

Maria Trzaska¹

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

WPŁYW OBRÓBKI TERMICZNEJ NA WŁAŚCIWOŚCI WARSTW KOMPOZYTOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ

Przedstawiono wyniki badań wpływu obróbki termicznej na właściwości i strukturę powierzchniowych warstw kompozytowych Ni-P-Si₃N₄ wytwarzanych metodą redukcji chemicznej. Badania obejmowały analizę składu chemicznego, struktury oraz składu fazowego materiału warstw bez obróbki termicznej i po obróbce. Porównano również wyniki badań twardości i odporności na zużycie przez tarcie warstw powierzchniowych Ni, Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ oraz warstw Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ po obróbce termicznej.

ON THE INFLUENCE OF THERMAL TREATING ON PROPERTIES OF COMPOSITE COATINGS DEPOSITED BY ELECTROLESS PROCESS

The aim of the presented paper is focussed on composite coatings with metal deposits and dispersed ceramic phase. The coatings have been deposited by the electroless method. The carried out studies have been reported to composite coatings Ni-P-Si₃N₄, to their thermal treatments and the analysis of their chemical as well as phase compositions. Studies of hardness and abrasion wear have been also performed. Results of these studies have indicated on the existence of 7.8% in weight of phosphorus in the deposited coatings. The microstructures of the surface and within the cross-section of the obtained coatings Ni-P-Si₃N₄ are shown in Fig. 1. The phase composition of the coatings Ni-P-Si₃N₄ is presented in Fig. 2. The phase composition of the coatings after their thermal treatments at the temperature 673 K is shown in Fig. 3. Results of the measuring of the microhardness of the substrate (steel St3) and the coatings Ni, Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ before thermal treatments as well as of the coatings Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ after thermal treatments are presented in Table 1, respectively. Figure 4 shows the results of studies of the abrasive wear of the coatings Ni, Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ and of the coatings Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ after the thermal treatments, respectively.

The performed studies have proved that the presence of phosphorus and of the ceramic dispersive phase as well as the thermal treatments importantly influenced the useful properties of the coatings manufactured by the electroless process.

WSTĘP

Kształtowanie właściwości użytkowych wyrobów poprzez modyfikację ich warstwy powierzchniowej jest dość powszechnie wykorzystywane w praktyce. Znaczące miejsce w tym zakresie zajmują technologie nanoszenia na powierzchnię gotowych wyrobów warstw z innego materiału. Takim warstwom powierzchniowym stawiane są obecnie przez użytkownika coraz wyższe wymagania zarówno odnośnie do ich właściwości mechanicznych, tribologicznych, jak i adhezji do podłoża oraz odporności korozyjnej. Tym wysokim wymaganiom coraz częściej nie są w stanie sprostać materiały konwencjonalne. Alternatywę w tym zakresie stanowią warstwy powierzchniowe z materiałów o złożonych strukturach kompozytowych. Potencjalnie duże możliwości stwarzają warstwy kompozytowe z osnową metalową i dyspersyjną fazą ceramiczną. Kombinacja dwóch tak różnych materiałów umożliwia wzajemne dopełnianie ich właściwości, natomiast wzajemne oddziaływania pomiędzy tak odmiennymi fazami indukują modyfikację tych właściwości. Pozwala to na tworzenie warstw po-

wierzchniowych spełniających różnorodne funkcje w technice, często tam gdzie stawiane są szczególnie wysokie wymagania. Najtrudniejszym problemem w wytwarzaniu tego typu kompozytów jest połączenie materiałów ceramicznego i metalowego o zupełnie odmiennej strukturze i tak znacznie różnych właściwościami fizykochemicznymi. Wytworzenie dobrego kompozytu z osnową metalową i dyspersyjną fazą ceramiczną polega na odpowiednim doborze komponentów oraz wytworzeniu właściwej struktury, która zapewniłaby prawidłowe współdziałanie materiałów stanowiących składowe kompozytu. Zawarte w plastycznej osnowie metalicznej cząstki fazy ceramicznej o wysokiej wytrzymałości zwiększają znacznie wytrzymałość materiału oraz przez redukcję zużycia poprawiają jego właściwości tribologiczne. Warstwa powierzchniowa z materiału kompozytowego stanowi również strefę zdolną do absorpcji lub rozpraszania energii, relaksacji naprężeń oraz zatrzymywania lub mostkowania czy też zmiany kierunku mikropęknięć.

¹ dr hab. inż.

Struktura powierzchniowych warstw kompozytowych, która w istotny sposób decyduje o właściwościach materiału, w dużej mierze uzależniona jest od metody i warunków ich wytwarzania. Stąd poszukiwania nowych skutecznych metod modyfikowania warstw powierzchniowych [1, 2].

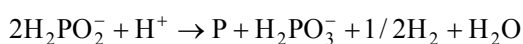
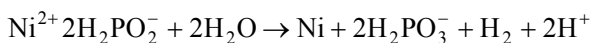
Wykorzystanie metody chemicznej redukcji do wytwarzania warstw kompozytowych z osnową metalową i dyspersyjną fazą ceramiczną zapewnia dobrą adhezję warstwy do podłoża, jednakową jej grubość na całej pokrywanej powierzchni, niezależnie od jej skomplikowanego kształtu, oraz dobrą spójność między dyspersyjną fazą ceramiczną a metalową osnową.

Najszerze zastosowanie praktyczne znajdują nikłowe warstwy powierzchniowe wytwarzane metodą redukcji chemicznej. Wbudowane w taką warstwę cząstki azotku krzemu, który charakteryzuje się wieloma korzystnymi właściwościami technicznymi, poszerza znacznie obszar ich potencjalnych zastosowań.

PROCES FORMOWANIA POWIERZCHNIOWYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH

Formowanie warstw kompozytowych metodą redukcji chemicznej polega na równoczesnym osadzaniu metalu i wbudowywaniu cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej w narastającą warstwę. Podstawę tego procesu stanowią reakcje chemiczne redoks. Proces wytwarzania warstw kompozytowych tą metodą jest realizowany w kąpeli, której zasadniczymi składnikami są: sól osadzanego metalu, substancja redukująca, związki kompleksująco-buforujące oraz proszek dyspersyjnej fazy ceramicznej. Jako reduktor w takim procesie mogą być stosowane różne substancje. W praktyce zastosowanie znajdują trzy rodzaje reduktorów chemicznych: hydrazyna i jej pochodne, wodorofosforany (I) oraz borowodorki i ich pochodne. Rodzaj zastosowanego reduktora decyduje o składzie chemicznym osnowy wytwarzanej warstwy kompozytowej. W przypadku wykorzystania reduktora z grupy hydrazyny osnowę materiału kompozytowej warstwy stanowi czysty metal. Natomiast w przypadku reduktora z dwóch pozostałych grup osnową jest roztwór stały odpowiednio fosforu lub boru w osadzonym metalu.

Do wytwarzania warstw niklowych w praktyce są najczęściej stosowane wodorofosforany (I). Złożony mechanizm tego procesu nie jest do końca wyjaśniony. Ogólnie biorąc, zachodzące przemiany chemiczne w tym procesie można opisać następującymi równaniami sumarycznymi reakcji chemicznych:



Pierwsze równanie opisuje redukcję dwudodatnich jonów niklu do postaci atomowej. Jednocześnie w wyniku reakcji dysproporcjonowania, opisanej równaniem drugim, powstaje wolny fosfor. Powoduje to, że osadzana warstwa niklu zawiera również elementarny fosfor. Powyższe reakcje przebiegają na granicy faz metal-roztwór. Zarówno ich zainicjowanie, jak i dalszy przebieg wymaga katalizatora. W takim układzie reagującym katalizatorem musi być materiał podłoża, aby zainicjować reakcje na jego powierzchni, które następnie są katalizowane przez wydzielany metaliczny nikiel, co umożliwi osadzanie warstw o dowolnej grubości.

Równoległe z reakcjami chemicznymi redoks rozproszone w kąpeli cząsteczki fazy ceramicznej są osadzane w wyniku adsorpcji na powierzchni, a następnie obudowywane przez narastającą warstwę. W efekcie tych złożonych procesów formuje się warstwa kompozytowa o amorficznej strukturze osnowy dobrze obudowująca i spójna z cząstkami fazy ceramicznej.

ZAKRES BADAŃ I ICH WYNIKI

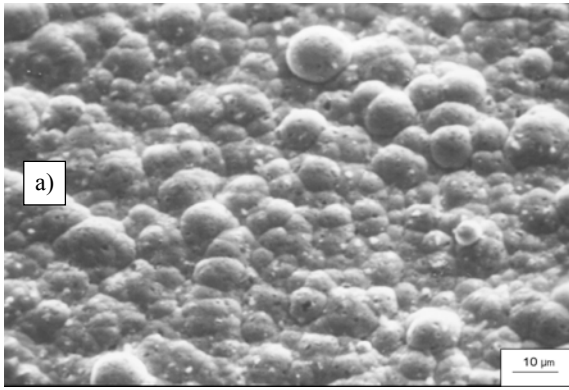
Zrealizowane badania w ramach niniejszej pracy obejmowały:

- wytworzenie warstw kompozytowych typu Ni-P-Si₃N₄ metodą redukcji chemicznej,
- analizę chemiczną materiału kompozytowego warstw,
- obróbkę termiczną warstw powierzchniowych,
- analizę fazową warstw przed i po obróbce termicznej,
- badanie mikrotwardości i odporności na zużycie przez tarcie.

Warstwy kompozytowe przeznaczone do badań były wytwarzane w kąpielach zawierających: chlorek niklu (II), diwodorofosforan (I) sodu, cytrynian sodu oraz proszek azotku krzemu. Do wytwarzania warstw stosowano polikrystaliczny proszek azotku krzemu o zróżnicowanych wymiarach ziarn.

Obraz powierzchni wytworzonych warstw oraz strukturę materiału kompozytowego warstwy w przekroju pokazano na rysunku 1.

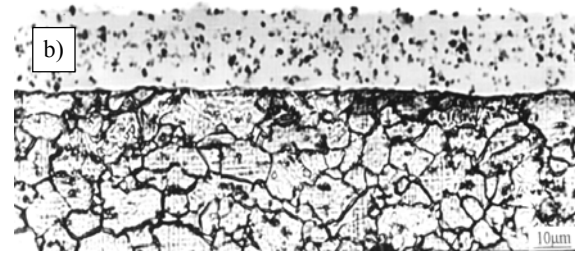
Analiza składu chemicznego materiału warstw kompozytowych wykonana za pomocą spektrometru rentgenowskiego EDS wykazała, że zawartość fosforu w osnowie warstwy wynosi 7,8% wag. Natomiast udział objętościowy dyspersyjnej fazy ceramicznej azotku krzemu w warstwie kompozytowej określony na podstawie komputerowej analizy obrazu stanowił 17%. Warstwy kompozytowe o takim składzie zostały poddane obróbce cieplnej w temperaturze 673 K w ciągu dwóch godzin. Wyniki badań składu fazowego warstw kompozytowych bez obróbki termicznej i po obróbce przedstawiono odpowiednio na rysunkach 2 i 3.



Zestawienie wyników badań mikrotwardości materiału podłoża, którym była stal St3, oraz warstw Ni, Ni-P, Ni-P-Si₃N₄ bez obróbki termicznej i po obróbce przedstawiono w tabeli 1.

Rys. 1. Mikrostruktura warstwy kompozytowej Ni-P-Si₃N₄: a) powierzchnia, b) przekrój poprzeczny

Fig. 1. Microstructure of the surface composite layer Ni-P-Si₃N₄:



a) surface, b) cross-section

Rys. 2. Dyfraktogram warstwy kompozytowej Ni-P-Si₃N₄

Fig. 2. Diffractogram of the surface composite layer Ni-P-Si₃N₄

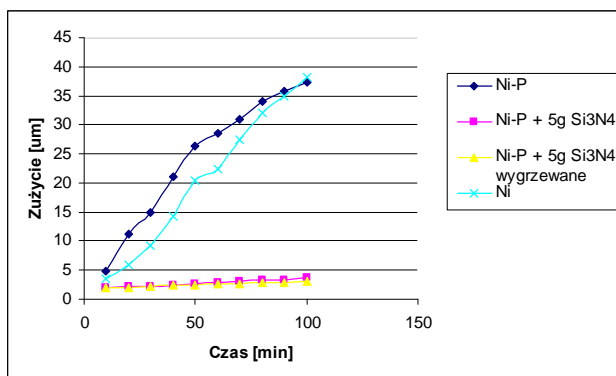
Rys. 3. Dyfraktogram warstwy kompozytowej Ni-P-Si₃N₄ po obróbce termicznej

Fig. 3. Diffractogram of the surface composite layer Ni-P-Si₃N₄ after the thermal treatments

TABELA 1. Wyniki pomiaru mikrotwardości warstw powierzchniowych
 TABLE 1. Results of the measuring of the microhardness of the composite coatings

Materiał	St3	Ni	Ni-P	Ni-P-Si ₃ N ₄	Ni-P	Ni-P-Si ₃ N ₄
					Po obróbce termicznej	
Twardość HV002	163	196	540	594	695	970

Porównanie wyników badań odporności na zużycie przez tarcie warstw powierzchniowych metodą trzy wałeczki i stożek ilustrują wykresy przedstawione na rysunku 4.



Rys. 4. Zużycie ściernie warstw powierzchniowych
 Fig. 4. The abrasion wear of the surface composite layer

PODSUMOWANIE

Zrealizowane badania wykazały, że powierzchniowe warstwy kompozytowe typu Ni-P-Si₃N₄ wytworzone metodą redukcji chemicznej charakteryzują się zwartą budową i dobrą spójnością cząstek fazy ceramicznej z metaliczną osnową. Reduktor w postaci wodorofosforanu (I), zastosowany w warunkach realizowanego procesu wytwarzania warstw, zapewnia obecność w osnowie materiału kompozytowego 7,8% wag. fosforu. Materiał kompozytowy wytworzonych warstw składa się z amorficznej osnowy Ni-P oraz krystalicznej fazy ceramicznej Si₃N₄, zawierającej obie odmiany α i β o heksagonalnej budowie, co pokazuje rysunek 2. Obróbka termiczna takich warstw powoduje przekształcenie

amorficznej osnowy Ni-P w krystaliczny Ni₃P i krystaliczny nikiel - rysunek 3.

Zawartość 7,8% wag. fosforu w amorficznym roztworze Ni-P powoduje prawie trzykrotne zwiększenie twardości (540HV002) materiału w porównaniu z czystym niklem (196HV002). Natomiast obróbka termiczna amorficznej fazy Ni-P powoduje dalszy wzrost twardości do wartości 695HV002. Obecność 17% udziału objętościowego fazy ceramicznej Si₃N₄ w materiale warstwy dodatkowo powoduje wzrost jego twardości do 594HV002 w przypadku warstwy kompozytowej bez obróbki termicznej i do 970HV002 po obróbce (tab. 1). Analiza wyników badań odporności na zużycie przez tarcie, które są przedstawione na rysunku 4, wskazuje na wyraźny wpływ zarówno obróbki termicznej, jak i obecności dyspersyjnej fazy ceramicznej na znaczne poprawienie właściwości tribologicznych materiału warstwy poprzez redukcję jego zużycia.

Obecność fosforu w niklowej osnowie warstwy kompozytowej zwiększa znacznie jej odporność na korozję [3, 4] i na zużycie przez tarcie oraz zwiększa jej twardość. Obróbka termiczna warstw kompozytowych wytworzonych metodą redukcji chemicznej, poprzez wydzielenie dyspersyjnej fazy fosforków niklu, umożliwia dodatkowe podwyższenie parametrów użytkowych warstw Ni-P-Si₃N₄.

Metody redukcji chemicznej umożliwiają wytwarzanie materiału kompozytowego warstw powierzchniowych o specyficznym składzie chemicznym oraz morfologii, które nie są możliwe do osiągnięcia innymi metodami.

LITERATURA

- [1] Hajdu J., Zabrocky S., The future of electroless nickel, Metal Finishing 2000, 98, 5, 42-46.
- [2] Steinhauser S., Wielage B., Composite coatings: manufacture, properties, and applications, SurfaceEngineering 1997, 13, 4, 289-294.
- [3] Trzaska M., Właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Al₂O₃, Inż. Mater. 2000, 112, 5, 489-491.
- [4] Trzaska M., Warunki wytwarzania i właściwości warstw kompozytowych, Inż. Mater. 2000, 119, 6, 460-462.

Recenzent
 Andrzej Wolkenberg