, к общему весу использованного порошка. В нашем случае требовалось оценить, насколько эффективно будут наноситься карбиды, входящие в состав механической смеси, при режимах работы плазмотрона, оптимальных для нанесения самофлюсующихся сплавов грануляцией 100-120 мкм.

Учитывая то, что удельные веса карбидов отличаются от удельного веса сплава, становится очевидным, что применение коэффициента использования порошка в качестве критериального параметра является неприемлемым вследствие низкой чувствительности метода.

Неприемлемым является и метод рентгеноструктурного анализа для оценки количества введенных карбидов, что объясняется сложностью химического состава основного покрытия.

Было признано целесообразным использовать в качестве критериального параметра величину микротвердости напыленного и оплавленного покрытия.

Введением в сплав дополнительного количества карбидов обеспечивает или повышение количе-

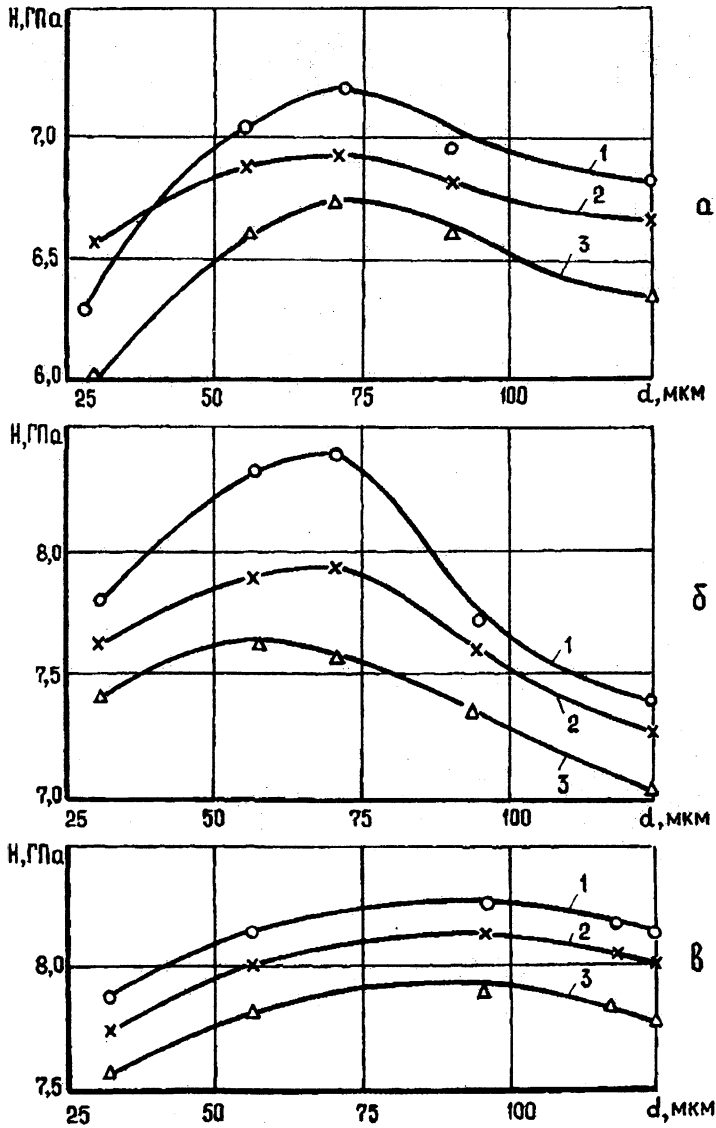


Рисунок 2 - Зависимости микротвердости оплавленного лазерным излучением покрытия от грануляции карбида: а) WC; б) B_4C ; в) Cr_3C_2 на режимах: $q=10^9$ Вт/м²; 1 - $V=2$ мм/с; 2 - $V=1,6$ мм/с; 3 - $V=1,0$ мм/с

ства карбидной фазы или увеличение степени легированности твердого раствора, приводящее также к повышению твердости.

Толщина слоя напыленных механических смесей с различным соотношением грануляций на образцах составляла 0,4 мм. Полученное покрытие оплавливали лазерным лучом на режимах, обеспечивающих значительную степень проплавления материала основы. Использование лазерного излучения позволяет повысить однородность оплавленного слоя, и тем самым, обеспечивает повышение точности дюрOMETрических исследований. Глубокое проплавление основы также повышает чувствительность метода, так как позволяет точнее учесть влияние карбидных добавок. Оплавленные образцы разрезались и из них приготавливались металлографические шлифы. Оценка средней микротвердости оплавленного слоя проводилась по результатам 50 замеров. Полученные зависимости средней микротвердости оплавленных лазерным излучением покрытий от грануляции карбидных компонентов являются аналогичным как для различных карбидных добавок, так и для разных режимов лазерного оплавления. Это свидетельствует о сильном влиянии соотношений грануляций компонентов при напылении механических смесей. Все кривые имеют явно выраженные максимумы (Рисунок 2).

Значения максимумов соответствуют оптимальным соотношениям гранулометрического состава компонентов. Полученные экспериментальные оптимальные соотношения размеров компонентов смесей достаточно хорошо согласуются с проведенными предварительными оценками.

Как уже указывалось, к напыленным покрытиям, предназначенным под лазерное оплавление, предъявляются повышенные требования по пористости и прочности сцепления, так как они оказывают важное влияние на качество и стабильность свойств оплавленного покрытия. Фактором, достаточно значительно влияющим на качество напыленного слоя является состав и количество вводимых добавок.

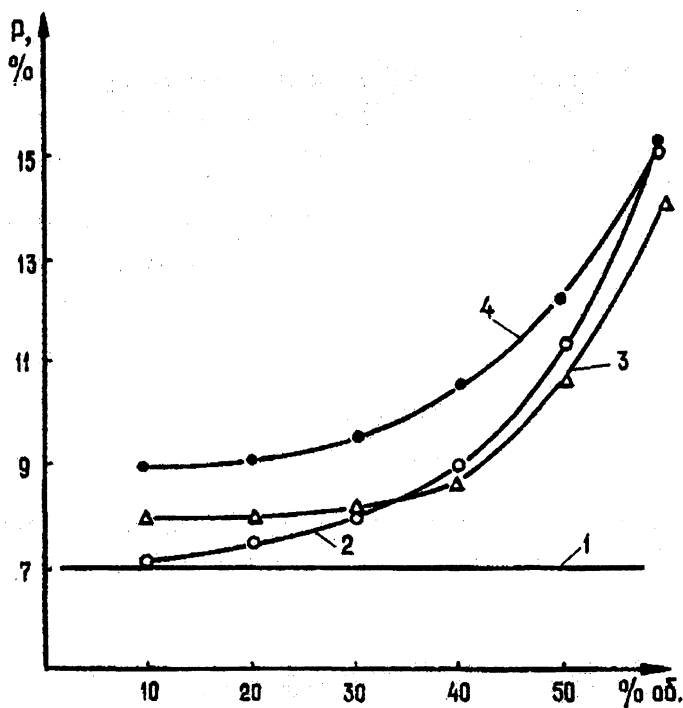


Рисунок 3 - Зависимость пористости от содержания карбидов в механической смеси: 1 - сплав ПГ-СР3; 2 - смесь ПГ-СР3 и V_4C_5 ; 3 - смесь ПГ-СР3 и WC; 4 - смесь ПГ-СР3 и Cr_3C_2

Из полученных зависимостей (Рисунок 3) видно, что пористость покрытия после напыления для всех механических смесей зависит в сильной мере от объемного содержания карбидной составляющей. Это может быть объяснено тем, что при напылении, как правило, не происходит полного расплавления карбидных частиц и они сохраняют свою неправильную форму. Последующие частицы не могут копировать полностью форму карбидной частицы, даже попадая в расплавленном состоянии. Это приводит к появлению несплошностей в области, примыкающей к напыленной карбидной частице. Как видно из рисунка 3, увеличение содержания карбидных частиц, естественно, и приводит к повышению пористости покрытий. Другой причиной возникновения пористости является различие химической природы компонентов механических смесей, и условий взаимной смачиваемости. Этим, в

частности, и обусловлено различие пористости покрытий с различными карбидными добавками.

Следует отметить, что для всех рассматриваемых покрытий пористость сохраняется практически минимальной при концентрации карбидной составляющей смеси до 30-35 об.%. При дальнейшем увеличении содержания карбидов имеет место значительное возрастание пористости, что скорее всего имеет причиной увеличение числа взаимодействий карбид-карбид, приводящих к увеличению несплошности.

Прочность сцепления напыленного покрытия с подложкой, а значит, и качества переходной зоны также, в значительной степени зависит от количества карбидной составляющей механической смеси. Это объясняется тем, что адгезионное взаимодействие пары "материал основы - частица самофлюсующегося сплава" является значительно более сильным, чем "взаимодействие "карбид - материал основы", так как никелевая матрица частицы самофлюсующегося сплава имеет большее сродство со стальной (железной) основой, чем карбидная частица. Увеличение содержания карбидов и приводит к повышению числа зон взаимодействий карбидов с основой и, естественно, к снижению прочности сцепления покрытий с основой.

Анализ данных показывает, что наилучшие характеристики покрытия, как по пористости, так и по прочности сцепления сохраняются при добавках карбидов, не превышающих 30-35% объемных. Поэтому в дальнейших исследованиях нами использовались механические смеси с содержанием карбидов 30% объемных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / Уч. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1967. -600 с.
2. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / М.: Химия, 1975. – 535с.
3. Войтович, Р.Ф. Окисление карбидов и нитридов / К.: Навукова думка. 1981. – 265с.
4. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочное издание. В 4-х томах. Изд. 3-е М.: Наука, 1978. - 480 с.
5. Баглар, А.С., Турчанин, А.Г., Фисенко, В.В. Термодинамические свойства карбидов. – К.: Навукова думка, 1973. - 270с.

УДК621.357:621.791.042

Константинов В.М., Семенченко М.В.

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ ЛЕГИРОВАНИИ СТАЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

*УО «Полоцкий государственный университет»
Новополоцк, Республика Беларусь*

Экономное поверхностное легирование проволоки для защитных покрытий, обеспечивающее необходимый химический состав наносимого материала и не повышающее столь значительно их стоимость представляется перспективным направлением для получения требуемого химического состава наносимого материала. Но традиционное диффузионное насыщение в печи имеет ряд существенных недостатков. Длительная высокотемпературная выдержка при традиционном диффузионном насыщении в печи вызывает не только перегрев и огрубление структуры, а, следовательно, ухудшение свойств, но и значительное коробление и деформацию и делает процесс экономически нецелесообразным.