

ЗАЛЕЖНІСТЬ ПРОЦЕСУ МАСОПЕРЕНОСУ У ЗОНІ КОНТАКТУ ПОКРИТТЯ-ПІДКЛАДКА ВІД ТЕМПЕРАТУРИ НАГРІВАННЯ

В результаті проведених досліджень встановлено, що формування захисного покриття при нагріванні вихідних композицій відбувається завдяки взаємодії між компонентами із утворенням мулітової і цирконової фаз, а також значним зменшенням відкритої пористості. Тому, для прискорення процесів формування захисних покриттів та ефективного зменшення величини відкритої пористості до їх складу необхідно вводити легкоплавкі добавки та інтенсифікатори спікання.

Забезпечення надійного захисного ефекту залежить від процесів, які відбуваються на межі покриття – підкладки. Оцінкою цих процесів як кількісно, так і якісно служить сила зчеплення покриття з матеріалом. Надійність і довговічність покриття залежить від фізико-хімічних процесів, які відбуваються під час нагрівання в широкому інтервалі температур. Проаналізовано математичну модель масоперееносу у зоні контакту між покриттям та підкладкою при нагріванні і визначено коефіцієнти взаємодифузії компонентів.

Ключові слова: масопереенос, зона контакту, нагрівання, коефіцієнт дифузії, перетворення Лапласа.

Постановка проблеми. Металеві сплави на основі алюмінію, хрому, нікелю та титану широко використовуються у машинобудуванні, будівництві й побуті і становлять високий відсоток пожежного навантаження об'єктів та інших корозійних факторів. У сучасних умовах, не дивлячись на інтенсивні розробки та появу нових конструкційних і технологічних матеріалів сплави не втратили свого значення. Проте конструкції зі сплавів поряд з високою механічною міцністю мають і недоліки, а саме руйнуватися від зовнішніх агресивних факторів і дії вогню. Одним з основних напрямів підвищення довговічності цих сплавів та конструкцій на їх основі є використання покриттів з високими показниками атмосферо- та вогнестійкості. Тому розширення асортименту захисних покриттів підвищеної якості шляхом створення нових високоефективних матеріалів з прогнозованими властивостями та забезпечення їх конкурентоспроможності дасть змогу підвищити довговічність та надійність будівельних конструкцій [1,2].

Експлуатаційні властивості захисних покриттів, особливо їх термостійкість, суттєво залежать від процесів взаємодії в зоні контакту покриття-підкладки, фазового складу і температури. У результаті контактної взаємодії при високих температурах на межі підкладки покриття виникають нові фази і сполуки, які утворюють перехідні шари. Якщо перехідні шари утворилися, то вони визначають міцність зчеплення покриття з основним матеріалом. Зміцнюючий ефект створюється за умови синтезу в зоні контакту більш міцних і стабільних фаз, механізм утворення яких залежить від виду підкладки і складу захисного покриття. На вказаній межі контакту можуть накопичуватися продукти взаємодії, які в окремих випадках приводять до відколювання покриття.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно із останніми публікаціями вітчизняних і зарубіжних вчених визначено перебіг процесу взаємодії на межі покриття – силікатний чи конструкційний матеріал в умовах його формування при затвердінні. Одні автори (Харитонов Н.П., Гивлод М. М., Свідерський В.А., Ємченко І.В.) пов'язують ці процеси із особливостями будови самого покриття, інші (Вахула О.М., Топилко Н.І., Голєус В.І.) – будовою та структурою підкладки, а переважна частина – із будовою і структурою як покриття, так і підкладки. При цьому питання впливу типу органічної і неорганічної складової, їх концентрації, температури закріплення і структури матеріалу на зміну механізму протікання хімічної взаємодії вивчено не достатньо, особливо в умовах нагрівання до високих температур.

Експлуатаційні властивості захисних покриттів визначаються структурними змінами, які перебігають під час взаємодії між його компонентами на межі розділу фаз. Міцність зчеплення визначається складом і властивостями перехідного шару завтовшки в десятки мікрометрів, який утворюється в результаті взаємодії покриття з підкладкою [3-5].

Пористість покриття, його температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), хімічна стійкість і інші властивості залежать від виду зв'язки, наповнювача і спеціальних додатків.

Мета роботи полягає у дослідженні математичної моделі процесу масопереносу в зоні контакту покриття-підкладка під час нагрівання.

Результати досліджень. У якості високотемпературних покриттів були використані наповнений поліметилфенілсилоксановий лак і титан та хрому оксиди.

Запропоновані склади покриттів застосовують для захисту алюмінієвих сплавів при нагріванні до 600°C. До температури нагрівання 300°C захист здійснюється завдяки зшитому полімер оксидному шару, вище кремнекисневого каркасу, що утворився при термоокисній деструкції поліметилфенілсилоксану і який утримує температуро- та вогнестійкі оксидні компоненти. Встановлено, що введення до складу покриття титану та хрому оксидів підвищує суцільність, адгезійну міцність і жаростійкість у температурному інтервалі 300 - 600°C відповідно у 1,4; 1,6 та 1,5 рази.

Результати досліджень показали, що формування захисного покриття при нагріванні вихідних композицій відбувається завдяки взаємодії між компонентами із утворенням мулітової і цирконової фаз, а також значним зменшенням відкритої пористості. Тому, для прискорення процесів формування захисних покриттів та ефективного зменшення величини відкритої пористості до їх складу необхідно вводити легкоплавкі добавки та інтенсифікатори спікання.

Вихідні композиції для захисних покриттів отримують шляхом сумісного диспергування компонентів в бісерних млинах до розміру 50 мкм.

Забезпечення надійного захисного ефекту в основному залежить від фізико-хімічних процесів на межі контакту покриття-підкладка. Кількісною та якісною оцінкою цих процесів є показник адгезійної міцності, який залежить від ступеня підготовки поверхні матеріалу підкладки і внутрішніх напружень, що виникають при високих температурах у результаті об'ємного зсідання і різниці термічного коефіцієнта лінійного розширення.

У результаті контактної взаємодії при високих температурах на межі контакту покриття-підкладка можуть утворюватися нові фази та сполуки, що створюють перехідний шар і визначають міцність зчеплення. Зміцнюючий ефект виникає за умови, що у всіх площинах перерізу їх власна міцність є вищою від міцності матеріалів, які контактують.

Розподіл деяких елементів в перехідному шарі має зустрічний характер. Компоненти покриття дифундують в матеріал підкладки, і навпаки. Розподіл атомів відбувається в напрямку вирівнювання концентрацій елементів в системі.

Визначення впливу температури нагрівання на процеси дифузії компонентів проаналізовано за допомогою математичної моделі масопереносу в зоні контакту.

Систему покриття-підкладка можна розглядати як таку, що складається з двох тіл із спільною поверхнею контакту фаз. Ці тіла можна розглядати як напівобмежені. Схема розподілу концентрацій дифундуючого компонента в системі двох напівобмежених тіл зображена на рисунку.

Дифузія для даної системи можлива лише в одному напрямку – з твердого тіла до іншого (цей напрям збігається з віссю x). Таким чином відбувається нестационарна дифузія в одновимірному концентраційному полі, для якого можна записати:

$$C_1 = f_1(x, t);$$

$$C_2 = f_2(x, t);$$

де C_1 – концентрація компонента в покритті; C_2 – концентрація $C_i(x, t)$ цього ж компонента в сплаві;

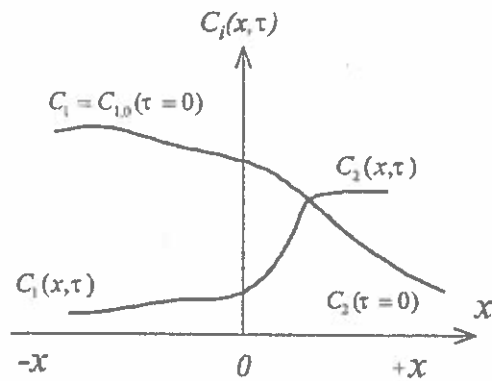


Рис. 1. Схема розподілу концентрації елементів

Розподіл концентрацій визначається диференціальним рівнянням дифузії для нестационарного випадку й одновимірної задачі:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2}, \quad (t > 0; x < 0);$$

$$\frac{\partial C_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 C_2}{\partial x^2}, \quad (t > 0; x > 0).$$

де D_1 – коефіцієнти дифузії компонента у покритті;
 D_2 – коефіцієнт дифузії компонента у сплаві.

Початкові умови: $C_1(x, 0) = C_{1,0}$ ($-l \leq x \leq 0$) і $C_2(x, 0) = 0$ ($0 \leq x < \infty$).

де l – глибина взаємопроникнення компонентів.

Початок координат знаходиться у точці контакту двох тіл.

Крайові умови для поставленої задачі запишемо у вигляді:

$$C_1(-l; t) = f(t);$$

$$\frac{\partial C_2(\infty, t)}{\partial x} = 0;$$

$$C_1(-0; t) = C_2(+0; t);$$

$$D_1 \frac{\partial C_1(0; t)}{\partial x} = D_2 \frac{\partial C_2(0; t)}{\partial x}.$$

Розв'язання задачі здійснюється методом, побудованим на перетворенні Лапласа.

Отримуємо:

$$C_{1,1(x,s)} - C_{1,0}/S = A \cdot \exp(+s)/D_1, (x < 0);$$

$$C_{1,2(x,s)} - C_{1,0}/S = B \cdot \exp(-s)/D_2, (x > 0).$$

Постійні А і В знаходять із граничних умов, для чого їх записують так:

$$C_{1,1(0,s)} = C_{1,2(0,s)};$$

$$C_{1,2(0,s)} = -(D_2/D_1) \cdot C_{1,2(0,s)};$$

$$C_{1,1(x,s)} = (s/D_1) \cdot A \cdot e^{(s/D_1)x};$$

$$C_{1,2(x,s)} = (s/D_2) \cdot B \cdot e^{(s/D_2)x}.$$

Величини А і В мають значення:

$$A = \frac{C_{1,0}}{S} \cdot \frac{1}{1+\alpha};$$

$$B = \frac{C_{1,0}\alpha}{S(1+\alpha)};$$

$$\alpha = D_1/D_2.$$

Де α характеризує масопровідні властивості першого тіла щодо другого. Дійсні вирази для визначення концентрацій дифундуючого компонента:

$$\frac{C_1}{C_{1,0}} = \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \left(1 + \operatorname{erf} \frac{|x|}{2 \cdot D_1 \cdot t}\right);$$

$$\frac{C_2}{C_{1,0}} = \frac{\alpha}{\alpha+1} \cdot \left(1 + \operatorname{erf} \frac{|x|}{2 \cdot D_2 \cdot t}\right);$$

де $\operatorname{erf}Z$ – інтеграл ймовірності.

При $t = 0$ – значення величини $\operatorname{erf}Z$ дорівнює 1, тоді концентрація компонента на площині дотику дорівнюватиме:

$$C_{1(x=0)} = C_{2(x=0)} = \frac{\alpha}{1+\alpha}$$

Одержані рівняння дають змогу визначити розподіл компонента покриття чи металу в часі та на певній віддалі від площини контакту двох фаз.

Висновок. В результаті проведених досліджень встановлено, що надійність захисного ефекту в основному залежить від фізико-хімічних процесів на межі контакту покриття-підкладка. Формування захисного покриття при нагріванні вихідних композицій відбувається завдяки взаємодії між компонентами із утворенням мулітової і цирконової фаз, а також значним зменшенням відкритої пористості. Тому, для прискорення процесів формування захисних покриттів та ефективного зменшення величини відкритої пористості до їх складу необхідно вводити легкоплавкі добавки та інтенсифікатори спікання.

За допомогою моделі дифузії та даних розподілу складових елементів провели розрахунок коефіцієнтів дифузії. Так, для покриття на основі наповненого титаном, хромом на сплаві АМг-6 при 600°C значення $D_1 = 2,283 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, а в покритті $D_2 = 1,91 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Підвищення температури нагрівання до 700°C збільшує коефіцієнт масопровідності компонентів у сплаві до $D_1 = 1,56 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, а в покритті до $D_2 = 8,92 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Одержані результати підтверджуються експериментальними дослідженнями, тому вказана модель може використовуватися для розрахунку процесів масопереносу компонентів у зоні контакту під час нагрівання.

Список літератури:

1. Страхов В.Л. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования / В. Л. Страхов, А.И. Горащенко // Строительные материалы. – 2002, №6. – С. 2-5.
2. Мацевитый Ю.М. Идентификация и моделирование теплофизических процессов в строительных конструкциях при экстремальных воздействиях / Ю.М. Мацевитый, А.П. Слесаренко, Н.А. Сафронов // Доповіді НАН України, – 2007, №2. – С. 82-86.
3. Гивлюд М.М., Ілів В.В., Боровець З.І Термо- і жаростійкі захисні покриття на основі наповнених силіціелементоорганічних композицій // Вісн. НУ "Львівська політехніка". – 2001. – №426. – С. 56-58.
4. Ситникова А.Я, Андрущенко Н.С. Использование микроанализатора для исследования взаимодействия титана в покрытиях // Защитные высокотемпературные покрытия. – Л.: Наука, 1972. – С. 353-359.

5. Гивлюд М.М. Вогне- та температуростійких покриття на основі поліалюмосилок-санів / М. М. Гивлюд, І. В. Ємченко, О. В. Микитин // Вісник НУ «Львівська політехніка» - 2009. №655 «Теорія і практика будівництва» – С. 37-44.

6. ДСТУ NEN1999-1-2: 2010 евро код 9. Проектування алюмінієвих конструкцій. Частина 1-2. Розрахунок конструкцій на вогнестійкість. (En 1999-1-2:2007, idt).

С.Я. Вовк

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ЗОНЕ КОНТАКТА ПОКРЫТИЕ – ПОДЛОЖКА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ НАГРЕВАНИЯ

В результате проведенных исследований установлено, что формирование защитного покрытия при нагревании исходных композиций происходит за счет взаимодействия между компонентами с образованием мулитовой и циркононой фаз, а также значительных уменьшений открытой пористости. Поэтому, для ускорения процессов формирования защитных покрытий и эффективного уменьшения величины открытой пористости в их состав необходимо вводить легкоплавкие добавки и интенсификаторы спекания.

Обеспечение надежного защитного эффекта зависит от процессов, происходящих на границе покрытие-подложка. Оценкой этих процессов как количественно, так и качественно служит сила сцепления покрытия с материалом. Надежность и долговечность покрытия зависит от физико-химических процессов, происходящих при нагревании в широком интервале температур. Проанализирована математическая модель массопереноса в зоне контакта между покрытием и подложкой при нагревании и определены коэффициенты взаимодиффузии компонентов.

Ключевые слова: массоперенос, зона контакта, нагрев, коэффициент диффузии, преобразование Лапласа.

S.Ya. Vovk

DEPENDENCE OF MASS TRANSFER IN THE HEAP-COVERAGE CONTACT ZONE ON HEATING TEMPERATURE

Results of the studies show that the formation of a protective coating by heating the original compositions is due to interaction between its components and with production of mullite and zirconium phases, as well as with significant reduction of open porosity. Therefore, to accelerate the formation of protective coatings and effective reduction of open porosity in their composition fusible applications and sintering intensifiers should be included. Strong protective effect depends on the processes taking place on the verge of lining-coating. Evaluation of these processes quantity and quality is corresponding to force of the clutch cover material. Reliability and durability of the coating depends on the physical and chemical processes that occur during heating in a wide temperature range. Mathematical model of mass transfer in the contact zone between the coating and substrate by heating is analyzed and interdiffusion coefficients components are defined.

Key words: mass transfer, contact area, heat, diffusion coefficients, Laplace transform

