

Maria Trzaska*, Beata Kucharska

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

* Corresponding author. E-mail: matrz@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 08.01.2010

WARSTWY NANOKOMPOZYTOWE Ni-P/Si₃N₄ WYTWARZANE METODĄ REDUKCJI CHEMICZNEJ NA STOPIE ALUMINIUM AA 7075

Głównymi wadami stopów aluminium pod względem zastosowań w przemyśle transportowym są ich niezbyt dobre właściwości tribologiczne. Wytworzenie na powierzchni stopu aluminium AA 7075 warstwy kompozytowej z twardą fazą ceramiczną znacznie polepsza jego właściwości. W pracy przedstawiono wyniki badań struktury i właściwości powierzchniowych warstw nanokompozytowych Ni-P/Si₃N₄ wytwarzanych metodą redukcji chemicznej na stopie aluminium AA 7075. W celach porównawczych zbadano również warstwy Ni-P wytwarzane na podłożu AA 7075, realizując procesy o takich samych parametrach jak w przypadku warstw kompozytowych. Warstwy kompozytowe osadzano w kwaśnej kąpeli do niklowania chemicznego o zawartości 5 g/dm³ amorficznego, nanometrycznego azotku krzemu. Przedstawiono morfologię i topografię powierzchni wytworzonych warstw. Metodą Vickersa określono mikrotwardość warstw Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ oraz materiału podłoża AA 7075. Za pomocą testu na zarysowanie oceniono adhezję warstw niklowo-fosforowych oraz kompozytowych z aluminiowym podłożem. Stwierdzono, że za dobrą adhezję odpowiada przede wszystkim odpowiednie przygotowanie podłoża oraz że nie zależy ona od zawartości fazy ceramicznej w kąpeli. Analiza porównawcza wyników badań warstw Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ oraz materiału podłoża AA 7075 wykazała, że największą twardość oraz najlepszą odporność na zużycie przez tarcie wykazują warstwy kompozytowe.

Słowa kluczowe: warstwa Ni-P, warstwa kompozytowa Ni-P/Si₃N₄, mikrotwardość, test na zarysowanie, właściwości tribologiczne

NANOCOMPOSITE LAYERS Ni-P/Si₃N₄ PRODUCED ON ALUMINUM ALLOY AA 7075 BY ELECTROLESS NICKEL PLATING

One of the major drawback to using aluminum alloys in transport applications are not good their tribological properties. Produced on the same aluminum substrate AA 7075 some composite coatings with hard ceramic disperse phase have exhibited improved properties. The aim of the present research was to investigate the influence of disperse ceramic phase of silicon nitride on the structure and surface properties of composite layers Ni-P/Si₃N₄ deposited on the aluminum alloy substrate (AA 7075) by the chemical reduction method. Chemical nickel-phosphorus coatings (Ni-P) were also investigated to have a comparison with composite layers. The coatings were deposited from acid bath. Powder of silicon nitride was dispersed in the bath. The size of powder particle dimensions was in the range of 10÷30 nm. The electroless deposition processes were performed with constant contents of Si₃N₄ disperse phase in the bath (5 g/dm³).

The topography and morphology of produced layers were identified by electron scanning microscope techniques. The phosphorus and silicon contents of the Ni-P/Si₃N₄ coatings were measured using energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis. The microhardness of the produced materials has been measured by using the Vicker's method. It was observed that the hardness of the composite layers exhibited much more greater values when compared with nickel-phosphorus layers. The adhesion of produced layers was evaluated by the scratch test. The morphologies of nickel-phosphorus and composite layers after scratch tests and diagram of acoustic emission are presented. It was found that very thin zinc-plating on the aluminum alloy substrate before electroless plating layers reveals perfect adhesion to the aluminum alloy substrate. The course of wear tests as time functions of duration of attempt of the Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers are presented. In conclusion, it has been checked that the silicon nitride disperse phase involved into amorphous Ni-P matrix importantly increases their abrasion wear.

Keywords: nickel-phosphorus surface coatings, composite Ni-P/Si₃N₄ coatings, microhardness, scratch test, tribological properties

WSTĘP

Warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ charakteryzują się dużą twardością oraz odpornością na zużycie. Lekki materiał, jakim jest aluminium i jego stopy, pokryty

taką warstwą wykazuje lepsze właściwości mechaniczne, które można w pewnym stopniu modyfikować poprzez dobór zawartości fazy ceramicznej, jej stopień

dyspersji oraz parametry procesu wytwarzania. Takie modyfikowanie wyrobów aluminiowych powierzchniami kompozytowymi może być zastosowane wszędzie tam, gdzie istotne jest przede wszystkim zminimalizowanie masy wyrobu przy jednoczesnych dobrych właściwościach mechanicznych, to jest w przemyśle samochodowym, kosmicznym, lotniczym, okrętowym czy maszynowym [1-4].

Przedmiotem badań w ramach niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄, wytwarzane metodą redukcji chemicznej na stopie aluminium AA 7075 (PA9). Niklowa osnowa materiału takiej warstwy zapewnia korzystne właściwości mechaniczne, a twarde cząstki fazy ceramicznej Si₃N₄, wbudowane w warstwę, powodują wzrost twardości i odporności na zużycie w wyniku tarcia całego wyrobu. W przypadku osadzania warstw z innego materiału na powierzchni aluminium i jego stopów, które charakteryzują się dużą skłonnością do pasywacji, podstawowym problemem jest zapewnienie dobrej adhezji warstwy do aluminiowego podłoża. Zapewnienie dobrej adhezji warstwy do tego typu podłoża wymaga odpowiedniego przygotowania powierzchni stopu Al przed nakładaniem warstw, które polega na usunięciu warstewki pasywnej, a następnie aktywacji powierzchni oraz zabezpieczenie jej przed dalszym utlenianiem [5-7].

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ wytwarzano metodą redukcji chemicznej na stopie aluminiowym AA 7075 (AlZnMgCu1,5). Zapewnienie dobrej adhezji osadzanych warstw do aluminiowego podłoża wymagało odpowiedniego przygotowania jego powierzchni, które obejmowało odtłuszczenie wstępne, odtłuszczenie alkaliczne, trawienie oraz cynkowanie. Trawienie alkaliczne miało na celu usunięcie warstwy tlenkowej z powierzchni stopu, zgodnie z reakcją



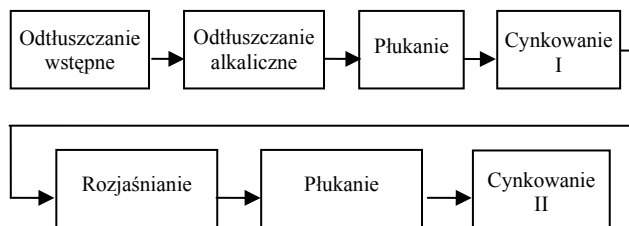
W trakcie procesu cynkowania również zachodziło usuwanie warstwy pasywnej z równoczesnym zabezpieczaniem stopu przed ponownym utlenieniem w wyniku pokrywania powierzchni cynkiem, co ilustruje reakcja



Schemat przygotowania powierzchni stopu AA 7075 przed nakładaniem warstwy przedstawiony jest na rysunku 1. Rozjaśnianie, przeprowadzane w kwaśnym roztworze kwasu azotowego, pozwalało uzyskać powierzchnię bez wżerów, zapewniającą dobrą przyczepność nakładanej warstwy do podłoża.

Procesy osadzania warstw prowadzono w kąpeli kwaśnej (pH 4,4) o temperaturze 88°C, w której źródłem niklu był siarczan(VI) niklu(II), a reduktorem

dwuwodorofosforan(I) sodu. Stosowano również dodatki buforująco-kompleksujące.



Rys. 1. Schemat procesu cynkowania

Fig. 1. Scheme of zinc-plating process

Warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpeli zawierającej 5 g/dm³ azotku krzemu. W celu zapewnienia jednorodności zawiesiny w całej objętości, a także zapobiegania sedimentacji oraz równomiernego osadzania cząstek Si₃N₄ z niklem stosowano mieszanie mechaniczne z szybkością 600 obr/min, wspomagane mieszaniami ultradźwiękowym.

Morfologię i topografię powierzchni wytworzonych warstw oraz ich budowę wewnętrzną badano za pomocą elektronowych mikroskopów skaningowych - HITACHI SU70 oraz HITACHI S-3500 N. Skład chemiczny wytworzonych warstw kompozytowych badano za pomocą detektora EDS. Metodą komputerowej analizy obrazów (SEM) metalograficznych zgładów określono zawartość fazy dyspersyjnej w materiale warstw kompozytowych.

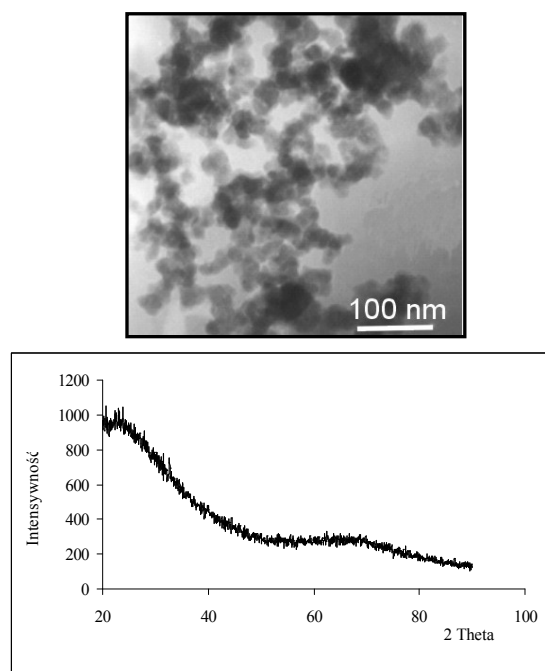
Ocenę adhezji warstw do aluminiowego podłoża realizowano za pomocą Scratch testera firmy CMS Instruments, wyposażonego w diamentowy wgłębnik Rockwella. Wykonano serię zarysowań na próbkach o grubości warstwy powierzchniowej 4÷5 µm. Stosowano nacisk od 1 do 10 N na odcinku 3 mm. Adhezję warstw oceniono na podstawie pomiarów emisji akustycznej oraz wysokorozdzielczych obrazów powstałych rys.

Mikrotwardość warstw mierzono na metalograficznych zgładach poprzecznych przekrojów metodą Vickersa przy obciążeniu 20 G, stosując aparat Zwicka.

Badania tribologiczne zrealizowano metodą trzy wałeczki-stożek za pomocą testera T-04, wyposażonego w komputerowy układ sterowania i przetwarzania danych. W skojarzeniu tarciovym stosowano przeciwpróbkę ze stali szybko tnącej. Badanie przeprowadzono w środowisku oleju Lotos, stosując nacisk odpowiadający 50 MPa. Jako kryterium odporności przyjmowano głębokość wytarcia.

WYNIKI BADAŃ

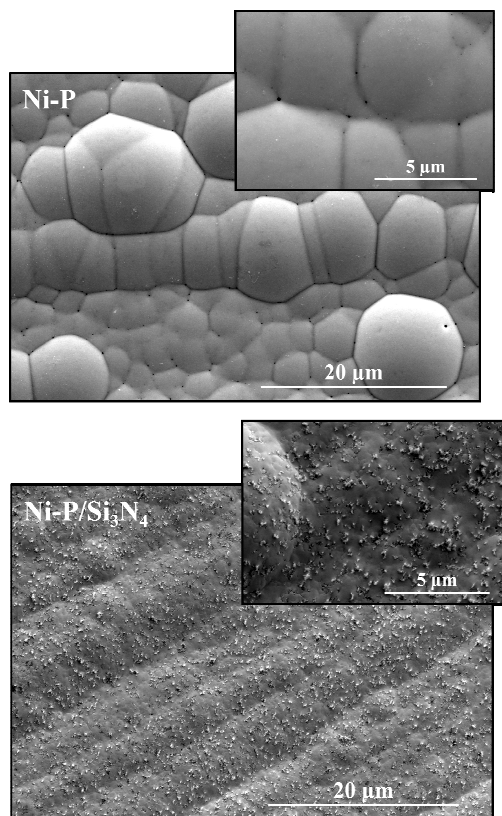
Do wytwarzania warstw kompozytowych stosowano amorficzny proszek Si₃N₄ o nanometrycznym wymiarze cząstek (15÷30 nm) firmy Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Obraz morfologii oraz dyfraktogram stosowanego proszku ceramicznego Si₃N₄ przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2. Morfologia oraz dyfraktogram rentgenowski amorficznego proszku azotku krzemu [4]

Fig. 2. Morphology and diffraction pattern of amorphous silicon nitride [4]

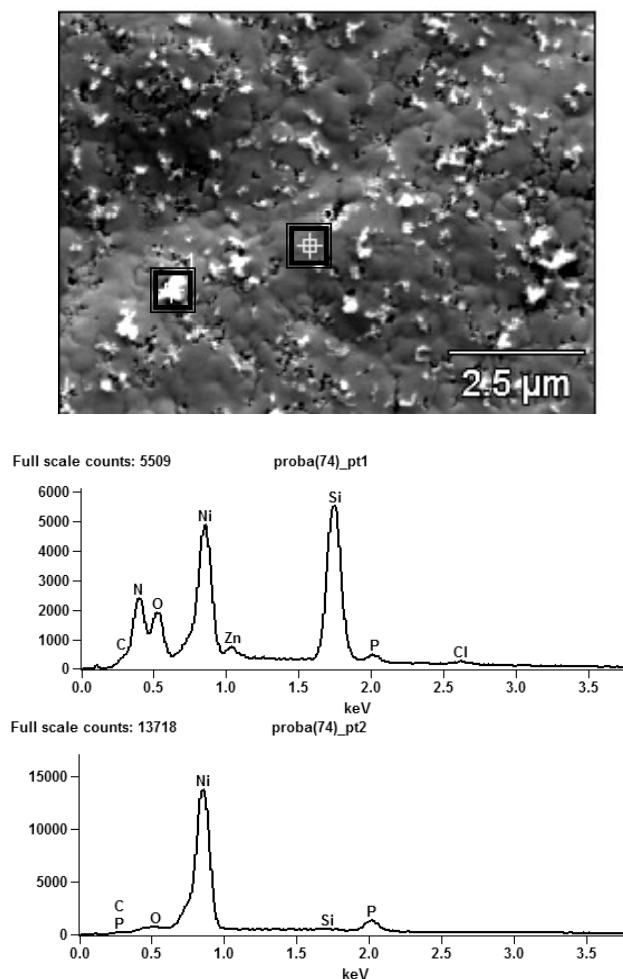
Obrazy morfologii i topografii powierzchni warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ pokazano na rysunku 3. W przypadku warstwy kompozytowej widoczne są wyraźnie na jej powierzchni częściowo zabudowane cząstki azotku krzemu.



Rys. 3. Mikrostruktura powierzchni warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄

Fig. 3. Microstructure of the surface of Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers

Wyniki analizy EDS składu chemicznego w zaznaczonych obszarach powierzchni (rys. 4) potwierdziły wbudowanie cząstek Si₃N₄ w osnowę Ni-P, zawierającą 10,5% at. P.



Rys. 4. Mikrostruktura powierzchni warstwy Ni-P/Si₃N₄ oraz wyniki badań EDS

Fig. 4. Microstructures of the surface of Ni-P/Si₃N₄ layers and results of EDS research

Budowę warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ w przekroju poprzecznym pokazano na rysunku 5. Zarówno warstwy Ni-P, jak i kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ charakteryzują się zwartą budową i równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni. Warstwy kompozytowe charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem cząstek Si₃N₄ w całej objętości materiału, którego zawartość w materiale kompozytowym wynosi 11% obj.

Wbudowana twarda faza ceramiczna azotku krzemu w osnowę niklowo-fosforową ma wpływ na twardość materiału warstw osadzanych metodą chemiczną, co przedstawia tabela 1. Jak widać, już sam stop AA 7075 (jeden z najtwardszych stopów aluminium) charakteryzuje się dużą twardością. Warstwy Ni-P wykazują ponad 2-krotnie większą twardość w stosunku do materiału podłoża, natomiast wbudowanie cząstek fazy Si₃N₄ w osnowę Ni-P powoduje 2,7-krotnie większą twardość warstw w stosunku do materiału podłoża i o 10% większą w stosunku do warstw Ni-P.

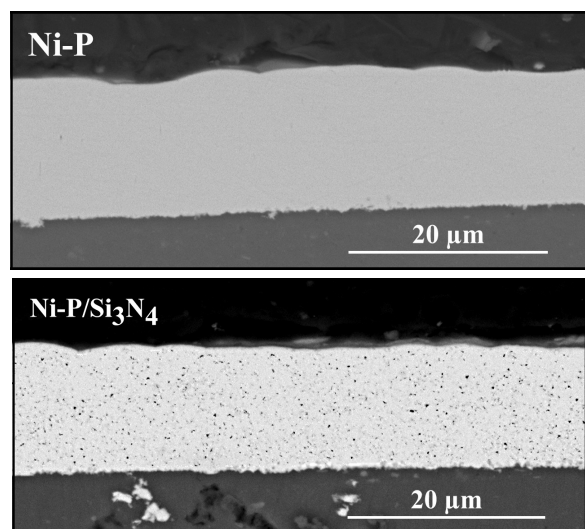
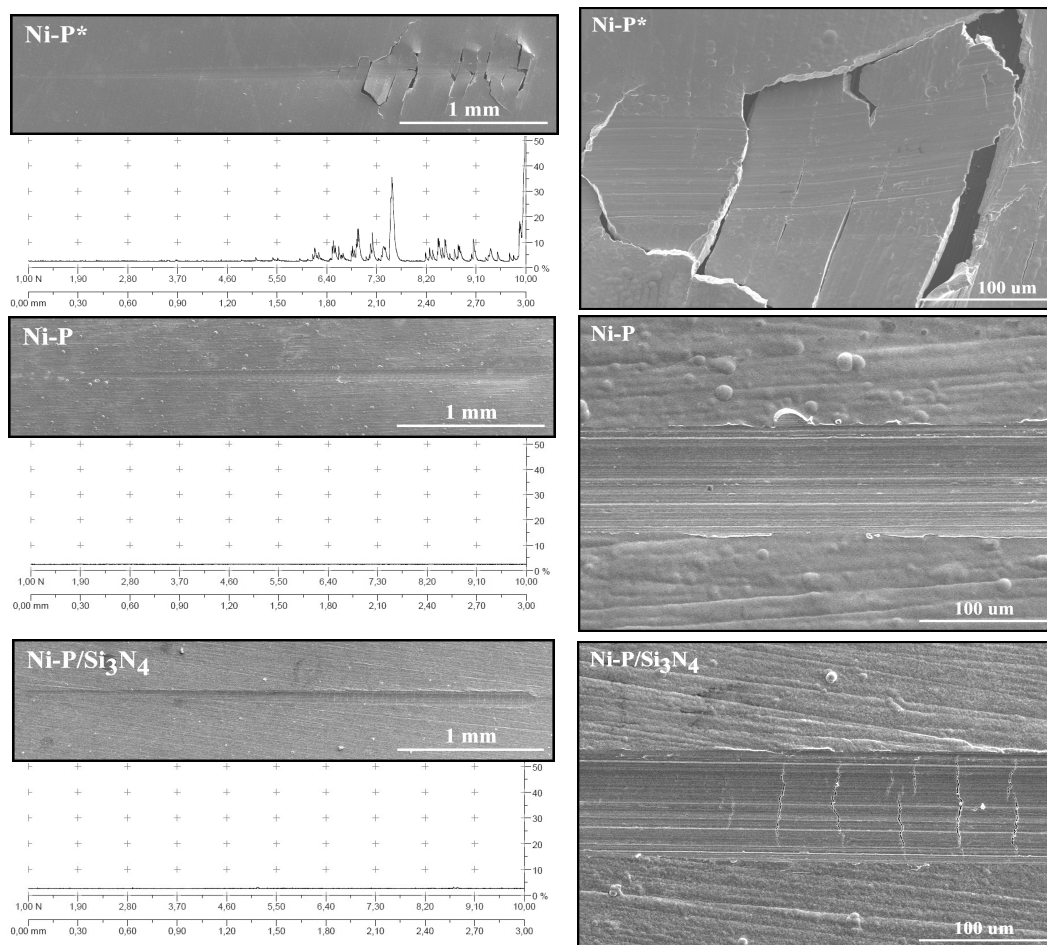
Rys. 5. Struktury w przekroju poprzecznym warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄Fig. 5. Structures in the cross sections of Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers

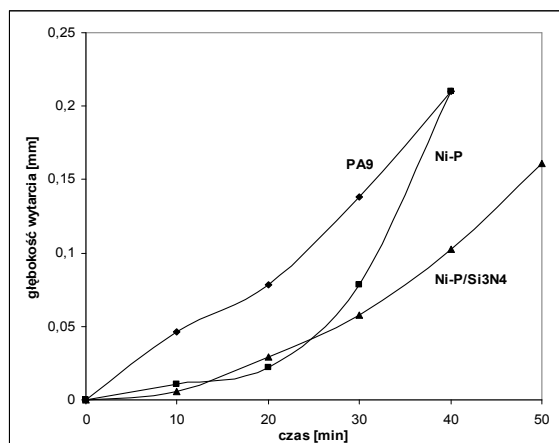
TABELA 1. Mikrotwardość HV0,02

TABLE 1. Microhardness HV0.02

Material	AA 7075	Ni-P	Ni-P/Si ₃ N ₄
HV0,02	196	480	524

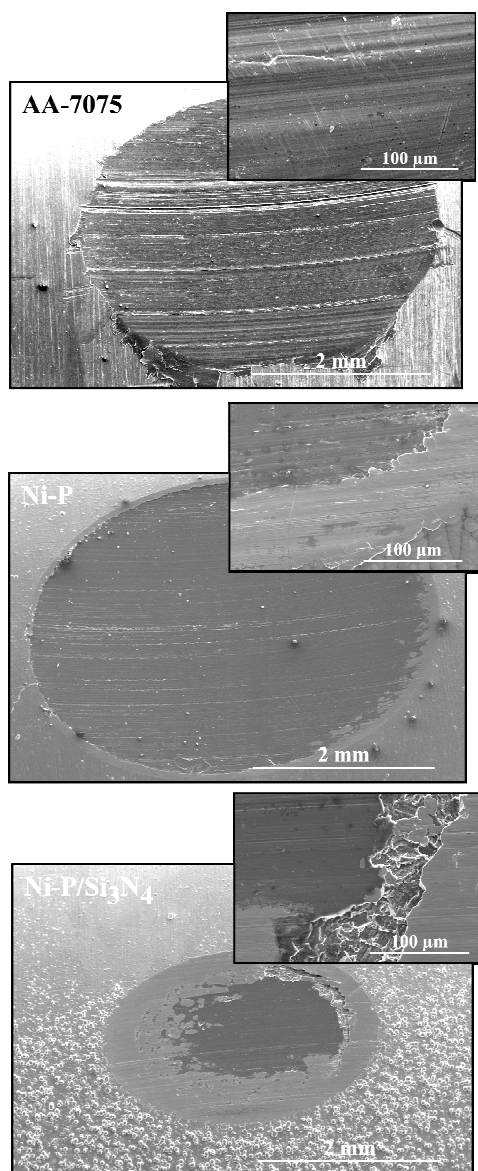
Oceny adhezji wytworzonych warstw do podłoża ze stopu AA 7075 dokonywano na podstawie wyników scratch testu. Do analizy i identyfikacji uszkodzeń warstwy posłużyły wykresy emisji akustycznej, zarejestrowane podczas próby zarysowania, oraz obserwacja obrazu mikroskopowego powstałej rysy. Wyniki testu na zarysowanie warstwy Ni-P(*) wytworzonej na niezacynkowanym stopie AA 7075 oraz warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄ wytworzonej na powierzchni stopu po cynkowaniu przedstawiono na rysunku 6. Warstwa Ni-P wytworzona na standardowo przygotowanej powierzchni (jak w przypadku innych metali) charakteryzuje się bardzo małą adhezją do podłoża. Pierwsze sygnały akustyczne pojawiają się przy sile nacisku około 6 N, co potwierdza obraz rysy wykonany za pomocą mikroskopu skaningowego. Wyraźnie widoczne są zniszczenia i dekohezja warstwy. W przypadku warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ osadzonych na ocynkowanej powierzchni PA9 nie stwierdzono jakichkolwiek wykruszeń, dekohezji warstw czy też charakterystycznych, wyraźnych sygnałów emisji akustycznej. W przypadku warstwy kompozytowej obserwuje się na obrazie śladu rysy poprzeczne pęknięcia warstw, co jest charakterystyczne dla większości kompozytowych warstw powierzchniowych po takim teście.

Rys. 6. Obrazy SEM rys oraz wykresy emisji akustycznej warstw: Ni-P* wytworzonej na standardowo przygotowanej powierzchni PA9, Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ wytworzone na powierzchni PA9 po cynkowaniuFig. 6. SEM micrograph and acoustic emission diagrams from a region aside the scratch of Ni-P*(no-zincing), Ni-P (with zincing prelayers) and Ni-P/Si₃N₄ (with zincing prelayers)



Rys. 7. Zużycie w wyniku tarcia wytworzonych warstw Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ oraz podłoża AA 7075

Fig. 7. The abrasion wear of the surface layers Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ and substrate AA 7075



Rys. 8. Zużycie ściernie podłoża AA 7075 oraz wytworzonych warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄

Fig. 8. The abrasion wear of the PA9 substrate, Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ surface layers

Wbudowanie nanometrycznego proszku azotku krzemu ma na celu zwiększenie twardości materiału warstw (tab. 1) oraz odporności na zużycie w wyniku tarcia. Wyznaczone zużycie badanych warstw Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ oraz materiału podłoża AA 7075 w funkcji czasu trwania próby tarcia w środowisku oleju przedstawiono na rysunku 7. Z analizy tych wykresów wynika, że odporność na zużycie przez tarcie warstwy kompozytowej jest znacznie większa niż warstwy Ni-P oraz podłoża PA9.

Obraz powierzchni próbek z warstwami Ni-P, Ni-P/Si₃N₄ oraz podłoża PA9 po próbie zużycia tarcowego przedstawiono na rysunku 8. Wyraźnie widoczna jest różnica w wielkości śladu wytarcia powstałego podczas próby zużyciowej warstwy niklowo-fosforowej i kompozytowej na korzyść warstwy kompozytowej.

PODSUMOWANIE

Dobłą adhezję warstw Ni-P oraz Ni-P/Si₃N₄ do podłoża ze stopu AA 7075 zapewnia odpowiednie przygotowanie powierzchni stopu. Na podstawie zrealizowanych badań i analizy ich wyników stwierdzono, że wytworzone metodą redukcji chemicznej warstwy nanokompozytowe Ni-P/Si₃N₄ na powierzchni stopu AA 7075 charakteryzują się zwartą i jednorodną budową, dobrą adhezją warstw do podłoża oraz dużą twardością. Wbudowanie cząstek azotku krzemu o nanometrycznych wymiarach w niklowo-fosforową osnowę powoduje znaczne zwiększenie twardości i odporności na zużycie tarcowe materiału warstw powierzchniowych.

LITERATURA

- [1] Trzaska M., Chemically and electrochemically deposited thin-layer materials, *Annales de chimie - Science des matériaux* 2007, 32, 325-344.
- [2] Khan E., Oduoza C., Pearson T., Surface characterization of zincated aluminum and selected alloys at the early stage of the autocatalytic electroless nickel immersion process, *J. Appl. Electrochem.* 2007, 37, 1375-1381.
- [3] Ramesh C., Keshavamurthy R., Channabasappa B., Microstructure and mechanical properties of Ni-P coated Si₃N₄ reinforced Al6061 composites, *Material Science and Engineering A* 2009, 502, 99-106.
- [4] <http://www.nanoamor.com/inc/pdetail?v=1&pid=622>
- [5] Man H., Kwok H., Yue T., Cavitation erosion and corrosion behaviour of laser surface MMC of SiC and Si₃N₄ on Al alloy AA6061, *Surface and Coatings Technology* 2000, 132, 11-20.
- [6] Trzaska M., Warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ wytwarzane metodą chemiczną na aluminium i jego stopach, *Inżynieria Materiałowa* 2008, 166, 657.
- [7] Trzaska M., Kucharska B., Właściwości korozyjne warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄ wytwarzanych metodą redukcji chemicznej na aluminium, *Ochrona przed Korozją* 2009, 52, 556-558.

