

Anna Wyszynska<sup>1</sup>, Maria Trzaska<sup>2</sup>

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

## MODYFIKACJA WARSTW Ni-P WYTWARZANYCH METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ

Tematem prezentowanych badań jest modyfikacja struktury i właściwości warstw Ni-P poprzez wbudowanie cząstek fazy ceramicznej  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , a następnie poddanie ich odpowiedniej obróbce cieplnej. Badaniom poddane zostały warstwy niklowo-fosforowe Ni-P i warstwy kompozytowe Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  wytwarzane metodą redukcji chemicznej. W pracy przedstawiono wyniki analizy fazowej, analizy składu chemicznego oraz badań metalograficznych warstw niklowych i kompozytowych, przed i po ich obróbce cieplnej. Zaprezentowano też wyniki badań mikrotwardości wytworzonych warstw przed i po obróbce cieplnej.

Analiza wyników uzyskanych z przeprowadzonych badań wykazała, że wbudowanie drobnodispersyjnego proszku azotku krzemu spowodowało poprawę właściwości mechanicznych warstwy Ni-P, których dodatkowe udoskonalenie można uzyskać przez odpowiednią obróbkę cieplną warstw Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

**Słowa kluczowe:** warstwy Ni-P, warstwa kompozytowa, dyspersyjna faza ceramiczna, obróbka cieplna, mikrotwardość

## MODIFICATION OF Ni-P COATINGS MANUFACTURED BY THE CHEMICAL REDUCTION METHOD

The key topic of the research presented in this paper is the modification of the structure and the studies of properties of the Ni-P coatings through building in particles of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ceramic phase followed by a relevant heat treatment. The main subject of the research is focused on the Ni-P nickel-phosphorus coatings together with the Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  composite coatings produced by the chemical reduction method (Fig. 1). The performed investigations cover the results of the phase analysis (Figs 3 and 4), the chemical analysis (Fig. 5 and Table 1) and the metallographic research of the nickel and composite coatings, both prior and after the heat treatment (Fig. 6). The paper also reports the results of the microhardness tests of the produced coatings before and after the heat treatment (Table 2).

The analysis of the data obtained from the realized research has shown that building the dispersed powder of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  into the Ni-P substrate resulted in significant improvements of the mechanical properties of the Ni-P coating. These properties can be additionally increased by an appropriate heat treatment of the Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  coatings.

**Key words:** Ni-P coatings, composite coatings, ceramic dispersive phase, heat treatment, microhardness

### WSTĘP

Zjawiska tarcia i korozji są najczęstszą przyczyną zmniejszania się trwałości współpracujących ze sobą części maszyn lub elementów różnorodnych urządzeń, a co za tym idzie, powodują wzrost kosztów ich eksploatacji, a często też ich uszkodzenia. Dlatego wciąż poszukuje się metod, które pozwoliłyby zminimalizować niekorzystne efekty tych zjawisk. Zwiększenie wytrzymałości wyrobów można osiągnąć, między innymi, poprzez modyfikację materiału ich warstwy powierzchniowej. Jednym z takich rozwiązań jest pokrywanie wyrobów odpowiednio zaprojektowaną warstwą powierzchniową, która ma za zadanie w istotny sposób polepszyć ich właściwości użytkowe. Do warstw powierzchniowych wytwarzanych metodą bezprądowego osadzania, a znajdujących najszersze zastosowanie w praktyce, należą warstwy niklowo-fosforowe. Materiał takich warstw wykazuje korzystne właściwości użytkowe, m.in. takie,

jak: wysoka twardość, odporność na korozję i zużycie ścierne. Dodatkową ich zaletą jest to, że niezależnie od kształtu przedmiotu grubość nanoszonej warstwy jest jednakowa na całej pokrywanej jego powierzchni [1-6].

Znaczną modyfikację właściwości warstw Ni-P umożliwia wbudowanie w ten plastyczny materiał cząstek twardej fazy ceramicznej. Warstwy z tego typu materiału kompozytowego łączą w sobie cechy charakterystyczne zarówno dla osnowy, jak i dla fazy dyspersyjnej. Plastyczna niklowa osnowa zapewnia wiele korzystnych właściwości mechanicznych, natomiast wbudowane twarde ziarna ceramiczne gwarantują wzrost twardości i odporności na zużycie w wyniku tarcia. Poprzez odpowiedni dobór materiału fazy ceramicznej oraz jego dyspersji i udziału w warstwie Ni-P można nie tylko modyfikować jej właściwości eksploatacyjne, ale również łatwo sterować nimi w trakcie procesu technologicznego tak, aby spełniały wymagania użytkownika [4-7]. Do-

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2</sup> prof. dr hab. inż.

datkową poprawę właściwości mechanicznych zarówno warstw niklowych, jak i warstw kompozytowych można uzyskać, poddając je odpowiedniej obróbce cieplnej. Zmiana postaci osnowy Ni-P z amorficznej na krystaliczną powoduje nie tylko zwiększenie twardości materiału, ale również poprawia odporność na zużycie w wyniku tarcia. Z dotychczasowych doświadczeń i badań wynika, że maksymalną twardość warstw można uzyskać w wyniku obróbki cieplnej realizowanej w temperaturze 400°C [7-17].

Przedmiotem badań prezentowanych w niniejszej pracy są warstwy niklowo-fosforowe Ni-P i warstwy kompozytowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, wytwarzane metodą redukcji chemicznej. Celem badań było ustalenie, w jaki sposób modyfikacja struktury warstw Ni-P, poprzez wbudowanie cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej azotku krzemu oraz zastosowanie obróbki cieplnej, wpływa na poprawę ich właściwości użytkowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy stanowiące przedmiot prezentowanych badań wytwarzane były metodą redukcji chemicznej na podłożu stalowym. Zasadniczymi składnikami kąpieli stosowanej w procesie niklowania chemicznego były chlorek niklu(II) i diwodorofosforan(I) sodu zastosowany jako substancja redukująca.

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano dyspersyjną fazę ceramiczną azotku krzemu w ilości 5 g/dm<sup>3</sup> kąpieli. Stosowany proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zawierał obie odmiany krystaliczne  $\alpha$  i  $\beta$ , przy czym dominująca była odmiana  $\alpha$ . Zasadniczą część proszku, wynoszącą ok. 80% objętości, stanowiły ziarna o wymiarach od 0,1 do 1,0  $\mu$ m. Podczas procesu osadzania warstw kompozytowych występowało jednoczesne osadzanie cząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz atomów niklu wytwarzanych w wyniku autokatalitycznej redukcji jego dwudodatnich jonów, jak również osadzanie atomów fosforu P powstających w reakcji dysproporcjonowania.

Temperatura kąpieli w czasie procesu osadzania warstw była utrzymywana na poziomie 90°C, a jej pH zmieniało się w granicach od 4 do 5. Czas osadzania poszczególnych warstw był jednakowy i wynosił 3 h. W celu uniknięcia sedymentacji proszku azotku krzemu, w czasie osadzania warstw kompozytowych, kąpiel mieszana była mieszadłem mechanicznym z szybkością 400 obr/min.

W celu ustalenia właściwych parametrów obróbki cieplnej warstw niklowych i kompozytowych zostały wyznaczone krzywe ich krystalizacji. Badania te prowadzone były z wykorzystaniem kalorymetru różnicowego. Odpowiednio do otrzymanych wyników obróbkę cieplną prowadzono w temperaturze 400°C w czasie 2 h w atmosferze argonu.

Topografię wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

Identyfikację składu fazowego warstw Ni-P i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, przed i po obróbce cieplnej, przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego.

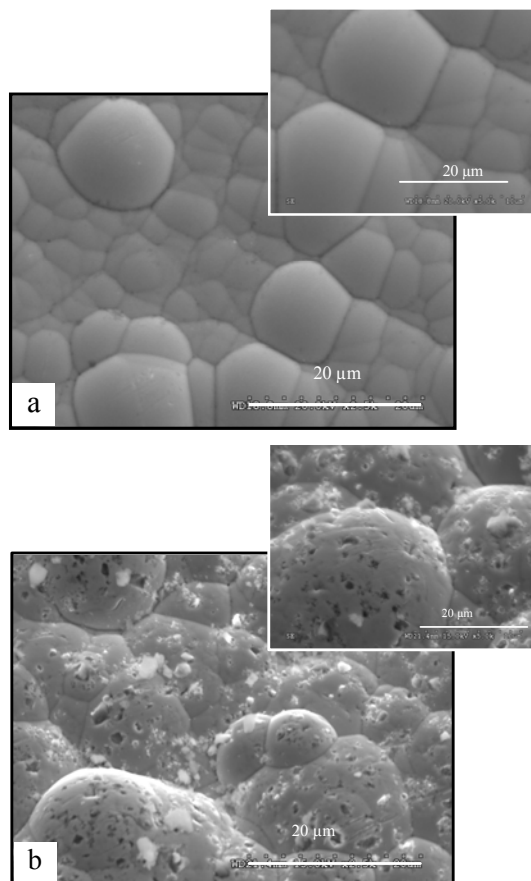
Skład chemiczny warstw niklowych i kompozytowych określano metodami mikroanalizy rentgenowskiej oraz spektrometrii energodispersyjnej. Badania te realizowano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego CAMECA wyposażonego w spektrometr WDS typu Voyager. Analizę składu chemicznego warstw przeprowadzono na ich przekrojach poprzecznych.

W celu ujawnienia zmian w mikrostrukturze warstw niklowych Ni-P, jakie powstały wskutek przeprowadzonej ich obróbki cieplnej, wytworzone warstwy przed i po wygrzewaniu poddano badaniom metalograficznym. Badania te realizowano na trawionych zglądach metalograficznych przekrojów poprzecznych próbek za pomocą mikroskopu świetlnego.

Pomiary mikrotwardości materiału na przekrojach poprzecznych warstw, przed i po obróbce cieplnej, przeprowadzono metodą Vickersa przy obciążeniu 20 G (HV0,02) za pomocą mikroskopu NEOPHOT-1 z przystawką Hanemanna.

## WYNIKI BADAŃ

Obrazy powierzchni wytworzonych warstw Ni-P



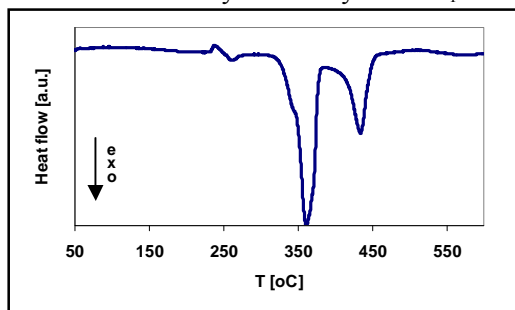
i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przedstawione na rysunku 1 różnią się znacznie między sobą.

Rys. 1. Mikrostruktura powierzchni warstw: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

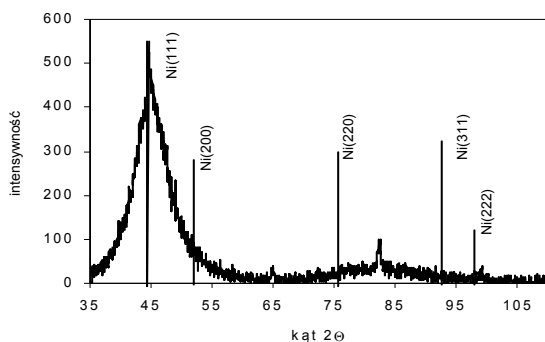
Fig. 1. Microstructure of the surface layers: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Na powierzchni warstwy kompozytowej wyraźnie widoczne są cząstki fazy ceramicznej azotku krzemu, które nie są całkowicie zabudowane, lecz są one mocno zakotwiczone w sferycznych aglomeratach Ni-P.

Materiał Ni-P osadzony chemicznie jest amorficznym roztworem. W celu ustalenia właściwych parametrów obróbki cieplnej wytworzonych warstw została wyznaczona krzywa krystalizacji, której przebieg zamieszczono na rysunku 2. Z przeprowadzonych badań wynika, że krystalizacja materiału warstw następuje dwuetapowo w zakresie temperatur od 360 do 440°C. Wartość energii aktywacji dla pierwszego pików krystalizacji amorficznego materiału warstwy Ni-P wynosi  $Ea_1 = 203,37$



$\pm 11,5$  kJ/mol, natomiast dla drugiego pików  $Ea_2 = 156,94 \pm 7,65$  kJ/mol. Na podstawie otrzymanej krzywej i danych literaturowych obróbkę cieplną realizowano w



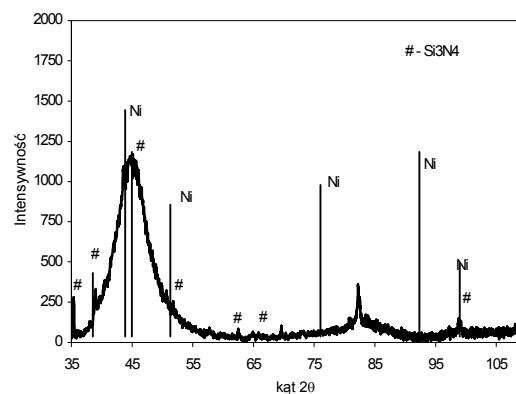
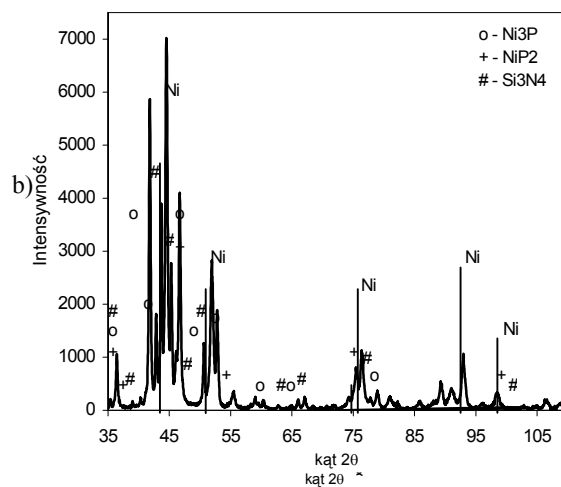
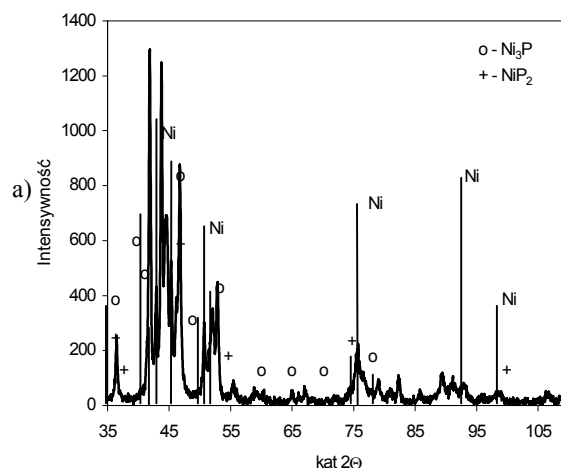
temperaturze 400°C w czasie 2 h.

Rys. 2. Krzywa krystalizacji materiału warstwy Ni-P

Fig. 2. DSC curve of the Ni-P layer

a)

b)



Rys. 3. Dyfraktogram warstw: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, przed obróbką cieplną

Fig. 3. Diffraction patterns of the layers: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> before heat treatment

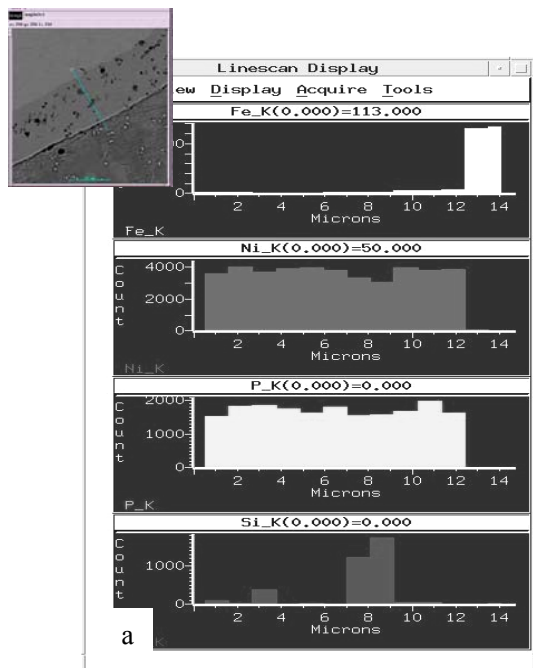
Rys. 4. Dyfraktogram warstw: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, po obróbce cieplnej

Fig. 4. Diffraction patterns of the layers: a) Ni-P, b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> after heat treatment

W wyniku obróbki cieplnej następuje przekształcenie jednofazowego amorficznego roztworu Ni-P (rys. 3), stanowiącego również osnowę warstw kompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, w krystaliczny materiał dwufazowy zawierający krystaliczny nikiel oraz krystaliczny fosforek niklu Ni<sub>3</sub>P (rys. 4).

Badania składu chemicznego warstw wykazały, że zawartość fosforu w materiale warstw Ni-P i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jest rzędu 7,8% wag. (tab. 1).

TABELA 1. Zawartość pierwiastków w materiale warstw Ni-P

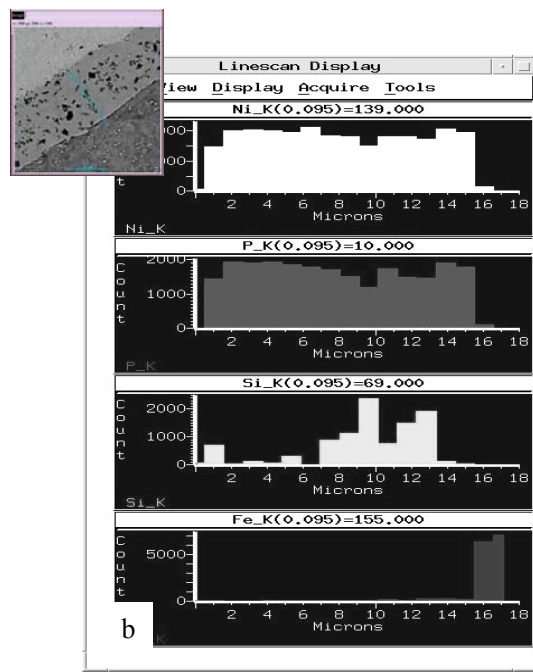


oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

TABLE 1. Contents of the elements in the material of the Ni-P and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers

Pierwiastki występujące w warstwie	Zawartość pierwiastków w warstwie % wag.	
	Ni-P	Ni-P/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>
Ni	90,26	89,05
P	7,87	6,81
Si	–	3,17
inne	1,87	0,97

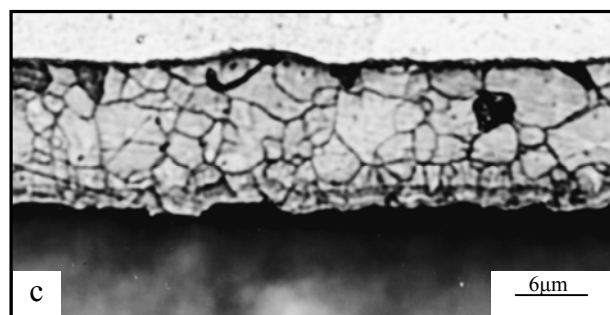
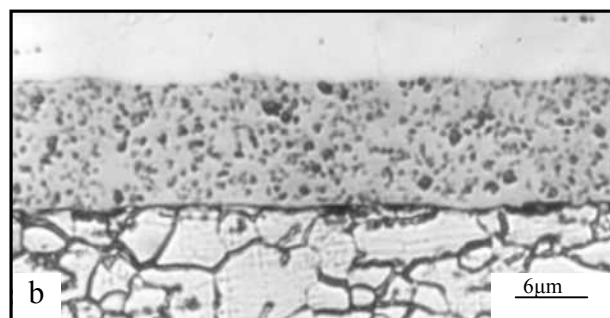
Badany materiał charakteryzował się jednakowym rozkładem niklu i fosforu w całej objętości zarówno w przypadku warstw niepoddawanych wygrzewaniu, jak i warstw po obróbce cieplnej (rys. 5).



Rys. 5. Wyniki analizy chemicznej materiału warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) przed obróbką cieplną, b) po obróbce cieplnej

Fig. 5. Results of chemical analysis of the layers material Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) before heat treatment, b) after heat treatment

Zmiany w mikrostrukturze warstwy niklowo-fosforowej Ni-P, stanowiącej również osnowę warstw kompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, spowodowane obróbką cieplną przedstawia rysunek 6. Podczas wygrzewania amorficzny materiał Ni-P (rys. 6a, b) w wyniku krystalizacji przekształcił się w materiał polikrystaliczny o wyraźnie widocznych granicach równoosiowych ziarn (rys. 6c). Materiał zarówno warstw niklowych, jak i kompozytowych charakteryzuje się zwartą budową i równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni oraz w przypadku warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> równomiernym rozkładem fazy ceramicznej w objętości warstwy (rys. 6). W wyniku obróbki cieplnej i krystalizacji amorficznej fazy Ni-P nie stwierdzono żadnych negatywnych efektów typu pęknięć czy też dekohezji warstw od podłoża, zarówno w przypadku warstwy Ni-P, jak i warstwy kompozytowej Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Rys. 6. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw: a) Ni-P oraz b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przed obróbką cieplną, c) Ni-P po obróbce cieplnej

Fig. 6. Microstructures in cross sections of surface layers: a) Ni-P and b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> before heat treatment, c) Ni-P after heat treatment

TABELA 2. Wyniki pomiaru mikrotwardości  
TABLE 2. Results of the measuring of the microhardness

Warstwa	Twardość HV0,02	
	Przed wygrzewaniem	Po wygrzewaniu
Ni-P	565	700
Ni-P/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	650	895

Twardość materiału warstwy Ni-P po wygrzewaniu wzrasta o 24% (tab. 2). Wbudowanie cząstek fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w warstwę Ni-P powoduje zwiększenie jej twardości o 15%. Natomiast wbudowanie w amorficzny materiał warstwy Ni-P cząstek twardej fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a następnie przekształcenie osnowy do postaci krystalicznej powoduje prawie 60% zwiększenie się twardości materiału warstwy.

## PODSUMOWANIE

Materiał otrzymanych warstw, zarówno niklowych Ni-P, jak i kompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, charakteryzował się zwartą budową, jednakową grubością na całej pokrywanej powierzchni oraz dobrą adhezją do podłoża; przy czym przeprowadzona obróbka cieplna nie spowodowała żadnych negatywnych efektów typu pęknięcia czy też dekohezji warstw od podłoża w przypadku obu rodzajów warstw.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wbudowanie dyspersyjnej fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> spowodowało podwyższenie mikrotwardości materiału warstwy Ni-P. Ponadto stwierdzono, że obróbka cieplna amorficznego roztworu Ni-P, będącego również osnową warstw kompozytowych, powoduje w wyniku krystalizacji przekształcenie amorficznego materiału warstwy w dwufazowy materiał krystaliczny. W wyniku takiej przemiany następuje dodatkowy wzrost twardości zarówno warstw Ni-P, jak i warstw kompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że największą poprawę właściwości użytkowych warstw Ni-P można uzyskać, wbudowując w niklową osnowę Ni-P cząstki ceramicznej fazy dyspersyjnej azotku krzemu, a następnie poddając je odpowiedniej obróbce cieplnej.

## LITERATURA

[1] Królikowski A., Niezmierzone możliwości galwanotechniki na przykładzie powłok nikiel-fosfor, International Conference Modern Electroplating Processes, Operating of Electropla-

ting Plants in Terms of Polish and EU regulations, Szklarska Poręba 2004.

- [2] Aly I.H.M., Younan M.M., Nageeb M.T., Autocatalytic (electroless) deposition of ternary nickel-cobalt-phosphorus alloy, *Metal Finishing* 2003, April, 37-42.
- [3] Bieliński J., Bielińska A., Bezprądowe osadzanie metali - aktualny stan teorii i praktyki, International Conference Modern Electroplating Processes, Operating of Electroplating Plants in Terms of Polish and EU regulations, Szklarska Poręba 2004.
- [4] Trzaska M., Wyszyńska A., Ocena wpływu fazy ceramicznej na właściwości trybologiczne warstw kompozytowych, *Inżynieria Powierzchni* 2001, 4, 35-41.
- [5] Wyszyńska A., Trzaska M., Wpływ dyspersyjnej fazy ceramicznej na właściwości niklowych warstw kompozytowych, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 9, 94-98.
- [6] Trzaska M., Kowalewska M., Wyszyńska A., Zużycie ściernie warstw niklowych modyfikowanych dyspersyjną fazą ceramiczną, *Prace Naukowe IKiEM PW*, 87, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2002, 340-345.
- [7] Apachitei, Tichelaar F.D., Duszczyk J., Katgerman L., Solid-state reactions in low-phosphorus autocatalytic NiP-SiC coatings, *Surface and Coatings Technology* 2001, 148, 284-295.
- [8] Li H., Wang W., Chen H., Deng J., Surface morphology and electronic state characterization of Ni-P amorphous alloy films, *Journal of Non-Crystalline Solids* 2001, 281, 31-38.
- [9] Sankara Narayan T.S.N., Krishnaveni K., Seshadri S.K., Electroless Ni-P/Ni-B duplex coating: preparation and evaluation of microhardness, wear and corrosion resistance, *Materials Chemistry and Physics* 2003, 82, 771-779.
- [10] Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H., Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits, *Surface and Coatings Technology* 2004, 176, 318-326.
- [11] Zangeneh-Madar K., Vaghefi S.M.M., The effect of thermo-chemical treatment on the structure and hardness of electroless Ni-P coated low alloy steel, *Surface and Coatings Technology* 2004, 182, 65-71.
- [12] Li H., Wang W., Deng J., Crystallization deactivation of Ni-P/SiO<sub>2</sub> amorphous catalyst and the stabilizing effect of silica support on the Ni-P amorphous structure, *Journal of Catalysis* 2000, 194, 211-221.
- [13] Chen W.Y., Tien S.K., Wu F.B., Duh J.G., Crystallization behaviors and microhardness of sputtered Ni-P, Ni-P-Cr and Ni-P-W deposits on tool steel, *Surface and Coatings Technology* 2004, 182, 85-91.
- [14] Konopka K., Zieliński W., Oleszak D., Wyszyńska A., Trzaska M., Kurzydłowski K., Microstructure of Ni-P thin layers obtained by a chemical method, *Solid State Phenomena* 2005, 101-102, 235-238.
- [15] Konopka K., Trzaska M., Oleszak D., Zieliński W., Kurzydłowski K.J., Studies of amorphous Ni-P thin films produced by the chemical reduction method, *Mat. Konf. Fall Meeting E-MRS, Warszawa* 2002.
- [16] Hexing L., Haiying C., Shuzhong D., Jianshu Y., Jing-Fa D., Study on the crystallization process of Ni-P amorphous alloy, *Applied Surface Science* 1998, 125, 115-119.
- [17] Staia M.H., Conzoño A., Cruz M.R., Roman A., Lesage J., Chicot D., Mesmacque G., Wear behaviour of silicon carbide/electroless nickel composite coatings at high temperature, *Surface Engineering* 2002, 18, 4, 265-269.

Recenzent  
Ludosław Stobierski