

# Wpływ obróbki powierzchni przy użyciu zimnej plazmy na przyczepność powłoki galwanicznej do kompozytu grafitowego i jej przydatność w procesach lutowania miękkiego

The influence of cold plasma-surface modification on the grip of the electroplating finish to graphite composite and for its usefulness in soldering processes

## Streszczenie

W artykule przedstawiono problematykę dotyczącą przygotowania powierzchni kompozytu grafitowego przed nałożeniem galwanicznej powłoki miedzianej i jej wpływ na proces lutowania miękkiego w połączeniach z materiałami metalicznymi. Na próbki z kompozytu grafitowego, którego powierzchnię przygotowano różnymi metodami, oraz w końcowej obróbce przy użyciu zimnej plazmy, wytworzonej w atmosferze argonu, naniesiono galwanicznie warstwę miedzi, a następnie wykonano badania przyczepności powłoki do podłoża. Wyniki te porównano z wcześniej przeprowadzonymi pomiarami wytrzymałościowymi złączy kompozytu z naniesioną powłoką miedzianą, lutowanych na miętko z elementami ze stopu aluminium PA38 (6060).

**Słowa kluczowe:** kompozyt grafitowy; lutowanie miękkie; powłoki galwaniczne; zimna plazma

## Abstract

In the article issues concerning preparing the surface of graphite composite before putting the galvanic copper layer and its influence on the soldering process were described in connections with metallic materials. To samples of graphite composite, of which the area was prepared with different methods, and in final processing using cold plasma, produced in the atmosphere of argon, galvanic a layer of copper was put, and then a research on the grip of the layer was performed to base material. The results were compared with earlier conducted endurance measurements of connectors of composite with the copper layer, soldered on softly with elements of the alloy of PA38 aluminium (6060).

**Keywords:** graphite composite; soldering; galvanic coats; cold plasma

## Wstęp

Spajanie materiałów takich, jak ceramika, grafit i materiały kompozytowe na osnowie grafitu stanowi zwykle duży problem technologiczny. Połączenia te są zwykle wykonywane poprzez procesy lutowania wysokotemperaturowego w próżni, w których decydujący wpływ mają zjawiska o charakterze dyfuzyjnym [6]. Obserwując liczne doniesienia literaturowe mówiące o wpływie obróbki zimną plazmą na stan i aktywność powierzchni materiałów [3,7,8,11], które zostały przygotowane przy użyciu tej technologii, można przypuszczać, że może ona poprawić powierzchnię także dla potrzeb nakładania powłok galwanicznych. Połączenia materiałów wytworzonych na osnowie grafitu z aluminium i jego stopami znajdują zastosowanie w urządzeniach przewodzących prąd elektryczny, dlatego też złącza muszą cechować się odpowiednią przewodnością

elektryczną i wytrzymałością mechaniczną. Dobrą przewodność elektryczną można uzyskać stosując połączenie metaliczne uzyskane w procesie lutowania miękkiego. Lutowanie grafitu w sposób bezpośredni jest jednak niemożliwe do wykonania z uwagi na brak jego zwilżalności lutami miękkimi [9,10].

## Materiały użyte do badań

W badaniach zastosowano materiał kompozytowy na bazie koksu pakowego z dodatkiem grafitu (spełniającego funkcję smaru) i 40% wag. ziaren Cu jako napełniacza, sklejo-nych żywicą wypaloną do węgla szklistego, dostarczonego przez firmę Carbo-Graf Sp. z o.o., z Raciborza.

Dr hab. inż. Zbigniew Zimniak, prof. PWR; prof. dr hab. inż. Zbigniew Mirski; mgr inż. Ireneusz Ciepacz; dr hab. inż. Kazimierz Granat prof. PWR; dr inż. Tomasz Wojdat – Politechnika Wrocławska.

Autor korespondencyjny/Corresponding author: [zbigniew.zimniak@pwr.edu.pl](mailto:zbigniew.zimniak@pwr.edu.pl)

Wyżej wymieniony materiał poddano obróbce przygotowania powierzchni, nałożono warstwę powłoki galwanicznej miedzianej, a następnie poddano badaniom przyczepności powłoki do podłoża metodą „pull-off” przy użyciu testera ELCOMETER 510, wg normy PN-EN ISO 4624:2004.

## Zakres badań

Zrealizowano następujący zakres badań:

- przygotowanie powierzchni materiału kompozytowego:
  - odtłuszczenie ultradźwiękowe,
  - aktywacja w bezwodniku chromowym;
- pomiary zwilżalności powierzchni kompozytu grafitowego po każdym ze sposobów przygotowania powierzchni;
- pomiary chropowatości powierzchni kompozytu grafitowego przed nałożeniem powłoki galwanicznej;
- wstępne zarysowanie powierzchni przed nałożeniem warstwy galwanicznej za pomocy głowicy 10 mm testera ELCOMETER 510 [2];
- obróbka powierzchni przy użyciu zimnej plazmy;
- naniesienie galwanicznej powłoki miedzianej na kompozyt grafitowy;
- pomiary przyczepności powłoki galwanicznej do powierzchni kompozytu grafitowego metodą zrywania powłoki (metoda pull-off);
- opracowanie wyników i wnioski.

Przygotowanie powierzchni materiałów przed nałożeniem powłoki galwanicznej ma zasadnicze znaczenie dla jej przyczepności do podłoża, a w przypadku powłok stanowiących warstwy pośrednie w połączeniach lutowanych ważne też jest znaczne rozwinięcie powierzchni oraz usunięcie wszelkiego rodzaju pozostałości po obróbce strumieniowo-ścierniej. Do badań wytypowano następujące sposoby przygotowania powierzchni:

- obróbka szlifierska,
- obróbka strumieniowo-ścierna,
- obróbka chemiczna,
- obróbka przy użyciu zimnej plazmy w atmosferze argonu wcześniej przygotowanych podłożu.

## Przygotowanie powierzchni materiału kompozytowego

Szlifowanie próbek przeprowadzono przy użyciu papieru ściernego o gradacji 180. Obróbkę strumieniowo-ścierną zrealizowano przy użyciu korundu o gradacji 30. Po obróbce

szlifierskiej próbki były myte w myjce ultradźwiękowej, płukane, aktywowane w roztworze bezwodnika chromowego, ponownie płukane i suszone. Część próbek bezpośrednio przed obróbką galwaniczną poddano obróbce przy użyciu zimnej plazmy, wytworzonej w atmosferze argonu (rys. 1) [11].

Plazma, ze względu na odmienne od fazy stałej, ciekłej i gazowej właściwości, powstaje w temperaturach, w których średnie energie kinetyczne cząstek przekraczają wartość potencjału jonizacyjnego. Plazma niskotemperaturowa jest najczęściej gazem zjonizowanym w niewielkim stopniu, o dużej lub bardzo dużej zawartości cząstek neutralnych w skład której wchodzi jądra atomów, cząstki elementarne (wolne elektrony), a także, atomy, ich jony oraz cząsteczki. Zastosowanie takiej plazmy pozwala na zwiększenie energii powierzchniowej łączonych materiałów. Plazma tego typu stosowana była do tej pory tylko do obróbki powierzchni tworzyw sztucznych w celu otrzymywania specjalnych właściwości potrzebnych do procesów klejenia, czyszczenia czy poprawy zwilżalności lub ścieralności [3,4].

Zaprojektowane urządzenie do obróbki plazmowej charakteryzuje się mocą 300 W oraz napięciem pracy 18 kV. Oddziaływanie plazmy na powierzchnię kompozytu grafitowego spowoduje znaczne zwiększenie energii powierzchniowej (zmniejszenie kąta zwilżania), co przyczyni się do lepszej przyczepności nanoszonej powłoki [4].

## Badania aktywności powierzchni

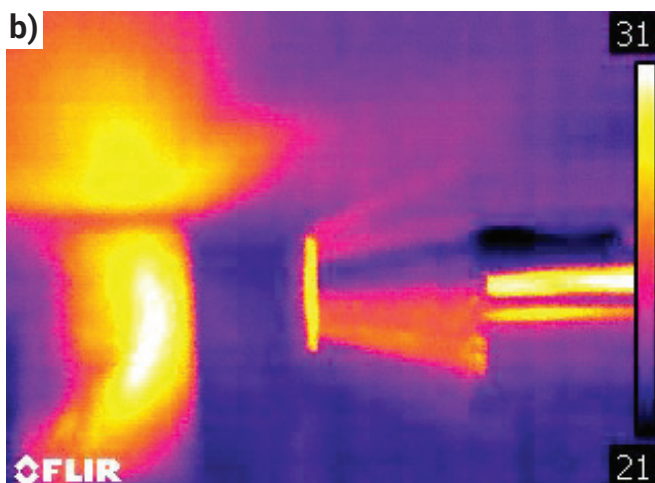
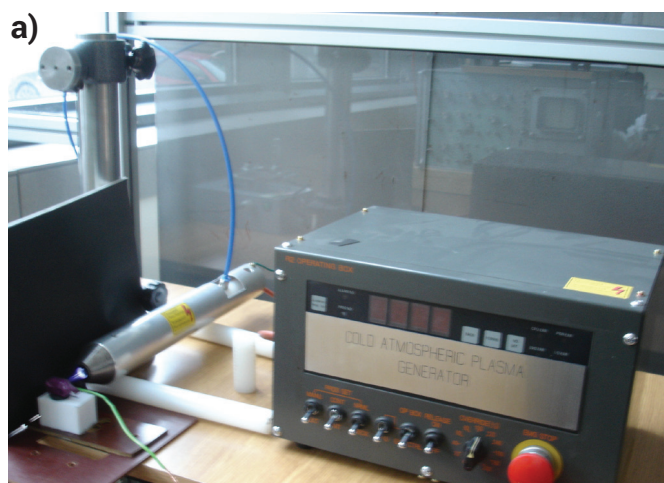
Obróbka powierzchni i jej wpływ na parametry zwilżalności powierzchni, zbadano przy użyciu metody kropłowej (Test Tinte) Firmy Tigres GmbH [5] (tabl. I) oraz porównawczo

**Tablica I.** Wyniki testu kropłowego na energię zwilżalności powierzchni po różnych rodzajach przygotowania powierzchni kompozytu grafitowego

**Table I.** Results of the drop test for energy of surface wettability after different types of surface preparation of graphite composite

Rodzaj testu [mN/m]	28	36	42	48	58	72
Rodzaj obróbki						
Szlifowanie	●	●	●	●	●	●
Szlifowanie+plazma	●	●	●	●	●	●
Strumieniowo-ścierna	●	●	●	●	●	●
Strumieniowo-ścierna+plazma	●	●	●	●	●	●

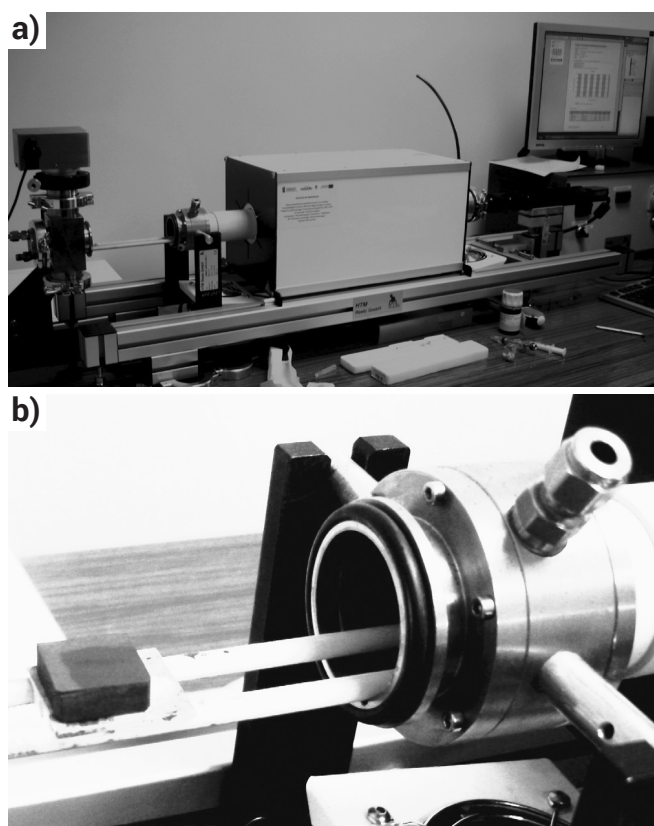
● – brak zwilżania, ● – zwilżanie



**Rys. 1.** Obróbka materiału kompozytowego przy użyciu zimnej plazmy: a) widok ogólny, b) pomiar temperatury plazmy kamerą termowizyjną  
**Fig. 1.** Treatment of a composite material using a cold plasma: a) general view, b) plasma temperature measurement with a thermal imager

gdzie było to możliwe przy zastosowaniu analizatora energii powierzchniowej KRUSS DS. AHT-12 z oprogramowaniem HTM firmy Reetz GmbH (rys. 2).

Badania przy użyciu analizatora ATH12 firmy KRUSS możliwe były do wykonania tylko dla próbek szlifowanych i potwierdziły one wyniki testu kropkowego. Jedynie dla obróbki strumieniowo-ścierniej z oddziaływaniem plazmy uzyskano zwilżanie w każdym teście.



Rys. 2. Analizator energii powierzchniowej firmy KRUSS model AHT12 (a, b)

Fig. 2. Surface energy analyzer KRUSS model AHT12 (a, b)

## Pomiary chropowości powierzchni

Rodzaje obróbki powierzchni oraz otrzymane parametry chropowości  $R_a$  i  $R_z$  przedstawiono w tabelicy II. Zgodnie z oczekiwaniami, największą chropowość uzyskano dla powierzchni przygotowanych poprzez obróbkę strumieniowo-ścierną. Oddziaływanie plazmy spowodowało nieznaczne wygładzenie tych powierzchni. Podane wyniki są wartościami średnimi z trzech pomiarów.

## Pokrywanie próbek powłoką galwaniczną

Do pokrywania próbek kompozytowych wybrano powłokę miedzianą. Proces pokrywania realizowano przy użyciu bezcynankowej alkalicznej kąpeli do miedziowania SUR-TEC 864. Jest to kąpiel wytworzona na bazie pirofosforanów [5,12] (rys. 3).

Parametry pokrywania galwanicznego były następujące:

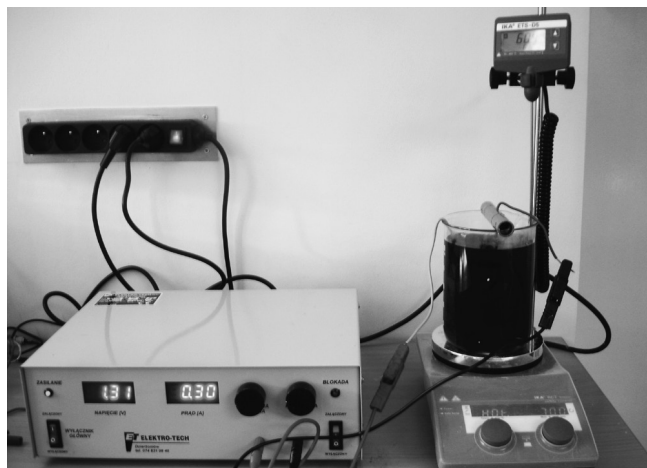
- temperatura procesu: 60 °C,
- czas procesu: 60 min,
- gęstość prądu: 3 A/dm<sup>2</sup>.

Na rysunku 4 pokazano przekrój poprzeczny naniesionych powłok miedzianych na podłożu kompozytu grafitowego, przygotowanego przez szlifowanie i obróbkę strumieniowo-ścierną.

Tablica II. Wpływ rodzaju obróbki powierzchni na wielkość parametru chropowości materiału kompozytowego

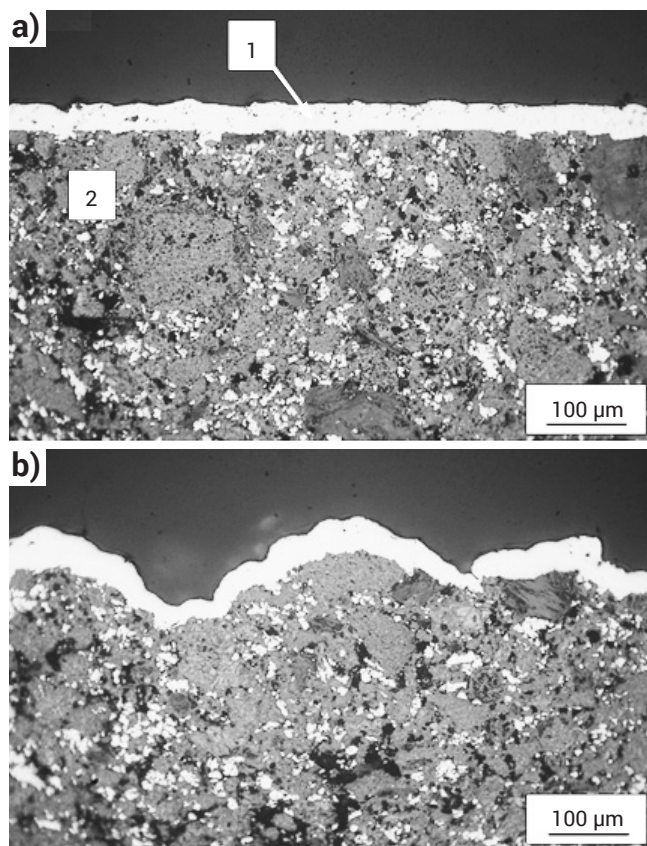
Table II. The influence of the surface treatment type on the roughness parameter of the composite material

Rodzaj obróbki	$R_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]
Szlifowanie	2,71	18,38
Szlifowanie+plazma	2,62	17,14
Strumieniowo-ścierna	9,49	52,09
Strumieniowo-ścierna+plazma	7,56	45,83



Rys. 3. Zestaw do nakładania miedzianej powłoki galwanicznej z kąpeli alkalicznej

Fig. 3. Stand for applying a copper galvanic coating from an alkaline bath



Rys. 4. Powłoki miedziane na podłożu kompozytu grafitowego, przygotowanego przez: a) szlifowanie, grubość powłoki 35  $\mu\text{m}$ , b) obróbkę strumieniowo-ścierną, grubość powłoki 20÷50  $\mu\text{m}$ ; 1 – powłoka Cu, 2 – kompozyt grafitowy

Fig. 4. Copper coatings on a graphite composite substrate prepared by: a) grinding, 35  $\mu\text{m}$  coating thickness, b) abrasive blasting, coating thickness 20÷50  $\mu\text{m}$ ; 1 – Cu coating, 2 – graphite composite

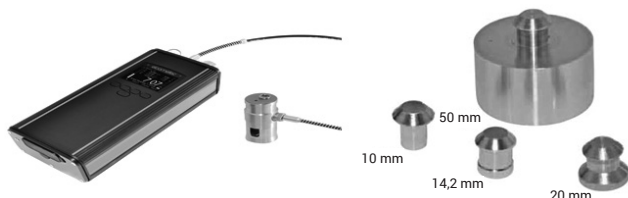


## Test przyczepności powłoki miedzianej do kompozytu grafitowego

Test przyczepności nałożonych powłok miedzianych na powierzchni przygotowanych w różny sposób próbek z kompozytu grafitowego przeprowadzono przy użyciu urządzenia ELCOMETER 510 z głowicą zdzierającą  $\varnothing 10$  mm (rys. 5).

Wstępnie zarysowano urządzeniem próbki nie pokryte, aby określić punkt odniesienia dla poszczególnych rodzajów podłoża [1].

Otrzymane wyniki zamieszczono w tablicy III, porównując je z wcześniej otrzymanymi wynikami ze statycznej próby ścinania połączeń lutowanych detali ze stopu aluminium PA38.



Rys. 5. Tester przyczepności powłok ELCOMETER 510 z głowicami pomiarowymi

Fig. 5. Adhesive tester ELCOMETER 510 for coatings with measuring warheads

Tablica III. Wyniki testu wytrzymałości na oderwanie powłoki galwanicznej od podłoża

Table III. Results of the test of resistance to peeling off the galvanic coating from the substrate

Lp.	Przygotowanie powierzchni	Napężenie potrzebne do oderwania powłoki Pz [MPa]	Wytrzymałość R <sub>s</sub> średnia z prób statycznego ścinania [MPa]
1.	szlifowanie	7,0	6,3
2.	szlifowanie+plazma	9,6	9,4
3.	obróbka strumieniowo-ścierna	14,8	12,5
4.	obróbka strumieniowo-ścierna+plazma	22,8	17,6

Charakter połączenia nałożonych powłok galwanicznych miedzianych na podłożu z kompozytu grafitowego obrabianego przez obróbkę szlifierską był przeważnie adhezyjny. Natomiast w przypadku próbek po obróbce strumieniowo-ścierniej i obróbką z użyciem zimnej plazmy, charakter połączenia był mieszany, tj. częściowo adhezyjny, a częściowo kohezyjny.

## Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

1. Wytwarzanie dobrej jakości połączeń kompozytu grafitowego ze stopem aluminium PA38 metodą lutowania miękkiego wymaga zastosowania galwanicznej warstwy pośredniej Cu o grubości ok.  $5 \div 50$   $\mu\text{m}$  naniesionej na podłożu grafitowe.
2. Decydujący wpływ na przyczepność naniesionych powłok miedzianych na podłożu z kompozytu grafitowego ma sposób przygotowania powierzchni materiału podłoża. Zastosowanie obróbki strumieniowo-ścierniej powierzchni połączonej z obróbką zimną plazmą z zastosowaniem argonu, umożliwia prawie dwukrotny wzrost wytrzymałości na oderwanie powłoki od podłoża.
3. Zastosowanie dodatkowo obróbki zimną plazmą powierzchni pod pokrycie galwaniczne zwiększa w sposób znaczący przyczepność powłoki do podłoża.

## Literatura

- [1] Adams R.D.: Adhesive bonding Science, technology and application, Woodhead Publishing Limited 2005.
- [2] Biestek T., Sękowski S.: Metody badań powłok metalowych, WNT, Warszawa 1973.
- [3] Borgia G., Chipier A., Rusu I.: Using a He + N<sub>2</sub> dielectric barrier discharge for the modification of polymer surface properties, Plasma sources Sci. Technol., 2006, 15, pp. 849-857.
- [4] Stryczewska H.D.: Technologie zimnej plazmy, Wytwarzanie, modelowanie, zastosowania, Elektryka, 201, zeszyt 1 (217), rok LVII, Instytut Podstaw Elektrotechniki i Elektrotechnologii, Politechnika Lubelska, Lublin 2014.
- [5] Campbell F., Fraunhofer J.A.: Surface Technology, 1976, 4, pp. 403-406.
- [6] Chmielewski T.: Wykorzystanie energii kinetycznej tarcia i fali detonacyjnej do metalizacji ceramiki, Prace naukowe PW, Seria Mechanika, Zeszyt 232, Warszawa 2012.
- [7] Critchlow G.W., Brewis D. M.: Review of surface pretreatments for aluminium alloys, Int. J. Adhes. Adhes., 1996, 16, pp. 255-275.
- [8] Iorio I. De, Leone C., Nele L., Tagliaferri V.: Plasma treatments of polymeric materials and Al alloy for adhesive bonding, J. Mater. Process Technol., 1997, 68, pp. 179-183.
- [9] Mirski Z., Wojdat T., Stachowicz M.: Soldering of aluminium with copper and steel using intermediate layer Zn-Ni, Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2015, vol. 15, nr 4, pp. 903-910.
- [10] Mirski Z., Wojdat T., Piwowarczyk T., Granat K., Derlukiewicz W., Ciepacz I., Jakubczyk A.: Lutowanie miękkie kompozytu grafitowego ze stopem aluminium PA38, Przegląd Spawalnictwa, 2016, vol. 88, nr 9, s. 50-55.
- [11] Tioshifuji J., Katsumata T., Takikawa H., Sakakibara T. & Shimizu I.: Cold arc-plasm jet on the atmospheric pressure for surface modification, Surface and Coating Tech. 2003, 171, pp. 302-306.
- [12] Wiedemann R., Motta de Sillos R.: Technical Handbook, Surface Treatments, 2007, pp. 136-138.