Polskie Towarzystwo Materiałów Kompozytowych
Polish Society for Composite Materials

Kompozyty 8: 1 (2008) 77-81

KOMPOZYTY
COMPOSITES

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) 08.02.2008

WPŁYW GĘSTOŚCI PRĄDU I SKŁADU KĄPIELI NA WŁAŚCIWOŚCI WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni/PTFE

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni/PTFE wytwarzane elektrochemicznie w kąpieli Wattsa o małym stężeniu. Badania obejmowały warstwy kompozytowe o mikro- i nanokrystalicznej osnowie Ni oraz mikrometrycznych wymiarach cząstek fazy dyspersyjnej w postaci politetrafluoroetylenu (PTFE). Badano wpływ gęstości prądu i zawartości PTFE w kąpieli i dodatku substancji organicznej na strukturę i zawartość fazy polimerowej w materiale kompozytowym oraz właściwości tribologiczne warstw. W celach porównawczych badano również warstwy tylko niklowe o mikro- i nanokrystalicznej strukturze. Do wytworzenia warstw kompozytowych stosowano PTFE w postaci proszku o wymiarach cząstek 10÷30 μm. Przedstawiono topografię i morfologię wytworzonych warstw. Metodą komputerowej analizy obrazu wyznaczono zawartość PTFE w materiale kompozytowym. Mikrotwardość materiału wytworzonych warstw określono metodą Vickersa. Badania tribologiczne zrealizowano za pomocą testera T04. Określono zużycie ścierne badanych materiałów w funkcji czasu trwania próby tarcia. Przedstawiono morfologię powierzchni warstw po próbach tribologicznych. Zrealizowane badania wykazały, że warstwy kompozytowe Ni/PTFE wytworzone elektrochemicznie znacznie zmniejszają zużycie ścierne w porównaniu z warstwami z samego Ni.

Słowa kluczowe: warstwa niklowa, warstwa kompozytowa Ni/PTFE, metoda elektrochemiczna, mikrotwardość, właściwości tribologiczne

INFLUENCE OF CURENT DENSITY AND BATH COMPOSITION ON PROPERTIES OF Ni/PTFE COMPOSITE COATINGS

Composite layers with nickel matrix and PTFE disperse phase deposited by the electrochemical method have been the subject of the present investigations. The coatings were deposited from a low concentration Watts bath with organic additives on steel substrate (St3S). Investigations include composite coatings of micro- and nano-crystalline structure of nickel matrix and micrometric dimensions particles of disperse phase of polytetrafluoroethylene - PTFE. Micro- and nano-crystaline structures of nickel coatings were also investigated to have a comparison with composite layers. The used PTFE was in a powder form of particle dimensions in the range of 10÷30 μm. The topography and morphology of produced layers are presented. The influence of current density, contents of PTFE in the bath and the additives of organic substance on the structure, the contents of polymer phase in composite material and tribological properties of produced layers have been studied. The method of computer analysis of images was applied to determine the content of the dispersed phase of PTFE in the composite material. The microhardness of the materials has been investigated by using the Vicker's method. Tribological investigations were performed by tester T04 without lubrications. The course of wear tests as time functions of duration of attempt of the Ni and Ni/PTFE layers were investigated. The morphologies of nickel and composite layers after wear tests are shown were presented. In conclusion, it has been checked that the composite Ni/PTFE layers importantly decreases their abrasion wear in comparison with the nickel layers.

Keywords: nickel coating, composite Ni/PTFE coating, electrochemical method, microhardness, tribological properties

WSTĘP

Jednym z najczęstszych powodów uszkodzeń urządzeń mechanicznych i znacznego obniżenia sprawności maszyn jest tarcie i zużycie ścierne. W wyniku tych procesów następuje degradacja warstwy powierzchniowej współpracujących ze sobą części. Ograniczenie tych niekorzystnych procesów można uzyskać poprzez odpowiednie kształtowanie właściwości warstwy powierzchniowej, od której zależy zużycie tarciowe współpracujących elementów. Takie możliwości stwarza nakładanie warstw powierzchniowych z materiałów kompozytowych na części maszyn pracujących w skojarzeniach ślizgowych.

Niklowe warstwy kompozytowe z twardą ceramiczną fazą dyspersyjną osadzane elektrochemicznie mają szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach techniki. Warstwy kompozytowe z metalową osnową i miękką fazą dyspersyjną, taką jak np. grafit, polimer, MoS_2, budzą coraz większe zainteresowanie [1-3]. Wybór niklu jako osnowy jest efektem jego korzystnych właściwości użytkowych, takich jak dobra przyczepność do podłoża, stosunkowo duża twardość i odporność korozyjna oraz łatwość realizacji procesu elektrochemicznego osadzania.

Wbudowanie w warstwę niklową dyspersyjnej fazy politetrafluoroetylenu (PTFE) pozwala wytworzyć materiał kompozytowy charakteryzujący się właściwościami samosmarnymi, niskim współczynnikiem tarcia i zużycia ściernego, a także zwiększoną odpornością na korozję. PTFE wykazuje znakomitą odporność chemiczną, cechuje się obojętnością fizjologiczną i niskim współczynnikiem tarcia w zakresie temperatur od 90 do 250°C, charakteryzuje się także bardzo dobrymi właściwościami ślizgowymi. Obecność fluoru w cząsteczce polimeru zapewnia antyadhezyjność powierzchni warstwy. Poza tym natura i energia wiązań PTFE jest korzystna dla procesu tarcia, gdyż siły oddziaływania pomiędzy łańcuchami cząsteczek polimeru są słabe, stwarzając płaszczyzny łatwego poślizgu [4-6].

Struktura warstw kompozytowych i jej właściwości zależą od parametrów procesu technologicznego jej wytwarzania. Decydują one o sposobie krystalizacji zarodków metalu, a także o mechanizmie wbudowywania cząstek fazy dyspersyjnej [3-5, 7].

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni/PTFE oraz, w celach porównawczych, warstwy niklowe Ni wytworzone metodą redukcji elektrochemicznej. Celem badań było ustalenie wpływu gęstości prądu i zawartości proszku PTFE w kąpieli na strukturę osadzanych warstw oraz na ich mikrotwardość i właściwości tribologiczne.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy niklowe i kompozytowe wytwarzano w kąpieli Wattsa o małym stężeniu i składzie: 0,46 M $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,3 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,73 M H_3BO_3. Strukturę osadzanego niklu modyfikowano poprzez dodatek do kąpieli substancji organicznych Z1 (5 g/dm^3) i Z2 (0,04 g/dm^3). Dodatek Z1 powodował zmniejszenie naprężeń i lepszą adhezję warstw do podłoża, natomiast Z2 - kationowy związek powierzchniowo czynny - ułatwiał powstanie dyspersji proszku politetrafluoroetylenu i zwiększał skuteczność wbudowywania cząstek PTFE w osnowę.

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano politetrafluoroetylen w postaci proszku o wymiarach cząstek 10÷30 μm.

Warstwy osadzane były w kąpieli o temperaturze 45°C na powierzchni standardowo przygotowanych próbek ze stali St3S. Proces osadzania warstw niklowych i kompozytowych realizowano przy dwóch gęstościach prądu katodowego - 3 i 5 A/dm^2. Warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpielach o różnej zawartości proszku (5, 10, 12,5 g/l). Aby zapobiec sedymentacji cząstek proszku oraz zapewnić jednorodność zawiesiny i ułatwić transport cząstek fazy polimerowej, stosowano mechaniczne mieszanie kąpieli z szybkością 300 obr/min.

Topografię powierzchni wytworzonych warstw oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500 N. Mikrotwardość warstw mierzono metodą Vickersa, używając aparatu Zwicka przy obciążeniu 20 G. Analizę strukturalną wytworzonych warstw realizowano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS PW-1830.

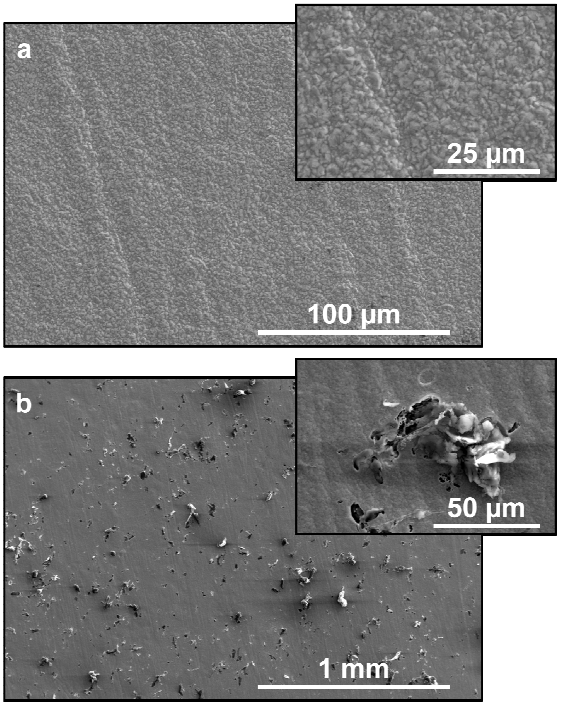
Do określania tarciowo-zużyciowych właściwości materiału warstw powierzchniowych Ni/PTFE oraz warstw Ni stosowano metodę trzy wałeczki-stożek. Zużycie materiału w wyniku tarcia ślizgowego realizowano za pomocą tribotestera T-04 wyposażonego w komputerowy układ sterowania i przetwarzania danych. W skojarzeniu tarciowym stosowano przeciwpróbkę ze stali 45 ulepszonej cieplnie do twardości 30 HRC. Próby przeprowadzono bez stosowania środowiska smarnego przy stałym nacisku na jednostkę powierzchni, wynoszącym 50 MPa. Jako kryterium odporności na zużycie przyjmowano głębokość wytarcia badanych próbek.

WYNIKI BADAŃ

Dodatki substancji organicznych Z1 i Z2 oraz dyspersyjna faza PTFE wbudowująca się w osnowę niklową ma wpływ zarówno na morfologię powierzchni, jak również na strukturę osnowy niklowych warstw kształtowanych w procesie elektrokrystalizacji, co prezentują rysunki 1 i 2. W warstwach wytwarzanych w kąpieli podstawowej nikiel charakteryzuje się znacznie większym wymiarem ziaren (rys. 1a) niż w przypadku warstw wytworzonych w kąpieli z dodatkami Z1 i Z2 (rys. rys. 1b, 2). Wszystkie wytworzone warstwy wykazują zwartą i jednorodną strukturę. Udział objętościowy fazy PTFE w warstwach kompozytowych zależy zarówno od zawartości dyspersyjnej fazy polimerowej w kąpieli, jak również od katodowej gęstości prądu oraz składu kąpieli, tj. dodatków substancji organicznych, co przedstawia tabela 1. Parametry te mają również wpływ na adhezję warstw do podłoża. Warstwy kompozytowe wytworzone w kąpieli tylko z dodatkiem organicznym Z2 i przy gęstości prądu 5 A/dm^2 wykazują dobrą adhezję do podłoża, w przeciwieństwie do warstw osadzanych przy gęstości prądu 3 A/dm^2, które

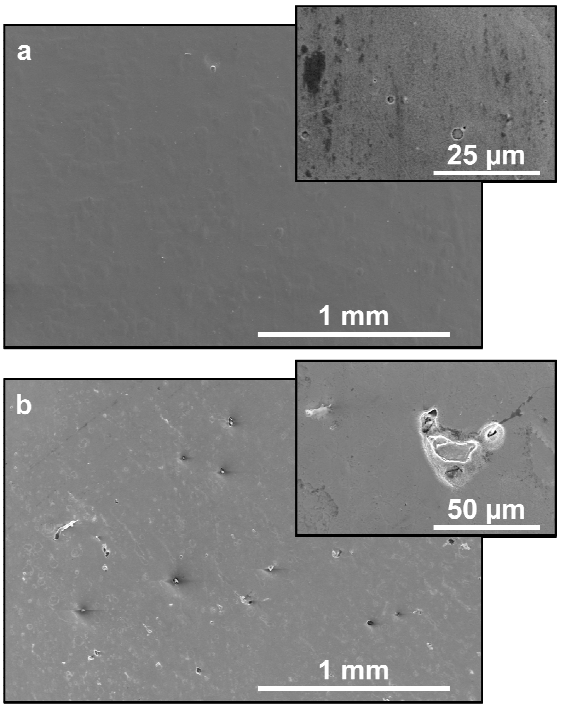
 All rights reserved

odpryskują i łuszczą się. Natomiast w przypadku kąpieli z dodatkami substancji organicznych Z1 i Z2 wszystkie warstwy kompozytowe charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża.



Rys. 1. Morfologia warstw wytwarzanych przy gęstości prądu 5 A/dm^2: a) niklowych, b) kompozytowych (10 g PTFE/dm^3) z dodatkiem Z2

Fig. 1. Morphology of layers, j = 5 A/dm^2: a) nickel layers, b) composite layers (10 g PTFE/dm^3) with Z2 additive



Rys. 2. Morfologia warstw wytwarzanych przy gęstości prądu 5 A/dm^2: a) niklowych z dodatkiem Z1, b) kompozytowych (10 g PTFE/dm^3) z dodatkami Z1 i Z2

Fig. 2. Morphology of layers, j = 5 A/dm^2: a) nickel layer with Z1 additive, b) composite layer with Z1 and Z2 additives

TABELA 1. **Zawartość fazy PTFE w warstwach kompozytowych**

TABLE 1. **Content of disperse PTFE phase**

Zawartość PTFE w kąpieli, g/l	Zawartość PTFE w warstwie, % obj.		
	Z2		Z1+Z2
	j = 3 A/dm^2	j = 5 A/dm^2	
5	8	2	2
10	6	5	2
12,5	5	5	4

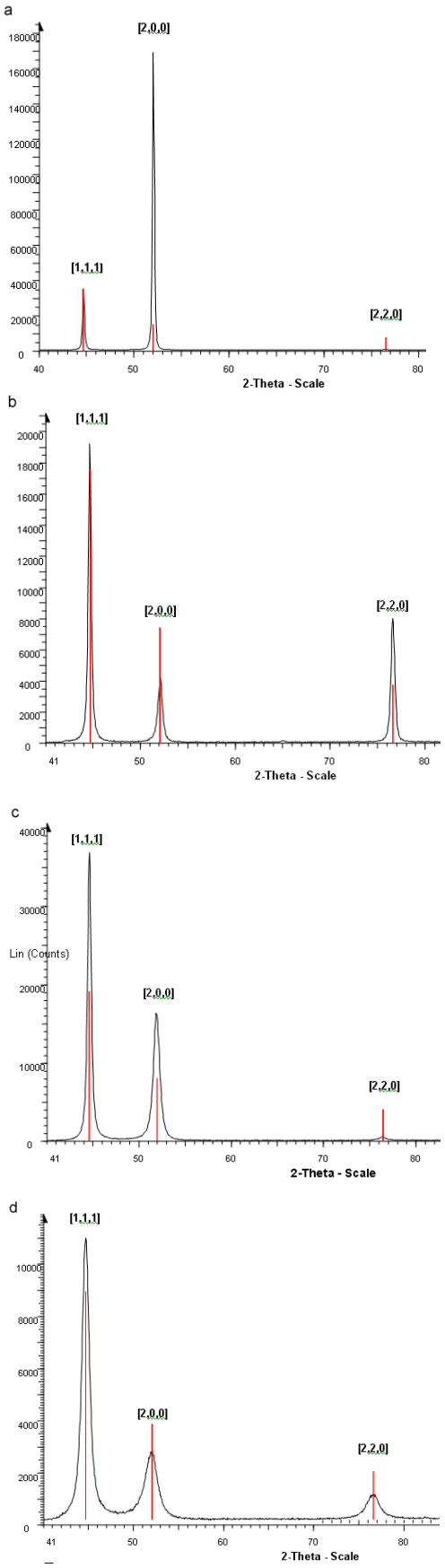
Z przedstawionych na rysunku 3 dyfraktogramów wynika, że wszystkie badane warstwy charakteryzują się strukturą krystaliczną niklu. Duże zróżnicowanie intensywności refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych świadczy o silnym steksturowaniu materiału warstw. Obecność substancji organicznych w kąpieli, w której były wytwarzane warstwy kompozytowe, zmienia intensywność refleksów 111, 200 i 220 (rys. 3b, c, d) w odniesieniu do warstw niklowych wytworzonych w kąpieli podstawowej (rys. 3a). Świadczy to o zmianie uprzywilejowanego kierunku wzrostu krystalitów niklu z [200] w przypadku warstw wytworzonych w kąpieli podstawowej na [111] w przypadku warstw wytworzonych w kąpieli z dodatkami Z1 i Z2.

Kształt refleksów dyfrakcyjnych zależy od wielkości krystalitów badanego materiału, zniekształceń sieciowych drugiego rodzaju oraz od czynników aparaturowych. Wyznaczone wielkości krystalitów metodą aproksymacji opartej na analizie profilu linii dyfrakcyjnych i zależności Scherrera wykazały, że w przypadku wytwarzania warstw w kąpieli modyfikowanej substancją organiczną Z2 wielkość krystalitów niklu jest rzędu 35 nm, a substancją Z1 zmniejsza się wielkość krystalitów niklu do 25 nm, natomiast obecność obu dodatków Z1 i Z2 powoduje zmniejszenie krystalitów Ni do 12 nm.

Wbudowana faza dyspersyjna fluoropolimeru w osnowę niklową oraz stopień rozdrobnienia struktury niklu decyduje o twardości materiału warstw osadzanych metodą elektrochemiczną, co przedstawia tabela 3. Warstwy niklowe o strukturze nanokrystalicznej wykazują ponad 2-krotnie większą twardość od twardości warstw niklowych o mikrokrystalicznej strukturze. Wbudowanie cząstek fazy PTFE w osnowę niklową powoduje dwukrotny wzrost twardości warstw w przypadku struktury mikrokrystalicznej i o 45% w przypadku materiału nanokrystalicznego.

Rozdrobnienia struktury niklu ma na celu zwiększenie twardości materiału warstw (tab. 2), natomiast wbudowanie dyspersyjnej fazy polimerowej w warstwę niklową poprawienie odporności na zużycie w wyniku tarcia.

 All rights reserved



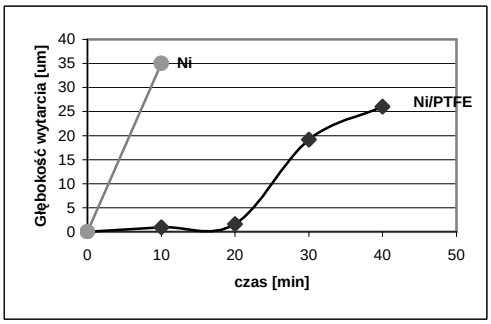
Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski warstwy: a) Ni-mikro, b) Ni/PTFE--nano, c) Ni-nano, d) Ni/PTFE-nano

Fig. 3. Diffraction pattern of the layer: a) Ni-micro, b) Ni/PTFE-nano, c) Ni-nano, d) Ni/PTFF-nano

TABELA 2. **Wyniki pomiarów mikrotwardości HV0,02**
TABLE 2. **Results of investigations of microhardness HV0.02**

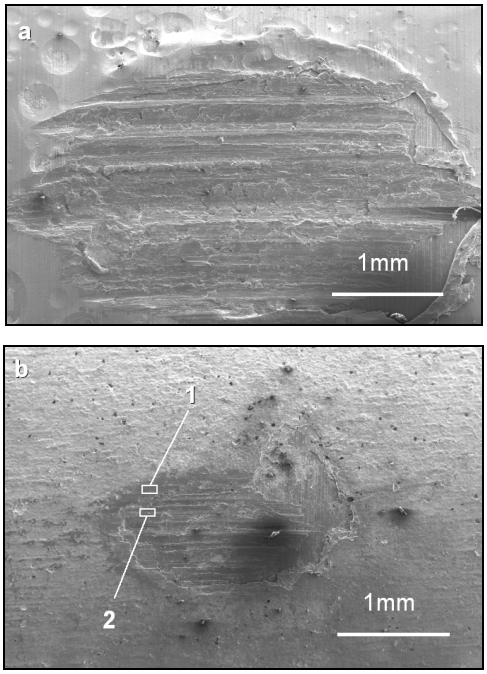
Dodatki	–	Z2	Z1	Z1+Z2
Warstwa	Ni	Ni/PTFE	Ni	Ni/PTFE
PTFE, %	–	5	–	2
Struktura Ni	µm	nm		
		35	25	12
HV0,02	182	416	474	621

Wyznaczone zużycie ścierne badanych warstw Ni oraz Ni/PTFE o strukturze mikrometrycznej w funkcji czasu trwania próby tarcia w warunkach bez środka smarującego przedstawiono na rysunku 4. Z analizy tych wykresów wynika, że odporność na zużycie ścierne warstwy kompozytowej jest znacznie większa niż warstwy niklowej, a także znacznie dłuższy jest czas, po którym próbka zaciera się i następuje wycieranie stalowego podłoża.



Rys. 4. Zużycie ścierne wytworzonych warstw Ni oraz Ni/PTFE

Fig. 4. The abrasion wear of the surface layers Ni and Ni/PTFE



Rys. 5. Ślady wytarcia warstw mikrokrystalicznych: a) Ni, b) Ni/PTFE (1 - warstwa, 2 - podłoże)

Fig. 5. Traces of wear wipes of microcrystalline layers: a) Ni, b) Ni/PTFE (1 - layer, 2 - substrate)

 All rights reserved

Obraz powierzchni próbek z mikrokrystalicznymi warstwami Ni oraz Ni/PTFE po próbie ścierania przedstawiono na rysunku 5. Wyraźnie widoczna jest różnica w wielkości śladu wytarcia powstałego podczas próby zużyciowej warstw niklowej i kompozytowej. Na powierzchniach, po próbie ścierania, obserwuje się jedynie ślady wycierania i niewielkie obszary odwarstwień w przypadku próbek z warstwą kompozytową, co świadczy o dobrej adhezji warstw do podłoża stalowego.

PODSUMOWANIE

Przedstawione wyniki badań warstw niklowych i kompozytowych Ni/PTFE wytworzonych metodą elektrochemiczną wykazały, że:

- zawartość dyspersyjna fazy polimerowej w materiale kompozytowym Ni/PTFE zależy od zawartości dyspersyjnej fazy oraz obecności substancji organicznych w kąpieli, w której wytwarzana jest warstwa, a także od gęstości katodowej prądu. W kąpieli z dodatkiem Z1 w przypadku katodowej gęstości prądu 3 A/dm^2 obserwuje się zmniejszanie zawartości PTFE w warstwie wraz ze zwiększaniem się jej zawartości w kąpieli w badanym zakresie stężeń. Natomiast zwiększenie gęstości prądu do 5 A/dm^2 powoduje zmniejszenie zawartości PTFE w warstwie we wszystkich badanych przypadkach;
- mikrotwardość, zarówno warstw niklowych, jak i kompozytowych, zależy od stopnia rozdrobnienia ziarn struktury krystalicznej niklu;
- cząstki PTFE wbudowane w powłokę niklową powodują znaczne zwiększenie odporności na zużycie ścierne.

LITERATURA

[1] Trzaska M., Chemically and electrochemically deposited thin-layer materials, Annales de chimie - Science des materiaux 2007, 32, 4, July-August, 325-344.
[2] Szeptycka B., Gajewska-Midziałek A., Badanie odporności na zużycie kompozytowych powłok Ni/PTFE, Inżynieria Materiałowa 2005, 5, 589.
[3] Wei-hong L., Xi-ying Z, Zhou X., Min-jie Y., Microstructure of Ni-polytetrafluoroethylene composite coating prepared by brush electroplating, Surface&Coatings Technology 2006, 201, 1276-1281.
[4] Szeptycka B., Skrzyniowski A., Badania tribologiczne hybrydowych warstw kompozytowych Ni-SiC-fluoropolimer.
[5] 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.
[6] Unal H., Mimaroglu A., Kadioglu U., Ekiz H., Sliding friction and wear behaviour of polytetrafluoroethylene and its composites under dry conditions, Materials and Design 2004, 25, 239-245.
[7] Szeptycka B., Hybrydowe niklowe powłoki elektrochemiczne Ni-SiC-PTFE, Kompozyty (Composites) 2001, 2, 137-140.

 All rights reserved