

Wybrane właściwości powłok aluminiowych natryskiwanych metodą LPSC na PA6

Selected properties of aluminium coatings sprayed with LPSC method on PA6

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania powłok aluminiowych naniesionych na poliamid 6 za pomocą niskociśnieniowej odmiany metody cold spray (LPSC). Porównano wpływ przygotowania powierzchni na przyczepność, mikrotwardość oraz mikrostrukturę powłok. Warstwy wytworzone na podłożach niepoddanych obróbce charakteryzowały się tendencją do samoistnej utraty przyczepności. Przyczepność uległa znacznemu zwiększeniu dzięki zastosowaniu obróbki strumieniowo-ściernej w podwyższonej temperaturze oraz międzywarstw cynowych. Osiągnięte wartości są porównywalne z możliwymi do uzyskania innymi metodami natryskiwania cieplnego.

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt; natryskiwanie plazmowe; endoimplanty; spektroskopia ramana

Abstract

The article presents a study on aluminum coatings deposited on polyamide 6 by a low-pressure cold spray method (LPSC). The effect of surface preparation on adhesion, microhardness and microstructure of coatings was compared. The layers sprayed on untreated substrates were characterized by a tendency to delamination. Adhesion has been significantly increased through the use of sandblasting at an elevated temperature and tin interlayer. Coatings performance is comparable to those obtained by other methods.

Keywords: hydroxyapatite; plasma spraying; endoimplants; Raman spectroscopy

Wstęp

Polimery znajdują obecnie coraz szersze zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Przykładowo, w branży motocyklowej udział tej grupy stanowi 10 ÷ 15% [1], w branży samochodowej od 15% do 25%, a prognozy przewidują wzrost do nawet 70%[2,3]. Popularność tej grupy materiałów wynika z ich licznych zalet takich jak łatwość formowania, mała gęstość, wysoka odporność chemiczna czy też estetyczny wygląd. Szersze zastosowanie tworzyw sztucznych jest jednakże ograniczone przez często niewystarczającą wytrzymałość mechaniczną czy też termiczną, płynięcie pod obciążeniem jak również brak przewodności elektrycznej[4]. Największe zastosowanie w budowie maszyn znajdują termoplasty. Wśród których, ze względu na budowę chemiczną oraz temperaturę pracy można wyróżnić kilka grup. Jedną z nich stanowią poliamidy, tworzywa zbudowane z grup aminowych, charakteryzujące się wysoką udarnością i dobrymi właściwościami trybologicznymi [5].

Metalizacja polimerów pozwala na uzyskanie przez nie nowych cech, takich jak: przewodność elektryczna, przewodność cieplna, odporność na erozję lub promieniowanie oraz ekranowanie elektromagnetyczne [6] i jest szeroko prowadzonym procesem szczególnie przy użyciu osadzania chemicznego i następującej po nim galwanizacji [4].

Proces ten jednak jest długotrwały oraz skutkuje powstaniem szkodliwych na środowiska związków m.in. chromu [4]. Stąd coraz chętniej stosowana jest metalizacja metodami osadzania z fazy gazowej PVD czy CVD [4]. W przypadku konieczności uzyskania grubszych warstw często stosowaną metodą jest natryskiwanie cieplne m.in. łukowe [7,8] też plazmowe [9].

Ostatnio coraz szerzej prowadzone są próby metalizacji za pomocą natryskiwania zimnym gazem z ang. cold spray ze względu na stosunkowo niską temperaturę procesu pozwalającą tym samym na uniknięcie termicznej degradacji substratu jak również stosunkowo wysoką jakość uzyskiwanych powłok [10,11].

Występują dwie odmiany natryskiwania zimnym gazem: nisko- i wysokociśnieniowa. Podstawową różnicą jest zakres stosowanych ciśnień. Zasada działania bazuje na wykorzystaniu strumienia sprężonego i podgrzanego gazu do którego podawany jest proszek. Następnie całość jest przyspieszana do prędkości naddźwiękowych podczas przepływu przez dyszę de Laval. W metodzie niskociśnieniowej gazem roboczym jest na ogół powietrze, choć istnieją też doniesienia o wykorzystaniu azotu czy helu, o ciśnieniu do 1 MPa i temperaturze do około 650 °C. Nagrzewnica umieszczona

Dr inż. Aleksandra Małachowska; mgr inż. Tomasz Kowal; dr inż. Marcin Winnicki; prof. dr hab. inż. Andrzej Ambroziak
– Politechnika Wroclawska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: aleksandra.malachowska@pwr.wroc.pl

jest centralnie w palniku, a proszek wprowadzany jest radialnie tuż za przewężeniem. Uzyskiwane prędkości proszku do 700 m/s pozwalają na nanoszenie jedynie proszków metali miękkich Sn, Zn, Al, Cu i Ni [12÷14].

Połączenie powstaje w wyniku plastycznej deformacji cząstki proszku w kontakcie z podłożem. Zakłada się, że podczas uderzenia dochodzi do intensywnej, lokalnej deformacji materiału na granicy cząstka/podłoże skutkującej powstaniem pasm adiabatycznego ścinania. Umożliwia to usunięcie tlenków w postaci wyplwki i tym samym zetknięcie czystych metalicznie powierzchni [15].

Próby metalizacji metodą cold spray

Proces nanoszenia proszków metali na powierzchnię różnych tworzyw sztucznych badał m.in. Lupoi [16]. Stwierdził on, że najważniejszym parametrem dla uformowania powłoki jest energia uderzenia proszku, wyliczana z jego gęstości oraz prędkości krytycznej, w odniesieniu do udarności tworzywa. Zauważył, że proszki metali miękkich o małej prędkości krytycznej np. Sn i Pb mogą zostać łatwo naniesione jako powłoki. W przypadku Al i Ti możliwe jest uzyskanie powłok, jednakże obok konstytuowania powłoki może wystąpić erozja podłoża. Dla proszków Cu o dużej gęstości i dużej prędkości krytycznej erozja będzie już procesem dominującym i stąd uzyskanie szczelnych powłok będzie trudne. Większość dalszych badań koncentruje się na powłokach Al i Cu.

Zhou [11] uzyskał grubą warstwę Al Al/Cu na wysoko- wytrzymałym polimerze PEEK450CA30. Giraud [17] badał wpływ parametrów na nanoszenie warstw Al na Pa66. Powłoki zaczęły się formować od ciśnienia 1.5 MPa i temperatury 200 ale optymalne parametry zostały osiągnięte przy ciśnieniu 2.5 MPa i temperaturze 250° C. Zauważono, że zwiększenie ilości przejść palnika wpływa pozytywnie na gęstość powłoki.

Ganesan [18] porównywał proces natryskiwania na podłoża termo- i duroplastyczne. Grube warstwy zostały naniesione jedynie na podłożach termoplastycznych. Użycie podłoża duroplastycznego skutkowało jego kraterowaniem. Jednakże zastosowanie międzywarstwy cynowej pozwoliło na wytworzenie powłoki miedzianej na powierzchni tworzywa.

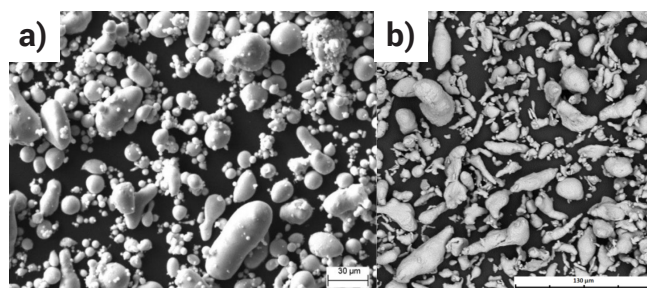
Celem pracy było określenie wpływu przygotowania powierzchni podłoża na przyczepność powłok aluminiowych na PA6.

Metodyka badań

Materiały

Do procesu natryskiwania użyto wytworzonych w procesie atomizacji proszków cyny i aluminium, o nieregularnym kształcie. Zarówno proszek cyny jak i aluminium o granulacji 45+10 µm, przy czym wielkość średnia cząsteczek wyniosła odpowiednio 8.57 µm i 29.37 µm. Proszki zastosowane w procesie natryskiwania przedstawiono na rysunku 1.

Jako materiał podłoża zastosowano poliamid 6 (Plastics Group, Wrocław, Polska). W celu poprawienia przyczepności warstwy aluminiowej przed procesem natryskiwania podłoża były modyfikowane.



Rys. 1. Proszki wykorzystane w procesie natryskiwania Sn(a), Al (b)
Fig. 1. SEM of feedstock powders: Sn (a), Al (b)

Proces natryskiwania

Powłoki wykonano stosując urządzenie do niskociśnieniowego natryskiwania zimnym gazem, DYMET 413 (Obnisk Center for Powder Spraying, Obnisk, Russia). Jako gaz roboczy zostało użyte powietrze. Palnik do natryskiwania był zamontowany w manipulatorze umożliwiającym ruch w 3 osiach (x,y,z). Odległość między kolejnymi przejściami palnika wyniosła 3.5 mm. Parametry natryskiwania warstw wraz z sposobem przygotowania powierzchni podano w tabelicy I. Obróbka strumieniowa została przeprowadzona z użyciem komercyjnie dostępnego elektrokorundu typ K-00-04-16 (Obnisk Center for Powder Spraying, Obnisk, Rosja) o granulacji poniżej 350 µm.

Tablica I. Parametry natryskiwania powłok
Table I. Coatings' spraying parameters

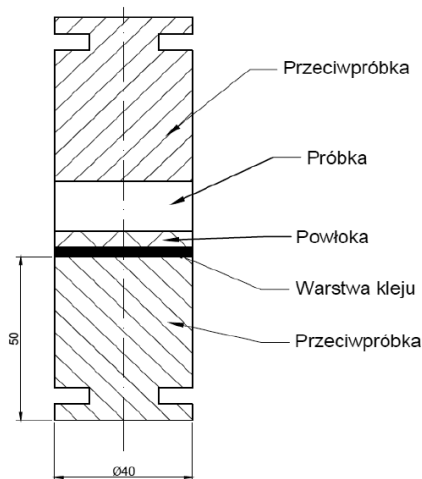
Numer próbki	Przygotowanie próbki	Proszek	Liczba przejść palnika	Ciśnienie gazu [MPa]	Temp. gazu [°C]	Prędkość podajnika [mm/min]	Odległość palnika od podłoża [mm]	Przepływ masowy proszku [g/min]
1	Brak próbki	Al	2	0,9	200	2000	10	30
2	Obróbka strumieniowo ścierna	Al			200	2000	10	30
3	Obróbka strumieniowo ścierna w podwyższonej temperaturze	Al ₂ O ₃	300		2000	10	15	
		Al	200		2000	10	30	
4	Warstwa pośrednia - cyna	Sn	200		2000	10	15	
		Al	200		2000	10	30	

Badania przyczepności i metalograficzne

Próba przyczepności powłok została wykonana zgodnie z PN-EN 582:1996 Natryskiwanie cieplne. Określanie przyczepności metodą odrywania. Próbki, w postaci krążków o średnicy 40 mm, były klejone do przeciwpróbek za pomocą kleju epoksydowego Distal (rys. 2). Przyczepność została określona jako średnia z 3 pomiarów.

Z przygotowanych próbek zostały wykonane zglądy metalograficzne. Zdjęcia wykonano przy użyciu mikroskopu Nikon Eclipse MA200 (Nikon Corporation Melville, NY) rejestracji obrazów dokonano za pomocą sprzężonej z mikroskopem kamery cyfrowej oraz oprogramowania NIS Elements BR.

Grubość powłok kontrolowano podczas natryskiwania za pomocą czujnika zegarowego.



Rys. 2. Schemat próbek do badań przyczepności
Fig. 2. Scheme of sample for bond strength test

Pomiary mikrotwardości wykonano na zglądach zgodnie z PN-EN ISO 6507-3:2007P przy użyciu Digital Micro Hardness Testet MMT-X7 (Matsuzawa Co., Ltd.) Dla warstw aluminiowych wykonano po 5 pomiarów dla obciążenia 100 g w osi warstw. Schemat umieszczenia odcisków podczas prób mikrotwardości przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Schemat rozmieszczenia odcisków do badań mikrotwardości
Fig. 3. Scheme of arrangement of indentation points for microhardness testing

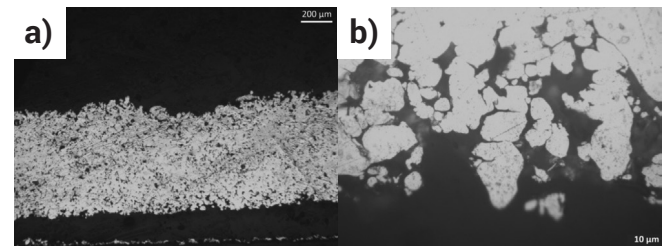
Rezultaty i dyskusja

Mikrostruktura powłok

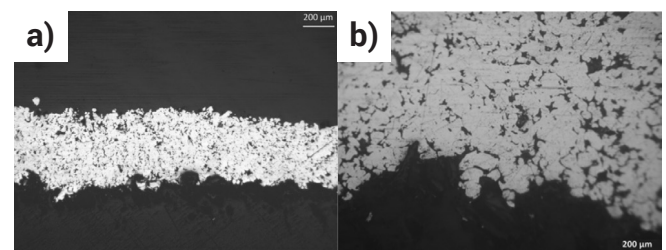
Na rysunkach 4÷6 przedstawiono mikrostruktury powłok dla parametrów podanych w tabeli I.

Na rysunku 4 przedstawiono strukturę warstwy aluminiowej wykonanej na podłożu po obróbce strumieniowo ścierniej podłoża polimerowego. Próbka w trakcie cięcia straciła spójność na całej długości (rys. 4a). Cienka warstwa aluminium na podłożu wskazuje na to, że doszło do zniszczenia

powłoki, a nie utraty połączenia między nią, a podłożem. Struktura powłoki w obszarze zniszczenia jest wysoce porowata (rys. 4b). Cała warstwa jest wysoce porowata, przy czym, największe obszary porowatości występują przy podłożu oraz wierzchu powłoki. Podobna struktura została zaobserwowana w pracy [17] Porowatość przy wierzchu powłoki jest zjawiskiem typowym i jest powiązana z tak zwanym „hammering effect” – nadlatujące cząstki dodatkowo ubijają już osadzone, co skutkuje zmniejszeniem porowatości. Im bliżej powierzchni warstwy tym efekt ten jest słabszy. Porowatość przy powierzchni podłoża jest prawdopodobnie spowodowana niedostateczną twardością substratu, co uniemożliwia dostateczną deformację proszku w momencie uderzenia. Prawdopodobnie ta wysoka porowatość w tym obszarze była źródłem zniszczenia próbki.

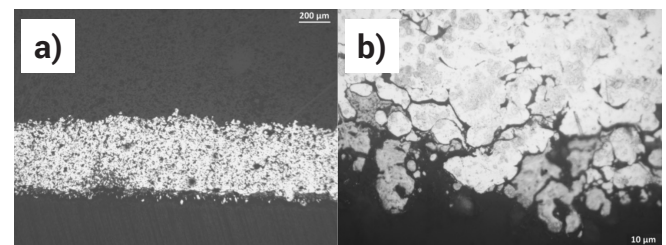


Rys. 4. Schemat próbek do badań przyczepności
Fig. 4. Scheme of sample for bond strength test



Rys. 5. Mikrostruktura powłoki aluminiowej na warstwie pośredniej z korundu przy powiększeniu a) 50x b) 200x
Fig. 5. Aluminium coating microstructure on the alumina interlayer at a magnification of a) 50x b) 200x

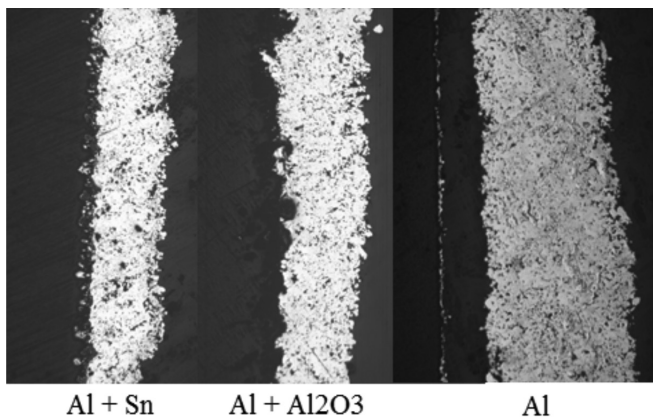
Struktura powłoki uzyskana po obróbce strumieniowo ścierniej w podwyższonej temperaturze została przedstawiona na rysunku 5. Widoczne są poszczególne cząstki Al_2O_3 wbite w materiał podłoża. Tworzą one swoistą międzywarstwę, na której osadzona została warstwa aluminium. W porównaniu do warstwy Al natrykiwanej bezpośrednio na poliamid widoczne jest zmniejszenie porowatości przy podłożu, związane jest to z łatwiejszym odkształcaniem cząstek na cząstkach Al_2O_3 .



Rys. 6. Mikrostruktura powłoki aluminiowej na warstwie pośredniej z cyny przy powiększeniu a) 50x b) 500x
Fig. 6. Aluminium coating microstructure on the tin interlayer at a magnification of a) 50x b) 500x

Na rysunku 6 pokazano strukturę powłoki aluminiowej na warstwie pośredniej z cyny. Widoczna jest wyraźna granica pomiędzy warstwą cyny oraz warstwą aluminium. Warstwa

cyny ma bardzo nieregularny kształt, cząstki proszku osadzały się na różnej grubości (w zależności od wielkości cząstki). Warstwa aluminium posiada stosunkowo dużą ilość porów, jednak widoczne jest wyraźne zmniejszenie ich ilości przy powierzchni. Co wynika z stosunkowo równomiernego rozłożenia cząstek Sn, tworzących ciągłą warstwę.



Rys. 7. Zestawienie grubości powłok aluminium przy powiększeniu 50x
Fig. 7. Classification of aluminium coatings thickness at a magnification of 50x

Na rysunku 7 porównano grubości wszystkich powłok. Powłoki wytworzone z użyciem warstwy pośredniej mają zbliżoną grubość, a co za tym idzie wydajność procesu. Powłoki natryskiwana bezpośrednio na podłoże jest 1,5÷2 razy grubsza. Wynika to z konieczności wykonania dwóch przejść palnika. Przy pierwszym przejściu cząstki Al wbijały się w podłoże, tworząc pierwszą ciągłą, ciekłą warstwę, na której było możliwe zbudowanie ciągłej grubej warstwy.

Badania adhezji powłok do podłoża

Na rysunku 8 przedstawiono wyniki badań przyczepności warstw do podłoża.

Średnia przyczepność powłok natryskiwanych na powierzchnię nieprzygotowaną osiągnęła zaledwie 0,70 MPa. Wynika to z stosunkowo małej twardości podłoża, narażonego dodatkowo na mięknięcie pod wpływem procesu natryskiwania. Jest to jeden z ważniejszych parametrów wpływających na możliwość uzyskania ciągłej powłoki w metodzie cold spray [19]. Rozwinięcie powierzchni przed natryskiwaniem przyczyniło się do wzrostu przyczepności do średniej wartości 1,51 MPa. Zastosowanie warstwy pośredniej wpłynęło korzystnie na przyczepność powłok. W przypadku warstwy pośredniej z korundu średnia wartość przyczepności wyniosła 2,56 MPa, a w przypadku cyny 4,42 MPa oraz 4,25 MPa. Bardzo małe odchylenie standardowe pokazuje, że otrzymane wyniki są skupione wokół wartości średniej (rys. 8). Uzyskane przyczepności są zbliżone do wartości podawanych przez innych badaczy [11]. Warto jednak zauważyć, że przy zastosowaniu na przykład obróbki strumieniowo-ściernej w podwyższonej temperaturze zostały one uzyskane przy znacznie niższych parametrach procesu natryskiwania.

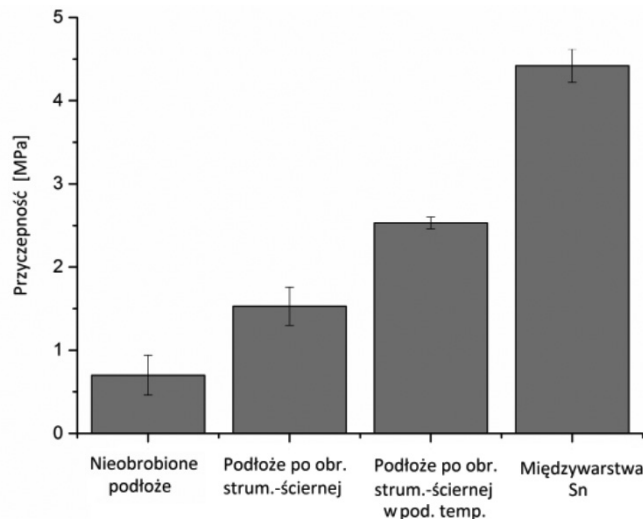
Niska wartość adhezji warstwy z samego aluminium była widoczna już podczas natryskiwania. Warstwy miały tendencję do samoistnej utraty przyczepności. Rozwinięcie powierzchni zwiększyło przyczepność powłoki do podłoża, ponieważ zwiększyło powierzchnię kontaktu pomiędzy.

Wzrost przyczepności przy zastosowaniu powłok pośrednich wynika z relacji podłoże – warstwa pośrednia oraz warstwa pośrednia – warstwa aluminium. Korund i cyna

łatwiej się osadzają na powierzchni poliamidu tworząc silniejsze połączenia, co jest najlepiej widoczne dla cyny pozwalającej na uzyskanie ciągłej warstwy.

Z kolei łatwiej jest skutecznie natryskiwać aluminium na korund i cynę niż na tworzywa sztuczne ze względu na zwiększoną twardość.

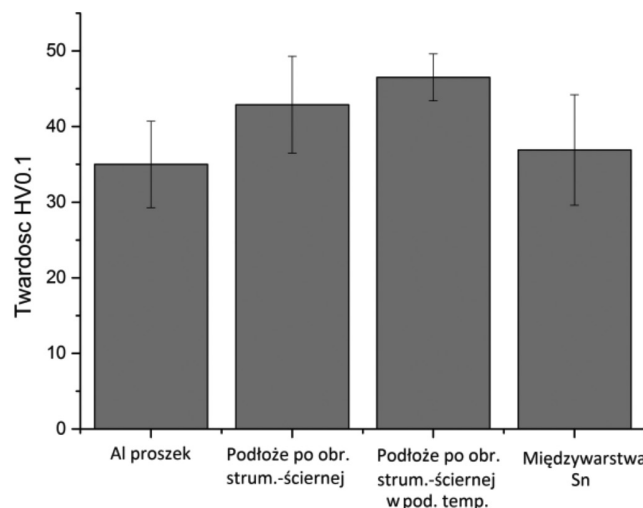
W przypadku warstwy pośredniej z Al_2O_3 wzrost przyczepności wynika również z znacznego rozwinięcia podłoża podczas piaskowania w podwyższonej temperaturze.



Rys. 8. Wyniki próby zrywania warstw
Fig. 8. Results of bond strength test

Badania mikrotwardości powłok

Wyniki pomiaru mikrotwardości HV0.1 powłok zostały przedstawione na rysunku 9. W przypadku każdej powłoki wystąpił wzrost mikrotwardości w stosunku do wyjściowej twardości proszku. Największą mikrotwardością charakteryzowały się powłoki wytworzone na podłożu po obróbce strumieniowo-ściernej w podwyższonej temperaturze. Jest to spowodowane stosunkowo najmniejszą porowatością tej powłoki w warstwie (i w jej osi) w osi warstwy. Najmniejszą mikrotwardość wykazała powłoka na międzywarstwie cynowej. Mógł być to rezultat małej twardości cyny i tym samym trudniejszym odkształcaniem się cząstek Al.



Rys. 9. Wyniki pomiarów mikrotwardości
Fig. 9. Results of microhardness measurement

Wnioski

Wytworzenie powłok aluminiowych na poliamidzie 6 za pomocą technologii cold spray jest możliwe, przy czym konieczna jest dalsza optymalizacja procesu pod kątem metalizacji tworzyw sztucznych.

- Wszystkie warstwy cechowały się dużą porowatością. W porównaniu do warstw osadzanych na podłożach metalowych i ceramicznych była ona szczególnie widoczna przy podłożu.
- Przyczepność warstw była na zadowalającym poziomie, przy czym największe wartości przyczepności uzyskano przy zastosowaniu międzywarstwy Sn.
- We wszystkich warstwach wystąpił wzrost twardości w stosunku do twardości wyjściowej proszku.

Artykuł współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Literatura

- [1] D. Dobosz, „Era plastiku. Tworzywa sztuczne w motocyklach,” Świat motocykli, nr 12, 2012.
- [2] K. Mrówczyński, „Tworzywa sztuczne w motoryzacji: stabilny wzrost i niezłe perspektywy,” Chemia i biznes, nr 3, 2013.
- [3] K. Bielefeldt, J. Walkowiak i W. Papacz, „Wzmocniak ne tworzywa sztuczne w motoryzacji,” Zeszyty naukowe instytutu pojazdów Politechniki Warszawskiej, nr 1, pp. 71-80, 2014.
- [4] R. Suchentrunk, „Kunststoffmetallisierung”, Leuze Verlag, Saulgau, 1991
- [5] Adrian P Mouritz, Introduction to Aerospace Materials, woodhead publishing limited, Cambridge 2012.
- [6] X. L. Zhou, A. F. Chen, J. C. Liu, X. K. Wu i J. S. Zhang, „Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray,” Surface & Coatings Technology, nr 206, p. 132–136, 2011.
- [7] H. Ashrafizadeh, P. Mertiny, and A. McDonald, Evaluation of the Influence of Flame Spraying Parameters on Microstructure and Electrical Conductivity of Al-12Si Coatings Deposited on Polyurethane Substrates Proceeding of ITSC 2015, Long Beach USA.
- [8] Adrián Lopera-Valle, André McDonald, Use of Flame-Sprayed Coatings as Heating Elements for Polymer-Based Composite Structures, Proceeding of ITSC 2015, Long Beach USA.
- [9] Sun Guanhong, He Xiaodong, Jiang Jiuxing, Sun Parametric study of Al and Al2O3 ceramic coatings deposited by air plasma spray onto polymer substrate Yue Applied Surface Science 257 (2011) 7864–7870.
- [10] Hezhou Ye, Jianfeng Wang, Preparation of aluminum coating on Lexan by cold spray, Materials Letters 137 (2014) 21 –24.
- [11] Zhou X.L., Chen A.F., Liu J.C., Wu X.K, Zhang J.S., Preparation of metallic coatings on polymer matrix composites by cold spray, Surf. Coat. Technol., 2011, vol. 206(1), pp. 132–136.
- [12] Winnicki M., Kocimski J., A. Ambroziak A., Porównanie wydajności procesu dwóch metod natryskiwania na zimno: nisko i wysokociśnieniowej, XXXIX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków-Krynica, 27-30 IX 2011 : [monografia / pod red. Jerzego Pacyny]. 2011 (Kraków: Zakład Usług Poligraficznych). s. 247-252.
- [13] Koivuluoto H., Lagerbom J., Kylmälahti M., Vuoristo P., Microstructure and Mechanical Properties of Low-Pressure Cold-Sprayed (LPCS) Coatings, Journal of Thermal Spray Technology, 2008, vol. 17(5-6), pp. 721-727.
- [14] Ning X.-J., Jang J.-H., Kim H.-J., 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, p. 7449–7455.
- [15] Assadi H., Gärtner F., Stoltenhoff T., Kreye H., Bonding mechanism in cold gas spraying, , Acta Materialia 51 (2003), pp. 4379–4394.
- [16] Lupoi R., O’Neill W. ,Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray, Surf. Coat. Technol., 2010, vol. 205, pp. 2167–2173.
- [17] Giraud D., Borit F., Guipont V., Jeandin M., Malhaire J.M., Metallization of a Polymer Using Cold Spray: Application to Aluminum Coating of Polyamide 6, Thermal Spray 2012: Proceedings from the International Thermal Spray Conference and Exposition, May 21–24, 2012, Houston, Texas, USA.
- [18] Ganesan A., Yamada M., Fukumoto M., Cold Spray Coating Deposition Mechanism on the Thermoplastic and Thermosetting Polymer Substrates Journal of Thermal Spray Technology Vol. 22(8) 2013 pp. 1275–1282.
- [19] Zhang D., Shipway P.H., McCartney D.G., Cold Gas Dynamic Spraying of Aluminum: The Role of Substrate Characteristics in Deposit Formation, Journal of Thermal Spray Technology, 2005, vol 14(1), pp. 109-116.