

Magdalena Kowalewska<sup>1</sup>, Maria Trzaska<sup>2</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, e-mail: mk@inmat.pw.edu.pl, matrz@inmat.pw.edu.pl

## WŁAŚCIWOŚCI TRIBOLOGICZNE WARSTW Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Przedstawiono wyniki badań wpływu struktury warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytwarzanych metodą redukcji elektrochemicznej na ich właściwości tribologiczne. Badania obejmowały warstwy kompozytowe o mikrokryształicznej osnowie Ni oraz mikrometrycznych wymiarach cząstek ceramicznej fazy dyspersyjnej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i warstwy o nanokryształicznej strukturze osnowy oraz nanometrycznych wymiarach cząstek fazy ceramicznej. W celach porównawczych badano również warstwy tylko nikłowe o strukturach mikro- i nanokryształicznych. Przedstawiono morfologię samej dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz wytworzonych warstw. Określono stopień rozwinięcia powierzchni warstw nikłowych i kompozytowych. Zmierzono mikrotwardość materiałów badanych warstw. Badania tribologiczne zrealizowano na stanowisku ze smarowanym węzłem ciernym typu trzy walczki-stożek. Określono przebieg zużycia ściernego badanych materiałów w funkcji czasu trwania próby tarcia. Przedstawiono morfologię powierzchni badanych materiałów po próbach tribologicznych. Badania warstw Ni oraz warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wykazały, że zarówno zwiększenie stopnia rozdrobnienia struktury materiału osnowy, jak i zmniejszenie wielkości cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej zmniejsza wielokrotnie ich zużycie ściernie.

Słowa kluczowe: warstwy nikłowe, warstwy kompozytowe, struktura, właściwości tribologiczne

## TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> COMPOSITE LAYERS

The influence of the structure of Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite layers produced by the electrochemical method on their tribological properties are presented. Investigations concern the composite layers with microcrystalline nickel matrix and micro-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse phase, as well as composite layers with nanocrystalline nickel matrix and nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse phase. For comparison purposes also microcrystalline and nanocrystalline nickel layers have been investigated. Morphologies of the phase composition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders are performed (Fig. 1). Results of morphological and surface forms examinations of the nickel and composite layers are shown in Figures 2 and 3, and in Figures 5 and 6, respectively. Distributions of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phase particles in nickel matrix are presented in Figure 4. The roughness of the nickel and composite layers are also studied (Fig. 7). Results of examinations of the hardness of the Ni and Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers are reported (Table 1). The course of wear tests as time functions of duration of attempt of the Ni and Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers are presented in Figure 8. The morphologies of nickel and composite layers and their counter samples after wear tests are shown in Figure 9. Increases of the microhardness of nanocrystalline composite layers Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse ceramic phase in comparison with microcrystalline composite layers are identified. In conclusion, it has been checked also that the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse phase involved into nanocrystalline as well as microcrystalline Ni surface layers importantly decreases their abrasion wear.

Keywords: nickel layers, nanocrystalline composite layers, structure, abrasion wear properties

## WPROWADZENIE

Szybki rozwój techniki zwiększa wymagania stawiane aktualnie materiałom stosowanym w praktyce zarówno w zakresie ich właściwości mechanicznych, jak i odporności na korozję oraz na zużycie tribologiczne. Procesów degradacji korozyjnej części maszyn, jak i występowania niekorzystnych zjawisk wynikających z mechanicznej współpracy powierzchni podlegających tarceniu nie można całkowicie uniknąć. Można je jednak znacznie zredukować poprzez odpowiednie przygotowanie samej powierzchni oraz właściwy dobór materiału warstwy powierzchniowej. Klasyczne materiały powłokowe nie zawsze zapewniają odpowiednią twardość, dobre właściwości tribologiczne czy też odpowiednią ochronę korozyjną. Z tego powodu obecnie uwidacznia się duże zainteresowanie w technice powłokami z materiałów kompozytowych. Takie materiały, łącząc w sobie

cechy charakterystyczne materiału osnowy i fazy dyspersyjnej, pozwalają projektować ich odpowiednie właściwości eksploatacyjne oraz tak sterować nimi w procesie technologicznym, aby spełniały wymagania użytkownika [1-7].

Właściwości warstw, które decydują o jakości wyrobu, jego prawidłowym działaniu oraz okresie użytkowania zależą zarówno od składu chemicznego, jak i struktury materiału, z którego są zbudowane. Poprzez odpowiedni dobór materiału osnowy i fazy ceramicznej, ich wzajemnych proporcji oraz wytworzenie odpowiedniej struktury można projektować żądane właściwości wytwarzanych warstw kompozytowych. Efektywne właściwości takich materiałów są wynikiem uzupełniania się właściwości osnowy i fazy dyspersyjnej oraz ich wzajemnego współdziałania. Metoda elektrochemiczna

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

umożliwia wytworzenie materiału kompozytowego typu metal-ceramika. Kompozyt taki charakteryzuje się trwałym i wytrzymałym połączeniem tych dwóch tak znacznie różniących się materiałów, jak również zapewnia dobrą adhezję warstwy do podłoża, a także pozwala wytworzyć warstwy o żądanej grubości na całej pokrywanej powierzchni. Dyspersyjna faza ceramiczna wbudowana w metalową warstwę powierzchniową zwiększa jej właściwości wytrzymałościowe, twardość, odporność na zużycie przez tarcie oraz odporność korozyjną [8]. Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy są wytworzone metodą redukcji elektrochemicznej warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o:

- mikrokryształicznej osnowie niklowej i mikrometrycznych wymiarach cząstek ceramicznej fazy dyspersyjnej,
- nanokryształicznej strukturze osnowy i nanometrycznych wymiarach cząstek fazy ceramicznej.

W celach porównawczych badania obejmowały również warstwy tylko niklowe o strukturach mikro- i nanokryształicznej.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy niklowe o mikrokryształicznej strukturze wytwarzane były w kąpeli Watts, zaś warstwy o strukturze nanokryształicznej - w kąpeli Watts modyfikowanej dodatkiem substancji organicznej. Natomiast warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpielach zawierających odpowiedni proszek fazy ceramicznej w ilości 20 g/dm<sup>3</sup> kąpeli. Wszystkie warstwy osadzone były na powierzchni próbek ze stali St3S po standardowym ich przygotowaniu. Temperatura kąpeli w czasie procesu osadzania warstw wynosiła 318 K, a gęstość prądu katodowego - 3 A/dm<sup>2</sup>. Aby zapobiec sedimentacji cząstek proszku oraz zapewnić jednorodność zawiesiny i ułatwić transport cząstek fazy ceramicznej, stosowano mechaniczne mieszanie kąpeli z szybkością 500 obr/min - w przypadku kąpeli zawierającej mikrometryczny proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i 1000 obr/min - w przypadku kąpeli z nanometrycznym proszkiem azotku krzemu.

Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano dwa rodzaje proszków:

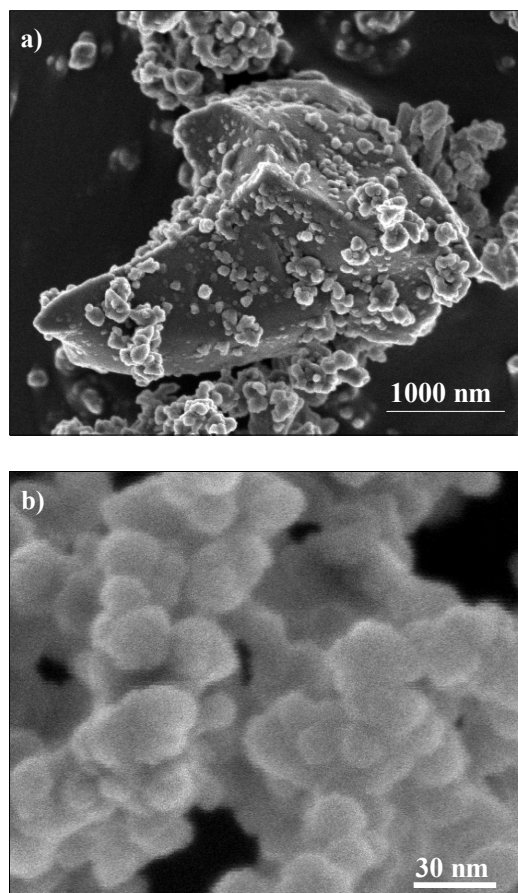
- polikryształiczny proszek azotku krzemu charakteryzujący się mikrometrycznym wymiarem cząstek i dużym ich zróżnicowaniem (rys. 1a),
- amorficzny proszek azotku krzemu o dość zbliżonych nanometrycznych wymiarach cząstek (rys. 1b).

Topografię powierzchni warstw oraz zróżnicowanie morfologii ich struktury badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego S-3500N firmy HITACHI. Badania geometrycznej struktury powierzchni wytworzonych warstw przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych (AFM) NanoScope MultiMode firmy Digital Instruments w trybie kontaktowym. W

wyniku przeprowadzonych badań powierzchni za pomocą mikroskopu sił atomowych określono chropowatość wytworzonych warstw ( $R_a$ ) jako średnie arytmetyczne odchylenie profilu chropowatości, stanowiące średnią arytmetyczną wartość bezwzględnych odchyleń profilu od linii średniej w przedziale odcinka elementarnego  $l$ , a mianowicie:

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| ds \quad (1)$$

gdzie  $y(x)$  - funkcja profilu chropowatości.



Rys. 1. Morfologia stosowanych proszków Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) krystalicznych, b) amorficznych

Fig. 1. Morphologies of used Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders: a) polycrystalline, b) amorphous

Chropowatość  $RMS$  (Root-mean Square Roughness), jako średnie kwadratowe odchylenie profilu chropowatości, obliczano zgodnie z zależnością

$$RMS = \left[ \sum_i (Z_i - Z_{\text{śred}})^2 / N \right]^{1/2} \quad (2)$$

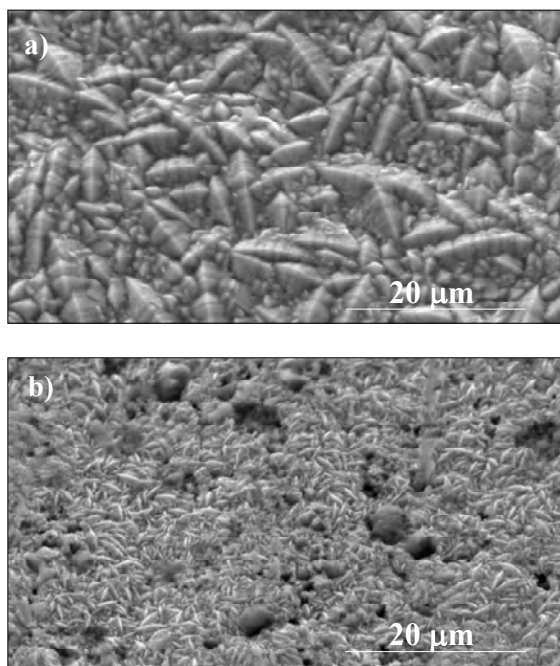
gdzie:  $Z_i$  - odległość  $i$ -tego punktu od średniego poziomu  $Z_{\text{śred}}$ ,  $N$  - liczba punktów pomiarowych.

Zawartość fazy dyspersyjnej  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w materiale wytworzonych warstw kompozytowych określono metodami metalografii ilościowej oraz komputerowej analizy obrazu.

Do określania tarciovo-zużyciowych właściwości materiału warstw powierzchniowych  $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz warstw  $\text{Ni}$  stosowano metodę trzy wałeczki-stożek. Zużycie materiału w wyniku tarcia ślizgowego realizowano za pomocą testera typu T-10 wyposażonego w komputerowy układ sterowania i przetwarzania danych. W skojarzeniu tarciowym stosowano przeciwpróbkę ze stali 45 ulepszonej cieplnie do twardości 30 HRC. W próbach stosowano smarowanie zanurzeniowe w oleju SAF 30 oraz stały nacisk na jednostkę powierzchni, wynoszący 50 MPa. Jako kryterium odporności na zużycie przyjmowano głębokość wytarcia badanych próbek.

## WYNIKI BADAŃ

Dyspersyjna faza ceramiczna wbudowująca się w osnowę niklową ma wpływ zarówno na morfologię, jak i chropowatość warstw kształtowanych w procesie elektrokryształizacji, co prezentują rysunki 2-6.

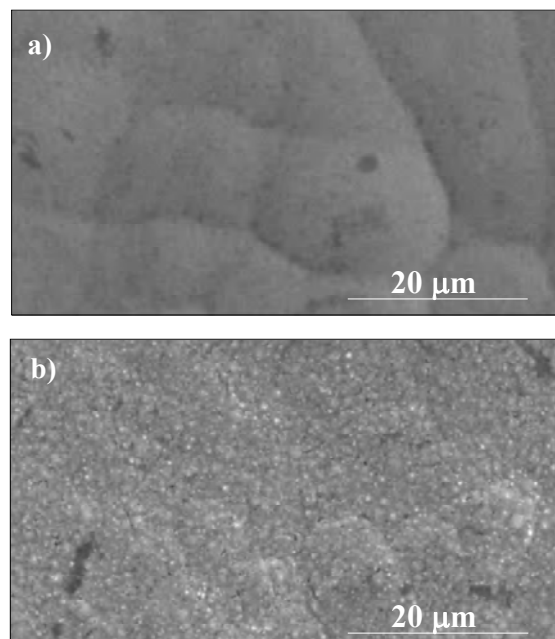


Rys. 2. Morfologia warstw o strukturze mikrokryształicznej: a) niklowych, b) kompozytowych

Fig. 2. Morphologies of: a) nickel, b) composite layers

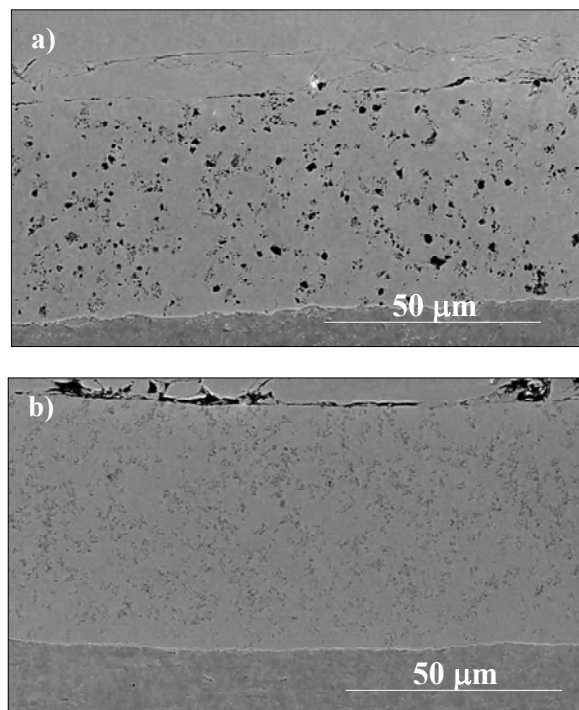
Wszystkie wytworzone warstwy wykazują zwartą i jednorodną strukturę. Podkreślić należy, że warstwy kompozytowe charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej w objętości materiału (rys. 4).

Udział objętościowy fazy ceramicznej  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w warstwach kompozytowych o strukturze mikrometrycznej jest rzędu 18%, a w przypadku warstw nanokompozytowych wynosi około 8%.



Rys. 3. Morfologia warstw nanokryształicznych: a) niklowych, b) kompozytowych

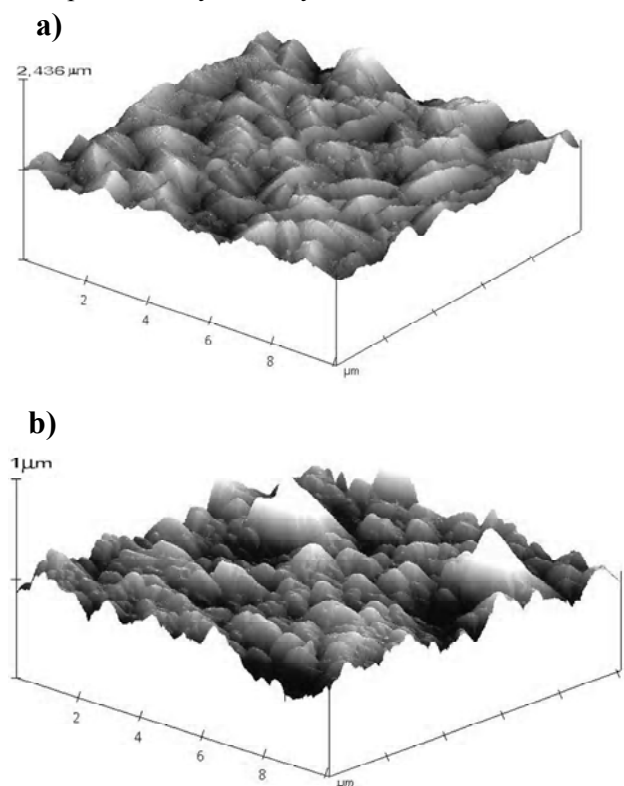
Fig. 3. Morphology of: a) nickel layer deposited in Watts' bath with organic compound D1, b) nanocomposite layer



Rys. 4. Struktura w przekroju poprzecznym warstw: a)  $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4$  mikrokryształicznych, c)  $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4$  nanokryształicznych

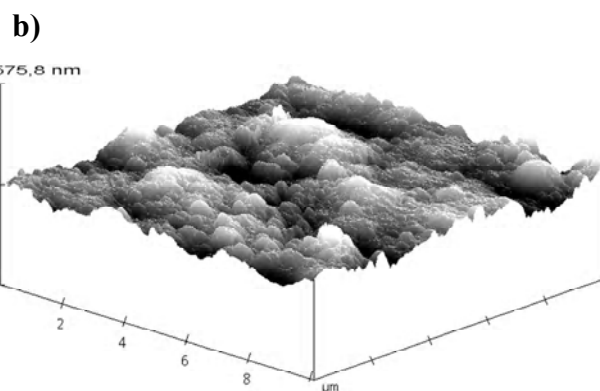
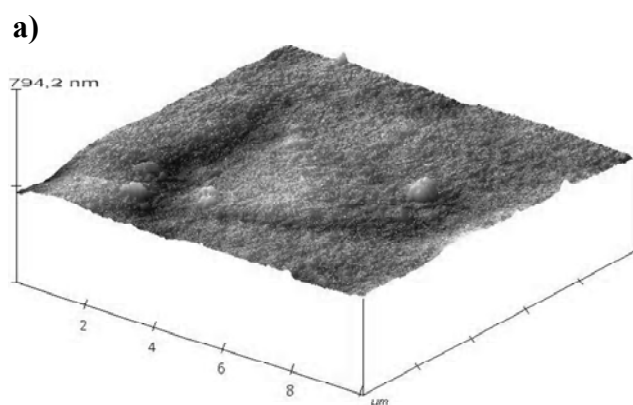
Fig. 4. Image of the material composition in the cross section of the layers: a) microcrystalline  $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4$ , b) nanocrystalline  $\text{Ni}/\text{Si}_3\text{N}_4$

Na właściwości tribologiczne warstw powierzchniowych ma wpływ również geometria ich powierzchni. Badania za pomocą mikroskopu sił atomowych pozwoliły dokładniej przeanalizować morfologię, topografię i chropowatość wytwarzanych warstw.



Rys. 5. Ukształtowanie powierzchni warstw o strukturze mikrokrystalicznej: a) niklowych, b) kompozytowych

Fig. 5. Surface forms with microcrystalline structures of: a) nickel layers, b) composite layers

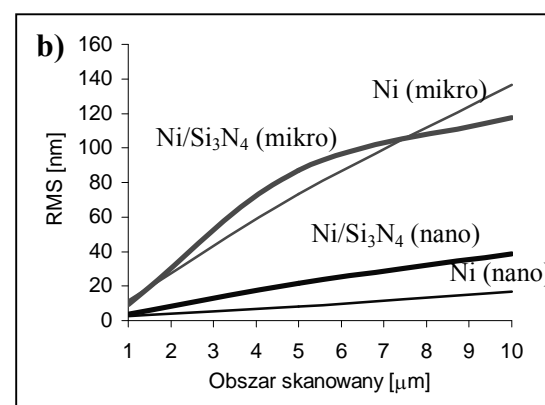
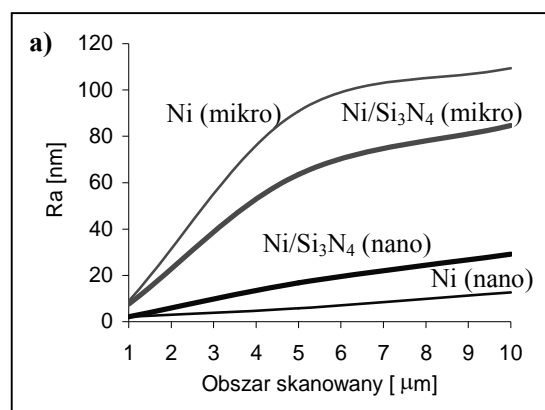


Rys. 6. Ukształtowanie powierzchni warstw nanokrystalicznych: a) niklowych, b) kompozytowych

Fig. 6. Surface forms with microcrystalline structures of: a) nickel layers, b) composite layers

Powierzchnie warstw widoczne na rysunkach 5 i 6 stanowią dopełnienie obrazów uzyskanych za pomocą mikroskopu skaningowego i są z nimi w dobrej korelacji.

W przypadku warstw Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o strukturze mikrokrystalicznej wbudowujące się cząstki azotku krzemu powodują zwiększenie stopnia rozdrobnienia struktury osadzanego niklu oraz wygładzenie powierzchni wytworzonych warstw (rys. 7). Natomiast w przypadku warstw Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o strukturze nanokrystalicznej wbudowanie w nanokrystaliczną osnowę niklową amorficznego proszku azotku krzemu powoduje rozwinięcie powierzchni wytworzonych warstw i zwiększenie ich chropowatości (rys. 7).



Rys. 7. Wykresy chropowości wytworzonych warstw przedstawione jako:  
a)  $R_a$ , b)  $RMS$

Fig. 7. Diagrams of roughness of produced layers exhibited as: a)  $R_a$ ,  
b)  $RMS$

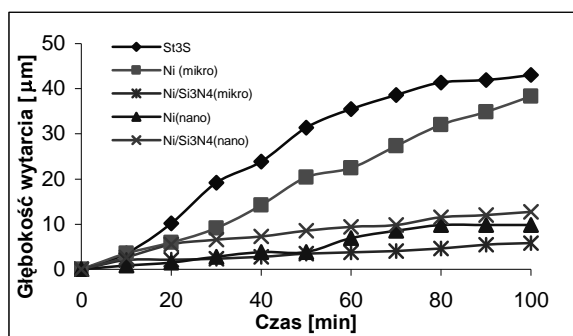
Wbudowanie dyspersyjnej twardej fazy ceramicznej  $Si_3N_4$  w osnowę niklową oraz zwiększenie stopnia rozdrobnienia struktury niklu wpływa na twardość materiału warstw osadzanych metodą elektrochemiczną, co przedstawia tabela 1.

TABELA 1. Wyniki pomiarów mikrotwardości  $HV_{0,02}$   
TABLE 1. Results of investigations of microhardness  $HV_{0,02}$

Materiał	St3S	Ni (mikro)	Ni (nano)	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (mikro)	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nano)
$HV_{0,02}$	166	262	526	453	717

Warstwy niklowe o strukturze nanokrystalicznej wykazują dwukrotnie większą twardość od twardości warstw niklowych o mikrokryształicznej strukturze. Wbudowanie cząstek twardej ceramicznej fazy  $Si_3N_4$  w osnowę niklową powoduje wzrost twardości warstw o ponad 70% w przypadku struktury mikrokryształicznej i prawie o 40% w przypadku materiału nanokrystalicznego.

Głównym celem rozdrobnienia struktury niklu oraz wbudowania twardej dyspersyjnej fazy ceramicznej  $Si_3N_4$  w warstwę niklową jest poprawienie właściwości eksploatacyjnych materiału, a zwłaszcza odporności na zużycie w wyniku tarcia. Próbie ścierania zostały poddane warstwy kompozytowe, a także, w celach porównawczych, warstwy niklowe i materiał podłoża, czyli stal St3S. Wyznaczono zużycie ściernie badanych materiałów w zależności od czasu trwania próby tarcia (rys. 8).



Rys. 8. Zużycie ściernie wytworzonych warstw i materiału podłoża stali St3S

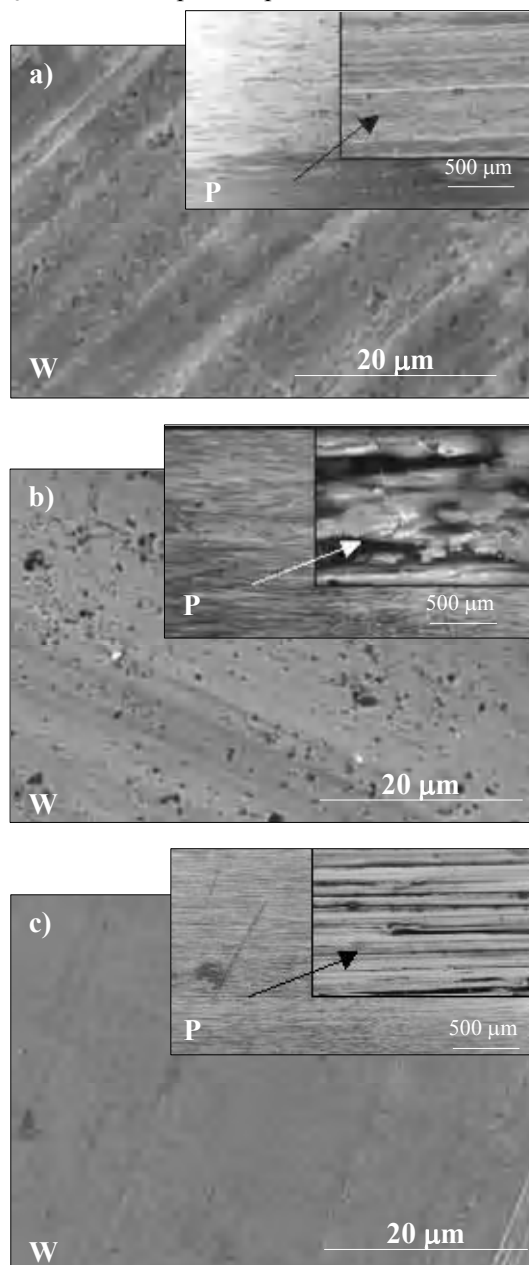
Fig. 8. The abrasion wear of the surface layers and substrate St3S

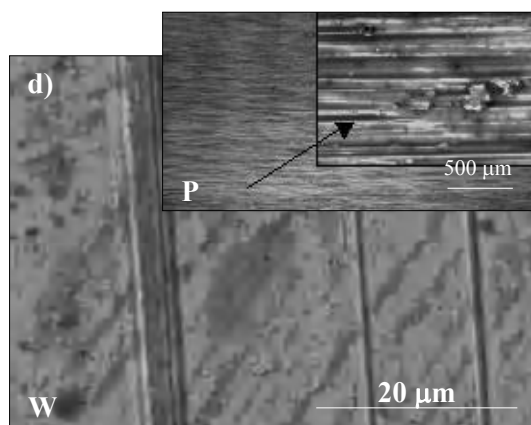
Z analizy wykresów zużycia ściernego badanych materiałów wynika, że najmniejszą odporność na zużycie ściernie, poza materiałem podłoża, wykazują warstwy niklowe o mikrokryształicznej strukturze. Większa odporność na zużycie ściernie warstw niklowych o nanokrystalicznej strukturze jest efektem zwiększenia udziału granic ziarn w umocnieniu materiału. Również cząstki azotku krzemu wbudowane zarówno w mikrokrysta-

liczną, jak i w nanokrystaliczną osnowę niklową powodują umocnienie tak wytworzonego materiału i poprawę jego właściwości tribologicznych. Zużycie warstwy materiału kompozytowego Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o mikrokryształicznej strukturze jest ponad 7-krotnie mniejsze w porównaniu ze zużyciem warstwy wytworzonej tylko z samego materiału osnowy Ni. Natomiast w przypadku nanokrystalicznych warstw Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zużycie ściernie jest większe o 20% w stosunku do warstw wytworzonych tylko z niklu nanokrystalicznego.

O jakości warstw powierzchniowych wytworzonych elektrochemicznie decyduje również ich spójność z materiałem podłoża.

W wyniku przeprowadzonych badań i analizy zniszczeń powstałych podczas ścierania na próbkach walcowych i przeciwpróbkach stożkowych można stwierdzić, że wszystkie badane warstwy wykazują dobrą współpracę z materiałem przeciwpróbki.





Rys. 9. Ślady wytarcia warstw (W) i odpowiadających im przeciwpórek (P): a) Ni mikrokryształicznych, b) Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mikrokryształicznych, c) Ni nanokryształicznych, d) Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanokryształicznych

Fig. 9. Traces of wear wipes of layers (W) and corresponding anti-samples (P): a) microcrystalline Ni, b) microcrystalline Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) nanocrystalline Ni, d) nanocrystalline Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Na powierzchniach po próbie ścierania (rys. 9) obserwuje się równe wytarcia z niewielkimi zarysowaniami bez widocznych wykruszeń oraz innych defektów zarówno w przypadku samych warstw, jak i przeciwpórek. Pod wpływem obciążenia w czasie trwania próby tarcia żadna z badanych warstw nie uległa dekohezji od podłoża.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały dobrą korelację pomiędzy twardością i zużyciem ściernym materiału warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni wytworzonych metodą elektrochemiczną. Warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzują się inną morfologią i geometrią powierzchni niż warstwy niklowe osadzone w takich samych warunkach. W przypadku warstw kompozytowych o mikrokryształicznej strukturze wbudowujące się cząstki fazy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przyczyniają się do zwiększenia stopnia rozdrobnienia ziarn osadzanego niklu. Zwiększenie stopnia rozdrobnienia struktury zarówno w przypadku warstw niklowych, jak i kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> zwiększa twardość i odporność na zużycie ściernie po-

wierzchniowych warstw wytwarzanych w procesie elektrokryształizacji.

Zwiększona twardość oraz odporność na zużycie ściernie materiału kompozytowego Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> warstw o strukturze mikrokryształicznej i nanokryształicznej jest wypadkową dużej własnej twardości dyspersyjnej fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz wynikowego umocnienia wtrąceniami ceramicznymi w osnowie metalicznej Ni.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wszystkie badane warstwy niklowe i kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytworzone metodą elektrochemiczną charakteryzują się dobrą adhezją do stalowego podłoża.

## LITERATURA

- [1] Biało D., Wpływ struktury kompozytów aluminiowych na proces ich zużywania przy tarcu, *Tribologia* 2001, 4, 535-547.
- [2] Trzaska M., Wyszynska 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.
- [3] Grosjean A., Rezrazi M., Takadom J., Berçot P., Hardness, friction and wear characteristics of nickel - SiC electroless composite deposits, *Surface and Coatings Technology* 2001, 137, 92-96.
- [4] Trzaska M., Właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Inżynieria Materiałowa* 1999, 5, 489-491.
- [5] Moonir-Vaghefi S., Saatchi A., Hedjazi J., Tribological behaviour of electroless Ni-P-MoS<sub>2</sub> composite coatings, *Zeitschrift Metallkunde* 1997, 6, 498-501.
- [6] Trzaska M., Kowalewska M., Wpływ zawartości Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolitycznych warstwach niklowych na zmianę ich właściwości tribologicznych, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2002, 23, 2, 151-164.
- [7] Bukowski C., Malinowska A., Różyńska J., Dyspersyjne niklowe powłoki galwaniczne, *Powłoki Ochronne* 1978, 6, 37-40.
- [8] Steinhäuser S., Wielage B., Composite coating: Manufacture, properties, and applications, *Surface Engineering* 1997, 13, 4.

Recenzent  
Jan Ryszard Dąbrowski