

Marcin KOT*, **Ewa BEŁTOWSKA-LEHMAN****,
Agnieszka BIGOS**, **Paulina INDYKA****, **Jerzy MORGIEL****,
Sławomir ZIMOWSKI*

WŁAŚCIWOŚCI POWŁOK Ni-Mo NAKŁADANYCH METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ

PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED Ni-Mo COATINGS

Słowa kluczowe:

powłoki, metoda elektrochemiczna, tarcie, zużycie

Key words:

coatings, electrodeposition, friction, wear

Streszczenie

W artykule przedstawiono badania powłok Ni-Mo osadzanych metodą elektrochemiczną. Analizowano właściwości mechaniczne i tribologiczne powłok Ni-Mo wytwarzanych przy gęstościach prądu osadzania z zakresu 0,5–5 A/dm². Badane powłoki charakteryzują się twardością od 6,4 do 7,8 GPa oraz modułem sprężystości Younga 180–260 GPa. W zależności od stosowanych parametrów prądowych podczas osadzania uzyskane

* Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Mechanicznej i Robotyki, 30-065 Kraków, al. Mickiewicza 30, e-mail: kotmarc@imir.agh.edu.pl.

** Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN, 30-059 Kraków, ul. Reymonta 25.

powłoki znacząco różniły się charakterem deformacji występujących na skutek odkształceń sprężysto-plastycznych lub kruchego pęknięcia oraz odpornością na zużycie. Duże różnice we właściwościach powłok tłumaczono ich różną mikrostrukturą, którą wyznaczono z użyciem mikroskopii SEM i TEM.

WSTĘP

Powłoki z twardego chromu Cr(VI) są obecnie bardzo często stosowane jako powłoki przeciwzużyciowe oraz zabezpieczające przed korozją w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, elementach sterowania i napędów hydraulicznych. Technologia wytwarzania powłok chromowych przez elektroosadzanie jest dobrze znana i pozwala na pokrywanie elementów o dużych rozmiarach i złożonym kształcie. Niestety chrom sześciowartościowy uznawany jest za substancję niebezpieczną zgodnie z dyrektywą UE nr 2002/95/WE. Wytwarzanie powłok chromowych Cr(VI) jest procesem toksycznym i rakotwórczym. Dlatego też trwają obecnie wzmożone poszukiwania nowej grupy materiałów, które mogą je zastąpić. Bada się powłoki na bazie kobaltu, cyny i tytanu. Znaczna część ośrodków badawczych skłania się jednak do powłok stopowych na bazie niklu. Czysty nikiel ma zbyt małą odporność na zużycie, by mógł spełniać rosnące wymagania stawiane elementom maszyn. Można ją jednak znacząco poprawić poprzez osadzanie nanostrukturalnych stopów niklu jak: Ni-Mo [L. 1], Ni-W [L. 2] i Ni-P [L. 3].

Celem pracy jest analiza właściwości mechanicznych i tribologicznych powłok Ni-Mo nakładanych metodą elektrochemiczną oraz porównanie ich z powłoką chromową, która jest obecnie stosowana w WSK PZL Rzeszów.

POWŁOKI I METODYKA BADAŃ

Powłoki Ni-Mo otrzymywano metodą elektrochemiczną wodnych roztworów (tzw. kąpiel galwaniczna) w układzie z wirującą elektrodą dyskową. Szczegółowy opis metody zamieszczony jest we wcześniejszej publikacji [L. 4]. Powłoki osadzano na stali konstrukcyjnej S235JR. Elektrolizę prowadzono przy ustalonej, stałej gęstości prądu w zakresie $i = 0,5-5 \text{ A/dm}^2$. Grubość powłoki regulowano czasem elektrolizy. Kąpiel galwaniczna składała się z soli niklu i molibdenu rozpuszczonych w wodzie, w której dysocjują one na jony. Źródłem jonów Mo(VI) jest molib-

denian sodu Na_2MoO_4 , czyli jon molibdenianowy MoO_4^{2-} , a Ni(II) siarczan nikiel NiSO_4 . Stosowano czynnik kompleksujący, tj. cytrynian sodu $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Na katodzie jony ulegają redukcji do metalu przyjmując elektrony z katody. Powłoki Ni-Mo wydzielają się zgodnie z tzw. mechanizmem indukowanym. Przebieg reakcji zachodzących na katodzie zamieszczony jest w publikacji [L. 5]. Do analizy morfologii powierzchni użyto mikroskopu skaningowego (SEM - Philips XL-30). Skład powłoki stopowej analizowano z użyciem spektroskopii elektronów rozproszonych (EDS). Zmierzono także dla badanych powłok naprężenia własne metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (dyfraktometr Bruker D8 Discover). Mikrotwardość oraz moduł sprężystości mierzono metodą instrumentalnej indentacji stosując obciążenie 50 mN oraz wglębnik o geometrii Vickersa. Wyniki analizowano stosując procedurę Olivera-Pharra [L. 6]. Mechanizm deformacji badanych układów powłoka-podłoże analizowano wykonując testy sferycznym wglębniakiem o promieniu zaokrąglenia 20 μm . Testy tribologiczne przeprowadzono w styku kula-tarcza. Stosowano kule z Al_2O_3 o średnicy 1 mm, promień tarcia 4 mm i nacisk 1 N. Liczba cykli wynosiła 2000 i 20000 w zależności od odporności na zużycie powłoki, tak aby nie dopuścić do jej całkowitego przetarcia. Po teście obliczano wskaźnik zużycia objętościowego systemu

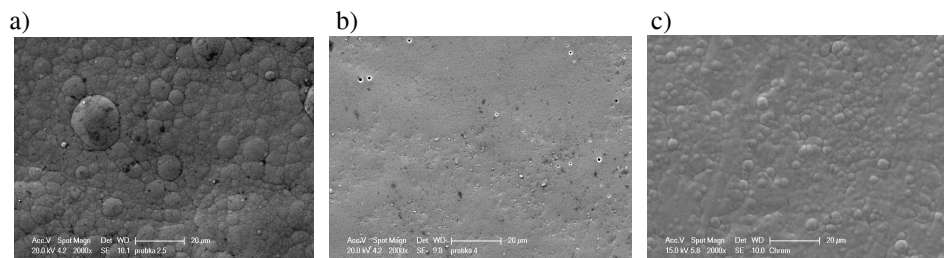
$$W_v = \frac{V}{F_N \cdot s}, \text{ gdzie } V - \text{objętość usuniętego materiału, } F_N - \text{obciążenie}$$

normalne, s – droga tarcia. W trakcie testu mierzono opory tarcia i obliczano współczynnik tarcia.

BADANIA STRUKTURALNE

Badane powłoki Ni-Mo charakteryzowały się nanostrukturalną budową. Wielkość kryształitów dla powłok wytwarzanych przy gęstościach prądu 2,5–5 A/dm^2 wynosiła 8–10 nm, przy czym te nieznacznie większe wielkości kryształitów posiadały powłoki wytwarzane przy najwyższych gęstościach prądu 5 A/dm^2 . Znaczące różnice znaleziono w morfologii powierzchni powłok wytwarzanych przy gęstościach prądu do i powyżej 3 A/dm^2 . Dla małych gęstości prądu widoczna jest na powierzchni globularna budowa (Rys. 1a) typowa dla takich powłok [L. 7]. Zwiększenie parametrów prądowych procesu prowadzi do uzyskiwania powłok o znacznie gładziej i zwartej budowie (Rys. 1b). Zmiana ta odpowiada zmniejszeniu chropowatości powierzchni z $R_a = 0,27$ do 0,15 μm . Obraz

SEM powierzchni powłoki Cr wskazuje na jej częściowo globularną budowę (**Rys. 1c**), przy czym kule mają znacznie mniejszą średnicę niż dla niskoprądowych powłok Ni-Mo, a parametr chropowatości R_a wynosi $0,24 \mu\text{m}$. Dodatkowo na powierzchni widoczna jest siatka pęknięć charakterystyczna dla powłok chromowych. Grubość powłok jest porównywalna i wynosi około $30 \mu\text{m}$. Przy gęstości prądu 3 A/dm^2 następuje drastyczna zmiana udziału molibdenu w stopie z około 20 do 5% (**Rys. 2**).



Rys. 1. Obrazy SEM powierzchni powłok: a) Ni-Mo $2,5 \text{ A/dm}^2$, b) Ni-Mo 4 A/dm^2 , c) Cr

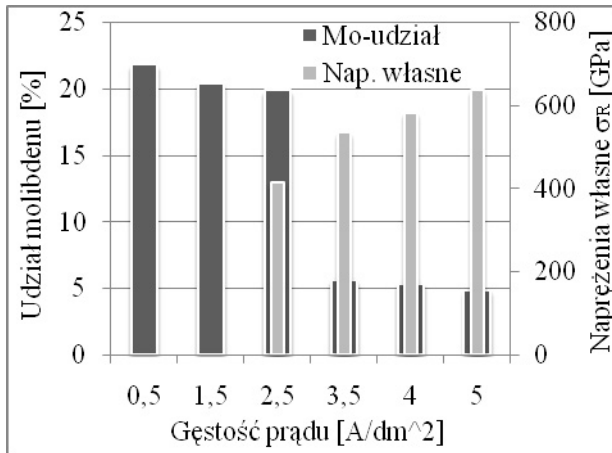
Fig. 1. SEM images of surface morphology of coatings: a) Ni-Mo $2,5 \text{ A/dm}^2$, b) Ni-Mo 4 A/dm^2 , c) Cr

Efekt ten związany jest z kinetyką współosadzania molibdenu z niklem. Wraz ze wzrostem i wzrasta szybkość procesu katodowego i wszystkie jony Mo(VI) zostają zredukowane. Wzrost gęstości prądu do 3 A/dm^2 powoduje osiągnięcie dyfuzyjnego prądu granicznego, tj. wraz z dalszym wzrostem gęstości prądu szybkość wydzielania molibdenu jest praktycznie stała. Natomiast nadal wzrasta szybkość wydzielania niklu, którego stężenie w roztworze jest znacznie większe, stąd następuje względne obniżenie zawartości Mo w stopie. Wraz ze wzrostem gęstości prądu obserwowano wzrost rozciągających naprężeń własnych w powłokach (**Rys. 2**).

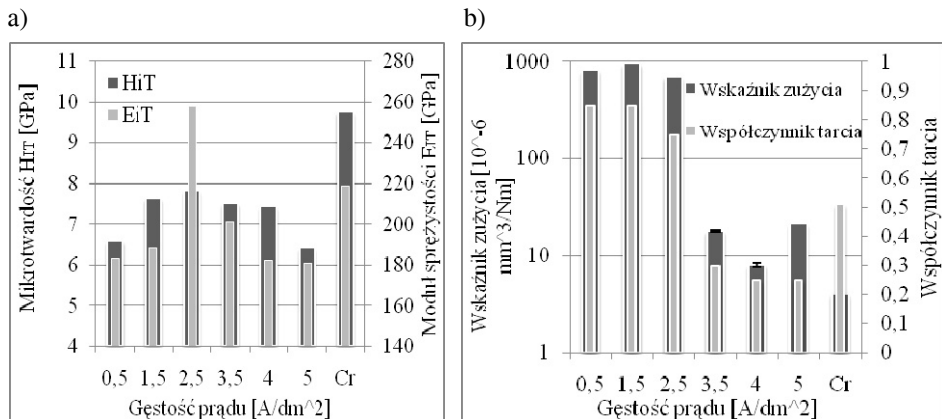
BADANIA MIKROMECHANICZNE I TRIBOLOGICZNE

Twardość i moduł sprężystości powłoki Ni-Mo oraz Cr zestawiono na **Rys. 3a**. Widoczny jest wzrost obydwu tych parametrów dla powłok Ni-Mo wraz ze wzrostem prądu do $2,5 \text{ A/dm}^2$. Dalszy wzrost gęstości prądu powoduje znaczące zmniejszenie obydwu tych parametrów. Żadna z powłok Ni-Mo nie ma jednak twardości porównywalnej z twardością

powłoki Cr. Testy tribologiczne wykazały drastycznie różną odporność na zużycie powłok wytwarzanych przy niskich i wysokich gęstościach prądu. Odporność na zużycie powłok wysokoprądowych ($i > 3 \text{ A/dm}^2$) wzrasta nawet stukrotnie, a współczynnik tarcia spada z 0,8 do 0,25 (Rys. 3b).



Rys. 2. Zawartość Mo (% wag.) oraz naprężenia własne w funkcji gęstości prądu
Fig. 2. Mo content (wt%) and residual stress in a function of current density

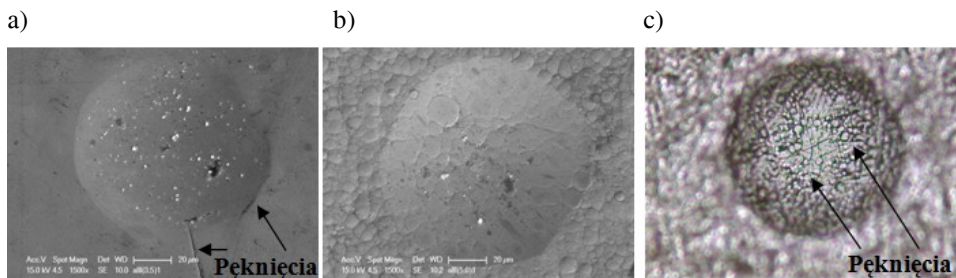


Rys. 3. Właściwości powłok Ni-Mo i Cr: a) mikrotwardość i moduł sprężystości, b) wskaźnik zużycia i współczynnik tarcia

Fig. 3. Properties of Ni-Mo and Cr coatings: a) microhardness and elastic modulus, b) wear index and coefficient of friction

Profile bruzd z dużymi wypiętrzeniami na jej bokach wskazują na znaczny udział odkształceń plastycznych dla powłok niskoprądowych, czego nie obserwowano dla powłok wysokoprądowych i powłoki Cr. Podobnie jak dla twardości, także i w przypadku odporności na zużycie żadna z powłok Ni-Mo nie była lepsza od powłoki Cr. Natomiast, co warto podkreślić, powłoki wysokoprądowe charakteryzują się znacząco mniejszymi wartościami współczynnika tarcia niż powłoka Cr. Tak drastyczną zmianę właściwości powłok przy gęstości prądu 3 A/dm^2 tłumaczyć można znacząco mniejszą chropowatością powierzchni i brakiem globularnych wypiętrzeń na powierzchni, które wydają się nie być zbyt silnie związane z powłoką. Te mikrokulki podczas tarcia mogą być wyrywane z powierzchni, a pozostając w strefie tarcia intensyfikować zużycie. Znaczące różnice właściwości powłok Ni-Mo wytwarzanych przy różnych gęstościach prądu skłoniły do wykonania testów indentacyjnych sferycznym wgłębnikiem. Okazało się, że powłoki Ni-Mo cechują się sprężysto-plastycznym charakterem odkształceń (**Rys. 4b**). Wyjątkiem jest powłoka wytwarzana przy gęstości prądu $3,5 \text{ A/dm}^2$, dla której obserwowano kruche pęknięcia (**Rys. 4a**). Podobne kruche pęknięcia obserwowano dla powłoki Cr (**Rys. 4c**).

Badane powłoki Ni-Mo nie były poddawane żadnym dodatkowym zabiegom. Kolejnym krokiem optymalizacji właściwości powłok będzie ich obróbka cieplna, która w wielu wypadkach powoduje znaczącą poprawę odporności na zużycie [**L. 8**].



Rys. 4. Obrazy odcisków po testach indentacyjnych sferycznym wgłębnikiem powłoki: a) Ni-Mo $3,5 \text{ A/dm}^2$, b) Ni-Mo 5 A/dm^2 , c) Cr

Fig. 4. Spherical indentation imprints on surface of coatings: a) Ni-Mo $3,5 \text{ A/dm}^2$, b) Ni-Mo 5 A/dm^2 , c) Cr

PODSUMOWANIE

Powłoki Ni-Mo w przyszłości mogą zastąpić obecnie stosowane powłoki Cr, których wytwarzanie jest procesem toksycznym i rakotwórczym. Właściwości powłok zależą przede wszystkim od parametrów prądowych osadzania. Wraz ze wzrostem gęstości prądu zmienia się struktura powłok Ni-Mo z globularnej do zwartej, czego wynikiem jest zmniejszenie chropowatości powierzchni z $R_a = 0,27$ do $0,15 \mu\text{m}$. Twardość powłok zawiera się między 6,4 i 7,8 GPa, a najwyższą twardością charakteryzuje się powłoka wytwarzana przy gęstości prądu $2,5 \text{ A/dm}^2$. Znaczącą poprawę właściwości tribologicznych obserwowano dla powłok osadzanych przy gęstości prądu większej niż 3 A/dm^2 , przy której następował prawie 100-krotny wzrost odporności na zużycie i spadek współczynnika tarcia z 0,8 do 0,25. Badania właściwości mechanicznych i tribologicznych wykazały, że powłoki Ni-Mo nakładane metodą elektrochemiczną mogą zastąpić szkodliwe dla środowiska i ludzi powłoki z twardego chromu.

Podziękowanie

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy zostały uzyskane w ramach projektu KomCerMet (nr umowy POIG.01.03.01-00-013/08) finansowanego przez Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka 2007–2013.

LITERATURA

1. Donten M., Cesiulis H., Stojek Z.: Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni–Mo alloys from pyrophosphate baths, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 1405–1412.
2. Haseeb A.S.M.A., Albers U., Bade K.: Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel–tungsten alloy films, *Wear* 264 (2008) 106–112.
3. Alirezai S., Monirvaghefi S.M., Salehi M., Saatchi A.: Wear behavior of Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ electroless coatings, *Wear* 262 (2007) 978–985.
4. Bełtowska-Lehman E.: Kinetics of induced electrodeposition of alloys containing Mo from citrate solutions. *Physica Status Solidi C* 5 (2008) 3514–3517.
5. Bełtowska-Lehman E., Bigos A., Indyka P., Tarkowski L., Kot M., Morgiel J.: Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Mo coatings from citrate electrolyte solution. *Inżynieria Materiałowa*. Przyjęty do druku.

6. Oliver, W C; Pharr, G M.: An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *Journal of Materials Research*, 7 (1992) 1564–1583.
7. de Lima-Neto P., Correia A.N., Santana R., Colares R.P., Barros E.B., Casciano P., Vaz G.L: Morphological, structural, microhardness and electrochemical characterizations of electrodeposited Cr and Ni–W coatings, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 2078–2086.
8. Yao Y., Yao S., Zhang L., Wang H.: Electrodeposition and mechanical and corrosion resistance properties of Ni–W/SiC nanocomposite coatings, *Materials Letters* 61 (2007) 67–70.

Recenzent:
Ewa Maria KASPRZYCKA

Summary

Mechanical and tribological properties of electrodeposited Ni-Mo coating were studied. Coatings of 30 μm thickness were deposited under different cathodic current densities 0.5–5 A/dm^2 on steel disc substrates. Microhardness and Young's modulus of electrodeposits were measured by Vickers instrumented microindentation method. Tested coatings have a hardness from 6.4 to 7.8 GPa and Young's modulus of 180–260 GPa. Coatings show significantly different characters of deformation from elastic-plastic to brittle fracture that were found from spherical indentation test results. Wear tests done on ball-on-disc tribometer indicate that coatings produced at a current density higher than 3 A/dm^2 have a higher wear resistance of several times, which corresponds to the decrease of the coefficient of friction from 0.8 to 0.25. Large differences in hardness and wear resistance of Ni-Mo coatings were explained by significant differences in Mo content and the surface roughness of coatings obtained at different current densities. Microstructure and stresses of electrodeposits were performed using SEM and X-ray diffraction techniques. Properties of Ni-Mo coatings were compared with the hard chromium coating that is used in industry – WSK-PZL Rzeszów.