

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

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

## WPLÝW DYSPEKSYJNEJ FAZY CERAMICZNEJ NA WLAŚCIWOŚCI NIKLOWYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH

Zbadano i oceniono wpływ dwóch różnych dyspersyjnych faz ceramicznych  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na właściwości kompozytowych warstw niklowych wytworzonych metodą redukcji chemicznej. Przedstawiono wyniki analiz morfologicznej i rentgenowskiej proszków azotku krzemu i tlenku glinu stosowanych do wytwarzania warstw kompozytowych. Przedstawiono także topografię i morfologię powierzchni wytworzonych warstw Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  i Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz ich strukturę w przekroju poprzecznym. Zaprezentowano wyniki badań twardości oraz odporności na zużycie przez tarcie materiału podłoża S235JR oraz warstw Ni-P, Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Analiza porównawcza wyników badań warstw Ni-P, Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykazała, że wbudowanie dyspersyjnej fazy ceramicznej w warstwę Ni-P powoduje istotne zwiększenie twardości oraz odporności na zużycie ścierne materiału warstwy kompozytowej. W przypadku badanych materiałów stwierdzono również taki sam wpływ zarówno tlenku glinu, jak i azotku krzemu na właściwości mechaniczne warstwy.

**Słowa kluczowe:** warstwy kompozytowe, azotek krzemu, tlenek glinu, twardość, zużycie ścierne

## INFLUENCE OF A CERAMIC DISPERSIVE PHASE ON PROPERTIES OF COMPOSITE NICKEL COATINGS

The paper is aimed on investigations of the influence of two kinds of ceramic dispersive phases i.e.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on properties of composite nickel coatings manufactured by the method of chemical reduction. Investigations of the morphology and phase composition of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders are performed (Figs 1 and 2). Results of morphological examinations of the coating surfaces Ni-P, Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  and Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  are shown in Figure 3. Structures in cross sections of the composite coatings are shown in Figure 4. Effects of examinations of the wear resistance and hardness of the S235JR substrate and Ni-P, Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  as well as Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings are reported (Fig. 5 and Tab. 1). Results of performed investigations of Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  coatings are compared with results of similar examinations of Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  surface deposits.

Results of investigations presented in this paper have showed that introducing ceramic phases into Ni-P coatings leads to important increase in wear resistance and hardness of the ceramic dispersive phase has influences on mechanical properties of the composite surface coatings.

**Key words:** composite coatings, silicon nitride, aluminium oxide, hardness, abrasion properties

### WSTĘP

Współczesne technologie w zakresie inżynierii powierzchni są głównie ukierunkowane na wytwarzanie funkcjonalnych warstw powierzchniowych, które spełniają specjalne wymagania techniczne i użytkowe. Obecnie warstwy kompozytowe coraz częściej wypierają zwykle powłoki metaliczne, gdyż wykazują one lepsze właściwości użytkowe, a koszt ich wytwarzania jest porównywalny z kosztem wytwarzania tradycyjnych powłok metalicznych.

Metaliczne powłoki kompozytowe składają się z osnowy, którą mogą stanowić różne metale i stopy, oraz z fazy dyspersyjnej. Taka kombinacja, przy odpowiednim procesie technologicznym, pozwala uzyskać powłokę o żądanych właściwościach użytkowych.

W warstwach kompozytowych metalem najczęściej stosowanym jako osnowa jest nikiel. Uwzględniając to,

że nikiel może łatwo tworzyć związki z innymi pierwiastkami, uzyskuje się dodatkowo możliwość polepszenia właściwości powłoki kompozytowej. Jako dyspersyjną fazę w powłokach kompozytowych stosuje się wysokorozdrobnione proszki materiałów ceramicznych, diamentu, grafitu, teflonu (PTFE). Wbudowanie w metalową osnowę twardej fazy dyspersyjnej ma na celu najczęściej poprawę mechanicznych takich właściwości warstw, jak: twardość i odporność na zużycie przez tarcie.

Przedmiotem badań objętych niniejszą pracą są warstwy kompozytowe Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  i Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane metodą redukcji chemicznej. Proces ten zajmuje istotne miejsce wśród innych procesów nanoszenia warstw, głównie ze względu na możliwość pokrywania materiałów nieprzewodzących prąd elektryczny oraz wyrobów

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

o skomplikowanym kształcie. Ponadto metoda redukcji chemicznej umożliwia wytwarzanie metalowych warstw powierzchniowych w stosunkowo niskich temperaturach (poniżej 100°C) oraz zapewnia tworzenie warstw o zaplanowanej, jednakowej grubości na całej pokrywanej powierzchni, jak również zapewnia dobrą ich adhezję do podłoża [1-6].

Celem niniejszej pracy było ustalenie wpływu wbudowania różnych materiałów ceramicznych na właściwości niklowych warstw kompozytowych. Do wytworzenia warstw kompozytowych o osnowie niklowej stosowano dwa różne materiały ceramiczne, a mianowicie azotek krzemu i tlenek glinu. Oba te materiały charakteryzują się wysoką twardością (HV dla  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 21 GPa, dla  $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 17 GPa), dobrą wytrzymałością i stabilnością przy stosunkowo wysokich temperaturach, jak również są one odporne na działanie czynników chemicznych [2, 6, 7].

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy, stanowiące przedmiot badań, wytwarzane były na podłożu stalowym (stal S235JR) metodą redukcji chemicznej w wieloskładnikowej kąpieli zawierającej diwodorofosforan(I) sodu, chlorek niklu(II) i cytrynian sodu. Warstwy kompozytowe Ni-P- $\text{Si}_3\text{N}_4$  i Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$  wytwarzane były w kąpieli zawierającej dodatkowo polidispersyjny proszek, odpowiednio, azotku krzemu lub tlenku glinu w ilości 5 g/dm<sup>3</sup> kąpieli.

Temperatura kąpieli podczas procesu nakładania warstw wynosiła 90°C. Czas osadzania warstw był taki sam i wynosił 3 h. Aby uniknąć sedymentacji proszku oraz zapewnić podczas nakładania warstw kompozytowych jednorodność stężeń wszystkich składników w całej objętości kąpieli, była ona mieszana mieszadłem mechanicznym z szybkością 400 obr/min.

Wymiar ziarn stosowanych proszków  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz ich zróżnicowanie określono metodą dyfrakcji wiązki promieniowania laserowego za pomocą analizatora Mastersizer firmy Malvern Instruments. Identyfikację składu fazowego obu stosowanych proszków ceramicznych przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego firmy PHILIPS PW-1830. Topografię wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego typu HITACHI S-3500N. Rozkład fazy ceramicznej w objętości warstw kompozytowych oceniano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego w oparciu o badania metalograficzne na trawionych zglądach poprzecznych.

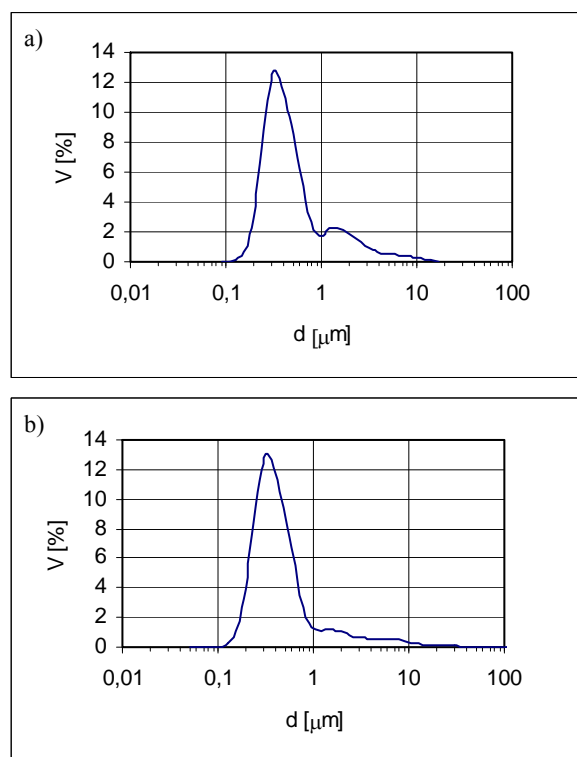
Pomiary mikrotwardości materiału warstw przeprowadzono na zglądach metalograficznych metodą Vickersa przy obciążeniu 20 G (HV 0,02) za pomocą mikroskopu NEOPHOT-1 z przystawką Hanemanna.

Badania zużycia materiału warstw przez tarcie realizowano metodą „trzy wałeczki - stożek” na testerze typu T-04, wyposażonym w komputerowy układ sterowania i przetwarzania danych. W próbach stosowano stały nacisk jednostkowy wynoszący 50 MPa oraz smarowanie zanurzeniowe w oleju SAF 30, wypełniającym gniazdo mocujące badane elementy próbne. Przeciwpórkę wykonano ze stali 45 ulepszonej cieplnie do twardości 30HRC. Całkowity czas próby tarcia wynosił 100 minut.

W celach porównawczych przeprowadzono również badania dla warstw niklowych Ni-P oraz dla materiału podłoża.

## WYNIKI BADAŃ I ICH ANALIZA

Z porównania wykresów przedstawionych na rysunku 1 wynika, że wymiary cząstek stosowanych proszków  $\text{Si}_3\text{N}_4$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  są zbliżone do siebie. Także udziały objętościowe poszczególnych klas wymiarowych ziarn w obu stosowanych proszkach są porównywalne. W przypadku obu proszków zasadniczą część, wynoszącą ok. 80% objętości, stanowiły ziarna o wymiarach od 0,1 do 1,0  $\mu\text{m}$ .

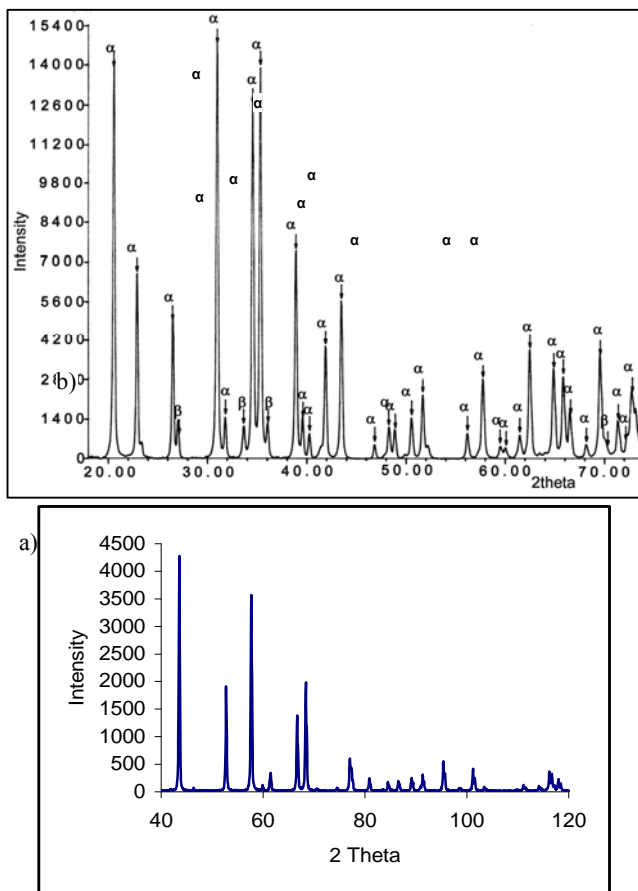


Rys. 1. Rozkład udziału objętościowego danej klasy wymiarowej ziarn proszku: a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Fig. 1. Distribution of the volumetric quotient in the given class of dimensions for the powder particles: a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , b)  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Proszek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zawierał obie odmiany krystaliczne  $\alpha$  i  $\beta$ , przy czym dominująca była odmiana  $\alpha$  (rys. 2a). Natomiast proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  był jednofazowy i składał się w całości z odmiany  $\alpha$  zwanej korundem (rys. 2b).

Stwierdzono, że na powierzchni warstw kompozytowych zarówno Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, jak i Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wyraźnie widoczne są cząstki fazy ceramicznej, które nie są całkowicie zabudowane, lecz są one mocno zakotwiczone w niklowej osnowie (rys. 3).



Rys. 2. Dyfraktogram proszku: a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

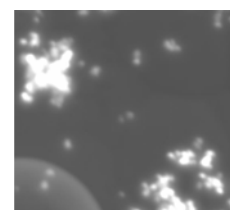
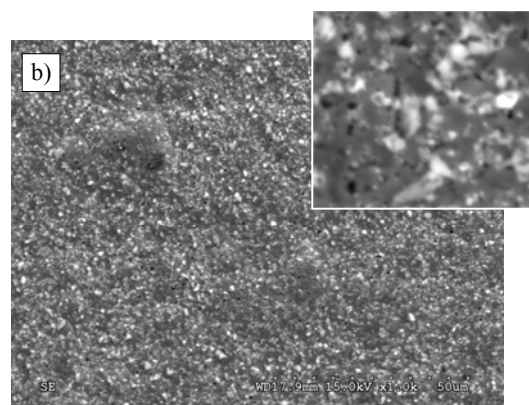
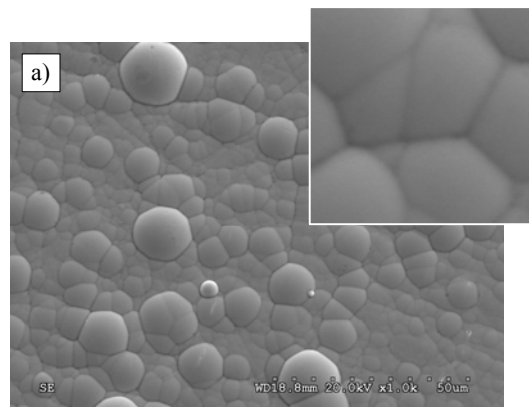
Fig. 2. Diffraction pattern of the powder: a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

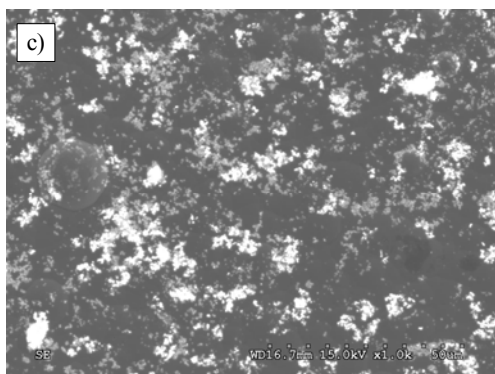
Warstwa Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (rys. 4a) charakteryzuje się równomiernym rozmieszczeniem cząstek fazy ceramicznej w osnowie Ni-P. Natomiast w przypadku warstwy Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rys. 4b), pomimo że cząstki fazy ceramicznej występują w całej objętości warstwy, to jednak wbudowały się one w niklową osnowę mniej równomiernie. W objętości warstwy występują pewne obszary o większym zagęszczeniu cząstek ceramicznych. Warstwy

kompozytowe Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzują się mniejszą grubością oraz większym udziałem fazy ceramicznej w materiale kompozytowym w porównaniu z warstwą Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Wbudowywanie większej liczby cząstek fazy dyspersyjnej powoduje zmniejszenie szybkości osadzania warstwy kompozytowej. Jest to konsekwencją efektu zmniejszania się powierzchni katalizatora procesu redukcji jonów niklu Ni<sup>+2</sup> w wyniku blokowania jej przez osadzone cząstki fazy ceramicznej. Obie warstwy kompozytowe charakteryzują się równomierną grubością

na całej pokrywanej powierzchni. Nie stwierdzono również w ich strukturze jakichkolwiek nieciągłości.

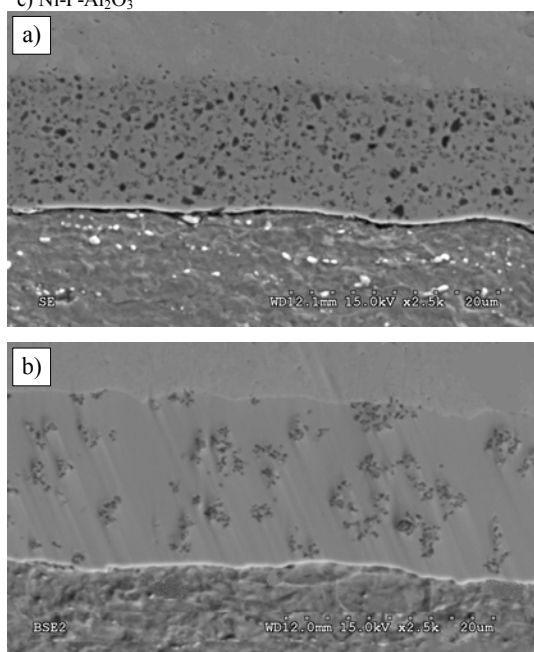
Uzyskane wyniki pomiaru mikrotwardości (tab. 1) wskazują wyraźnie, że wbudowanie zarówno proszku azotku krzemu, jak i tlenku glinu w osnowę Ni-P spowodowało zwiększenie mikrotwardości materiału warstwy. Pomimo tego że proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzuje się mniejszą twardością (HV 17 GPa) w porównaniu z proszkiem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HV 21 GPa), to jednak warstwa kompozytowa Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (650HV 0,02) wykazuje nieznacznie większą twardość w stosunku do warstwy Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (620HV 0,02). Prawdopodobnie jest to wynikiem wbudowania się większej liczby cząstek proszku azotku krzemu w materiał warstwy w porównaniu z liczbą wbudowanych cząstek tlenku glinu oraz bardziej równomiernego rozmieszczenia cząstek proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w niklowej osnowie. Na mikrotwardość warstw kompozytowych zarówno Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, jak i Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ma również wpływ materiał osnowy, którą stanowi roztwór stały fosforu w niklu.





Rys. 3. Mikrostruktura powierzchni warstw: a) Ni-P, b) Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 3. Microstructure of the surface layer: a) Ni-P, b) Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



Rys. 4. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych: a) Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

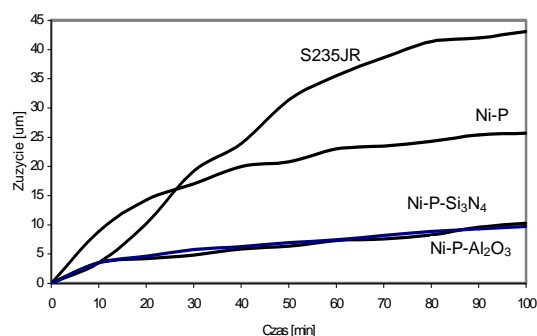
Fig. 4. Microstructure of the composite layer over its cross-section a) Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

TABELA 1.  
TABLE 1.

Material	Wartość średnia pomiarów HV 0,02
S235JR	160
Ni-P	550
Ni-P-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	650
Ni-P-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	620

Chociaż w literaturze dotyczącej badań tribologicznych często pojawia się odwrotnie proporcjonalna zależność zużycia ściernego materiałów od ich twardości, to jednak jednoznaczne określenie takiej korelacji w przypadku materiałów kompozytowych bywa zazwyczaj bardzo trudne. Można to uzasadnić tym, że zużycie w wyniku tarcia powłok z materiałów kompozytowych zależy zarówno od rodzaju i ilości fazy dyspersyjnej,

wielkości cząstek, jak również twardości materiału osnowy [2, 8-10].



Rys. 5. Zużycie ściernie materiałów: S235JR, Ni-P, Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Fig. 5. The abrasion wear of materials: S235JR, Ni-P, Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Zużycie ściernie badanych próbek (rys. 5) zwiększa się monotonicznie w funkcji czasu trwania procesu. Przebieg zużycia warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jest niemal identyczny pomimo różnych twardości obu materiałów ceramicznych; zużycie warstw kompozytowych znacznie różni się od zużycia materia-

łu podłoża i warstwy Ni-P. W przypadku warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zużycie materiału jest ponad 2,5 razy mniejsze w porównaniu z warstwą Ni-P. Cząstki fazy ceramicznej zarówno azotku krzemu, jak i tlenku glinu, zawarte w materiale warstw powierzchniowych, w istotny sposób wpływają na zmniejszenie jego zużycia ściernego. Podczas próby tarcia wciśnięcie twardych cząstek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (HV 21 GPa) i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (HV 17 GPa) w plastyczną osnowę (550HV 0,02), wywołane dość znacznym obciążeniem lokalnym powierzchni, może dodatkowo powodować umocnienie materiału poprzez odkształcenie plastyczne w mikroobszarach otaczających cząstki proszku. Na wynik tego badania również w istotny sposób wpływa ilość i równomierność wbudowanej fazy ceramicznej w materiał warstwy kompozytowej.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że wbudowanie dyspersyjnej twardej fazy ceramicznej zarówno Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, jak i Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w niklową osnowę Ni-P powoduje kilkunastoprocentowe zwiększenie twardości materiału warstwy oraz ponad 2,5-krotne zwiększenie jego odporności na zużycie w wyniku tarcia. Warstwy kompozytowe Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o zbliżonej zawartości fazy ceramicznej i podobnej charakterystyce wymiarowej cząstek ceramicznych wykazują taką samą twardość i odporność na zużycie ściernie. Istotny wpływ w tym zakresie ma ilość i równomierność rozkładu wbudowanej fazy ceramicznej w materiale wytworzonej warstwy kompozytowej.

**LITERATURA**

- [1] Duda L.L., Turkiewicz-Głęboki A., Bezprądowe wydzielenie powłok kompozytowych typu NiP-ZrO<sub>2</sub>, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 35-38.
- [2] Bielińska A., Bieliński J., Kontrola analityczna procesu bezprądowego osadzania Ni-P, *Inżynieria Powierzchni* 2001, 4, 14-21.
- [3] Straffelini G., Colombo D., Molinari A., Surface durability of electroless Ni-P composite deposits, *Wear* 1999, 236, 179-188.
- [4] Skopintsev V.D., Karelin A.V., Kotov I.O., Klinski G.D., Physico-mechanical and corrosion characteristics of electroless composite coatings, *Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti* 1998, 3, 29-34.
- [5] Balaraju J.N., Sankara Narayanan T.S.N., Seshadri S.K., Evaluation of the corrosion resistance of electroless Ni-P and Ni-P composite coatings by electrochemical impedance spectroscopy, *Journal of Solid State Electrochemistry* 2001, 5, 334-338.
- [6] Marshall G.W., Lewis D.B., Clayton D., Blake K., Dodds B., The electrodeposition of Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deposits, *Surface and Coatings Technology* 1997, 96, 353-358.
- [7] Trzaska M., Wszyńska A., Ocena wpływu fazy ceramicznej na właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, *Inżynieria Powierzchni* 2001, 4, 35-41.
- [8] Moonir-Vaghefi S.M., Saatchi A., Hedjazi J., Tribological behaviour of electroless Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings, *Z. Metallkd.* 1997, 88, 6, 498-501.
- [9] Braszczyńska K., Bochenek A., Właściwości trybologiczne kompozytów na bazie miedzi umacnianych cząstkami SiC, *Inżynieria Materiałowa* 1997, 1, 21-26.
- [10] Trzaska M., Właściwości trybologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Inżynieria Materiałowa* 1999, 5, 489-491.

Recenzent  
Eugeniusz Łągiewka