

УДК 533.924; 621.793.7

Е. А. Зеленина

Запорожский национальный технический университет, г. Запорожье

УСЛОВИЯ СМАЧИВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКСИДОВ ЧАСТИЦАМИ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

Показано, что при нанесении плазменных покрытий значительное влияние на механизм сцепления частиц покрытия с поверхностью подложки оказывает присутствие оксидного слоя на обрабатываемой поверхности. Рассмотрена возможность сцепления частиц покрытия со слоем поверхностных оксидов при обеспечении смачивания за счет контактного нагрева слоя поверхностных оксидов до температуры плавления. Определены условия смачиваемого контакта при нестационарном теплообмене в зависимости от теплофизических свойств контактной пары, температур частиц покрытия и подложки. Выполнена оценка времени смачивания в зависимости от толщины оксидного слоя.

Ключевые слова: прочность сцепления, когезионная прочность, смачивание, химическое взаимодействие, нестационарный теплообмен.

Введение

Плазменные покрытия, обладающие высокими износостойкими и защитными свойствами широко применяются в машиностроении. Существенным недостатком этих покрытий является низкий уровень прочности сцепления и когезионной прочности, которые составляют только 10–15 % от прочности компактного материала [1, 2]. Прочность сцепления зависит от параметров в зоне контакта и состояния поверхности подложки. Значительным фактором влияния на прочность сцепления является присутствие оксидов на поверхности подложки. При этом не исследованным остается вопрос о механизме сцепления частицы с поверхностью изделия при наличии на ней поверхностных оксидов.

Металлографическое исследование микрошлифов показывает наличие темного оксидного слоя вокруг каждой частицы покрытия. Наибольшая толщина оксидного слоя наблюдается в контакте между покрытием и подложкой [1]. Отсюда следует, что когезионная прочность и прочность сцепления зависит от прочности промежуточного слоя оксидов в зонах контакта. При исследовании этой проблемы следует учитывать условия смачивания поверхности при наличии на ней оксидного слоя. Существует модель прочности сцепления плазменных покрытий, основанная на протекании процесса химического взаимодействия между поверхностями в зоне физического контакта [1, 2]. Эта модель предполагает наличие физического контакта покрытия и подложки. Однако при наличии твердых поверхностных оксидов пленка оксидов не смачивается жидким металлом ввиду отличия строений и параметров их кристаллических решеток [3] и, поэтому, физический контакт покрытия и подложки отсутствует. При отсутствии смачивания поверхностных оксидов металлом покры-

тия частицы будут отскакивать от подложки при формировании покрытия. Существующая прочность сцепления плазменных покрытий на стали составляет 30–40 МПа и близка по величине к прочности поверхностных оксидов 45–50 МПа, которые используются для защиты металла от коррозии. Поэтому в качестве рабочей гипотезы используется предположение о наличии смачивания расплавленных поверхностных оксидов жидким металлом, а задача работы заключается в определении условий смачивания.

Одним из условий смачивания является плавление поверхностных оксидов в зоне контакта с частицей покрытия [3]. Прочность сцепления в зоне оплавленного контакта обусловлена прочностью оксидной пленки. Значения температуры плавления оксидов железа приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения температур плавления оксидов железа

Оксиды железа	Формула	$T_{пл}, K [5]$	$t_{пл}, ^\circ C$
Вюстит	FeO	1647	1374
Магнетит	Fe ₃ O ₄	1867	1594
Гематит	Fe ₂ O ₃	1838	1565

В составе поверхностного оксидного слоя преобладает магнетит. Однако температура его плавления достаточно высока и превосходит температуру плавления стали. При нанесении стальных покрытий на стальную подложку контактная температура, по оценкам [1], составляет 850–900 °С, что почти вдвое ниже температуры смачивания оксидов. Таким образом, актуальная проблема исследования механизма сцепления плазменных покрытий связана с уточнением уровня контактной температуры, необходимой для смачивания подложки. Поэтому целью настоящей работы является определение возможности и условий достижения

температуры смачивания поверхностных оксидов при нанесении плазменных покрытий.

Физическая модель нестационарного теплового контакта

Существующие методы оценки контактной температуры используют модель неподвижного контакта частиц с подложкой [1]. При этом уровень контактной температуры оказывается значительно ниже температуры плавления подложки. Указанный подход является, по-видимому, предварительной оценкой, поскольку не учитывает возможность перегрева напыляемых частиц значительно выше температуры плавления, как показано в дальнейших исследованиях. Например, в [4] показано, что при распылении проволоки – анода в плазмотроне температура частиц покрытия достигает температуры кипения, а не плавления металла, как предполагалось в [1].

Рассмотрим нагрев подложки под действием теплового потока поступающего при контакте с жидкой частицей. Для расчета температурного поля используется уравнение нестационарной теплопроводности [5]:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2}, \quad (1)$$

где t – температура подложки, зависящая от времени нагрева τ и координаты x , направленной вглубь подложки; $a = \lambda / \rho c$ – коэффициент температуропроводности, определяемый величинами теплопроводности – λ , плотности – ρ и теплоемкости подложки – c .

Для решения уравнения (1) задаются начальное (2) и граничное (3) условия для частицы с начальной температурой t_1 и поверхности подложки с начальной температурой t_2 .

Зададим начальные и граничные условия для плоской полуограниченной поверхности подложки

$$\tau = 0 : t_2 = \text{const} \quad (2)$$

$$\tau \gg 0 : x = 0 : t = t_k; \quad x \rightarrow \infty : \frac{\partial t}{\partial x} = 0; \quad t = t_2, \quad (3)$$

где t_k – температура в контакте микровыступа и частицы покрытия.

Решение уравнения (1) можно представить в виде [4]:

$$t - t_2 = \theta(t_k - t_2), \quad (4)$$

где θ – параметр температуры, который выражается через интеграл ошибок

$$\theta = 1 - \operatorname{erfc} \frac{1}{2\sqrt{F_0}}, \quad (5)$$

где величина

$$F_0 = a\tau / x^2, \quad (6)$$

представляет критерий Фурье, который равен квадрату отношения глубины распространения тепловой волны к координате, отсчитываемой от поверхности подложки. Плотность теплового потока на поверхности в зоне контакта согласно [5]:

$$q_2 = -\lambda_2 \frac{\partial t}{\partial x} = -\frac{\lambda_2(t_k - t_2)}{\sqrt{\pi a_2 \tau}}. \quad (7)$$

Аналогично с формулой (7) определится плотность теплового потока в частице покрытия

$$q_1 = -\lambda_1 \frac{\partial t}{\partial x} = -\frac{\lambda_1(t_1 - t_k)}{\sqrt{\pi a_1 \tau}}. \quad (8)$$

Здесь и ниже теплофизические коэффициенты подложки обозначаются индексом – «2», а коэффициенты частицы покрытия – индексом «1».

Глубина распространения температурного поля в подложке определяется формулой

$$\delta_2 = \sqrt{\pi a_2 \tau} \quad (9)$$

и представляет собой длину тепловой волны в подложке.

На поверхности подложки, при $x = 0$, температура нагрева под действием теплового потока q_2 будет равна контактной температуре, величина которой определится при равенстве формул (7) и (8), поскольку плотность теплового потока в зоне контакта полуограниченных тел не изменяется [5]:

$$t_k = \frac{t_1 + t_2 \sqrt{\rho_2 c_2 \lambda_2 / \rho_1 c_1 \lambda_1}}{1 + \sqrt{\rho_2 c_2 \lambda_2 / \rho_1 c_1 \lambda_1}}. \quad (10)$$

Как видно из формулы (10), контактная температура будет возрастать при относительном уменьшении плотности теплоемкости и теплопроводности подложки.

Результаты и их обсуждение

При расчетах контактной температуры принималось, что температура нагрева частиц покрытия достигает температуры кипения [4]. Выполнены оценки контактной температуры при нанесении на стальную подложку покрытия из стали. Значения теплофизических коэффициентов в твердом и жидком состояниях вблизи точки плавления [6] приведены в табл. 2. Согласно данным табл. 2, плотность металла при плавлении снижается примерно на 10 %, теплопроводность уменьшается примерно в 2 раза, а теплоемкость возрастает на 10–20 %. Приведенные в литературе данные в разных источниках отличаются друг от друга на 15–20 %. Поэтому общая погрешность расчетов также близка к 20 %. В табл. 2 приведены и теплофизические коэффициенты оксида железа в твердом состоянии [7].

Таблиця 2 – Теплофізические коэффициенты для жидких частиц стального покрытия а также для стальной подложки и оксидного слоя – в твердом состоянии вблизи точки плавления

	ρ_m кг/м ³	$\rho_{ж}$ кг/м ³	λ_t Вт/м К	$\lambda_{ж}$ Вт/м К	c_m Дж/кг К	$c_{ж}$ Дж/кг К	$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_{кип}, ^\circ\text{C}$
Fe	7760	7000	29	17	662	710	1535	2735
Fe ₃ O ₄	5240		5		783		1594	

Существует время нагрева подложки, в течение которого контактная температура постоянна. Оно определится из уравнения (9) при задании толщины слоя с однородными теплофизическими свойствами

$$\tau = \delta_2^2 / \pi a_2 \quad (11)$$

При расчете контактной температуры учитывалось, что в начальный момент контакта частицы с подложкой существует небольшой интервал времени, когда тепловая волна распространяется внутри оксидного слоя. При этом контактная температура, определяемая формулой (10), будет значительно выше, чем при отсутствии оксидного слоя, поскольку теплопроводность оксида в несколько раз меньше, чем у жидкой стали.

Расчетная оценка контактной температуры при нанесении покрытия из проволоки Нп65Г на подложку из стали Ст45 и на подложку со слоем оксида в зависимости от начальной температуры подложки приведены в табл. 3. Представляет интерес величина контактной температуры на слое поверхностного оксида, которая значительно превышает температуру его плавления. Полученный результат объясняет появление смачиваемости поверхностных оксидов в момент сцепления с частицей покрытия.

Таблиця 3 – Значения контактной температуры для частиц покрытия, нагретых до температуры кипения

	Покрытие	Подложка	$t_2, ^\circ\text{C}$			
			0	50	100	150
$t_k, ^\circ\text{C}$	Fe	Fe	1230	1257	1285	1312
	Fe	Fe ₃ O ₄	1840	1850	1870	1880

Важной является температура частиц покрытия, при которой возникает явление смачивания подложки. Согласно расчету по формуле (10), для смачивания подложки с начальной температурой 100 °С, при оплавлении оксидов, необходим уровень температуры частиц покрытия выше 2330 °С.

Для оценки времени существования пика контактной температуры использовалась формула (11). Определялась толщина слоя оксидов на подложке с использованием фото микрошлифа контакта, рис 1. Горизонтальная линия является слоем оксидов на поверхности подложки. При увеличении 300 и толщине изображенного оксидного слоя на фото – 2 мм, реальная толщина

оксидного слоя составит 7 мкм. При коэффициенте температуропроводности оксида $\alpha = \lambda / \rho c = 4,6 \pm 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ время прохождения тепловой волны через ее толщину, согласно (11), составит $3,4 \pm 10^{-6} \text{ с}$. В указанном интервале времени температура слоя оксидов будет постоянна и соответствовать данным табл. 2. После этого интервала температурное поле распространится вглубь металла подложки, где теплопроводность выше. При этом контактная температура будет снижаться, асимптотически приближаясь к контактной температуры для ювенильной металлической подложки, которая, согласно табл. 2, примерно на шестьсот градусов ниже. Таким образом, наличие оксидной пленки на поверхности подложки приводит к существенному повышению контактной температуры, плавлению и смачиванию оксидов с частицами покрытия.



Рис. 1. Микрошлиф контакта покрытие-подложка (увеличение 300), полученного при дробеструйной активации подложки. Покрытие Нп- 65Г, подложка – сталь Ст-5, [8]

Выводы

1. Обнаружено, что при наличии оксидной пленки на поверхности подложки контактная температура достигает температуры плавления и смачивания поверхностных оксидов, поскольку теплопроводность оксидов значительно меньше теплопроводности подложки и частиц покрытия. Контактная температура оказывается на шестьсот градусов выше, чем при отсутствии оксидной пленки.

2. Уровень температуры частиц покрытия, необходимый для возникновения смачивания оксидного слоя подложки с начальной температурой 100 °С, составляет 2330 °С, что значительно ниже температуры частиц, образующихся при распылении проволоки – анода.

Список литературы

1. Кудинов В. В., Иванов В. М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий / Кудинов В. В., Иванов В. М. – М. : Машиностроение, 1981. – 192 с.
2. Нанесения покрытия / [В. М. Корж, В. Д. Кузнецов, Ю. С. Борисов, К. А. Ющенко]. – К. : Аристей, 2005. – 204 с.
3. Лисовский А. Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах / Лисовский А. Ф. – К. : Наукова думка. – 1984. – 238 с.
4. Ершов А. В. Влияние экзотермических процессов на термодинамические характеристики при плазменном распылении металлических токопроводящих проволок / А. В. Ершов, О. Г. Быковский, А. Н. Лаптева // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 1. – С. 21–24.
5. Пехович А. И. Расчеты теплового режима твердых тел / А. И. Пехович, В. М. Жидких. – Л. : Энергия, 1976. – 352 с.
6. Курдюмов А. В. Литейное производство цветных и редких металлов / А. В. Курдюмов, М. В. Пикунов, В. М. Чурсин // М. : Metallurgia, 1982. – 352 с.
7. Зборщик А. М. Теоретические основы металлургического производства / А. М. Зборщик. – Донецк : ГБУЗ Дон НТУ. – 2008. – 189 с.
8. Ершов А. В. Влияние катодного распыления оксидов на адгезионную прочность плазменного покрытия / А. В. Ершов, Н. Н. Сытников, О. Г. Быковский // Вестник двигателестроения. – 2004. – № 3. – С. 28–30.

Одержано 05.12.2015

Зеленина О.А. Умови змочування поверхневих оксидів частинками газотермічного покриття

Показано, що при нанесенні плазмових покриттів значний вплив на механізм зчеплення частинок покриття з поверхнею підкладки чинить наявність оксидного шару на оброблюваній поверхні. Розглянуто можливість зчеплення частинок покриття з шаром поверхневих оксидів при забезпеченні змочування за рахунок контактної нагріву шару поверхневих оксидів до температури плавлення. Визначено умови змочування контакту при нестационарному теплообміні залежно від теплофізичних властивостей контактної пари, температур частинок покриття і підкладки. Виконана оцінка часу змочування залежно від товщини оксидного шару.

Ключові слова: міцність зчеплення, когезійна міцність, змочування, хімічна взаємодія, нестационарний теплообмін.

Zelenina E. The mechanism of adhesion of particles of gas-thermal coating in the presence of surface oxides

It is shown that when applying plasma coatings a significant impact on the mechanism of adhesion of the coating particles with the substrate surface has an oxide layer on the treated surface. The possibility of adhesion of the coating particles with the layer of surface oxides while ensuring wetting through contact heating layer of surface oxides to the melting point is discussed. The conditions of the wet contact with non-stationary heat exchange, depending on the thermophysical properties of contact pairs, the temperature of the coating particles and the substrate. Time of wetting depending on the thickness of the oxide layer is estimated.

Key words: bond strength, cohesive strength, wetting, chemical interaction, non-stationary heat exchange.