

## 熱處理對銅金屬熔射層機械性質之影響

張家華\*、吳貞欽、林義宗

### The Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Thermal-Sprayed Copper Layer

C. H. Chang\*, J. C. Wu, and Y. T. Lin

#### 摘 要

在眾多的金屬沉積技術中，銅金屬熔射因堆疊速度較快，極適合於電鑄翻模後之增厚作業。然而，質地硬脆、機械強度較差為銅金屬熔射之主要缺點。本研究係使用火焰熔射法 (Flame Spray Coating) 將純銅熔射於 SAE1020 低碳鋼基材上，再經不同溫度 (200~ 800°C)、時間 (1~8小時) 之熱處理，來探討熱處理對銅金屬熔射層機械性質之影響。由硬度測試結果顯示，隨著熱處理溫度與時間漸增，銅熔射層硬度、電阻係數及彎曲強度均隨之下降。由實驗結果發現銅熔射層的熱處理效果與原銅材相近，印證銅熔射層可藉熱處理改變其機械性質，有助於銅熔射技術之推廣應用。由金相顯微鏡表面觀察，顯示經熱處理後之銅熔射層表面結構較緻密，界面氧化層漸趨不明顯。由腐蝕浸泡試驗結果顯示，熔射銅層經 400°C 熱處理 8 小時後，其抗蝕性亦可獲得改善。

關鍵詞：銅熔射；機械性質；熱處理。

#### ABSTRACT

The deposition rate of thermal spraying was much faster than the other deposition techniques. It's very suitable for back up application of electroformed mold insert. However, the major problems of thermal sprayed copper coating are poor mechanical properties and strength. In this study, we sprayed pure copper on a SAE 1020 low carbon steel substrate by flame spraying. The thermal sprayed layer was subsequently treated in distinct temperature (200°C-800°C) and time(1-8 hours) to estimate the effect of heat treatment. The experimental results indicated that the hardness, electrical resistivity, and bending strength of copper layers were decreased with increasing temperature. The effect of heat treatment on thermal-sprayed copper layer was similar to the copper raw material. The observed micrographs showed that the thermal-sprayed copper layers were much more denser after heat treatment, and their oxide barrier disappeared. The results of nitric acid solution dipping also indicated that the corrosion resistance of thermal-

sprayed copper layer were improved after 8 hr heat treatment above 400°C.

Keywords: thermal-sprayed copper coating; mechanical property; heat treatment.

## 一、前言

熔射是一種新穎的表處技術，利用熔射技術可將金屬、陶瓷、陶金及塑膠等材料噴覆在工件表面。熔射層的厚度因實際應用不同，由數十微米至數十厘米不等。熔射材料經熔融、霧化、噴覆等步驟後在底材上形成皮膜，熔射皮膜的應用包括防蝕、耐磨、抗氧化、耐熱、絕熱、導電、導熱、硬面、止滑、防焰、模具增厚、放電電極、快速模具、EMI/RFI、濾材、燃料電池電極等。皮膜之性質隨熔射方式及參數調整而定。<sup>[1-3]</sup>

銅之導電度及導熱度在金屬中僅次於銀，因此被大量應用於電子業之導電用途，如電容器、散熱器、火車輪接地、印刷輥輪及 EMI 防制等。銅的電化學電位介於鎳與黃銅之間，屬貴金屬之一，本身具有極佳的耐蝕性，可熔射於鋼材上形成緻密的保護膜。熔射銅除了應用於傳統的表面改質之外，亦可應用於電鑄模仁增厚、快速模具、佛具裝飾塗裝及放電加工電極製作。

金屬熔射皮膜常見之後處理方式包括減少皮膜孔隙度的有機塗料封孔處理；改善碳化鎢皮膜耐磨性及強度之低溫鋅料滲透處理；<sup>[4]</sup> 改善皮膜緻密性、延展性及耐蝕性之熱擴散處理；減少孔隙度、增加熔射層界面鍵結強度之雷射熱熔處理；<sup>[5]</sup> 增加皮膜與底材界面擴散效果及改善皮膜耐衝擊性之熱均壓處理；降低軟質皮膜（如鉛、錫）孔隙度之摩擦處理；改善皮膜硬度之電鍍處理及改善機械強度之珠擊法等。

由於熔射層係由數十道乃至數百道薄層堆疊而成，其皮膜性質與熔射原材有所差異。例如銅熔射應用於電鑄模仁增厚作業，最常遭遇之難題為熔射層質地硬且脆，因此加工不易。應用於放電加工電

極，則因銅熔射層導電度下降而導致電極之消耗量增加。由於銅線經熔射成膜後，其強度及物性與原材已不盡相同，因此，本研究嘗試利用熔射後熱處理方式，評估熱處理對火焰熔射銅層機械性質（如硬度、強度、導電度及防蝕性能）的影響。並藉由金相顯微鏡觀察熱處理後熔射層界面結構的變化。

## 二、實驗方法

金屬熔射銅層係利用火焰熔射方式噴覆於 SAE1020 低碳鋼上，低碳鋼尺寸為 50mmX 100mmX 10mm。熔射設備為 SULZER METCO 14E 線材火焰熔射槍，熔射線材為純度 98% 之純銅線，線徑為 1/8 英吋，電阻係數為  $1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，硬度值為 Hv112，熔射銅參數列於表 1。

低碳鋼於熔射前，先使用 #G25 金鋼砂噴砂至 Sa 2 1/2，並於噴砂後表面噴覆氮化硼高溫離型劑。當熔射銅層厚度達 4mm 後即停止熔射，將熔射銅層與低碳鋼分離後得到 50mmX 100mmX 4mm 的熔射銅層，熔射銅層經放電線切割後研磨成 4mmX 4mmX 45mm 的條狀。最後將加工後之熔射銅試樣分別以 200°C、400°C、600°C 及 800°C 四種不同溫度進行熱處理，熱處理時間分別為 1-8 小時，每隔 1 小時取樣一次，於空氣中冷卻。經熱處理之熔射銅試片再進行硬度、電阻係數、彎曲強度及金相顯微鏡觀察。

### (1) 硬度測試

經熱處理後的熔射銅層以 Matsuzawa MXT70 數位式維式微硬度計量測硬度值，實驗使用方錐型壓痕器，壓力為 0.1kgf。每一試樣測試五次，取其五點平均硬度值。實驗結果列於表 2。熱處理溫度及

時間對硬度值之關係如圖 1 所示。

## (2) 電阻係數測試

經熱處理後的熔射銅層以 HP 數位微電阻計 (HP 34420A Nanovolt/Micro Ohm Meter) 量測電阻值，試樣的量測長度為 4cm。因電阻係數與試樣的截面積成正比，而與試樣的長度成反比。電阻係數計算公式如下：

$$\bar{\rho} = R \cdot A / L$$

$\bar{\rho}$ ：電阻係數

R：電阻值

A：截面積

L：長度

電阻係數實驗結果列於表 3，熱處理溫度及時間與電阻係數之關係圖如圖 2 所示。

## (3) 三點彎曲強度測試

經熱處理後的熔射銅試樣依 ASTM C1161 規範進行三點彎曲強度測試(使用儀器為弘達 HF8116 萬能試驗機)，測試台速度 0.5mm/min，實驗結果列於表 4，熱處理溫度及時間與彎曲強度之關係圖，如圖 3 所示。

## (4) 顯微結構觀察

顯微結構觀察用試樣依 ASTM E1920<sup>[6]</sup> 的原則製備，試片之取樣垂直於熔射層，以便觀察熔射層膜厚及熔射層與基材之界面關係。經不同熱處理條件後之熔射銅層試樣先以砂紙研磨至 #1200 後，再以 1.0  $\mu\text{m}$  氧化鋁粉拋光。拋光後試樣利用金相顯微鏡觀察，圖 4～圖 9 為不同熱處理條件下的金相圖。

## (5) 腐蝕浸泡實驗

調配體積濃度為 6.5%、13% 及 32% 的硝酸 (Merck 試藥級) 溶液，經不同溫度及時間熱處理後的熔射銅試樣於浸泡之前使用五位天平 (METTLER AT261) 先稱重，每一種不同的硝酸溶

液浸泡時間為 15 分鐘，浸泡後試樣以熱風機吹乾後再稱重一次。將試樣浸泡前、後的重量差除以試樣浸泡前重量，得到不同熱處理的熔射銅試樣在不同濃度之硝酸溶液中的重量損失率。實驗結果如表 5 所示。

## 三、結果與討論

(1) 由熱處理溫度與時間對電阻係數之關係圖 (圖2) 及數據 (表 3) 發現，熔射銅層之電阻係數隨著熱處理溫度上升及熱處理時間之增加有下降的趨勢。與未經熱處理的熔射銅層比較，200 $^{\circ}\text{C}$  之處理溫度對電阻係數的下降並不明顯。當熱處理溫度提升至 400 $^{\circ}\text{C}$  時，電阻係數將大幅下降，下降幅度可達 50%。將熱處理溫度再提高至 600 $^{\circ}\text{C}$  及 800 $^{\circ}\text{C}$  後，發現電阻係數持續下降，惟下降的趨勢漸緩。經 800 $^{\circ}\text{C}$  及 8 小時熱處理後，電阻係數已下降至  $3.45 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(2) 由熱處理溫度與時間對硬度值的關係，如圖1與表2所示。發現原銅材之硬度值為 Hv112，經火焰熔射後的硬度值可提高至 Hv 124 ~ 133。隨著熱處理溫度之上升及熱處理時間之增長，熔射銅層硬度呈現明顯下降的趨勢。影響熔射皮膜硬度之因素甚多，其中包括皮膜孔隙度、皮膜缺陷、微裂紋、金屬氧化程度、未熔材料的多寡及熔射參數，其中尤以熔射參數的影響最大<sup>[4,7]</sup>。我們可用簡單的數學模型來描述未熔融原材性質如粒徑、熱傳係數及熔點等。與熔射參數的關係

$$S (K \Delta T)^2 / V \mu \geq L^2 D^2 / 16P$$

S 為熔射距離；

K 為邊界層平均的熱傳係數

$\Delta T$  為邊界層的平均溫度梯度

V 為燃氣平均流速

$\mu$  為燃氣平均粘度

L 為粉末在熔點下每單位體積之熱容

D 為平均粒徑

P為原材密度

由上式可以得知粉末完全熔融的臨界粒徑與粉末停留在加熱區的臨界停留時間。粉末停留的臨界時間視熔射距離、燃氣速度以及燃氣的熱能而定。熔射參數中氧-乙炔流量決定熔射火焰為中性焰、氧化焰（氧氣過量）或還原焰（乙炔過量），會直接影響熔射皮膜之氧化程度；熔射燃氣的流速則決定熔融金屬液滴在空氣中停留的時間及皮膜的緻密性；熔射霧化壓力則決定皮膜之粗細度。這些熔射參數均會影響熔射皮膜的硬度值。

- (3) 由圖 3 與表 4 之抗拉強度測試結果顯示，隨著熱處理溫度的上升及熱處理時間的增長，熔射銅層之抗拉強度呈現明顯下降的趨勢。亦即熱處理對增加銅熔射層強度並無實質的助益。
- (4) 火焰熔射中燃氣之速度決定金屬熔融液滴由熔射槍抵達基材的時間，同時決定金屬氧化的程度與皮膜的緻密程度。金屬熔融液滴在飛行途中，外圍會先產生氧化層，當金屬液滴衝擊至底材時氧化層則包覆在熔射層的外圍，如此層層相疊，由顯微鏡觀察發現，沿著熔射試樣的橫截面，可以清楚看到各熔射層間的氧化層，這些氧化層累積較高的能量，是容易產生腐蝕的位置<sup>(8-12)</sup>。未經研磨及熱處理熔射試樣之顯微照片如圖 4 所示，熔射皮膜有許多孔隙。經研磨後但未熱處理的熔射試樣顯微照片如圖 5 所示，由顯微鏡觀察發現：經研磨後的熔射皮膜孔隙度明顯減少，隨著熱處理溫度及時間之增加，銅熔射皮膜之氧化層愈不明顯。圖 6~圖 9 分別為銅熔射層在 200°C、400°C、600°C 及 800°C 熱處理 8 小時的顯微照片，由圖 9 顯示銅熔射皮膜經 800°C，8 小時熱處理，其界面之氧化層已呈融合狀態。
- (5) 由表 5 的實驗結果發現，當硝酸濃度為 6.5% 及 13% 時，熱處理前後的熔射銅重量損失率並無明顯差異，當提高硝酸溶液濃度至 32% 時，未處理 (BLANK) 與經 200°C 熱處理 8 小時的試樣，重量損失率分別為 16.65 及 18.09%，而經

400°C、600°C 及 800°C 各處理 8 小時的試樣，其重量損失率則有明顯下降，分別為 11.69%、10.57% 及 10.91%，顯示其抗蝕性漸佳。

#### 四、結論

- (1) 由實驗結果發現，銅熔射層因氧化物生成而導致導電度下降，未經熱處理前之電阻係數約為原材的 5 倍，證實經適當熱處理後的銅熔射層可降低電阻係數，而提高銅熔射層的導電度。
- (2) 銅熔射層應用於電鑄模仁增厚時，因熔射層質地硬且脆，往往在模具加工過程中脫層或崩塌，經熱處後的銅熔射層硬度值降低，有助於銅熔射層的後續加工。
- (3) 由顯微鏡觀察發現，熔射層研磨處理具有填補孔隙的作用，進而達到封孔的效果。經熱處理後之銅熔射皮膜氧化層有減少的趨勢。
- (4) 由抗拉強度測試結果發現，熱處理並無法增加銅熔射層的強度，此一現象與原材類似。
- (5) 銅熔射層之熱處理效果與純銅相近，由此可推斷適合純銅的熱處理方式均可應用於銅熔射層。
- (6) 熔射銅層經 400°C 以上，熱處理 8 小時後，熔射層的腐蝕重量損失率有下降的趨勢，顯示其抗蝕性較佳。

#### 五、參考文獻

1. E. R. Sampson, Thermal Spray Coatings for Corrosion Protection: An Overview, Dec (1997)27.
2. R. Menon, New Developments in Hardfacing Alloy, Welding Journal, Feb(1996)51.
3. R. Walker and B. Barnes, HVOF Spray Coatings for Reclamation Material & Design, 15(1994)323.
4. Thermal Spraying: Practice, Theory and Application, American Welding Society (1985).

5. Kobylanska-Szkaradek et al., Influence of Laser Remelting Treatment upon Structure of Oxides Thermal Sprayed Coatings, SPIE Proceedings, 2(1995)202.
6. ASTM E1920-97, Standard Guide for Metallographic Preparation of Thermal Sprayed Coatings.
7. T. Valente, Statistical Evaluation of Vicker's Indentation Test Results for Thermally Sprayed Materials, Surface and Coating Technology 90(1997).
8. B. Fitzsimons, Thermal Spray Metal Coatings for Corrosion Protection, Corrosion Management, Dec. (1995).
9. R. A. Sulit, AWS Guide for the Protection of Steel with Thermal Spray Coatings of Aluminum and Zinc and Their Alloys and Composites , National Thermal Spray Conference, Anaheim, CA, 7-11 , June (1993) .
10. B. A. Shaw and P. J. Moran, Characterization of the Corrosion Behavior of Zinc-Aluminum Thermal Spray Coatings, MP, Nov. (1985) .
11. B. A. Shaw and A. G. S. Morton, Marine Thermal Spray Coatings? Marine Performance and Mechanisms, Corrosion Branch David Taylor Research Center Bethesda, Maryland, USA.
12. J. C. Zoccola, H. E. Townsend, A. R. Borzillo, and J. B. Horton, Atmospheric Corrosion Behavior of Aluminum-Zinc Alloy-Coated Steel, ASTM STP 646, (1978).

表1. 火焰熔射參數

Table 1. Parameters of thermal spraying

熔射參數	參考值
壓縮空氣壓力	70psi
壓縮空氣流量	52cfm
熔噴時乙炔壓力/流量	15psi / 39-40cfm
熔噴時氧氣壓力/流量	28-30psi / 44cfm
乙炔點火壓力/流量	15psi / 3-5cfm
氧氣壓力 / 流量	28-30psi / 20-22cfm
熔射距離	60 cm

表2. 微硬度測試結果

Table 2. Experimental results of micro hardness

熱處理條件				硬度值(Hv)					
編號	溫度	時間	冷卻	1	2	3	4	5	平均值
B1	-	-	-	79.4	171.8	118.8	155.3	94	123.9
B2	-	-	-	135.4	109.5	102.9	148.3	149.2	129.1
B3	-	-	-	135	153.5	138	121.2	118.8	133.3
200-2	200°C	2hrs	空	140.7	147.9	154.8	165.7	152.2	152.3
200-4	200°C	4hrs	空	115.9	154.8	121.2	107.6	105.6	121.0
200-6	200°C	6hrs	空	118.8	90.1	105.1	81.8	130.4	105.2
200-8	200°C	8hrs	空	119.4	84.3	113.8	102.1	126.4	109.2
400-2	400°C	2hrs	空	82.5	78.8	104.6	105.6	95.3	93.4
400-4	400°C	4hrs	空	68.9	84.3	64.7	87.6	83.2	77.7
400-6	400°C	6hrs	空	102.1	111.6	98.4	66.2	102.6	96.2
400-8	400°C	8hrs	空	74.4	90.3	95.1	85.7	103.1	89.7
600-2	600°C	2hrs	空	60.4	74.1	70.8	82.8	54	68.4
600-4	600°C	4hrs	空	73.4	73.8	63.8	46.7	54.1	62.4
600-6	600°C	6hrs	空	51.8	52.9	47	51.3	54	51.4
600-8	600°C	8hrs	空	63.9	56.3	63.8	51.5	50	57.1
800-2	800°C	2hrs	空	65.8	85.5	75	69.3	54.8	70.1
800-4	800°C	4hrs	空	61.8	62.4	59.9	63.4	68.3	63.2
800-6	800°C	6hrs	空	36	47.7	64	47	49.1	48.8
800-8	800°C	8hrs	空	42.8	53.9	44.2	54.8	45.8	48.3

表3. 電阻係數測試結果

Table 3. Experimental results of electrical resistive coefficient of thermal-sprayed copper layer.

編號	W mm	D mm	截面積 mm <sup>2</sup>	電阻值 mΩ	電阻值 mΩ	平均值 mΩ	電阻係數 Ω.cm
B1	4.4	4.48	19.712	0.17	0.207	0.189	9.29E-06
B2	4.31	3.94	16.981	0.17	0.177	0.174	7.37E-06
B3	4.34	3.96	17.186	0.185	0.205	0.195	8.38E-06
200-1	3.98	3.92	15.602	0.22	0.193	0.207	8.05E-06
200-2	3.97	3.75	14.888	0.192	0.204	0.198	7.37E-06
200-4	3.93	3.87	15.209	0.197	0.214	0.206	7.81E-06
200-6	3.98	3.68	14.646	0.202	0.205	0.204	7.45E-06
200-8	3.98	3.82	15.204	0.197	0.193	0.195	7.41E-06
400-1	3.96	3.98	15.761	0.124	0.138	0.131	5.16E-06
400-2	4.31	3.98	17.154	0.116	0.104	0.110	4.72E-06
400-4	4.37	3.99	17.436	0.105	0.106	0.106	4.60E-06
400-6	3.99	3.58	14.284	0.138	0.106	0.122	4.36E-06
400-8	3.98	3.69	14.686	0.137	0.133	0.135	4.96E-06
600-1	3.98	3.78	15.044	0.11	0.113	0.112	4.19E-06
600-2	4.16	3.96	16.474	0.106	0.097	0.102	4.18E-06
600-4	3.96	3.82	15.127	0.103	0.105	0.104	3.93E-06
600-6	3.96	3.94	15.602	0.09	0.095	0.093	3.61E-06
600-8	4	3.96	15.840	0.105	0.104	0.105	4.14E-06
800-1	4.6	3.82	17.572	0.084	0.079	0.082	3.58E-06
800-2	4.13	3.69	15.240	0.091	0.095	0.093	3.54E-06
800-4	4.08	3.68	15.014	0.09	0.085	0.088	3.28E-06
800-6	3.73	3.6	13.428	0.108	0.108	0.108	3.63E-06
800-8	3.68	3.55	13.064	0.102	0.109	0.106	3.45E-06

熱處理對銅金屬熔射層機械性質之影響

表4. 抗拉強度測試結果

Table 4. Experimental results of blending strength

編號	熱處理條件			W mm	D mm	截面積 mm <sup>2</sup>	最大力量 Kgf	抗拉強度 N/mm <sup>2</sup>
	溫度	時間	冷卻					
B1	-	-	-	4.4	4.5	19.712	28.48	9.98
B2	-	-	-	4.3	3.9	16.981	22.50	8.96
B3	-	-	-	4.3	4	17.186	22.96	8.94
200-1	200°C	1hr	空	4	3.9	15.602	19.74	9.65
200-2	200°C	2hrs	空	4	3.8	14.888	20.42	9.26
200-4	200°C	4hrs	空	3.9	3.9	15.209	20.38	9.65
200-6	200°C	6hrs	空	4	3.7	14.646	20.66	9.06
200-8	200°C	8hrs	空	4	3.8	15.204	20.12	9.41
400-1	400°C	1hr	空	4	4	15.761	20.60	9.85
400-2	400°C	2hrs	空	4.3	4	17.154	22.86	9.05
400-4	400°C	4hrs	空	4.4	4	17.436	24.60	8.95
400-6	400°C	6hrs	空	4	3.6	14.284	17.91	8.79
400-8	400°C	8hrs	空	4	3.7	14.686	14.84	9.09
600-1	600°C	1hr	空	4	3.8	15.044	13.68	9.31
600-2	600°C	2hrs	空	4.2	4	16.474	17.41	9.33
600-4	600°C	4hrs	空	4	3.8	15.127	15.25	9.45
600-6	600°C	6hrs	空	4	3.9	15.602	15.38	9.75
600-8	600°C	8hrs	空	4	4	15.840	15.21	9.70
800-1	800°C	1hr	空	4.6	3.8	17.572	17.86	8.14
800-2	800°C	2hrs	空	4.1	3.7	15.240	13.19	8.76
800-4	800°C	4hrs	空	4.1	3.7	15.014	14.83	8.84
800-6	800°C	6hrs	空	3.73	3.6	13.428	11.74	9.46
800-8	800°C	8hrs	空	3.68	3.6	13.064	11.94	9.45

表5. 硝酸溶液浸泡重量損失率測試結果

Table 5. Experimental results of weight loss of thermal-sprayed copper layer in nitric acid solution

硝酸濃度	重量損失率(%)		
	6.5%	13%	32%
BLANK (as sprayed)	0.61	0.62	16.65
200°C 8hrs	0.68	0.87	18.09
400°C 8hrs	0.54	0.79	11.69
600°C 8hrs	0.60	0.82	10.57
800°C 8hrs	0.43	0.61	10.91

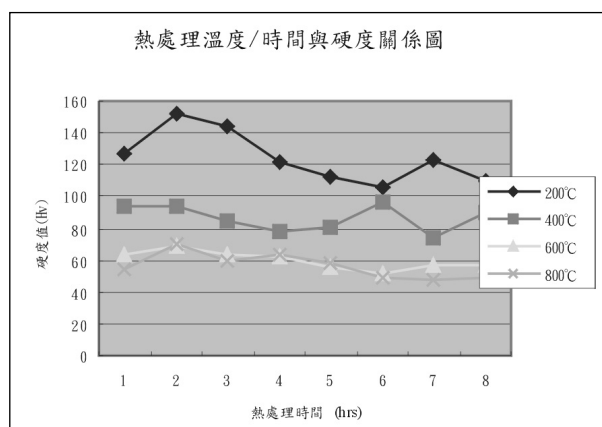


圖1. 熱處理與硬度關係圖

Fig. 1 Heat treatment vs. hardness

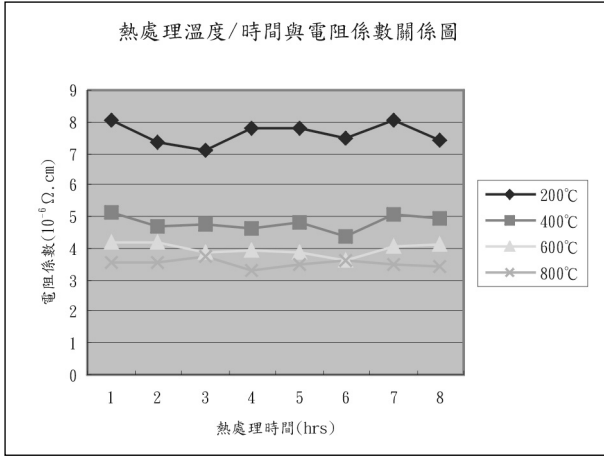


圖2. 熱處理與電阻係數關係圖  
Fig. 2 Heat treatment vs. electrical resistivity

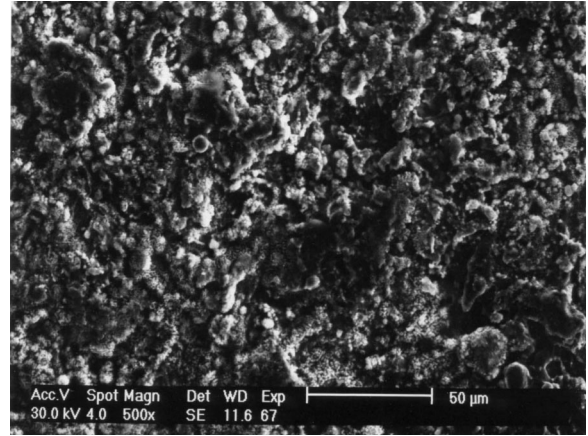


圖4. 未經熱處理試片之顯微照片  
Fig. 4 Micrograph of thermal sprayed copper layer without any treatment (as sprayed)

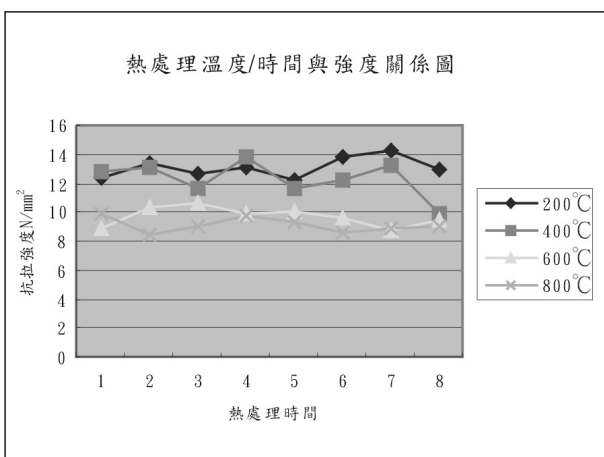


圖3. 熱處理與抗拉強度關係圖  
Fig. 3 Heat treatment vs. blending strength

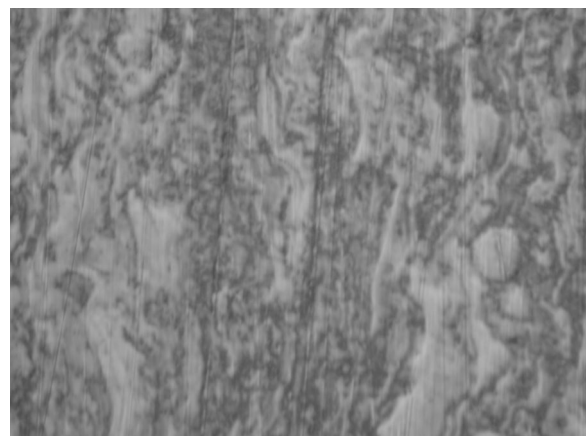


圖5. 經研磨未熱處理試片之顯微照片，X1500倍。  
Fig. 5 Micrograph of thermal sprayed copper layer without any treatment (as sprayed) X1500.





圖6. 經 200°C 熱處理 8 小時試片之顯微照片，  
X1500 倍。  
Fig. 6 Micrograph of thermal-sprayed copper layer  
treated at 200°C for 8 hours, X1500.



圖8. 經 600°C 熱處理 8 小時試片之顯微照片，  
X1500 倍。  
Fig. 8 Micrograph of thermal-sprayed copper layer  
treated at 600°C for 8 hours, X1500.



圖7. 經 400°C 熱處理 8 小時試片之顯微照片，  
X1500 倍。  
Fig. 7 Micrograph of thermal-sprayed copper layer  
treated at 400°C for 8 hours, X1500.

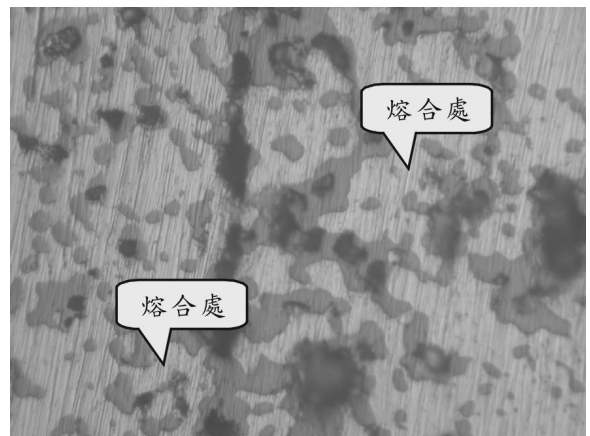


圖9. 經 800°C 熱處理 8 小時試片之顯微照片，  
X1500 倍。  
Fig. 9 Micrograph of thermal-sprayed copper layer  
treated at 800°C for 8 hours, X1500.