

Marcin Winnicki
Aleksandra Małachowska
Małgorzata Rutkowska-Gorczyca
Andrzej Ambroziak

Przyczepność powłok miedzi na podłożu aluminiowym naniesionych metodą LPCS

Bond strength of copper coatings deposited on aluminum alloy with LPCS method

Streszczenie

Metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (ang. *Low Pressure Cold Spraying* – LPCS) umożliwia nanoszenie powłok z miękkich metali, takich jak Sn, Zn, Al, Cu, ewentualnie Ni i Fe, oraz ich stopów. W procesie zaleca się stosowanie domieszki ceramiki do proszku metalu, w celu polepszenia właściwości mechanicznych uzyskanych warstw oraz zwiększenia wydajności procesu. Budowanie warstw z samego proszku metalu jest również możliwe. W pracy badano wpływ zastosowanego proszku na właściwości mechaniczne oraz mikrostrukturę uzyskanych powłok, naniesionych przy stałych parametrach procesu. Skupiono się na wykonaniu powłok miedzianych, które są powszechnie stosowane w elektrotechnice. Wykorzystano komercyjne proszki dendrytyczne; proszek Cu z domieszką Al_2O_3 (w proporcji obj. 50% Cu/50% Al_2O_3) o granulacji $-45+15 \mu\text{m}$ oraz proszek Cu o granulacji $-50+15 \mu\text{m}$, którymi pokryto stop aluminium AA1350. Przeprowadzone analizy miały na celu określenie przyczepności warstw oraz ich mikrotwardości. Powłoki były odrywane zgodnie z normą PN-EN 582, bez obróbki powierzchni. Warstwy natryskiwano przy wykorzystaniu manipulatora, co umożliwiło uzyskanie równomiernie nałożonej powłoki.

Słowa kluczowe: metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno, przyczepność powłok, mikrotwardość, mikrostruktura

Abstract

Low Pressure Cold Spraying method (LPCS) allows build coatings with soft metals such as Sn, Zn, Al, Cu, even Ni and Fe and their alloys. In the process admixture of ceramics to the metal powder is recommended to improve mechanical properties of deposited coatings and increase deposition efficiency. Building coatings with pure powder without ceramic is also possible. In the manuscript the influence of used powder on mechanical properties and microstructure of obtained coatings, deposited with constant process parameters is presented. Copper coatings were deposited, which are commonly used in the electrical engineering. Two kinds of commercial available dendritic powders, Cu powder with Al_2O_3 admixture (50% Cu/50% vol. Al_2O_3) with a particle size of $-45+15 \mu\text{m}$ and pure Cu powder with a particle size of $-50+15 \mu\text{m}$ were used in the tests. Aluminum alloy AA 1350 was used as a substrate. The aim of the research was to identify coatings bond strength and microhardness. The bond strength tests consisted in pulling off the coatings in accordance with standard PN-EN 582 without coating surface machining preparation. In the spraying process manipulator was used, what gives uniformly deposited coatings.

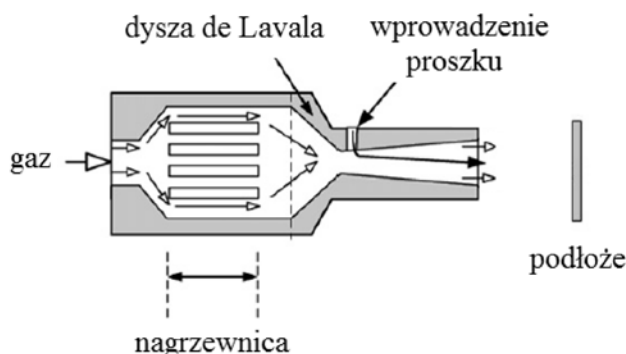
Keywords: Low Pressure Cold Spraying method, coating bond strength, microhardness, microstructure

Mgr inż. Marcin Winnicki; mgr inż. Aleksandra Małachowska; dr inż. Małgorzata Rutkowska-Gorczyca; prof. dr hab. inż. Andrzej Ambroziak – Politechnika Wrocławska.

Autor korespondencyjny/corresponding author: marcin.winnicki@pwr.wroc.pl

Wstęp

W metodzie niskociśnieniowego natryskiwania na zimno (ang. *Low Pressure Cold Spraying*) cząstki proszku pozyskują prędkość ze strumienia sprężonego gazu (powietrza lub azotu) o zadanej temperaturze, a następnie uderzają w podłoże. W procesie nie ma udziału wysokich temperatur, dzięki czemu cząstki osadzone są na podłożu w stanie stałym. Proszek jest jedynie podgrzany przez przepływający gaz. Energia w procesie pozyskiwana jest z wysokiej prędkości przepływającego przez dyszę gazu. Budowanie warstwy jest możliwe po przekroczeniu przez cząstki prędkości dźwięku, co umożliwia dysza de Laval'a o specjalnym kształcie zbieżno-rozbieżnym (rys. 1). Istotne jest, aby proszek został wprowadzony do dyszy w pobliżu przewężenia, co gwarantuje pozyskanie przez jego cząstki wysokiej prędkości. W metodzie LPCS stosuje się ciśnienie do 0,9 MPa. Temperatura podgrzania gazu mieści się w przedziale od temperatury otoczenia do 650°C [1÷3]. Zaleca się stosowanie mieszaniny proszku metalu z ceramiką, co pozwala uzyskać korzystniejsze właściwości naniesionej warstwy [3].



Rys. 1. Metoda niskociśnieniowego natryskiwania na zimno LPCS [2]
Fig. 1. Low Pressure Cold Spraying method (LPCS) [2]

Mechanizm łączenia następuje wskutek intensywnej, lokalnej deformacji materiału na granicy cząstki i podłoża, zachodzącej podczas uderzenia ziarna w podłoże. Dochodzi wtedy do powstania pasm adiabatycznego ścinania. Umożliwia to usunięcie tlenków przez tworzącą się wypływkę i tym samym zetknięcie czystych metalicznie powierzchni [4, 5]. Poza połączeniem mechanicznym dodatkowo mogą wystąpić inne mechanizmy wiązania, np. lokalne wiązanie metalurgiczne, o którym pisze Husain [6]. Na wartość adhezji ma wpływ wiele parametrów, do których można zaliczyć m.in.: materiał podłoża i jego przygotowanie, materiał natrykiwanego proszku, parametry procesu, podgrzanie podłoża przed natrykiwaniem czy też obróbkę cieplną naniesionych warstw.

Innym czynnikiem mającym wpływ na przyczepność powłok w przypadku metody niskociśnieniowej jest ilość dodatku ceramiki do proszku metalicznego. Spełnia ona trzy funkcje: aktywuje powierzchnie usuwając tlenki, ubija cząstki metalu, jak również zapobiega zapychaniu dyszy. Dlatego wraz ze wzrostem zawartości ceramiki w proszku dochodzi do znacznej poprawy właściwości adhezyjnych powłoki [3, 7÷15]. Najkorzystniejsze właściwości zaobser-

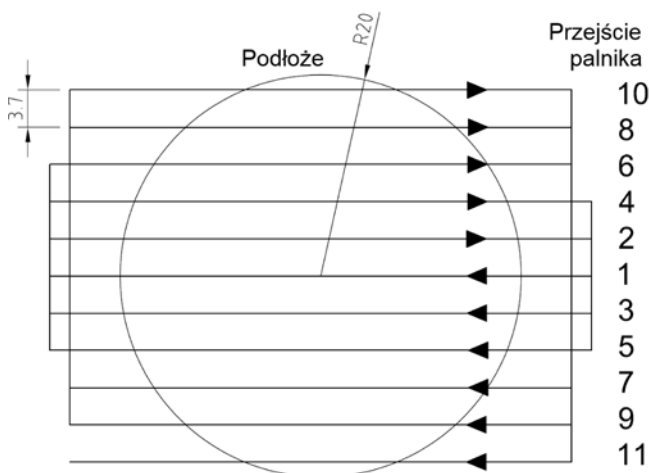
wowano w przypadku dodatku 50% obj. ceramiki Al_2O_3 [9]. Dodatkowo wraz ze wzrostem fazy ceramicznej obserwowano zmianę typu pęknięcia w próbach odrywania powłok z adhezyjnego na kohezjny w warstwie aluminiowej [10].

Podawane aktualnie w literaturze wartości adhezji dla procesu niskociśnieniowego natryskiwania na zimno sięgają nawet powyżej 60 MPa dla warstw cynku i aluminium [2, 7÷13], co wynika z zastosowania domieszki ceramiki. Przyczepność warstw miedzi jest znacznie niższa i zależy od postaci zastosowanego proszku. W przypadku proszku o składzie $Cu + 50\% Al_2O_3$ naniesionego na piaskowane podłoże stalowe przyczepność wynosi odpowiednio 32 MPa dla proszku sferycznego Cu o granulacji $-25+5 \mu m$ oraz 18 MPa dla proszku dendrytycznego Cu o granulacji $-63 \mu m$ [9].

Wciąż jednak w literaturze jest niewiele informacji na temat przyczepności powłok, jej związku z parametrami procesu, jak również materiałem podłoża i natrykiwanego proszku. Szczególnie niewiele informacji na ten temat dotyczy warstw naniesionych metodą niskociśnieniowego natryskiwania na zimno. Stąd też w niniejszym artykule skupiono się na badaniu przyczepności warstw naniesionych z dendrytycznego proszku miedzi w dwóch postaciach, czystego Cu oraz mieszanki $Cu + Al_2O_3$.

Metodyka badań

Warstwy natrykiwano za pomocą urządzenia do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno Dymet 413. Urządzenie to wyposażone jest w palnik z wewnętrznie osadzoną nagrzewnicą oraz dyszą de Laval'a o średnicy wylotowej $\varnothing 5 \text{ mm}$. Palnik podłączony był do manipulatora pracującego w 3 osiach (x, y, z). Jako gaz roboczy wykorzystano powietrze. Parametry natryskiwania zestawiono w tabelicy I. Schemat ułożenia poszczególnych przejść palnika względem podłoża przedstawiono na rysunku 2. Odległość między ściegami wynosiła 3,7 mm, dzięki czemu poszczególne ściegi nachodziły na siebie.



Rys. 2. Schemat ułożenia poszczególnych przejść palnika
Fig. 2. Arrangement of individual burner passes

Tablica I. Parametry procesu LPCS
Table I. LPCS process parameters

| Proszek | Liczba warstw w powłoce | Podgrzanie podłoża | Parametr procesu | | | | |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|
| | | | Temperatura gazu T , °C | Ciśnienie gazu p , MPa | Odległość palnika od podłoża l , mm | Masowe natężenie podawania proszku m , g/min | Prędkość liniowa palnika V , mm/min |
| Cu+Al ₂ O ₃ | 1 | – | 600 | 0,9 | 10 | 40 | 10 |
| Cu | 3 | 100°C | | | | | |

W badaniach zastosowano komercyjnie dostępne proszki następujących metali: 50% Cu + 50% obj. Al₂O₃ o granulacji -45+15 µm (wartość średnia 27 µm) oraz Cu o granulacji -50+15 µm (wartość średnia 31 µm, rys. 3). Oba proszki zostały wytworzone w sposób redukcji elektrochemicznej, z tym że proszek Cu (rys. 3b) z dodatkowym rozdrabnianiem. Proszek Al₂O₃ był przygotowany w procesie kruszenia i pozyskał kształt nieregularny. Materiał podłoża stanowił krążek ze stopu aluminium AA1350 (tabl. II) o średnicy \varnothing 40 mm i grubości 7 mm. Powierzchnia podłoża przed natryskiwaniem została odpowiednio przygotowana przez obróbkę strumieniowo-ścierną, dzięki czemu uzyskała chropowatość $R_a = 6,45 \mu\text{m}$.

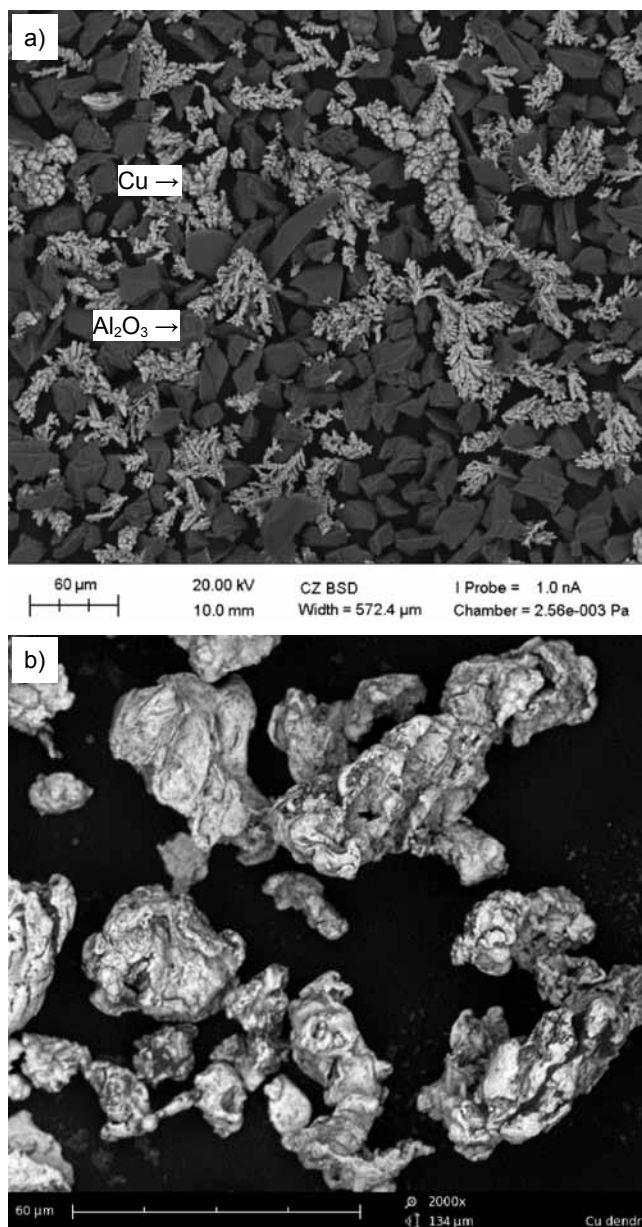
Badanie właściwości adhezyjnych wykonano dla powłok falistych, ponieważ powłoki łuszczyły się podczas procesu obróbki toczeniem. Jako grubość wyjściową przyjęto 500 µm. Dla każdej próbki wykonano taką liczbę warstw, aby ostateczna powłoka miała minimalną grubość ok. 500 µm. Badania zostały wykonane przez próbę zrywania powłok, zgodnie z PN-EN 582 *Natryskiwanie cieplne. Określanie przyczepności metodą odrywania*. Wartość adhezji wyznacza się jako stosunek maksymalnego obciążenia do powierzchni przekroju próbki. Próba zrywania służy do oceny wpływu materiału warstwy oraz podłoża, jak również warunków procesu natryskiwania [16]. Do przygotowania próbek wykorzystano klej utwardzalny na zimno Distal o średniej wytrzymałości 50 MPa.

Mikrostrukturę oraz mikrotwardość badano w powłokach wykonanych z jednej warstwy. Badania metalograficzne przeprowadzono na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) Phenom G2 pro. Pomiar mikrotwardości wykonano na Digital Micro Hardness Tester MMT-X7 firmy Matsuzawa Co., Ltd. Przekroje metalograficzne przed analizą były trawione zgodnie z PN-75/H-04512, natomiast mikrotwardość mierzono wg PN-EN ISO 6507-3:2007P.

Tablica II. Skład chemiczny stopu aluminium AA1350 (wt. %, wg PN-EN 573-3:2010P)

Table II. Chemical composition of aluminium alloy AA 1350 (wt. %, acc. to PN-EN 573-3:2010P)

| Si | Fe | Cu | Mn | Cr | Zn | Ti | Al |
|------|------|------|------|------|------|------|--------|
| 0,12 | 0,24 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,07 | 0,02 | reszta |



Rys. 3. Morfologia proszków zastosowanych w procesie natryskiwania LPCS: a) Cu + Al₂O₃, b) Cu

Fig. 3. Powders morphology used in LPCS process: a) Cu + Al₂O₃, b) Cu

Analiza wyników badań

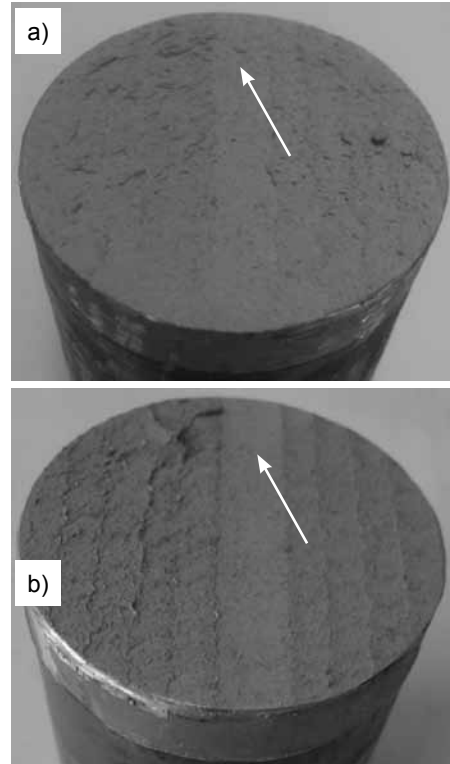
Wyniki badań przyczepności warstw do podłoża przedstawiono w tabelicy III. Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że dodatek korundu do proszku ponad dwukrotnie zwiększył przyczepność uzyskanych powłok. Należy podkreślić, że w przypadku budowania powłok z proszku Cu, uprzednio należało podgrzać podłoże do temperatury 100°C przed natryskiwaniem. W przeciwnym przypadku energia procesu była zbyt niska i ziarna odbijały się od podłoża. Obecność ceramiki w powłoce Cu + Al₂O₃ przyczyniła się znacznie do wzrostu przyczepności, dla której uzyskano średnią wartość 24,81 MPa. Natomiast w przypadku powłok natryskiwanych samym proszkiem Cu średnia przyczepność osiągnęła zaledwie 10,87 MPa.

Powłoki natryskiwano, wykonując pierwszy ścieg w osi próbki, co miało umożliwić równomierny rozkład ciepła w materiale podłoża. Większa ilość ciepła podwyższa energię procesu, dzięki czemu uzyskuje się wyższą wydajność natryskiwania oraz przyczepność do podłoża. Na rysunku 4 przedstawiono przełomy warstw. Powłoka wykonana z czystej miedzi ma typowo adhezyjny przełom, natomiast powłoka Cu + Al₂O₃ adhezyjno-kohezyjny. Jak można zauważyć, w obu powłokach zerwanie zapoczątkowane jest w miejscach rozpoczęcia nakładania pierwszego ściegu, który oznaczono strzałkami. W przypadku powłoki Cu + Al₂O₃ przełom adhezyjno-kohezyjny postępuje od podłoża do wewnętrznej części powłoki. W obszarach, gdzie podłoże było bardziej nagrzane, doszło do zerwania kohezyjnego. Prawdopodobnie zwiększenie energii procesu przez podgrzanie podłoża w obu przypadkach do temperatury powyżej 100°C powinno zwiększyć przyczepność warstwy.

Uzyskane mikrotwardości obu warstw odbiegały znacznie od mikrotwardości zastosowanego proszku, która wynosiła odpowiednio dla Cu z mieszanki 72,2 HV0,01 (odch. stand. 9,94) oraz Cu czystego 78,1 HV0,01 (odch. stand. 8,6). Dla warstw Cu + Al₂O₃ wartość mikrotwardości mieści się w przedziale 119,4 HV0,2÷129,0 HV0,2, natomiast w przypadku zastosowania proszku Cu w przedziale 120,3 HV0,2÷121,8 HV0,2. Wyższa mikrotwardość materiału w warstwie

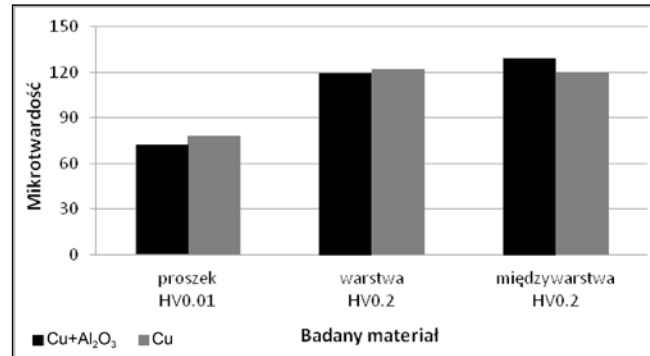
Tablica III. Wyniki próby zrywania warstw
Table III. Results of coating pull-off tests

| Proszek | Próba | Grubość powłoki, μm | | Siła zrywająca N | Przyczepność powłoki, MPa | Wartość średnia MPa | Odchylenie standardowe |
|-------------------------------------|-------|---------------------|------|------------------|---------------------------|---------------------|------------------------|
| | | min | max | | | | |
| Cu | 1 | 510 | 960 | 13 340 | 10,62 | 10,87 | 0,57 |
| | 2 | 480 | 880 | 13 160 | 10,47 | | |
| | 3 | 470 | 760 | 14 470 | 11,51 | | |
| Cu + Al ₂ O ₃ | 1 | 470 | 860 | 28 820 | 22,93 | 24,81 | 1,69 |
| | 2 | 490 | 1120 | 31 760 | 25,27 | | |
| | 3 | 470 | 980 | 32 950 | 26,22 | | |



Rys. 4. Wyniki próby zrywania warstw LPCS: a) Cu + Al₂O₃, b) Cu
Fig. 4. Results of LPCS coatings pull-off tests: a) Cu + Al₂O₃, b) Cu

spowodowana jest zgniotem podczas natryskiwania, co wywołuje utwardzenie. W przypadku warstw zawierających korund odnotowano wyższą mikrotwardość w strefie przejściowej między podłożem a warstwą, czyli w obszarze tzw. międzywarstwy, co wynika z obecności ceramiki w natrykiwanym proszku (rys. 5). Korund lokalnie wbijał się w podłoże, powodując intensywniejszy zgniot cząstek Cu.

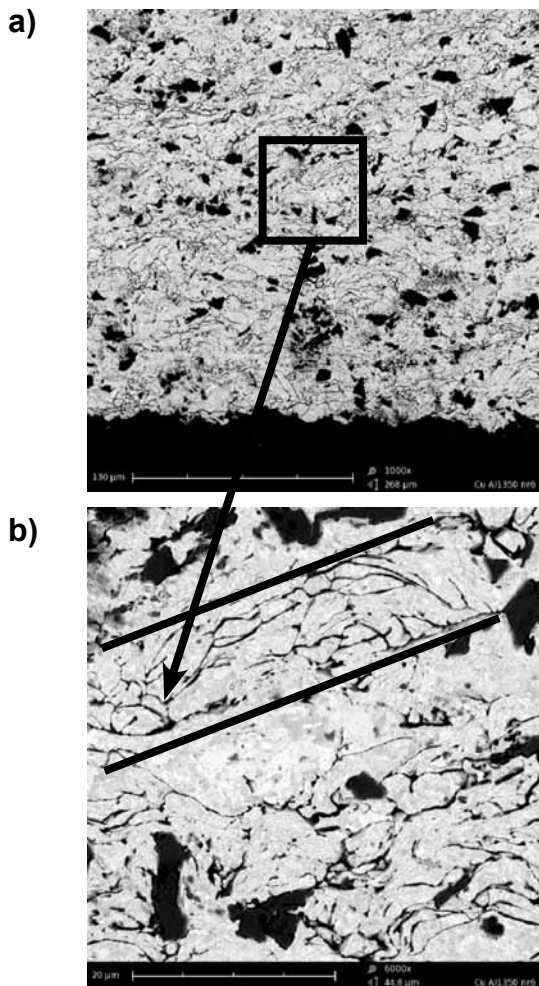


Rys. 5. Wyniki pomiarów mikrotwardości
Fig. 5. Results of microhardness measurements

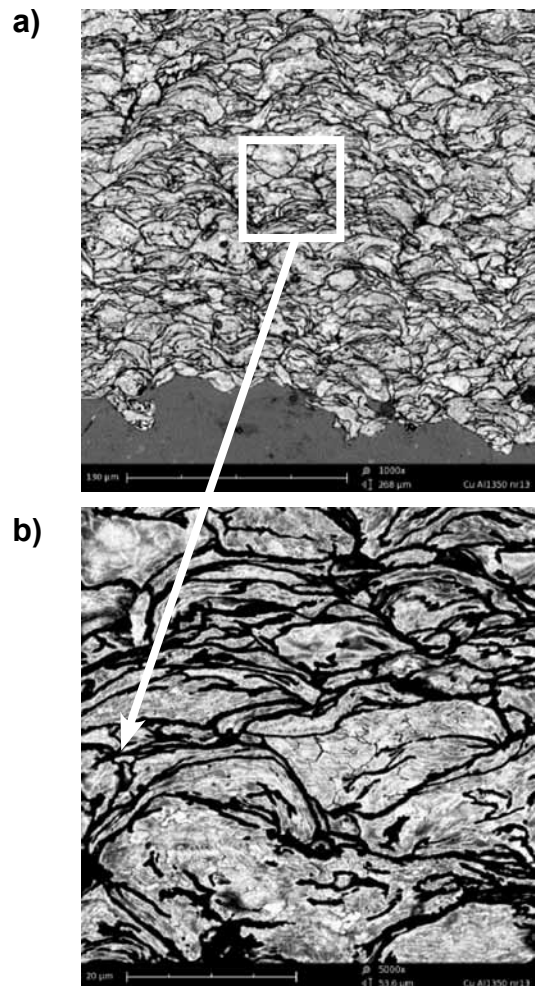
Grubość warstw wykonanych z proszku Cu + Al₂O₃ mieściła się w przedziale 470÷1120 μm. Badania metalograficzne wykazały, że mimo postaci dendrytycznej proszku warstwa zawiera zadowalającą strukturę wolną od porów (rys. 6). Czarne nieregularne punkty w mikrostrukturze to faza Al₂O₃. Można zaobserwować, że drobne ziarna korundu osadzają się w dużej ilości między poszczególnymi ziarnami miedzi, tworząc lokalne zbrojenia. Lokalne aglomeracje ceramiki mogą doprowadzić do powstania kruchego obszaru w strukturze warstwy. Na rysunku 6b zaznaczono obszar miedzi bez korundu, która niemal całkowicie wypełnia przestrzeń w warstwie. Spowodowane jest to dodatkowym zgniotem, który powoduje obecność ceramiki w proszku. Przeprowadzono również analizę zawartości korundu przy powiększeniu warstwy 550x. Okazuje się, że w naniesionej warstwie występuje jedynie ok. 10% Al₂O₃. Porównując z mieszanką proszku, gdzie występowało 50% Al₂O₃ (obj.), jest to znaczny

spadek. Większa część korundu z proszku odbija się od warstwy, stanowiąc ubytek materiału przy natryskiwaniu.

Warstwy Cu miały grubość 149÷385 μm. Cząstki proszku tworzą zadowalającą strukturę, jednak widać większą ilość porów niż w warstwach z domieszką ceramiki (rys. 7). Potwierdziła to analiza porowatości w obu warstwach. W przypadku powłok budowanych z samego proszku Cu porowatość wyniosła aż 20% (rys. 7b), natomiast dla powłok zawierających korund porowatość osiągnęła 6%. Twardość obu zastosowanych proszków była na zbliżonym poziomie, stąd decydujący wpływ na równomierne wypełnienie warstwy musiała mieć domieszka ceramiki w proszku. Ponadto ceramika zwiększyła trzykrotnie wydajność procesu. W celu wykonania powłoki o grubości 500 μm z proszku Al₂O₃ wystarczyło nanieść jedną warstwę. W przypadku zastosowania proszku bez korundu konieczne było osadzenie trzech warstw.



Rys. 6. SEM warstwy Cu + Al₂O₃, powiększenie: a) 1000x, b) 6000x
Fig. 6. SEM images of Cu + Al₂O₃ coating magnified: a) 1000x, b) 6000x



Rys. 7. SEM warstwy Cu, powiększenie: a) 1000x b) 5000x
Fig. 7. SEM images of Cu coating magnified: a) 1000x, b) 5000x

Wnioski

Badania wykazały, że proszek Cu + Al₂O₃ pozwala uzyskać powłoki o ponad dwukrotnie wyższej przyczepności do podłoża, dochodzącej do 25 MPa, od powłok wykonanych z samej miedzi. Zastosowana domieszka ceramiki ma korzystny wpływ nie tylko na wzrost przyczepności powłoki. Powoduje również zmniejszenie zawartości porów w uzyskanej powłoce, a także znaczne zwiększenie wydajności procesu, co widać po liczbie naniesionych warstw w celu uzyskania powłoki o grubości 500 µm.

Warstwy LPCS cechują się wysoką twardością, która przekracza niemal dwukrotnie twardość

materiału rodzimego proszku. Wynika to z intensywnego zgniotu i odkształcenia ziaren podczas natryskiwania. Należy podkreślić, że obecność fazy korundu w proszku metalu nie spowodowała znacznego wzrostu twardości metalu w powłoce.

Analiza mikrostrukturalna pokazała, że naniesione powłoki z proszku Cu + Al₂O₃ cechują się dużą gęstością i małą porowatością. Powłoki wykonane z miedzi bez dodatku korundu nie wypełniają równomiernie przestrzeni w warstwie, czego skutkiem jest większa porowatość.

Literatura

- [1] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, Development of a Generalized Parameter Window for Cold Spray Deposition, *Acta Mater.* 54, 2006, s. 729÷742.
- [2] Xian-Jin Ning, Jae-Hoon Jang, Hyung-Jun Kim, The effects of powder properties on in-flight particle velocity and deposition process during low pressure cold spray process, *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, s. 7449÷7455.
- [3] H. Koivuluoto, J. Lagerbom, M. Kylmalahti, P. Vuoristo, Microstructure and Mechanical Properties of Low-Pressure Cold-Sprayed (LPCS) Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 17 (5÷6), 2008, s. 721÷727.
- [4] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying, *Acta Materialia* 51 (2003), s. 4379÷4394.
- [5] M. Grujcic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfritsch, Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process, *Materials and Design* 25 (2004), s. 681÷688.
- [6] T. Hussain, D. McCartney, P. Shipway, D. Zhang, Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *J. Therm. Spray Technol.*, 18(3), 2009, s. 364÷379.
- [7] H. Mäkinen, J. Lagerbom, P. Vuoristo, Adhesion of Cold Sprayed Coatings: Effect of Powder, Substrate, and Heat Treatment, *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions: Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Technology*, 2007, Beijing, China.
- [8] X.-J. Ning, J.-H. Kim, H.-J. Kim, C. Lee, Characteristics and heat treatment of cold-sprayed Al-Sn binary alloy coatings, *Applied Surface Science* 255 (2009), s. 3933÷3939.
- [9] H. Koivuluoto, P. Vuoristo, Effect of Powder Type and Composition on Structure and Mechanical Properties of Cu+Al₂O₃ Coatings Prepared by using Low-Pressure Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19 (5), 2010, s. 1081÷1092.
- [10] Q. Wang, K. Spencer, N. Birbilis, M.-X. Zhang, The influence of ceramic particles on bond strength of cold spray composite coatings on AZ91 alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 205 (2010), s. 50÷56.
- [11] K. Spencer, D.M. Fabijanic, M.-X. Zhang, The use of Al-AlO cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys, *Surface & Coatings Technology*, vol. 204, 2009, s. 336–344.
- [12] E. Irissou, J.-G. Legoux, B. Arsenaault, Ch. Moreau, Investigation of Al-Al₂O₃ Cold Spray Coating Formation and Properties, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 16 (5-6), 2007, s. 661÷668.
- [13] H. Koivuluoto and P. Vuoristo, Effect of Ceramic Particles on Properties of Cold-Sprayed Ni-20Cr+Al₂O₃ Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 18 (4), 2009, s. 555÷562.
- [14] L. Pawłowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
- [15] R.G. Maev, V. Leshchynsky, *Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [16] Norma PN-EN 582: Natryskiwanie cieplne. Określanie przyczepności metodą odrywania, Polski Komitet Normalizacyjny.

Miesięczne i roczne spisy treści oraz streszczenia artykułów opublikowanych w Przeglądzie Spawalnictwa są dostępne na stronie internetowej:

www.pspaw.ps.pl