

Powłoki z proszku miedzi i sposób ich otrzymywania

10 DZIEDZINA TECHNIKI

Przedmiotem wynalazku są powłoki z proszku miedzi otrzymywane z zastosowaniem metody natryskiwania cieplnego, zwłaszcza metody detonacyjnej.

STAN TECHNIKI

Znany jest sposób otrzymywania powłok z proszku miedzi metodą natryskiwania cieplnego z zastosowaniem gazu zimnego (cold spraying). Sposób ten opisano w publikacjach zagranicznych i krajowych [1,2,3] oraz w patentach m.in. US2014336046 (A1), US5302414 (A). Natryskiwanie z zastosowaniem gazu zimnego pozwala zmniejszyć niekorzystne utlenianie natryskiwanych materiałów metalicznych, które zawsze następuje podczas natryskiwania innymi metodami natryskiwania cieplnego (płomieniowego, łukowego i plazmowego). Powłoki natryskiwane z zastosowaniem gazu zimnego cechuje szereg zalet, z których najważniejsze to mała zawartość tlenków, duża gęstość i stabilność składu fazowego. W artykule [4] opisano wyniki badań powłok natryskiwanych z proszków miedzi z zastosowaniem gazu zimnego. Podczas natryskiwania cząstki proszku miedzi osiągają prędkość od 300 do 1200 m/s. Otrzymano powłoki zwarte o dobrej przyczepności do podłoża. Metoda natryskiwania cieplnego z zastosowaniem gazu zimnego jest kosztowna i w Polsce mało rozpowszechniona.

Wyższą prędkość, dochodzącą nawet do 1500 m/s, natryskiwane cząstki mogą osiągnąć podczas natryskiwania detonacyjnego wykorzystującego energię wybuchowego spalania mieszaniny gazowej do nagrzania i nadania cząstkom sproszkowanego materiału powłokowego określonej wysokiej energii kinetycznej. Proces opisano w licznych artykułach [5,6,7] oraz w opisach patentowych, m.in.: RU94043006 (A), RU94031463 (A), US5542606 (A), CA570876 (A). Zaletą natryskiwania metodą

detonacyjną jest otrzymywanie powłok o wysokiej twardości, gęstości oraz przyczepności do podłoża.

Ze strony internetowej <http://www.advanced-coating.com/english/spraying-detonation.htm> odwiedzanej w dacie 13.06.2015 znany jest proces i urządzenie do natryskiwania cieplnego metodą detonacyjną. Urządzenie składa się z długiej lufy zamkniętej na jednym końcu i otwartej na drugim, chłodzonej wodą. Mieszanina tlenu i gazu palnego (najczęściej acetylen) jest podawana do lufy wraz ze sproszkowanym materiałem powłokowym. Mieszanina gazowa jest zapalana przez świecę zapłonową. Po detonacji powstaje gorący strumień gazów o dużej prędkości, który nagrzewa cząstki proszku do stanu plastycznego lub częściowo względnie całkowicie stopionego i nadaje im prędkość około 600 m/s. Po każdej detonacji lufa jest przedmuchiwana azotem. Zależnie od rodzaju użytej aparatury częstotliwość detonacji jest w zakresie 1-15 detonacji na sekundę.

Znane są powłoki otrzymane z proszku miedzi z wykorzystaniem natryskiwania cieplnego metodą detonacyjną, zawierające >90% miedzi i około 3-4% tlenu. Struktura typowej powłoki składa się ze spłaszczonych w wyniku uderzenia w podłoże cząstek proszku miedzi poprzedzielanych pasmami tlenków miedzi tworzących się na cząstkach miedzi podczas lotu i ulegających rozerwaniu w chwili uderzenia w podłoże.

Podczas lotu cząstki miedzi ulegają silnemu utlenieniu. Jest to podstawowa wada powłok miedzianych natrykiwanych cieplnie metodą detonacyjną. Duża ilość tlenków w powłoce układających się pasmowo pomiędzy ziarnami miedzi powoduje znaczne obniżenie spoistości powłoki oraz pogarsza połączenie z podłożem.

Istnieje zatem potrzeba opracowania powłok zawierających miedź jako główny składnik, które miałyby istotnie lepszą spoistość i połączenie z podłożem.

25 UJAWNIEŃ WYNAŁAZKU

Nieoczekiwanie okazało się, że powyższy cel spełniają powłoki otrzymane z proszku miedzi zawierającego struktury węglowe zawierające grafen, nanoszone przez natryskiwanie cieplne metodą detonacyjną.

Powłoki wg wynalazku zawierają 90-98% miedzi, do 6,7% węgla w postaci struktur węglowych zawierających grafen i 1,1-1,8% tlenu. Charakteryzują się zwartą strukturą, o niewielkiej porowatości.

Korzystnie twardość powłoki otrzymanej z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen, zmierzona metodą Vickersa - $HV_{0,1}$ - wynosi od 81 do 126.

Chropowatość powłok określona przez parametr Rz wynosi od 80 μm do 100 μm . Badanie wzrokowe wykazało, że natryskana powłoka jest równomierna, ma jednolity wygląd, pozbawiona jest miejscowych przebarwień i różnic chropowatości. Powłoka nie posiada pęcherzy, miejsc niepokrytych, grudek oraz niezwiązanych cząstek. W

5 żadnym miejscu powłoka nie odstaje od podłoża.

O dobrej spoistości powłoki otrzymanej z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen i jej dobrym połączeniu z podłożem świadczy próba zginania płytki stalowej oraz aluminiowej z natryskaną powłoką o kąt 90° na trzpieniu o

10 średnicy 10 mm. Badanie wykazało dobrą przyczepność i dobrą odkształcalność (brak rys i pęknięć na zgięciu) natryskanej powłoki.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób otrzymywania powłok z proszku miedzi z dodatkami struktur węglowych zawierających grafen przez natryskiwanie cieplne metodą detonacyjną. W sposobie wg wynalazku proszek miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen podawany jest z dozownika wraz z

15 azotem będącym gazem transportującym do jednostronnie zamkniętej komory detonacyjnej, do której wprowadzona została porcja łatwopalnej gazowej mieszaniny wybuchowej składającej się z tlenu i mieszaniny propanu i butanu zawierającej 18-55% propanu.

Na skutek inicjacji zapłonu od iskry ze świecy zapłonowej następuje detonacja

20 wybuchowa mieszaniny gazowej i tworzy się wysokociśnieniowa, naddźwiękowa fala uderzeniowa rozprzestrzeniana w strumieniu wysokociśnieniowego gazu wraz z cząstkami proszku. Za czołem fali detonacyjnej formuje się strumień metalizacyjny z

produktów spalania gazów i nagranych cząstek proszku, który przemieszcza się wraz z falą detonacyjną w kierunku otwartego wylotu lufy, zwiększając swoją prędkość i

25 nagrzewając się. Unoszone przez falę detonacyjną cząstki proszku, po przejściu przez wylot lufy, osiągają maksymalną prędkość 1400 m/s. Dwufazowy strumień, składający się produktów detonacji i cząstek proszku uderza z ogromną energią kinetyczną w

30 materiał podłoża tworząc powłokę. Proces realizuje się w cyklach roboczych z określoną zadaną częstotliwością wybraną z zakresu od 3 Hz do 10 Hz. Prędkość cząstek roboczych reguluje się poprzez dobór odpowiednich gazów roboczych i zmianę ich proporcji oraz odległość natryskiwania. Temperatura podłoża podczas natryskiwania nie przekracza 100°C . Otrzymane powłoki charakteryzują się dużą przyczepnością do podłoża i niską porowatością. Ich grubość wynosi od 50 μm do 300 μm .

RYSUNKI I PRZYKŁAD WYKONANIA WYNALAZKU

- Wynalazek jest bliżej przedstawiony na rysunkach i fotografiach, na których Fig. 1 przedstawia schemat budowy urządzenia detonacyjnego. Fig. 2 przedstawia obraz SEM powierzchni powłoki otrzymanej z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen wykonanej z wykorzystaniem natryskiwania
- 5 ciepłego metodą detonacyjną, Fig.3 przedstawia przekrój powłoki otrzymanej z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen wykonanej z wykorzystaniem natryskiwania ciepłego metodą detonacyjną, Fig. 4 przedstawia powłokę otrzymaną z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami
- 10 węglowymi zawierającymi grafen wykonaną z wykorzystaniem natryskiwania ciepłego metodą detonacyjną na podłożu ze stali S235JR, Fig. 5 i Fig. 6 przedstawiają powłoki z proszku miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen natryskane detonacyjnie na podłożu ze stali S235JR (Fig. 5) i aluminium (Fig. 6) po próbie zginania na pręcie o średnicy 10 mm o kąt 90°.
- 15 Wynalazek jest także przybliżony w niżej podanych przykładach wykonania, przedstawiających efekt natryskiwania powłok sposobem wg wynalazku na różnych podłożach.

PRZYKŁADY 1 – 5

- Wykonano natryskiwanie detonacyjne pięciu różnych podłoży proszkiem miedzi
- 20 otrzymanym sposobem wg zgłoszenia patentowego P.409141. Warunki natryskiwania, jednakowe dla każdego podłoża, są podane poniżej.

Materiał natryskiwany - proszek miedzi z wytworzonymi strukturami węglowymi zawierającymi grafen, otrzymany sposobem wg Przykładu 1 ze zgłoszenia patentowego P.409141.

- 25 Metoda wytwarzania powłoki – metoda detonacyjna natryskiwania ciepłego

Parametry natryskiwania:

- odległość natryskiwania – 160 mm, częstotliwość detonacji - 4 Hz,
- ciśnienie tlenu – 0,06 MPa,
- ciśnienie propanu–butanu (propan 40%, butan 60%) – 0,01 MPa,
- 30 ciśnienie azotu – 0,008 MPa

Przykład nr	Podłoże	Efekt
1	stal S235JR	otrzymano powłokę o niskiej porowatości, dobrze przylegającą do podłoża (brak rys i pęknięć na zgięciu w próbie zginania o kąt 90° na trzpieniu o średnicy 10 mm)
2	stal nierdzewna	
3	aluminium	
4	ceramika SiC	
5	miedź	

WYKAZ LITERATURY NIEPATENTOWEJ CYTOWANEJ W OPISIE STANU

5 TECHNIKI

1. A.Sova, D.Pervushin, I.Smurov. Development of multimaterial coatings by cold spray and gas detonation spraying. *Surface&Coatings Technology*. 205 (2010) 1108-1114
- 10 2. H.Kreye, F.Gartner, T.Schmidt, T.Stoltenhoff, H.Richter, H.Assadi: Schichten und Strukturen durch Kaltgasspritzen. *Fachbereich Maschinenbau* 2005, 27-32
3. E.Godlewska, W.Żórawski, K.Mars: Powłoki Mg₂Si natryskiwane zimnym gazem. *Inżynieria Materiałowa* Nr 4/2011, s.421-424
- 15 4. T. Kairet, M. Degrez, F. Campana, and J.-P. Janssen: Influence of the Powder Size Distribution on the Microstructure of Cold-Sprayed Copper Coatings Studied by X-ray Diffraction (Submitted March 9, 2007; in revised form August 13, 2007)
5. T.Babul: Podstawy procesu natryskiwania detonacyjnego powłok NiCrBSi i WC/Co. Monografia, Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa, 2011
- 20 6. T.Babul: Wybrane aspekty formowania powłok amorficznych na bazie niklu metodą natryskiwania detonacyjnego. *Przegląd Spawalnictwa* 8/2007

7. T.Babul, J.Jeleńkowski, P.Oleszczuk: Struktury powłok WC-Co i podłoży ze stali węglowych uformowanych natryskiwaniem detonacyjnym. Inżynieria Materiałowa Nr4/2010, s.841-845

5

PEŁNOMOCNIK:

Rzecznik Patentowy


mgr inż. Aleksander Suszeł

Wykaz oznaczeń do Fig. 1

- 1 dozownik proszku
- 2 azot
- 3, 10 układ chłodzenia
- 4 zabezpieczenia
- 5 propan-butan
- 6 tlen
- 7 układ zapłonowy
- 8 komora detonacyjna
- 9 lufa
- 11 natryskiwane podłoże

PEŁNOMOCNIK:

Rzecznik Patentowy

mgr inż. Aleksander Suszek

