

МИКРОПЛАЗМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОРОШКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

¹Тополянский П.А., ²Ермаков С.А., ¹Тополянский А.П.

¹ООО «Плазмацентр», ²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Россия, г. Санкт-Петербург, e-mail: office@plasmacentre.ru

Аннотация. Рассмотрен процесс микроплазменного напыления, который является разновидностью атмосферного плазменного напыления и относится к прецизионным технологиям нанесения покрытий с применением сжатой электрической дуги низкой электрической мощности, в основном, до 2,5 кВт и током до 60 А.

Ключевые слова: плазменное напыление; покрытия; газотермическое напыление.

MICROPLASMA DEPOSITION OF POWDER COATINGS

¹Topolyansky P.A., ²Ermakov S.A., ¹Topolyansky A.P.

¹LLC "Plazmacer", ²Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia, St. Petersburg

Abstract. The process of microplasma spraying is considered, which is a kind of atmospheric plasma spraying and refers to precision coating technologies using a compressed electric arc of low electric power, mainly up to 2.5 kW and current up to 60 A.

Keywords: plasma spraying; coatings; thermal spraying.

Обзор мирового рынка методов нанесения газотермических покрытий, проведенный в 2021 году показал, что лидирующее место с долей выручки 32 % занимает плазменное напыление, второе место отдано газопламенному напылению - 25 %, третье место принадлежит высокоскоростному напылению - около 13 % (рис. 1) [1].



Рисунок 1 – Диаграмма мирового объема рынка методов газотермического напыления по доле выручки за 2020 г. [1]

Процессы нанесения газотермических покрытий отличаются, прежде всего, видом используемого источника энергии и его характером распределения во времени и пространстве. При плазменном напылении плавление порошка осуществляется за счет его нагрева дуговым разрядом. При газопламенном напылении применяется тепло от сгорания горючих газов (в основном, ацетилена и пропана) в смеси с кислородом или сжатым воздухом. При высокоскоростном напылении обеспечивается горение топлива, содержащего кислород и горючие газы (ацетилен, пропан, керосин и др.) с последующим прохождением порошка и газов через расширяющееся сопло Лаваля.

Основные свойства наносимых покрытий (адгезионная прочность при нормальном отрыве и пористость) методами напыления во многом зависят от фракционного и химического состава используемого порошка, его температуры и развиваемой скорости в момент контакта с основой. При самом доступном газопламенном напылении металлических порошков прочность сцепления покрытия с основой составляет 20-40 МПа, пористость покрытия - 10-15%, при этом скорость порошка - 20-80 м/с. При высокоскоростном напылении прочность сцепления покрытий уже достигает значений 60-80 МПа, пористость - менее 2 %, а частицы порошка разгоняются до сверхзвуковых скоростей - более 450 м/с. Приведенный широкий диапазон параметров, определяющих качество нанесенных покрытий, в основном, связан с мощностью источника энергии, конструктивными особенностями устройств для напыления, применяемыми порошками, расстоянием до напыляемого изделия. При этом, несмотря на отличающиеся свойства получаемых покрытий, каждая из этих двух технологий напыления находит широкое применение в промышленности.

Среди различных плазменных технологий, использующих плазму дугового разряда, атмосферное плазменное напыление (англ. Atmospheric Plasma Spraying - APS) применяется со второй половины прошлого века [2-4]. Данный процесс обеспечивает формирование покрытий из порошковых или проволочных материалов, как правило, толщиной 0,1-1 мм и нагреве напыляемых деталей не более 150 °C.

В качестве источника энергии для нагрева и разгона напыляемого материала при APS используется дуговой разряд мощностью до 40 кВт, током дуги до 600 А (в российском оборудовании) и до 150 кВт и током дуги до 1000 А (в зарубежных установках). Генерирование такого разряда осуществляется в устройствах, называемых плазмотронами, где электрическая дуга горит между изолированными катодом и анодом, обжатая плазмообразующим газом и плазмообразующим соплом. Плазмообразующей средой в большинстве случаев являются инертные и активные газы или их смеси - аргон, азот, воздух, водород, пропан и другие, которые поступают в дуговой разряд аксиально или тангенциально. Аксиальный ввод обеспечивает эффективную стабилизацию разряда, снижает турбулентные пульсации в плазме, обеспечивает возможность получения ламинарных потоков, повышает однородность прогрева газа в разряде и распределение его по сечению дугового канала [4]. В отличие от газового пламени плазменная струя образуется при пропускании плазмообразующего газа через столб электрической дуги, которая функционирует за счет протекания электрического тока в газе под действием внешнего электрического поля. Область дуги, заполненная газоразрядной плазмой, имеет конечные размеры и окружена холодными стенками водоохлаждаемых элементов плазмотрона и относительно холодным газом. В этой области существования дуги важную роль играют процессы переноса тепла и частиц, которые протекают совместно с объемными процессами энерговыделения, образования инейтрализации заряженных частиц. Поэтому газоразрядная плазма всегда отличается высокой пространственной неоднородностью, как по скоростным, так и по температурным параметрам.

В оборудовании для APS используются два типа плазмотронов - с самоустановливающейся и фиксированной длиной дуги (рис. 2).

Основными недостатками плазмотронов с самоустановливающейся длиной дуги являются колебания точки привязки анодного пятна и шунтирование дуги. Данные эффекты приводят к периодическому изменению тока и напряжения, подводимых к плазмотрону, что в свою очередь вызывает пульсации температуры и скорости плазменной струи. Фиксированная длина дуги обеспечивается установкой в дуговом канале плазмотрона изолированных межэлектродных вставок (МЭВ). При этом длина столба дуги увеличивается, повышается напряжение на дуге и, соответственно, энтальпия и температура плазмы. Для разной мощности дугового разряда используется различное количество МЭВ.

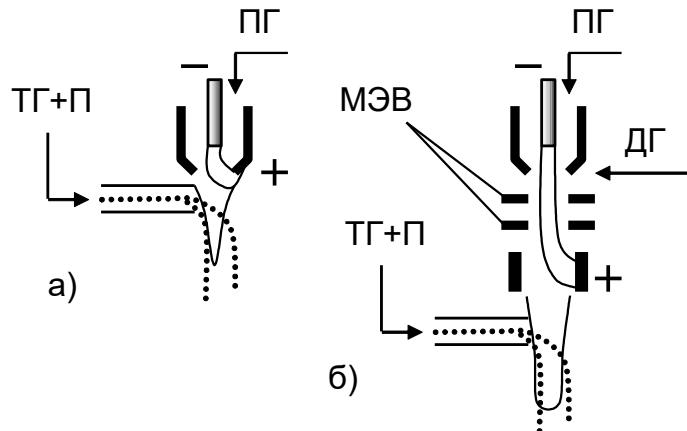


Рисунок 2 – Схемы плазмотронов для напыления с самоустанавливающейся (а) и фиксированной длиной дуги (б), где ПГ - плазмообразующий газ, ТГ - транспортирующий газ, ДГ - дополнительный газ, П - порошок

Общим недостатком конструкций плазмотронов является интенсивное турбулентное перемешивание плазменного потока с холодным окружающим воздухом за его срезом, что приводит к уменьшению скорости и температуры частиц порошка. При этом возможно появление не оплавленных частиц порошка в зоне формирования покрытия, а также химическое взаимодействие с газами воздуха. Минимизация этих проблем возможна за счет использования ламинарного течения плазменного потока на выходе из плазмотрона, которое уменьшает подмешивание холодного воздуха. Также эти проблемы решаются при напылении в камере с разреженной атмосферой (в динамическом вакууме).

Ламинарная струя имеет большую протяженность и, соответственно, частицы порошка лучше проплавляются за счет увеличения времени их пребывания в высокотемпературной области плазменного потока, малое сечение и более концентрированный вид, что приводит к повышению коэффициента использования порошка.

Микроплазменное напыление (МПН) является разновидностью APS, при этом в большинстве случаев оно относится к прецизионным технологиям, где требуется нанесение функциональных покрытий на локальные зоны малогабаритных или тонкостенных деталей с высоким коэффициентом использования материала и минимальным тепловложением. Термин «микро» в технологии МПН связан с применением сжатой электрической дуги низкой электрической мощности, в основном, до 2,5 кВт и током до 60 А. Используемые при МПН плазменные струи создаются при не высоких расходах плазмообразующего газа (до 3 л/мин), имеют сфокусированное ламинарное течение и, соответственно, не высокий уровень шума (менее 50 дБ). Основное достоинство плазмотронов с таким расходом плазмообразующего газа - это придание вводимым порошкам повышенной температуры за счет более длительного времени их пребывания в горячей зоне плазменного потока. Из-за низкого расхода плазмообразующего газа ввод порошка в плазменную струю обеспечивается порошковым дозатором специальной конструкции.

Плазмообразующим газом при МПН является аргон, обеспечивающий наибольшую стабильность работы и долговечность элементов плазмотрона, минимальный нагрев подложки за счет быстрого падения температуры по длине плазменной струи, повышенные скорости аргоновой плазмы. В качестве материала катода используется стержневой легированный вольфрамовый электрод с модификацией наружной поверхности для защиты от окисления. Дополнительная стабилизация плазменной струи, защита анода и подложки от окисления при МПН осуществляется защитным газом - аргоном.

В плазмотронах для МПН, имеющих МЭВ, длина дуги искусственно увеличивается и фиксируется конструкцией дугового канала плазмотрона. Это обеспечивает:

- увеличение надежности и ресурса работы элементов плазмотрона (в том числе, минимальную эрозию анода) за счет уменьшения тока при повышенном напряжении дуги без снижения мощности и теплового к.п.д. плазмотрона (доходящего до 60-70 %);

- высокую эффективность и стабильность нагрева и ускорения дисперсных материалов и, как следствие, повышенное качество напыленных покрытий (например, повышенную адгезионную прочность);

- гибкость регулирования режимов напыления.

Конструктивно плазмотроны для МПН имеют два варианта исполнения - с вынесенным анодом и с аксиальным вводом порошка (рис. 3). В плазмотронах с вынесенным анодом отсутствует традиционный анод с внутренним цилиндрическим или коническим каналом, а применяются вращающиеся или неподвижные поверхности, расположенные под углом к оси плазменного потока отдельно от катодного узла. В плазмотронах с аксиальным вводом порошка используются аноды с цилиндрическим каналом, а для обеспечения фиксированной длины дуги применяются МЭВ. Катодный и анодный узлы плазмотрона во всех вариантах имеют водяное охлаждение. Существует достаточно много вариантов конструкций плазмотронов с вынесенной дугой, а также решений по вводу порошка в плазменный поток [5-8].

Для обеспечения поджига и поддержания электрической дуги в плазмотроне, контроля параметров и диагностики его функционирования, газо- и водораспределения, связи с другими элементами оборудования используется блок аппаратуры и специальный инверторный источник тока (рис. 4). Оборудование является мобильным и требует только стандартного подключения к сети 380/220 В и источнику газа - баллону с аргоном. Для охлаждения плазмотрона используются различные охладители или вода из сетевой магистрали.



Рисунок 3 – Вид плазмотронов с аксиальным вводом порошка (а) и вынесенным анодом (б)



Рисунок 4 – Блок аппаратуры и источник тока установки для МПН

Большое влияние на качество покрытий и надежность оборудования при APS оказывает схема ввода порошка в плазмотрон. Наиболее часто он вводится радиально в выходную часть анода под углом к плазменному потоку или под срез выходного отверстия перпендикулярно истекающей плазменной струе вместе с транспортирующим газом. Место ввода порошка выбирается с учетом отсутствия налипания расплавленных частиц на деталях плазмотрона и образования крупных капель в покрытии. Важными характеристиками ввода порошка являются: расстояние от катода до места ввода, диаметр канала и угол ввода, массовый расход порошка, род и расход транспортирующей среды, средний размер и разброс размеров исходного порошка.

При МПН используются плазмотроны, как с аксиальным вводом, так и с вводом порошка в дуговой промежуток (в зону максимально приближенную к анодному пятну). При

аксиальном вводе значительно уменьшаются потери порошка, расширяются возможности напыления порошковых материалов с разной зернистостью, отличающихся химическим составом и плотностями (рис. 5). Для стабилизации потока порошка используется фокусирующий газ, который дополнительно экранирует плазменный поток от повышенного охлаждения деталей дугового канала. В плазмотронах с вынесенным анодом ввод порошка в приосевую зону максимально приближенную к анодному пятну позволяет использовать наиболее высокотемпературную зону плазменного потока.

В связи с тем, что расход плазмообразующего газа при МПН имеет не высокие значения (до 3 л/мин), то влияние расхода транспортирующего газа на турбулизацию плазменной струи также минимально. Подмешивание в минимальных количествах холодного транспортирующего и фокусирующего газов к плазмообразующему также не критично и не приводит к значительному снижению температуры в месте ввода порошка. Все это способствует увеличению коэффициента использования порошка и уменьшения угла его распыла.



Рисунок 5 – Вид плазменной струи при
МПН металлического порошка
плазмотроном с аксиальным вводом

Для подачи порошков в установке МПН используется порошковый дозатор эжекционно-импульсного принципа действия с дополнительной микровибрацией (рис. 6, а). Стабильная подача порошкового материала при МПН в режиме малых расходов (0,5-5 г/мин) обеспечивает его эффективное расплавление и формирование равномерного и сплошного покрытия заданной толщины в единицу времени. В дозаторе осуществляется не только регулировка расхода порошка, но и изменение расхода и давления транспортирующего газа, что особенно важно при использовании плазмотрона с аксиальным вводом порошка. В данной конструкции основное внимание уделяется импульсному принципу подачи порошка, так как известно, что в процессах APS мелкодисперсный порошок (менее 20 мкм) плохо проникает в плазменную струю.

С целью дополнительного легирования порошковых материалов, создания уникальных композиционных покрытий, проведения процессов модификации, нанесения тонкопленочных подслоев для повышения адгезионной прочности порошковых покрытий дополнительно в оборудовании для МПН возможно использование жидкостного дозатора (рис. 6, б). Он обеспечивает дозированную подачу паров летучих соединений жидких реагентов в смеси с транспортирующим (инертным) и дополнительным (активным) газами в условиях контроля расхода газовых и паровых смесей для проведения плазмохимических процессов. Одно из возможных применений жидкостного дозатора является подача при МПН дополнительного газа – азота, который обеспечивает увеличение адгезионной прочности наносимых покрытий.

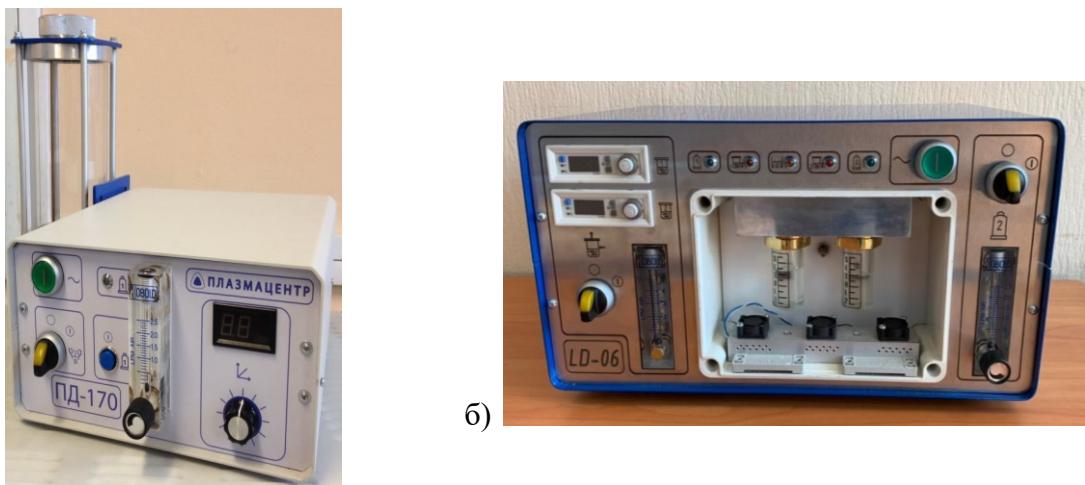


Рисунок 6 – Порошковый (а) и жидкостной (б) дозаторы для МПН

Расход плазмообразующего газа для используемых плазмотронов МПН составляет 0,5-3,0 л/мин (при процессах APS – 30-50 л/мин). Средняя скорость частиц порошка при МПН – 50-70 м/сек (при обычном APS плазмотроном Sulzer Metco F4 скорость частиц достигает 140 м/сек). Температура частиц порошка при МПН в среднем составляет 2100-2300 °C, что сопоставимо с температурой порошка при APS процессах [9]. Удельная энталпия плазмы (количество тепла, содержащегося в единице массы плазменного потока) при МПН в результате большей мощности, приходящейся на единицу расхода плазмообразующего газа, превышает удельную энталпию плазмы в традиционных плазмотронах для APS. Металлические покрытия, наносимые МПН, могут иметь пористость $\leq 2\%$, адгезионную прочность – 40-70 МПа, коэффициент использования порошка – 60-80 % [9]. Последний параметр (коэффициент использования порошка) является интегральной характеристикой, по которому можно судить об энергетическом состоянии порошка в момент его соударения с подложкой.

Сфокусированное ламинарное течение плазменной струи при МПН, в отличие от турбулентного течения в APS процессах, обеспечивает получение минимальной ширины полосы покрытия (2-5 мм) и максимальную эффективность использования порошка (табл. 1). Известно, что турбулентное течение плазменной струи характеризуется:

- повышенным смешиванием с окружающим холодным воздухом, вызывающим быстрое охлаждение струи и ухудшающим прогрев порошка;
- окислением и неоднородным прогревом порошковых материалов;
- образованием большого угла распыла, приводящего к низкому коэффициенту использования материала.

Таблица 1 – Сравнительные характеристики процессов МПН и APS

Показатели	МПН	APS
Мощность, кВт	2,5	40
Расход плазмообразующего газа, л/мин	до 3,0	30-50
Производительность, г/мин	0,5-5	до 100
Тип струи	ламинарный	турбулентный
Угол раскрытия струи, град	2-6	10-20
Диаметр пятна напыления, мм	5-10	15-30
Скорость частиц, м/с	до 70	100-150
Уровень шума, дБ	30-50	100-130

Особенно следует отметить эффективность использования МПН по минимальному расходу плазмообразующего газа (до 3 л/мин). Для сравнения, в процессах газопламенного напыления, занимающего 25 % мирового рынка (рис. 1) совокупный расход газов больше в 15

раз (например, в газопламенной горелке CASTODYN DS 8000 расход ацетилена – 16 л/мин, кислорода – 20 л/мин, воздуха – 8 л/мин). Важно отметить, что в отличие от газопламенных методов все плазменные технологии напыления характеризуется дополнительными механизмами воздействия плазменного потока на порошок, напыляемую деталь и покрытие за счет:

- направленного потока ионизированных, возбужденных частиц и озона;
- испускания инфракрасного, видимого и ультрафиолетового излучения;
- термической неоднородности и неоднородности структуры плазмы;
- низкочастотных и высокочастотных пульсаций плазмы;
- специфического взаимодействия с поверхностью металла, всегда имеющим ионизированные пылевые частицы, слой жировых молекул, слой водяных молекул, адсорбированный слой кислородных анионов и нейтральных молекул воздуха.

Благодаря этим механизмам плазменный поток активирует как вводимый в плазму порошковый материал, так и напыляемую поверхность, что обеспечивает получение достаточно высокой прочности сцепления наносимых покрытий.

Наиболее близкой по форме плазменной струе при МПН соответствует вид пламени при высокоскоростных газопламенных процессах (HVOF, HVAF) (рис. 7, б). Например, в установке HVOF TERMIKA 3 расход газов: пропан 15-20 л/мин, кислород 30-40 л/мин, воздух 500-700 л/мин, что по совокупному расходу в 200 раз выше, чем расход газов при МПН. При МПН источником нагрева деталей, на которые наносятся покрытие, является тепло передаваемое распыляемым порошком, в отличие от HVOF, где деталь нагревается пламенем, образуемым от сгорания горючих газов, поэтому из-за перегрева методами HVOF не целесообразно наносить покрытия на детали небольших габаритов [9]. Дополнительным важным отличием МПН от HVOF является использование инертного газа, который обеспечивает защиту наносимого покрытия от окисления. При HVOF всегда применяется окислительная среда - кислородосодержащее пламя, которое взаимодействует с образованием тонкой оксидной пленки, как на напыляемом порошке, так и на подложке.

а)



б)



Рисунок 7 – Вид плазменной струи при МПН (а) и газового пламени при HVOF (б)

Для МПН используется широкая номенклатура порошковых материалов на основе сплавов железа, никеля, кобальта, меди, молибдена, титана, интерметаллиды, гидроксиапатит, керамика и другие. Оптимальный фракционный состав порошков для МПН – 45+15 мкм. В связи с температурой порошковых материалов (2100-2300 °С) и выбором оптимальной дистанции напыления (от 50 мм) при МПН возможно нанесение износостойких покрытий на основе карбидов вольфрама, в отличие от их сгорания при использовании традиционного процесса APS.

На рисунке 8 представлены отдельные виды микроструктур покрытий, которые демонстрируют пористость ниже 3 %, а у металлических покрытий даже меньше 2 %. При

этом адгезионная прочность сцепления данных покрытий составляла 40-70 МПа, несмотря на относительно низкие скорости частиц [9].

Виды реализуемых покрытий при МПН аналогичны традиционному процессу APS. Это износостойкие, антифрикционные, термостойкие, жаростойкие, эрозионностойкие, фреттингостойкие, кавитационностойкие, коррозионностойкие, диэлектрические, поглощающие и отражающие излучение, биосовместимые и другие покрытия. При МПН возможно совмещение напыления и оплавления самофлюсующих покрытий.

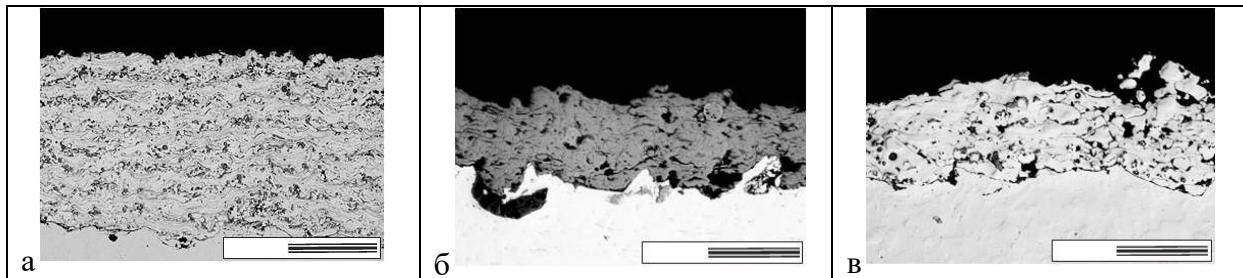


Рисунок 8 – Микроструктура покрытий при МПН:
а – Ni₂₀Cr, б – ZrO₂-Y₂O₃, в – Cr₃C₂-Ni₂₀Cr [9]

Отдельные виды покрытий, наносимых МПН
- износостойкие покрытия (WC-Co, WC-Ni) [9];



Рисунок 9 – Плунжер с покрытием WC-Co
- антифрикционные покрытия (молибден, бронза, медь) [10];



Рисунок 10 – Детали подшипников скольжения с покрытием из бронзы ПР-БрАЖНМц 8,5-4-5-1,5 и меди M1

- термостойкие покрытия (инконель, стеллит, хастеллой) [11];



Рисунок 11 – Лопатка газотурбинного двигателя с покрытием Stellite 6 - керамические покрытия (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2) [12];



Рисунок 12 – Коллектор с покрытием $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Приведенные основные сведения о процессе МПН и разработанном для него оборудовании показывают широкие возможности данной технологии для напыления различных порошковых материалов. Минимальные габариты оборудования позволяют его использовать как в промышленных условиях, так и различных научно-исследовательских лабораториях. Особенно эффективен процесс для напыления на единичные и мелкосерийные детали. Повысить качество наносимых покрытий методами МПН возможно использованием режимов модуляции электрических параметров (наложении на средний ток дуги плазмотрона однополярных или двухполярных импульсов тока) или импульсных режимов [13], при дополнительном вводе паров жидких реагентов с целью легирования покрытий [2].

Список литературы

1. www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thermal-spray-coatings-market
2. Соснин Н.А., Ермаков С.А., Тополянский П.А. Плазменные технологии. Руководство для инженеров. Изд-во Политехнического ун-та. СПб.: 2013. - 406 с.
3. Усов Л.Н., Борисенко А.И. Применение плазмы для получения высокотемпературных покрытий. - М.: Наука. - 1965. - 86 с.
4. Донской А.В., Клубников В.С. Электроплазменные процессы и установки в машиностроении. - Л.: Машиностроение. - 1979. - 221 с.
5. Патент РФ № 2005584. Плазмотрон для напыления порошковых материалов. МПК C1, B23K 10/00, опубл. 15.08.1991.
6. Patent US5733662. Method for depositing a coating onto a substrate by means of thermal spraying and an apparatus for carrying out said method. C23C 4/12: B05C 5/04. 1998.
7. Patent WO 9012123A1-1990-10-18, EP 0423370 A1, EP0423370A4, C23C4/134. Ermakov S.A., Karasev M.V., Klubnikin V.S., Maslennikov V.M., Sosnin N.A., Topolyansky P.A., Fedorov S.J. Method of treatment with Plasma and Plasmatron.
8. Тополянский П.А. Комплекс газотермического напыления защитных и упрочняющих покрытий. Сварочное производство. 1990. № 12. - С. 25-26.

9. Lugscheider E., Bobzin K., Zhao L., Zwick J. Assessment of the microplasma spraying process for the coating application. *Advanced Engineering Materials*. 2006. № 8: 635-639.
10. Li C., Sun B. Microstructure and property of micro-plasma-sprayed Cu coating. *Materials Science and Engineering*. 2004. 379. 92-101.
11. Bo S., Yongfeng B., Changjiu L. Effect of spray parameters on the microstructure and properties of microplasma sprayed NiCrBSi coatings. *International Conference on Advanced Manufacturing Technology*. 1999. 1287-1290.
12. Li C., Sun B. Microstructure and property of Al_2O_3 coating microplasma-sprayed using a novel hollow cathode torch. *Materials Letters*. 2003. 58. 179-183.
13. Кадырметов А.М. Управление технологическим обеспечением процессов плазменного нанесения покрытий в режиме модуляции электрических параметров. Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга». 2013. - 260 с.