

Министерство образования Украины
Запорожский технический университет

На правах рукописи

Экз. № 7

ЛАМОНОВ Иван Михайлович

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ ПОКРЫТИЙ С ДИФФУЗИОННЫМ СЦЕПЛЕНИЕМ
КОМПЛЕКСНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ И ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКОЙ

Специальность: 05-09-10 "Электрофизические процессы
и установки"

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата
технических наук

Запорожье-1994 г.

Робота виконана в Запорозькому технічному
університеті.

Научний керівник - доктор технічних наук,
професор Шквечук С.А.

Офіційальні опоненти - доктор технічних наук,
професор Дзеба В.Л.,

кандидат технічних наук,
доцент Байко В.К.

Ведуче підприємство - інститут електросварки
ім. Е.О. Патона

Захист дисертації розпочався *5 люня* 1994 г.

о 14.00 в аудиторії 253 на засіданні Спеціалізованого
совета (шифр К.06В.38.02) Запорозького технічного
університета (330063, г. Запорозьке, ул. Жуковського, 66).

С дисертаційної колекції ознайомитися в бібліотеці інститута.

Авторреферат розпочав *2 люня* 1994 г.

Учений секретар
Спеціалізованого совета
К.06В.38.02, к.т.н., доцент

В.К.
Бондаренко В.К.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00756561 (U)

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы: Защита узлов и деталей энергетического

оборудования от коррозии и износа, восстановление и упрочнение их с целью повышения долговечности относятся к числу важнейших проблем в энергетике, связывающих технологические, экономические и организационные вопросы. Среди существующих методов упрочнения изделий эффективными являются электротермическая обработка, обеспечивающая прямое преобразование электрической энергии в энергию технологического воздействия (плазменное и детонационное напыление, электродуговая металлизация, лазерная наплавка и т.д.). Несомненные преимущества этих методов снижаются при эксплуатации полученных покрытий в условиях термодинамических напряжений, холодных деформаций, газовой и жидкостной коррозии, что является характерным для режимов работы энергетического оборудования. Покрытия отслаиваются, растрескиваются, основа материала корродирует. Теоретические и экспериментальные исследования последних лет наметили основные пути решения этой задачи: комбинированное плазменное и микроплазменное воздействие на материал на микро и нано уровне при атмосферном давлении. Реализация такой комбинированной обработки связана с решением ряда теоретических и практических вопросов, к числу которых следует отнести осуществление поверхностной модификации покрытия под воздействием облученной токовой плазмы, создания конструкций оборудования и установок, исследование закономерностей и граничных параметров процессов и т.д.

Диссертация выполнена в рамках научно-исследовательских работ по проблеме "Ионно-плазменные комплексы и системы" (Приказ НКВУЗов СССР от 21.03.91, N 78), координационного плана научно-исследовательских работ по проблеме "Физика низкотемпе-

ратурной плазмы" (постановление Президиума АН СССР от 5.12.85 г. N 11000-494-1216).

Цель работы заключается в создании и исследовании технологии и оборудования для получения высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением на основе комплексной плазменной и ионно-плазменной обработки поверхностей материалов, как единого технологического процесса.

Основные задачи работы. Для достижения поставленной цели в диссертации решаются следующие вопросы:

- анализ существующих технологических процессов и оборудования для получения высококачественных покрытий;

- исследование явлениях на поверхности обрабатываемого материала при взаимодействии объемного ионастоотокательного разряда в струе плазменного потока. Создание аналитической модели поверхностной ионно-плазменной модификации покрытия, связывающей электрофизические и конструктивные параметры;

- разработка схем экспериментальных установок поверхностной модификации ионно-плазменным методом при атмосферном давлении;

- получение и исследование высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением с использованием технологий на основе комплексной плазменной и ионно-плазменной обработки;

- поддержание существующего и разработка новых элементов оборудования для реализации комплексной технологии.

Апробация технологического процесса и оборудования.

Научная новизна

1. На основе теоретических и экспериментальных исследований явлениях на поверхности обрабатываемого материала построены аналитические выражения, функционально связывающие параметры токоведущей плазмы в приэлектродной области, определяющие граничные условия протекания модификации поверхностного слоя под действием ионной бомбардировки.

2. Уточнены условия и характер влияния ионно-плазменной обработки при атмосферном давлении на диффузионные процессы в

поверхностной слое. Сделан вывод об определяющей роли на модификации слое избыточных микродефектов, возникающих при бомбардировке поверхности ионами.

3. Путем совмещения плазменного напыления и ионно-плазменной обработки при атмосферном давлении создан новый вид технологического процесса получения высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением с основой.

4. Разработаны основные конструктивные решения по созданию оборудования для комплексной плазменной и ионно-плазменной обработки материалов с целью получения модифицированных покрытий с заданными свойствами.

5. Изучено влияние комплексной технологии на микроструктуру и свойства покрытий.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Создан комплекс плазменного и ионно-плазменного оборудования, обеспечивающий восстановление и упрочнение деталей с заданными свойствами, используемых в энергетике.

2. Разработаны основы комплексной технологии плазменной и ионно-плазменной обработки с целью получения высококачественных покрытий с заданными свойствами.

3. Основные конструктивные решения и расчетно-аналитические положения могут быть использованы при разработке новых или модернизации существующих установок для комплексной плазменной и ионно-плазменной обработки.

Реализация работы. Результаты диссертационной работы использованы при внедрении технологического процесса и оборудования на коллективном ремонтном предприятии "Целиноградэнерго..." и ремонтно-механическом заводе ПЭО "Днепроэнерго".

Автор заявляет:

1. Схему построения комплексного технологического процесса получения высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением, включающую плазменное напыление, конко-плазменную модификацию структуры поверхностного слоя с использованием объемной токовой дуги плазмы.

2. Теоретическо-эмпирическую модель процесса взаимодействия токовой дуги плазмы с обрабатываемым изделием в виде аналитических зависимостей между электрофизическими параметрами плазмы в сверхзвуковом слое.

3. Конструктивные схемы и конструкции лабораторных и опытно-применительных установок; параметры их работы.

4. Экспериментальные данные и их анализ по получению модифицированных покрытий с более высокими свойствами по сравнению со свойствами полученных газотермических покрытий.

Апробация работы. Основные результаты работы были обсуждены на научно-технических конференциях "Плазмотехнология" (Запорожье, 1991, 1993); на международной семинаре "Газотермическое напыление в промышленности СССР и за рубежом" (Ленинград, 1991); на Всероссийской конференции "Локальные методы исследования вещества" (Сурдиль, 1993); на Научно-технической конференции "Практическое применение плазменного напыления при ремонте энергетического оборудования" (Киев, 1989); на научно-технической конференции "Опыт практического применения газотермических покрытий и других способов восстановления и упрочнения деталей в энергоремонте" (Целиноград, 1991).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 4 печатных работы.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 105 наименований, приложений, содержит 149 страниц машинописного текста, 39 рисунков и 8 таблиц.

Содержание работы

Во введении раскрывается актуальность темы диссертационной работы, формулируется ее цель.

Первая глава носит обзорный характер и посвящена анализу технико-технологических и оборудования, применяемых коррозионно и износостойкости. Проанализированы методы газоплазменного напыления, лазерно-дуговой металлизации, детонационного напыления, плазменного напыления. Показан перечень деталей в энергетике, работающих в тяжелых условиях термодругих напряжений, деформаций, газовой и жидкостной коррозии, износа. Показано, что рассмотренные технологии не обеспечивают необходимого качества покрытий.

Предложено для решения поставленной задачи совместить плазменное напыление с ионно-плазменной поверхностной обработкой, ведущей к модификации покрытия. Сформулированы основные направления исследований для реализации цели, поставленной в диссертации.

Вторая глава посвящена разработке и исследованию основных представлений и условий организации комплексной плазменной и ионно-плазменной обработки поверхностей деталей с целью получения высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением. Обе части технологии: плазменное напыление и ионно-плазменная обработка, рассмотрены отдельно. На основе анализа многочисленных работ показаны условия организации процесса плазменного напыления. Отмечены определяющие его физические представления и условия для эффективной организации, показано, что плазменные покрытия требуют дальнейшей обработки, для специфических требований к ним, рассмотренных в диссертации. Основное внимание во второй главе уделено процессам, обеспечивающим ионно-плазменную поверхностную модификацию при атмосферном давлении, под которой следует понимать изменение микро- и макроструктурных свойств покрытия. Схема процесса модификации состоит из следующих этапов:

1. ионизации и ионизация газовой среды в объемном несамостоятельном разряде между катодом и анодом, роль которого играет сопло плазмотрона;

2. бомбардировка поверхности изделия ионами с энергией, получаемой в катодном объемном разряде, и образование вследствие этого в поверхностном слое избыточных микродефектов;

3-направленная диффузия дефектов совместно с ионами материала основы или покрытия под действием электрических импульсов, возникающих при прохождении тока через образец;

4-агрегатная диффузия на границах зерен, слоев, пор и т.п. - торможение в этих местах ионов материалов основы и покрытия, зарастание границ слоев, протравление зерен, повышение диффузионного порозита. Основными этапами, определяющими возможность протекания процесса, являются 2 и 3, они же являются наиболее неясными и наименее изученными. Для их исследования создана была лабораторная установка, схема которой показана на рис. 1. Между катодом-изделием (2) и соплом плазмотрона (1) в струе плазмы создается обильный неустойчивый разряд в среде аргона. Ионы аргона и лучат в прикатодной зоне энергию, достаточную для разрыва некасающихся связей поверхностных атомов, сдвига их и образования "засаски".

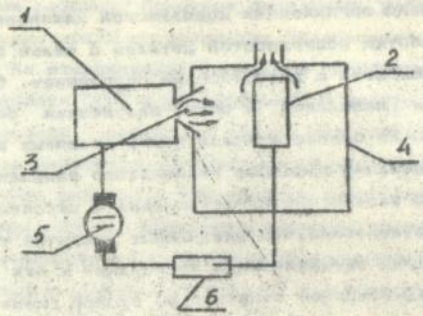


рис 1.

- 1-плазмотрон; 2-обрабатываемое изделие;
- 3-струя плазмы; 4-рабочая камера;
- 5-источник постоянного тока;
- 6-активное сопротивление.

Воз поверхность катода является источником "вакуума". Для ее окисления зона с катодом ему требуется преодолеть силу куло-

повского отклонения, величина которых оценивалась по уравнению Кулоновского экранирования.

$$W_K = 6.24 \cdot 10^{15} \frac{(M_1 + M_2) Z_1 Z_2 e^2}{M_1 x} \exp\left(-x \left(\frac{Z_1}{a_0} + \frac{Z_2}{a_0}\right)^{1/2}\right) \quad (1)$$

где M_1, M_2 - массы атомов газа и поверхности;

Z_1, Z_2 - порядковые номера атомов газа и поверхности;

a_0 - радиус Бора;

e - заряд электрона;

x - расстояние между атомом с массой M_1 и M_2 .

Величина фактической кинетической энергии, полученной ионами в поле объемного заряда у катода, находилась расчетно-экспериментальными путями, в основу которого был положен метод вынужденного резонанса напряжения. Для этого на постоянный ток объемного разряда накладывалась высокочастотная составляющая с частотой около 10 кГц по мощности на два порядка меньше мощности постоянного разряда. Последовательно с катодной областью, которая для высокой частоты является емкостью, включена индуктивность. Меняя частоту с помощью осциллографа, фиксируется резонанс напряжений. Подключая установку к высокой частоте с разрядом постоянного тока и без него определяют контурирующие емкости. Далее, используя известные электротехнические соотношения и решая уравнения Пуассона для катодной области, находят напряжение U_K и напряженность E_K у катода и кинетическую энергию иона как функции от параметров объемного разряда и катодной области:

$$E_K = \frac{q_i}{\epsilon_0} \rho_K = \left(\frac{j \rho \cdot \rho_K}{\epsilon_0 (1 + \gamma)} \right)^{2/3} \left(\frac{2 \delta_0 \cdot M_i}{e \cdot \lambda_i} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

$$U_K = \frac{q_i}{2 \epsilon_0} \rho_K^2 = \frac{\rho_K}{2} \left(\frac{j \rho \cdot \rho_K}{\epsilon_0 (1 + \gamma)} \right)^{2/3} \left(\frac{2 \delta_0 \cdot M_i}{e \cdot \lambda_i} \right)^{1/3}, \quad (3)$$

$$W_i = \left(\frac{j_p \epsilon_0 l_k R_i}{\epsilon_0 (1 + \gamma) D_0} \right)^{2/3} \cdot (2 M_i)^{1/3}, \quad (4)$$

где ϵ_0 - диэлектрическая постоянная;
 q_i - объемный заряд ионов;
 l_k - длина катодной области;
 j_p - плотность тока разряда;
 R_i - длина свободного пробега иона;
 γ - коэффициент выхода электрона.

Через величины в уравнениях (2)-(4) функционально связаны электродинамические параметры ионно-плазменного процесса поверхностной модификации. На рисунке показаны зависимости кинетической энергии ионов от плотности тока разряда.

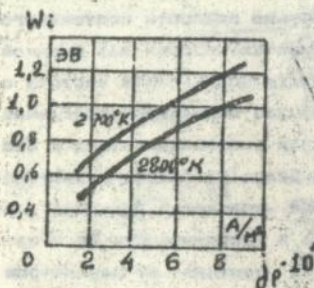


Рис. 2

Направление (действие выходящей сгустки на вакуум) зависит от свойств материала покрытия и соотношения между их взаимным легированием. При этом уравнение сгустки увеличивается ионами и "дырками" электронными импульсами, получаемые неравенства, отклонение в сторону направления сгустки увеличивается в область катода.

Рисунке показаны зависимости кинетической энергии ионов от плотности тока разряда. Расчет по уравнению (1) показывает граничное значение $M_i \approx 0,5$ эВ, а значит при $j_p > 2,5$ А/см² процесс образования микродефектов идет достаточно эффективно. С поверхности, под действием электронных импульсов и температурного градиента, дефекты перемещаются с высокой скоростью. Направление перемещения (действие выходящей сгустки на вакуум) зависит от свойств материала покрытия и соотношения между их взаимным легированием.

1. $Z_{p0} > Z_{n0}$; $\rho_2 > \rho_1$
2. $Z_{p0} > Z_{n0}$; $\rho_2 < \rho_1$
 $|Z_i| > |(Z_{n0} - Z_{p0}) \frac{\rho_2 - \rho_1}{\alpha \rho_1}|$
3. $Z_{p0} < Z_{n0}$; $\rho_2 > \rho_1$
 $|Z_i| > |(Z_{n0} - Z_{p0}) \frac{\rho_2 - \rho_1}{\alpha \rho_1}|$
4. $Z_p < Z_{n0}$; $\rho_2 < \rho_1$

(5)

где $Z_{n0} = \frac{e N_0}{N_0}$; $Z_{p0} = \frac{e \cdot \rho_0}{N_0}$; $\alpha = \frac{N_i}{N_0}$

N_i и N_0 - концентрация атомов примеси и основы;

n_0, ρ_0 - концентрация свободных электронов и "дырок";

Z_i - эффективный заряд примеси;

ρ_1, ρ_2 - удельное сопротивление материала до введения примеси и после.

При переключении микроэффектов очевидно о кинке переэлектронных атомы покрытия или основы (пары Френеля и другие металлов). Естественным барьером переключения является граница слоев, дислокации и т.д., где "вакансии" аннигилируют, а осевшие атомы приводят к ориентации частиц металла, запуском трещин и т.д. Структурные изменения в покрытии под действием ионной бомбардировки приводят к значительному порядку в кристаллической решетке и ускорению перемещения как ионов покрытия в основу, так и обратного процесса.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию процесса поверхностной модификации плазменных покрытий с использованием ионно-плазменной обработки при атмосферном давлении. Она охватывает анализ особенностей диффузии в поверхности материала в условиях обработки в токоведущей объемной плазме. На основе материалов главы 2 и литературными данными о диффузионных процессах при ионной бомбардировке сделан вывод, что поверхностная модификация зависит от двух групп факторов: параметров и характеристик электрофизической плазмы, свойств и констант материалов, используемых в качестве основы, покрытия и рабочего газа. Сформиро-

вданы основные требования к свойствам и их соотношения для электродов, используемых в процессах ионно-плазменной обработки. Исходя из разработанных подходов и требований, предъявляемых к деталям энергетического оборудования, выбраны марки порошков для получения покрытий: ПН70В30, ПНВ5В15, ПТ-ВНХ16СР3, ПН55Т45.

В качестве деталей рассматривались штоки и шпиндели балансной пароводяной аппаратуры. Ионно-плазменная модификация покрытий из этих порошков проводилась на установках двух типов. В первой объемный несамостоятельный разряд поддерживался за счет опященных электродов, во второй — по схеме на рис. 1. Показано, что конструкция объемного разряда при малых плотностях тока (около 2 А/м^2) делает установку первого типа менее эффективной для решения поставленной задачи. Плотность тока объемного разряда в струйной плазме с температурой до 10000°К достигает 100 А/м^2 и более. Обработка покрытий на установке с объемным разрядом в струйной плазме проводилась при следующих параметрах: ток несамостоятельного разряда — 1А, дистанция обработки — 10 мм, расход аргона — $0,32 \text{ л/с}$, мощность плазменной струи — 4кВт, скорость вращения образца — 230 об/мин, скорость осевого перемещения образца — 4,5 см/мин, время обработки — 3 мин. После ионно-плазменной обработки исследовались шлифы поперечного сечения образцов. Обустраивался микроструктурный анализ путем металлографической идентификации ионной структуры и рентгеноспектральной исследования на микроанализаторе ПС-46 фирмы "Канека". Распределение элементов между покрытием и основой фиксировалось с помощью концентрационных кризис распределения интенсивностей характеристического излучения линий вольфрама, хрома, никеля, титана, ванадия, меди, алюминия, полибидона, при движении с закрепом зонда от поверхности образца вглубь его основы.

Результаты микроспектрального и микроструктурного анализа показывают интенсивную диффузию элементов, составляющих покрытие, вглубь основы деталей, образуются диффузионные слои толщиной 10-20 мкм в течение 1-2 минут.

Из анализа плазменных покрытий видно, что они имеют пористую структуру с явно выраженными частицами исходного порошка. Сцепле-

ние покрытия с основной адгезионное. При термодиффузных направленных и холодных деформациях прокат и скатывание покрытий, его растрескивание. Показано, что после ионно-плазменной обработки пористость покрытий исчезает, они становятся монолитными, появляется диффузионный переход между покрытием и основой. Характерные фотографии плазменного покрытия до и после ионно-плазменной модификации показаны на рис. 3. На основании экспериментов по ионно-плазменной обработке покрытий с различным составом, анализа кривых распределения элементов между покрытием и основой, установлено взаимное встречное диффузионное проникновение элементов покрытия в основу и наоборот.



Рис 3

а - вид до ИПО, $\times 100$

б - структура покрытия
после ИПО, выявленная
травлением в растворе
Марблэ, $\times 100$

Четвертая глава посвящена разработке опытно-промышленного оборудования и апробации его при проведении комплексной технологии плазменной и ионно-плазменной обработки деталей энергетичес-

кого оборудования. На базе типового оборудования установки ВШУ-1Ц, в комплект которой входят: два источника питания ИШН-160/600-III; шкаф управления; плазмотрон для напыления ПЭК-50; питатели порошка; вращатель на базе станка типа ДИП-300 с отрезной станцией и вынесенный центрон; специальная передвижная кабина; холодильная установка с баком дистиллята и хладоном. Общий вид универсальной плазменной установки показан на рис. 4.

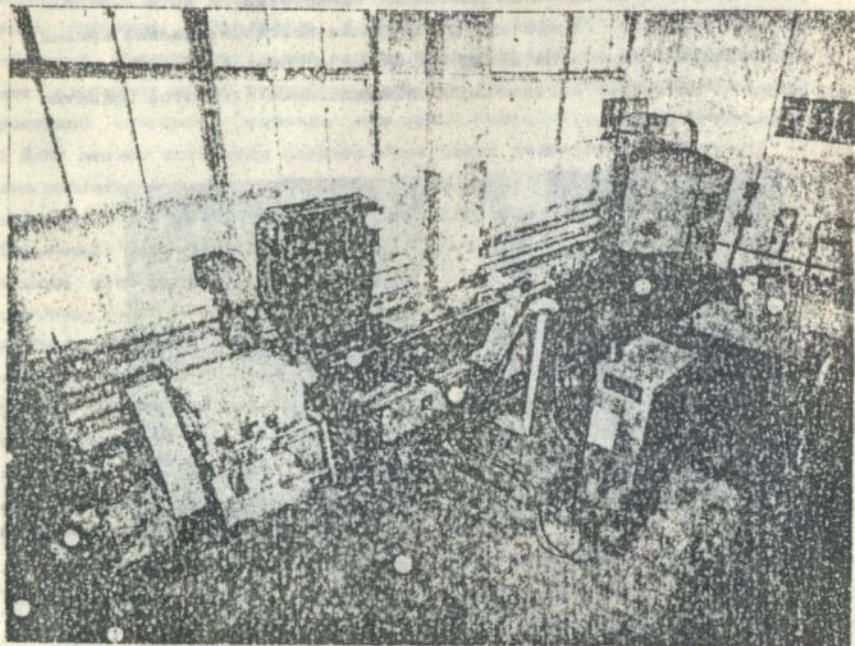


Рис. 4

Схема плазмотрона ПЭК-50 показана на рис. 5. Технические характеристики плазмотрона следующие:

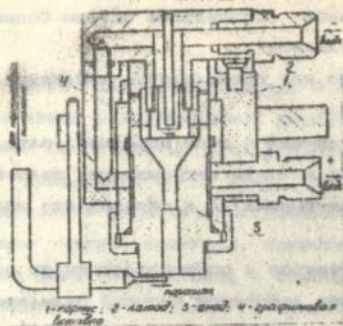


Рис. 5

- 15
- род тока - постоянный,
 - мощность, кВт-40,
 - ток дуги, А 150-320,
 - напряжение на дуге, В -110-160,
 - расход газов, л/мин: пропан-бутан -4,
 - углекислый газ-16.

В диссертации описаны технические данные узлов установки, показаны ее характеристики, приведена технологическая циклограмма включения и работы плазмотрона, технологическая схема нанесения плазменных покрытий и ионно-плазменной обработки. Ионно-плазменной обработкой осуществлялась с помощью отдельно созданной схемы электроснабжения и плазмотрона с мощностью плазменной струи 4-5 кВт. Плазмотрон имеет секционированный канал и стержневой вольфрамовый катод, в составлении ВАХ. Ввиду дефицитности приведенных в главе 3 порошков и высокой их стоимости изучали вопрос применения для покрытия итенок заборной арматуры золотого до фракции около 50 мкм ферротрона. Получены проплавленные образцы итенок после обработки, показаны рабочие режимы технологического процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана комплексная технология получения высококачественных покрытий с диффузионным переходом в основу, представляющая собой выполнение следующих операций:

плазменное нанесение покрытий из порошковых материалов и ионно-плазменная модификация покрытий в токопроводящей плазме объемного газового разряда при атмосферном давлении.

2. Составлены основные теоретические и технологические предположения организации ионно-плазменной поверхностной модификации ио-

критий с использованием объемной токоведущей плазмы. Основными этапами процесса подфизикация является:

1) организация объемного разряда над поверхностью обрабатываемого изделия, играющего роль катода;

2) обеспечение у ионной составляющей в осне объемного заряда на катоде достаточной энергии для разрыва ненамеченных связей поверхностных атомов, сдвига и перемещения их и образования избыточных дефектов;

3) диффузионное перемещение дефектов и сопровождающих их атомов материала покрытия или основы под действием внешней силы, являющейся электронными ионами при протекании тока через материал;

4) аннигиляция дефектов в микротрещинах, пустотах и т.п., торсионные здесь сопровождающих атомов и заростание вследствие этого пустот, появление диффузионного сцепления покрытия основой.

3. Разработаны аналитические модели процесса ионно-плазменной поверхностной обработки в виде функциональных зависимостей между химической энергией иона, полученной в поле пружато, его объемного заряда, плотностью тока, неоднородностью разряда, напряженностью электрического поля, проницаемости газовой среды и радиации неэлектродного газора. Определены условия расчета граничных значений электростатических и теплофизических параметров, обеспечивающих протекание процесса.

4. Разработаны конструктивные схемы лабораторных установок, позволяющих реализовать процесс ионно-плазменной обработки в струйной плазме дугового плазмотрона или слаботоковой объемной разряде при объемном подогреве.

5. Используя теоретические и расчетные разработки, созданные конструкции установок, проведены эксперименты по получению высококачественных покрытий с диффузионным сцеплением. Проанализированы параметры покрытий, полученных до комплексной технологии с покрытием плазменным методом. Показано, что в первом случае исчезает пористость покрытия, появляется диффузионное сцепление. Меняя компоненты покрытия и состав газовой среды можно регулировать химический и фазовый состав, структуру и свойства покрытия и переходного слоя.

6. На основе экспериментальных и литературных данных разработаны представления о диффузионных процессах при ионно-плазменном воздействии. Особенности этих представлений вытекают из ускоренных диффузии вследствие связи между электродиффузионными процессами в приэлектродной области, электрохимическими явлениями при протекании тока через материал покрытия и общеизвестными процессами дробления дефектов и атонов в проводящих материалах.

7. Разработано и внедрено в практику краплевидное оборудование плазменного напыления и ионно-плазменной обработки деталей энергетического оборудования с целью их восстановления при ремонте и придания им антикоррозионных и износоустойчивых свойств.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Ладонов И.М., Гапоненко И.А. Перспективы развития плазменной технологии восстановления и снятия тонкого в теплообменных установках. // Стекло и керамика-1992.- № 9, -с.18-21.
2. Вихарчук С.А., Шевченко Э.А., Ладонов И.М. Ионно-плазменная модификация покрытий на стальных деталях. // Сборник трудов Всероссийского совещания "Локальные методы исследования металлов" - Судаль, 1993. - с.46-47.
3. Ладонов И.М., Шевченко Э.А. Преобразования поверхностных слоев материала в процессе ионно-плазменной обработки. // Сборник трудов "Плазмотехнологии", Запорожье, 1993 - с.192-193.
4. Ладивер И.В., Ладонов И.М., Волгин А.К. Плазменное упрочнение деталей энергетического оборудования. // Сборник трудов "Плазмотехнологии", Запорожье, 1993 - с.76-79.

ЗТУ, ротапринт, N 167-100, 30.05.94г.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

AB 30.506