

Maria Trzaska*, Beata Kucharska

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: matrz@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 09.02.2009

WŁAŚCIWOŚCI POWIERZCHNIOWYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni/PTFE

Przedstawiono wyniki badań wpływu parametrów procesu na strukturę i właściwości powierzchniowe warstw kompozytowych Ni-PTFE wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu stalowym. W celach porównawczych badano również warstwy niklowe wytwarzane elektrochemicznie w procesach o takich samych parametrach jak warstwy Ni/PTFE. Warstwy osadzano w kąpeli Wattsa o małym stężeniu, modyfikowanej dodatkami substancji organicznych. Proces realizowano przy różnej zawartości dyspersji teflonowej w kąpeli. Wykonano analizę strukturalną wytworzonych warstw i wyznaczono wielkości krystalitów metodą aproksymacji opartej na analizie profilu linii dyfrakcyjnych. Przedstawiono morfologię i topografię wytworzonych warstw. Wyznaczono profile geometryczne powierzchni oraz określono parametry chropowatości. Zbadano mikrostrukturę materiału kompozytowego warstw Ni/PTFE za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM). Metodą Vickersa określono mikrotwardość warstw Ni/PTFE oraz Ni. Wykonano pomiary statycznego kąta zwilżania (SCA). Za pomocą scratch testu oceniono adhezję warstw niklowych oraz kompozytowych Ni/PTFE w zależności od zawartości teflonu oraz dodatków substancji organicznych w kąpeli. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości PTFE oraz dodatków organicznych w kąpeli adhezja warstw kompozytowych do stalowego podłoża zmniejsza się oraz pojawiają się charakterystyczne pęknięcia.

Słowa kluczowe: warstwa niklowa, warstwa kompozytowa Ni/PTFE, metoda elektrochemiczna, chropowatość powierzchni, parametry chropowatości, mikrotwardość, statyczny kąt zwilżania, scratch test

SURFACE PROPERTIES OF Ni/PTFE COMPOSITE LAYERS

The aim of the present research was to investigate the influence of process parameters on the structure and surface properties of nickel layers and composite layers Ni-PTFE deposited on the steel substrate (St3S) by the electrochemical reduction method. Electrochemical nickel coatings were also investigated to have a comparison with composite layers. The coatings were deposited from a small concentration of Watts bath modified by the organic additives- saccharine and sodium dodecyl sulfate. Polytetrafluoroethylen was used as a water disperse with nonionic surfactant of particle dimensions in the range of $0.1 \pm 0.3 \mu\text{m}$. The electrodeposition process was performed with constant current density (3 A/dm^2) at different contents of PTFE disperse phase in the bath ($5 \pm 20 \text{ g/dm}^3$). Structural analysis of produced layers was also performed. On that base the size of crystallites was calculated. The topography and morphology of produced layers are presented. Geometric profiles and roughness parameters were determined. That was observed that smoothing of the nanocrystalline nickel surface increases in comparison with surface of microcrystalline nickel layers. The microstructures of the coatings were examined by transmission electron microscope (TEM).

The microhardness of the materials has been investigated by using the Vicker's method. It was observed that the hardness exhibit the layers deposited in the bath with saccharine and sodium dodecyl sulfate additives. Measurements of static contact angle (SCA) were applied in the investigations of surface properties of composite electrochemical Ni/PTFE coatings. The results of the investigations seem to be helpful in characterizing hydrophobic and antiadhesive properties of the produced coatings. Layers adhesion was evaluated by the scratch test. The morphologies of nickel and composite layers after scratch tests and diagram of acoustic emission are presented. It was found that micro- and nanocrystalline nickel layers reveal perfect adhesion to the steel substrate. Increase of PTFE disperse phase in Watts bath causes deterioration of adhesive properties. Regarding the coating types it can be seen different locations of damages and loads being typical for such tests.

Keywords: nickel surface coatings, composite Ni/PTFE coatings, electrochemical method, surface roughness, roughness parameters, microhardness, static contact angle, scratch test

WSTĘP

Stały wzrost zapotrzebowania na bardziej niezawodne i efektywne części mechaniczne o odpowiednich właściwościach ślizgowych (zmniejszających tarcie) i przede wszystkim o zwiększonej odporności na zużycie w warunkach zwiększonych obciążeń występujących pomiędzy układami trącymi wymusza poszukiwania nowych rozwiązań. W związku z tym właściwości

kontaktujących się powierzchni mają podstawowe znaczenie. Jedną z najbardziej istotnych właściwości powierzchni jest jej chropowatość oraz topografia. Przy projektowaniu materiałów pracujących w skojarzeniach ślizgowych bardzo ważne jest uwzględnienie wpływu parametrów chropowatości na tarcie i zużycie ścierne [1].

Zastosowanie niklu jako osnowy (który charakteryzuje się dużą twardością i odpornością na zużycie i korozję) z samosmarnym, odpornym chemicznie i termicznie teflonem - jako fazą dyspersyjną - pozwala na uzyskanie takich efektów, jak przedłużenie trwałości pokrytych elementów, szczególnie współpracujących w układach ciernych, płynna współpraca tego rodzaju układów i wysoka twardość. Warstwy takie znajdują zastosowanie w przemyśle maszynowym, motoryzacyjnym, lotniczym, farmaceutycznym czy spożywczym. Stosowanie PTFE w kontakcie z farmaceutykami i środkami spożywczymi jest możliwe ze względu na obojętność fizjologiczną polimeru. Zastosowanie kompozytowych powłok Ni/PTFE związane jest z ich właściwościami antyadhezyjnymi, niskim współczynnikiem tarcia oraz wysoką smarownością i odpornością na zużycie. W przemyśle motoryzacyjnym można je stosować do pokrywania części gaźników, nakrętek i wałków sprzęgła, co powoduje obniżenie hałasu, zapobiega narastaniu osadów i zacieraniu się oraz zwiększa okres ich eksploatacji. Powłoki Ni/PTFE znajdują potencjalne zastosowanie do pokrywania elementów złączy (śruby, nakrętki), stosowanych do montażu precyzyjnych urządzeń przez roboty. W urządzeniach drukarskich pokrywa się nimi części maszyn do składania papieru. Właściwości ślizgowe i niski współczynnik tarcia powłok powodują łatwiejszy przepływ papieru i mniejsze zużycie maszyn [2, 3].

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni/PTFE oraz, w celach porównawczych, warstwy niklowe Ni wytworzone metodą redukcji elektrochemicznej. Wybór niklu jako osnowy jest efektem jego korzystnych właściwości użytkowych, m.in. dobrej adhezji do podłoża. Celem badań było ustalenie wpływu gęstości prądu, dodatku substancji organicznych i zawartości PTFE w kąpeli na strukturę, właściwości tribologiczne, chropowatość osadzanych warstw oraz na ich mikrotwardość i właściwości adhezyjne.

Do oceny mechanicznych oraz tribologicznych właściwości powierzchniowych wytworzonych warstw zastosowano scratch test [4]. Do analizy i identyfikacji uszkodzeń warstwy służy kilka narzędzi, w które wyposażony jest tester, a mianowicie: mikroskopowa obserwacja obrazu, pomiar emisji akustycznej oraz tarcia, występującego w trakcie zarysowania. Najbardziej użyteczne jest zastosowanie technik mikroskopowych (optycznych bądź skaningowych), które najczęściej korelują z parametrami emisji akustycznej oraz siłami tarcia. W przypadku kiedy nie obserwuje się pęknięć, najważniejszym parametrem charakteryzującym adhezję warstw jest emisja akustyczna [5].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy wytwarzano w niskostężonej kąpeli Wattsa o składzie: 0,46 M $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,3 M $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,73M H_3BO_3 , modyfikowanej dodatkiem substancji organicznych: imidu kwasu o-sulfobenzoeso-

wego, czyli sacharyny (Z1), oraz laurylosiarczanu sodowego (Z2). Sacharyna dodawana do kąpeli zmniejsza naprężenia własne w wytwarzanych warstwach oraz zwiększa stopień rozdrobnienia krystalitów. Również dodatek organiczny Z2 zmniejszał wielkość krystalitów, co w efekcie skutkuje zwiększonym połyskiem powierzchni oraz nadaje wyrobom korzystny wygląd.

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano handlowy politetrafluoroetylen w postaci wodnej dyspersji o zawartości 55% PTFE, którego wielkość cząstek mieściła się w granicach $0,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Stosowana dyspersja zawierała niejonowy związek powierzchniowo czynny, umożliwiający zwilżanie cząstek polimeru oraz sporządzenie trwałej dyspersji.

Warstwy osadzano przy gęstości prądu 3 A/dm^2 w kąpeli o temp. 45°C na powierzchni standardowo przygotowanych próbek ze stali St3S. Warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpeli o różnej zawartości PTFE (5, 10, 15, 20 g/dm^3), stosując mieszanie mechaniczne (400 obr/min) w celu zapewnienia jednorodności zawiesiny podczas pracy układu oraz aby ułatwić współosadzanie cząstek PTFE z niklem.

Morfologię i topografię wytworzonych warstw badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500 N. Analizę strukturalną realizowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW-1830 oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (JEOL JEM 1200 EX). Za pomocą scratch testera CMS Instruments, korzystając z oprogramowania ProfilePlus, wyznaczono profile geometryczne warstw oraz parametry chropowatości.

Statyczny kąt zwilżania (SCA - static contact angle) wyznaczono, korzystając z goniometru PG-X Thwing-Albert Europe. SCA mierzono w chwili, kiedy kropla wody umieszczona na stałej, niepochłaniającej powierzchni osiągnęła stan "równowagi" (tj. gdy rozmiar podstawy kropli nie zmieniał się). Wyposażony we wgłębnik diamentowy Rockwella scratch tester posłużył także do wykonania zarysowań na próbkach o grubości warstwy powierzchniowej $4 \pm 5 \mu\text{m}$. W próbie zarysowania, w celu określenia adhezji warstw do podłoża, stosowano nacisk od 1 do 20 N na odcinku 2 mm. Adhezję warstw oceniono na podstawie wysokorozdzielczych obrazów powstałych rys oraz pomiarów emisji akustycznej.

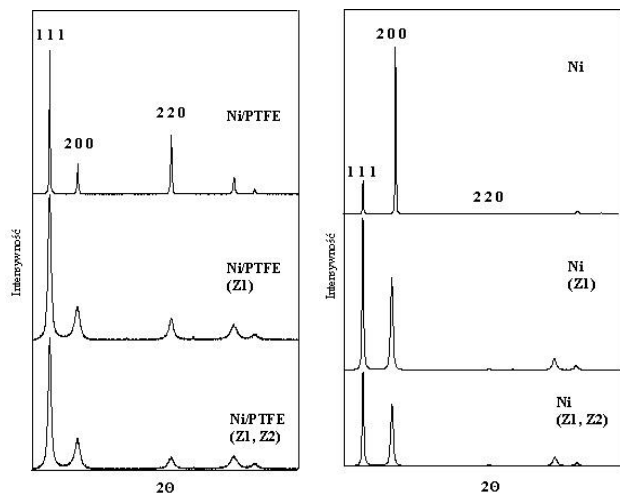
Mikrotwardość warstw mierzono na metalograficznych zglądach poprzecznych przekrojów metodą Vic-kersa przy obciążeniu 20 G, stosując aparat Zwicka.

WYNIKI BADAŃ

W celu zbadania wpływu dodatków substancji organicznych (Z1, Z2) oraz dyspersji teflonowej do kąpeli Wattsa na strukturę wytworzone warstwy niklowe i kompozytowe Ni/PTFE poddano analizie rentgenowskiej. Wyznaczone dyfraktogramy badanych warstw przedstawiono na rysunku 1.

Wszystkie wytworzone warstwy charakteryzują się strukturą krystaliczną. Profile linii dyfrakcyjnych wska-

zują, że warstwy niklowe wytworzone w kąpeli podstawowej charakteryzują się największym wymiarem ziarn oraz uprzywilejowanym kierunkiem krystalograficznym $\langle 200 \rangle$. Natomiast w przypadku pozostałych warstw, niklowych oraz kompozytowych, uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu krystalitów jest kierunek $\langle 111 \rangle$. Powiększona szerokość refleksów w przypadku tych warstw wskazuje na nanometryczny wymiar krystalitów.



Rys. 1. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw niklowych i kompozytowych wytworzonych w kąpeli z dodatkami Z1 oraz Z2

Fig. 1. Diffraction pattern of the nickel and composite layers produced with Z1 and Z2 additives

Wyznaczone wielkości krystalitów metodą aproksymacji opartej na analizie profilu linii dyfrakcyjnych i zależności Scherrera przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wielkości krystalitów warstw niklowych i kompozytowych

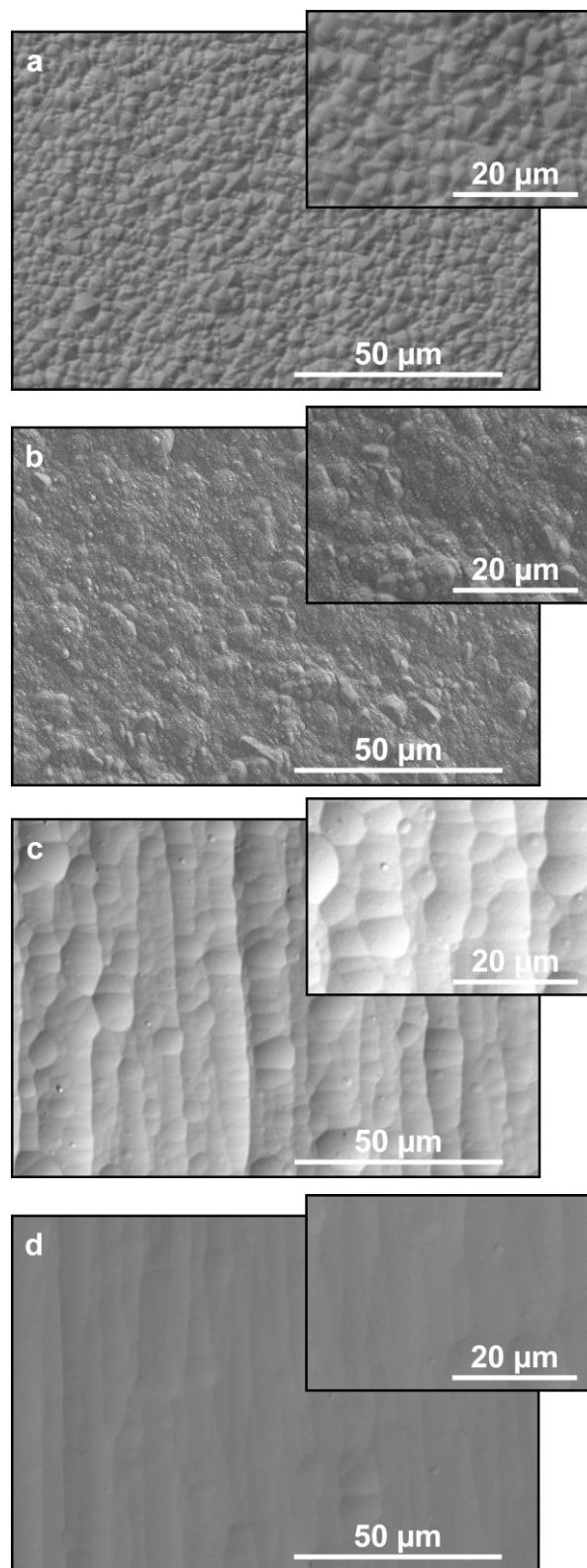
TABLE 1. Crystalite size of nickel and composite layers

Warstwa	Dodatek	Wielkość krystalitów, nm
Ni	Z1	27
	Z1, Z2	24
Ni/PTFE	-	51
	Z1	14
	Z1+Z2	13

Największe wymiary krystalitów niklu (51 nm) występują w warstwach kompozytowych wytworzonych w kąpeli podstawowej Watta. Wielkość krystalitów w przypadku warstw niklowych wytwarzanych w kąpeli z dodatkiem Z1 oraz Z1 i Z2 jest zbliżona i wynosi ok. 25 nm. Znacznie mniejszym wymiarem krystalitów niklu (13 i 14 nm) charakteryzują się warstwy kompozytowe Ni/PTFE wytworzone w kąpeli Watta z dodatkiem substancji organicznych Z1 oraz Z1 i Z2 (tab. 1).

Wpływ dodatków substancji organicznych na topografię i morfologię warstw niklowych i kompozyto-

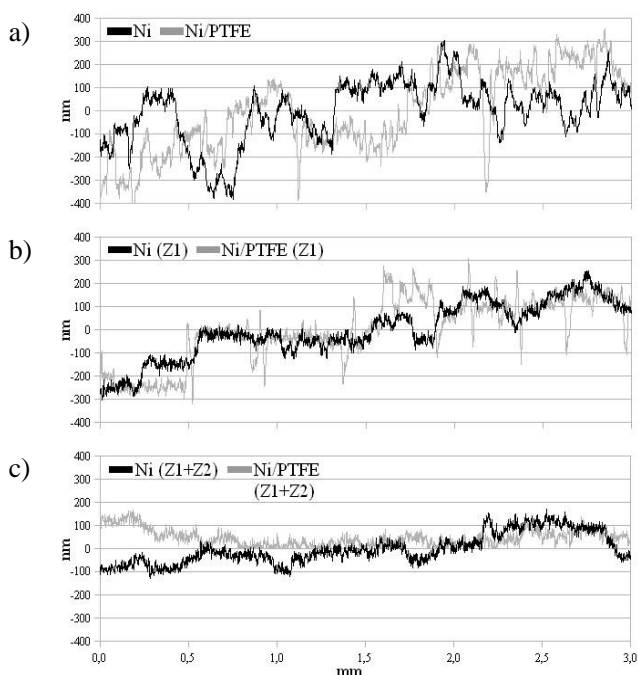
wych wytworzonych w kąpeli zawierającej 15 g/dm³ dyspersji PTFE pokazuje rysunek 2. Wszystkie warstwy charakteryzują się jednorodną, zwartą strukturą i wyraźnie różnią się morfologią oraz stopniem rozwinięcia powierzchni.



Rys. 2. Morfologia warstw: a) niklowych, b) kompozytowych, c) kompozytowych Z1, d) kompozytowych Z1, Z2

Fig. 2. Morphology of produced layers: a) Ni layers, b) composite layers, c) composite layer Z1, d) composite layer Z1, Z2

Profile geometryczne warstw niklowych i kompozytowych (10 g/dm^3 dyspersji PTFE) wytworzonych w kąpeli bez dodatków substancji organicznych i z dodatkiem Z1 oraz Z1+Z2 pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Wykresy chropowatości warstw niklowych i kompozytowych: a) bez dodatków, b) Z1, c) Z1+Z2

Fig. 3. Surface roughness of nickel and composite layers: a) without additions, b) Z1, c) Z1+Z2

Dodatek substancji organicznych do kąpeli Watta powoduje znaczne zmniejszenie stopnia rozwinięcia powierzchni warstw niklowych. Natomiast dodatek sacharyny do kąpeli zawierającej dyspersję PTFE nie ma większego wpływu na rozwinięcie powierzchni w przypadku warstw kompozytowych Ni/PTFE. Obserwuje się znaczne wygładzenie profilu warstw kompozytowych w przypadku warstw wytwarzanych w kąpeli z dwoma dodatkami Z1+Z2.

Parametry charakteryzujące chropowatość powierzchni badanych warstw zestawiono w tabeli 2. Największą wartość parametru $R_a = 60$ wykazuje warstwa niklowa mikrokryształiczna. Warstwy kompozytowe wytwarzane w kąpeli podstawowej oraz w kąpeli z dodatkiem Z1 wykazują zbliżone wielkości parametru $R_a = 50$. Natomiast w przypadku warstw kompozytowych osadzanych w kąpeli z dwoma dodatkami obserwuje się znaczne zmniejszenie chropowatości. Obecność substancji organicznych Z1 oraz Z1+Z2 w kąpeli wpływa na zmniejszenie współczynników R_a .

Obraz TEM struktury wewnętrznej warstw kompozytowych Ni/PTFE zaprezentowano na rysunku 4. Na zdjęciach przedstawiających mikrostrukturę warstwy kompozytowej widoczne są cząstki fazy teflonowej wbudowane w niklową osnowę.

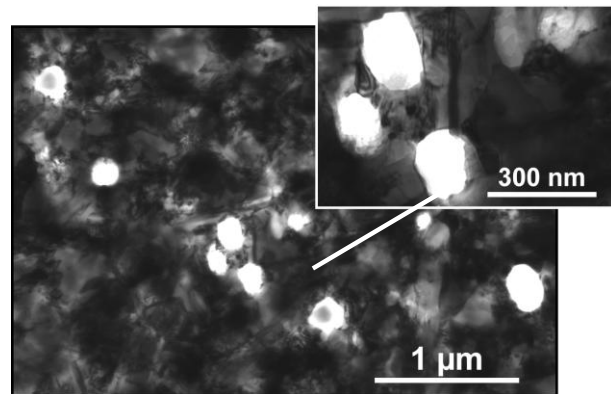
Oceny hydrofobowości wytworzonych warstw dokonano na podstawie pomiaru statycznego kąta zwilżania (SCA) materiałów kompozytowych oraz porów-

nawczo samych warstw niklowych. Wyniki pomiarów statycznego kąta zwilżania wytworzonych warstw przedstawione są w tabeli 3.

TABELA 2. Parametry chropowatości warstw niklowych i kompozytowych Ni/PTFE

TABLE 2. Roughness parameters of nickel and composite layers Ni/PTFE

Warstwa	Dodatek	R_a nm	R_q nm	R_z nm
Ni	-	60	76,3	376
	Z1	27,1	34,2	171
	Z1+Z2	17,9	22,8	129
Ni/PTFE	-	52,1	65,3	392
	Z1	48,5	64,3	379
	Z1+Z2	15,7	20	120



Rys. 4. Mikrostruktura warstwy kompozytowej Ni/PTFE

Fig. 4. Microstructure of the composite layers Ni/PTFE

TABELA 3. Kąty zwilżania warstw niklowych i kompozytowych

TABLE 3. Static contact angle (SCA) of nickel and composite layers

Warstwa	Dodatek	Kąt zwilżania
Ni	-	85,8
	Z1	83,7
	Z1+Z2	63,5
Ni/PTFE	-	90,1
	Z1	83,8
	Z1+Z2	64,7

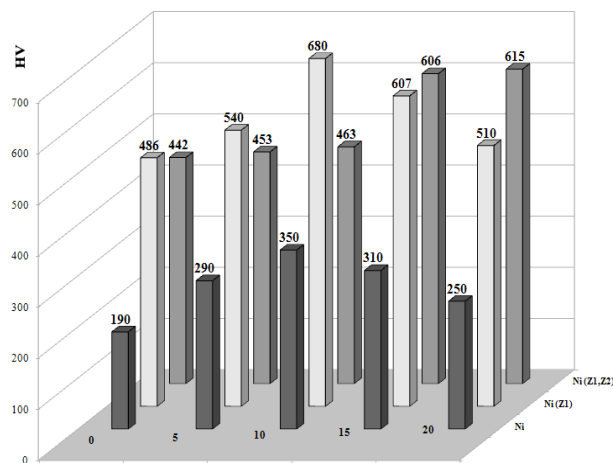
Analiza tych wyników wykazała, że dodatek dyspersji PTFE znacząco wpływa na statyczny kąt zwilżania warstw osadzanych w kąpeli podstawowej, powodując jego zwiększenie. W przypadku warstw wytwarzanych w kąpeli z dodatkiem substancji Z1 oraz Z1+Z2 zaobserwowano nieznaczny tylko wzrost SCA, a co za tym idzie, i nieznaczne zwiększenie hydrofobowości warstwy. Najmniejszym kątem zwilżania charakteryzują się

zarówno warstwy niklowe, jak i kompozytowe, wytwarzane w kąpeli zawierającej laurylosiarczan sodu.

Wpływ dodatku dyspersji PTFE oraz substancji organicznych Z1 oraz Z1+Z2 na mikrotwardość warstw niklowych oraz kompozytowych ilustruje rysunek 5.

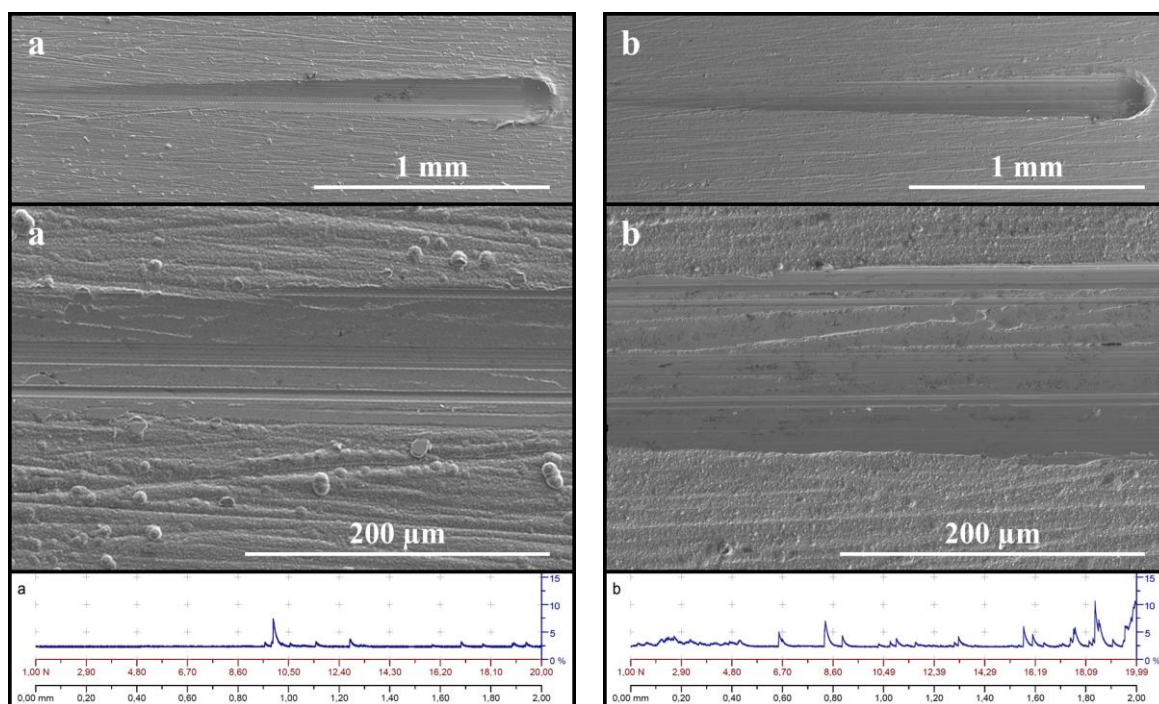
Największą mikrotwardość wykazują warstwy wytworzone w kąpeli z dodatkiem laurylosiarczanu sodu. Obserwuje się również zwiększenie mikrotwardości materiału warstw kompozytowych w miarę zwiększania ilości polimeru w kąpeli, w której warstwy były wytwarzane. Natomiast w przypadku warstw kompozytowych wytwarzanych w kąpeli podstawowej lub z dodatkiem Z1 zaobserwowano, że istnieje pewne określone stężenie dyspersji w kąpeli, powyżej i poniżej którego następuje zmniejszenie mikrotwardości warstw.

Wszystkie wytworzone warstwy poddano testom na zarysowanie (scratch test). Wyniki testu na zarysowanie warstw niklowych wytworzonych w kąpeli bez dodatków przedstawiono na rysunku 6a.



Rys. 5. Mikrotwardości HV0,02

Fig. 5. Microhardness HV0.02



Rys. 6. Obrazy SEM rysy oraz wykresy emisji akustycznej warstwy niklowej (a) i kompozytowej (b)

Fig. 6. SEM micrograph and acoustic emission diagram from a region aside the scratch of nickel (a) and composite (b) layers

Wszystkie warstwy niklowe charakteryzują się doskonałą adhezją do podłoża. Podczas testu nie stwierdzono jakichkolwiek wykruszeń, delaminacji czy też charakterystycznych sygnałów emisji akustycznej.

Wyniki testu na zarysowanie warstwy kompozytowej Ni/PTFE wytworzonej w kąpeli zawierającej 10 g/dm³ PTFE bez dodatków Z1 i Z2 przedstawione są na rysunku 6b. Warstwy Ni/PTFE widoczne na tym rysunku w teście na zarysowanie zachowują się podobnie jak warstwy Ni, z tą różnicą, że pojawiają się niewielkie sygnały emisji akustycznej. Takie sygnały akustyczne nasilają się w przypadku warstw kompozytowych wytwarzanych w kąpeli z dodatkami organicz-

nymi, a w obszarze rys obserwuje się charakterystyczne poprzeczne pęknięcia warstwy. Częstotliwość występowania pęknięć oraz ich wielkość wzrasta z zawartością cząstek dyspersyjnych PTFE w kąpeli z dodatkami organicznymi, w której były wytwarzane. W zależności od zawartości dodatków i ilości dyspersji PTFE w kąpeli obserwuje się różne umiejscowienie tych uszkodzeń oraz wartości sił je charakteryzujących.

PODSUMOWANIE

Na podstawie zrealizowanych badań i analizy ich wyników stwierdzono, że dodatek substancji organicz-

nych oraz dyspersji teflonowej powoduje zmniejszenie wymiarów krystalitów osadzonego elektronicznie niklu. Wytworzone warstwy kompozytowe Ni/PTFE o nanokrystalicznej strukturze charakteryzują się zwartą i jednorodną budową, dobrą adhezją warstw do podłoża oraz dużą twardością.

LITERATURA

- [1] Sedlacek M., Podgornik B., Vizintin J., Influence of surface preparation on roughness parameters, friction and wear, *Wear* 2009, 266, 482-487.
- [2] Trzaska M., Kucharska B., Wpływ gęstości prądu i składu kąpielii na właściwości warstw kompozytowych Ni/PTFE, *Kompozyty (Composites)* 2008, 8, 1, 77-81.
- [3] Przybylska D., Raczyńska J., Król J., Nowa generacja powłok kompozytowych - chemicznie nakładany nikiel z PTFE, *Powłoki Ochronne* 1987, 5/6, 87-88.
- [4] Mechanical analysis of the scratching of metals and polymers at moderate and large strains, *Tribology International* 2006, 39.
- [5] Bull S., Berasetegui E., An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing, *Tribology International* 2006, 39.
- [6] Zhao-Zhu Z., Qun-Ji X., Wei-Min L., Wei-Chang S., Friction and wear properties of metal powder filled PTFE composites under oil lubricated conditions, *Wear* 1997, 210, 151-156.
- [7] Szeptycka B., Hybrydowe niklowe powłoki elektrochemiczne Ni-SiC-PTFE, *Kompozyty (Composites)* 2001, 2, 137-140.
- [8] Abdel Hamid Z., Omar A., Development of an electrodeposition nickel polymer composite by a zwitterionic surfactant, *Journal of Surfactants and Detergents* 2003, 6-2.
- [9] Pena-Munoz E., Bercot P., Grosjean A., Rezrazi M., Pagetti J., Electrolytic and electroless coatings of Ni-PTFE composites, study of some characteristics, *Surface and Coatings Technology* 1998, 107, 85-93.
- [10] Szeptycka B., Gajewska A., Nanokrystaliczne powłoki kompozytowe osadzane elektrochemicznie, *Inżynieria Materiałowa* 2002, 5.
- [11] Raczyńska J., Zielecka M., Badania tensjometryczne powierzchniowych właściwości kompozytowych powłok Ni-P-PTFE, *Inżynieria Powierzchni* 1998, 3.
- [12] Huang Y., Zeng X., Annergren I., Liu F., Development of electroless NiP-PTFE-SiC composite coating, *Surface and Coatings Technology* 2003, 167, 207-211.