
Przegląd metod nakładania powłok ceramicznych na elementy metaliczne

SŁOWA KLUCZOWE

powłoki ceramiczne, nakładanie powłok ceramicznych

KEY WORDS

ceramic coatings, applying ceramic coatings

Artur Rusowicz*

artur.rusowicz@pw.edu.pl

* Politechnika Warszawska, Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa

STRESZCZENIE

Rzeczywistość spowodowała potrzebę stosowania materiałów o podwyższonych właściwościach. Dotyczy to zarówno właściwości mechanicznych, właściwości związanych z odpornością na korozję i erozję, odpornością na ścieranie oraz jako bariery cieplne i elektryczne. Właściwości tych nie da się uzyskać stosując jednorodny materiał. Z pomocą przychodzi tu technika łączenia różnych materiałów z innymi. Jedną z takich metod jest nanoszenie powłok ceramicznych na materiały metaliczne. Artykuł skupia się na przeglądzie metod nanoszenia ceramiki na metale z opisem ich właściwości oraz wypunktowując wady oraz zalety.

SUMMARY

The development of technology has resulted in the need to use materials with improved properties. This applies to both mechanical properties, properties related to corrosion and erosion resistance, abrasion resistance and as thermal and electrical barriers. These properties cannot be obtained by using homogeneous materials. The techniques of joining one material to another come in handy here. One such method is the application of ceramic coatings to metallic materials. The article focuses on a review of the methods of applying ceramics to metals with a description of their properties and highlighting the advantages and disadvantages.

WSTĘP

Do najczęściej stosowanych technik nanoszenia powłok ceramicznych należy zaliczyć:

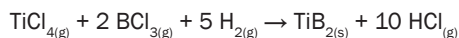
- chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD);
- fizyczne osadzanie z fazy gazowej (FVD);
- natryskiwanie płomieniowe;
- natryskiwanie HVFO;
- natryskiwanie detonacyjne;
- natryskiwanie plazmowe;
- natryskiwanie łukowe;
- natryskiwanie typu Cold Spray.

CHEMICZNE OSADZANIE Z FAZY GAZOWEJ - CVD

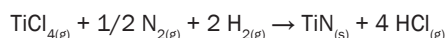
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapour Deposition) jest procesem polegającym na prowadzeniu reakcji chemicznej substratów gazowych na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie. W wyniku reakcji powstaje produkt w fazie stałej osadzany na podłożu oraz produkty uboczne gazowe. Proces może być wspomagany przez zastosowanie różnych postaci energii i prowadzony przy różnych ciśnieniach: atmosferycznym (APCVD – Atmospheric Pressure CVD, obniżonym (LPCVD - Low Pressure CVD). W wyniku przeprowadzanych reakcji otrzymuje się powłoki o niskiej porowatości i grubościach do 50 µm. Urządzenia do CVD składają się głównie z trzech podstawowych zespołów: systemu doprowadzania gazowych substratów, reaktora (komory z systemem ogrzewania) oraz systemu odprowadzania gazowych produktów.

Przykładowe reakcje tworzenia powłok metodą CVD:

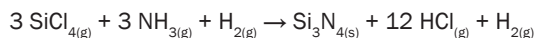
- w temperaturze 800 – 1100°C i przy ciśnieniu do 105 Pa



- w temperaturze 900 – 1200°C i przy ciśnieniu do 10⁵ Pa

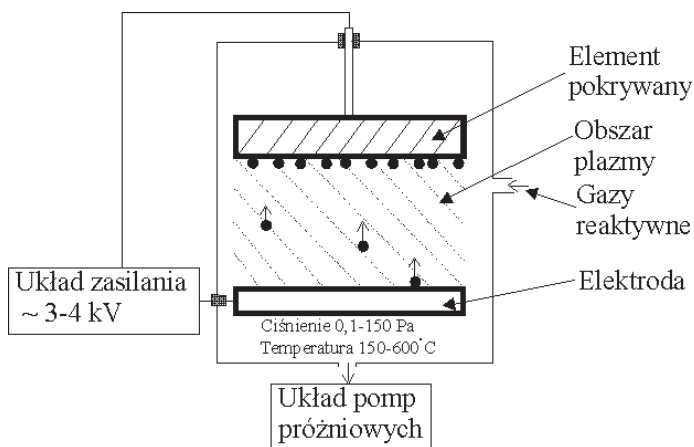


- w temperaturze 1100 – 1400°C



FIZYCZNE OSADZANIE Z FAZY GAZOWEJ - PVD

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD – Physical Vapour Deposition) polega na transporcie atomów z targetu, który jest źródłem materiału powłokowego na powierzchnię przedmiotu pokrywanego. Proces PVD nie wymaga zastosowania wysokiej temperatury.

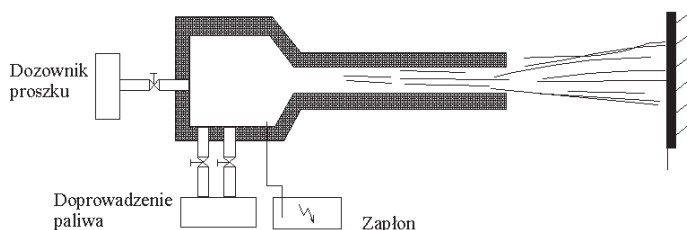


Rys. 1. Uproszczony schemat procesu PVD

tury podłoża (200÷500°C). Istnieje szereg odmian metod PVD. Duża różnorodność powoduje jednak brak jednolitego nazewnictwa. Procesy realizowane są przy różnych parametrach (temperatura 30÷500°C, ciśnienie 0,1÷100 Pa, napięcie przyspieszające 0,5÷5 kV). Szybkość osadzania powłoki w granicach 0,01÷75 µm/min, przy grubościach powłok do 10 µm. Metody PVD stosowane są głównie przy pokrywaniu narzędzi skrawających. Pokrywa się nimi również precyzyjne części maszyn o wysokiej tolerancji, np. łożyska, walce. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na rys. 1.

NATRYSKIWANIE DETONACYJNE

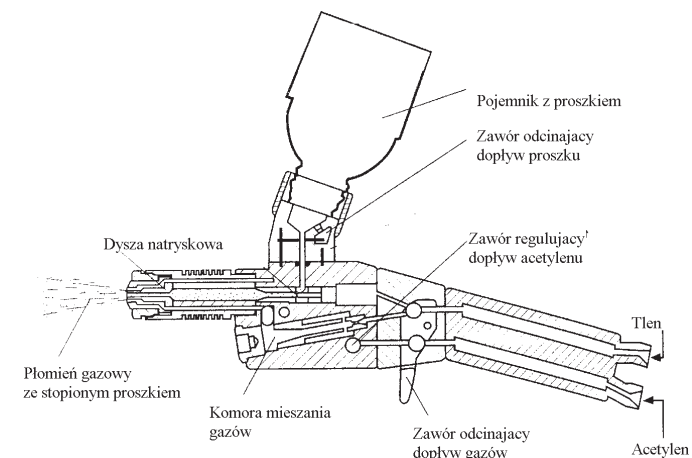
Tego typu proces nanoszenia powłok odbywa się w komorze detonacyjnej. Do przestrzeni reaktora doprowadzone są tlen i acetylen oraz gaz transportujący (najczęściej azot) proszek. Detonacje inicjowane są iskrą przez zapalacz z częstotliwością 4-8 razy na sekundę. W czasie detonacji powstaje wysoka temperatura, dochodząca do 4700°C. Proszek zostaje stopiony i wyrzucony z prędkością około 800 m/s w kierunku przedmiotu, na którym natrykiwana jest powłoka. Przy jednym cyklu możliwe jest naniesienie powłoki o grubości paru mikrometrów. W wyniku prowadzenia procesu istnieje możliwość uzyskania grubych powłok (0,5 mm) w stosunkowo krótkim czasie. Wadą procesu jest panujący hałas towarzyszący detonacjom, osiągający poziom 140 dB. Schemat urządzenia do natrykiwania detonacyjnego przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Schemat procesu natrykiwania detonacyjnego powłok

NATRYSKIWANIE PŁOMIENIOWE

Natryskiwanie płomieniowe jest procesem nakładania powłok z materiałów metalowych, ceramicznych, cermetalicznych, tworzyw sztucznych. Istota procesu polega na częściowym lub całkowitym stopieniu materiału tworzącego powłokę w płomieniu oraz nadaniu mu odpowiedniej prędkości. Materiały tworzące powłokę mogą występować w postaci proszku lub drutu. Proces może być prowadzony z prędkościami poddźwiękowymi lub naddźwiękowymi. W palnikach źródłem ciepła jest płomień gazowy otrzymany przez spalanie w obec-



Rys. 3. Schemat budowy palnika RotoTec 80 do natrykiwania płomieniowego proszku

ności tlenu gazu palnego, którym może być propan, butan, metan, acetylen, propylen itd.. Najwyższe temperatury spalania otrzymywane są z mieszanki tlenu i acetylenu i pozwalają osiągać temperaturę płomienia do 3100°C. Temperatury płomienia dla różnych gazów palnych przedstawiono w Tabeli 1.

Tab. 1. Temperatury płomienia dla różnych mieszanek gazów stosowanych w natryskiwaniu płomieniowym.

Rodzaj mieszanki palnej	Temperatura płomienia °C
acetylen - tlen	3100
propan - tlen	2520
propylen - tlen	2900
wodór - tlen	2660
metan - tlen	2540
propan-butan - tlen	2400

NATRYSKIWANIE PLAZMOWE

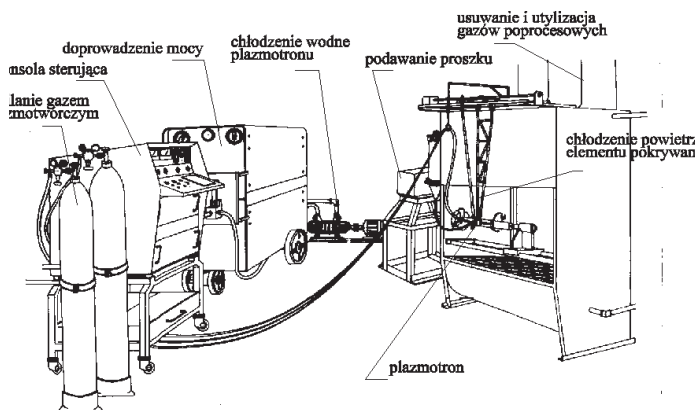
Natryskiwanie plazmowe polega na stapianiu ciepłem łuku plazmowego materiału tworzącego powłokę podawanego w postaci proszku lub drutu i przyspieszaniu roztopionych cząstek w strudze plazmy (temperatury dochodzą do 20000 K).

Natryskiwanie powłok plazmą niskotemperaturową (do 10000 K) może być realizowane następującymi metodami:

- w ciśnieniu atmosferycznym (APS- Atmospheric Plasma Spraying);
- w obniżonym ciśnieniu lub próżni (LPPS - Low Pressure Plasma Spraying lub VPS - Vacuum Plasma Spraying);
- w atmosferze kontrolowanej (ATC- Atmosphere Controlled Plasma Spraying).

Wybór metody jest ściśle związany z własnością powłoki jak i materiału proszkowego ją tworzącego.

Dla zilustrowania uwarunkowań w jakich działa plazmotron i jak powstaje natryskiwana powłoka na rys. 4. przedstawiono schematycznie gniazdo technologiczne, wraz z niezbędnym wyposażeniem, do realizacji procesu natryskiwania plazmowego. Doprowadzenie mocy (do 200 kW) realizowane jest za pomocą źródła prądu stałego przystosowanego do współpracy z odbiornikiem o małej oporności.



Rys. 4. Schemat stanowiska technologicznego do natryskiwania plazmowego powłok.

W tym celu stosowało się przetwornice spawalnicze przetworniki transduktorowe, przetworniki tyrystorowe, a obecnie przetworniki falowe. Ogólnym wymogiem stawianym zasilaczom jest konieczność stabilnego utrzymywania zadawanego prądu, a spadek napięcia na zaciskach plazmotronu, zmieniający się zależnie od składu i ilości gazu plazmotwórczego, a także od cech konstrukcyjnych powinien być utrzymywany przy możliwie wysokim współczynniku przekazu mocy. Jako gazu plazmotwórczego używa się dostarczonych w butlach gazów (argon, hel, azot i wodór jako gaz dodatkowy). Najczęściej używanym gazem plazmotwórczym jest mieszanina argonu (40 do 50 dm³/min) z wodorem o udziale objętościowym do 20%. Niekiedy używa się helu i azotu lub ich mieszanin z argonem. Z butli gazy pobierane są przez reduktory i kierowane poprzez urządzenia pomiarowo kontrolne do plazmotronu. Dopływający do plazmotronu strumień gazu plazmotwórczego powinien być stabilny co do strumienia i jednorodny co do składu.

Proszek o granulacji od 10 µm do 50 µm jest podawany, przy pomocy dozowników proszków, o strumieniu masowym 30 do 60 g/min., zależnie od ciężaru właściwego proszku. Wymagane jest, aby strumień proszku unoszony argonem był stały w czasie, dopuszczalne odchylenia nie powinny przekraczać 5%.

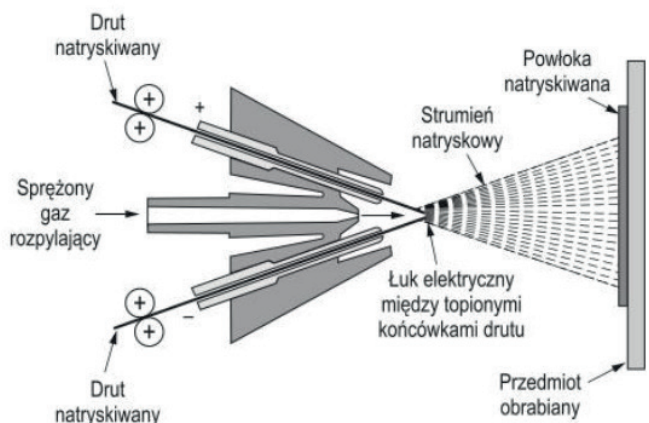
Chłodzenie wodą elektrod plazmotronu może być prowadzone w układzie otwartym, chociaż obecnie stosowany jest powszechnie zamknięty, wyposażony w urządzenia chłodnicze, wymienniki ciepła i inną konieczną aparaturę oraz osprzęt. Dla zwiększenia intensywności chłodzenia elektrod stosuje się strumień wody ~23 dm³/min.

Chłodzenie elementu natrykiwanego jest realizowane za pomocą nadmuchu sprężonego powietrza, dla utrzymania temperatury jego powierzchni poniżej 100°C. Powietrze to wymaga wstępnego odwodnienia i odolejania.

W procesie natrykiwania powierzchnia i plazmotron przemieszczają się względem siebie z prędkością 0,1 do 0,2 m/s. W tym celu stosuje się odpowiednie napędy, manipulatory i roboty przemysłowe.

NATRYSKIWANIE ŁUKOWE

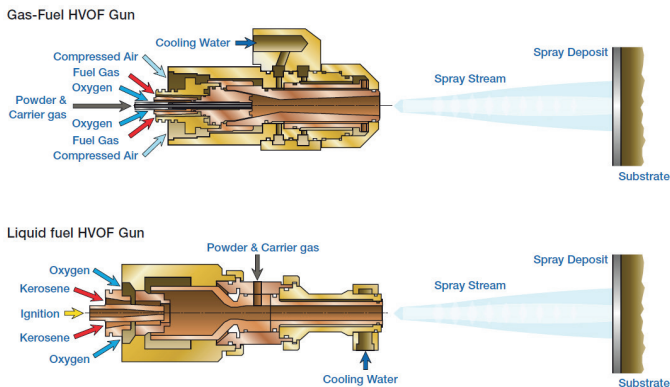
Istotą tej metody jest fakt, że pomiędzy dwoma podawanymi drutami powstaje łuk elektryczny, który powoduje stopienie się drutów. Jednocześnie przez przestrzeń pomiędzy łukami przedmuchiwane jest sprężone powietrze, które powoduje przeniesienie rozgrzanego materiału w miejsce nanoszenia powłoki. Na schemacie 5. została zaprezentowana metoda natrykiwania łukowego.



Rys. 5. Natryskiwanie łukowe [1].

NATRYSKIWANIE HVOF

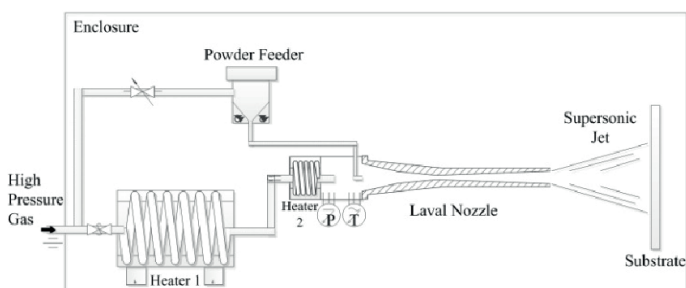
Metoda natryskiwania HVOF (High velocity oxygen fuel) nazywana jest także metodą naddźwiękową. Gazy w raz z proszkiem wydobywają się z dyszy z prędkościami naddźwiękowymi [8]. Do komory spalania dostarczane jest paliwo gazowe: wodór, acetylen, propan lub propylen lub paliwo ciekłe (Jet-A lub kerosene) oraz powietrze lub tlen. Zapłon powoduje to wzrost temperatury i ciśnienia. Uchodzące spaliny przez dyszę rozpędzają cząstki proszku. Gazy rozgrzewają się maksymalnie do 3000 K (czyli o wiele niżej niż w przypadku plazmy). Natryskiwanie HVOF wykorzystywane jest głównie do nanoszenia powłok z WC/Co, które charakteryzują się znakomitą odpornością na ścieranie. Schemat natryskiwania metodą typu HVOF został zaprezentowany na rysunku 6.



Rys. 6. Procesy natryskiwania HVOF [17]

NATRYSKIWANIE COLD SPRAY

Metoda Cold spray jako jedyna metoda nakładania powłok nie wymaga spalania paliwa ani nie jest oparta na łuku elektrycznym. Proszek jest rozpędzany dzięki wysokiemu ciśnieniu gazu. Metoda została opracowana w dawnym ZSSR w latach 80-tych XX wieku. Do rozpędzenia rozgrzanego gazu wykorzystuje się w niej dyszę de Lavalą [9]. Schemat technologiczny metody typu Cold Spray został zaprezentowany na rysunku 7.



Rys. 7. Schemat nanoszenia powłok metodą Cold Spray [6]

PODSUMOWANIE

W zależności od materiału podłoża oraz nakładanej ceramiki należy dobrać odpowiednią metodę nakładania. Jest to szczególnie istotne gdy celem jest uzyskanie jednolitej i trwałej struktury. Błędny dobór może doprowadzić do pęknięć, a nawet uszkodzeń całych warstw co może spowodować, że finalny produkt nie będzie spełniał pierwotnych wymagań. Z kolei sam proces nakładania powinien być przeprowadzany w stabilnych warunkach środowiskowych. Niedotrzymanie tych warunków także prowadzi do problemów z trwałością nałożonej warstwy.



dr hab. inż. Artur Rusowicz prof. uczelni, jest pracownikiem wydziału Mechanicznego Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej, zajmuje się zagadnieniami z szeroko pojętej energetyki a w szczególności zadaniami związanymi z chłodnictwem, klimatyzacją i aparaturą procesową.

LITERATURA

- [1] Blicharski M.: Inżynieria powierzchni, Wydawnictwo WNT, Warszawa 2012.
- [2] Brodowicz K., Mikoś M., Rusowicz A.: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania warstw z azotków krzemu uzyskanego z przeprowadzonej syntezy. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.3 1995.
- [3] Brodowicz K., Rusowicz A. i in.: Badanie przydatności powłok natrykiwanych plazmowo z azotku krzemu uzyskanego z przeprowadzonej syntezy. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.6 1997.
- [4] Brodowicz K., Rusowicz A., Mizera J., Pakieła Z.: Aplikacyjne natrykiwanie cieplne powłok na części maszyn. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.12 2000.
- [5] Burakowski T., Wierchoń T.: Inżynieria powierzchni metali, WNT, Warszawa 1995
- [6] Faizan-Ur-Rab M., Zahiri S.H., Masood S.H., Jahedi M., Nagarajah R.: Development of 3D Multicomponent Model for Cold Spray Process Using Nitrogen and Air. Coatings 5(4) (2015) 688-708, DOI: 10.3390/coatings5040688
- [7] Klimpel A.: Technologie napawania i natrykiwania cieplnego, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999.
- [8] Kurzydłowski K., Lewandowska M.: Nanomateriały inżynierskie konstrukcyjne i funkcjonalne. Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [9] Małachowska A., Winnicki M., Ambroziak A.: Perspektywy natrykiwania niskociśnieniową metodą Cold Spray. Przegląd Spawalnictwa 10 (2012) 1-6.
- [10] Materiały Seminarium naukowo-technicznego: Nowoczesne materiały i technologie natrykiwania cieplnego, ich zastosowanie w przemyśle energetycznym, maszynowym i chemicznym. Katowice 1996.
- [11] Morel S.: Powłoki natrykiwane cieplnie. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997.
- [12] Oczóś K.E.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- [13] Perończyk J., Rusowicz A., Stefko A.: Regeneracja części maszyn poprzez natrykiwanie plazmowe powłok ceramicznych. Konferencja „Regeneracja'98”, Bydgoszcz 1998.
- [14] Podsiadło S.: Azotki, WNT, Warszawa 1991.
- [15] Rusowicz A.: The Plasma Spraying of Nitride Coatings ETCE 2002, Houston, U.S.A.
- [16] Rusowicz A., Ruciński A.: The Development of Trends in Heat Spraying of Ceramic Coating. ETCE 2002, Houston, U.S.A
- [17] Sulzer Metco: High Velocity Oxy-Fuel (HVOF) Solutions, Westbury NY, USA, 2013.
- [18] Tkaczyk S.: Powłoki ochronne, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1994.