

# Badania zwilżalności ceramiki metalizowanej metodami natrysku cieplnego

## The investigation of wetting of ceramic substrate metallized by thermal spraying

### Streszczenie

W celu wyeliminowania konieczności stosowania lutowania aktywnego złączy ceramika-metal na powierzchni ceramiki konstrukcyjnej wytwarza się cienką powłokę metaliczną umożliwiającą lutowanie z metalami z wykorzystaniem lutów nieaktywnych w osłonie gazów. Jedną z alternatywnych i skutecznych metod metalizacji ceramiki wydaje się być metoda natryskiwania cieplnego umożliwiająca w sposób szybki osadzenie powłoki metalicznej o założonej grubości. W pracy zaprezentowano wyniki dotychczasowych badań nad zwilżalnością powierzchni ceramiki konstrukcyjnej  $Al_2O_3$  po procesie jej metalizacji metodą natrysku termicznego.

### Abstract

To eliminate the need of active brazing of ceramic-to-metal joints the surface of ceramic is coated with a thin metallic layer that allows to braze ceramic to metals using conventional inactive filler metals in gas atmospheres. One of alternative and potential method of ceramic metallization seems to be thermal spraying which allows fast deposition of metal coatings with desired thickness. This work presents current research results of wetting of ceramic surface which has been metallized using thermal spray process.

### Wstęp

Metody natryskiwania termicznego należą do jednych z najbardziej uniwersalnych technik nanoszenia materiałów powłokowych na materiał podłoża. Umożliwiają one wytwarzanie zarówno warstw metalicznych, ceramicznych jak i kompozytowych, tak na podłożach metalicznych jak i ceramicznych. W zależności od rodzaju zastosowanego materiału powłokowego otrzymana w procesie natrysku cieplnego powłoka może być wykorzystana m.in. jako warstwa wierzchnia odporna na korozję, ścieranie, warstwa przewodząca, bariera cieplna [1]. Zastosowanie procesów cieplnego nanoszenia powłok wskazuje, że możliwe jest wykorzystanie techniki natrysku do wytwarzania powłok

stanowiących pewnego rodzaju warstwę pośrednią do spajania materiałów różnoimiennych, a w szczególności ceramiki konstrukcyjnej z metalami [2, 3]. Jak wykazały badania przedstawiono w [4, 5], możliwe jest otrzymywanie powłok tytanowych na podłożu ceramiki  $Al_2O_3$  w procesie natrysku detonacyjnego, które ulegają zwilżeniu lutem nieaktywnym srebrno-miedzianym. Dzięki temu proces natrysku cieplnego umożliwia metalizację ceramiki, która może być następnie spajana z metalami z wykorzystaniem konwencjonalnych lutów. Proces taki stanowić może alternatywę dla innych, dotychczas stosowanych metod spajania ceramiki z metalami jak lutowanie aktywne, zgrzewanie dyfuzyjne czy dość złożony proces spajania z wykorzystaniem metalizacji proszkowej w oparciu o pasty Mo-Mn [6].

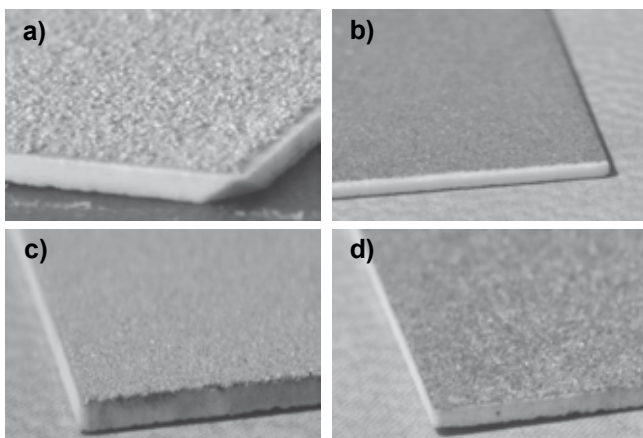
W pracy podjęto próbę określenia możliwości zwilżania lutem eutektycznym srebrno-miedzianym powierzchni ceramiki  $Al_2O_3$  metalizowanej metodą natryskiwania cieplnego HVOF przy użyciu różnych proszków metalicznych.

## Metodyka badań

W badaniach zastosowano metodę natrysku nadźwiękowego HVOF do wytworzenia powłok metalizacyjnych na podłożu ceramiki korundowej  $Al_2O_3$  (99,7%). Jako materiał powłokowy użyto czterech materiałów: tytanu, miedzi, niklu i molibdenu w postaci proszków metalu. Otrzymane powłoki jak i proszki poddano badaniom dyfrakcji rentgenowskiej w celu oceny składu fazowego nanoszonego proszku i powstałej powłoki. Z otrzymanych próbek powłok metalicznych na podłożu ceramicznym przygotowano próbki do badań zwilżalności. Badania zwilżalności polegały na wprowadzeniu próbek z umieszczonym na powierzchni powłoki lutem nieaktywnym AgCu28 do komory urządzenia z kontrolowaną atmosferą (argon, próżnia) oraz podgrzaniu całości do temperatury topnienia lutu i rejestracji zachowania się lutu na badanym podłożu metalicznym, co umożliwiło określenie stopnia zwilżenia metalicznego podłoża ciekłym lutem.

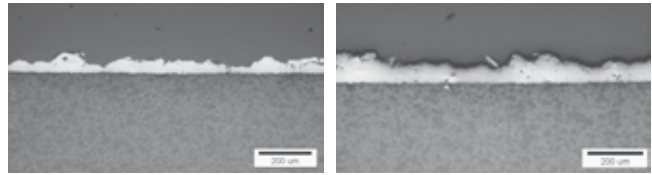
## Natryskiwanie cieplne

Na przygotowane podłoża ceramiczne w postaci płytek  $Al_2O_3$  o wymiarach 20x30x0,6 mm natryskiwano cieplnie powłoki metaliczne z tytanu, miedzi, molibdenu oraz niklu. Proces natryskiwania przeprowadzono metodą HVOF (w firmie Resurs) przy użyciu systemu HV-50 firmy Flame Spray Technologies oraz palnika HVOF JP-5000. Jako gaz palny zastosowano mieszaninę tlenu i nafty lotniczej (kerozyna). Przeprowadzono dwie serie natryskiwania, w każdej wykonano po pięć próbek dla każdego materiału powłokowego. W wyniku natryskiwania otrzymano powłoki o grubości  $0,05 \pm 0,15$  mm w zależności od materiału natrykanego. Na rysunku 1 przedstawiono fotografie powierzchni ceramiki z naniesionymi powłokami metalicznymi. Otrzymane powłoki są równomierne o wyraźnie widocznej



Rys. 1. Próbkę podłoża ceramicznego z natryskanymi powłokami: a) miedzi, b) molibdenu, c) niklu, d) tytanu

Fig. 1. Ceramic substrate samples with thermally sprayed coating: a) copper, b) molybdenum, c) nickel, d) titanium



Rys. 2. Mikrostruktura połączenia natryskanej powłoki na podłożu  $Al_2O_3$ : a) powłoka miedziana, b) powłoka niklowa, x100

Fig. 2. The microstructure of thermally sprayed coatings on  $Al_2O_3$  substrate: a) copper coating, b) nickel coating, x100

chropowatości powierzchni. Powłoki dobrze przylegają do podłoża, nie odnotowano ich odwarstwiania się od podłoża ceramicznego.

Na rysunku 2 pokazano przykładowe przekroje poprzeczne powłoki miedzianej i niklowej natryskanej na podłożu  $Al_2O_3$  o grubości nie przekraczającej 100  $\mu m$ . Ze względu na dużą różnicę twardości powłoki i podłoża oraz niewielką grubość powłok przygotowanie złądów metalograficznych odpowiedniej jakości nastęrcza szereg problemów technicznych.

## Wyniki badań

### Badania strukturalne

Przeprowadzono badania składu fazowego natryskiwanych proszków oraz powierzchni powłoki metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Dyfraktogramy proszków (rys. 3) wskazują, że natryskiwane metale są czyste, jedynie w przypadku proszku miedzi zanotowano nieznaczne ilości tlenku miedzi.

Po procesie natryskiwania wykonano analizę składu fazowego powstałych powłok. Na rysunku 4 przedstawiono dyfraktogramy powierzchni otrzymanych powłok. Analiza wykazała, że praktycznie wszystkie powłoki uległy częściowemu utlenieniu podczas natryskiwania. Najwyższy stopień utlenienia (ilość tlenków) zanotowano w przypadku powłok tytanowych (do 50%  $TiO_3$ , poniżej 20%  $TiO_2$ ) oraz powłok molibdenowych (ok. 10%  $MoO_2$ ). Powłoki miedziane i niklowe zawierały poniżej 10% tlenków odpowiednio  $CuO_2$  oraz  $NiO$ .

### Badania zwilżalności

Badania zwilżalności przeprowadzono na dwóch niezależnych stanowiskach badawczych, różniących się konstrukcją oraz zastosowaną atmosferą w postaci argonu oraz próżni. Dzięki temu możliwe było porównanie wpływu atmosfery na proces zwilżania podłoża lutem AgCu28.

Pierwsze stanowisko pomiarowe stanowił mikroskop wysokotemperaturowy firmy Carl Zeiss typ MHO<sub>2</sub> (temperatura nagrzewania do 1600°C). Do pomiaru temperatury zastosowano termoparę PtPt10Rh umieszczoną w pewnej odległości od badanej próbki co wymagało korekty jej wskazań w stosunku do temperatury topnienia lutu. Jak wykazały badania wstępne (dla lutu eutektycznego AgCu28 temperatura topnienia  $T_{topn} = 780^\circ C$ ) lut zaczyna topić się w temperaturze wskazywanej

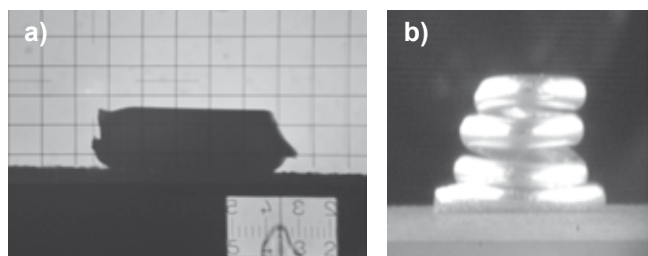


przez termoelement na ok. 680°C. Umieszczona w rurze kwarcowej próbka obserwowana była za pomocą kamery cyfrowej z możliwością rejestracji obrazu za pomocą odpowiedniego obiektywu. W trakcie całego procesu nagrzewania i stygnięcia, komora z próbkami wypełniona była argonem o stałym przepływie 6 l/min.

Zarówno badane próbki ceramiczne z naniesioną metalową powłoką, jak i materiał lutu zostały bezpośrednio przed wprowadzeniem do komory wyczyszczone w myjce ultradźwiękowej. Lut AgCu28 (Degussa) odcięty z pręta o średnicy 1 mm i masie ok. 0,02 g. umieszczony został na środku powłoki metalowej, a całość w odpowiednim miejscu w komorze mikroskopu (rys. 5). Tak przygotowaną próbkę nagrzewano oporowo z prędkością ok. 5°C/min.

Drugie urządzenie do badania zwilżalności jest urządzeniem eksperymentalnym, skonstruowanym w Zakładzie Inżynierii Spajania Politechniki Warszawskiej, umożliwiającym nagrzewanie badanych materiałów w komorze próżniowej do temperatury 1500°C oraz obserwację i rejestrację zwilżania za pomocą kamery cyfrowej.

Ze względu na większą objętość komory, do badań wymagane były próbki o większej powierzchni niż w pierwszym urządzeniu. Zastosowano identyczny jak poprzednio lut (AgCu28) w postaci drutu zwiniętego w spiralę o masie 0,3 g. Podobnie jak w pierwszym urządzeniu termoelement umieszczony w komorze rejestrowała temperaturę w pewnej odległości od badanej próbki. W obu przypadkach różnica temperatury między temperaturą lutu a odczytywaną z termoelementu wynosiła ok. 100°C.



**Rys. 5.** Lutu AgCu28 umieszczony na podłożu powłoki metalowej w komorze grzewczej do badania zwilżalności: a) w argonie, b) w próżni  
**Fig. 5.** AgCu28 filler metal positioned on the ceramic sample with metallized coating inside heating chamber used for wetting testing: a) in argon, b) in vacuum

### Badania zwilżalności w argonie

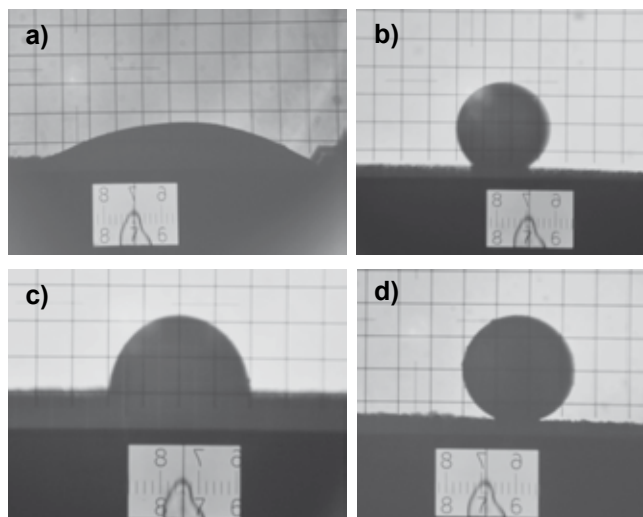
Prowadzono nagrzewanie próbek ceramicznych z natryśkaną metodą HVOF powłoką z miedzi, molibdenu, niklu oraz tytanu oraz umieszczonym na ich powierzchni lucie AgCu28. W temperaturze nagrzewania ok. 780°C następowało topienie lutu. W zależności od rodzaju materiału powłoki lut przybierał kształt, na podstawie którego można ocenić zarówno jakościowo jak i ilościowo stopień zwilżania badanego podłoża. Na rysunku 6 przedstawiono zdjęcia z początkowej fazy topienia lutu dla czterech badanych powłok metalowych.

Widoczna jest bardzo dobra zwilżalność powłoki miedzianej przez lut (a), ograniczona zwilżalność (kąt zwilżania  $\Theta$  poniżej 90°) powłoki niklowej (c) i praktycznie brak zwilżalności powłok molibdenowej (b) oraz tytanowej (d). Przedstawione obrazy kropli lutu wystąpiły praktycznie w momencie rozpoczęcia fazy topienia lutu. Dalszy wzrost temperatury (nawet do 850+880°C) w komorze nie spowodował istotnych zmian w obrazie roztopionej kropli lutu na badanych powłokach metalowych.

### Badania zwilżalności w próżni

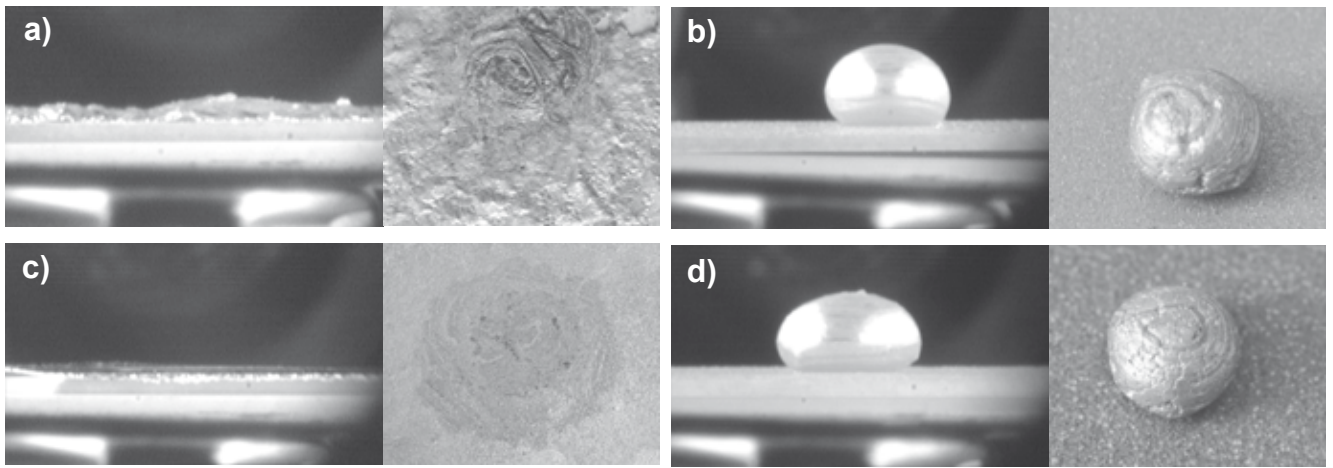
Badanie zwilżania prowadzono w podobny sposób jak poprzednio z tym, że próbki z litem umieszczonym na powłokach metalowych nagrzewano w próżni o ciśnieniu  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Pa. Na rysunku 7 przedstawiono charakterystyczne zdjęcia z fazy topienia lutu dla czterech badanych powłok metalowych.

Podobnie jak podczas badań w atmosferze argonu również w próżni uzyskano zwilżenie litem AgCu28 jedynie dla podłoża miedzianych oraz niklowych oraz praktycznie brak zwilżenia dla powłok molibdenowych i tytanowych. O ile jednak zwilżalność powłoki niklowej w argonie można uznać niezadawalającą, to w próżni, jak wynika z rysunku 7c jest ona bardzo dobra i cała powłoka została pokryta przez roztopiony lut. Podobnie zachowywał się lut na powłoce miedzianej rozpluwając się na całej powierzchni próbki. Powłoki tytanowe i molibdenowe nie uzyskały właściwych kątów dla zwilżania, czego efektem było powstanie kulki z ciekłego lutu co obrazują zdjęcia powierzchni próbek wyjętych z komory po próbie zwilżania.



**Rys. 6.** Obrazy zdjęć próbek podczas próby zwilżania litem AgCu28 w argonie powierzchni ceramiki  $Al_2O_3$  pokrytej powłoką: a) miedzianą, b) molibdenową, c) niklową, d) tytanową  
**Fig. 6.** The pictures of metallized  $Al_2O_3$  samples during wetting with AgCu28 filler metal in argon: a) copper coating, b) molybdenum coating, c) nickel coating, d) titanium coating





**Rys. 7.** Zdjęcia próbek podczas i po próbie zwilżania w próżni lutem AgCu28 powierzchni ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokrytej powłoką: a) miedzianą, b) molibdenową, c) niklową, d) tytanową

**Fig. 7.** The pictures of metalized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  samples during wetting with AgCu28 filler metal in vacuum: a) copper coating, b) molybdenum coating, c) nickel coating, d) titanium coating

## Podsumowanie

Przeprowadzono próby oceny zwilżania powierzchni ceramiki konstrukcyjnej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokrytej powłokami metalowymi (Cu, Ni, Mo, Ti) przez lut srebrno-miedziany AgCu28. Badania prowadzono na dwóch różnych urządzeniach w atmosferze argonu oraz w próżni. Powłoki metaliczne nanoszono na ceramikę przy użyciu natrysku termicznego z użyciem palnika HVOF. Badania na dyfraktometrze rentgenowskim wykazały, że zastosowane do nanoszenia proszki metalu zawierały w większości czysty metal, natomiast otrzymane w wyniku natryskiwania powłoki metaliczne charakteryzowały się już pewnym utlenieniem dochodzącym nawet do 50% w przypadku

tytanu ( $\text{TiO}_2$ ). Wyniki badań zwilżalności wykazały, że jedynie powłoka miedziana została bardzo dobrze zwilżona lutem AgCu28 zarówno w atmosferze argonu jak i w próżni. Powłoka niklowa została bardzo dobrze zwilżona lutem w próżni, ale już znacznie gorzej zwilżona w atmosferze argonu. Na brak zwilżalności powłok tytanowych i molibdenowych z pewnością miało wpływ utlenienie ich powierzchni po procesie natryskiwania metodą HVOF. Zastosowanie innej metody natrysku umożliwiającej otrzymanie powłoki nieutlenionej (np. natryskiwanie tzw. *na zimo*) prawdopodobnie pozwoliłoby uzyskać lepsze wyniki zwilżania.

## Literatura

- [1] Pawłowski L.: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [2] Chmielewski T.: Wykorzystanie energii kinetycznej tarcia i fali detonacyjnej do metalizacji ceramiki, Prace Naukowe Seria Mechanika z.242, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2012.
- [3] Chmielewski T., Golański D.: Deposition of titanium coatings on the ceramic substrates by the D-gun spraying method. *Maszynoznawstwo*, 1(139), pp. 44-47, 2009.
- [4] Chmielewski T., Golański D.: Selected properties of Ti coatings deposited on ceramic AlN substrates by thermal spraying. *Welding International*, iFirst article, pp.1-6, 2011.
- [5] Chmielewski T., Golański D.: Wpływ tytanowej warstwy metalizacyjnej osadzonej detonacyjnie na ceramice na stan naprężeń powstających w lutowanych złączach  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –stal. *Przegląd Spawalnictwa* 10/2010, s. 56-60.
- [6] Włosiński W.: The joining of advanced materials. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999.

## Podziękowania

Autorzy dziękują firmie Resurs i Panu Andrzejowi Radziszewskiemu za udostępnienie stanowiska do natryskiwania metodą HVOF. Praca finansowana z projektu Narodowego Centrum Nauki nr N N519 652840.