

# Warstwy pośrednie nakładane metodą tamponową

## Intermediate layers deposited by the brush plating method

### Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań warstw pośrednich nakładanych metodą tamponową.

Przedmiotem badań były warstwy metalowe (Cu, Ni) i warstwy kompozytowe ( $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ), zastosowane do spajania ceramiki z metalami. Materiały łączone metodą zgrzewania dyfuzyjnego. Przedstawiono wyniki badań metalograficznych, pomiarów mikrotwardości i wyniki prób ścinania otrzymanych złączy.

### Abstract

The paper presents the results of the investigation of intermediate layers deposited by the brush plating method. The metal (Cu, Ni) and composite metal-ceramic ( $\text{Cu}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ) intermediate layers have been produced in frame of the research. The diffusion bonding method was used to obtain ceramic-metal joints with intermediate layers. Results of metallography, microhardness and shearing tests of ceramic-metal joints are presented.

### Wstęp

Jednym z najważniejszych problemów w praktyce spajania ceramiki z metalami jest występowanie w złączu spajonym znacznych naprężeń własnych, wynikających z różnic właściwości fizycznych i mechanicznych łączonych materiałów. Na poziomie generowanych naprężeń istotny wpływ ma różnica między współczynnikami rozszerzalności cieplnej ceramiki i metalu oraz moduł sprężystości podłużnej i granica plastyczności metalu.

W celu zmniejszenia poziomu generowanych w złączu naprężeń stosuje się rozwiązania konstrukcyjne (najczęściej polegające na zmianie kształtu i wymiarów elementów złącza) oraz technologiczne (m.in. zastosowanie warstw lub przekładek kompensacyjnych) [1]. Kompensacyjne warstwy pośrednie lub przekładki mogą być wykonane z materiałów o wysokiej plastyczności (np. miedzi) lub materiałów, dla których wartość współczynnika rozszerzalności cieplnej jest pośrednia w stosunku do wartości charakteryzującej łączone materiały. Zastosowanie znajdujących również materiały z gradientem właściwości.

Warstwy pośrednie są wytwarzane kilkoma metodami. Do najbardziej rozpowszechnionych należy metoda metalizacji proszkowej. Stosuje się również chemiczne lub galwaniczne metody nakładania warstw pośrednich. Metoda tamponowa (ang. *brush plating*, *selective plating*, *spot plating*, *swab plating*) jest jedną z odmian galwanicznego nakładania warstw i powłok. W metodzie tej elektrolit jest przenoszony na powierzchnię elementu pokrywającego za pomocą tamponu, który jest nasunięty na elektrodę połączoną z dodatnim biegunem źródła prądu. Element pokrywany połączony jest z ujemnym biegunem źródła prądu. Źródło prądu stanowi prostownik o określonych parametrach prądowo-napięciowych. W porównaniu z typowym procesem nakładania galwanicznego metoda tamponowa ma następujące zalety:

- krótszy czas nakładania powłoki (ok. 10-20 razy),
- niższy koszt procesu (ze względu na znaczną materiał- i energooszczędność),
- łatwość obsługi stosowanych urządzeń i ich mobilność,
- możliwość jest nakładania warstw zarówno na podłoża metaliczne, i niemetaliczne (po uprzednim wytworzeniu warstwy przewodzącej dowolną metodą).

Stosowane w metodzie tamponowej elektrolity umożliwiają nakładanie warstw (powłok) charakteryzujących się takimi właściwościami, jak: wysoka odporność na zużycie i korozję, wysoka twardość, dobra

Dr inż. Jarosław Grześ – Politechnika Warszawska.

**Tablica I.** Wybrane elektrolity i ich właściwości [2]**Table I.** Selected plating solutions and their properties [2]

Nazwa elektrolitu	$K_p$ , g/l	Ah/dm <sup>2</sup> * $\mu$ m	$S_o$ , $\mu$ m/min	$Q_E$ , dm <sup>2</sup> /l* $\mu$ m	Uwagi
Copper Alkaline - 1	60	0,079	9,8	710,0	niskie naprężenia wewnętrzne, dobra przyczepność
Copper High Build Alkaline	80	0,079	9,8	953,6	niskie naprężenia pozostające, wysoka cena
Nickel High Speed	50	0,104	12,7	562,9	
Nickel Compact High Speed	50	0,113	12,7	562,9	
Low Stress Nickel	75	0,214	2,5	1073,0	niska porowatość i naprężenia wewnętrzne
Cobalt	67	0,057	3,0	84,9	wysoka cena
Indium	65	0,040	5-12,7	952,6	jw.
Cadmium Low Hydrogen Non-Embrittling	100	0,020	30,0	1212,0	jw.
Silver Solution	67,3	b.d.	12,7-25,4	1905,0	jw.
Iron Solution	20	0,848	0,025	320,4	
Tin	50	0,01	17,0	481,1	

$K_p$  – koncentracja jonów metalu w elektrolicie,  $P$  – współczynnik zużycia mocy,  $S_o$  – szybkość nakładania,  $Q_E$  – wydajność elektrolitu.

zwilżalność powierzchni. Stwarzają również duże możliwości w zakresie budowy warstw. W tablicy I przedstawiono wybrane elektrolity produkcji chińskiej, mogące mieć zastosowanie do nakładania warstw pośrednich.

W artykule przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem metody tamponowej do nakładania warstw pośrednich, będące wynikiem prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Inżynierii Spajania Politechniki Warszawskiej i poświęconych procesom łączenia ceramiki z metalami.

## Metalowe warstwy pośrednie

W ramach prób spajania ceramiki z metalami z wykorzystaniem metalowych warstw pośrednich nakładanych metodą tamponową wykonano dwa rodzaje złączy ceramika-metal.

Pierwsze z nich to ceramika tlenkowa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zgrzewana dyfuzyjnie z folią miedzianą o grubości 0,1 mm. Zastosowano warstwy pośrednie Cu o grubości

10 i 30  $\mu$ m, nałożone na powierzchnię ceramiki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przed nałożeniem warstwy pośredniej powierzchnię ceramiki oczyszczono i odtłuszczono. Następnie nałożono chemicznie cienką warstwę przewodzącą miedzi.

Drugi rodzaj badanych złączy stanowiła ceramika azotkowa Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zgrzewana dyfuzyjnie ze stalą St3S. Zastosowano warstwę pośrednią Ni o grubości 40  $\mu$ m, nałożoną na powierzchnię stali St3S. Przed nałożeniem warstwy pośredniej powierzchnię stali przygotowano, stosując standardową procedurę przewidzianą w metodzie tamponowej (czyszczenie elektrolityczne za pomocą elektrolitu Electroclean-1 i aktywowanie za pomocą elektrolitu Activator-2). Następnie w celu zwiększenia przyczepności warstwy pośredniej nałożono warstwę podkładową Ni z elektrolitu Nickel Special o grubości ok. 1  $\mu$ m.

Metalowe warstwy pośrednie Cu i Ni nakładano, stosując parametry podane w tablicy II.

Próby zgrzewania dyfuzyjnego przeprowadzono, stosując różne czasy oraz temperatury zgrzewania. Pozytywne wyniki otrzymano dla parametrów zgrzewania zamieszczonych w tablicy III. W przypadku Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zgrzewanego dyfuzyjnie z folią miedzianą z wykorzystaniem warstwy pośredniej Cu o grubości 10  $\mu$ m nie otrzymano trwałego połączenia.

Dla otrzymanych złączy przeprowadzono badania metalograficzne, rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków oraz pomiary mikrotwardości. Na podstawie badań metalograficznych złączy Cu-Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stwierdzono znacznie rozdrobnioną strukturę warstwy pośredniej Cu (rys. 1a). Na granicy jej połączenia z folią miedzianą zaobserwowano występowanie niewielkiej porowatości. W przypadku złączy St3S--Ni-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (rys. 1b) brak jest widocznych wad. Średnia mikrotwardość (HV 0,05) warstwy pośredniej Cu wynosiła 112, a warstwy pośredniej Ni – 245. Na rysunku 2 przedstawiono rozkłady liniowe pierwiastków.

Przeprowadzone próby wykazały przydatność metody tamponowej do nakładania warstw pośrednich. Istotnym parametrem, obok parametrów zgrzewania,

**Tablica II.** Parametry nakładania warstw pośrednich Cu i Ni**Table II.** The deposition parameters of Cu and Ni intermediate layers

Warstwa pośrednia	Elektrolit	Napięcie nakładania V	Czas nakładania s	Prędkość przesuwu elektrody, m/min
Cu	Copper Alkaline-1	14	300 (dla $g = 10 \mu$ m) 900 (dla $g = 30 \mu$ m)	ok. 6
Ni	Nickel High Speed	12	1800	ok. 4

**Tablica III.** Parametry zgrzewania dyfuzyjnego**Table III.** The parameters of diffusion bonding

Złącza	Grubość warstwy pośredniej $\mu$ m	Temperatura zgrzewania °C	Czas zgrzewania s	Docisk wstępny/końcowy MPa	Próżnia Tr
Cu-Cu-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	970	600	1/10	2*10 <sup>-5</sup>
St3S-Ni-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	40	1270	3600	1/10	4*10 <sup>-6</sup>

Szybkość nagrzewania 30°C/min, szybkość chłodzenia 15°C/min.

mającym wpływ na powstanie złącza oraz na jego wytrzymałość, jest właściwy dobór grubości warstwy pośredniej.

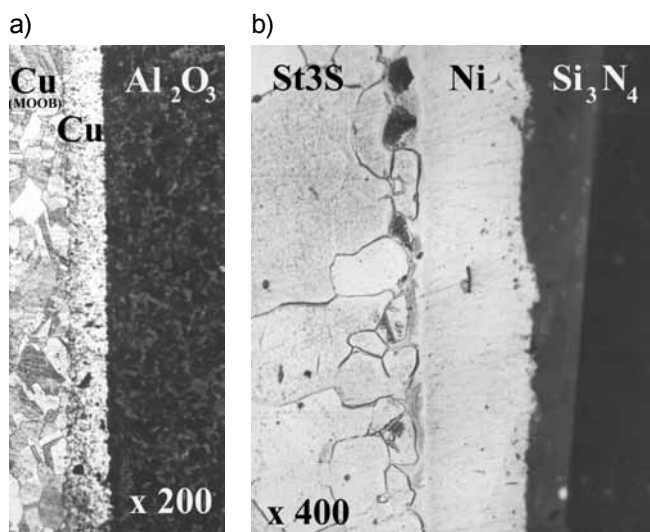
## Warstwy pośrednie z gradientem składu

Metoda tamponowa umożliwia nakładanie warstw kompozytowych metalowo-ceramicznych. Właściwości warstw (m.in. mikrotwardość, struktura, zawartość fazy ceramicznej) nakładanych tą metodą zmieniają się w funkcji napięcia nakładania [3]. Dzięki temu istnieje możliwość nakładania warstw z gradientem właściwości (FGM) [4]. Najprostszy sposób wykorzystania metody tamponowej do wytworzenia warstwy pośredniej w złączu Cu-FGM-Ni został przedstawiony w publikacji [5]. W tym artykule przedstawiono wyniki badań złączy, w których warstwę pośrednią stanowiły warstwy nanokompozytowe FGM. Otrzymane wyniki badań omówiono częściowo w publikacji [6]. Badania były realizowane w ramach projektu KBN nr Z-KBN K011/T08/2000 „Nanomateriały metaliczne, ceramiczne i organiczne: synteza, budowa, właściwości, zastosowanie”.

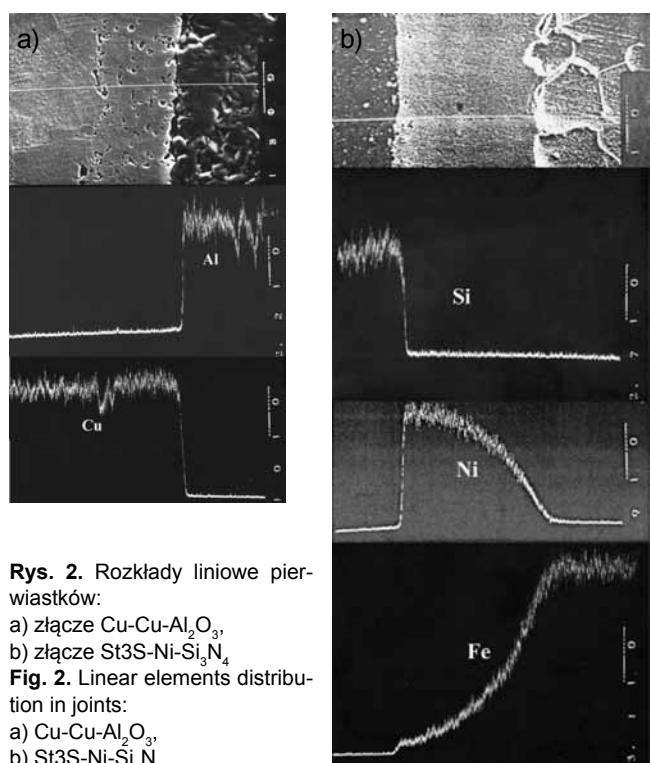
Badania wykonano na złączach stali niskowęglowej (St3S) z  $Al_2O_3$ . Jako warstwy pośrednie zastosowano gradientowe warstwy Cu +  $Al_2O_3$  oraz Ni +  $Al_2O_3$  nakładane metodą tamponową. Nakładano je w dwóch wariantach: na powierzchnię stali (po uprzednim jej przygotowaniu wg standardowej procedury obejmującej czyszczenie elektrolityczne, aktywowanie i nałożenie warstwy podkładowej Ni – wariant I) oraz powierzchnię ceramiki (po uprzednim osadzeniu chemicznym Cu lub Ni – wariant II). Warstwę Cu +  $Al_2O_3$  nakładano z elektrolitu Copper Alkaline-1, natomiast warstwę Ni +  $Al_2O_3$  z elektrolitu Nickel Extreme High Speed, domieszkowanych nanoproszkiem  $Al_2O_3$  o wielkości ziarna 80 nm w ilości 30 g/l. Zawartości proszku dobrano na podstawie wcześniejszych prób własnych, mających na celu m.in. dobór parametrów nakładania oraz dobór oprzyrządowania (uchwyty i elektrody). W celu otrzymania pośredniej warstwy gradientowej nakładano kolejno trzy podwarstwy, każdą przy innym napięciu nakładania. Podstawowe parametry nakładania podano w tabelicy IV.

Warstwy pośrednie nakładano za pomocą urządzenia DSQ-15, stosując uchwyty elektrodowe ZDB-1(II). Elektrolit podczas nakładania był mieszany w celu utrzymania zawiesiny nanoproszku w elektrolicie.

Otrzymane warstwy pośrednie poddano podstawowym badaniom metalograficznym, wykonano pomiary mikrotwardości oraz określono wielkość krystalitów, wykorzystując wyniki rentgenowskiej analizy fazowej.



Rys. 1. Struktura złączy: a) złącze Cu-Cu- $Al_2O_3$ , b) złącze St3S-Ni- $Si_3N_4$   
Fig. 1. The cross-section of joints: a) Cu-Cu- $Al_2O_3$ , b) St3S-Ni- $Si_3N_4$



Rys. 2. Rozkłady liniowe pierwiastków:  
a) złącze Cu-Cu- $Al_2O_3$ ,  
b) złącze St3S-Ni- $Si_3N_4$   
Fig. 2. Linear elements distribution in joints:  
a) Cu-Cu- $Al_2O_3$ ,  
b) St3S-Ni- $Si_3N_4$

Tablica IV. Parametry nakładania pośrednich warstw gradientowych  
Table IV. The deposition parameters for intermediate FGM layers

Warstwa pośrednia	Elektrolit	Napięcie nakładania, V		Czas nakładania (wariant A/wariant B) s
Cu + $Al_2O_3$	Copper Alkaline-1	podwarstwa 1	8	1200 / 900
		podwarstwa 2	11	900 / 600
		podwarstwa 3	14	600 / 300
Ni + $Al_2O_3$	Nickel Extreme High Speed	podwarstwa 1	6	1800 / 900
		podwarstwa 2	10	1800 / 900
		podwarstwa 3	14	1800 / 900



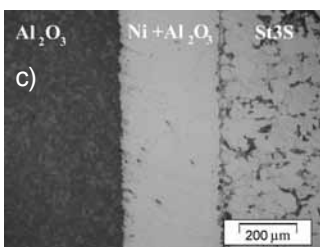
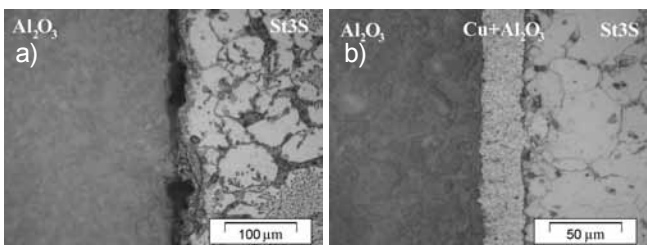
**Tablica V.** Parametry zgrzewania dyfuzyjnego  
**Table V.** The parameters of diffusion bonding

Złącza	Temperatura zgrzewania, °C	Czas zgrzewania, s	Docisk, MPa	Próżnia, Tr
Złącza bezpośrednie St3S – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 900 <b>1000</b> 1100	1800	5	10 <sup>-5</sup>
St3S – Cu+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 900 <b>1000</b>	1800	5	10 <sup>-5</sup>
St3S – Ni+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 900 1000 <b>1100</b>	1800	5	10 <sup>-5</sup>

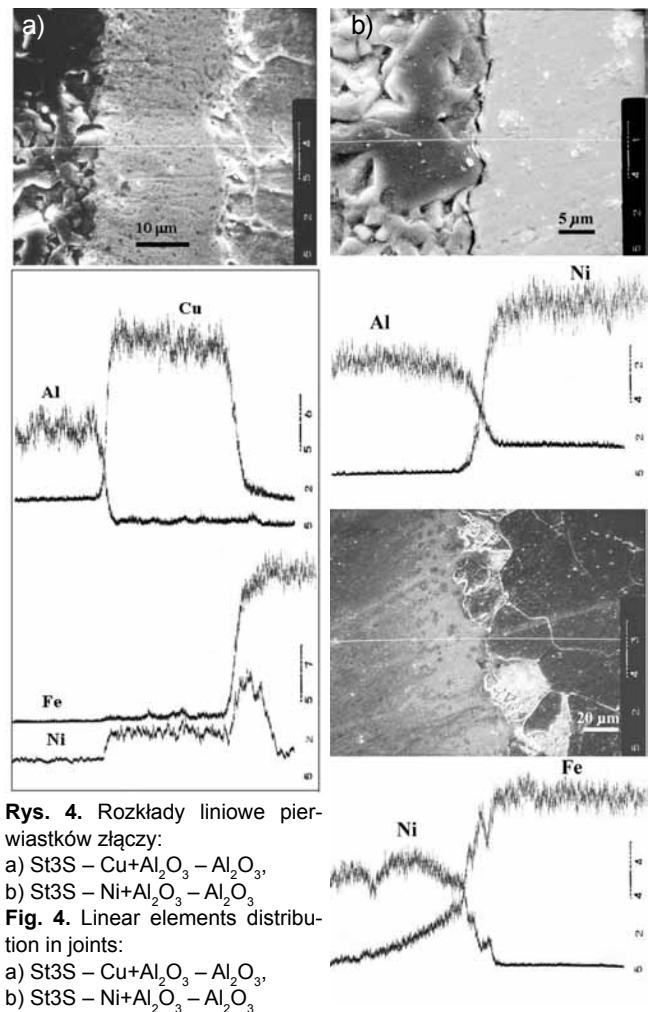
Szybkość nagrzewania 20±30 °C/min, szybkość chłodzenia < 10°C/min.

Badania metalograficzne wykazały prawidłową budowę warstw, z tym, że w przypadku warstwy Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stwierdzono występowanie niewielkich pęknięć na jej przekroju. Pomiary mikrotwardości wykonano na zgładach przekrojów poprzecznych badanych warstw. Mikrotwardość (HV 0,02) warstw Cu + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wynosiła: 193÷231 (podwarstwa 1), 211÷282 (podwarstwa 2), 255÷298 (podwarstwa 3). Dla warstw Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mikrotwardość zmieniała się od 485 (przy podłożu) do 842 (przy powierzchni warstwy). Wielkość kryształitów Cu i Ni określono metodą Halla. Dla miedzi wynosiły 15,65÷19,41 nm, natomiast dla niklu w granicach 11,08÷12,95 nm. Podczas badań zaobserwowano złączanie się warstw pośrednich, zarówno Cu + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak i Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nakładanych na podłożu ceramicznym (wariant II), świadczące o ich niskiej przyczepności do podłoża.

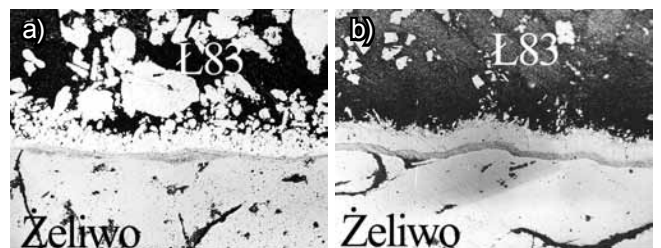
Zgrzewaniu dyfuzyjnemu poddano walcowe próbki St3S i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o średnicy 10 mm i wysokości 5 mm. Złącza bezpośrednie St3S-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wykonano w celach porównawczych. Po wstępnych próbach zgrzewania dyfuzyjnego (parametry podano w tablicy V) okazało się, że nie uzyskano poprawnych złączy dla wariantu II. Badania kontynuowano dla wariantu I i temperatur wyróżnionych w tablicy V.



**Rys. 3.** Przekroje poprzeczne złączy: a) St3S – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) St3S – Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) St3S – Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
**Fig. 3.** The cross section of joints: a) St3S – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) St3S – Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) St3S – Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Rys. 4.** Rozkłady liniowe pierwiastków złączy: a) St3S – Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) St3S – Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
**Fig. 4.** Linear elements distribution in joints: a) St3S – Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) St3S – Ni+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Rys. 5.** Warstwa pośrednia w połączeniu żeliwo 250 – stop tożyskowy Ł83 (250x): a) Ni-Cu, b) Ni-Cu-Ni  
**Fig. 5.** Intermediate layer in cast iron – bearing alloy joint (250x): a) Ni-Cu, b) Ni-Cu-Ni

W ramach badań otrzymanych złączy wykonano podstawowe badania mikroskopowe, badania rozkładów liniowych pierwiastków oraz próby ścinania złącza. Na rysunku 3 przedstawiono przekroje poprzeczne złączy. Zgłady metalograficzne zostały wykonane pod kątem 45° do płaszczyzny przekroju poprzecznego, a ich powierzchnia poddana została trawieniu. Widoczne są nieciągłości na granicy połączenia St3S – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Na rysunku 4 przedstawiono rozkłady liniowe wybranych pierwiastków. Widoczna jest dyfuzja niklu i żelaza. Próby ścinania wykonano dla 10 złączy każdego rodzaju. Najwyższą wytrzymałość na ścinanie miały złącza z warstwą pośrednią Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (56÷70 MPa), najniższą złącza bezpośrednio St3S – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12÷26 MPa). Wytrzymałość złączy z warstwą pośrednią Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mieściła się w granicach 39÷68 MPa.

## Podsumowanie

Przedstawione w artykule wyniki prób łączenia metodą zgrzewania dyfuzyjnego wybranych materiałów ceramicznych (ceramika tlenkowa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ceramika azotkowa Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) z metalami (Cu(MOÖB) i stal St3S) wykazały przydatność stosowania metody tamponowej do wytwarzania warstw pośrednich. Warstwy pośrednie mogą być nakładane jako warstwy metalowe oraz jako warstwy kompozytowe (w tym z gradientem właściwości). Ze względu na znacznie lepszą przyczepność badanych warstw do podłoża metalicznego nie zaleca się ich nakładania na podłoża ceramiczne. Z badanych warstw pośrednich najwyższą wartością wytrzymałości na ścinanie charakteryzowały się warstwy Ni + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Warstwy pośrednie nakładane metodą tamponową mogą być stosowane nie tylko przy łączeniu ceramiki z metalami. Jednym z przykładów jest zastosowanie warstw pośrednich Ni-Cu i Ni-Cu-Ni w regeneracji panewek żeliwnych (rys. 5).

Stopy łożyskowe o wiele lepiej łączą się z podłożem np. stalowym, niż z podłożem żeliwnym. Stąd głównym celem zastosowania warstwy pośredniej było zwiększenie przyczepności stopu łożyskowego Ł83 (wylewanego metodą odśrodkową) do powierzchni żeliwa szarego ŻL250.

Badania wykazały dobre przyleganie nałożonych warstw i stopu do podłoża.

## Literatura

- [1] Włosiński W.: The joining of advanced materials, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1999.
- [2] Brush plating solutions instruction manual, China National Machinery Import & Export Corporation, Beijing Branch.
- [3] Grześ J.: Powłoki kompozytowe Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni+ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nakładane metodą tamponową, Kompozyty nr 6/2003, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej.
- [4] Grześ J.: Możliwości metody tamponowej w zakresie nakładania powłok metalowych z gradientem właściwości, Prace Naukowe – Mechanika, z. 215, WPW, Warszawa 2006.
- [5] Barlak M., Grześ J.: The functionally gradient materials in the cooper-nickel joints, Proceedings of 6th International Scientific Conference CO-MAT-TECH'98, Trnava 1998.
- [6] Grześ J., Pietrzak K.: Spajanie materiałów z wykorzystaniem nanokompozytowych warstw z gradientem składu, Archiwum Nauki o Materiałach, t. 25, nr 4/2003.



### Zakład Elementów Sprężystych i Lotniczych Sp z o.o.

ul. Podskarbińska 32/34 lok. 44, 03-829 Warszawa

tel.: 22 810 56 49, fax.22 810 80 14,

www.kompensatory-mieszkowe.pl, info@kompensatory-mieszkowe.pl

### ZESiL Sp. z o.o. oferuje usługi:

- lutowania twardego przy użyciu lutów srebrnych, mosiężnych i miedziano-fosforowych,
- lutowania miękkiego lutami cynowymi,
- montażu elementów z wykorzystaniem technik lutowania (w tym elementy ciśnieniowe i próżniowe).