

УДК 621.791.927.55

DOI 10.17073/1997-308X-2015-2-49-55

Расчет равновесного состояния и термодинамических характеристик плазмообразующих газов и системы плазма—«частица»

© 2015 г. **С.А. Ильиных, Б.Р. Гельчинский, В.А. Крашанинин, Н.И. Ильиных**

Институт металлургии (ИМЕТ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Уральский технический институт связи и информатики (филиал) Сибирского государственного университета телекоммуникаций и информатики (УрТИСИ «СибГУТИ»), г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 27.02.14 г., доработана 14.07.14 г., подписана в печать 30.07.14 г.

Ильиных С.А. — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН (620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, 101). Тел.: (343) 232-90-96. E-mail: sergil1957@mail.ru.

Гельчинский Б.Р. — докт. физ.-мат. наук, заведующий той же лабораторией. E-mail: brg47@list.ru.

Крашанинин В.А. — канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: krash_55@mail.ru.

Ильиных Н.И. — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры высшей математики и физики УрТИСИ «СибГУТИ» (620109, г. Екатеринбург, ул. Репина, 15). Тел.: (343) 359-91-02. E-mail: ninail@bk.ru.

С использованием методики термодинамического моделирования проведено исследование состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов (Ar , N_2 , H_2 , смесей $\text{Ar} + \text{N}_2$ и $\text{Ar} + \text{H}_2$) в зависимости от температуры. Проведено моделирование равновесного состава и термодинамических свойств системы плазма—«частица». В качестве последней рассматривались чистые металлы, оксиды, технологические порошки и порошковые смеси. Изучено влияние порошковых материалов TiO_2 , Al_2O_3 и Fe_3O_4 на изменение теплосодержания плазмы. Показано, что компьютерное моделирование влияния термодинамических параметров гетерогенной плазменной струи дает возможность оптимизировать режимы плазменного напыления и формирования плазменных покрытий. Предложенный подход существенно сокращает время, необходимое для разработки технологий получения покрытий с заданными функциональными свойствами — защитными, противозносными и др.

Ключевые слова: моделирование, напыление, плазма, газ, структура, покрытие, газотермическое напыление, термодинамические свойства.

The composition and thermodynamic characteristics of plasma-forming gases (Ar , N_2 , H_2 , and mixtures $\text{Ar} + \text{N}_2$ and $\text{Ar} + \text{H}_2$) depending on temperature are investigated using the thermodynamic simulation procedure. The equilibrium composition and thermodynamic properties of the plasma—«particle» system are modeled. Pure metals, oxides, manufacturing powders, and powder mixtures are considered as the particle. The influence of powder materials TiO_2 , Al_2O_3 , and Fe_2O_3 on the variation in the heat content of plasma is investigated.

Keywords: simulation, deposition, plasma, gas, structure, coating, gas-thermal deposition, thermodynamic properties.

Введение

Одной из важнейших задач современной техники является повышение надежности и долговечности приборов и оборудования путем нанесения на изделия multifunctional защитных покрытий. В этих целях широко применяются технологии газотермического (газопламенного, плазменного, детонационного, электродугового) напыления покрытий [1—11], что обусловлено их универсальностью, позволяющей наносить различные по составу покрытия (от пластмасс до тугоплавких соединений), и малым термическим воздействием на основу. Эти методы позволяют:

— повысить надежность и долговечность деталей машин и механизмов за счет увеличения их стойкости к воздействию внешних факторов (износу, коррозии и т.д.);

— восстанавливать размеры изношенных деталей;

— экономить дорогостоящие высоколегированные стали и цветные сплавы путем применения деталей из рядовых марок стали или чугуна с покрытиями.

Среди газотермических методов нанесения пленок наибольшее распространение получило

плазменное порошковое напыление, обеспечивающее широкий спектр свойств покрытий, высокую производительность и универсальность. Вместе с тем технологические свойства плазменных покрытий существенно зависят от параметров процесса, количество которых может быть более 50. Основными из них являются:

- технологические параметры напыления (ток, напряжение дуги, технологические характеристики плазмотрона, химический состав плазмообразующего газа и напыляемого материала, их массовый расход и т.д.);

- показатели гетерогенной плазменной струи, являющиеся функцией параметров напыления;

- технологические характеристики напыляемой поверхности (температура, шероховатость поверхности, скорость движения поверхности относительно плазменной струи и т.д.).

Исследование закономерностей взаимосвязи структуры и свойств покрытий с основными параметрами процесса (энтальпия, скорость, температура плазменной струи), характеризующими качество покрытий, представляет собой сложную и многофункциональную задачу. Одним из эффективных направлений ее решения является применение методов компьютерного моделирования, при которых возможно получение максимального объема информации об изучаемом процессе при минимуме дорогостоящих экспериментальных исследований.

Применение предварительного компьютерного моделирования теплофизических процессов, происходящих в рассматриваемых системах, позволяет оценить влияние технологических параметров на характеристики получаемых покрытий и соответствует мировым тенденциям [12–16].

Большинство физических, теплофизических и механических свойств веществ, участвующих в процессе плазменного напыления, в большей или меньшей степени зависят от температуры, которая варьируется в широком диапазоне: 2000–15000 К для плазмообразующего газа и 300–3000 К для обрабатываемых материалов. Соответственно, в значительной степени будут изменяться и свойства веществ, что будет оказывать существенное влияние на точность моделирования.

Целью настоящей работы являлись исследование состава и термодинамических характеристик

плазмообразующих газов (Ar , N_2 , H_2 , смесей $\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$) в зависимости от температуры, а также моделирование равновесного состава и термодинамических свойств систем плазма—«частица». Полученные результаты могут быть использованы при выборе и оптимизации технологических режимов нанесения покрытий (составы плазмообразующего газа, порошкового материала и др.).

Методика исследования

Исследование выполнено с использованием методов термодинамического моделирования [17, 18]. Модель термодинамического равновесия широко применяется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах, когда существенную роль играют химические или фазовые превращения. В химико-технологических процессах основной задачей моделирования является определение состава компонентов фаз. В энергетике, теплотехнике, плазмохимии требуется, кроме того, нахождение свойств системы, таких как энтальпия, удельная теплоемкость, коэффициенты переноса. Допущение о фазовом и химическом равновесии для реальных процессов, несомненно, служит предельной оценкой состояний, но даже такая информация играет неопределимую роль при анализе малоизученных систем.

В качестве программного обеспечения использована система моделирования фазовых и химических равновесий TERRA, разработанная в МГТУ им. Н.Э. Баумана (г. Москва) [19, 20]. Расчет характеристик равновесного состояния и содержания компонентов в газовой и конденсированной фазах требует задания следующих исходных величин:

- значений двух термодинамических параметров, определяющих условия взаимодействия рассматриваемой системы с окружающей средой;

- массового содержания химических элементов в системе.

В качестве определяющих параметров обычно применяются одна «механическая» и одна «энергетическая» характеристики системы. Механическим показателем чаще всего выступает общее

давление (P) или удельный объем (V), а энергетической характеристикой могут являться температура (T), энтальпия (I), внутренняя энергия (U) или энтропия (S). Используемый в программе алгоритм позволяет поводить расчет для любой комбинации указанных величин. Поскольку программа TERRA предназначена для моделирования предельно равновесных состояний сложных систем, выбранный метод расчета не позволяет находить «траекторию» перехода к равновесному состоянию. Поэтому в качестве исходных сведений, определяющих химический состав системы, достаточно задавать только массовое содержание химических элементов.

Достоверность и эффективность результатов термодинамического моделирования в значительной степени определяются наличием надежных данных о термохимических свойствах веществ и их взаимной согласованностью. При недостатке информации о термодинамических параметрах различных веществ — компонентов систем — в справочной литературе и периодических изданиях проводится поиск соответствующих экспериментальных и теоретических данных. Кроме того, для многих систем разработаны и успешно используются оригинальные методы расчета неизвестных термохимических свойств веществ [21].

Результаты моделирования и их обсуждение

Расчет равновесного состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов

Характеристики плазменной струи в значительной степени определяются выбором плазмообразующих веществ, в качестве которых для нанесения покрытий наиболее часто применяют аргон, азот, водород, гелий и их смеси. Использование последних позволяет варьировать параметры плазменной струи в более широком интервале значений, чем чистых газов. Так, для увеличения кинетической энергии потока газа и частиц порошка применяют смесь азота с 3–10 об.% водорода [8]. При этом азот должен быть свободным от примеси кислорода, чтобы не происходило окисления катода. Кроме того, необходимо учитывать

химическую активность газов по отношению к напыляемому материалу и подложке. Например, цирконий и титан очень легко воспринимают азот и водород, образуя нитриды и гидриды, в результате чего покрытия становятся твердыми и хрупкими. Поэтому для указанных металлов в качестве плазмообразующих применяют инертные газы — аргон или гелий.

В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование равновесного состава и термодинамических характеристик плазмообразующих газов — чистых (Ar , N_2 , H_2 , O_2) и их смесей $x\text{Ar} + (1-x)\text{N}_2$ и $x\text{Ar} + (1-x)\text{H}_2$, где $x = 10 \div 90$ об.%, при $T = 300 \div 20000$ К и $P = 10^5$ Па. В качестве компонентов систем учитывались атомы и молекулы Ar , N_2 , N , N_3 , H , H_2 , O , O_2 , их ионы Ar^{+1} , N^{+1} , N_2^{+1} , H^{+1} , H^{-1} , H_2^{+1} , H_3^{+1} , O^{+1} , O^{-1} , O_2^{-1} , O_2^{+1} и электронный газ, термодинамические функции которых имеются в базе данных программного комплекса TERRA.

На рис. 1 представлены температурные зависимости полной энтальпии плазмообразующих газов. Видно, что с ростом температуры энтальпия всех газов растет: наибольшие ее значения присущи водороду, а наименьшие — аргону. Это можно объяснить следующим образом. Поскольку при нагреве одноатомных газов вклад в энтальпию вносят только тепловое движение и ионизация, а для двух- и многоатомных газов дополнительная энергия вкладывается еще и в процесс диссоциации, то при одной и той же температуре плазма последних обладает большей энтальпией. Несмотря на то, что водород сравнительно недорог,

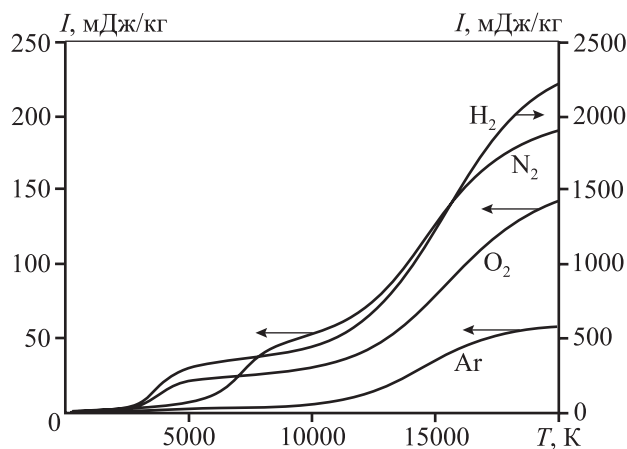


Рис. 1. Температурные зависимости полной энтальпии плазмообразующих газов

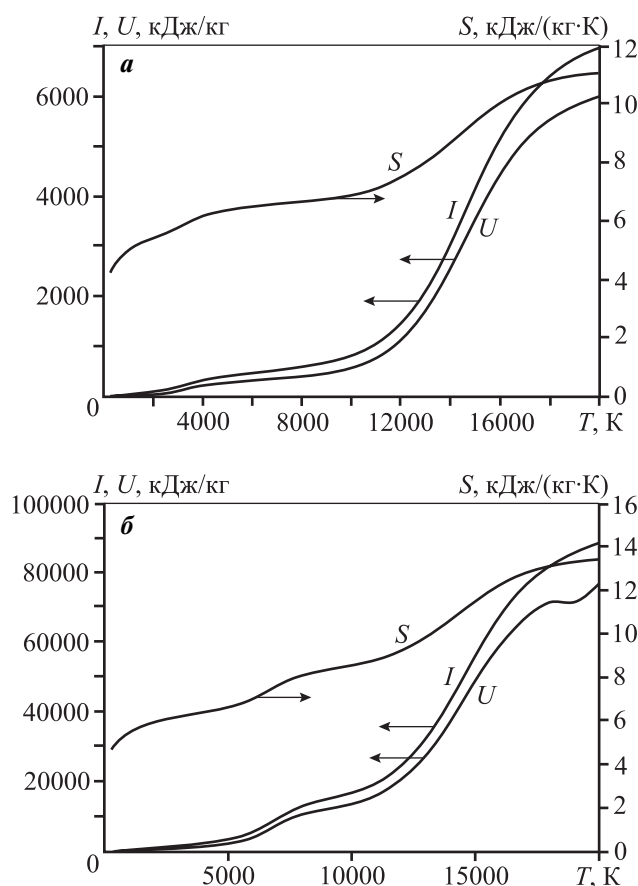


Рис. 2. Зависимость термодинамических характеристик аргон-водородной (а) и аргон-азотной (б) плазмы от температуры
Состав плазмообразующего газа, об. %: 90Ar + 10H₂ (а) и 70Ar + 30N₂ (б)

в чистом виде для плазменного напыления он не применяется, так как при высоких значениях теплосодержания и теплопроводности он оказывает интенсивное разрушающее действие на электроды, как, собственно, и кислород, являющийся активной средой.

Достоинства аргона заключаются в том, что он легко ионизируется, дает стабильную плазменную струю при невысоком рабочем напряжении, однако его энтальпия намного ниже, чем у двухатомных газов. Поэтому для повышения теплосодержания и скорости потока целесообразно применять газовые смеси. Несмотря на то, что теплосодержание плазмообразующей смеси растет с увеличением доли двухатомного газа (азота или водорода), экспериментально было установлено [22], что при плазменном напылении для получения качественных покрытий с заданными

свойствами оптимальными являются следующие составы, об. %¹: 70Ar + 30N₂ и 90Ar + 10H₂.

На рис. 2 представлены температурные зависимости термодинамических характеристик (I , U , S) аргон-водородной и аргон-азотной плазмы при исходных составах плазмообразующего газа 90Ar + 10H₂ и 70Ar + 30N₂ соответственно. Наблюдается возрастание этих параметров во всем интервале температур, причем при $T > 13000$ К энтальпия, энтропия и внутренняя энергия системы резко увеличиваются, что связано, вероятно, с процессами ионизации и повышением доли ионов и электронов в системе.

Таким образом, компьютерный эксперимент позволяет провести исследование составов и характеристик плазмообразующих газов и подобрать оптимальные параметры для нанесения покрытий.

Расчет равновесного состава и термодинамических характеристик системы плазма—«частица»

Основным видом материала, используемого при плазменном напылении, являются порошки. В практике напыления применяют как однородные порошки различных материалов (металлов, сплавов, оксидов и т.д.), так и гетерогенные, сложной структуры — композиционные, а также их смеси [2, 4—8, 10, 23, 24]. При анализе процесса формирования покрытия необходимы сведения о размере, форме и химическом составе, а также о значениях тепловой и кинетической энергии частиц.

Математические модели плазменного напыления, как правило, разрабатываются при условии отсутствия химических реакций между газом и поверхностью частиц, а также в их объеме. Однако в реальных условиях покрытие по своему составу в большинстве случаев отличается от исходного напыляемого материала, в котором происходят основные изменения:

- фазовые переходы при нагреве с последующей фиксацией высокотемпературных фаз при закалке;
- термическое разложение под воздействием высоких температур;

¹ Здесь и далее составы исследуемых газовых смесей представлены в об. %.

Химический состав некоторых порошковых материалов, применяемых при плазменном напылении покрытий

Условные обозначения	Марка порошка	Содержание элементов, мас. %									
		Al	C	Fe	N ₂	Ni	B	Cr	Si	Ti	Cu
А	ПН85Ю15	15,0	0,07	0,2	0,08	84,65					
Б	ПГСР4		1,0	5,0		69,5	3,5	17,0	4,0		
В	ПГ-19М-01	10,5		4,0							85,5
	ПН55Т45		0,07	0,2	0,1	54,63				45	
	ПС2		1,0	5,0		69,5	3,5	17,0	4,0		

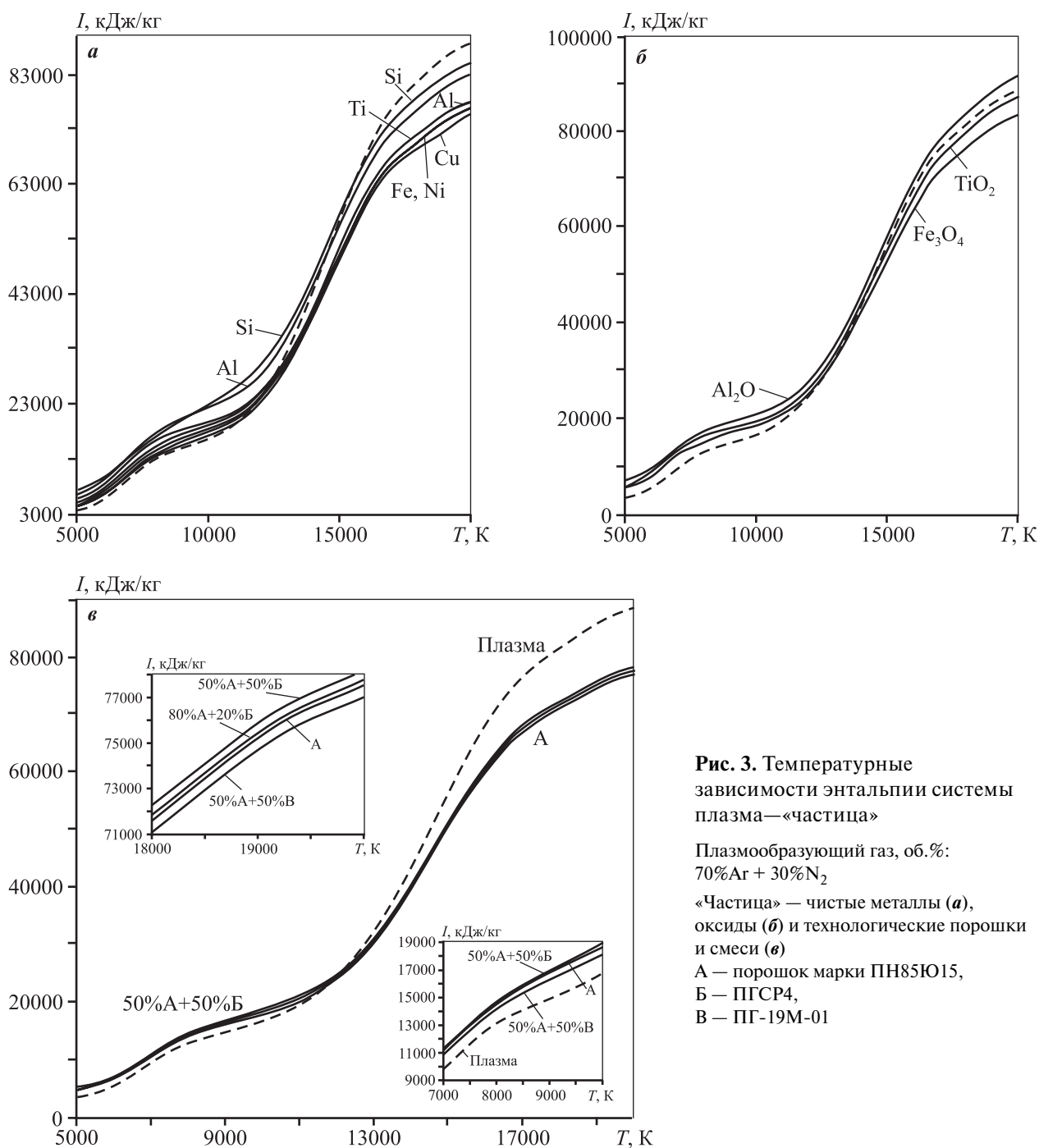


Рис. 3. Температурные зависимости энтальпии системы плазма—«частица»

Плазмообразующий газ, об. %:
70%Ar + 30%N₂

«Частица» — чистые металлы (а),
оксиды (б) и технологические порошки
и смеси (в)

А — порошок марки ПН85Ю15,
Б — ПГСР4,
В — ПГ-19М-01

— процессы окисления и нитридообразования в результате взаимодействия частиц с компонентами окружающей среды (воздуха) [8].

Поскольку многие из превращений сопровождаются значительными тепловыми эффектами, то это существенно осложняет протекание процесса теплообмена и отражается на свойствах покрытия.

Моделирование проводилось в интервале $T = 300\div 20000$ К при общем давлении $P = 10^5$ Па. В роли плазмообразующего газа использовалась смесь $70\text{Ar} + 30\text{N}_2$. В качестве порошковых материалов рассматривались чистые металлы (Ni, Ti, Al, Fe, Cu, Cr, Si, C), оксиды (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4), а также промышленные порошки марок ПН85Ю15, ПГСР4, ПН55Т45, ПГ-19М-01 и ПС2 (см. таблицу), а также их смеси. При подготовке исходных данных для моделирования учитывались технологические параметры установки: расход плазмообразующего газа — 1 л/с, порошка — 0,5 г/с.

На рис. 3 представлены температурные зависимости полной энтальпии системы плазма—«частица», в которой в качестве «частицы» рассматривались чистые металлы, оксиды, технологические порошки и порошковые смеси. Как видно из его данных, в области высоких температур введение металлов и оксидов (кроме Al_2O_3) приводит к уменьшению значений I системы по сравнению с чистой плазмой. В диапазоне $T = 5000\div 15000$ К энтальпия чистой плазмы ниже, чем системы плазма—«частица». Для технологических порошков и смесей наблюдается аналогичный ход зависимостей $I(T)$. Введение в порошок ПН85Ю15 50 мас.% ПГ-19М-01 снижает полную энтальпию системы, а добавка такого же количества ПГСР4, наоборот, ее увеличивает. Этот результат закономерен, поскольку ПГСР4 является более легкоплавким, чем ПН85Ю15 и ПГ-19М-01.

Полученная информация позволяет рассчитать количество теплоты, которое расходуется на нагревание (плавление, испарение) 1 кг порошка с учетом химических реакций, протекающих между напыляемым материалом и плазмообразующим газом (если газ не инертный), которое равно разности между значениями полной энтальпии плазмообразующего газа и системы плазма—«частица». Кроме того, сокращается время, необходимое для подбора параметров напыления

и оптимизации процесса получения покрытий из различных материалов.

Заключение

В настоящей работе проведено термодинамическое моделирование состава и характеристик плазмообразующих газов (Ar , N_2 , H_2 и их смесей $\text{Ar} + \text{N}_2$, $\text{Ar} + \text{H}_2$) в зависимости от температуры, а также равновесного состава и термодинамических свойств системы плазма—«частица». Изучено влияние порошковых материалов на изменение теплосодержания плазмы. Введение тугоплавких порошков (ПН85Ю15, оксиды металлов) в плазменную струю снижает энтальпию системы («захолаживание» плазмы), а добавка более легкоплавких порошков (ПГСР4 и ПГ-19М-01), наоборот, ее увеличивает.

Показано, что самым высокоэнтальпийным газом является водород, самой низкой энтальпией обладает аргон. Что же касается плазмообразующей смеси газов, то установлено, что ее теплосодержание растет с увеличением температуры и доли двухатомного газа (азота или водорода) в смеси. Введение порошковых материалов в плазму приводит к изменению полной энтальпии системы по сравнению с чистой плазмой.

Таким образом, компьютерный эксперимент, проведенный с использованием методики термодинамического моделирования, позволяет определять условия напыления того или иного материала. Варьируя расход порошка, исходный состав и расход плазмообразующего газа, можно подбирать режимы напыления тех или иных покрытий без проведения дорогостоящего эксперимента. Кроме того, предложенный подход существенно сокращает время, необходимое для разработки технологий получения покрытий с заданными свойствами.

Литература

1. Хасуй А., Моригаки О. Наплавка и напыление. М.: Машиностроение, 1985.
2. Кудинов В.В. Плазменные покрытия. М.: Наука, 1977.
3. Свойства низкотемпературной плазмы и методы ее диагностики: Сб. статей / Отв. ред. М.Ф. Жуков. Новосибирск: Наука, 1977.

4. Кудинов В.В. // Плазменные процессы в металлургии и технологии неорганических материалов. М.: Наука, 1973. С. 158.
5. Кудинов В.В., Пекшев П.Ю., Белашенко В.Е. и др. Нанесение покрытий плазмой. М.: Наука, 1990.
6. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987.
7. Борисов Ю.С., Харламов Ю.А., Сидоренко С.Л., Арда-товская Е.Н. Газотермические покрытия из порошковых материалов. Киев: Наук. думка, 1987.
8. Борисов Ю.С., Борисова А.Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев.: Техніка, 1986.
9. Цветков Ю.В., Панфилов С.А. Низкотемпературная плазма в процессах восстановления. М.: Наука, 1980.
10. Костиков В.И., Шестерин Ю.А. Плазменные покрытия. М.: Металлургия, 1978.
11. Пузряков А.Ф. Теоретические основы технологии плазменного напыления. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008.
12. Слынько Л.Е. Использование термодинамических расчетов в плазмохимии // Плазмохимические реакции и процессы. М.: Наука, 1977. С. 164.
13. Кундас С.П., Марковник Д.В., Иванов Д.Г. и др. // Упрощающие технологии и покрытия. 2008. № 3. С. 41.
14. Кузьменков А.Н., Кундас С.П., Гуревич В.А. и др. // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. 2000. № 1. С. 134.
15. Крашанинин В.А., Ильиных С.А., Леонтьев Л.И. и др. // Сб. тр. XII Рос. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (22—26 сентября 2008 г.). Екатеринбург: УрО РАН, 2008. С. 116.
16. Ильиных С.А., Крашанинин В.А., Гельчинский Б.Р. и др. // Тр. XIII Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (28 июня — 1 июля 2011 г.). Новосибирск: Ин-т теплофизики СО РАН, 2011. С. 223.
17. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1983.
18. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
19. Синярев Г.Б., Трусов Б.Г., Слынько Л.Е. //Тр. МВТУ. 1973. № 159. С. 60.
20. Трусов Б.Г. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Приборостроение. 2012. С. 240.
21. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
22. Ильиных С.А. Влияние термодинамических параметров плазменной струи на формирование Ni—Al-покрытий с функциональными свойствами: Дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2001.
23. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение. М.: Металлургия, 1991.
24. Дорофеев Ю.Г., Мариненко Л.Г., Устименко В.И. Конструкционные порошковые материалы и изделия. М.: Металлургия, 1986.