https://doi.org/10.62753/ctp.2003.05.6.6



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

# BADANIA WPŁYWU ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH I CZĄSTEK DYSPERSYJNYCH NA KINETYKĘ ELEKTROOSADZANIA HYBRYDOWYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-SiC-FLUOROPOLIMER

**Osadzano elektrochemicznie hybrydowe powłoki kompozytowe z osnową niklową i cząstkami ceramicznymi SiC oraz cząstkami fluoropolimerów: PTFE i CFx. W tabeli 1 podano charakterystykę cząstek użytych w badaniach. Na rysunkach 1 oraz 2 przedstawiono dyfraktogramy badanych cząstek SiC i politetrafluoroetylenu. Rysunki 3 i 4 ilustrują liniowy rozkład węgla i krzemu w hybrydowej powłoce kompozytowej Ni-SiC-PTFE. Badania przeprowadzano w niskostężeniowej (NS) kąpieli do niklowania zawierającej dodatek blaskotwórczy HRN i cztery związki powierzchniowo czynne. Jako katody użyto blaszek niklowych o powierzchni 1 cm$^2$. Elektrodą odniesienia była elektroda chlorosrebrna, a elektrodą porównawczą elektroda platynowa. Rejestrowano katodowe krzywe chronowoltamperometryczne w zakresie od –0,6 do –1,2 V z szybkością przemiatania 5 mV/s. Proces prowadzono w temp. 45±1°C przy pH 4. Roztwór mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego z szybkością 500 obr/min. Badano wpływ obecności proszku SiC i dyspersji tarflenowej oraz dodatku blaskotwórczego i zwilżaczy na kinetykę redukcji jonów niklu (II). Na rysunku 5 przedstawiono zależność szybkości reakcji redukcji jonów $Ni^{2+}$ w obecności związków powierzchniowo czynnych względem szybkości dla kąpieli niklowej bez dodatków od stężenia tych dodatków w kąpieli. Takie same wykresy dla kąpieli niklowej zawierającej dodatek blaskotwórczy HRN przedstawiono na rysunku 6. Wprowadzenie SiC do kąpieli niklowej powoduje przesunięcie potencjału katodowego w kierunku ujemnym (rys. 7). Dodatek zwilżaczy wywiera odwrotny wpływ - potencjał katodowy przesuwa się w kierunku dodatnim (rys. 8). Podobne zależności otrzymano dla dyspersji tarflenowej i przedstawiono je na rysunkach 9 i 10.**

**Na rysunku 11 pokazano krzywe polaryzacji katodowej dla pięciu hybrydowych kąpieli kompozytowych (tab. 2). Zmiany w kinetyce redukcji jonów niklu (II) dla tych kąpieli przedstawia rysunek 12. Wprowadzenie do kąpieli, zawierającej dodatek blaskotwórczy i zwilżacz, dwóch rodzajów cząstek we wszystkich przypadkach powodowało zmniejszenie szybkości reakcji redukcji jonów niklu (II) w porównaniu z szybkością dla kąpieli bez dodatków.**

**W tabeli 3 przedstawiono potencjały osadzania hybrydowych warstw kompozytowych przy gęstości prądu 4 A/dm$^2$ oraz zawartość wbudowanych cząstek dyspersyjnych. Najmniejsze przesunięcie potencjału osadzania wykazały warstwy z SiC1000, CFx i WFK1, a największe z SiCnano, DT i WFK1.**

**Stwierdzono wpływ dodatku blaskotwórczego i ZPC na współosadzanie cząstek dyspersyjnych. ZPC powodowały przesunięcie potencjału redukcji jonów niklu (II) w kierunku ujemnym lub dodatnim, a dodatek blaskotwórczy i cząstki dyspersyjne w kierunku ujemnym.**

**Słowa kluczowe: nikiel, kompozyty, hybrydy, powłoki elektrochemiczne, zużycie, współczynnik tarcia**

# INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE ORGANIC COMPOUNDS AND THE DISPERSION PARTICLES ON THE KINETIC OF ELECTRODEPOSITION OF THE HYBRID COMPOSITE Ni-SiC-FLUOROPOLYMER LAYERS

**In present work the hybrid composite electrochemical coatings were prepared with nickel matrix and SiC as the ceramic particles and PTFE or CFx as polymer particles. Table 1 shows the particle's character. X-ray diffraction pattern for the dispersed particles of SiC and polytetrafluoropolymer are given in Figures 1 and 2. Linear distribution of carbon (Fig. 3) and silicon (Fig. 4) in the hybrid composite coating Ni-SiC-PTFE was given. Studies were carried out in the low-concentration nickel bath (NS) containing the brightening agent HRN and the four surfactants (ZPC). Nickel with a surface of 1 cm$^2$ was used as cathode, silver-silver chloride as reference electrode and platinum as auxiliary electrode. Cathodic voltammetric curves with continuously changing potential were recorded in the range from –0.6 to –1.2 V with a sweep rates of 5 mV/s. The temperature of bath was 45±1$^o$C and pH was 4. The solution was stirred with a magnetic stirrer at a rate of 500 revolution/minute. The influence of the following factors on the kinetics of nickel ion reduction was studied: presence of SiC powder and teflon dispersion, addition of brightening and wetting agents. The dependence of the current deposition of nickel from a bath containing surfactants versus the current deposition from a bath without additives in the potential –950 mV from the surfactant concentration is given in Figure 5. This same dependence for a bath with brightening agent HRN as a comparative bath is presented in Figure 6. Introduction of SiC powder to the solution NS causes the shift of curves towards more negative potentials (Fig. 7). Addition of surfactants caused a shift of cathodic curve towards more positive potentials (Fig. 8). Similar dependencies are presented for the teflon dispersion in Figures 9 and 10.**

**Curves of cathodic polarisation for five of the hybrid composite nickel bath (Tab. 2) are presented in Figure 11. Changes in kinetics of the nickel ion reduction from these baths are presented in Figure 12. In every case, the introduction of two species dispersed particles to the bath containing the brightening and wetting agent caused a lowering of the electrochemical reaction rate versus this rate for a bath without additives.**

**In Table 3 is presented the potential deposition of layers in the current density 4 A/dm$^2$ and the contents of the dispersed particles in the coating. This potential is least shifted for the bath containing SiC1000, CFx and WFK1 as wetting agent and most for the bath containing SiCnano, teflon dispersion and this same surfactant.**

**The codeposition of a SiC and fluoropolymer with electrodeposited nickel coatings, are found to be affected by the brightening and wetting agents present in the electrolyte. Generally, the wetting agents caused a lowering or heightening of overpotential of nickel ion reduction, the brightening agent caused a lowering this overpotential and the dispersed particles too.**

[1] dr inż., [2] mgr inż.

**Key words: nickel, composites, hybrid, electrochemical coatings, SiC, fluoropolymer**

## WSTĘP

Teoretyczny model dotyczący mechanizmu wbudowywania cząstek w osnowę metalową podany został przez Buelens i wsp. [1-3]. Valdes [4] zdefiniował model przejścia elektronu elektroda-jon-cząstka (electrode--ion-particle electron transfer EIPET) i zweryfikował go z danymi doświadczalnymi dotyczącymi współosadzania submikronowych cząstek tlenku glinu (korundu) z kwaśnego siarczanowego elektrolitu miedziowego. Nie znaleziono w literaturze danych na temat badań kinetyki osadzania cząstek ceramicznych i fluoropolimerów w osnowę niklową w obecności różnych związków organicznych. Wykonanie takich badań wydaje się zasadne nie tylko ze względów poznawczych czy pod kątem weryfikacji przedstawionych modeli teoretycznych, ale również dla celów praktycznych. Takie badania mogą pozwolić również ukierunkować dalsze prace nad powłokami kompozytowymi z innymi cząstkami wbudowywanymi w osnowę metalową. Ma to istotne znaczenie w tworzeniu powłok na elementach pojazdów samochodowych pracujących w zróżnicowanych warunkach tribologicznych.

Badania mechanizmu przeniesienia ładunku poprzez monowarstwy związków organicznych aktywnych powierzchniowo mają duże znaczenie dla zrozumienia i wyjaśnienia takich procesów elektrochemicznych, jak mechanizm działania związków organicznych podczas elektroosadzania metali. Szczegółowe poznanie tych procesów jest ważne z dwóch powodów. Po pierwsze powłoki galwaniczne odgrywają dużą rolę w wielu dziedzinach techniki, a po drugie znajomość mechanizmów działających w tych procesach, zwłaszcza w zakresie adsorpcji i przejścia ładunku, może pozwolić na bardziej świadome i efektywne sterowanie nimi.

W latach sześćdziesiątych funkcjonowały w literaturze trzy mechanizmy współosadzania cząstek:

- elektroforezy, oparty na badaniach osadzania powłok Cr-ZrC prowadzonych przez Whithersa (1962);
- mechanicznego chwytania cząstek, opisany przez Martina (1964) na podstawie jego badań dotyczących osadzania powłok Cu-$SiO_2$;
- adsorpcji cząstek na katodzie, który przedstawił Brandes (1967) na podstawie badań nad powłokami Ni-$Al_2O_3$ i Cr-$Al_2O_3$.

Dużym postępem w zrozumieniu mechanizmu współosadzania była praca Gugliemi [5], w której przedstawił on matematyczny model dwuetapowego procesu adsorpcji na przykładzie elektroosadzania powłok Ni-$TiO_2$ i Ni-SiC. Pierwszy etap, nazwany przez niego etapem swobodnej adsorpcji cząstek na katodzie, odpowiada takim warunkom elektroosadzania, dla których prawomocne jest równanie izotermy adsorpcji Langmuira dla zawartości cząstek wbudowanych w stosunku do zawartości cząstek w elektrolicie. Drugim etapem jest etap silnej adsorpcji cząstek i jest on opisany przez równanie Tafela. Model Gugliemi korelował z ogólnie przyjętymi zależnościami pomiędzy ilością osadzonych cząstek przy danej gęstości prądu i ich zawartością w roztworze elektrolitu. Jednak model ten okazał się niedostateczny dla przewidzenia zawartości osadzonych cząstek przy danej gęstości prądu. Wyjaśnienia tych zachowań można szukać w ważnej roli, jaką odgrywają obecne w roztworze elektrolitu aniony, kationy i jony zaadsorbowane na powierzchni cząstek. Gugliemi wspomniał wprawdzie o wpływie potencjału na adsorpcję jonów, ale nie włączył tego efektu do swojego modelu.

Celis i Roos [6] wykazali, że tak długo jak proces elektroosadzania przebiega w zakresie nadpotencjału przeniesienia ładunku, będzie się obserwować wzrost zawartości cząstek w powłoce ze wzrostem gęstości prądu. Jeśli warunki przy katodzie odpowiadają nadpotencjałowi stężeniowemu, wtedy obserwuje się spadek ilości wbudowanych cząstek wraz z dalszym wzrostem gęstości prądu. Kationy zaadsorbowane na powierzchni cząstek odgrywają podwójną rolę. Dzięki ich obecności cząstki będą przyciągane do katody, ale jednocześnie będą one odgradzać cząstki od powierzchni katody i dopóki te kationy nie zredukują się przy katodzie, będzie występować tylko swobodna adsorpcja cząstek, co oczywiście znacznie ogranicza ich wbudowywanie w powłokę.

Celem podjętych badań było opracowanie wytycznych doboru składu roztworu elektrolitu niklowego dla procesu elektroosadzania hybrydowych powłok kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer na podstawie badań kinetycznych współosadzania cząstek SiC i fluoropolimeru, także w obecności związków organicznych: blaskotwórczych, wygładzających, przeciwnaprężeniowych, zmniejszających napięcie powierzchniowe i utrzymujących dyspersję wtrąceń.

## MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań użyto niskostężeniowego elektrolitu Wattsa (NS) o składzie: 0,46 M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,3 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,84 M $H_3BO_3$. Jako związki organiczne zastosowano: dodatek blaskotwórczy HRN, kationowy sililowy związek powierzchniowo czynny (SK) prod. Aldrich, anionowy wysokofluorowany związek powierzch-

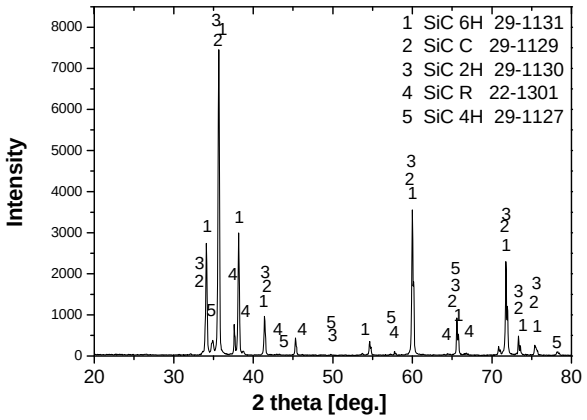
niowo czynny (WFA) prod. Aldrich, kationowy wysokofluorowany związek powierzchniowo czynny (WFK-1) prod. Aldrich i amfoteryczny wysokofluorowany związek powierzchniowo czynny (AWF) prod. Aldrich. Do osadzania hybrydowych powłok kompozytowych użyto cząstek ceramicznych: SiC1000 prod. techniczny i SiCnano prod. techniczny oraz cząstek fluoropolimerowych: DT (dyspersja tarflenowa) prod. ZA Tarnów i CFx prod. Aldrich.

Rodzaj i wielkości cząstek dyspersyjnych stosowanych w badaniach kinetycznych elektroosadzania powłok kompozytowych, zawartość cząstek w kąpieli, ich potencjał elektrokinetyczny oraz powierzchnię właściwą przedstawiono w tabeli 1. Rozmiary cząstek i potencjał elektrokinetyczny mierzono przy zastosowaniu przyrządu Zetasizer prod. Malvern Instruments. Powierzchnię właściwą cząstek wykorzystanych w badaniach mierzono metodą BET (termodesorpcji azotu) przy zastosowaniu przyrządu Gemini 2360 V2.01.

TABELA 1. **Cząstki dyspersyjne użyte w badaniach**
TABLE 1. **The dispersion particles used in the test**

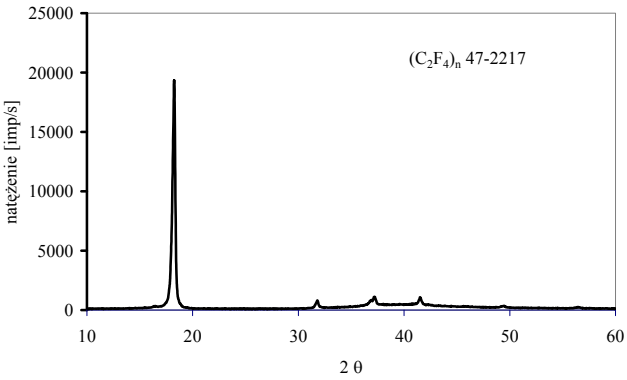
| Cząstki | Rozmiary cząstek µm | Zawartość cząstek w kąpieli g/dm$^3$ | Potencjał $\xi$ mV | Powierzchnia właściwa m$^2$/g |
|---|---|---|---|---|
| SiC1000 | 4,3 | 5 | –10 | 1,396 |
| DT | 0,14 | 30 | –34 | 3,859 |

Dyfraktogramy cząstek użytych w badaniach przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Badania wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich na dyfraktometrze Siemens D500 wyposażonym w półprzewodnikowy detektor Si[Li]. Użyto promieniowania $K_\alpha$Cu.

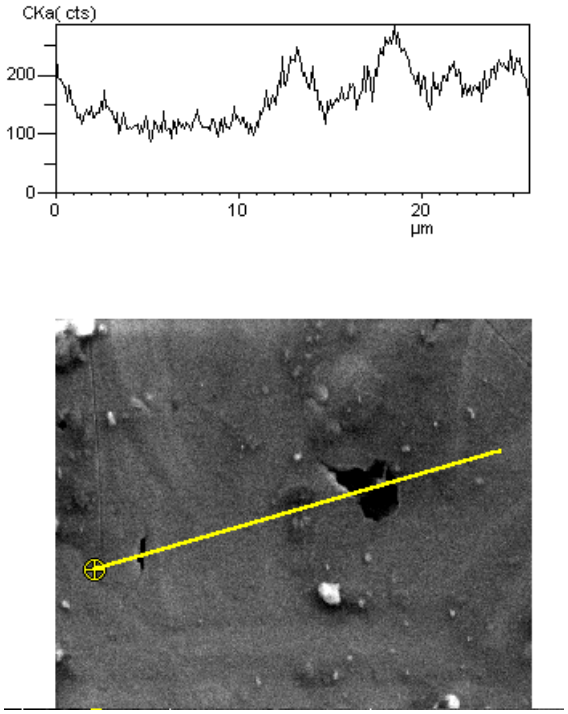



Rys. 1. Dyfraktogram cząstek SiC1000
Fig. 1. X-ray diffraction pattern for the particles SiC1000

Na rysunku 3 przedstawiono zmiany stężenia węgla wzdłuż zaznaczonej linii, a na rysunku 4 krzemu w prób- ce hybrydowej powłoki kompozytowej Ni-SiC1000-DT. Badania wykonano przy zastosowaniu SEM LEO 1530 z przystawką EDX.

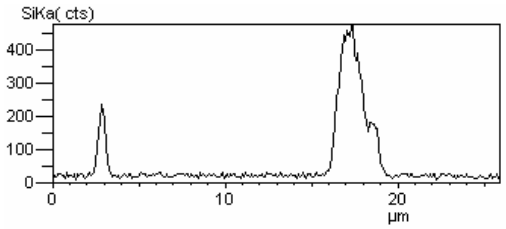


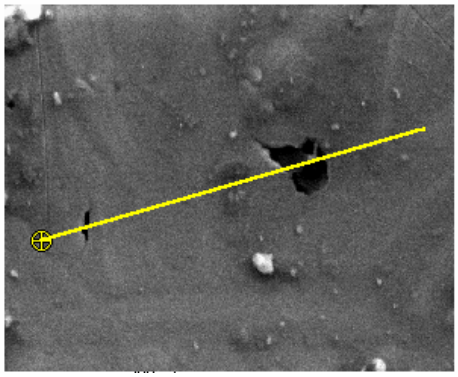

Rys. 2. Dyfraktogram cząstek DT
Fig. 2. X-ray diffraction pattern for the particles DT




Rys. 3. Zmiana stężenia węgla wzdłuż zaznaczonej linii analizy - powłoka kompozytowa Ni-SiC-DT
Fig. 3. The concentration of carbon along analysis line of the composite coating Ni-SiC-DT

Charakterystyki chronowoltamperometryczne zdejmowano przy zastosowaniu przyrządu ATLAS 9833 w układzie trójelektrodowym. Elektrodą pracującą była elektroda niklowa o powierzchni 1 cm$^2$, elektrodą odniesienia elektroda chlorosrebrna, a elektrodą pomocniczą elektroda platynowa. Pomiary polaryzacji wykonywano w termostatowanym naczyńku szklanym z intensywnym mieszaniem mieszadłem magnetycznym o stałej prędkości obrotów (5000 obr/min). Objętość elektrolitu wynosiła 60 ml. Stosowano stałą szybkość polaryzacji 5 mV/s. Zawartość cząstek w powłokach mierzono metodą grawimetryczną.



Rys. 4. Zmiana stężenia krzemu wzdłuż zaznaczonej linii analizy - powłoka kompozytowa Ni-SiC-DT

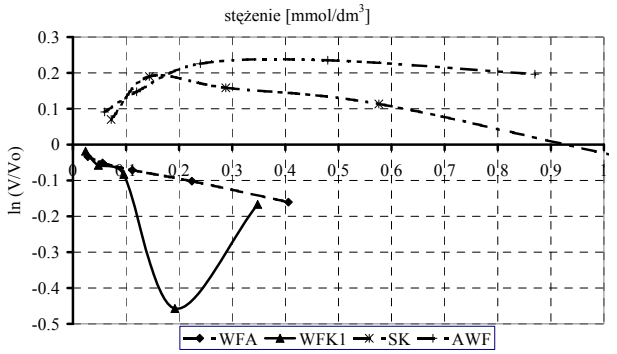
Fig. 4. The concentration of silicon along analysis line of the composite coating Ni-SiC-DT

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wartości szybkości reakcji elektroosadzania niklu w obecności związków powierzchniowo czynnych (ZPC) względem szybkości bez dodatków, przy stałym potencjale elektrody równym –950 mV, zostały wykreślone w funkcji stężenia: dla elektrolitu niskostężeniowego - na rysunku 5, a dla tego elektrolitu z dodatkiem HRN - na rysunku 6. Szybkość reakcji redukcji niklu (II) przy stałym potencjale definiowano jako

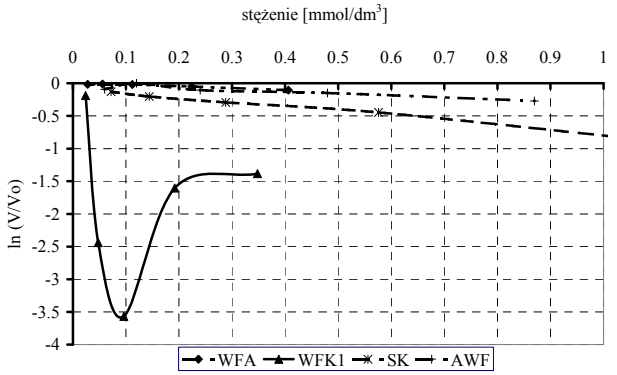
$$V_{(\eta)} = \frac{j_{(\eta)}}{F}$$

W elektrolicie niskostężeniowym oba wysoko fluorowane zwilżacze: kationowy WFK1 i anionowy WFA zmniejszały szybkość reakcji redukcji jonów niklu (II). Związki powierzchniowo czynne: amfoteryczny AWF i kationowy silolowy SK były w zastosowanych warunkach badań katalizatorami elektroosadzania niklu, chociaż ten ostatni przy stężeniu 0,9 mmol/dm$^3$ zaczynał inhibitować reakcję przejścia. Jednak w tym samym elektrolicie, ale z dodatkiem HRN wszystkie badane związki powierzchniowo czynne hamowały elektroosadzanie niklu, chociaż w różnym stopniu. Wyróżniał się WFA, który w tym ostatnim elektrolicie wpływał w najmniejszym stopniu na szybkość i był to wpływ mniejszy niż w kąpieli niskostężeniowej. Można przypuszczać, że adsorpcja tego związku na powierzchni katody w obecności innych związków organicznych staje się na tyle ograniczona, że nie ma znaczącego wpływu na szyb- kość reakcji redukcji jonów niklu (II). Odwrotny wpływ zaobserwowano dla WFK1. W elektrolicie z dodatkiem HRN ten ZPC, użyty w stężeniu 0,1 mmol /dm$^3$, powodował przeszło 30-krotne zmniejszenie szybkości reakcji w stosunku do kąpieli niskostężeniowej. Wynika stąd, że adsorpcja tego związku jest stymulowana obecnością innych dodatków organicznych, co wpływa niekorzystnie na kinetykę elektroosadzania niklu.




Rys. 5. Zależność ln(*V*/*Vo*) od stężenia ZPC w kąpieli NS. Temp. 318 K, pH 4

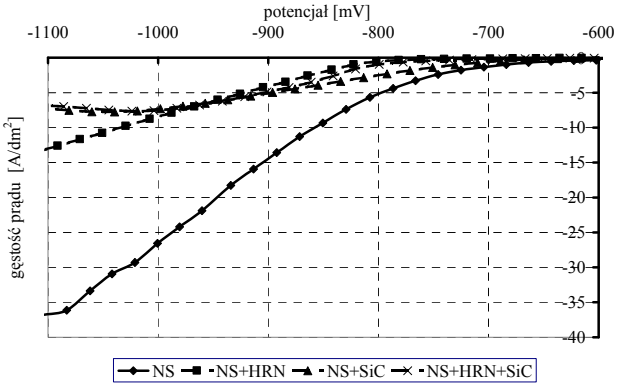
Fig. 5. Dependence ln(*V*/*Vo*) on the concentration ZPC in the bath. Temperature 318 K, pH 4




Rys. 6. Zależność ln(*V*/*Vo*) od stężenia ZPC w kąpieli NS z dodatkiem HRN. Temp. 318 K, pH 4

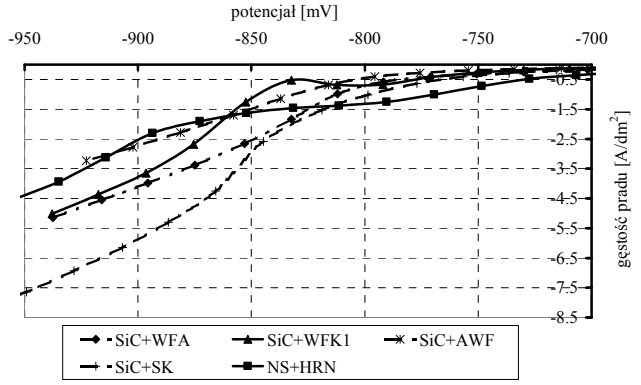
Fig. 6. Dependence ln(*V*/*Vo*) on the concentration ZPC in the bath. Temperature 318 K, pH 4

Charakterystykę elektrochemiczną współosadzania SiC w warstwę niklową przedstawiono na rysunkach 7 i 8.




Rys. 7. Zależność *i* = *f*(*E*) dla procesu elektroosadzania warstwy kompozytowej Ni-SiC

Fig. 7. Dependence *i* = *f*(*E*) for Ni-SiC layers electrodeposition




Rys. 8. Zależność $i = f(E)$ dla procesu elektroosadzania warstwy kompozytowej Ni-SiC w obecności ZPC

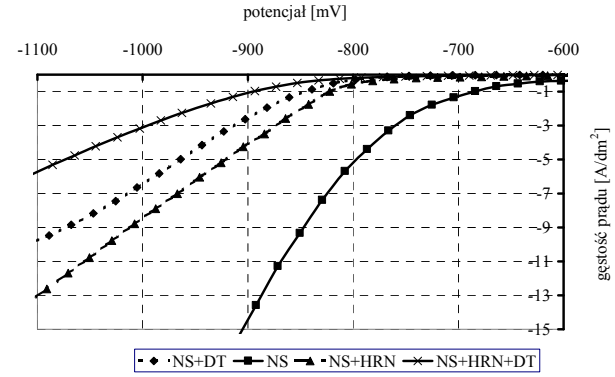
Fig. 8. Dependence $i = f(E)$ for Ni-SiC with ZPC layers electrodeposition

Dodatek HRN do kąpieli niskostężeniowej wpływa hamująco na proces elektroosadzania niklu. Również dodatek SiC do kąpieli NS obniża wartości gęstości prądu w całym badanym zakresie potencjału. Można przypuszczać, że wbudowywanie SiC w osnowę niklową jest w tych warunkach silnie ograniczane, a jony obecne w roztworze elektrolitu i zaadsorbowane na powierzchni cząstek SiC utrudniają ich wbudowywanie w warstwę kompozytową. Jednak w obecności dodatku HRN po dodaniu SiC do kąpieli można zaobserwować zwiększenie gęstości prądu w zakresie potencjałów od –600 do –950 mV. Wydaje się, że w tym zakresie potencjału obecne w kąpieli dodatki w parze z SiC powodują obniżenie bariery potencjałowej i szybkość reakcji redukcji jonów niklu (II) warstwy wzrasta w porównaniu z szybkością bez dodatku SiC. Można przyjąć, że do gęstości prądu 5 A/dm$^2$ warunki elektroosadzania kompozytu Ni-SiC z elektrolitu NS+HRN są korzystne, gdyż obniża się nadpotencjał osadzania warstwy kompozytowej.

Na rysunku 8 porównano szybkości osadzania kompozytu Ni-SiC w obecności ZPC. W obecności dodatku AWF wbudowywanie SiC w warstwę niklową jest przeważnie hamowane. Natomiast WFK1, WFA i SK okazały się dodatkami stymulującymi szybkość osadzania kompozytu. Dla dodatku WFA ten wzrost szybkości obserwowano od potencjału –825 mV, dla WFK1 od –870 mV, a dla SK już od potencjału –810 mV. Najlepszym ZPC okazał się silolowy kationowy dodatek SK, przy zastosowaniu którego 1,5-krotnie wzrosła szybkość osadzania powłoki kompozytowej Ni-SiC w zakresie potencjałów od –850 do –950 mV.

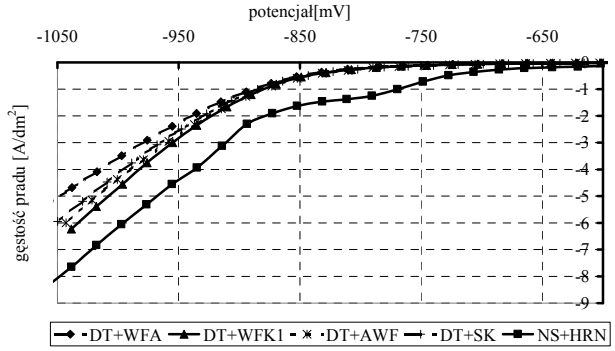
Porównując potencjały osadzania warstwy Ni-SiC dla gęstości prądu 4 A/dm$^2$ z dodatkiem ZPC w stosunku do potencjału osadzania warstwy niklowej, można stwierdzić, że tylko dodanie zwilżacza AWF przesuwa potencjał w kierunku wartości ujemnych o 25 mV. Pozostałe ZPC powodują przesunięcie potencjału osadzania warstwy kompozytowej Ni-SiC w kierunku wartości dodatnich: WFK1 o 32 mV, WFA o 42 mV, a SK o 75 mV. Wynika stąd, że jedynie dodatek AWF wpływa niekorzystnie na proces elektroosadzania powłoki kompozytowej Ni-SiC.

Podobne badania wykonano dla dyspersji tarflenowej DT i wyniki przedstawiono na rysunkach 9 i 10. Zawartość DT w kąpieli wynosiła 30 g/dm$^3$. Dyspersja tarflenowa DT hamuje szybkość osadzania powłoki kompozytowej Ni-DT zarówno w kąpieli niskostężeniowej, jak i w kąpieli z dodatkiem HRN (rys. 9). W tej ostatniej kąpieli dla gęstości prądu 4 A/dm$^2$ powłoka kompozytowa Ni-DT osadza się dopiero przy potencjale –1030 mV, podczas gdy warstwa kompozytowa Ni-SiC osadzała się przy potencjale –870 mV dla tej samej gęstości prądu.




Rys. 9. Zależność $i = f(E)$ dla procesu elektroosadzania warstwy kompozytowej Ni-DT

Fig. 9. Dependence $i = f(E)$ for Ni-DT layers electrodeposition



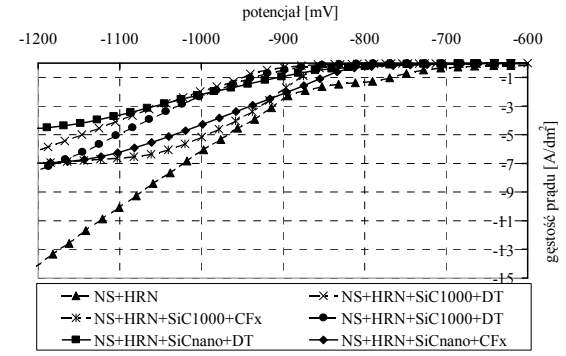

Rys. 10. Zależność $i = f(E)$ dla procesu elektroosadzania warstwy kompozytowej Ni-DT w obecności ZPC

Fig. 10. Dependence $i = f(E)$ for Ni-DT with ZPC layers electrodeposi-tion

Dodatek DT do kąpieli zawierającej HRN oraz ZPC powodował obniżenie gęstości prądu redukcji jonów niklu (II) (rys. 10). Jednak porównując gęstości prądu osadzania warstwy Ni-DT, np. dla potencjału –950 mV, można stwierdzić, że ZPC przyspieszały szybkość osadzania w porównaniu z kąpielą bez tych dodatków (rys. rys. 9 i 10). Dla gęstości prądu 4 A/dm$^2$ powłoka kompozytowa Ni-DT w obecności zwilżacza WFK1 osadzała się już przy potencjale –980 mV, a więc ten dodatek spowodował przesunięcie potencjału elektroosadzania w kierunku dodatnim o 320 mV. Najmniej skuteczny był zwilżacz WFA, w obecności którego poten-cjał osadzania dla tej gęstości prądu przesuwał się

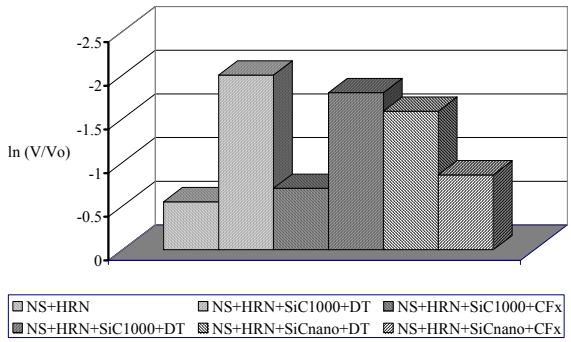
w kierunku dodatnim o 290 mV. Można więc powiedzieć, że użycie ZPC w procesie osadzania warstwy Ni-DT jest korzystne.

Wykonano również charakterystyki elektrochemiczne dla kilku składów kąpieli (tab. 2) do osadzania hybrydo-wych powłok kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer. Wyniki przedstawiono na rysunku 11. Wartości szybkości reakcji elektroredukcji jonów niklu (II) dla pełnych składów kąpieli względem szybkości dla kąpieli bez dodatków, przy stałym potencjale elektrody równym –950 mV, zostały pokazane na rysunku 12.




Rys. 11. Zależność $i = f(E)$ dla procesu elektroosadzania hybrydowych warstw kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer

Fig. 11. Dependence $i = f(E)$ for the electrodeposition hybrid composite layers Ni-SiC-fluoropolymer




Rys. 12. Wartości ln($V/Vo$) dla badanych kąpieli do osadzania hybrydowych warstw kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer

Fig. 12. Values ln($V/Vo$) for investigated baths on deposition of the hybrid composite layers Ni-SiC-fluoropolymer

Dla wszystkich badanych składów kąpieli zaobserwowano obniżenie szybkości elektroosadzania hybrydowej powłoki kompozytowej. Kąpiele zawierające jako fluoropolimer CFx w zakresie potencjału od –850 do –1050 mV obniżały tę szybkość w niewielkim stopniu. Przy dalszym wzroście potencjału można dla tych kąpieli zauważyć obszar prądu granicznego. Pozostałe trzy kąpiele zawierające jako fluoropolimer dyspersję tarflenową miały bardzo małą szybkość osadzania warstwy kompozytowej, która zbliżała się do szybkości osadzania dwóch poprzednich warstw dopiero przy potencjale –1200 mV. Porównując szybkości osadzania przy potencjale –950 mV (rys. 12), można zaobserwować duże różnice pomiędzy poszczególnymi kąpielami. Najsilniej ograniczany jest wzrost powłoki osadzanej z kąpieli zawierającej SiC1000 i DT - 4-krotnie w stosunku do kąpieli niskostężeniowej z dodatkiem HRN. Natomiast takie porównanie przeprowadzone dla gęstości prądu 4 A/dm$^2$ (taką gęstość prądu stosowano do wszystkich badań osadzania hybrydowych warstw kompozytowych) przedstawione w tabeli 3 daje pogląd na nakłady energii, jakie należy ponieść, aby osadzić badane powłoki przy tej gęstości prądu.

TABELA 2. **Skład kąpieli do osadzania powłok Ni-SiC-fluoropolimer**

TABLE 2. **The bath content for deposition of coatings Ni-SiC--fluoropolymer**

| Kąpiel | Zawartość cząstek w kąpieli | | Zawartość zwilżacza |
|---|---|---|---|
| | SiC M | Fluoropolimer, g/dm$^3$ | mM |
| NS+HRN+SiC1000+DT+WFK1 | 0,125 | 30 | 0,45 |
| NS+HRN+SiC1000+CFx+WFK1 | 0,125 | 5 | 0,45 |
| NS+HRN+SiC1000+DT+SK | 0,125 | 15 | 0,13 |
| NS+HRN+SiCnano+DT+WFK1 | 0,125 | 30 | 0,45 |
| NS+HRN+SiCnano+CFx+WFK1 | 0,05 | 5 | 0,45 |

TABELA 3. **Wartości potencjałów osadzania hybrydowych warstw kompozytowych przy gęstości prądu 4 A/dm$^2$ oraz całkowita zawartość wbudowanych cząstek**

TABLE 3. **Values of the deposition potentials of the hybrid composite coatings for the current density 4 A/dm$^2$**

| Kąpiel | Potencjał osadzania mV | Zawartość cząstek w powłoce % mas. |
|---|---|---|
| NS+HRN | –940 | – |
| NS+HRN+SiC1000+DT+WFK1 | –1095 | 1,4 |
| NS+HRN+SiC1000+CFx+WFK1 | –950 | 3,9 |
| NS+HRN+SiC1000+DT+SK | –1065 | 0,857 |
| NS+HRN+SiCnano+DT+WFK1 | –1130 | 4,4 |
| NS+HRN+SiCnano+CFx+WFK1 | –985 | 1,9 |

Najmniejsze przesunięcia potencjału zaobserwowano dla warstw osadzanych z kąpieli zawierających CFx –10 i –45 mV, a największe dla SiCnano i DT –190 mV.

## PODSUMOWANIE

Przedstawione badania charakterystyk elektrochemicznych poszczególnych składników hybrydowych kąpieli kompozytowych do nakładania powłok Ni-SiC--fluoropolimer pozwoliły na określenie wpływu tych składników na szybkość osadzania warstwy, potencjał jej osadzania przy roboczej gęstości prądu i porównanie otrzymanych wyników z kąpielami do niklowania. Wykazano zróżnicowany wpływ użytych w badaniach związków powierzchniowo czynnych na szybkość osadzania warstw niklowych, kompozytowych i hybrydo-

wych kompozytowych. Dla procesu osadzania powłoki kompozytowej Ni-SiC najlepszy okazał się kationowy silolowy związek powierzchniowo czynny SK, a dla powłoki Ni-DT wszystkie użyte ZPC korzystnie wpływały na szybkość osadzania tej warstwy.

Osadzanie hybrydowych powłok kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer wiązało się zawsze ze zwiększeniem nakładu energetycznego na wytworzenie tych warstw. Najmniejszy wzrost zaobserwowano dla warstw zawierających CFx, a największy dla powłoki z wbudowanymi SiCnano i DT. Przesunięcie potencjału osadzania hybrydowych powłok kompozytowych nie korelowało z zawartością dyspersji w powłoce hybrydowej.

*Praca finansowana przez KBN w ramach projektu 7 T08C 010 20.*

## LITERATURA

[1] Buelens C., Fransaer J., Celis J.P., Roos J.R., Galvanotechnik 1995, 86, 3, 746.
[2] Celis J.P., Roos J.R., Buelens C., Fransaer J., Trans. Inst. Metal Finish. 1991, 69, 4, 133.
[3] Celis J.P., Roos J.R., Buelens C., J. Electrochem. Soc. 1987, 134, 1402.
[4] Valdes J.L., J. Electrochem. Soc. 1987, 134, 223C.
[5] Gugliemi N., J. Electrochem. Soc. 1972, 119, 1009.
[6] Celis J.P., Roos J.R., J. Electrochem. Soc. 1977, 124, 1508.

Recenzent
Antoni Budniok