

TERMIČNI PRŠILNI POSTOPKI NANAŠANJA PREVLEK

Peter Panjan

Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Termični pršilni postopki najrazličnejših izvedb omogočajo nanos relativno debelih obrabno in korozijsko obstojnih prevlek. Tako lahko pripravimo prevleko skoraj iz poljubnega materiala – od plastike do kovine in keramike. Termični pršilni postopek vključuje segrevanje materiala v obliki prahu ali žice do tališča. Močan curek plina razprši talino v kapljice in jih pospeši na podlage, kjer se oprimejo, ohladijo in oblikujejo prevleko. V prispevku opisujemo različne izvedbe termičnih pršilnih postopkov.

Thermal spray coating methods

ABSTRACT

Thermal spray coating technology offers a number of method variations to deposit relatively thick wear and corrosion resistant coatings. Almost any material, from plastics to metals and ceramics can be thermally sprayed to form a coating. The thermal spray process involves heating of the source material (in the form of a wire or a powder) to form molten droplets which are accelerated in the gas stream towards the substrate where they solidify. In this paper, basic principles of thermal spray coating techniques are described.

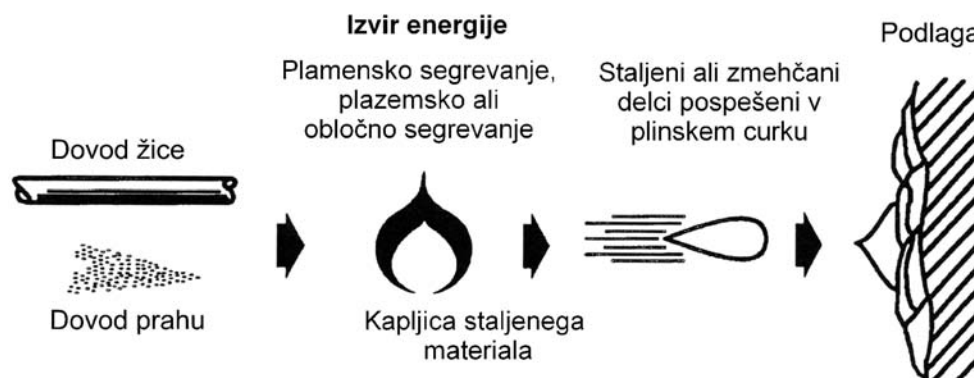
1 UVOD

Odkritje termičnega pršilnega postopka (*thermal spray deposition*) pripisujejo Švicarju Schoopu ⁽¹⁾. Ta je okrog leta 1900 naredil poizkus, ki je bil osnova za razvoj termičnih pršilnih postopkov. V lonček, v katerem je stalil kovino, je usmeril curek komprimiranega zraka. Ta je razpršil talino v kapljice, ki so padle na hladno podlago, kjer so se ohladile in oblikovale prevleko. Postopek je kasneje izpopolnil tako, da je s plamenom stalil žico in talino razpršil s curkom komprimiranega zraka. Tak je v osnovi še danes plamenski pršilni postopek.

Za vse termične pršilne postopke je skupno to, da material (v obliki žice ali prahu), ki ga nanašamo, vstavimo v del naprave, kjer ga s plamenom ali plazmo segrejemo do tališča (slika 1) ⁽¹⁻⁹⁾. V ta prostor

vpihavamo močan tok inertnega plina, ki (delno) staljen material spremeni v drobne kapljice in jih pospeši na podlago. Kapljice z veliko hitrostjo udarijo ob hladno podlago in se na njej strdijo. Ob udarcu se kapljice deformirajo ter sprimejo s podlago in med seboj. Hitrost in plastičnost kapljic mora biti dovolj velika, da se sprimejo s podlago. Nanesena plast se zelo hitro ohladi. Temperatura podlage je relativno nizka in praviloma ne preseže 200 °C. Lastnosti prevleke so v veliki meri odvisne od vpadnega kota kapljic. Za prevleke, narejene s termičnim pršilnim postopkom, je značilna lečasta (plastna) mikrostruktura. V prevleki so prisotne zaostale napetosti, ki nastanejo zaradi različnih toplotnih raztezkov prevleke in podlage. Te napetosti omejujejo debelino večine keramičnih prevlek. Oprijemljivost prevleke je rezultat mehanskega sidranja prevlek na površino. Le v redkih primerih nastane mikrozvar. Kadar nanašamo t. i. samotekoče zlitine (npr. NiCrBSi), nastane na meji tudi difuzijski spoj. Oprijemljivost prevleke izboljšamo, če površino podlage pred nanosom popeskamo ali pojedkamo. Kadar na kovinske podlage nanašamo keramične prevleke, oprijemljivost izboljšamo z nanosom primerne vmesne plasti, ki je najpogosteje na osnovi Me-CrAlY. Vezna plast kompenzira razliko v termičnih raztezkih in kemijsko neskladnost kovinske podlage ter keramične prevleke. Oprijemljivost prevleke je odvisna tudi od vrste materiala, ki ga nanašamo, postopka nanašanja, debeline nanosa, materiala podlage in priprave površine podlage.

Kadar za pripravo prevleke uporabimo material v obliki prahu, potem je značilen premer delcev od 50 µm do 150 µm. Če uporabimo bolj fin prah (<50 µm), so hitrosti delcev večje (večja je zato tudi gostota prevleke), razdalja med šobo in podlago mora biti kratka. Ker pa se drobne kapljice hitreje ohlajajo, so



Slika 1: Shematski prikaz termičnega pršilnega postopka nanašanja prevlek ⁽²⁾

zaostale napetosti v prevleki večje in poslabšajo oprijemljivost prevlek. Če je izhodni prah bolj grob, so termične napetosti manjše, poroznost pa večja (trdota je posledično manjša).

Termični pršilni postopki omogočajo nanašanje tudi težko taljivih kovin in keramik. Izbira podlag je zelo široka. Nanašamo lahko vse materiale, ki jih lahko stalimo, ne da bi pri tem razpadli. Tako se zaščitijo jekla, lito železo, titan in titanove zlitine, aluminijeve zlitine, nikelj in nikljeve zlitine, materiali na osnovi bakra in kobalta, keramika, v nekaterih primerih celo plastika, steklo in les. Omejitvi sta toplotna obremenitev, ki jo prenese podlaga, in oprijemljivost. S termičnimi pršilnimi postopki samo izjemoma nanašamo prevleke na termokemijsko obdelane podlage (npr. nitrirane, cementirane ali borirane). Velikost komponent, ki jih lahko prekrivamo, je omejena zgolj z napravo, ki jo imamo na voljo. Slaba stran termičnih pršilnih postopkov je, da prevlek ne moremo nanašati v luknje. Druga slabost je poroznost prevlek, ki je lahko od 1 % do 20 %. Med slabosti teh postopkov lahko štejemo tudi oprijemljivost prevlek, ki je slabša v primerjavi z nekaterimi konkurenčnimi postopki.

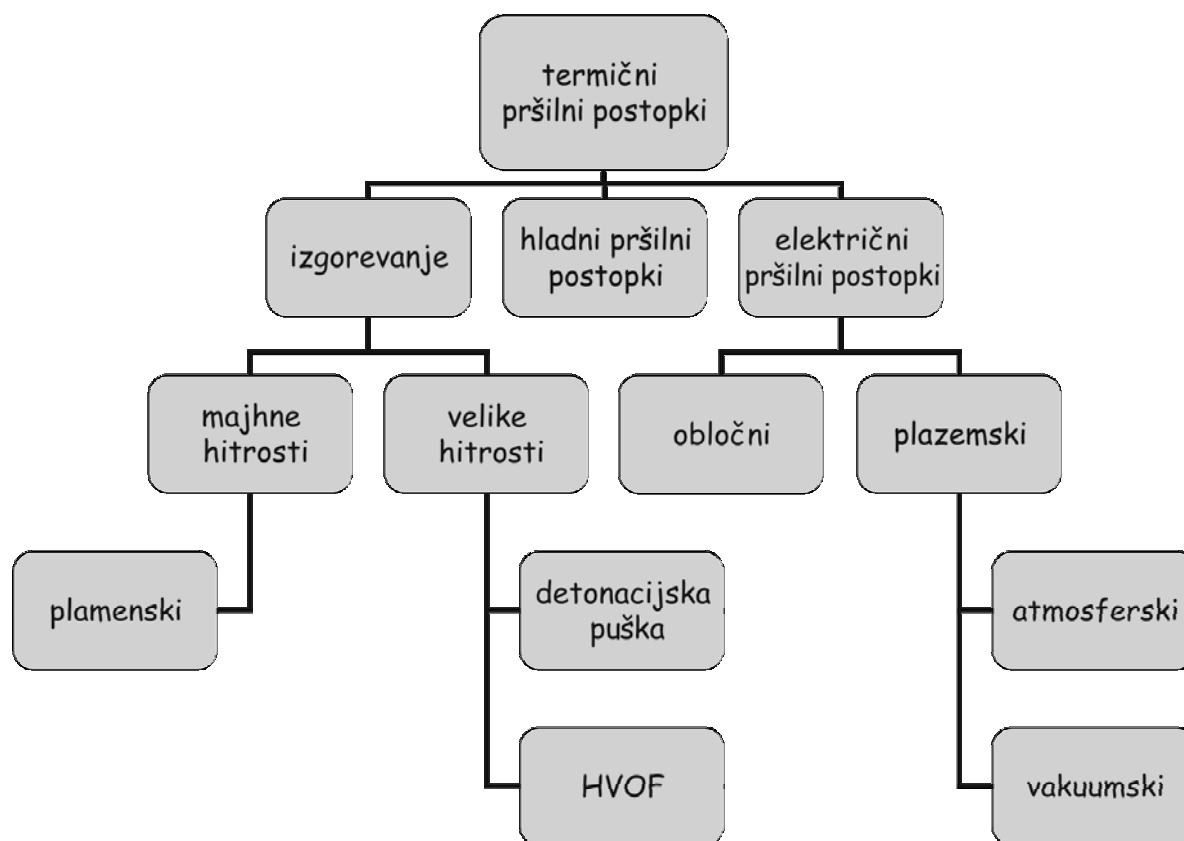
Termični pršilni postopki omogočajo pripravo debelih obrabno in korozijsko obstojnih prevlek (od 50 μm do 5 mm in več). Prevleke, narejene s ter-

mičnimi pršilnimi postopki, so zelo primerne za zaščito pred obrabo, atmosfersko in visokotemperaturno korozijo in visokotemperaturno oksidacijo. Uporabljajo pa se tudi v druge namene, npr. za popravilo poškodovanih strojnih delov, za popravo dimenzije izdelka ali orodja, za pripravo prevlek, ki se uporabljajo kot toplotne zapore ali toplotni odvodniki, električno prevodne ali izolacijske prevleke. Postopke lahko uporabimo tudi za izdelavo samostojnih komponent in struktur (npr. volframove lončke za kemijsko industrijo). Prednost termičnih pršilnih postopkov nanašanja prevlek je v njihovi veliki ekonomičnosti in možnosti nanašanja širokega spektra materialov (od plastike do keramike). Za nanos lahko uporabimo katerikoli material, ki ima tekočo raztaljeno fazo pri standardnih tlakih.

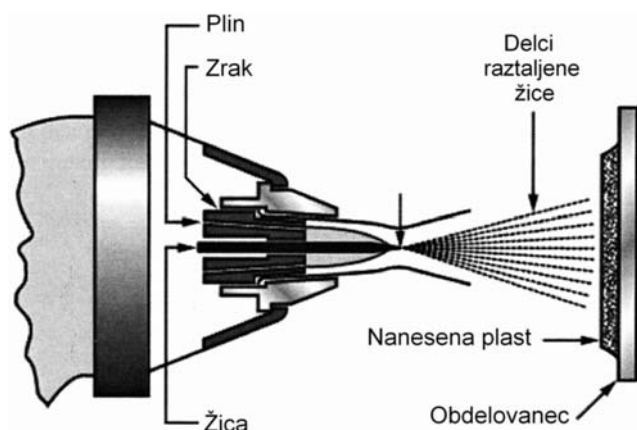
2 OPIS TERMIČNIH PRŠILNIH POSTOPKOV

Termične pršilne postopke delimo glede na način, kako stalimo material, in glede na toplotno ter kinetično energijo staljenih delcev. Razlikujemo (slika 2):

- **nižjeenergijske** postopke, ki temeljijo na gorenju (plamenski, detonacijski, HVOF)
- **višjeenergijske** električne postopke, ki temeljijo na uporabi plazme (obločni in plazemski postopki).



Slika 2: Delitev termičnih postopkov nanašanja prevlek ⁽⁸⁾



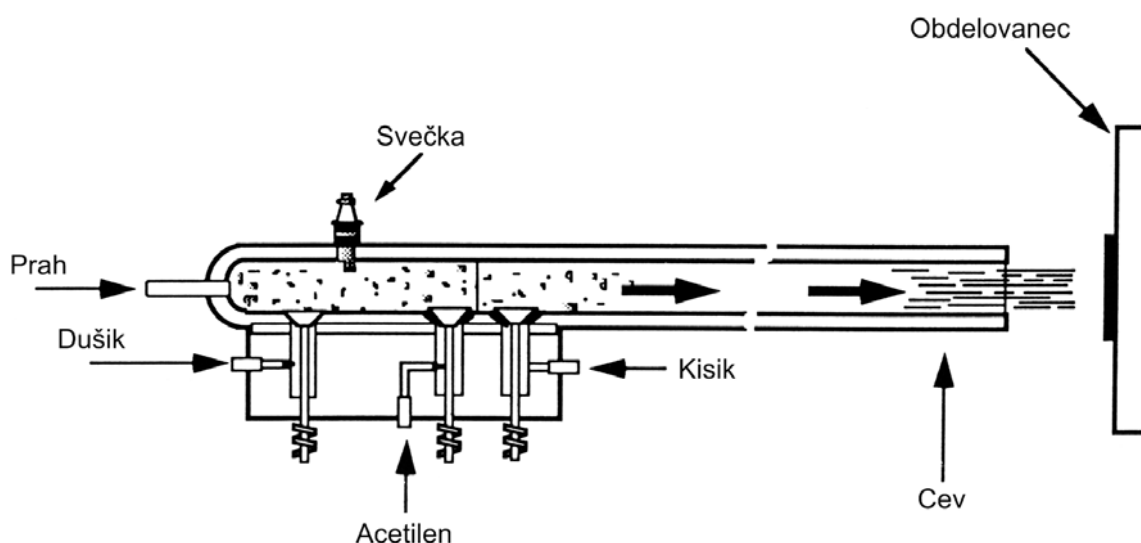
Slika 3: Shema plamenskega pršilnega postopka nanašanja prevleke iz žice ⁽⁹⁾

Pri postopkih, ki temeljijo na gorenju – **plamenski pršilni postopki** (*flame spraying*), uporabimo kisikov plamen, da stalimo material v obliki žice, palice ali prahu (slika 3). Z mešanico kisika in acetilena dosežemo temperature do 3000 °C. Goreča plinska mešanica stali in razprši talino. Kapljice dosežejo hitrosti od 30 m/s do 300 m/s. Tako narejene prevleke, ki imajo plastno (lečasto) strukturo, so zelo porozne. Velika poroznost omejuje njihovo uporabo. Prednost postopka je njegova enostavnost in majhni stroški nanosa. Najpogosteje se uporablja v avtomobilski industriji, npr. za nanos molibdena na bate motorja ali nanos aluminija za korozijsko zaščito komponent. Postopek je zelo primeren tudi za nanos prevlek iz t. i. samotekočih zlitin NiCrBSi ali CoCrBSi. Takšne prevleke so obrabno in korozijsko obstojne pri visokih temperaturah. Za nanos s termičnim pršilnim postopkom pa sta primerni, ker imata relativno nizko tališče (1020–1040 °C). Temperaturo tališča znižata bor in silicij.

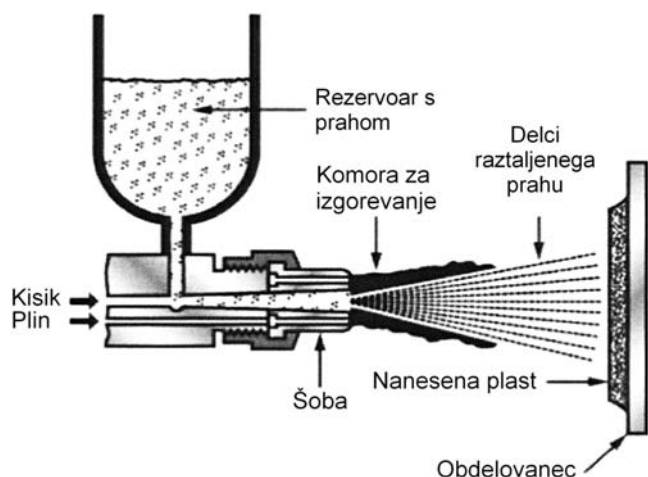
Leta 1955 so v ameriškem podjetju Union Carbide Corporation patentirali napravo za termični pršilni nanos z **detonacijsko puško** (*detonation gun*, slika 4). Če uporabimo takšno puško, so hitrosti kapljic taline precej večje. Pri tem postopku v cev hkrati dovajamo prah in plinsko mešanico. Ko plinsko mešanico prižgemo, nastane eksplozija, ki požene prah proti podlagi s hitrostjo okrog 730 m/s. Ta proces se ponovi nekajkrat na sekundo. Zaradi večje hitrosti kapljic je oprijemljivost in gostota prevleke večja od tiste, ki jo pripravimo s klasičnim postopkom.

Še večje hitrosti delcev dosežemo s posebno oblikovano šobo – **visokohitrostno plamensko nanašanje** (HVOF – *high velocity oxygen fuel*, slika 5). Tudi pri tem postopku, ki je bil vpeljan v industrijsko proizvodnjo okrog leta 1980, je toplotni izvir izgorevanje plinske mešanice kisika in acetilena (lahko tudi propan, propilen, kerozin). Bistvena razlika v primerjavi s klasičnim plamenskimi postopkom je v tem, da izgorevanje poteka pri bistveno višjem tlaku. Hitrost vročih izhodnih plinov je nadzvočna, zato je tudi hitrost delcev od 4- do 8-krat večja kot pri plamenskem pršilnem postopku. Hitrost delcev s premerom 5–50 μm je do 800 m/s, temperatura plamena pa do 3200 °C. Tako pripravimo zelo goste prevleke (njihova poroznost je <0,5 %) z odlično oprijemljivostjo in majhno koncentracijo kisika. Postopek je zelo primeren za obdelavo tistih materialov, ki se razgradijo ali transformirajo pri visoki temperaturi. Tako nanašamo karbidne prevleke s kovinsko fazo (npr. WC+Co), zlitine na osnovi niklja in kobalta (npr. steliti, nikljevi zlitini Hastelloy in Inconel) in zlitine na osnovi železa (npr. avstenitna jekla).

Pri termičnih pršilnih postopkih, ki temeljijo na uporabi plazme, je temperatura lahko precej višja. Pri **obločnem pršilnem postopku** (*electric arc spraying*)



Slika 4: Shema termičnega pršilnega postopka z detonacijsko puško ⁽¹⁾



Slika 5: Shema visokohitrostnega plamenskega nanašanja prevlek (HVOF) ⁽⁹⁾

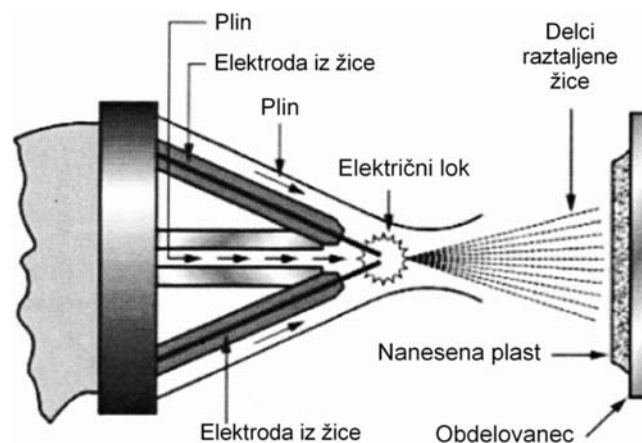
se med konicama dveh žic, ki sta priključeni na izvir enosmerne napetosti, prižge električni lok (slika 6). Obe žici sta iz materiala, iz katerega želimo nanesti prevleko. Plazemski lok je vir toplote, ki jo potrebujemo, da stalimo žico. Močan tok plina atomizira talino v kapljice in jih pospeši na površino podlage. Temperatura taline je od 2200 °C do 5800 °C, hitrost kapljic pa od 250 m/s do 335 m/s. Prevleke imajo plastno (lečasto) mikrostrukturo, njihova oprijemljivost je odlična, poroznost pa nekoliko večja kot pri plamenskem pršilnem postopku. Obločni pršilni postopek lahko uporabimo, če so žice iz električno prevodnega materiala. Električno neprevodne materiale nanašamo tako, da z njimi napolnimo sredico žice, katere plašč je iz električno prevodnega materiala. Prednost postopka je njegova enostavnost in ekonomičnost. Tako lahko na jeklo nanašamo prevleke cinka in aluminija (npr. za korozijsko zaščito mostov, ograj).

Pri **atmosferskem plazemskem pršilnem postopku** (*air plasma spraying*) se prižge plazma med elektrodo in šobo, ki je anoda (prvi tak postopek je bil uporabljen okrog leta 1960). Temperatura plazme preseže 30.000 K. V takšni plazmi lahko stalimo praktično vsak keramični material. Obe elektrodi sta vodno hlajeni. Plin, ki ga skupaj z delci materiala, iz katerega nanašamo prevleko, uvajamo v puško, potuje skozi plazemski lok, kjer se segreje in ionizira. Toplota plina se prenese na delce materiala. Njihova hitrost je od 450 m/s do 700 m/s. Plazemsko nanašanje lahko poteka na zraku, v zaščitni atmosferi ali v vakuumu. Vakuumska izvedba postopka (poznajo jo od leta 1980) se uporablja za nanos kemijsko zelo reaktivnih materialov (npr. titan na implantate) ali kadar moramo pripraviti prevleke s čim nižjo koncentracijo kisika. Tak primer je MCrAlY (M je Ni ali Co) za visokotemperaturno zaščito lopatic plinske turbine. Plini, ki jih uporabimo pri plazemskih pršilnih

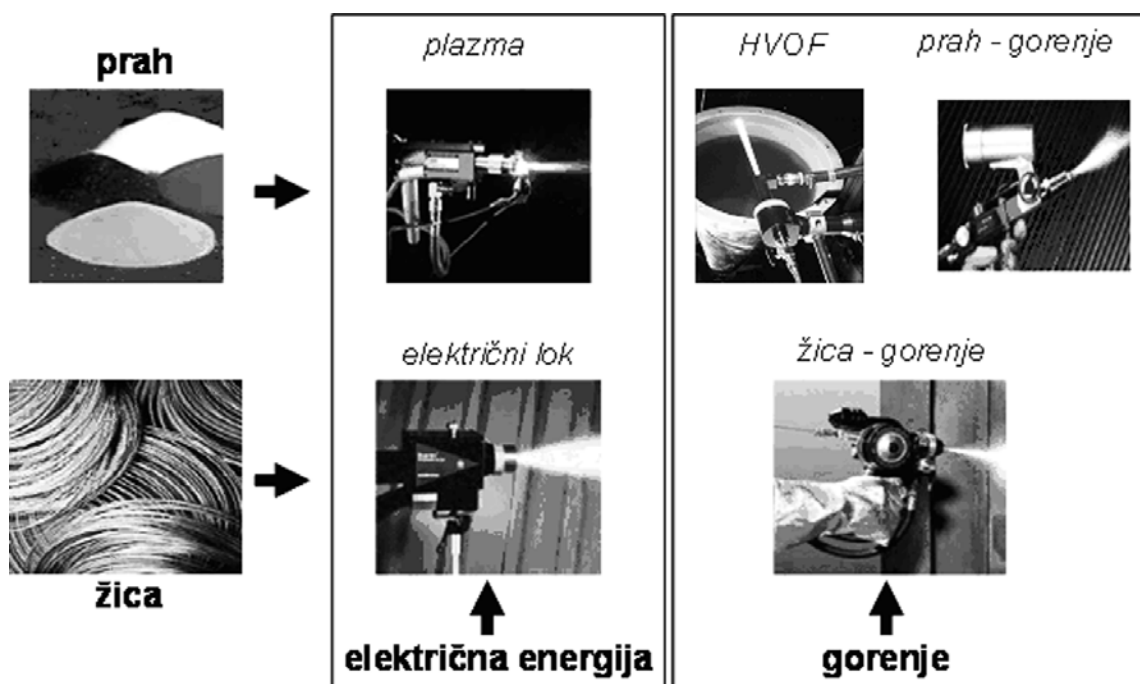
postopkih, so argon, helij, vodik, dušik in njihove mešanice. Atmosferska izvedba postopka je primerna za nanos keramičnih prevlek (npr. toplotne zapore ZrO_2), kromoksidnih prevlek na valje za tiskanje in električno neprevodnih plasti Al_2O_3 , ki se uporabljajo v elektroniki. Nekoliko drugačen je plazemski postopek nanašanja v nizekpotlačni posodi z inertnim plinom. Pri takšnih pogojih lahko pripravimo prevleke WC/Co brez neželene η -faze (Co_3W_3C), ki je v prevlekah WC/Co, narejenih s plazemskim postopkom v atmosferi, kjer je izguba ogljika posledica oksidacije na zraku.

Manj znan je **plazemski pršilni postopek iz tekočine** (*liquid-generated plasma spraying*). Zanj je značilna izjemno velika hitrost nanašanja (npr. 45 kg/h za Al_2O_3 ali YSZ). Pri tem postopku nastane enosmerni plazemski lok med anodo in katodo, med katerima je tekočina (najpogosteje voda). Plazemski lok razgradi vodo v vodik in kisik, hkrati pa voda hladi površino elektrod. Pri takšni izvedbi naprave lahko prevleko nanašamo kontinuirno in dalj časa. Tako lahko izdelamo samostojno stoječe komponente (npr. nekajmetrske reaktorske cevi s premerom 35 mm in debelino stene 5 mm za visoke temperature) iz aluminijevega, cirkonijevega ali titanovega oksida. Prevleko nanašamo na kovinsko cev, ki jo po nanosu odstranimo (kar omogoča ugodno razmerje termičnih raztezakov).

Relativno nov postopek (poznajo ga od leta 1990) je **pršilno nanašanje prevlek brez segrevanja prahu** (*cold-gas dynamic spraying*). Bistvo postopka je, da na podlage z močnim curkom plina pospešimo delce materiala, ki ga želimo nanašati. Delci, ki dosežejo hitrost do 1200 m/s, se ob trku s podlago deformirajo, sprimejo in oblikujejo plast. Za pospešitev delcev uporabimo helij ali dušik, ki z nadzvočno hitrostjo izhajata skozi posebej oblikovano šobo (tipa Laval). S helijem dosežemo večje hitrosti, vendar je za uporabo dražji. Hitrost plina še povečamo, če plin segrejemo



Slika 6: Shema plazemskega pršilnega postopka nanašanja prevlek iz prahu ⁽⁹⁾



Slika 7: Nanašanje prevlek z različnimi termičnimi pršilnimi postopki

(do 500 °C). Ta način zaščite je zanimiv predvsem za nanos zaščitnih prevlek na podlage iz lahkih zlitin (aluminijeve in titanove zlitine). Slaba stran postopka je visoka cena in hitra izraba šobe zaradi erozije.

3 PODROČJA UPORABE TERMIČNIH PRŠILNIH POSTOPKOV

Termični pršilni postopki se v industrijski proizvodnji zelo pogosto uporabljajo. Z njimi nanašamo debelejše obrabno, oksidacijsko in korozijsko obstojne prevleke. Zelo pogosto jih uporabimo tudi za popravilo poškodovanih strojnih delov. Termični pršilni postopki omogočajo nanos prevlek iz nevarljivih materialov (npr. keramike). Njihova druga prednost je ta, da lahko najrazličnejše prevleke nanašamo na podlage, ki niso varljive oz. na tiste, ki bi se med varjenjem prekomerno deformirale. Glavna prednost termičnih pršilnih postopkov so majhne termične dilatacije obdelovanca in dober nadzor nad procesom nanašanja.

V industrijski praksi se najpogosteje uporabljajo obločni, plamenski in plazemski pršilni postopki. Katerega od teh postopkov bomo uporabili, je odvisno od zahtevanih lastnosti prevleke (gostota, oprijemljivost, debelina, trdota), od materiala, cene in geometrije obdelovanca, kakor tudi od tega, ali se postopek izvede v proizvodnih prostorih ali na mestu, kjer je komponenta vgrajena.

Keramичne prevleke na osnovi nitridov, oksidov, karbidov in boridov so zelo primerne za zaščito pred

abrazijsko in adhezijsko obrabo, vendar ne v primerih, ko so obremenitve v obliki cikličnih udarcev. V takšnih primerih uporabimo kermete (to so kompoziti keramične in kovinske faze, npr. WC+Co, CrC+Ni). Kovinska faza zagotavlja žilavost ali duktilnost, medtem ko dispergirani keramični delci zagotavljajo odlično obrabno obstojnost. Prevleke iz kermetnih materialov lahko s termičnimi pršilnimi postopki nanašamo direktno na kovinske podlage.

Termični pršilni postopki se najpogosteje uporabljajo za zaščito lopatic plinskih turbin. Tako je v motorju sodobnega letala na reaktivni pogon približno 7 kg keramičnih in kermetnih prevlek, katerih funkcija je zmanjšati obrabo zaradi visoke temperature in erozije (npr. lopatic kompresorskega rotorja). Najbolj obremenjene komponente reaktivnega motorja so izpostavljene visokim temperaturam, ki jih povzročajo vroči plini. Le-ti se z veliko hitrostjo premikajo skozi šobo reaktivnega motorja. V toku plina je lahko tudi veliko prašnih delcev in morska sol. Za uspešno zaščito potrebujemo prevleko, ki bo hkrati trdna pri visoki temperaturi in korozijsko odporna. Tako se za zaščito plinskih lopatic uporablja prevleka na osnovi MCrAlY (M pomeni eno od kovin z visokim tališčem: Fe, Ni, Co). Takšna prevleka je rezervoar oksidativnih elementov in omogoča, da se oksidna plast sama obnavlja. Itrij se dodaja zato, da se izboljša oprijemljivost s podlago. V prevlekah, narejenih s termičnim pršilnim postopkom, je lahko veliko več Cr in Al, ki tvorita oksidno prevleko, kot v klasičnih superzlitinah. Termični pršilni postopki se uporabljajo

tudi v avtomobilski industriji, npr. za zaščito delov dizelskih motorjev (sprednja stran ventilov in batov, cilindri).

4 SKLEP

Uporaba termičnih pršilnih postopkov nanašanja prevlek je v industrijski proizvodnji zelo razširjena. To so relativno poceni postopki, ki omogočajo nanos zelo širokega spektra prevlek na praktično vse vrste podlag. Tako lahko naredimo tudi različne izdelke komplicirane oblike iz posebnih materialov, ki jih z drugimi postopki ne moremo narediti (npr. zaslonke iz karbidne trdine ali nikljeve zlitine Inconel). Razvoj na tem področju ni odvisen le od tehnične izvedbe postopkov, ampak v veliki meri od razvoja praškastih materialov.

LITERATURA

- ¹Handbook of Thin Film Process Technology, ed. D. A. Glocker, S. Ismat Shah, Institute of Physics Publishing, Bristol, 1998
- ²Handbook of hard coating, ed. R. F. Bunshah, Noyes Publications, New York, 2001
- ³ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering, ASM International, 1994
- ⁴Surface Engineering – Processes and applications, ed. by K. N. Strafford, R. S. C. Smart, I. Sare, C. Subramanian, Technomic, Lancaster, 1995
- ⁵Handbook of tribology – Materials, Coatings and Surface Treatments, ed. B. Bhushan, B. K. Gupta, McGraw-Hill, Inc., New York, 1991
- ¹Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, D. M. Mattox, Noyes Pub., Westwood, 1998
- ⁶Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami, P. Panjan, M. Čekada, Institut "Jožef Stefan", Ljubljana 2005
- ⁷Surface coatings for protection against wear, ed. B. G. Mellor, Woodhead Pub., Cambridge, 2006
- ⁸T. Filetin, K. Grilec, Postupci modificiranja i prevlačenja površina, Hrvatsko društvo za materiale i tribologiju, Zagreb, 2004