

УДК 536.24

Товт В.М., д-р техн. наук, проф.,

Омельченко Н.В., канд. техн. наук, доц. (ВНЗ Укоопспілки «ПУЕТ», Полтава),

Ліпатов С.Ю., канд. техн. наук, доц. (КНУТД, Київ)

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ТЕРМОДИФУЗІЇ СИСТЕМИ «МЕТАЛ – ЖАРОСТІЙКЕ ПОКРИТТЯ»

У статті досліджено та наведено нові дані про масообмін системи «метал – жаростійке покриття» за умов ізотермічного та термодинамічного режимів

Ключові слова: масообмін, фаза, процеси, межа поділу, дифузія.

Постановка проблеми та її зв'язок із науковими і практичними завданнями. У сучасній теплотехніці розрізняють три основних види процесів масообміну:

1. Масообмін між рідиною та газом (парою) або між двома рідинами, які не змішуються;
2. Масообмін між твердим тілом і рідиною, газом або парою.

3. Масообмін між твердими тілами (система «метал – жаростійке покриття»).

Процес перенесення речовини з однієї фази до іншої в першому випадку подано на рисунку 1 [1].

Нехай концентрація розподільної речовини у фазі G вище за рівноважну, і речовина переходить із фази G у фазу L . Розподільна речовина у фазі G переноситься до поверхні поділу фаз, а у фазі L переноситься від цієї поверхні. Перенесення речовини в обох фазах відбувається шляхом молекулярної дифузії (дифузії молекул крізь шар носія) та шляхом конвективної дифузії (рухомими частинками носія та розподільної речовини).

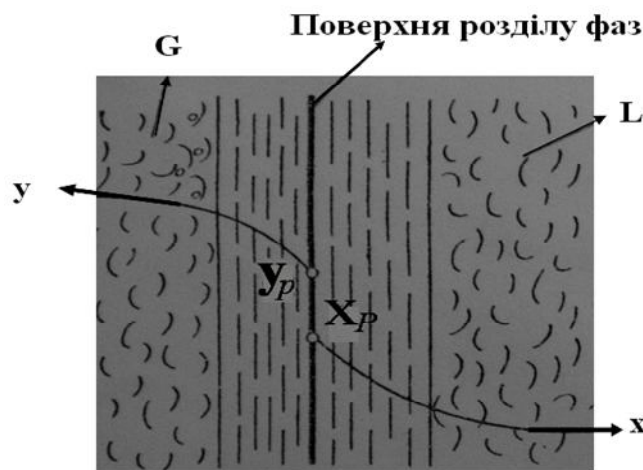


Рисунок 1 – Схема процесу масообміну між рідиною та газом

У кожній фазі розрізняють дві області: ядро (основна маса) та граничний шар, що утворюється біля поверхні поділу фаз. Перенесення розподільної речовини в ядрі фази, де звичайно відбувається інтенсивне перемішування, здійснюється переважно шляхом конвективної дифузії. Унаслідок інтенсивного перемішування в ядрі концентрація розподільної речовини в кожному перерізі майже постійна.

Граничний шар є областю різкої зміни концентрації розподільної речовини. Перенесення речовини в граничному шарі відбувається шляхом конвективної та молекулярної дифузії, при чому в міру наближення до поверхні поділу фаз конвективні потоки згасають і зростає роль молекулярної дифузії.

Концентрація розподільної речовини у фазі G зменшується від величини Y в ядрі потоку до величини Y_p на межі поділу фаз. У фазі L концентрація розподільної речовини зменшується від величини X_p на межі розділу фаз до величини X в ядрі потоку. За такого процесу на межі поділу фаз спостерігається рівновага, тобто концентрація Y_p і X_p є рівноважною.

Принциповою та визначальною особливістю межі поділу фаз або компонентів гетерогенної термодинамічної системи є наявність наношару поверхнево-активних речовин.

Для гомогенної та гетерогенної систем, згідно з термодинамічним правилом фаз Гіббса Джозайя Уїлларда (Gibbs J.U.), є проста залежність [1; 2]:

$$f = 2 - r + n, \quad (1)$$

де f – число степенів вільності термодинамічної системи, або число вільних параметрів,

r – число співіснуючих у рівновазі фаз,

n – число компонентів системи.

Числом степенів вільності f називають число незалежних змінних, які необхідно задати для визначення положення об'єкта у просторі.

Наприклад:

1. Матеріальна точка має три степені вільності, тому що її положення у просторі визначається трьома її координатами.

2. Система «лід – вода – пара» не має жодного степеня вільності та може бути у рівновазі лише в одній критичній точці, за умови числа співіснуючих фаз $r = 3$.

3. Для однокомпонентної системи, коли $n = 1$, рівняння має такий вигляд:

$$f = 3 - r, \quad r \leq 3 \quad (2)$$

При $r = 1$ (однофазний стан) маємо $f = 2$ і вільними параметрами будуть тиск P і температура T .

При $r = 2$ (стан рівноваги двофазний) маємо $f = 1$ і тільки одна змінна тиск P або температура T може бути задана довільно.

При $r = 3$ (стан рівноваги трифазний) маємо $f = 0$, за умови фіксованої температури $T = T_m$ і тиску $P = P_m$.

Стан рівноваги для п'яти фаз ($r = 5$) заборонено правилом фаз Гіббса.

Згідно з цим правилом на межі поділу фаз «рідина – тверде тіло», «рідина – пара або газ» обов'язкова наявність наношару товщиною від 1 до 10 нм, нормально орієнтованих щодо межі поділу фаз (гідрофільною частиною – до рідини, гідрофобною – до пари або газу), завдяки якому частини дисперсної фази не зливаються.

Таким чином, наявність міцного структуроутворення, як правило, довгих молекул (білки, жирні кислоти) на межі поділу фаз гетерогенної термодинамічної системи сприяє стійкості до процесів седиментації та агрегатоутворення.

Еластична, гнучка наноструктурна система чинить основний механічний і термічний опір процесам тепломасообміну між фазами. Для інтенсифікації цих процесів необхідна деформація та руйнування наношару, а також наступне відновлення наношару, але вже на новій поверхні поділу фаз.

Третій вид масообміну між твердими тілами, тобто системи «метал – жаростійке покриття», якщо він відбувається за рахунок різниці температур і є процесом термодифузії, пояснюється атомною дифузиею.

У реальних умовах експлуатації титановий сплав VT5-1 з різними високо-температурними покриттями витримує одночасно вплив високих температур, механічних навантажень та агресивних середовищ.

Створити такі умови можна лише на установках променевого нагрівання, що дають можливість здійснювати термоцикування практично на будь-якому циклі. Причому застосування штормного затвора дозволяє здійснити перехід від нагрівання з максимальною швидкістю до ізотермічної витримки за максимальної температури циклу практично миттєво, без тривалого перехідного процесу, не спотворюючи форму заданого термічного циклу, і найбільш повно імітувати його реальну роботу. На всі розроблені установки отримані авторські свідоцтва [3-9].

Метою статті є дослідження дифузійно-хімічних процесів, що відбуваються на межі контакту «метал – жаростійке покриття» за умови ізотермічного та термодинамічного режимів.

Виклад основного матеріалу дослідження. У результаті проведених досліджень [10-13] була встановлена залежність напружень σ від часу τ для титанового сплаву ВТ5-1, що відображено на рисунку 2.

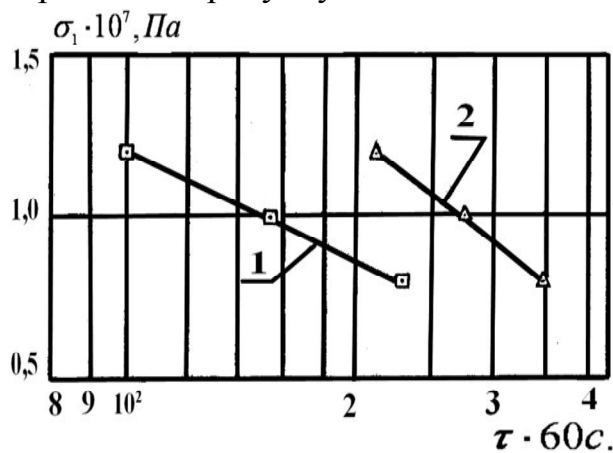


Рисунок 2 – Залежність напружень σ від часу τ за термодинамічному режимі для 1,5% (1) та 2% деформації повзучості

На рисунку 2 видно, що 1,5% (1) і 2% (2) деформації повзучості досягаються в різний час досліджень за наявності термоциклічного режиму досліджень $T = 1173 K \leftrightarrow 623 K$ по трапецеїдальному циклу для зразків із сплаву ВТ5-1 з покриттям емаллю складу № 58.

Однією з причин такої поведінки зразків за умови термоцикування можуть бути дифузійно-хімічні процеси, що відбуваються на межі контакту титанового сплаву ВТ5-1 із силікатними покриттями у процесі досліджень, а також теплоізолювальні властивості шару покриття. Для з'ясування причин різної поведінки матеріалу з покриттям із емалі складу № 58 за наявності термоциклічного та ізотермічного режимів було проведено металографічне дослідження зразків з покриттям, а також вивчення зміни мікротвердості дифузійної зони, що визначається прибором ПМТ-3 за умови навантаження 50 г.

На рисунку 3 показана залежність швидкості повзучості на ділянці, яка встановилася від мікротвердості поверхневого шару, глибиною 20 мкм, для напружень $\sigma = 0,8 \cdot 10^7$ Па, $\sigma = 1,2 \cdot 10^7$ Па.

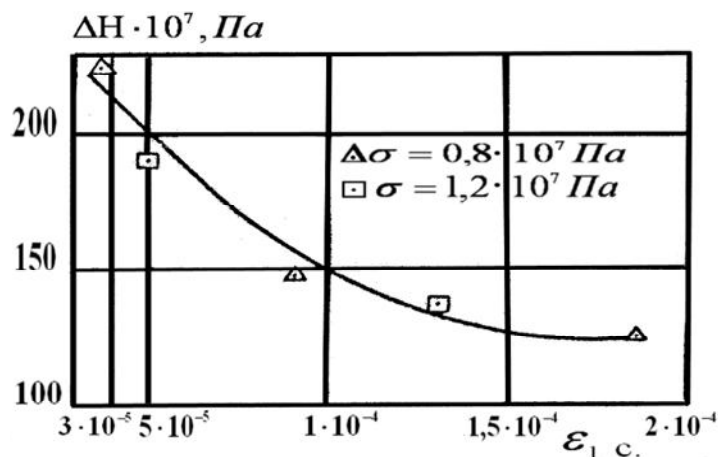


Рисунок 3 – Залежність швидкості повзучості ϵ від мікротвердості ΔH за наявності різних напружень σ

На рисунках 4, 5 подані мікроструктура та газонасичений шар зразків із титанового сплаву VT5-1 з покриттям емаллю № 58 за умови напружень $\sigma = 1,2 \cdot 10^7$ Па та $\sigma = 0,8 \cdot 10^7$ Па:

а) у термоциклічному режимі по трапецеїдальному циклу $T = 1173 \text{ K} \leftrightarrow 623 \text{ K}$ з глибиною газонасиченого шару – 300 мкм, альфірованого шару – 74 мкм, $H = 147 \cdot 10^7$ Па (рисунок 4);

б) у термоциклічному режимі по трапецеїдальному циклу $T = 1173 \text{ K} \leftrightarrow 623 \text{ K}$ з глибиною газонасиченого шару – 300 мкм, альфірованого шару – 58 мкм, $H = 190 \cdot 10^7$ Па (рисунок 5).



Рисунок 4 – Мікроструктура та газонасичений шар за термоциклічного режиму по трапецеїдальному циклу за наявності напруження $\sigma = 1,2 \cdot 10^7$ Па

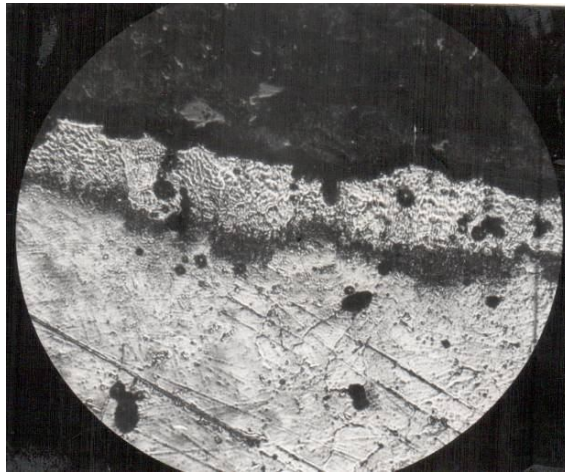


Рисунок 5 – Мікроструктура та газонасичений шар за термоциклічного режиму по трапецеїдальному циклу за наявності напруження $\sigma = 0,8 \cdot 10^7$ Па

На рисунках 4, 5 чітко видно газонасичений шар, збільшений у 200 разів.

З підвищенням температури досліджень різко зростає активність титанового сплаву VT5-1 і на його поверхні з'являються елементи, не виявлені у вихідних зразках титану, а входять до складу покриття. Одночасно у складі покриття виявлені елементи, що містяться у титановому сплаві VT5-1.

У процесі ізотермічних досліджень відбувається взаємодифузія компонентів покриття та сплаву VT5-1, яка залежить від різної дифузійної рухливості елементів, що входять до складу титанового сплаву VT5-1 і покриття.

Аналіз мікроструктури показав, що в разі ізотермічних досліджень при $T = 1173$ К ступінь взаємодії титанового сплаву VT5-1 з керамічними покриттями зростає, що видно зі створення дифузійного шару, товщина якого залежить від часу досліджень і складу покриття.

Було встановлено також, що на межі «титан – покриття» відбуваються сильні відновлювальні реакції. Титановий сплав відновлює Si, Cr із оксидів, а кисень, що вивільняється, частково вступає у реакцію з титаном, утворюючи оксиди титану, які у процесі випалу добре розчиняються у склі покриття, а частково дифундують углиб титану, створюючи газонасичений шар твердого розчину, який характеризується підвищеною мікротвердістю.

Встановлено, що глибина газонасиченого шару та його мікротвердість – величини, за якими визначають інтенсивність взаємодії титану з жаростійкими емалевими покриттями. Тому взаємодія титанового сплаву VT5-1 із покриттями і ступінь його дифузійного насичення різними елементами оцінювалась не тільки за характером мікроструктури поверхневого шару сплаву, але й за зміною мікротвердості цих шарів.

Експериментальні криві зміни мікротвердості поверхневих шарів титанового сплаву VT5-1 після досліджень по трапецеїдальному циклу з різними напруженнями наведені на рисунках 6, 7, заміри мікротвердості зроблені у двох взаємоперпендикулярних напрямках торцевих, розрізаних робочих поверхонь (мікрошліфах) досліджуваного титанового сплаву.

Така методика дозволила уникнути помилок у визначенні мікротвердості та більш достовірно відобразити реальну картину поділу мікротвердості. На рисунку по осі ординат показано середнє збільшення мікротвердості зовнішніх шарів титанового сплаву VT5-1 порівняно із серединою зразку, що виникла за рахунок взаємодії емалі з металом.

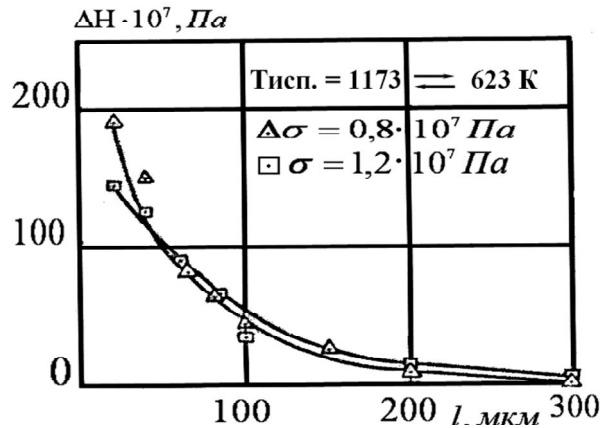


Рисунок 6 – Характер зміни мікротвердості за різних напружень, за умови трапецеїдального циклу для емалі № 58

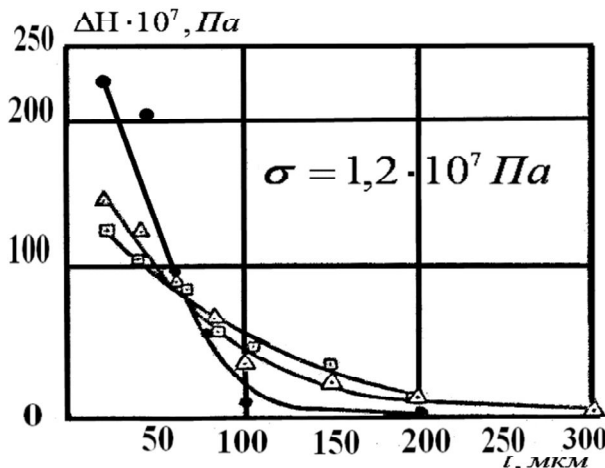


Рисунок 7 – Характер зміни мікротвердості за трикутного режиму – •, трапецеїдального – Δ, ізотермічного режимів – □

Криві отримані після досліджень за умови напружень $\sigma = 0,8 \cdot 10^7$ Па, $\sigma = 1,2 \cdot 10^7$ Па.

Зміна напруження на 30% не впливає на характер поділу мікротвердості у шарах, достатньо віддалених від поверхні поділу «титан-покриття» і глибину дифузійного шару. Проте помітна різниця спостерігається поблизу поверхневого шару глибиною майже 20 мкм. При цьому мікротвердість для зразків, досліджених за напруження $\sigma = 1,2 \cdot 10^7$ Па, була на 25% вище, ніж у зразків, досліджених за напруження $\sigma = 0,8 \cdot 10^7$ Па.

Вивчено вплив термоцикування за різними тепловими програмами на ступінь взаємодії покриття з основою. Характер зміни мікротвердості в ході термоциклічних досліджень показано на рисунку 6.

У разі однакових напружень термоцикування змінює характер кривих поділу мікротвердості у дифузійній зоні. Вони розташовані більш круто в поверхневих шарах до 10 мкм, причому термоцикування по трикутному циклу зменшує глибину дифузійної зони на 30% порівняно з ізотермічними дослідженнями та збільшує значення мікротвердості поверхневого шару до $H = 225 \cdot 10^7$ Па.

Середнє значення величин мікротвердості поверхневих шарів глибиною приблизно 15 мкм складає: за умови ізотермічних досліджень – $125 \cdot 10^7$ Па, термоцикування по трапецеїдальному циклу $147 \cdot 10^7$ Па, термоцикування по трикутному циклу – $\sigma = 225 \cdot 10^7$ Па. У разі термоцикування сумарний час перебування зразка при максимальній температурі суттєво менше, ніж за умови випробувань в ізотермічному режимі при тій же температурі. Проте, збільшення мікротвердості, спричинене дифузійним насиченням, вище для термоциклічного режиму. Отже основний внесок у дифузійну рухливість роблять не термодифузійні процеси, а дія термічних напружень, викликаних різкими циклічними теплозмінами. Із цього виходить, що під час випробування у термоциклічних режимах мають місце 2 явища:

- збільшення мікротвердості поверхневого шару у разі зміни форм циклу, що свідчить про збільшення хіміко-дифузійної взаємодії сплаву VT5-1 із силікатним покриттям;

- збільшення мікротвердості поверхневого шару призводить до зменшення швидкості повзучості, тобто є кореляційна залежність між швидкістю повзучості сплаву з емалевим покриттям і величиною мікротвердості поверхневого шару сплаву VT5-1.

У результаті проведених досліджень встановлено один із механізмів взаємодії титанового сплаву VT5-1 з емаллю № 58.

В умовах високих температур на поверхні поділу «титан – покриття» відбувається ряд елементів з окиснів і утворюються силіциди. Звільнений кисень частково вступає в реакцію з титаном, утворюючи окисні, які добре розчиняються у склі покриття, а частково дифундують вглиб титану, створюючи газонасичений шар твердого розчину.

Таким чином, накопичення у зоні контакту «титан – покриття» продуктів реакції приводить до поступового ослаблення міцності щеплення, що відображено на рисунку 8, а механічні навантаження та ізотермічний і термоциклічний процеси змінюють ступінь дифузійних процесів і збільшують твердість поверхневого шару титанового сплаву.



Рисунок 8 – Особливості адгезійного відшарування покриття $\text{Al}_2\text{O}_3 + 13\% \text{TiO}_2$ від основи титанового сплаву VT5-1

Висновки

Зміна статичного напруження на 30% не впливає на характер поділу мікротвердості у шарах, достатньо віддалених від поверхні поділу «титан – покриття» і глибину дифузійної зони за умови термоциклічних досліджень.

Термоциклування змінює ступінь дифузійно-хімічних процесів, що відбуваються на межі контакту металу з покриттям і збільшує твердість поверхневого шару сплаву VT5-1.

Швидкість повзучості титанового сплаву VT5-1 має кореляційну залежність від величини мікротвердості поверхневого шару.

Більш детально дифузійно-хімічні процеси на межі контакту покриття й основного матеріалу та аналіз наноструктурного утворення будуть розглянуті в інших публікаціях.

Література

1. Кузьмичев В.Г. Законы и формулы физики / В.Г. Кузьмичев; под ред. В.К. Тартаковского. – К.: Наук. думка, 1989. – 864 с.
2. Долинский А.А. Наномасштабные аспекты дискретно-импульсной трансформации энергии / А.А. Долинский, Б.И. Басок // Тез. докл. и сообщ. V Минск. междунар. форум по тепло- и массообмену, 2004 г., 24-28 мая. – Т. 2. – С. 458-459.
3. А.с. СССР Способ поверхностной закалки изделий из металлов и сплавов / Б.А. Ляшенко (СССР) № 652226; опубл. – 1979, Бюл. № 26.
4. А.с. СССР Устройство для термических испытаний образцов / Б.А. Ляшенко, О.В. Цыгулев. – № 720344; опубл. – 1980, Бюл. № 10.
5. А.с. СССР Устройство для пайки / Б.А. Ляшенко, О.В. Цыгулев. – № 959940, опубл. – 1982, Бюл. № 35.
6. А.с. СССР Оптическое нагревательное устройство / В.С. Школяр, Б.А. Ляшенко. – № 970338, опубл. – 1982, Бюл. № 40.
7. А.с. СССР Устройство для термических испытаний образцов / Б.А. Ляшенко, О.В. Цыгулев. – № 938099, опубл. – 1982, Бюл. № 23.
8. А.с. СССР Устройство для высокотемпературных испытаний. – № 1136060, опубл. – 1985, Бюл. № 3.
9. А.с. СССР Устройство для нагрева образцов при механических испытаниях / Э.С. Уманский, Б.А. Ляшенко. – № 678384, опубл. – 1979, Бюл. № 29.
10. Уманський Є.С. Повзучість сплаву VT5-1 із захисними емальованими покриттями на повітрі / Є.С. Уманський, В.М. Товт, Б.А. Ляшенко // Проблеми міцності. – 1977. – № 9. – С. 46-48.
11. Резнік С.В. Дослідження термомеханічних властивостей титанового сплаву VT5-1 з жаростійкими покриттями. Повідомлення 1. Дослідження ізотермічної і термоциклічної повзучості титанового сплаву VT5-1 з жаростійкими покриттями / С.В. Резнік // Вісник, КНУТД. – 2006. – № 2. – С. 113-121.

12. Резнік С.В. Дослідження термомеханічної властивості титанового сплаву VT5-1 з жаростійкими покриттями. Повідомлення 2. Вплив високотемпературної повзучості титанового сплаву VT5-1 на критерії зміни пружних і міцнісних властивостей жаростійких емальованих покриттів / С.В. Резнік // Вісник, КНУТД. – 2006. – № 3. – С. 85-89.
13. Вплив термоциклювання на повзучість титанового сплаву із склокерамічними покриттями. / О.В. Цигульов [та ін.] // VIII Всесоюз. нарада по жаростійких покриттях: [матеріали]. – Л.: Наука, 1977. – С. 203-212.