

Jarosław Grześ

Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Materiałowych, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa, Poland

Corresponding author. E-mail: jgrzes@wip.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 05.02.2008

WPŁYW PARAMETRÓW NAKŁADANIA NA ROZKŁAD GRUBOŚCI POWŁOK KOMPOZYTOWYCH NAKŁADANYCH METODĄ TAMPONOWĄ

Przedstawiono wyniki badań wpływu wybranych parametrów na rozkład grubości powłok kompozytowych Cu+Al₂O₃ nakładanych ręcznie za pomocą metody tamponowej. Powłoki nakładano, stosując jako podstawowy elektrolit Copper Alkaline #1, domieszkowany nanoproszkciem Al₂O₃ (80 nm). Zastosowano różne wartości napięcia i czasu nakładania oraz standardową procedurę przygotowania powierzchni, obejmującą czyszczenie elektrolityczne, aktywację oraz nakładanie warstwy podkładowej (Ni). Przeprowadzone badania obejmowały podstawowe obserwacje mikroskopowe powierzchni i przekroju poprzecznego powłok oraz pomiary grubości. W wyniku przeprowadzonych obserwacji mikroskopowych stwierdzono prawidłowe przyleganie powłok do podłoża oraz brak występowania w nich pęknięć. Pomiary grubości wykonano w 21 punktach powłoki. Analiza wyników pomiarów wykazała wzrost średniej grubości powłoki i jej odchylenia standardowego oraz zmiany jej przyrostu wraz ze wzrostem napięcia nakładania i czasu nakładania. Zaobserwowano zwiększone osadzanie materiału powłoki w miejscach zmiany kierunku ruchu tamponu.

Słowa kluczowe: metoda tamponowa, powłoki, kompozyty

THE EFFECT OF DEPOSITION PARAMETERS ON THE THICKNESS DISTRIBUTION IN COMPOSITE COATINGS OBTAINED BY THE BRUSH PLATING METHOD

This paper presents the investigation results of the effect of selected parameters on the thickness distribution of composite Cu+Al₂O₃ layers. The investigated layers have been deposited by the brush plating method. The brush plating technique belongs to the bath plating methods of surface coating, but has several advantages which the most important are shorter deposition time (10-20), lower processing costs (materials and energy), easier operation of the deposition equipment, mobility, no limits of the workpiece size, possibility to deposit both on metal and non-metal substrates. The application field for this method is relatively wide. This method can be applied for the repair and regeneration of machine parts and surface modification and for the dimension and geometric form build-up of the machine parts. The brush plating can also be applied to deposit intermediate layers and composite coatings. The main parameters of this process are the operating voltage and the relative moving speed of the tampon. The number of available solutions reaches almost 250, which allows producing single and multilayer coatings with desired properties. The Copper Alkaline #1 solution with Al₂O₃ (80 nm) nanopowder addition have been utilized during the coating process. The quantity of Al₂O₃ nanopowder in the plating solution was 30 g/l. The plating solutions used for the deposition have been prepared just before use. Different operating voltages and plating times have been tested. The surface of the substrate has been prepared by a standard procedure included electrocleaning, activating and covering with a special Ni sublayer. The coatings were deposited by using DSQ-15 brush plating system. The typical ZDB-V stylus electrode handles and metal anodes (4 mm diameter) were used for the deposition. The conducted investigation also covered the basic microscopic analysis of the surfaces and cross-sections of obtained coatings as well as the thickness measurements. The results obtained from the experiment have shown good adhesion of the Cu+Al₂O₃ layers to the substrate with no cracks observed in the Cu+Al₂O₃ coatings. The thickness measurements have been conducted in 21 points. The analysis of the results has shown an increase of the average thickness of the layers, its standard deviation and the changes of its growth with increasing of the voltage and plating time. The most intensive deposition have been observed in places of tampon movement changes.

Keywords: brush plating, coatings, composites

WSTĘP

Metoda tamponowa umożliwia otrzymywanie powłok metalicznych oraz kompozytowych, charakteryzujących się m.in. odpornością na zużycie lub korozję,

określoną twardością czy też gradientem właściwości [1, 2]. Powłoki te znajdują zastosowanie jako powłoki modyfikujące właściwości powierzchni elementów ma-

szyn oraz mogą być zastosowane jako warstwy pośrednie w procesach spajania [3]. Mimo dość długiego okresu rozwoju tej metody literatura przedmiotu jest stosunkowo uboga.

Zamieszczone poniżej wyniki są fragmentem prac badawczych prowadzonych w Zakładzie Inżynierii Spajania Politechniki Warszawskiej, związanych z modyfikacją powierzchni. Głównym celem prezentowanych badań było określenie wpływu podstawowego parametru nakładania, jakim jest napięcie, oraz czasu nakładania na rozkład grubości kompozytowej powłoki nakładanej ręcznie. Jako podstawowy elektrolit zastosowano Copper Alkaline #1 produkcji chińskiej firmy Giant Dragon Technical Development Corporation, domieszkowany nanoprozkiem Al_2O_3 (80 nm). Nakładanie wykonano, stosując źródło prądu DSD-15-Q, uchwyty elektrodowe typu ZDB-V oraz elektrody metalowe.

PARAMETRY PRZYGOTOWANIA POWIERZCHNI PRÓBEK I NAKŁADANIA WARSTW

Powłoki nakładano na powierzchni stali niskowęglowej. Przed nakładaniem powłok powierzchnia próbek została przygotowana z wykorzystaniem standardowej procedury, tj. poprzez zastosowanie kolejno: czyszczenia elektrolitycznego, aktywowania oraz nałożenia specjalnej warstwy niklowej z elektrolitu Nickel Special (zgodnie z zaleceniami producenta elektrolitów - zapewnia ona lepszą przyczepność powłok do powierzchni). Grubość nałożonej warstwy podkładowej wynosi poniżej $1 \mu m$. Parametry przygotowania powierzchni podano w tabeli 1.

TABELA 1. Parametry przygotowania powierzchni
TABLE 1. The parameters of surface preparation

Nazwa elektrolitu	Biegunowość	Napięcie V	Czas s	Uwagi
Electroclean #1	(+)	12	15+30	Czyszczenie elektrolityczne
Activator #1	(-)	12	30+50	Aktywacja powierzchni
Nickel Special	-	-	3+5	Warstwa podkładowa
	(+)	18	3+5	
	(+)	12	3+5	

Po każdej operacji próbki były płukane w bieżącej wodzie.

Elektrolit do nakładania warstw, zawierający nanoprozdek, był przygotowywany bezpośrednio przed nałożeniem. Ilość dodanego do elektrolitu nanoprozdu wynosiła 30 g/l. Ilość ta została wybrana po analizie dotychczasowych prób, przeprowadzonych w Zakładzie Inżynierii Spajania w ramach innych prac badawczych. Kryteria, które brano pod uwagę, były następujące:

zużycie nanoprozdu, trwałość tamponu, łatwość nakładania i jego szybkość.

W trakcie nakładania elektrolit był mieszany w celu utrzymania odpowiedniej zawiesiny nanoprozdu. Czas nakładania powłok był zmienny i wynosił: 10, 30 i 50 minut dla każdego z napięć nakładania: 6, 8, 10, 12, 14 i 16 V. Wartości napięć 6 i 16 V są spoza zakresu zalecanego przez producenta. Nakładanie prowadzono ręcznie (średnia prędkość przesuwu tamponu wynosiła ok. 4 m/min). W czasie nakładania nie dopuszczano do przegrzewania elektrolitu (zgodnie z zaleceniami producenta elektrolitu $T_{max} = 50^\circ C$) oraz powierzchni próbek. Warstwy nakładano za pomocą urządzenia DSQ-15 i uchwytów elektrodowych ZDB-V (Mini), stosując elektrody metalowe o średnicy 4 mm.

Podłoże: stal niskowęglowa	Niklowa warstwa podkładowa $g < 1 \mu m$ (Nickel Special)	Cu+Al ₂ O ₃ (Copper Alkaline#1 + 80 nm Al ₂ O ₃) $U = 6, 8, 10, 12, 14, 16 V$ $t = 10, 30, 50 min$
----------------------------------	--	--

Rys. 1. Schemat budowy powłok Cu+Al₂O₃

Fig.1. The scheme of Cu+Al₂O₃ brush plating coatings

WYNIKI BADAŃ

W ramach badań powłok przeprowadzono podstawowe obserwacje mikroskopowe ich powierzchni i przekrojów poprzecznych oraz pomiary grubości.

Badania mikroskopowe przeprowadzono za pomocą mikroskopu Olympus, stosując powiększenia: 10, 50, 200 i 500 razy. Dokonano obserwacji powierzchni nałożonych powłok oraz ich przekrojów poprzecznych. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopowe powierzchni oraz przekrojów poprzecznych. Dla porównania zamieszczono obraz powierzchni powłoki nakładanej z elektrolitu bez dodatku Al_2O_3 (rys. 2d). Pomiary rozkładu grubości nakładanych powłok wykonano za pomocą przyrządu Minitest 4100, typ 117-0114 firmy ElektroPhysik i sondy pomiarowej FN 1.6. Na rysunku 3 pokazano schemat rozmieszczenia punktów pomiaru grubości powłoki, a w tabelach 2-4 zamieszczono wyniki pomiarów grubości nałożonych powłok.

Grubość powłok została obliczona według wzoru

$$g = x (\pm s \pm u)$$

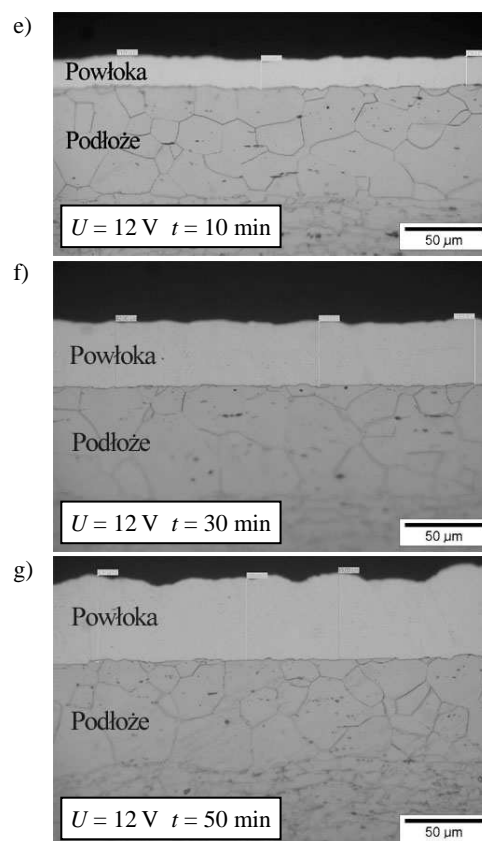
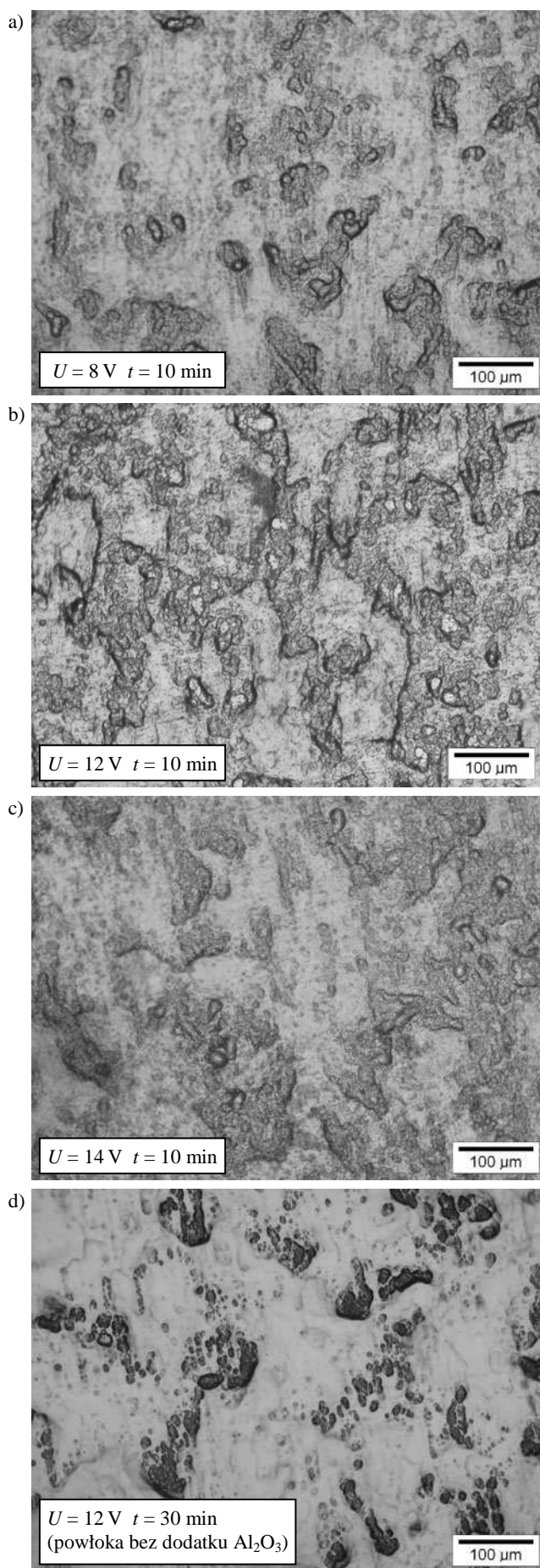
gdzie:

g - grubości powłoki,

x - średnia wartość grubości powłoki,

s - odchylenie standardowe średniej,

u - niepewność pomiarowa przyrządu (dla sondy pomiarowej FN 1.6 $u = \pm 2,5 \mu m$).



Rys. 2. Powierzchnia (a-d) i przekroje poprzeczne (e-g) powłok Cu + Al₂O₃

Fig. 2. The Cu + Al₂O₃ coating surface (a-d) and the cross sections (e-g)

TABELA 2. Wyniki pomiarów grubości powłoki Cu + Al₂O₃ (t = 10 min)

TABLE 2. The results of Cu + Al₂O₃ coatings thickness measurements (t = 10 min)

Grubość powłoki, μm (u = 6 V, t = 10 min)							s μm	g μm
a	b	c	d	e	f	g		
6,0	5,9	5,4	5,6	5,9	5,9	6,3	0,26	5,80 (±0,26 ±2,5)
6,1	5,9	5,8	5,5	5,5	5,8	5,9		
5,8	5,7	5,6	5,3	5,7	6,2	6,1		
(u = 8 V, t = 10 min)							0,86	8,16 (±0,86 ±2,5)
10,2	9,0	8,5	7,1	7,6	8,1	8,5		
9,1	8,4	7,9	6,5	7,3	7,4	8,1		
9,3	8,5	8,0	7,8	7,2	8,0	8,9	2,51	11,06 (±2,51 ±2,5)
(u = 10 V, t = 10 min)								
13,8	11,3	10,1	9,9	10,6	9,8	11,1		
14,4	10,0	8,0	7,1	8,5	11,4	16,4	5,33	16,75 (±5,33 ±2,5)
(u = 12 V, t = 10 min)								
21	27,2	13,7	13,9	12,2	22,5	14		
20,5	16,2	12	13,8	14,1	18,4	7,6	6,66	33,21 (±6,66 ±2,5)
(u = 14 V, t = 10 min)								
42,6	36,4	34,6	29,9	21,7	24,5	30,1		
(u = 16 V, t = 10 min)							10,47	44,01 (±10,47 ±2,5)
49,3	38,3	22,6	30,5	49,3	53,8	60,6		
58,9	40,7	33,2	35,2	40,1	50,3	53,5		
51,5	36,4	37,8	30,9	45,2	49,1	57		

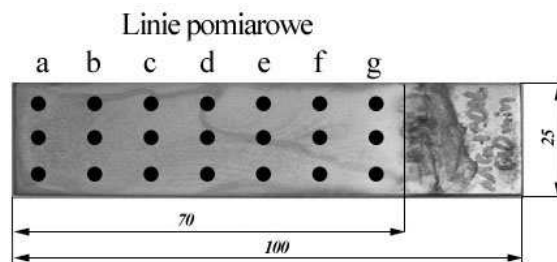
TABELA 3. Wyniki pomiarów grubości powłoki Cu + Al₂O₃ (t = 30 min)TABLE 3. The results of Cu + Al₂O₃ coatings thickness measurements (t = 30 min)

Grubość powłoki, μm (u = 6 V, t = 10 min)							s μm	g μm
a	b	c	d	e	f	g		
13,6	15,3	13,3	10,1	9,3	13,6	13,8	2,20	12,12 ($\pm 2,20 \pm 2,5$)
12,0	11,5	11,4	9,2	9,3	10,1	13,4		
10,7	12,0	11,7	9,8	11,9	15,9	16,7		
(u = 8 V, t = 30 min)							6,44	19,97 ($\pm 6,44 \pm 2,5$)
18,5	16,1	15,3	16,0	18,6	25,3	30,9		
17,9	13,5	16,3	16,2	19,1	34,7	32,1		
20,1	14,4	11,7	13,9	21,9	20,1	26,7		
(u = 10 V, t = 30 min)							7,23	28,24 ($\pm 7,23 \pm 2,5$)
29,0	22,6	19,1	27,3	35,8	40,5	36,3		
26,1	20,3	16,3	28,7	31,8	34,7	31,9		
19,2	26,6	21,0	26,9	25,4	30,2	43,3		
(u = 12 V, t = 30 min)							11,03	55,25 ($\pm 11,03 \pm 2,5$)
55	68,9	52,8	45,7	49,1	71,3	62,4		
57,6	56,4	46,9	43,6	49,2	64,3	38,2		
74,7	54,2	49,4	45,1	60,3	75,3	39,9		
(u = 14 V, t = 30 min)							12,88	66,31 ($\pm 12,88 \pm 2,5$)
68,6	77,4	67,2	59,9	46,2	60,9	80,4		
59,1	60,5	54,6	49,1	56,7	78,2	85,9		
71,9	81,9	63,9	55,0	52,8	68,1	94,3		
(u = 16 V, t = 30 min)							16,41	74,91 ($\pm 16,41 \pm 2,5$)
78,9	77,4	52,8	69,1	80,7	111,1	92,7		
67,5	75,8	46,9	52,3	67,4	93,3	100,5		
87,1	80,2	65,1	58,6	60,3	75,3	80,2		

TABELA 4. Wyniki pomiarów grubości powłoki Cu + Al₂O₃ (t = 50 min)TABLE 4. The results of Cu + Al₂O₃ coatings thickness measurements (t = 50 min)

Grubość powłoki, μm (u = 6 V, t = 50 min)							s μm	g μm
a	b	c	d	e	f	g		
25,5	28,8	26,4	16,2	16,1	20,6	36,2	7,67	24,80 ($\pm 7,67 \pm 2,5$)
34,8	31,3	24,6	18,5	22,3	30,2	39,8		
26,7	28,5	22,3	13,9	11,9	15,9	30,2		
(u = 8 V, t = 50 min)							11,70	36,36 ($\pm 11,70 \pm 2,5$)
41,6	41,4	43,9	33,2	25,5	35,2	55,3		
50,2	41,8	38,4	26,8	20,3	34,8	60,1		
46,1	39,2	26,9	19,6	15,5	27,6	40,2		
(u = 10 V, t = 50 min)							10,45	50,63 ($\pm 10,45 \pm 2,5$)
50,1	60,4	54,3	60,1	40,5	60,1	66,7		
61,2	55,5	45,2	45,1	38,3	58,8	50,3		
62,2	50,1	40,9	39,8	24,2	43,6	55,9		

(u = 12 V, t = 50 min)							15,83	77,17 ($\pm 15,83 \pm 2,5$)
80,5	99,4	66,4	69,1	75,5	109	99,7		
68,2	65,5	58,3	55,5	68,6	89,9	68,4		
82,2	70,6	60,2	65,9	80,7	108	79		
(u = 14 V, t = 50 min)							16,03	89,52 ($\pm 16,03 \pm 2,5$)
98,3	80,5	79,9	63,4	80,7	109,0	120,7		
80,1	65,4	86,7	94,3	87,9	79,8	111,5		
90,8	79,9	99,5	81,9	70,4	115,6	103,6		
(u = 16 V, t = 50 min)							18,32	96,90 ($\pm 18,32 \pm 2,5$)
110,2	124,5	105,9	71,4	90,3	122,5	114,6		
99,9	114,8	91,3	80,3	68,9	100,3	108,2		
81,6	101,9	81,5	68,9	79,7	91,8	126,4		

Rys. 3. Schemat rozmieszczenia punktów pomiaru grubości
Fig. 3. The scheme of thickness measurement locations

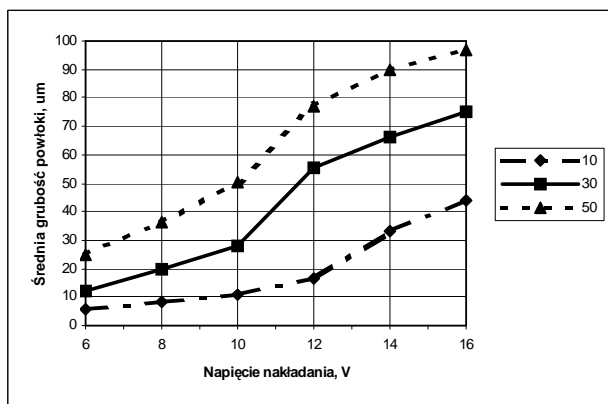
ANALIZA I PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ

W wyniku analizy obrazów przekrojów poprzecznych stwierdzono prawidłowe przyleganie powłok do podłoża oraz brak pęknięć, niezależnie od napięcia oraz czasu nakładania, a tym samym i grubości. Potwierdza to, iż powłoki otrzymane z elektrolitu Copper Alkaline #1, domieszkowanego nanoproshkiem, w dalszym ciągu zachowują swoją wysoką plastyczność. Jednocześnie na powierzchni powłok nakładanych przy napięciu 14 i 16 V stwierdzono obecność przypaleń (efekt zbyt niskiej prędkości przesuwu tamponu w stosunku do napięcia nakładania).

Analizując wyniki pomiarów grubości powłok, stwierdzono, że wzrost zarówno napięcia, jak i czasu nakładania powoduje, zgodnie z oczekiwaniami, wzrost grubości powłoki (rys. 4, 5). Jednocześnie widoczny jest wzrost odchylenia standardowego wartości średniej grubości dla danej powłoki. Pomiar grubości wykazały również jej wzrost w miejscach zmiany kierunku ruchu tamponu w porównaniu ze środkowym obszarem próbki. Bezpośrednim powodem takiego stanu rzeczy jest zmiana prędkości przesuwu tamponu (jej zmniejszenie do zera i ponowny wzrost), co powoduje zwiększoną szybkość osadzania się materiału powłoki.

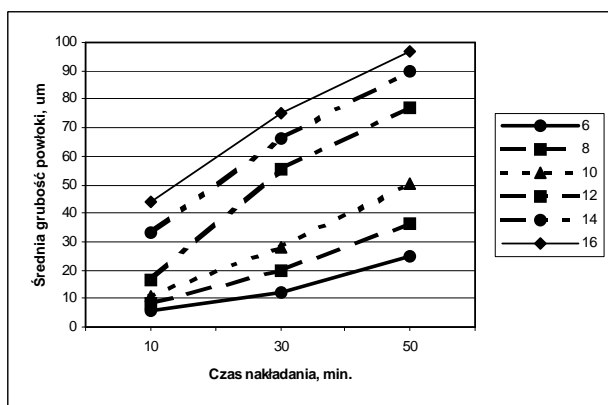
Rozpatrując przyrosty średniej grubości powłoki w zależności od napięcia i dla zastosowanych czasów nakładania (rys. 6), stwierdzono różny charakter zmian. Dla czasu nakładania $t = 10$ min zaobserwowano wzrost

przyrostu średniej grubości powłoki wraz ze wzrostem napięcia nakładania, natomiast dla pozostałych czasów po przekroczeniu określonego napięcia nakładania ujawniono zmniejszenie przyrostu (dla $t = 30$ min) lub brak znaczących zmian (dla $t = 50$ min).



Rys. 4. Średnia grubość powłoki w funkcji napięcia nakładania (dla $t = 10, 30$ i 50 min)

Fig. 4. The effect of the plating voltage on the average coating thickness (for $t = 10, 30$ and 50 min)

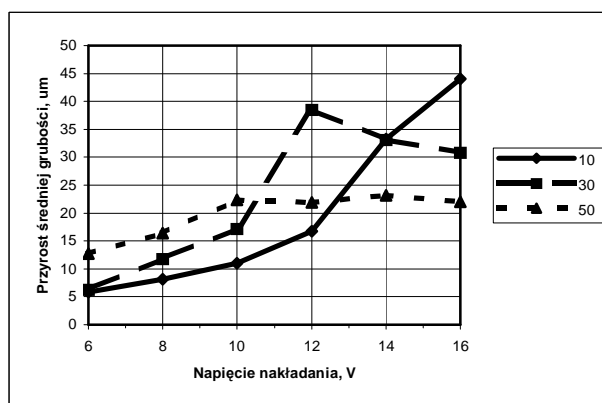


Rys. 5. Średnia grubość powłoki w funkcji czasu nakładania (dla $U = 6, 8, 10, 12, 14$ i 16 V)

Fig. 5. The effect of the plating time on the average coating thickness (for $U = 6, 8, 10, 12, 14$ and 16 V)

Na podstawie przeprowadzonej analizy można stwierdzić, iż najbardziej odpowiednią wartością napięcia

nakładania badanych powłok jest 12 V (przy założonej prędkości i pozostałych warunkach nakładania ręcznego), zapewniające uzyskanie określonej grubości powłoki w stosunkowo krótkim czasie, bez trudności związanych z możliwością występowania przypałów. Z kolei niskie wartości napięcia nakładania (6-10 V) umożliwiają otrzymanie powłok charakteryzujących się najmniejszymi rozrzutami grubości przy jednoczesnym zmniejszeniu szybkości osadzania. Dla uzyskania minimalnych zmian grubości powłoki zalecane jest stosowanie zautomatyzowanego procesu nakładania tamponowego, zapewniającego przesuw tamponu ze stałą prędkością i naciskiem oraz ciągły dopływ elektrolitu.



Rys. 6. Przyrost średniej grubości powłoki w funkcji napięcia nakładania (dla $t = 10, 30$ i 50 min)

Fig. 6. The effect of the plating voltage on growth of the average coating thickness (for $t = 10, 30$ and 50 min)

LITERATURA

- [1] Grześ J., Właściwości użytkowe i mikrostruktura wybranych powłok stopowych Ni-W-Co uzyskanych w procesie nakładania tamponowego, Prace ITME - zeszyt 38, Wydawnictwa Przemysłowe WEMA 1992.
- [2] Grześ J., Wytwarzanie metodą tamponową metalowych i metalowo-ceramicznych powłok kompozytowych, Kompozyty (Composites) 2002, 5, 359-363.
- [3] Grześ J., Pietrzak K., Spajanie materiałów z wykorzystaniem nanokompozytowych warstw z gradientem składu, Archiwum Nauki o Materiałach 2003, 25, 4, 643-655.