https://doi.org/10.62753/ctp.2004.12.0.1

Benigna Szeptycka[1], Anna Gajewska-Midziałek[2], Daniela Derewnicka[3]
Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 01-796 Warszawa

BADANIA ODPORNOŚCI NA ZUŻYCIE NANOSTRUKTURALNYCH KOMPOZYTOWYCH POWŁOK Ni-B

Osadzano elektrochemicznie nanostrukturalne powłoki kompozytowe z osnową niklową i cząstkami B. Do elektroosadzania kompozytowych powłok używano niskostężeniowej kąpieli zawierającej 0,76 mol/dm^3 niklu(II), związek organiczny blaskotwórczy, zwilżacze i jako cząstki dyspersyjne bor. Zawartość masową cząstek w powłoce oznaczano grawimetrycznie. Na rysunku 1 przedstawiono zależność zawartości boru w powłoce kompozytowej Ni-B od stężenia i rodzaju dodatków organicznych. Obserwacje mikroskopowe struktury folii niklowych przeprowadzono na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) (rys. rys. 2-4). Chropowatość warstw Ni-B mierzono profilografem TR 100 (rys. 5). Mikrotwardość mierzono metodą Vickersa przy obciążeniu 0,01 i 0,05 kG. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono wyniki pomiarów mikrotwardości kompozytowych powłok Ni-B. Badania odporności na zużycie wykonano na kulotesterze. Na podstawie śladów wytarcia i pomiarów ich średnicy obliczano głębokość wytarcia, która była miarą odporności na zużycie. Głębokość wytarcia powłok kompozytowych Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych pokazano na rysunku 8.

Stwierdzono, że użyte związki organiczne miały znaczący wpływ na ilość boru wbudowanego w powłokę kompozytową i rozwój struktury nanokrystalicznej osnowy niklowej. Ze wzrostem chropowatości powłoki Ni-B rosła odporność na zużycie.

Słowa kluczowe: nikiel, kompozyty, powłoki elektrochemiczne, bor

INVESTIGATIONS OF THE WEAR RESISTANCE OF NANOCRYSTALLINE COMPOSITE COATINGS Ni-B

In present work the nanocrystalline composite electrochemical coatings were prepared with nickel matrix and particles B. The nickel plating bath of low nickel ion concentration (0.76 mol/dm^3) containing brightening organic compound with surfactants and the dispersed particle (boron) was used for electrodeposition of composite coatings. The content of particles in coatings was examined gravimetrically. The dependence of the boron content in the composite coatings Ni-B from of the concentration and kind of the organic additives is given in Figure 1. The structure the composite coatings was established using TEM (Figs. 2-4). The roughness of the coatings Ni-B was measured using tester TR 100 (Fig. 5). The microhardness of the deposited layers was measured using a Vickers' method at a load of 0.01 and 0.05 kG. Figures 6 and 7 shows the microhardness of the composite coating Ni-B. The experiments for Ni-B coatings were made without lubrication and was tested using a technique based on the measuring system comprising a flat surface and a ball. On the basis of the wear traces and measurement of their diameter, the depth of the wear was calculated, which was the measure of wear resistance. The wear of the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives is given on Figure 8.

The results suggest that the effect used of the organic compounds was the increase of the boron contents in the coating and the development of the nanostructure of the nickel matrix. The wear resistance increased with the roughness increase.

Key words: nickel, composites, electrochemical coatings, boron

WSTĘP

Szybki rozwój współczesnej techniki jest możliwy dzięki postępowi w zakresie wytwarzania części maszyn i urządzeń w oparciu o nowe technologie. Decydują one o właściwościach eksploatacyjnych i, co jest z tym związane, o możliwości zastosowania danej technologii dla konkretnego wyrobu. Jednym z podstawowych celów nanoszenia powłok galwanicznych na części maszyn i konstrukcji jest poprawa właściwości użytkowych wyrobów poddanych narażeniom zewnętrznym.

Do wytworzenia warstw kompozytowych z osnową niklową można zastosować technikę elektroosadzania [1-3]. Nanokrystaliczne galwaniczne powłoki niklowe charakteryzują się podwyższonymi w stosunku do konwencjonalnych powłok gruboziarnistych takimi właściwościami, jak: wytrzymałość, mikrotwardość, współczynnik dyfuzji, oporność elektryczna, ciepło właściwe, współczynnik rozszerzalności cieplnej, plastyczność, adhezja, odporność na korozję i zużycie, zmniejszony moduł elastyczności, nadzwyczajne miękkie właściwości magnetyczne, stabilność termiczna do temperatury 573 K [4]. Nanonikiel można stosować zarówno do nakładania powłok dekoracyjno-ochronnych, jak i do pokrywania elementów części maszyn pracujących w warunkach narażenia na ścieranie i przy dużych naciskach jednostkowych, a także w środowiskach korozyjnych.

[1] dr inż., [2, 3] mgr inż.

Wytworzenie dobrej warstwy kompozytowej często o nieosiągalnych dotychczas właściwościach jest zadaniem polegającym nie tylko na odpowiednim doborze składników warstwy, lecz również na wytworzeniu właściwej struktury materiału kompozytowego. Osiągnięcie określonej struktury w dużej mierze jest uzależnione od metody i warunków technologicznych.

Modeliene i in. [5] badali mikrostrukturę, odporność korozyjną oraz mechaniczne i fizyczne właściwości m.in. powłok Ni-B osadzanych z elektrolitu zawierającego sacharynę. Niemetaliczne inkluzje na powierzchni wpływają zarówno na korozyjne zachowanie się warstwy, jak i na jej właściwości mechaniczne i fizyczne. Galwaniczne powłoki Ni-B o podwyższonej odporności na zużycie opisali Epik i in. [6].

Skrobotovskaya i in. [7] osadzali powłoki z amorficznym borem z kąpieli Wattsa. Badali zależność zawartości boru w powłoce od jego zawartości w elektrolicie, mikrotwardość i strukturę tych powłok oraz zawartość boru w powłoce metodą grawimetryczną.

Stopy Ni-B z kąpieli amidosulfonianowej z dodatkiem $Na_2B_{10}H_{10}$ osadzali Zvyagintseva i in. [8]. Pokrycia charakteryzowały się drobnokrystaliczną strukturą i bardziej gładką powierzchnią niż czyste warstwy niklowe. Szeroki zasięg funkcjonalnych własności może być osiągany przez modyfikowanie zawartości boru (0,2÷1,5%) w warstwie i zmienianie warunków osadzania. Jednym z zastosowań powłok Ni-B jest zastąpienie szlachetnych metali (Au, Ag, Pd, i ich stopów) w produk- cji półprzewodników i płytek obwodów drukowanych. Warstwy Ni-B odznaczały się doskonałą lutownością.

Celem podjętych badań było otrzymanie galwanicznych kompozytowych powłok Ni-B oraz określenie wpływu składu kąpieli i zawartości boru na właściwości tych warstw.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

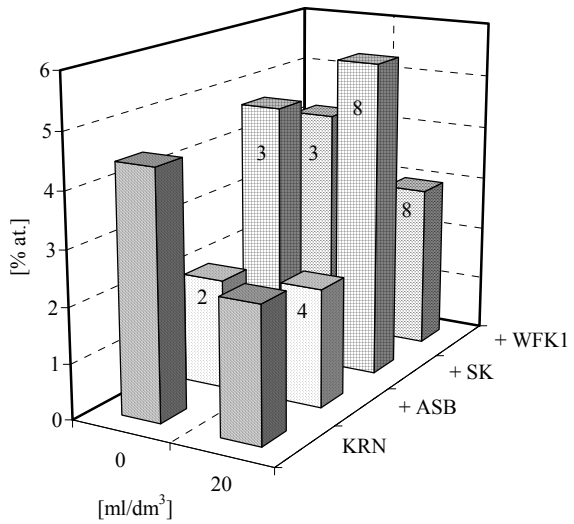
Do badań elektroosadzania kompozytowych powłok Ni-B użyto niskostężeniowej kąpieli do niklowania o składzie: 130 g/dm^3 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 70 g/dm^3 $NiCl_2$ x x $6H_2O$, 45 g/dm^3 H_3BO_3. Jako związki organiczne zastosowano dodatek rozruchowy KRN w ilości 20 cm^3/dm^3. Jako cząstek dyspersyjnych użyto amorficznego boru prod. Sigma, w stężeniu 2 g/dm^3 kąpieli. W badaniach wykorzystano też następujące związki powierzchniowo czynne: alkilosulfobursztynian (ASB) prod. ZA Kędzierzyn, kationowy sililowy związek powierzchniowo czynny SK prod. Aldrich, kationowy wysokofluorowany związek powierzchniowo czynny (WFK1) prod. Aldrich. Związki te posłużyły do sporządzania dyspersji boru w kąpieli niklowej. Proces elektroosadzania warstw realizowano przy gęstości prądu 4 A/dm^2, w temperaturze 318 K, przy pH = 3,8, przez 30 min, stosując mieszanie mechaniczne.

Zawartość cząstek dyspersyjnych w badanych powłokach mierzono metodą grawimetryczną, rozpuszczając te powłoki w kwasie solnym 1:1. Obserwacje mikroskopowe struktury folii niklowych przeprowadzono na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM). Próbki do badań przygotowano metodą impulsowego pocieniania elektrolitycznego.

Chropowatość wytworzonych warstw niklowych mie- rzono profilografem TR 100 prod. Elcometr Instruments Ltd. Mikrotwardość osadzonych powłok mierzono metodą Vickersa przy użyciu mikrotwardościomierza Hannemana, stosując obciążenia 0,01 i 0,05 kG. W celu zbadania odporności na zużycie wytworzonych warstw niklowych przyjęto technikę badań opartą na układzie pomiarowym: płaska powierzchnia-kula. Powłoki poddano procesowi zużycia w tarciu ślizgowym suchym, kulą o średnicy 30 mm przy kącie pochylenia 35. Nacisk kuli w punkcie styku wynosił 0,6 N, droga tarcia - 8000 obrotów. Na podstawie uzyskanych śladów wytarcia i pomiaru ich średnicy wyliczono głębokości wytarcia, które były miarą odporności na zużycie.

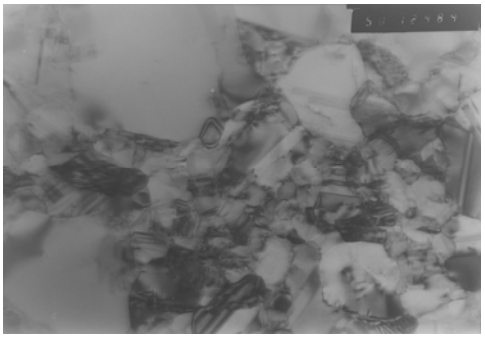
WYNIKI BADAŃ

Zawartości cząstek boru w powłoce kompozytowej w zależności od użytych dodatków organicznych przy różnych stężeniach tych dodatków przedstawiono na rysunku 1. Obrazy z transmisyjnego mikroskopu elektronowego trzech powłok Ni-B zamieszczono na rysunkach 2-4. Na rysunku 5 pokazano chropowatość warstw Ni-B, zaś na rysunkach 6 i 7 umieszczono wyniki pomiarów mikrotwardości powłok Ni- B pod obciążeniem odpowiednio 0,01 i 0,05 kG. Wyniki pomiarów odporności na zużycie przedstawiono na rysunku 8.

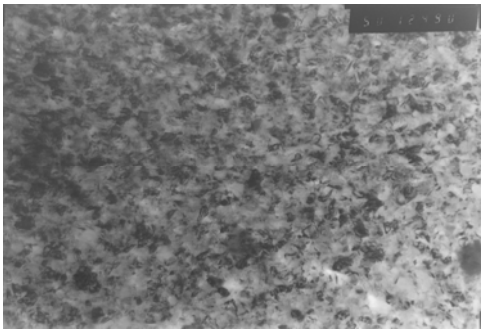


Rys. 1. Zawartość boru w powłoce kompozytowej Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych

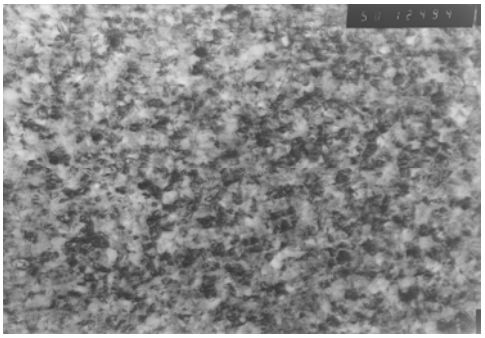
Fig. 1. The boron content in the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives



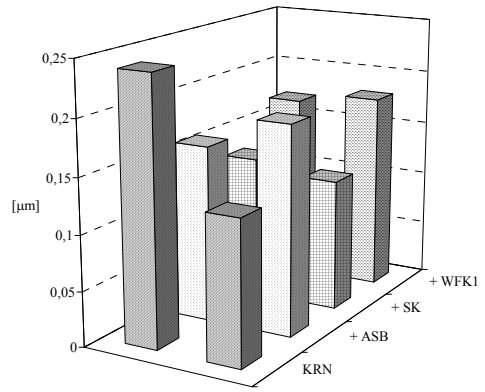
Rys. 2. Obraz TEM powłoki kompozytowej Ni-B osadzonej z kąpieli NS. Pow. 50 000x
Fig. 2. TEM image of the composite coating Ni-B deposited with NS bath. Magn. 50 000x



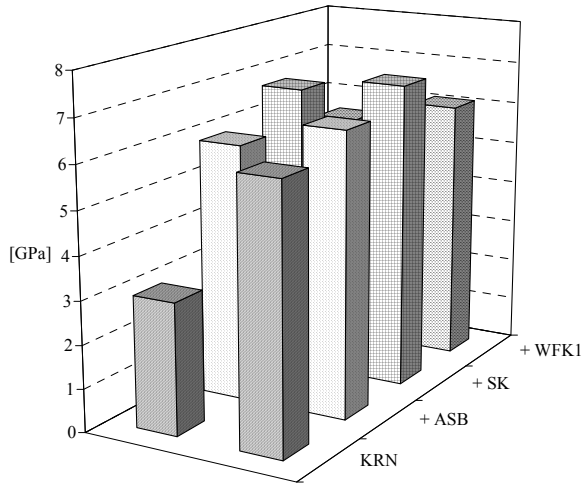
Rys. 3. Obraz TEM powłoki kompozytowej Ni-B osadzonej z kąpieli NS z dodatkiem KRN i 2 ml/dm^3 ASB. Pow. 50 000x
Fig. 3. TEM image of the composite coating Ni-B deposited with NS bath, KRN and 2 ml/dm^3 ASB additives. Magn. 50 000x



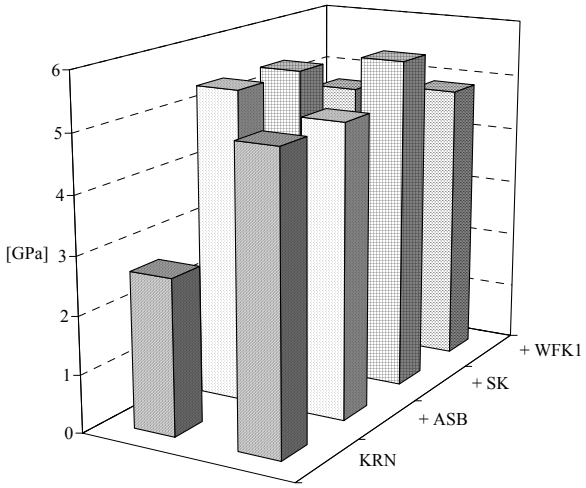
Rys. 4. Obraz TEM powłoki kompozytowej Ni-B osadzonej z kąpieli NS z dodatkiem KRN i 8 ml/dm^3 WFK1. Pow. 50 000x
Fig. 4. TEM image of the composite coating Ni-B deposited with NS bath, KRN and 8 ml/dm^3 WFK1 additives. Magn. 50 000x



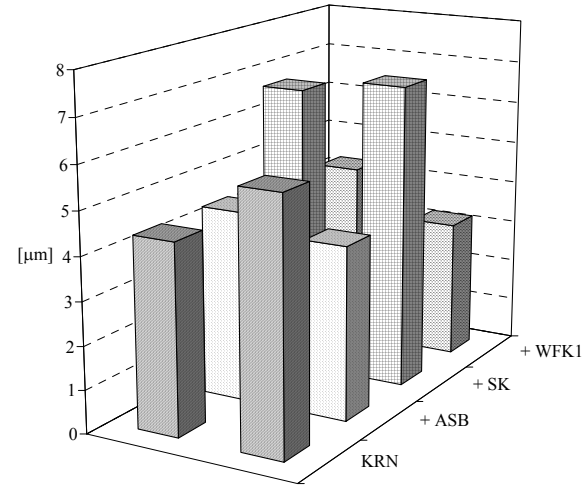
Rys. 5. Chropowatość powłok kompozytowych Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych
Fig. 5. The roughness of the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives



Rys. 6. Mikrotwardość powłok kompozytowych Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych. Obciążenie 0,01 kG
Fig. 6. Microhardness of the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives. Load 0.01 kG



Rys. 7. Mikrotwardość powłok kompozytowych Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych. Obciążenie 0,05 kG
Fig. 7. Microhardness of the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives. Load 0.05 kG



Rys. 8. Głębokość wytarcia powłok kompozytowych Ni-B w zależności od stężenia i rodzaju dodatków organicznych
Fig. 8. The wear of the composite coatings Ni-B in the dependence from of the concentration and kind of the organic additives

DYSKUSJA WYNIKÓW

Związki organiczne dodawane do kąpieli do elektroosadzania niklowych powłok wywierały znaczący wpływ na zawartość boru wbudowywanego w powłokę (rys. 1). Użycie w kąpieli niskostężeniowej dodatku rozruchowe- go KRN powodowało znaczne zmniejszenie zawartości boru w powłoce kompozytowej. Wprowadzenie do kąpieli zawierającej KRN dyspersji boru ze związkiem powierzchniowo czynnym ASB pogłębiło tę tendencję, chociaż ze wzrostem stężenia ASB zawartość boru w powłoce rosła nieznacznie. Zwilżacz WFK1 użyty do sporządzenia dyspersji boru w ilości 3 cm^3/dm^3 stymulował wbudowywanie boru w powłokę w porównaniu z kąpielą bez zwilżacza, ale nadal była to ilość mniejsza niż dla matowej kąpieli. Dopiero gdy sporządzono dyspersję boru z SK, otrzymano wzrost zawartości boru w stosunku do tego, gdy powłokę osadzano z kąpieli bez dodatku związków organicznych i ta tendencja wzrostowa utrzymywała się ze wzrostem stężenia tego związku powierzchniowo czynnego. Jak widać z przytoczonych wyników badań wpływu związków organicznych i ich stężenia na zawartość cząstek boru w powłoce kompozytowej, aby otrzymać warstwy kompozytowe o żądanej zawartości cząstek, konieczne jest przeprowadzenie dość obszernych badań tego wpływu. Niektóre związki organiczne ograniczają wbudowywanie boru, a inne stymulują i trudno w tej chwili przesądzić, co jest przyczyną takiego wpływu dodatków. Na podstawie badań dotyczących innych powłok kompozytowych można przypuszczać, że dość istotną rolę będzie odgrywać potencjał elektrokinetyczny, nadawany cząstkom boru przez użyte związki organiczne. Po dodaniu cząstek do roztworu elektrolitu lub podczas wcześniejszej obróbki tych cząstek w jonowym roztworze tworzy się wokół nich zaadsorbowana warstwa jonów. Powierzchnia fazy stałej - nawet, gdy nie stanowi ona elektrody - jest pokryta zaadsorbowanymi jonami, tworzącymi wewnętrzną płaszczyznę Helmholtza. Ładunek jonów w tej płaszczyźnie jest skompensowany przez nadmiarowy ładunek jonów naładowanych przeciwnie. Cząstki z takimi ładunkami mogą poruszać się wraz z roztworem w kierunku przeciwnie naładowanej elektrody i zbliżyć się do niej na odległość odpowiadającą zewnętrznej płaszczyźnie Helmholtza. Różnica potencjałów pomiędzy zewnętrzną płaszczyzną Helmholtza a wnętrzem roztworu, zwana potencjałem elektrokinetycznym, dawniej nazywana potencjałem ζ, decyduje o prędkości ruchu cząstek w roztworze. Drugim czynnikiem będzie ruch samego ośrodka, w tym przypadku - kąpieli. Dodatek anionowych środków powierzchniowo czynnych zmniejsza lub nawet wstrzymuje osadzanie cząstek, podczas gdy kationowe środki powierzchniowo czynne powodują wzrost wbudowywania tych cząstek. Cząstki tylko wtedy będą wbudowywane w powłokę, gdy po osiągnięciu przez nie powierzchni katody zredukowana zostanie pewna ilość jonów z wszystkich jonów zaadsorbowanych na powierzchni cząstki, co zależy od charakterystyki kąpieli i cząstek. W naszych badaniach anionowy związek powierzchniowo czynny ASB powodował zmniejszenie ilości wbudowanego boru, a oba kationowe zwilżacze - SK i WFK1 - wpływały na wzrost zawartości boru w warstwie kompozytowej, co potwierdzałoby wnioski z innych badań.

Chropowatość osadzanych warstw kompozytowych Ni-B zmniejszała się, gdy do kapieli dodawano związków organicznych (rys. 5). Powłoka osadzona z kapieli bez dodatków ma strukturę mikrokrystaliczną, co jest przyczyną większej chropowatości. Dodatek rozruchowy KRN wpływał na rozdrobnienie ziaren niklu do rozmiarów nanometrycznych oraz miał działanie mikrowygładzające. Dlatego chropowatość warstwy Ni-B osadzonej w jego obecności zmniejsza się prawie dwukrotnie w porównaniu z powłoką bez dodatków. Zwilżacz ASB nie tylko powodował zmniejszenie zawartości boru w powłoce, ale także zwiększenie chropowatości ze wzrostem jego stężenia w kąpieli. Podobny wpływ na chropowatość wywierał związek powierzchniowo czynny WFK1. Natomiast kationowy silolowy związek SK powodował utrzymanie chropowatości powłoki osadzanej z dodatkiem KRN, a nawet ją zmniejszał, gdy został użyty w większym stężeniu. Można przypuszczać, że ten związek powierzchniowo czynny wpływa dodatkowo na rozdrobnienie ziarna i ma działanie mikrowygładzające, skoro w jego obecności otrzymano powłoki o najmniejszej chropowatości, a jednocześnie największej zawartości boru.

Mikrotwardość powłoki Ni-B osadzonej bez dodatków jest niewielka (rys. rys. 6 i 7) i wzrasta dwukrotnie dla warstwy osadzonej w obecności dodatku rozruchowego KRN. Związki powierzchniowo czynne tylko w niewielkim stopniu wpływały na wartość mikrotwardości. Powłoka Ni-B o największej mikrotwardości była osadzona z kąpieli zawierającej dyspersję boru ze zwilżaczem SK.

Wyniki pomiarów odporności na zużycie ścierne (rys. 8) są bardzo zróżnicowane. Warstwa Ni-B o największej mikrotwardości 7,1 GPa miała najmniejszą odporność na zużycie. Co więcej - była to warstwa o największej zawartości cząstek boru - 5,7% at. Znaczne pogorszenie odporności na ścieranie w stosunku do warstwy osadzonej bez dodatków zanotowano dla powłoki Ni-B osadzonej w obecności dodatku rozruchowego KRN. Potwierdziło to naszą wcześniejszą obserwację, że rozdrobnienie ziaren niklu do rozmiarów nanometrycznych nie pociąga za sobą wzrostu odporności na ścieranie [9]. Warstwy Ni-B osadzone w obecności związku powierzchniowo czynnego ASB miały zbliżoną odporność na zużycie do warstw osadzonych z kąpieli bez dodatków. Najlepszą odpornością na zużycie wykazała się warstwa Ni-B osadzona z kąpieli zawierającej

zwilżacz WFK1 w ilości 8 ml/dm^3. Powłoka ta miała niezbyt dużą zawartość boru, mikrotwardość zbliżoną do mikrotwardości powłoki osadzonej bez zwilżaczy i dość dużą chropowatość.

Przedstawione wyniki badań, poddane obliczeniom regresji wielokrotnej, sprowadziły się do następującego równania:

$$h = 11{,}1 - 32{,}77\,R_a + 0{,}42\,C_p - 0{,}38\,HV_{0{,}01} \quad (1)$$
$$r = 0{,}89$$

gdzie:

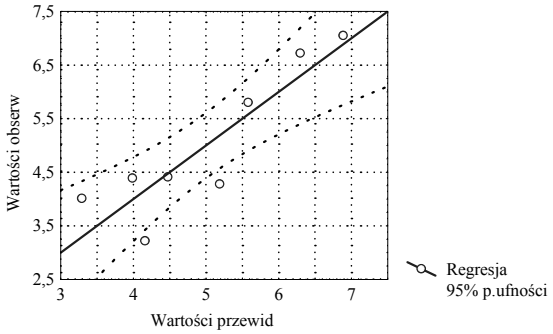
h - głębokość wytarcia, μm,
R_a - chropowatość, μm,
C_p - zawartość boru w powłoce, % at.,
$HV_{0{,}01}$ - mikrotwardość pod obciążeniem 0,01 kG, GPa.

Wartości przewidywane względem obserwowanych przedstawiono na rysunku 9. Jak widać z równania (1), odporność na ścieranie rośnie ze wzrostem chropowatości, zmniejszeniem ilości wbudowanego boru i wzrostem mikrotwardości. Poziomy istotności dla poszczególnych współczynników regresji powyższego równania były jednak > 0,05.

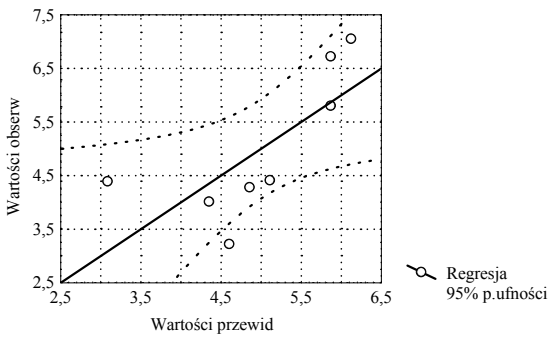
Dlatego wyznaczono regresję prostoliniową dla zmiennej objaśniającej - chropowatości względem tej samej zmiennej objaśnianej - głębokości wytarcia i otrzy- mano równanie regresji

$$h = 9{,}16\ (\pm 1{,}6) - 25{,}3\ (\pm 9{,}6)\,R_a \quad (2)$$
$r = 0{,}73$, $p < 0{,}05$ dla obu współczynników regresji

Wykres wartości przewidywanych względem obserwowanych dla tego równania przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 9. Przewidywane wartości głębokości wytarcia względem wartości obserwowanych dla równania (1)
Fig. 9. The anticipate values of the depth of the wear towards of the observed values for the equation (1)



Rys. 10. Przewidywane wartości głębokości wytarcia względem wartości obserwowanych dla równania (2)
Fig. 10. The anticipate values of the depth of the wear towards of the observed values for the equation (2)

Otrzymano dość dobre dopasowanie wartości przewidywanych do obserwowanych. Z równania (2) wynika, że ze wzrostem chropowatości maleje głębokość wytarcia, co potwierdza obserwacje tribologiczne [10].

PODSUMOWANIE

Na podstawie przedstawionych wyników badań warstw kompozytowych Ni-B stwierdzono, że użycie związków organicznych prowadzi do rozdrobnienia struktury do rozmiarów nanokrystalicznych i ma znaczący wpływ na zawartość boru w powłoce. Używając różnych dodatków, można sterować składem powłoki, rozmiarami ziaren niklowych, chropowatością, mikrotwardością i w efekcie końcowym odpornością na zużycie ścierne powłok Ni-B.

Praca finansowana ze środków KBN na badania statutowe.

LITERATURA

[1] Szeptycka B., Gajewska A., Inżynieria Materiałowa 2002, 130, 453.
[2] Szeptycka B., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 4, 248.
[3] Szeptycka B., Skrzyniowski A., Werkstoffe und werkstofftechnische anwendungen, band 11, Tagungsband zum 5 Werkstofftechnischen Kolloquium in Chemnitz, 2002, 20.
[4] Wang et al., Acta Mater. 1997, 45, (4), 1655.
[5] Modeliene V., Leinartas K., Matulionis E., Eur. Fed. Corros. Publ. 2000, 28, 193.
[6] Epik A.P., Guslenko Yu.A., Sverdlik N.N., Zashch. Pokrytiya Met. 1974, 8, 91.
[7] Skrobotovskaya V.V., Juraviciene M., Ramanauskiene D., Issled. Obl. Osazhdeniya Met., Mater. Resp. Konf. Elektrokhim Lit. SSR, 17th 1979, 56.
[8] Zvyagintseva A.V., Phalicheva A.I., International Conference and Exibition 200th Birthday of Professor Moritz Jakobi, Electrochemistry and Surface Technology, Moscov 2001, 140.
[9] Szeptycka B., Gajewska A., The structural and tribological properties od nanocrystalline electrochemical coatings with nickel matrix, Solid State Phenomena 2003, 94, 245.
[10] Lawrowski Z., Tribologia, Tarcie, zużywanie i smarowanie, WN PWN, Warszawa 1993.

Recenzent
Antoni Budniok