

Benigna Szeptycka¹

Instytut Mechaniki Precyzyjnej, ul. Duchnicka 3, 00-967 Warszawa

HYBRYDOWE NIKLOWE POWŁOKI ELEKTROCHEMICZNE Ni-SiC-PTFE

Badania dotyczyły możliwości wytwarzania powłok kompozytowych o właściwościach samosmarujących. Niklowe hybrydowe kompozyty osadzano elektrochemicznie z kąpeli o małej zawartości jonów niklu (45 g/dm^3), używając jako cząstek ceramicznych SiC i jako cząstek polimerowych PTFE (politetrafluoroetylen). Badano wpływ pH, gęstości prądu, temperatury i stężenia cząstek na jakość kąpeli niklowej i określono optymalne parametry jej pracy. Przyjęto dla kąpeli nazwę HKT-2000 i poddano ją badaniom mającym na celu ustalenie wstępnych parametrów konserwacji kąpeli. Zawartość cząstek w warstwie kompozytowej oznaczano metodą wagową. Otrzymane powłoki poddano badaniom odporności na zużycie oraz współczynnika tarcia. Hybrydowe kompozytowe powłoki niklowe Ni-SiC-PTFE wytworzone w tej pracy odznaczają się dobrą odpornością na zużycie i mniejszym współczynnikiem tarcia w porównaniu z powłokami niklowymi.

THE HYBRID NICKEL ELECTROCHEMICAL COATINGS Ni-SiC-PTFE

The investigations for producing a solid lubricant self-supplying-type co-deposited nickel coating have been made. Nickel plating bath with a low concentration of the nickel ions (45 g/dm^3) and the ceramic particles: SiC with PTFE (polytetrafluoroethylene) as polymer particles were used for deposition of the hybrid composite electrochemical nickel coatings. The effect of the pH (Fig. 1), the current density (Fig. 2), temperature and particle concentration on quality of the plating bath was investigated and its optimum parameters were determined. The bath to be received the name HKT-2000 and was investigated for the purpose settlement of the preliminary parameters of the bath conservation. The weight percentage of the dispersed phase in the coatings was determined (Fig. 3). The wear resistance and the coefficient of friction of the deposited coatings were determined (Tab. 1). The nickel hybrid composite coatings Ni-SiC-PTFE with the smaller coefficient of friction and the good wear resistance than those of the electrodeposited nickel were obtained.

WSTĘP

Technologie osadzania kompozytowych powłok elektrochemicznych (KPE) (composite electrochemical coatings CEC) są uznane w ostatniej dekadzie jako techniki, które oferują możliwości otrzymywania powłok o unikalnych właściwościach. Najwięcej publikacji naukowych dotyczy powłok Ni- Al_2O_3 i Cu- Al_2O_3 . Zastosowanie w przemyśle ogranicza się głównie do powłok Ni-SiC. Stosuje się je w przemyśle samochodowym do nowej generacji silników samochodowych wytwarzanych z lekkich stopów glinu oraz w fabrykach europejskich i japońskich w najbardziej nowoczesnych modelach samochodów. To przedarcie się elektrochemicznych powłok kompozytowych do przemysłu stwarza gwarancję dalszego wzrostu zainteresowania tymi powłokami o unikalnych właściwościach fizycznych, chemicznych i mechanicznych. Wiodącym obszarem zastosowań materiałów kompozytowych jest przemysł transportowy. Dalszymi strefami możliwych wdrożeń KPE są: oprzyrządowania wysokotemperaturowe w elektronice, maszyny i urządzenia w rolnictwie, wyposażenie medyczne oraz wyroby o przeznaczeniu sportowym i rekreacyjnym.

Cząstki PTFE są praktycznie odporne na działanie chemikaliów, nie wchłaniają wody, mają duży zakres

temperatury pracy (-190 do $+260^\circ\text{C}$) i doskonałą charakterystykę zużycia i starzenia. Mają również bardzo mały współczynnik tarcia (ok. 0,02) i dzięki temu doskonałe właściwości poślizgowe i zmniejszające przyczepność. Cząstki PTFE wbudowane w powłokę niklową powodują znaczne obniżenie jej współczynnika tarcia, wzrost odporności na zużycie, brak przyczepności do powierzchni wytworzonej warstwy kompozytowej. Zainteresowanie praktyczne powłokami tego typu wzrasta i oprócz zastosowań już znanych, takich jak pokrywanie tymi powłokami elementów trących w mechanizmach, urządzeniach hydraulicznych, części mechanizmów narażonych na powstawanie osadów i nagarów czy form wtryskowych, ostatnio pojawiły się doniesienia o zastosowaniu tych kompozytów jako nowych elektrod do syntez związków organicznych [1, 2].

Doniesienia literaturowe dotyczące badań nad osadzaniem takich powłok ukazują się bardzo rzadko [3-5]. W wyniku badań nad wytwarzaniem warstw Ni-PTFE [6, 7] otrzymano powłoki kompozytowe Ni-PTFE o zróżnicowanym składzie i właściwościach.

Dostępne publikacje omawiają powłoki Ni-obojętne inkluzje [8, 9], ale nie znaleziono publikacji dotyczących osadzania hybrydowych powłok Ni-PTFE-SiC.

¹ dr inż.

Prace badawcze dotyczące osadzania hybrydowych powłok niklowo-polimerowo-ceramicznych dostarczyły dużo danych porównawczych w zakresie właściwości chemicznych, fizycznych i mechanicznych pomiędzy powłokami niklowymi z cząstkami ceramicznymi oraz cząstkami PTFE [10]. Doświadczenie i wyniki tych badań pozwoliły na podjęcie badań nad opracowaniem technologii nakładania hybrydowych elektrochemicznych powłok Ni-SiC-PTFE, które odznaczałyby się bardzo dobrą odpornością na zużycie i zmniejszonym współczynnikiem tarcia.

Celem badań było opracowanie wyjściowych parametrów technologicznych elektroosadzania kompozytowych hybrydowych powłok Ni-SiC-PTFE, badania składu i właściwości eksploatacyjnych otrzymywanych warstw oraz otrzymanie podstawowych danych dla technologii osadzania hybrydowych kompozytowych warstw Ni-PTFE-SiC, odznaczających się dobrym wyglądem, dobrą jakością i odpowiadających podwyższonym wymaganiom eksploatacyjnym.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Skład badanych roztworów elektrolitów

Do badań elektroosadzania hybrydowych kompozytowych powłok niklowych użyto niskostężeniowej kąpieli do niklowania o składzie: $130 \text{ g/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$, $70 \text{ g/dm}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $45 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$.

W celu uzyskania powłok niklowych o prawidłowych (ściskających) naprężeniach własnych i dobrym wygładzie użyto dodatku HRN w ilości 20 ml/dm^3 .

Do badań zastosowano SiC 1000 techniczny i handlową dyspersję tarflenową oraz kationowy wysokofluorowany związek powierzchniowo czynny (WFK), który posłużył do sporządzania dyspersji cząstek w kąpeli niklowej.

Metodyka pomiarów

Badania wykonano, nakładając powłoki niklowe z kąpeli o pH $3,8 \div 4,4$ i temp. $45 \div 50^\circ\text{C}$, zawierającej dodatek HRN oraz $2 \div 10 \text{ g/dm}^3$ cząstek ceramicznych i $10 \div 50 \text{ g/dm}^3$ dyspersji tarflenowej. Stosowano podłoże z blachy miedzianej, spasywowane tak, aby dało się zdjąć nałożoną warstwę, gęstości prądu $1 \div 5 \text{ A/dm}^2$ i czas nakładania (zależnie od gęstości prądu) $24 \text{ min} \div 2 \text{ godz}$.

Zawartość cząstek dyspersyjnych w badanych powłokach oznaczano metodą grawimetryczną, rozpuszczając te powłoki w kwasie solnym 1:1.

W celu zbadania odporności na zużycie wytworzonych warstw kompozytowych przyjęto technikę badań opartą na mikroprocesorowym zestawie tribologicznym T - 05 - tester typu rolka - klocek (prod. MCNEMT Radom). Warunki badań w testerze były następujące:

- zestawienie par ciernych - próbka (Ni-SiC-PTFE), przeciwpróbka (stal hartowana);

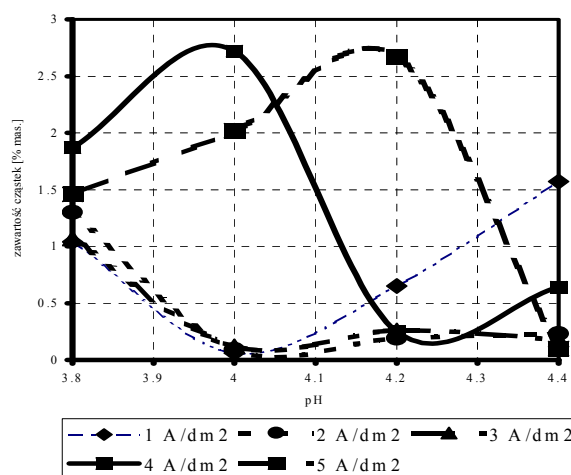
- liniowa prędkość poślizgu - $0,5 \text{ m/s}$;
- obciążenie - $20, 50 \text{ N}$;
- warunki współpracy powierzchni - na sucho;
- czas trwania próby 1 godzina = $14\,750$ obrotów;
- średnica pierścienia - przeciwpróbki ok. 35 mm .

Do badań wykorzystano próbki hybrydowe powłok kompozytowych Ni-SiC-PTFE nałożone na powierzchnię badaną klocka o szerokości $6,35 \text{ mm}$. Czas nakładania: 30 min , temp. 45°C , pH kąpeli $4,0$, gęstość prądu 4 A/dm^2 . Powłoki kompozytowe nakładano jednocześnie na trzy klocki umieszczone w specjalnym uchwycie teflonowym, zapewniającym pokrycie wklęsłej powierzchni klocka, która jest powierzchnią poddawaną badaniom zużyciowym. Do badań porównawczych nałożono w tych samych warunkach powłoki niklowe z kąpeli KGN-97.

Wyniki badań

Badania wpływu podstawowych parametrów elektroosadzania na jakość powłok Ni-PTFE-SiC przedstawiono na wykresach:

- pH w temp. 45°C (rys. 1)
- gęstości prądu w temp. 50°C (rys. 2).



Rys. 1. Zależność zawartości cząstek SiC i PTFE w powłoce hybrydowej od pH kąpeli

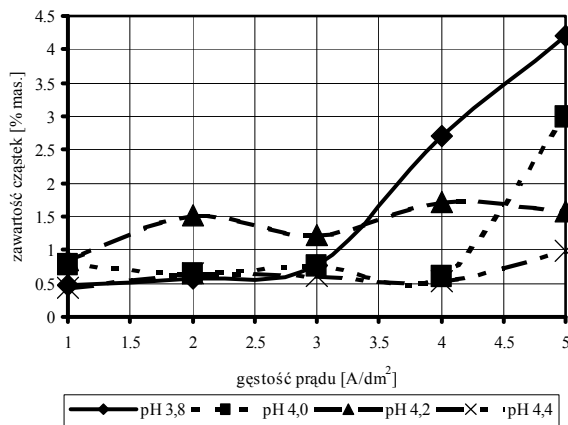
Fig. 1. Dependence of SiC and PTFE particle concentration in hybride coating on pH of bath. Temp. 45°C , $2,5 \text{ g/l SiC}$, 20 g/l PTFE

Wyniki badania eksploatacyjnego kąpeli przedstawiono na rysunku 3. W tabeli 1 umieszczono wyniki badań zużyciowych.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z przedstawionych wyników badań można sformułować wniosek, że korzystny zakres pH dla pracy kąpeli to $3,8 \div 4,2$, a korzystna gęstość prądu $4 \div 5 \text{ A/dm}^2$. Dlate-

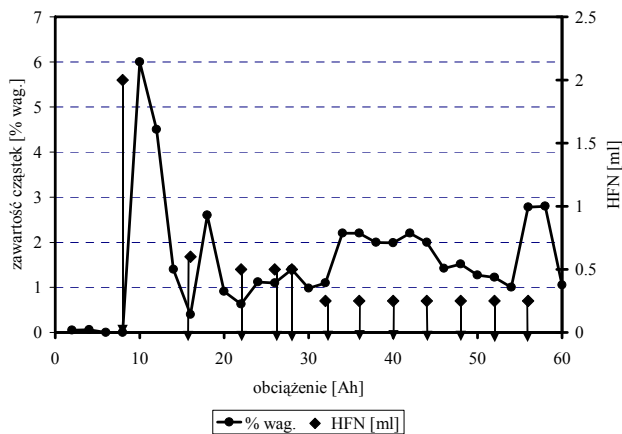
go do dalszych badań przyjęto te dwa zakresy param-



trów osadzania powłok hybrydowych.

Rys. 2. Zależność zawartości cząstek SiC i PTFE w powłoce hybrydowej od gęstości prądu

Fig. 2. Dependence of SiC and PTFE particle concentration in the hybride coating on the current density. Temp. 50°C, 2.5 g/l SiC, 20 g/l PTFE



Rys. 3. Konserwacja kąpeli HKT- 2000

Fig. 3. Maintenance of HKT-2000 bath

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że wzrost zawartości SiC w kąpeli nie jest warunkiem koniecznym do uzyskania warstw o dużej zawartości wbudowanych cząstek. Wzrostowi zawartości SiC do 10 g/dm³ przeważnie towarzyszył spadek zawartości cząstek w powłoce hybrydowej.

Przedstawione wyniki badań pozwoliły na wybór składu kąpeli i parametrów osadzania hybrydowych powłok Ni-SiC-PTFE o przeciętnej zawartości cząstek w powłoce hybrydowej 2% mas. Przyjęto dla kąpeli nazwę HKT-2000 i następujący skład kąpeli: 130 g/dm³ NiSO₄ · 7H₂O, 70 g/dm³ NiCl₂ · 6H₂O, 45 g/dm³ H₃BO₃, dodatek blaskotwórczy HRN w ilości 20 ml/dm³ kąpeli, 5 g/dm³ SiC, 20 g/dm³ PTFE (40 ml dyspersji tarflenowej), 32 ml/dm³ roztworu WFK oraz następujące parametry osadzania: temp. 45°C, pH 4,0, gęstość prądu 4 A/dm², mieszanie mechaniczne. Kąpiel o objętości 1 dm³ poddano badaniom mającym na celu ustalenie wstępnych parametrów konserwacji kąpeli.

Powłoki hybrydowe o grubości około 20 μm nakładano na podłoże z blachy miedzianej o powierzchni 1 dm², przygotowane do usunięcia tej powłoki z podłoża w celu ilościowego oznaczenia zawartości wbudowanych cząstek. Kąpiel uzupełniano dodatkiem konserwującym w zależności od przepracowanych amperogodzin, wyglądu powłoki i zawartości wbudowanych cząstek. Kąpiel przepracowała 60 Ah/dm³. Na rysunku 3 pokazano przebieg pracy kąpeli i zawartość cząstek w powłoce hybrydowej w trakcie przepracowywania. Po tym okresie pracy stwierdzono nieodwracalną koagulację części dyspersji osadzanych cząstek SiC i PTFE i zmniejszenie zawartości tych cząstek w osadzonej powłoce hybrydowej do 1% mas.

Wykonano również wstępne badania właściwości użytkowych osadzonej warstwy - współczynnik tarcia i odporność na zużycie. Wyniki tych prób przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Wyniki badania współczynnika tarcia i odporności na zużycie w warunkach tarcia suchego warstw Ni-SiC-PTFE i Ni. Czas próby 60 min, prędkość liniowa 0,5 m/s

TABLE 1. The results of the investigation of Ni-SiC-PTFE and Ni layer's coefficient of friction and wear resistance under the dry friction conditions. The test time 60 min, the linear velocity 0.5 m/s

Warstwa badana	Obciążenie styku N	Współczynnik tarcia		Ubytek masy pokryć, mg/cm ²	
		Próbka	Średnia	Próbka	Średnia
Ni-SiC-PTFE	20	0,09	0,10	0,58	0,53
		0,11		0,58	
		0,09		0,42	
Ni-SiC-PTFE	50	0,04	0,04	0,33	0,36
		0,06		0,25	
		0,02		0,50	
Ni	20	0,30	0,32	0,33	0,31
		0,33		0,33	
		0,33		0,25	
Ni	50	0,24	0,24	0,25	0,28
		0,25		0,25	
		-		0,33	

Przedstawione wyniki badań są pierwszymi próbami oceny osadzonych powłok hybrydowych Ni-SiC-PTFE w styku ślizgowym suchym i dlatego nie można wyciągnąć z nich wniosków zbyt szczegółowych. Kontynuacja tematu pozwoli na szersze badania tribologiczne i powiązanie ich wyników ze składem hybrydowej powłoki Ni-SiC-PTFE.

Kąpiel HKT-2000 wymaga dalszych badań w skali ćwierć- i półtechnicznej w celu dopracowania parametrów konserwacji kąpeli prowadzących do stabilności jej pracy i wydłużenia żywotności przed regeneracją, a także sposobu regeneracji.

Wyniki badań zależności zawartości cząstek SiC i PTFE w powłoce w funkcji pH, gęstości prądu, temperatury oraz zawartości cząstek SiC i PTFE w kąpeli pozwoliły wybrać takie parametry osadzania, przy których otrzymuje się powłoki hybrydowe Ni-SiC-PTFE o przeciętnej zawartości cząstek około 2% mas.

Kąpiel HKT-2000 może być wartościową propozycją dla galwanizerni, w których pokrywa się detale wymagające podwyższonych parametrów zużyciowych i małego współczynnika tarcia dla pracującej powierzchni.

LITERATURA

- [1] Kunugi Y., Kymada R., Nonaka T., *J. Electroanal. Chem.* 1991, 313, 215.
- [2] Kunugi Y., Nonaka T., Chong Y., Watanabe N., *Electrochim. Acta* 1992, 37(2), 353.
- [3] Teterina N.M., Haldeev G.V., *Zashchita Metallov* 1992, 28, 473.
- [4] Poeton A.R., *Composite Coatings for Advanced Performance, Metals and Materials* 1988, 702.
- [5] Ramesh Babu G.N.K., Mohan S., *Plating and Surf. Finish.* 1995, 4, 86.
- [6] Szeptycka B., Przybylska D., Raczyńska J., *Inż. Powierz.* 1997, 1.
- [7] Szeptycka B., Raczyńska J., Przybylska D., *Antykorozyjne elektrochemiczne kompozytowe warstwy niklowe o małym współczynniku tarcia, Materiały V Ogólnopolskiej Konferencji Korozja'96 - Teoria i praktyka, vol. 3, 723, Gdańsk 17-20.09.1996.*
- [8] Helle K., Walsh F., *Trans. Inst. Metal Finish.* 1997, 75(2), 53.
- [9] Helle K., *Finishing* 1997, 1, 28.
- [10] Szeptycka B., *Inż. Powierz.* 1999, 2, 8.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg