

УДК 621.793

ПРИМЕНЕНИЕ ГАЗОВЫХ СИСТЕМ N–O–C–H ДЛЯ СИНТЕЗА УПРОЧНЯЮЩИХ КОМПОНЕНТ В ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЯХ

В.Н. ПАЩЕНКО

НТУУ «Киевский политехнический институт». 03056, г. Киев-56, пр-т Победы, 37. E-mail: vn.paschenko@ukr.net

Рассмотрена возможность синтеза упрочняющих компонент в процессе плазменного напыления с использованием плазмохимического реактора. Проведен термодинамический анализ систем, базирующихся на баллонных газах N_2 , CO_2 , C_3H_8 – C_4H_{10} , CH_4 , а также воздухе (смеси N_2 и O_2) и ряда порошковых материалов. В качестве модельных выбраны материалы на основе железа и порошки с достаточно большим содержанием титана. Показана принципиальная возможность получения карбидов, нитридов и оксидов в конденсированном состоянии, установлены диапазон термодинамических параметров, в котором они существуют, зависимость содержания синтезированных соединений в системе от температуры процесса, давления и количества исходного твердого продукта. Установлено, что организация процесса напыления с сопутствующим синтезом упрочняющих компонент невозможна без наличия объективной информации об энергетических возможностях комплекса плазменного оборудования «плазматрон–плазмохимический реактор». Проведен цикл экспериментов по напылению плазменных покрытий и испытаний на их стойкость к абразивному износу. Библиогр. 8, рис. 6.

Ключевые слова: сложные газовые системы, плазмотроны, плазмохимический реактор, плазменное напыление, синтез упрочняющих компонент

Возрастающие требования к эксплуатационным свойствам деталей и конструкций вызывают необходимость усложнения составов материалов, из которых формируются функциональные поверхностные слои. Традиционно идут по пути усложнения химического состава исходного материала введением легирующих элементов или использования композиционных материалов [1, 2]. Альтернативой может быть совмещение плазменного напыления с целевыми химическими превращениями [3].

Применение сложных плазмообразующих смесей дает потенциальную возможность прохождения реакций взаимодействия активных газовых составляющих плазмы с исходным материалом, результатом которого может быть синтез упрочняющих компонент в создаваемом покрытии [4, 5]. Например, в работе [6] ультрадисперсные частички нитрида титана были обнаружены на сплетях, полученных с использованием плазмохимического реактора в условиях сверхзвукового напыления в азотной атмосфере. Анализируя возможные варианты формирования упрочняющих компонент, которые можно синтезировать в плазмообразующих средах системы N–C–H–O, N–C–H или N–O, и принимая в расчет условие доступности исходных материалов, на основе которых будет осуществляться синтез, был выбран ряд порошков. Эти материалы серийно выпускаются и присутствуют на рынке Украины [7]. Условно их можно разделить на четыре основные группы:

материалы на основе железа (ПЖ Р3, самофлюсующиеся на основе железа), в которых возможно образование карбидов железа и, частично, карбидов кремния и хрома (в случае наличия этих элементов в исходном материале); в альтернативном случае исходный материал может упрочняться синтезированными оксидами железа;

материалы на основе никеля (ПГ-10Н-03, ПХ40Н60, ПГ-СР3, ПГ-СР4, ПГ-19Н-01), в составе которых достаточно высокое содержание карбидообразующих компонент — хрома, кремния, бора;

материалы, которые содержат значительное количество титана (ПТ65Ю35, ПН55Т45) и в которых возможен синтез нитридов и карбидов;

материалы на основе алюминия (ПАД, АСД-Т, ПТ65Ю35, ПН70Ю30), в которых при определенных условиях возможно появление упрочняющих компонент из оксида алюминия.

Термодинамические расчеты проводили с использованием программного комплекса «TERRA». Исследовали системы, которые базируются на упомянутых выше материалах для напыления и баллонных газах N_2 , CO_2 , C_3H_8 – C_4H_{10} , CH_4 , а также воздухе (смеси N_2 и O_2). Выявлялась принципиальная возможность получения карбидов, нитридов и оксидов в конденсированном состоянии, а также диапазон термодинамических параметров, в котором они существуют, и зависимость содержания этих соединений в системе от температуры процесса, давления и количества исходного твердого продукта.

© В.Н. Пащенко, 2015

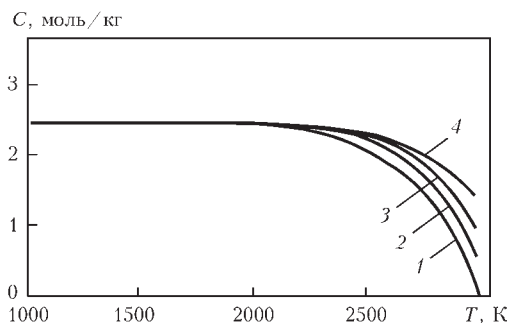


Рис. 1. Зависимость выхода целевого продукта от температуры процесса (40,39 % Fe, 35,38 % N₂, 24,23 % C₃H₈): 1 — давление 0,1 МПа; 2 — 0,3; 3 — 0,3; 4 — 0,4

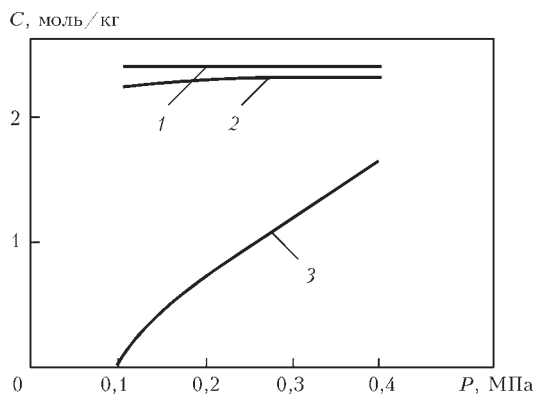


Рис. 2. Зависимость выхода целевого продукта от давления в реакционном пространстве: 1 — T = (1000...2000) К; 2 — 2500; 3 — 3000 (40,39 % Fe, 35,38 % N₂, 24,23 % C₃H₈)

Особое внимание уделено двум материалам, которые выбраны в качестве модельных: Fe и Ni-Ti. Целевым продуктом, который будет синтезироваться при напылении порошка на основе железа, назначаем карбид железа Fe₃C. Синтез Fe₃C возможен при наличии в системе достаточного количества углерода и недопущения связывания его кислородом плазменной среды. Среди возможных вариантов состава реакционной среды, которые были исследованы, наиболее эффективным оказался состав, который создавался плазмообразующим азотом и пропаном. Пропан подавался в предварительно сформированный газопорошковый поток в пределах плазмохимического реактора.

На рис. 1, 2 показаны зависимости выхода конденсированной фазы карбида железа в зависимости от температуры ведения процесса и давления в реакционном объеме. Из представленных зависимостей видно, что температурный диапазон выхода целевого продукта (конденсированной фазы Fe₃C) зависит от содержания углеводородного газа в реакционной среде. В пределах этого диапазона температур уровень выхода целевого продукта практически не меняется.

Диапазон температур максимально широкий в случае содержания углеводородного газа (19...25 мас. %) и сужается в случае выхода из этого интервала с появлением явного максимума выхода продукта при температуре 1800...1900 К. Превышение уровня температуры 2500 К резко снижает выход продукта. Установлено, что давление в зоне прохождения плазмохимической реакции практически не влияет на выход целевого продукта в пределах рабочего температурного диапазона прохождения процесса и существенно влияет на границах температурного диапазона. На рис. 3 показаны зависимости выхода целевого продукта от количества загруженного исходного материала при условии неизменного количества газовой фазы и выхода целевого продукта от количества углеводородного газа, поданного в зону реакции.

Увеличение содержания углеводородного компонента от 8,6 до 12,4 мас. % увеличивает выход

карбида практически вдвое, но дальнейшее увеличение количества углеводородного газа в системе практически не приводит к повышению производительности процесса синтеза.

Увеличение количества загруженного исходного материала, исходя из результатов расчетов, уменьшает количество синтезированного продукта (при условии сохранения неизменными значений других режимных параметров).

Наличие в составе сплава ПН55Т45 значительного (до 45 мас. %) количества титана создает предпосылки для возможного синтеза нитрида титана (TiN). Высокая химическая активность тита-

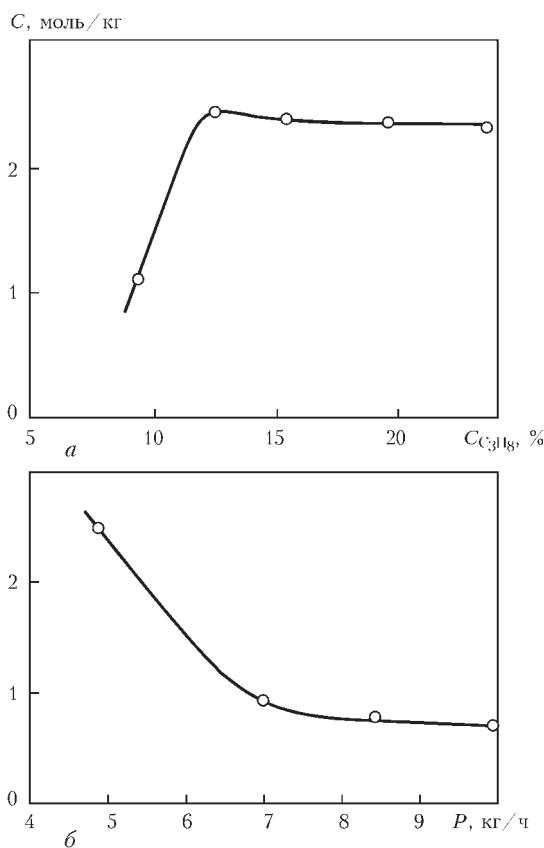


Рис. 3. Зависимость количества синтезированного карбида от содержания пропана в реакционной среде (а) и количества загруженного дисперсного материала (б)

на предъявляет повышенные требования к составу реакционной среды. Предварительные оценки показывают целесообразность использования плазмообразующего азота с целью создания условий для синтеза нитрида титана, с последующим добавлением реакционного азота в предварительно сформированный газопорошковый поток в пределах плазмохимического реактора.

Согласно расчетам, температурный диапазон выхода целевого продукта (конденсированной фазы TiN) зависит от соотношения между взаимодействующими твердой и газовой фазами и в исследованном диапазоне изменения этого соотношения сужается при уменьшении содержания газовой фазы. Повышение содержания азота от 75,77 до 86,22 мас. % расширяет температурный диапазон на 100 К. В этом случае абсолютное значение количества синтезированного нитрида возрастает.

Повышение давления в реакционном пространстве расширяет температурный диапазон существования конденсированной фазы нитрида титана. Таким образом, процесс нагревания дисперсного Ni-Ti в пределах плазмохимического реактора целесообразно проводить при содержании азота 75...85 мас. %, в диапазоне температур 2000...2400 К и давлении в реакционной среде около 0,1 МПа. В этих условиях необходимая фиксация синтезированного продукта осуществляется подачей в конечную часть реактора закалочного азота.

Процесс нанесения покрытия с одновременным синтезом упрочняющих компонент реализуется в специальном устройстве для напыления, которое состоит из плазменного распылителя и плазмохимического реактора, герметично и жестко объединенных в один агрегат.

Исходный материал вместе с транспортирующим газом подается в дуговой канал плазмотрона. Через сопловое отверстие выходного электрода в реакционное пространство (в пределах плазмохимического реактора) вытекает струя высокотемпературного газа, в которой нагревается и ускоряется дисперсный материал.

В процессе нагрева с повышением температуры материал поверхностного слоя частиц исходного материала испаряется с образованием паровой рубашки вокруг жидкого или пластичного ядра. За срезом сопла плазмотрона в реакционное пространство подается дополнительный газ, в результате взаимодействия с которым в паровой фазе, окружающей частицы, начинается синтез соответствующего химического соединения. Часть синтезированной упрочняющей компоненты может конденсироваться на поверхности частиц-носителей, другая часть находится в газовой фазе вокруг ядра.

На выходе реакционной зоны в агрегат подается закалочный газ, который, снижая темпера-

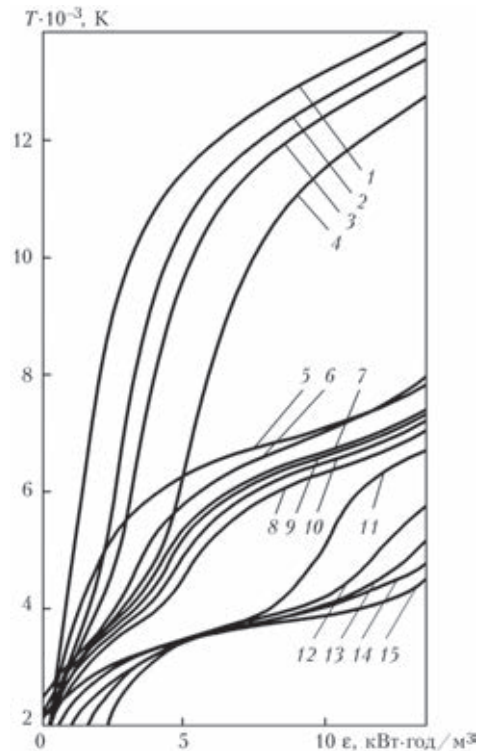


Рис. 4. Зависимость среднемаховой температуры плазменной струи от удельного вклада энергии в плазмообразующий газ: 1 — Ar; 2 — 85 % Ar + 15 % H₂; 3 — 75 % Ar + 25 % H₂; 4 — 50 % Ar + 50 % H₂; 5 — N₂; 6 — воздух; 7 — воздух + CH₄, α = 1; 8 — воздух + CH₄, α = 0,4; 9 — воздух + CH₄, α = 0,8; 10 — воздух + CH₄, α = 0,6; 11 — CO₂; 12 — продукты углекислотной конверсии природного газа; 13 — NH₃; 14 — продукты паровой конверсии природного газа; 15 — H₂O

туру системы, создает условия для конденсации образованного тугоплавкого соединения на поверхности частиц-носителей. При этом сама частица остается в жидком или пластичном состоянии, что способствует процессу перемешивания жидкого поверхностного слоя частиц с конденсированным соединением и коагуляции синтезированных ультрадисперсных частиц с частицами исходного материала.

Химический состав упрочняющих компонент зависит от химического состава исходного материала, плазмообразующего, транспортирующего, реакционного и закалывающего газов.

Процесс синтеза упрочняющих компонент покрытия в ходе нагрева и ускорения исходного материала предусматривает использование плазменных генераторов, способных создавать потоки низкотемпературной плазмы из сложных, химически активных газовых плазмообразующих смесей в широком диапазоне изменения энергетических параметров и, в частности, удельной энтальпии. При этом компоненты потока плазмы должны принимать участие в синтезе или, в крайнем случае, не препятствовать его прохождению.

Успешная практическая реализация процесса возможна при наличии достаточно полной ин-

формации об энергетических характеристиках используемого плазмотрона и их взаимосвязи с режимными параметрами генерации плазмы. Комплексные исследования упомянутых характеристик плазмотронов, генерирующих плазму системы N–O–C–H [8], позволили применить именно эту газовую систему для получения упрочненных плазменных покрытий. В конкретном случае применен двухэлектродный плазмотрон прямой полярности со ступенчатым анодом общей мощностью до 35 кВт, способный устойчиво работать на азоте, воздухе и смесях воздуха с углеводородными газами (метаном, пропаном, бутаном).

По результатам исследований этой конструкции была установлена критериальная зависимость удельной энтальпии от режимных и геометрических параметров работы плазменного распылителя. Эта зависимость является основой для предварительного расчета режимных параметров ведения процесса, при которых возможен синтез упрочняющих компонент с максимальным выходом синтезируемого продукта в процессе нанесения покрытия.

В упрощенном виде (для примененной конструкции) в случае использования воздуха критериальная зависимость имеет вид:

$$\varepsilon = 3,984 I^{0,648} Q_{\text{воз}}^{-0,33} d_1^{0,092} d_2^{-0,035} p^{0,357}, \quad (1)$$

где Q — расход плазмообразующего газа, м³/ч; d_1 и d_2 — соответственно диаметры узкой и широкой части дугового канала выходного электрода, мм; p — давление на входе в плазмотрон, Н/м²; I — ток дуги, А.

Для азота:

$$\varepsilon = 3,684 I^{0,66} Q_{\text{азот}}^{-0,318} d_1^{0,092} d_2^{-0,058} p^{0,357}. \quad (2)$$

Для смеси углеводородных газов с воздухом (без горения в пределах плазмохимического реактора):

$$\varepsilon = 0,273 I^{0,6} Q_{\Sigma}^{-0,214} d_1^{-0,297} d_2^{0,303} p^{0,633} (l/l_1)^{-0,034} n^{0,099}. \quad (3)$$

Для смеси углеводородных газов с воздухом (с протеканием процесса горения компонентов смеси в пределах плазмохимического реактора):

$$\varepsilon = [0,273 I^{0,6} Q_{\Sigma}^{-0,214} d_1^{-0,297} d_2^{0,303} p^{0,633} (l/l_1)^{-0,034} n^{0,099}] + [0,0895 a Q_{\text{вт}} I^{-0,132} Q_{\Sigma}^{-0,69} d_1^{-0,119} d_2^{-0,059} p^{0,241} (l/l_1)^{0,079} n^{0,064}]. \quad (4)$$

Плазмохимический реактор представляет собой систему последовательно и плотно соединенных между собой отдельных секций. Используются секции двух видов: секции для подачи реакционных газов и проходные секции, назначение которых создание определенного реакционного объема. Каждая проходная секция имеет индивидуальное водяное охлаждение. Секции для подачи газов охлаждаются самими газами, кото-

рые через них подаются. Геометрические размеры и конфигурация всех секций (кроме первой) унифицированы, что позволяет менять общую длину реактора увеличением количества проходных секций. Соответственно, местоположение секций для подачи газов в пределах реактора также может меняться, в зависимости от потребностей процесса.

Продольный геометрический размер внутреннего пространства реактора (время пребывания в реакционной зоне частиц материала) определяется количеством секций, задействованных в конструкции.

Диаметр реакционной зоны был выбран постоянным, на основании предварительной информации об угле раскрытия гетерогенного потока в процессе напыления плазмотроном использованной конструкции (исходя из условия исключения налипания дисперсного материала на внутреннюю стенку реактора в ходе проведения процесса). Общая схема технологического процесса напыления практически не отличается от традиционного процесса плазменного напыления, хотя отдельные стадии имеют определенную специфику их проведения.

Типичная подготовка исходного материала предусматривает обычно просушивание порошка и просеивание его с целью очистки от возможных загрязнений и выделения фракций определенного диапазона, пригодных для формирования покрытия. Предлагаемый процесс предусматривает применение существенно более узкого диапазона возможных размеров отдельных частиц. Сужение диапазона повышает стабильность и прогнозируемость процесса синтеза упрочняющих компонент, поскольку он проходит в паровой рубашке вокруг частиц. Уменьшение размера частиц исходного порошка может привести к полному испарению частицы, а увеличение — к недостаточному ее прогреву и замедлению процесса испарения поверхностного слоя.

Ужесточаются требования к температурному режиму основы. Тепловая изоляция струи плазмы от окружающей среды стенками реактора способствует сохранению высокого уровня тепловых потоков в основу на дистанциях напыления. Это ведет к перегреву основы, ускорению процессов наращивания оксидной пленки на поверхности изделия и, как следствие, снижению прочности сцепления покрытия с основой. В случае применения углеводородных компонентов газовой смеси, фрагменты которых догорают на выходе из реактора в процессе подсосывания кислорода воздуха, необходимы дополнительные меры по интенсификации охлаждения изделия — природного охлаждения становится недостаточно. При этом повышаются требования к стабильности параметров плазменного распылителя и системы подачи исходного материала. Случайное изменение расхода

транспортирующего газа и количества дисперсного материала нарушает пространственное размещение газопорошкового потока в пределах плазмохимического реактора, приводит к осаждению частиц порошка на стенках реактора, дестабилизирует процесс плазмохимического синтеза.

Процесс синтеза также чувствителен к смене энергетического уровня рабочего тела и может быть нарушен вследствие нестабильности входных параметров распылителя и разрушения электродов в результате эрозии. Необходимые номинальные режимные параметры генерации гетерогенного потока (ток дуги, расход плазмообразующего газа и его химический состав, давление газов, геометрические размеры дугового канала, расход реакционного и закалочного газов) рассчитываются предварительно.

Основными термодинамическими параметрами, которые определяют вероятность прохождения плазмохимической реакции синтеза упрочняющих компонент (в конденсированном виде) являются давление и среднemasсовая температура в реакционном пространстве. Температура, в свою очередь, является производной количества энергии, вложенной в единицу объема (массы) реакционной среды (удельной энтальпии).

Схема предварительного определения режимных параметров ведения процесса может быть следующей:

- исходя из анализа химического состава напыляемого материала и назначенного упрочняющего компонента, определяется элементный состав газовой системы, в которой реализуется процесс;

- элементный состав газовой системы обеспечивается использованием соответствующего плазмообразующего газа, который содержит химические элементы из необходимого перечня, и реакционного газа, который своим химическим составом дополняет систему по перечню химических элементов и их содержанию;

- проводятся термодинамические расчеты созданных систем (учитывая наличие твердой фазы) в широком интервале изменения термодинамических параметров — давления и температуры проведения процесса;

- выявляется полный диапазон значений упомянутых параметров, в котором возможно образование целевого продукта, и значения, при которых выход продукта максимальный;

- определяется (по зависимостям, аналогичным приведенным на рис. 4) необходимое значение удельной энтальпии рассматриваемой газовой системы, которое обеспечивает необходимый уровень температуры процесса (при усло-

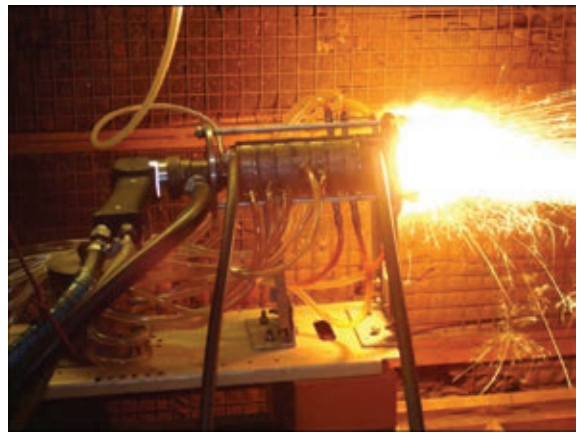


Рис. 5. Процесс напыления покрытия

ви соответствующего давления в реакционном пространстве);

- используя уравнения типа (1)–(4) определяются необходимые значения режимных и геометрических характеристик ведения процесса.

Процесс напыления покрытия начинается запуском плазменного распылителя на полной смеси плазмообразующих газов, или на ее основном компоненте, на токе дуги, как правило, ниже номинального. После выведения плазменного распылителя на рабочий режим по току, составу и расходу плазмообразующего газа начинается подача дисперсного материала в реакционное пространство.

Появление на выходе системы «плазмотрон–реактор» потока нагретых частиц служит сигналом для начала подачи в реактор реакционного и закалочного газов. При этом визуально меняются размеры и форма газового потока на выходе реактора (рис. 5).

Функциональные свойства покрытий из железного порошка, который на данный момент является самым дешевым исходным материалом для плазменного напыления, можно существенно улучшить, если ввести в состав покрытия карбиды железа или его оксиды, синтезированные в процессе напыления. В зависимости от химического состава целевого продукта осуществляется подбор химического состава реакционной среды. Термодинамические расчеты подтверждают теоретическую возможность синтеза карбидов во время напыления в смеси газов, содержащих углерод.

Аналогичные расчеты показывают теоретическую возможность синтеза оксидов в случае изменения условий напыления.

С целью получения покрытия с синтезированным карбидом железа в железной матрице процесс напыления проводился в азотной плазме с подачей в реакционное пространство карбидообразующего пропан–бутана.

Расход плазмообразующего газа составлял 3,5 м³/ч, расход реакционного газа 0,7 и 1,5 м³/ч, ток дуги 150 А. При этих параметрах напряжение не превышало 105...110 В. Производительность распы-

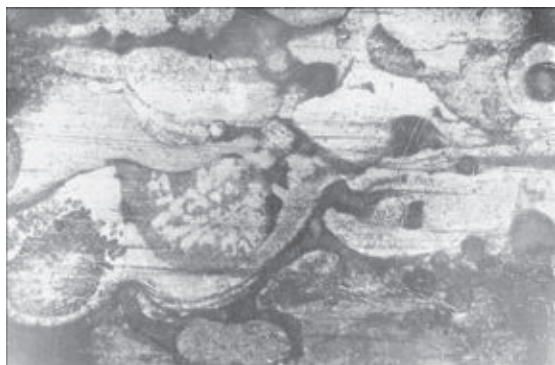


Рис. 6. Микроструктура ($\times 1000$) покрытия, напыленного из материала ПЖ РЗ в сложной газовой системе с использованием плазмохимического реактора

ления материала покрытия 5 кг/ч, основной размер фракции дисперсного материала 63...100 мкм.

Напыляемые образцы устанавливались практически на срезе последней секции плазменного реактора. При этом дистанция напыления составляла 230...250 мм, что существенно выше оптимального значения при напылении по традиционной схеме. Увеличение дистанции во время плазмохимического напыления практически не влияет на значение скорости частиц в момент встречи с поверхностью основы и значительно увеличивает температуру частиц вследствие ограничения подсосывания воздуха из окружающей среды.

На рис. 6 показана микроструктура полученного покрытия. Покрытие имеет характерную слоистую структуру, которая формируется из расплавленных частиц. Одновременно наблюдается присутствие определенного количества частиц глобулярной формы, которые перешли в покрытие из нерасплавленного состояния. Заметны все виды границ и поры.

Кроме соединений, которые синтезировались в газовой фазе в процессе взаимодействия газовой среды с паровой фазой материала и которые коагулируют с частичками-носителями, в ходе напыления имеет место интенсивное поглощение газов расплавленным материалом частиц. В условиях высоких скоростей охлаждения (около 10^5 К/с) растворенные в частицах газы фиксируются в твердом растворе с образованием перенасыщенных твердых растворов. Релаксация метастабильного состояния приводит к выделению в охлаждающихся частицах ультрадисперсных, нанометрового диапазона, избыточных фаз.

Количественный микроанализ микрошлифа образца фиксирует значительное возрастание содержания углерода: от 0,05 % в исходном материале до 5,0...5,6 % в покрытии. Параллельно исследовали образцы с идентичным покрытием в условиях абразивного изнашивания на приборе ЛКИ-3. Нагрузка составляла 150 Н. В качестве абразива применен плавный электрокорунд с основным

размером частиц 300...400 мкм. Установлено, что стойкость образца с покрытием, которое содержит упрочняющую компоненту, в идентичных условиях испытаний превышает стойкость образца, напыленного без прохождения плазмохимической реакции в 7,0...7,5 раз (потеря массы составляла 0,02583 г/м по сравнению с 0,00343 г/м у образца с упрочняющей компонентой).

Выводы

1. Использование плазмообразующих сред системы N–O–C–H создает предпосылки для синтеза упрочняющих компонент (карбидов, нитридов и оксидов) в процессе плазменного напыления защитных покрытий. Термодинамический анализ соответствующих систем позволяет оценить количественные характеристики выхода целевого продукта и энергетические условия ведения процесса.

2. Практическая реализация технологии напыления покрытий с сопутствующим синтезом упрочняющих компонент возможна при наличии объективной информации об энергетических характеристиках использованного плазменного оборудования и закономерностях связи этих характеристик с режимными параметрами ведения процесса.

3. Результаты исследования покрытий из порошка ПЖ РЗ фиксируют резкое (на два порядка) увеличение содержания углерода в покрытии по сравнению с исходным материалом и соответствующее увеличение износостойкости (более чем в 7 раз) в условиях абразивного износа.

1. *Повышение износостойкости плазменных покрытий на основе композиционного порошка с наночастицами SiO₂* / И.В. Смирнов, И.А. Селивестров, А.В. Черный и др. // *Вісник Нац. техн. ун-ту «Харківський політехнічний інститут»*. – 2011. – № 2. – С. 70–74.
2. *Сверхзвуковое воздушно-плазменное напыление керметных покрытий системы карбид титана–хрома – нихром* / Ю.С. Борисов, А.Л. Борисова, М.В. Коломьцев, О.П. Масючок // *Автомат. сварка*. – 2015. – № 2. – С. 21–27.
3. *Ronald W.S., Emerging U.S. Thermal plasma materials processing research and development* // *World progress in plasma applications* (Febr. 9–11, 1993). – Palo Alto: CA, 1993. – P. 1–16.
4. *Пащенко В.М., Кузнецов В.Д.* Плазмові джерела теплоти в процесах інженерії поверхні // *Проблеми техніки*. – 2002. – № 3. – С. 26–32.
5. *Борисов Ю.С., Петров С.В.* Использование сверхзвуковых струй в технологии газотермического напыления // *Автомат. сварка*. – 1993. – № 1. – С. 24–34.
6. *Петров С.В.* Плазменный синтез в технологии газотермического напыления // *Порошковая металлургия*. – 1997. – № 9/10. – С. 34–38.
7. *Газотермические покрытия из порошковых материалов: Справочник* / Ю.С. Борисов, Ю.А. Харламов, С.Л. Сидоренко. Е.Н. Ардаговская. – Киев: Наук. думка, 1987. – 544 с.
8. *Пащенко В.Н.* Влияние состава плазмообразующей воздушно-газовой смеси на параметры струи плазмотрона // *Автомат. сварка*. – 2009. – № 4. – С. 33–38.