

Perspektywy natryskiwania niskociśnieniową metodą Cold Spray

Prospects of Low Pressure Cold Spray

Streszczenie

Przedstawiono analizę literaturową natryskiwania niskociśnieniową metodą Cold Spray, w tym ideę samej metody, rodzaje stosowanych proszków, a także wpływ dodatku ceramiki Al_2O_3 . Omówiono nanoszenie proszków metali na tworzywa sztuczne. Jest to nowa perspektywa wykorzystania niskociśnieniowego natryskiwania Cold Spray, w której upatrywana jest szansa na szybką metalizację powierzchni tworzyw sztucznych z uniknięciem jej degradacji.

Abstract

The paper presents literature view on Low Pressure Cold Spray, including the idea of the method, the types of powders, as well as the effect of added Al_2O_3 particles. It also discusses depositing metal powders onto plastic substrates. This is a new perspective on the use of Low Pressure Cold Spray, which was seen as a chance for rapid metallization of plastic surfaces, thus avoiding its degradation.

Wstęp

Powłoki zaczęto stosować w celu nadania pożądanych właściwości mechanicznych, fizycznych i/lub chemicznych warstwie wierzchniej metali już pod koniec XIX w. Od tego czasu pojawiły się nowe obszary ich zastosowań, które i teraz są rozwijane. Obecnie obserwuje wykorzystywanie powłok w celach ochronnych, dekoracyjnych i podniesienia funkcjonalności powierzchni, pozwalając nie tylko na uzyskanie unikalnych właściwości, ale również na stosowanie tańszych materiałów podstawowych (substratów), co przekłada się bezpośrednio na koszt wytworzenia finalnego produktu.

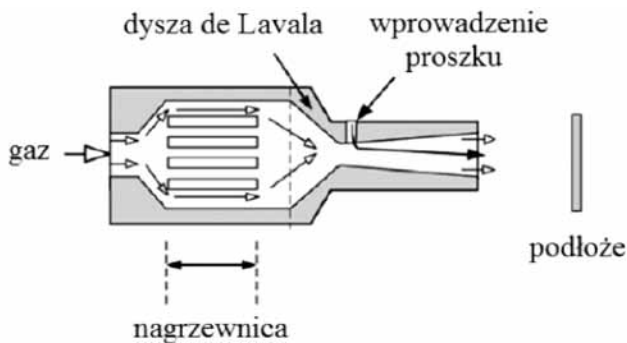
Nanoszenie powłok realizowane jest obecnie wieloma metodami dobieranymi w zależności m.in. od rodzaju materiału powłoki, materiału podstawowego i warunków pracy wyrobu. Jedną z częściej stosowanych technik jest natryskiwanie cieplne obejmujące: natryskiwanie łukowe, plazmowe, HVOF czy też detonacyjne. Ze względu na topienie materiału podczas

nanoszenia w powstałych powłokach występuje porowatość, a niekorzystne naprężenia cieplne uniemożliwiają nanoszenie grubych warstw. Problemem w niektórych technologiach natryskiwania cieplnego jest również niedostateczna adhezja warstwy do materiału podłoża. Występująca podczas natryskiwania cieplnego temperatura utrudnia też nanoszenie warstw na materiały wrażliwe na wpływ ciepła, np. polimery, których zużycie w przemyśle systematycznie wzrasta.

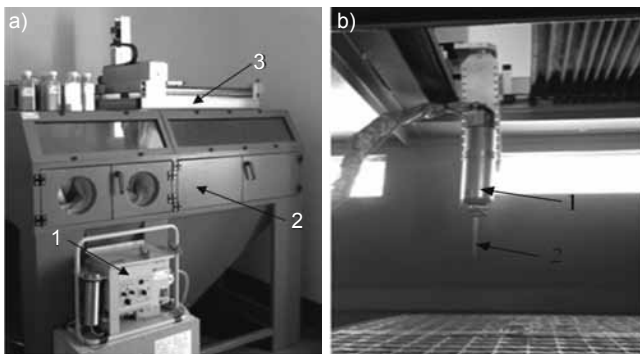
Opis metody

Metodę Cold Spray opracowano w połowie lat 80 ub. w. w Rosji. Polega ona na wykorzystaniu zbieżno-rozbieżnej dyszy de Laval'a do rozpędzania do prędkości naddźwiękowych podgrzanego i sprężonego gazu oraz dostarczeniu do tego strumienia proszku o wielkości cząstek $5\div 150\ \mu m$. Padający proszek początkowo aktywuje powierzchnię, kraterując ją i usuwając zarazem warstwę tlenków. Nanoszona warstwa tworzy się zatem z pewnym opóźnieniem na skutek wysokiego ciśnienia w miejscu zetknięcia cząsteczki z podłożem [1, 2]. Następuje wówczas pęknięcie i usuwanie otoczki tlenków zalegających zarówno na podłożu,

Mgr inż. Aleksandra Małachowska, mgr inż. Marcin Winnicki, dr hab. inż. Andrzej Ambroziak prof. PWR – Politechnika Wroclawska.



Rys. 1. Schemat metody niskociśnieniowego natryskiwania na zimno [6]
 Fig. 1. Scheme of Low Pressure Cold Spray method [6]



Rys. 2. Stanowisko do natryskiwania na zimno metodą niskociśnieniową: a) widok zewnętrzny: 1 – urządzenie Dymet 413, 2 – komora robocza, 3 – manipulator; b) widok wewnętrzny: 1 – palnik, 2 – dysza de Laval
 Fig. 2. Station for low pressure cold spray: a) main view: 1 – Dymet 413 device, 2 – work chamber, 3 – manipulator; b) inside view: 1 – torch, 2 – de Laval nozzle

jak i na cząsteczce, oraz adiabaticzne ścinanie, czemu towarzyszy wzrost temperatury w miejscu styku [3]. W zależności od stosowanego ciśnienia i sposobu wprowadzania proszku wyróżnia się dwie odmiany procesu: wysoko- i niskociśnieniową (ang. *High- and Low Pressure Cold Spray*).

W **metodzie wysokociśnieniowej** cząsteczki proszku przyspieszane są nawet do 1200 m/s. Jako gaz roboczy stosowany jest hel lub azot oraz ciśnienie dochodzące do 4 MPa. Wymagane jest stosowanie nagrzewnic zewnętrznych. Proszek podawany jest osiowo przed przewężeniem dyszy. Uzyskując wysoką energię kinetyczną cząsteczek, zastosować można znacznie więcej rodzajów proszków w porównaniu do metody niskociśnieniowej, np. Ti, Si, Ta, Ag, WC, HAP, stali stopowych i niestopowych (w szczególności stali nierdzewnych), stopów na osnowie kobaltu (m.in. CoNiCrAlY) i inne [2, 4].

W **metodzie niskociśnieniowej** gazem roboczym jest na ogół powietrze, choć pojawiają się też informacje o wykorzystaniu azotu lub helu, o ciśnieniu do 1 MPa i temperaturze ok. 650°C. Nagrzewnica umieszczona jest centralnie w palniku, a proszek wprowadzany jest radialnie tuż za przewężeniem (rys. 1). Uzyskiwane prędkości proszku do 700 m/s pozwalają na nanoszenie jedynie proszków metali miękkich: Cu, Al, Ni, Zn i Sn [4-6].

Urządzenia do niskociśnieniowego natryskiwania na zimno charakteryzują się dużą mobilnością. Na rysunku 2 przedstawiono urządzenie wraz z komorą roboczą i manipulatorem znajdujące się w Zakładzie Spawalnictwa Politechniki Wrocławskiej.

Wpływ proszków na właściwości warstwy

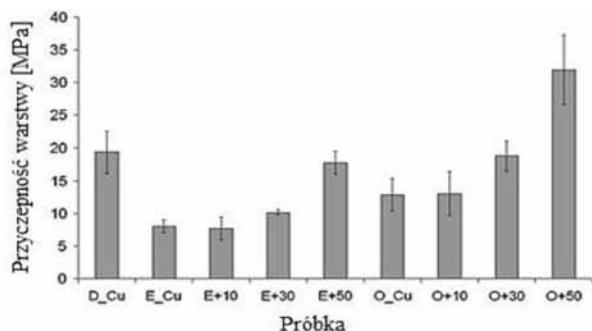
W celu zwiększenia wydajności metody niskociśnieniowej stosuje się dodatek ceramiki Al_2O_3 zapobiegającej blokowaniu się dyszy, aktywującej powierzchnię i wpływającej na zmniejszenie porowatości i zwiększenie przyczepności warstwy do podłoża [5]. Uzyskuje się w ten sposób wydajność ok. 20-50% natrykiwanego proszku. Badano optymalną zawartość dodatku ceramiki do proszku miedzi [7]. Okazało się, że zależy ona od rodzaju zastosowanego proszku. Najgęstsza warstwę uzyskano w przypadku proszku sferycznego przy 10% dodatku Al_2O_3 , najwyższą twardość i przyczepność do podłoża natomiast przy dodatku 50%. W przypadku proszku dendrytycznego minimalna zawartość Al_2O_3 pozwalająca uzyskać gęstą warstwę wynosiła 30%, natomiast przyczepność do podłoża i twardość wzrastała wraz z zawartością Al_2O_3 . Mimo tak wysokiej zawartości ceramiki w użytym proszku, w powstałej warstwie zaobserwowano jedynie śladowe ilości cząsteczek ceramiki, co przedstawiono w tablicy I.

Dodatkowo zaobserwowano, że powłoki wytworzone z użyciem dendrytycznych cząsteczek zawierały większą ilość wtrąceń tlenków i cechowały się większą porowatością. Powiązano większą ilość tlenków w warstwie z ich większą wyjściową zawartością w dendrytycznym proszku. Wpływ dodatku ceramiki, a także rodzaju proszku pokazano na rysunku 3 [7]. Zwracano także uwagę na fakt, że właściwości powłoki zależą w dużej mierze od właściwości proszku, w tym stopnia jego utlenienia [8]. Istotnym parametrem jest też wielkość cząsteczek ceramiki Al_2O_3 . Zauważono, że w natrykiwanych warstwach brak jest cząsteczek o wielkości powyżej 100 μm . Tłumaczy się to niedostateczną

Tablica I. Zawartość Al_2O_3 w proszku i w powłoce; D, E – proszek dendrytyczny, O – proszek sferyczny [7]

Table I. Al_2O_3 contents in the powder and in the coat; D, E – dendritic powder, O – spherical powder [7]

Próbka	Zawartość Al_2O_3 w proszku, %	Zawartość Al_2O_3 w powłoce, %
D-Cu	50	5,2
E-Cu	-	-
E-10	10	0,9
E-30	30	1,5
E-50	50	3,6
O-Cu	-	-
O-10	10	0,7
O-30	30	2,0
O-50	50	3,3



Rys. 3. Przyczepność warstwy miedzi i miedzi z Al_2O_3 (oznaczenia jak w tabl. I) [7]

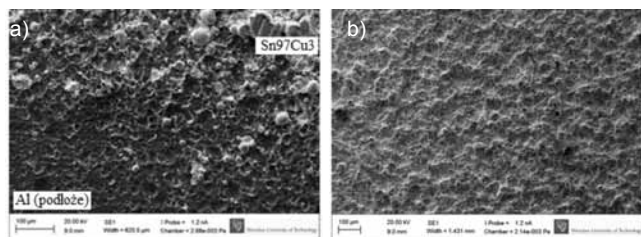
Fig. 3. Adhesion of copper coat and copper with Al_2O_3 (designetion like in table I) [7]

prędkością dużych cząstek, które nie mają możliwości penetracji metalicznej powłoki, a jednocześnie cząsteczki proszku metali ($25\div 35\ \mu m$) mogą je zaklinować. Wskutek tego następuje odbijanie cząstek ceramiki od powierzchni warstwy. Inna teoria wskazuje na rozpad dużych cząstek ceramiki na mniejsze w efekcie uderzenia o powierzchnię [9].

Struktura warstwy naniesionej niskociśnieniowo

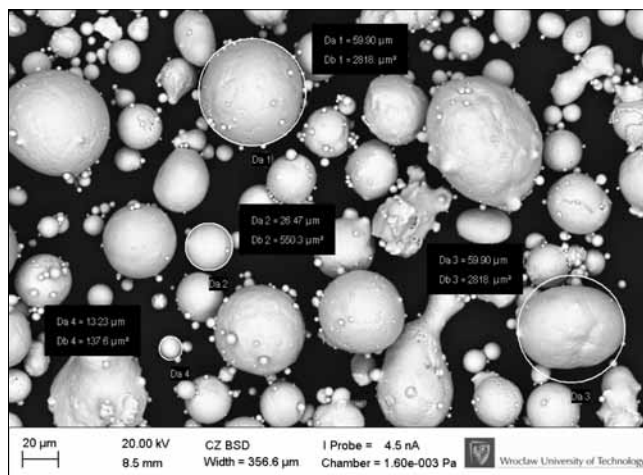
Na rysunku 4 przedstawiono widok warstwy cynowej naniesionej na powierzchnię aluminium przy zastosowaniu powietrza o ciśnieniu 0,6 MPa, temperatury $200^\circ C$ oraz odległości dyszy od podłoża 20 mm. Zastosowano sferyczny proszek cyny Sn97Cu3 o ziarnistości $0\div 71\ \mu m$ atomizowany azotem bez dodatku ceramiki (rys. 5).

Na podłożu aluminiowym obserwowane są kraterki powstałe na skutek uderzenia cząsteczek cyny i późniejsze ich osadzanie na aktywowanej powierzchni (rys. 4a). Widać deformację cząsteczek proszku, które po uderzeniu w aluminium rozpląszczyły się na jego powierzchni. Stopień deformacji cząsteczek jest duży, co może wynikać ze znacznego przekroczenia wymaganej dla cyny prędkości krytycznej wynoszącej ok. 200 m/s. Na rysunku 4b przedstawiono z kolei widok powierzchni naniesionej warstwy. Warstwa ta jest stosunkowo jednolita, a cząsteczki znajdujące się na jej powierzchni uległy deformacji w mniejszym stopniu.



Rys. 4. Warstwa cyny (Sn97Cu3) naniesiona na powierzchnię aluminium: a) część brzegowa warstwy – podłoże, b) powierzchnia warstwy

Fig. 4. Tin (Sn97Cu3) layer on aluminum surface: a) layer-substrate boundary, b) layer surface morphology



Rys. 5. Proszek cyny (Sn97Cu3) do natryskiwania

Fig. 5. Tin powder (Sn97Cu3) for spraying

Przewodność warstw nanoszonych metodą LPCS

W literaturze dostępne są wyniki badań dot. przewodności cieplnej powłok nanoszonych plazmowo w powietrzu, przy czym większość modeli uwzględnia negatywny wpływ na nią porowatości oraz pęknięć powłok na skutek skurczu termicznego, a także wynikających z niedostarczonego połączenia ziaren [10, 11]. W odróżnieniu od klasycznych metod natryskiwania cieplnego, w metodzie Cold Spray nie występują naprężenia termiczne, a porowatość nie przekracza 0,5%, dlatego kluczowy wpływ na przewodność cieplną będą miały połączenia pomiędzy ziarnami [12]. W niskociśnieniowej odmianie Cold Spray konieczne jest jeszcze uwzględnienie wpływu korundu pozostającego w wykonanej powłoce. Wydaje się jednak, że nie powinno występować znaczące obniżenie przewodności ze względu na stosunkowo małe jego ilości. Sprawdzano możliwość zastosowania niskociśnieniowego Cold Spray do maskowania połączeń zakładkowych, żeby zwiększyć ochronę przed magnetyczną interferencją [13]. Zawartość ceramiki w proszku nie przekraczała 20% i jak widać w tablicy II, nieznacznie w przypadku aluminium i cynku poprawiała się przewodność w stosunku do czystego proszku.

Tablica II. Porównanie właściwości naniesionych warstw [13]

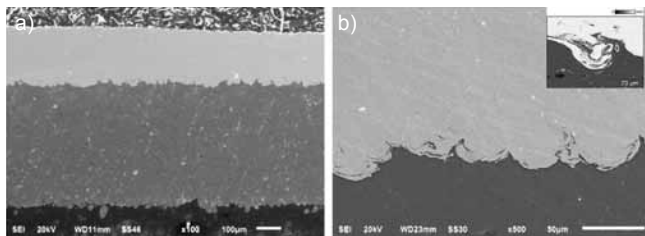
Table II. Sprayed layers properties comparison [13]

Rodzaj proszku	Grubość μm	Adhezja MPa	Przewodność % IACS
Aluminium	175	5,9	43
90% Al – 10% Al_2O_3	300	12,2	44
90% Al – 10% Zn	500	9,6	21
Cyna	380	4,0	13
90% Cyna – 10% Al_2O_3	75	4,2	12
Cynk	150	6,2	19
80% Zn – 20% Al	300	11,4	24

Nanoszenie powłok metalicznych na tworzywa sztuczne

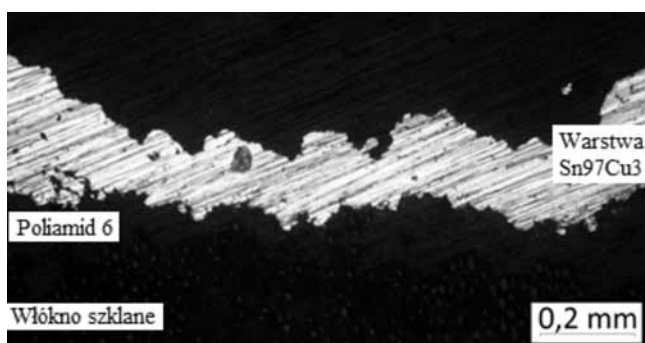
W związku ze wzrostem zużycia tworzyw sztucznych, istotna wydaje się możliwość modyfikacji ich powierzchni, w tym metalizacja pełniąca funkcje warstwy ochronnej, bądź przewodzącej. Najbardziej rozpowszechnioną techniką nanoszenia powłok, ze względu na niskie koszty, jest metoda termiczna, czyli nanoszenie warstw metalicznych na tworzywa sztuczne realizowane było dotychczas za pomocą metod takich jak PVD, CVD, elektroplaterowanie czy też pokrywanie powierzchni przewodzącą farbą. Ciepła metalizacja natryskowa borykała się natomiast z problemem degradacji termicznej podłoża. W pracach [14, 15] podano przykłady udanego natryskiwania powłok metalicznych na tworzywa, m.in. cyny na PC/ABS, polipropylen, polistyren, poliamid-6, a także miedź na PA66. W [16] do nanoszenia aluminium na PEEK450CA30 zastosowano ciśnienie 1,2 MPa, temperaturą 300°C i odległość dyszy od podłoża 20 mm uzyskując powłoki gęste o małej porowatości (do 2,9%). Badano również warstwy natryskiwane podwójnie, aluminiowo-miedziane, w których zaobserwowano pozytywny wpływ nanoszenia miedzi jako drugiej warstwy (rys. 6). Mikrotwierdść warstwy aluminium wyniosła 52 HV_{0,1} w porównaniu do mikrotwierdości czystego aluminium 42 HV_{0,1}. Adhezja warstwy wyniosła 2,26 MPa.

Ze względu na większą gęstość miedzi powodowała ona zagęszczenie aluminium i tym samym zmniejszenie porowatości [16]. Także wstępne prace



Rys. 6. a) Warstwa aluminiowo-miedziana naniesiona metodą Cold Spray, b) miejsce kontaktu warstwy z podłożem [16]

Fig. 6. a) Cold sprayed aluminum-copper layer, b) layer-substrate boundary [16]



Rys. 7. Warstwa Sn97Cu3 naniesiona na powierzchnię kompozytu poliamidu 6 wzmocnianego włóknem szklanym. Pow. 200x

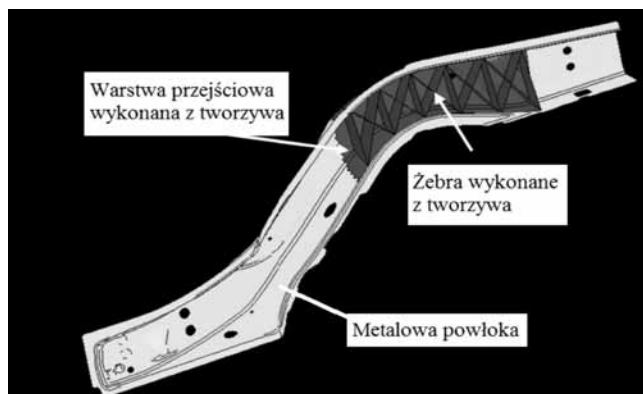
Fig. 7. Sn97Cu3 layer on polycaprolactam with glass fibre strengthen. Magn. 200x

własne potwierdziły możliwość nanoszenia warstwy cyny na tworzywo sztuczne za pomocą niskociśnieniowego Cold Spray. Do wytworzenia warstwy został wykorzystany sferyczny proszek cyny Sn97Cu3 o ziarnistości 0÷71 µm. Jako materiał podłoża użyto kompozyt poliamidu-6 wzmocnianego włóknem szklanym. Warstwę natryskiwano w kilku przejściach. W pierwszym z wykorzystaniem niepodgrzanego powietrza o ciśnieniu 0,55 MPa, w kolejnych przy temperaturze 200°C. Na rysunku 7 przedstawiono szczelną warstwę cyny na powierzchni tworzywa. Pierwsze cząsteczki proszku weszły w tworzywo, tworząc warstwę przejściową. Następny etap osadzania cząsteczek proszku następował już jak przy natryskiwaniu na metal.

Nanoszenie tworzywa sztucznego metodą Cold Spray

Nanoszenie tworzyw sztucznych metodą Cold Spray jest możliwe zarówno na podłoża metaliczne, jak i wykonane z tworzyw sztucznych, przy czym w przypadku podłoża metalicznego konieczne jest podgrzanie substratu lub proszku, aby uzyskać wymaganą wydajność. Prędkość krytyczna dla tworzyw sztucznych wynosi 100÷150 m/s, co jest wartością dużo mniejszą niż dla metali [17÷19]. Ze względu na tak specyficzne wymagania zaproponowano specjalną dyszę [18]. Zapewnia ona uzyskanie niewielkich prędkości gazu i podwyższonej temperatury w części rozbieżnej dyszy, co zapewnia wyższą wydajność i nie wymaga podgrzania substratu. Mimo stosunkowo niewielu źródeł literaturowych na temat nanoszenia tworzyw sztucznych na powierzchnię metali za pomocą Cold Spray, w pracy [20] wskazano, że jest to najkorzystniejsza, pod względem kosztów i parametrów, metoda do wytworzenia warstw przejściowych w hybrydowych elementach metalowo-polimerowych (rys. 8).

Warstwa przejściowa nanoszona Cold Spray umożliwia uzyskanie dobrej adhezji podczas późniejszego wytwarzania żeber metodą wtrysku. W porównaniu uwzględniono różne metody w tym złożę fluidalne, elektrostatyczne natryskiwanie, a także natryskiwanie płomieniowe, HVOF i plazmowe.



Rys. 8. Przykład elementu hybrydowego

Fig. 8. Hybrid part example

Wnioski

Z analizy literatury i wstępnych własnych badań wynika, że:

- niskociśnieniowa metoda natryskiwania na zimno umożliwia uzyskanie gęstych warstw metalicznych na powierzchni tworzyw sztucznych i metali,
- uzyskane warstwy cechują się dobrą przewodnością elektryczną,
- istotny wpływ na właściwości uzyskanych warstw ma udział Al_2O_3 ,
- możliwe jest uzyskanie warstw tworzyw sztucznych na powierzchni metali.

Literatura

- [1] Klinkov S. V., Kosarev V. F., Rein M.: Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena, *Aerospace Science and Technology*, 2005, vol. 9, s. 582-591.
- [2] Klassen T., Gärtner F., Schmidt T., Kliemann J.-O., Onizawa K., Donner K.-R., Gutzmann H., Binder K., Kreye H.: Basic principles and application potentials of cold gas spraying, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.*, 2010, vol. 41, No. 7, s. 575-584.
- [3] Hussain T., McCartney D.G., Shipway P.H., Zhang D.: Bonding Mechanisms in Cold Spraying: The Contributions of Metallurgical and Mechanical Components, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2009, vol. 18, No. 3, s. 364-379.
- [4] Winnicki M., Kocimski J., Ambroziak A.: Porównanie wydajności procesu dwóch metod natryskiwania na zimno: niskociśnieniowej 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.
- [5] 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), s. 721-727.
- [6] 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.
- [7] Koivuluoto H., Vuoristo P.: Effect of Powder Type and Composition on Structure and Mechanical Properties of $Cu + Al_2O_3$ Coatings Prepared by using Low-Pressure Cold Spray Process, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2010, vol. 19 (5), s. 1081-1092.
- [8] Kaireit T., Degrez M., Campana F., Janssen J.-P.: Influence of the Powder Size Distribution on the Microstructure of Cold-Sprayed Copper Coatings Studied by X-ray Diffraction, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2007, vol. 16 (5-6), s. 610-618.
- [9] Sova A., Kosarev V.F., Papyrin A., and Smurov I.: Effect of Ceramic Particle Velocity on Cold Spray Deposition of Metal-Ceramic Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2011, vol. 20 (1-2), 285-291.
- [10] Azarmia F., Coyleb T. Mostaghimib J.: Young's modulus measurement and study of the relationship between mechanical properties and microstructure of air plasma sprayed alloy 625, *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, issue. 8, 15 January 2009, s. 1045-1054.
- [11] Sevostianov I., Kachanov M.: Plasma-sprayed ceramic coatings: anisotropic elastic and conductive properties in relation to the microstructure; cross-property correlations, *Materials Science and Engineering: A* vol. 297, Issues 1-2, 15 January 2001, s. 235-243.
- [12] Sundararajan G., Chavan N. M., Sivakumar G., Phani P.S.: Evaluation of Parameters for Assessment of Inter-Splat Bond Strength in Cold-Sprayed Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 19 (6), December 2010, s. 1255-1266.
- [13] Champagne V., Helfritsch D.: Electromagnetic Interference Shielding by the Cold Spray Particle Deposition of an Aluminum-Alumina Matrix, *Journal of Advanced Materials*, vol. 40(1), 2008.
- [14] Lupoi R., O'Neill W.: Deposition of metallic coatings on polymer surfaces using cold spray, *Surface & Coatings Technology*, vol. 205 (2010), s. 2167-2173.
- [15] Barletta M., Gisario A., Tagliaferri V.: Electrostatic spray deposition (ESD) of polymeric powders on thermoplastic (PA66) substrate, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201 (2006), s. 296-308.
- [16] 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, *Surface & Coatings Technology*, vol. 206 (2011), s. 132-136.
- [17] Grujicic M., Pandurangan B., Bell W.C., Daqaq M., Ma L., Seyr N., Erdmann M., Holzleitner J.: A computational analysis and suitability assessment of cold-gas dynamic spraying of glass-fiber-reinforced poly-amide 6 for use indirect-adhesion polymer metal hybrid components, *Applied Surface Science*, vol. 254 (2008), s. 2136-2145.
- [18] Alhulaifi A.S., Buck G.A., Arbogast W.J.: Numerical and Experimental Investigation of Cold Spray Gas Dynamic Effects for Polymer Coating, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2012.
- [19] Xu Y., Hutchings I.M.: Cold spray deposition of thermoplastic powder, *Surface & Coatings Technology*, vol. 201 (2006), s. 3044-3050.
- [20] Grujicic M., Sellappana V., Mearsa L., Xuana X., Seyrb N., Erdmann M., Holzleitner J.: Selection of the spraying technologies for over-coating of metal-stampings with thermoplastics for use indirect-adhesion polymer metal hybrid load-bearing components, *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 198 (2008), s. 300-312.