

Maria Trzaska*, Marta Gostomska

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

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

Otrzymano (Received) 08.02.2009

WARSTWY KOMPOZYTOWE Ni/C_{grafit} WYTWARZANE METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ

Przedstawiono wyniki badań warstw kompozytowych z osłoną niklową i dyspersyjną fazą grafitową Ni/C_{grafit} wytwarzanych metodą elektrochemiczną na podłożu stalowym. Omówiono wpływ parametrów procesu wytwarzania na strukturę materiału kompozytowego warstw. Wyznaczono charakterystykę dyspersyjnej fazy grafitowej oraz dokonano określenia wielkości cząstek stosowanego proszku. Przedstawiono morfologię i topografię powierzchni wytworzonych warstw kompozytowych o różnej zawartości dyspersyjnej fazy oraz rozmieszczenie cząstek grafitu w warstwie Ni/C_{grafit}. Metodą komputerowej analizy obrazu wyznaczono udział objętościowy proszku grafitowego w materiale kompozytowym. Zaprezentowano wyniki badań tribologicznych oraz mikrotwardości wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych. Warstwy kompozytowe Ni/C_{grafit} wykazują prawie trzykrotnie większą odporność na zużycie przez tarcie niż warstwy niklowe.

Słowa kluczowe: warstwa kompozytowa Ni/C_{grafit}, grafitowa faza dyspersyjna, warstwa niklowa, metoda elektrochemiczna

COMPOSITE LAYERS Ni/C_{graphite} PRODUCED ELECTROCHEMICALLY

Electrochemical method as a one of the process in surface engineering allowed to obtain materials with high used properties to application in friction system and effective mechanical elements. Thanks to incorporation particles of different phase into nickel matrix, selection composition of the electrolyte and technological parameters of the electrochemical process as current, temperature, the kind of stirring, it's possible to modification hard and corrosion resistant nickel layers. Graphite as a dispersion phase has a good lubricating ability, low hardness and high thermal and electrical conductivity. Thanks to connection this materials it's possible to obtain a hard material with good used properties.

Composite layers with nickel matrix and C_{graphite} disperse phase have been the subject of the present authors' investigations. Composite layers was deposited on steel substrate (St3S) by electrochemical method. Results of the characteristics initial graphite powder are reported. The Ni-C_{graphite} composite were electrodeposited in a sulfate Watt's bath of the following composition: nickel sulfate (NiSO₄·6H₂O), nickel chloride (NiCl₂·6H₂O), boric acid (H₃BO₃) and with organic substantiation Z₁. In this paper was presented the morphology, topography of Ni layers comparison with Ni/C_{graphite} layers. The method computer analysis of images was applied to determine the content of the dispersed phase of graphite in the composite material. These investigations show that graphite powder in the whole volume of the composite layer is disposed uniformly and its introduction into the layer material causes considerable change of topography in comparison to Ni layer. The method of stirring while electrodeposition process caused change of morphology and structure of produced layers. In the present paper applied two kind of stirring: mechanical and ultrasound. The microhardness and tribology properties of nickel and composites layers were also examined used wear test. Incorporation of graphite powder into Ni matrix caused improvement abrasion resistance Ni/C_{graphite} composites. The im of present research was to obtain composite materials with high tribology properties and compact, tight Ni-C_{graphite} layer.

Keywords: composite coating, disperse phase, nickel coating, electrochemical method

WPROWADZENIE

Warstwy powierzchniowe odgrywają istotną rolę w modyfikowaniu wielu właściwości użytkowych pokrywanych wyrobów, takich jak np. właściwości mechaniczne, tribologiczne, odporność na korozję. Jednym z procesów inżynierii powierzchni stosowanych do kształtowania właściwości wyrobów jest niklowanie elektrochemiczne. Strukturę powierzchniowych warstw niklowych, która decyduje o właściwościach materiału,

można kształtować w elektrochemicznym procesie ich wytwarzania, poprzez odpowiedni dobór składu elektrolitu oraz poprzez parametry technologiczne procesu, takie jak: prąd, temperatura, mieszanie [1-3].

Jedną z bardziej efektywnych metod modyfikacji właściwości twardych i odpornych na korozję warstw niklowych jest wbudowanie w warstwę cząstek innej fazy. Poprzez odpowiedni dobór fazy dyspersyjnej, jej udziału

łu w warstwie oraz stopnia dyspersji i sposobu rozmieszczenia jej cząstek możliwa jest modyfikacja właściwości eksploatacyjnych wyrobów [4-7].

W pracy do modyfikacji właściwości warstw niklowych osadzanych elektrochemicznie zastosowano fazę dyspersyjną w postaci proszku grafitowego. Grafit, zastosowany jako faza dyspersyjna, charakteryzuje się dobrymi właściwościami smarnymi, małą twardością w jednym kierunku oraz zbliżonym do większości metali przewodnictwem elektrycznym i cieplnym. Miękkie cząstki grafitu wbudowane w plastyczną osnowę niklową stwarzają szerokie możliwości polepszenia smarowności oraz zwiększenia przewodnictwa cieplnego i elektrycznego warstwy powierzchniowej.

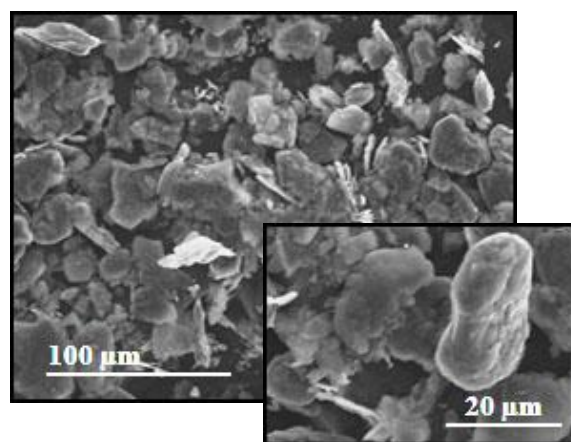
METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Warstwy niklowe i kompozytowe wytwarzano w kąpeli Watta zawierającej: siarczan(IV) niklu(II), chlorek niklu(II) i kwas borowy. Kąpiel podstawowa była modyfikowana dodatkiem substancji organicznej Z1. Proces osadzania warstw realizowano w kąpeli o temperaturze 45°C przy gęstości prądu 3 A/dm². Warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpeli o różnej zawartości dyspersyjnej fazy grafitowej, a mianowicie: 0,1, 2, 4 i 6 g/dm³. W celu zapewnienia zwilżalności grafitu umożliwiającej jego dyspersję w kąpeli stosowano kationowy środek powierzchniowo czynny Z2. Dla zapewnienia jednorodności zawiesiny proszku grafitowego w całej objętości kąpeli oraz w celu uniknięcia jego sedymentacji stosowano dwa rodzaje mieszania zawiesiny podczas osadzania warstw, a mianowicie: mieszanie mechaniczne z szybkością 400 obr/min oraz ultradźwiękami. Charakterystyki dyspersyjnej fazy grafitowej dokonano na podstawie analizy granulometrycznej za pomocą Laserowego Analizatora Wielkości Cząstek Horiba LA - 950 oraz metodami elektronowej mikroskopii skaningowej. Morfologię powierzchni wytworzonych warstw, ich strukturę oraz rozmieszczenie cząstek grafitu w objętości materiału oceniano na podstawie analizy realizowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego S-3500 N firmy Hitachi. Stosując program Micrometer oraz mikroskopię skaningową (mapping), badano rozmieszczenie cząstek grafitu w warstwie kompozytowej oraz wyznaczono udział objętościowy fazy dyspersyjnej w warstwie. Badaniom mikrotwardości poddano warstwy kompozytowe Ni/C_{grafit} osadzone w kąpielach zawierających różne ilości proszku grafitowego, (0,1; 2; 4; 6 g/dm³) oraz w celach porównawczych warstwy Ni. Pomiar mikrotwardości wykonano metodą Vickersa przy obciążeniu 20 G (HV0,02). Jednym z celów wytworzenia warstw z dyspersyjną fazą grafitu było zwiększenie odporności na ścieranie powłok. W tym celu warstwy niklowe i kompozytowe poddano badaniom tribologicznym za pomocą tribotestera T-04. Badanie polegało na pomiarach śladów wytarcia na próbkach w kolejnych etapach procesu oraz korekcji obciążenia

w celu zachowania stałych nacisków jednostkowych. Podstawą do wyznaczenia odporności na zużycie były pomiary śladów wytarcia i obliczenie głębokości wytarcia.

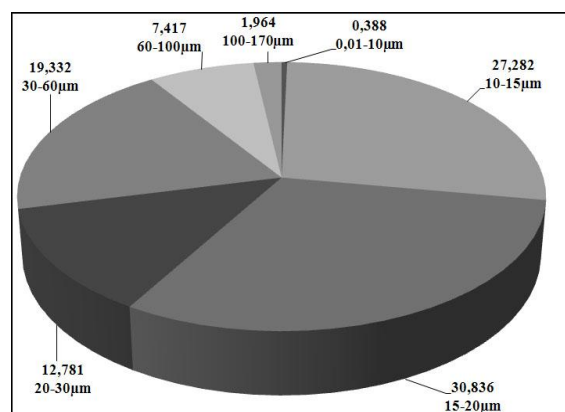
WYNIKI BADAŃ

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano poldispersyjny proszek grafitowy o zróżnicowanym wymiarze i kształcie cząstek. Cząstki proszku wykazują dużą skłonność do aglomeracji zarówno w środowisku suchym, jak i wodnym, co stanowiło pewne utrudnienie w określeniu wielkości cząstek proszku. Zróżnicowanie kształtu i wymiarów cząstek proszku grafitu, przedstawione na rysunku 1, potwierdza również analiza wielkości cząstek (rys. 2).



Rys. 1. Morfologia proszku grafitu

Fig 1. Morphology of graphite powder

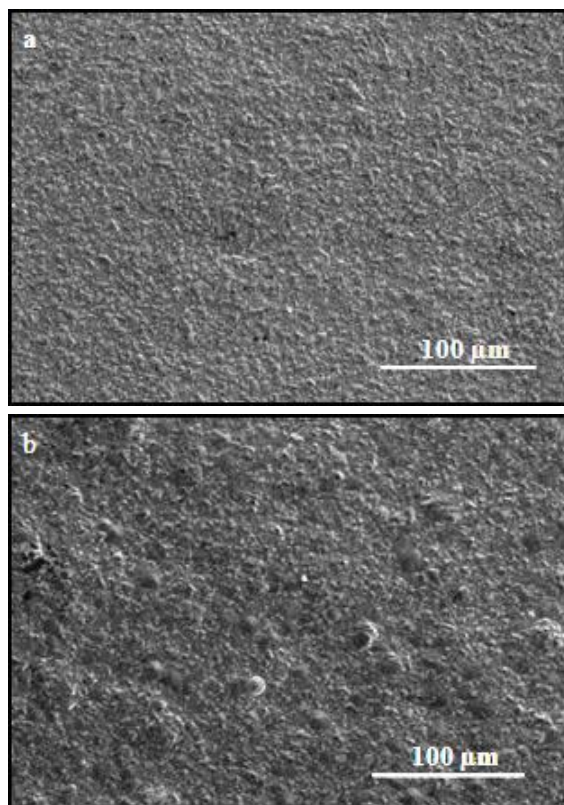


Rys. 2. Wymiary cząstek stosowanego proszku grafitu

Fig. 2. Dimension analysis of applied graphite powder

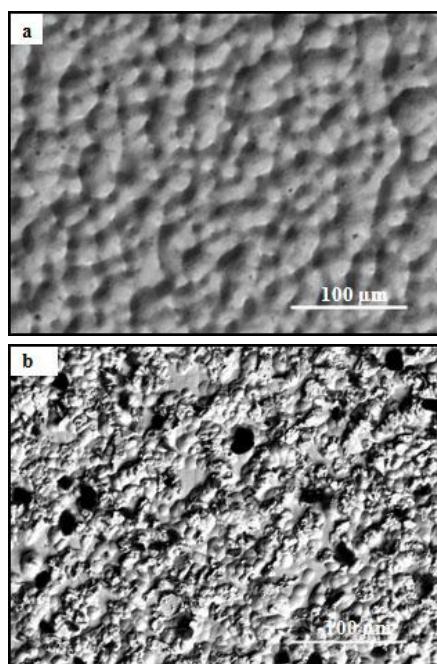
Największy udział objętościowy proszku grafitowego stanowią cząstki o wymiarach 15÷20 µm. Jednorodność zawiesiny proszku grafitowego w kąpeli do niklowania decyduje o jakości warstw kompozytowych Ni/C_{grafit}. W celu uzyskania jednorodnej zawiesiny oraz ze względu na jej niestabilność i skłonność cząstek grafitu zarówno do sedymentacji, jak również do gromadzenia się na powierzchni kąpeli podczas osadzania warstw, stoso-

wano dwa rodzaje mieszania: mechaniczne i ultradźwiękami. Wpływ rodzaju mieszania na topografię i morfologię powierzchni warstw niklowych ilustruje rysunek 3, zaś kompozytowych rysunek 4.



Rys. 3 Morfologia warstw Ni wytworzonych elektrochemicznie z zastosowaniem różnego rodzaju mieszania: a) mieszanie mechaniczne, b) mieszanie ultradźwiękami

Fig. 3. Surface of Ni layer: a) mechanical stirring, b) ultrasound stirring



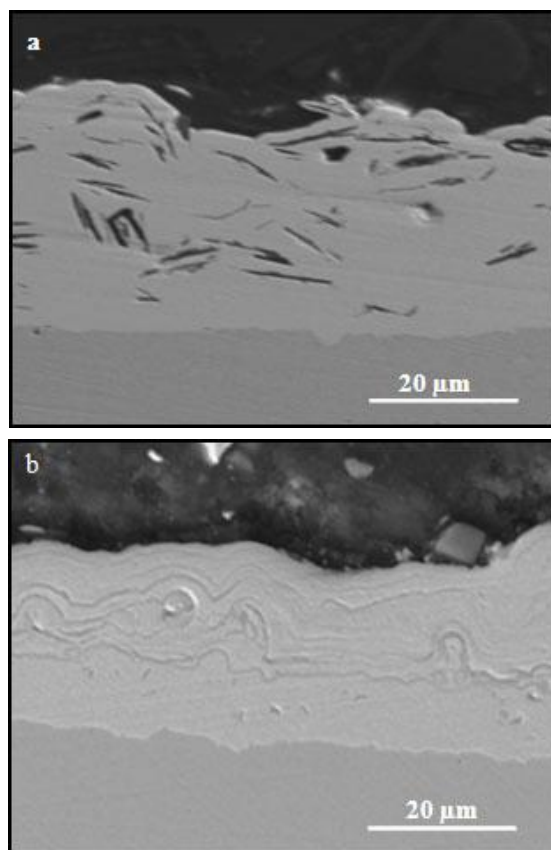
Rys. 4 Morfologia warstw kompozytowych Ni/C_{grafit}: a) mieszanie ultradźwiękami, b) mieszanie mechaniczne

Fig. 4. Morphology of composite layers Ni/C_{graphite}: a) ultrasound stirring, b) mechanical stirring

Powierzchnie wytworzonych warstw Ni i Ni/C_{grafit} wyraźnie różnią się. Duży wpływ na topografię i morfologię wytworzonych warstw ma zarówno sposób mieszania podczas procesu osadzania elektrochemicznego, jak również proszek grafitu zawarty w kąpeli.

W przypadku warstw kompozytowych wytworzonych w zawiesinie mieszanej ultradźwiękami (rys. 4a) nie obserwuje się cząstek grafitu na powierzchni warstw. Grafit jako materiał przewodzący prąd elektryczny jest natychmiast pokrywany cienką warstewką niklu. Natomiast cząstki grafitu obserwuje się na powierzchni warstw kompozytowych wytworzonych w zawiesinie mieszanej mechanicznie (rys. 4b). W tym przypadku na powierzchni warstwy wyraźnie widoczne są cząstki grafitu niecałkowicie obudowane osnową niklową.

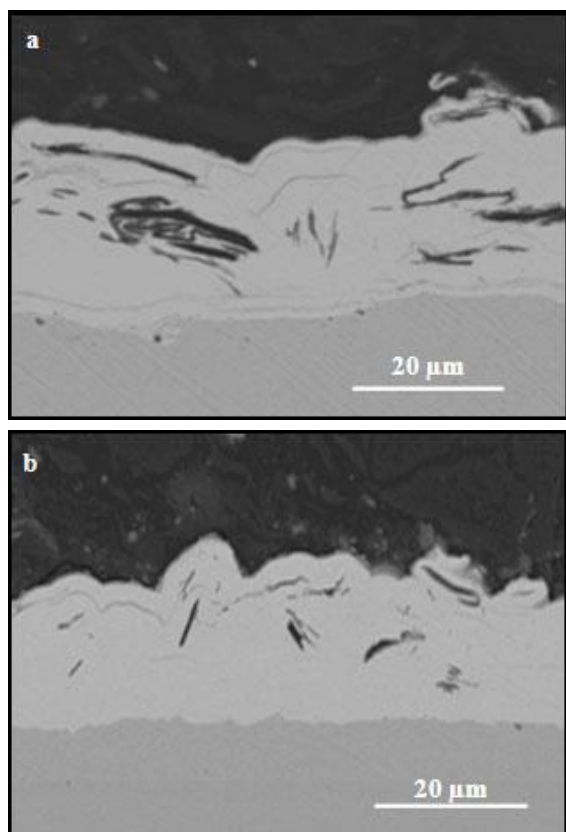
Wpływ sposobu mieszania na strukturę w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych wytworzonych w kąpeli zawierającej 6 g/dm³ grafitu przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Wpływ sposobu mieszania na strukturę warstw kompozytowych Ni/C_{grafit} w przekroju poprzecznym: a) mieszanie mechaniczne, b) mieszanie ultradźwiękami

Fig. 5. Effect the kind of stirring on the composite Ni/C_{graphite} layers structure in cross section: a) mechanical stirring, b) ultrasound stirring

Warstwy kompozytowe wytworzone w procesach, w których zastosowano mieszanie ultradźwiękami, wykazują mniejszy stopień rozwinięcia, a cząstki grafitu przy większej jego zawartości układają się w warstwie w sposób pasmowy równoległy do powierzchni (rys. 5a i b).



Rys. 6. Struktura warstw kompozytowych Ni/C_{grafit} wytworzonych w kąpeli o różnej zawartości grafitu: a) 4 g/dm³, b) 2 g/dm³

Fig. 6. Microstructures of composite layers Ni/C_{graphite} produced with different graphite contents: a) 4 g/dm³, b) 2 g/dm³

Wpływ zawartości grafitu w kąpeli mieszanej mechanicznie na jego zawartość w osadzonej warstwie prezentują rysunki 6a i b.

Wyznaczona metodą komputerowej analizy obrazu zawartość grafitu w wytworzonych warstwach kompozytowych Ni/C_{grafit} przedstawiona jest w tabeli 1. Zwiększenie zawartości dyspersyjnej fazy grafitowej w kąpeli powoduje zwiększenie ilości wbudowanego grafitu w materiał wytworzonej warstwy kompozytowej.

TABELA 1. Zawartość grafitu w warstwach Ni/C_{grafit} oraz ich mikrotwardość

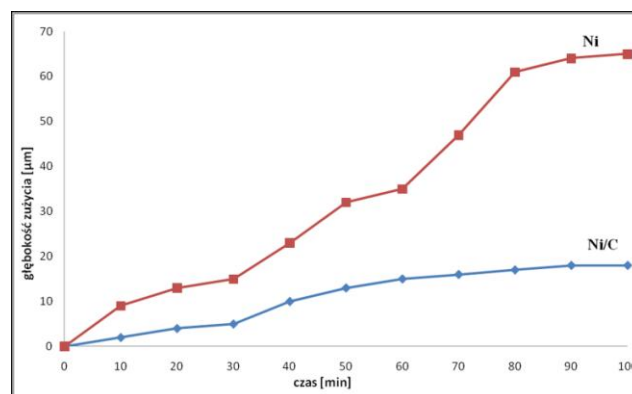
TABLE 1. Microhardness and graphite contents in Ni/C_{graphite} layers

Materiał	Zawartość C _{grafit}		Twardość HV0,02
	Kąpiel g/dm ³	Warstwa % obj.	
Ni	–	–	253,4
Ni/C _{grafit}	0,2	0,8	209,1
	2	4	354,04
	4	12	247,8
	6	18	183,6

Badaniom mikrotwardości poddano warstwy Ni oraz warstwy kompozytowe Ni/C_{grafit} osadzone w kąpielach zawierających różne ilości proszku grafitowego, a miano-

wicie: 0,2, 2, 4 oraz 6 g/dm². Zestawienie wyników pomiaru mikrotwardości badanych warstw w zależności od zawartości fazy dyspersyjnej w kąpeli i w wytworzonych warstwach kompozytowych zamieszczono w tabeli 1. Wbudowanie fazy dyspersyjnej grafitu w warstwę niklową powoduje zmniejszenie twardości materiału o 30%.

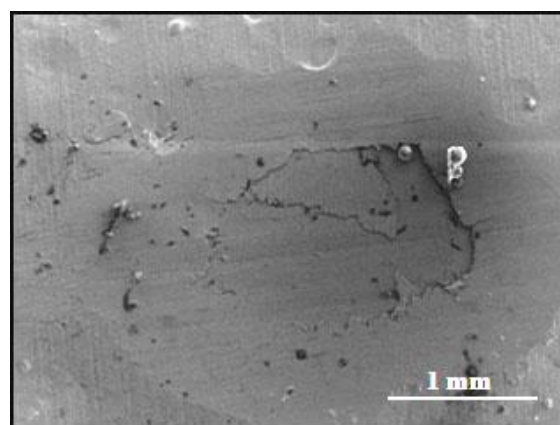
Badaniom tribologicznym zostały poddane warstwy kompozytowe wytworzone w kąpeli o zawartości grafitu 6 g/dm² oraz warstwy niklowe. Wyniki tych badań przedstawione są na rysunku 7.



Rys. 7. Zużycie ściernie warstw Ni oraz Ni/C_{grafit} przy obciążeniu 50 MPa
Fig. 7. Diagram of abrasive wear Ni and Ni/C_{graphite} layers with 50 MPa loads

Analiza wyników badania zużycia przez tarcie wykazała, że warstwy zawierające dyspersyjną fazę grafitu wykazują prawie trzykrotnie większą odporność na zużycie przez tarcie.

Obraz zniszczeń badanych warstw po przeprowadzonej próbie ścierania przedstawiony jest na rysunkach 8 i 9.

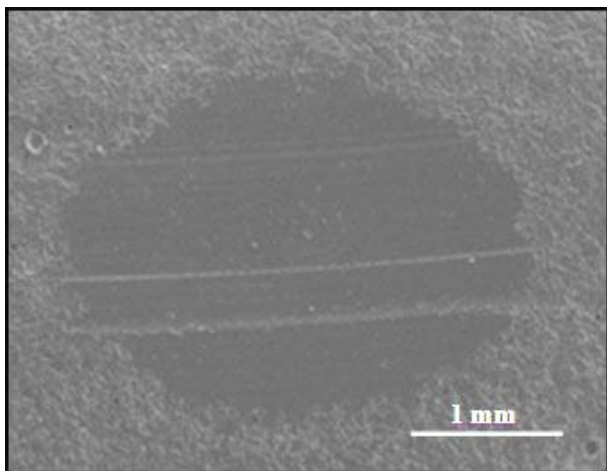


Rys. 8. Ślady wytarcia na powierzchni warstwy niklowej po próbie ścierania

Fig. 8. Erosion rack on the Ni layer after wear test

Na rysunkach widoczne są równomierne wytarcia w kształcie elipsy z zauważalnymi rysami, których kierunek jest wynikiem działania przeciwpróbkki stożkowej. W obszarze styku warstwy kompozytowej z przeciwpróbką nie stwierdzono żadnych pęknięć czy też złuszc-

czeń materiału lub jakichkolwiek dekohezji fragmentów warstwy pod wpływem obciążenia, lecz równomierne wytarcie materiału. Świadczy to o dobrej adhezji warstw do podłoża. W przypadku warstwy niklowej widoczne jest jej całkowite wytarcie do stalowego podłoża.



Rys. 9. Ślady wytarcia na powierzchni warstwy kompozytowej Ni/C_{grafit} po próbie ścierania

Fig. 9. Erosion rack on the Ni/C_{graphite} composite layer after wear test

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badania zrealizowane w ramach niniejszej pracy wykazały, że:

- warstwy Ni i Ni/C_{grafit} wytworzone metodą elektrochemiczną charakteryzują się szczelnością oraz zwarłą budową na całej pokrywanej powierzchni,
- rodzaj mieszania podczas prowadzenia procesów osadzania metodą elektrochemiczną oraz ilość fazy dyspersyjnej w kąpielach, w których wytwarzane są warstwy Ni oraz Ni/C_{grafit}, wpływają znacząco na morfologię, topografię i strukturę otrzymanych warstw,
- warstwy kompozytowe Ni/C_{grafit}, wytwarzane metodą elektrochemiczną, wykazują trzykrotnie większą odporność na zużycie przez tarcie w porównaniu z warstwami niklowymi.

LITERATURA

- [1] Szeptycka B., Niklowe i kompozytowe powłoki elektrochemiczne, *Inżyniera Powierzchni* 1997, 1.
- [2] Trzaska M., Lisowski W., Warstwy kompozytowe Cu+W wytwarzane elektrochemicznie, *Kompozyty (Composites)* 2005, 2, 81-84.
- [3] Trzaska M., Wyszynska A., Struktura warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄ wytwarzanych metodą chemiczną, *Kompozyty (Composites)* 2006, 3, 54-58.
- [4] Li Z.H., Wang X.Q., Wang M., Wang F.F., Ge H.L., Preparation and tribological properties of the carbon nanotubes Ni-P composite coating, *Tribology International* 2006, 39, 953-957.
- [5] Chen W.X., Tu J.P., Xu Z.D., Chen W.L., Zhang X.B., Cheng D.H., Tribological properties of Ni-P- Multi-walled carbon nanotubes electroless composite coating, *Materials Letters* 2003, 57, 1256-1260.
- [6] Wu B., Yu X.H., Zhang B., Xu B.S., Preparation and characterization of graphite-nickel composite by automatic brush plating, *Surface & Coatings Technology* 2008, February, 1975-1979.
- [7] Liu A., Welsch G. E., Mullen R. L., Hazony D., Properties of closed-cell nickel-graphite composite, *Marallurgical and Materials Transaction* 2006, 9, 2849-2858.