

NAKLADANIE WARSTW NIKLOWYCH NA MODELE DO ODLEWANIA PRECYZYJNEGO

NICKEL LAYER DEPOSITION ON INVESTMENT CASTING POLYMER PATTERNS

Michał Jesiotr, Michał Tarnowski, Beata Kucharska, Dawid Myszk, Tadeusz Wierzchoń

*Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Produkcji, Instytut Technik Wytwarzania, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa
Warsaw University of Technology, Faculty of Production Engineering, Institute of Manufacturing Processes,
ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa*

E-mail: michal.jesiotr87@gmail.com

Streszczenie

W artykule przedstawiono sposób modyfikacji powierzchni form ceramicznych na granicy rozdziału model wytapiany-ceramika poprzez zastosowanie warstwy niklowej na jednorazowym modelu wykonanym z określonego rodzaju polimeru, np. polimetakrylanu metylu (PMMA), a następnie nałożenie na tak przygotowany model warstw formy ceramicznej. Kolejne fazy zakładają usunięcie modelu ze skorupy ceramicznej, tak aby metaliczna warstwa pozostała wewnątrz formy. Do przygotowanej w ten sposób formy, po procesie wyżarzania, możliwe będzie wlanie ciekłego metalu o określonej temperaturze topnienia, np. stopu aluminium. W ten sposób można będzie uzyskać wysokiej jakości powierzchnię odlewu, o określonej chropowatości i braku wad powierzchniowych. Hipotezą badawczą postawioną w artykule jest takie zaprojektowanie metalicznej powłoki w formie ceramicznej, aby uzyskać jej lepszą zwilżalność ciekłym metalem niż przy zastosowaniu konwencjonalnych technik odlewania precyzyjnego.

Słowa kluczowe: powłoki niklowe, odlewnictwo precyzyjne, modele odlewnicze, materiały polimerowe

Abstract

The article presents a method of modification of ceramic mould surface on the boundary between lost-wax model-ceramics by using a layer of nickel on a disposable model made of a specified type of polymer e.g. polymethyl methacrylate (PMMA) and then applying the layers of a ceramic mould to such a model. Successive phases consist in removing the model from the ceramic shell so that the metallic layer remains in the mould. After annealing it will be possible to pour liquid metal of a specific melting point e.g. aluminium alloy, to a mould prepared in this way. This way it is possible to obtain a high quality casting surface, of certain roughness and lack of surface defects. The research hypothesis stated in the article is to design a metallic coating in a ceramic form to get better wettability with molten metal than when using conventional techniques of precision casting.

Keywords: nickel layers, precision casting, casting models, polymeric materials

Wstęp

Tematyka artykułu związana jest ze zjawiskami na granicy rozdziału model wytapiany - forma ceramiczna. Klasycznie w technologiach odlewania precyzyjnego stosuje się jako materiały na modele różne mieszanki woskowe oraz tworzywa sztuczne np. polistyren [1]. Powierzchnia modelu odlewniczego, jej stan powierzchni określony przez parametry chropowatości i falistości wymiennie przekłada się na końcowy efekt odlewniczy. W celu lepszego przylegania mieszanki modelowej do modelu, co w konsekwencji ma zapewnić dobre odwzorowanie, stosuje się różne

Introduction

The subject of the article is related to the phenomena occurring on the boundary between lost-wax model - ceramic form. Classically in precision casting technology as materials for models various wax blends and plastics such as polystyrene are used [1]. The surface of a casting model, the condition of the surface defined by roughness and waviness parameters give measurable results in terms of the final effect of casting. To provide better adhesion of the modelling mixture to the model, which in consequence guarantees good imaging, various methods

zabiegi modyfikacji powierzchni modeli i pierwszych warstw przymodelowych formy ze względu na zmniejszenie napięcia powierzchniowego metalu. W pracy został zaproponowany sposób modyfikacji granicy model-forma przez zastosowanie cienkiej niklowej warstwy oddzielającej ceramikę od modelu.

W pracy skoncentrowano się na metodyce nałożenia powłoki niklowej na cztery różne polimery: ABS, HIPS, PMMA i PA oraz ocenę jej morfologii oraz przydatności w dalszych etapach prac prowadzonych nad modyfikacją powierzchni form ceramicznych oraz modeli. Założeniami tej części badań było uzyskanie powłoki niklowej o szczelnej strukturze i dobrze odwzorowującej polimerowy model.

Metodyka badań i wyniki

Do badań nakładania warstw niklowych przeznaczono 4 różne rodzaje polimerów: HIPS (wysokudarowy polistyren), PMMA (polimetakrylan metylu), ABS (akrylonitryl-butadien-styren) oraz PA (poliamid), w postaci płytek o wymiarach 20 × 20 × 2 mm. Polimery zostały dobrane ze względu na możliwości ich stosowania na modele usuwalne z form ceramicznych w odlewaniu precyzyjnym. Aby uzyskać lepszą przyczepność powłoki do powierzchni polimerów, zastosowano zabieg piaskowania lub trawienia wpływający na rozwinięcie powierzchni.

of modifying the surface of the models and the first layers of the forms due to the reduction in the surface tension of the metal are used. The research proposes a method of modification of the boundary between the model and the mould by using a thin layer of nickel separating the model from ceramics.

The conducted study focused on the methodology of applying the nickel layer onto four different polymers: ABS, HIPS, PMMA and PA and assessing its morphology and usability in the following stages of the research on modification of surfaces of ceramic forms and models. The objectives of this part of the study were to obtain a nickel layer of a tight structure and fine mapping of the model.

Methodology of the research and the results

For the research of applying nickel layers four various types of polymers were used: HIPS (high impact polystyrene), PMMA (polymethyl methacrylate), ABS (acrylonitrile-butadiene-styrene) and PA (polyamide), in the form of plates of dimensions 20 × 20 × 2 mm. The polymers were chosen due to the possibility to use them in models removed from ceramic moulds during precision casting. For better adhesion of the coating to the surface of the polymers, the blasting or etching treatment was used affecting the development of the area.

Tabela 1. Wybrane właściwości polimerów [2]

Table 1. Selected properties of polymers [2]

Właściwości/Properties	HIPS	ABS	PMMA	PA
Gęstość/ Density, g/cm ³	1,04–1,05	1,17–1,20	1,02–1,04	1,14–1,16
Wytrzymałość na rozciąganie / Tensile strength, MPa	26–48	48–76	24–45	70–85
Temperatura użytkowania / Working temperature, °C	-40–+75	-40–+90	-20–+80	-40–+90
Temperatura mięknienia / Softening point, °C	90	105	101	220

Do nałożenia niklowych powłok na wybrane tworzywa sztuczne wykorzystano metodę autokatalitycznego osadzania niklu. Wytworzone w ten sposób powłoki poddano z kolei niklowaniu elektrochemicznemu, w celu uzyskania pożądanej grubości warstwy. W pracy wykorzystano najbardziej rozpowszechnioną wersję kąpeli do niklowania, tj. kąpiel typu Wattsa, bazującą na siarczanie niklu, jako głównym źródle jonów tego pierwiastka [3, 4].

Kąpiele do aktywacji, uczulania i niklowania powierzchni zostały przygotowane ze składników podstawowych wg następujących składów:

a) kąpiel do uczulania powierzchni:

chlerek cyny (II) SnCl₂ – 10 g/dm³
kwas solny stęż. HCl – 50 cm³/dm³

For the application of nickel layers on the selected plastic materials the method of autocatalytic deposition of nickel was used. The layers produced this way were subject to electrochemical nickel deposition in order to obtain the desired thickness of the layer. The study was based on the most common version of the nickel plating bath, i.e. the Watts bath, based on nickel sulphate as the main source of ions of this element [3, 4].

Baths for activation, sensitization and nickel deposition on the surface were prepared from the basic ingredients in the following configurations:

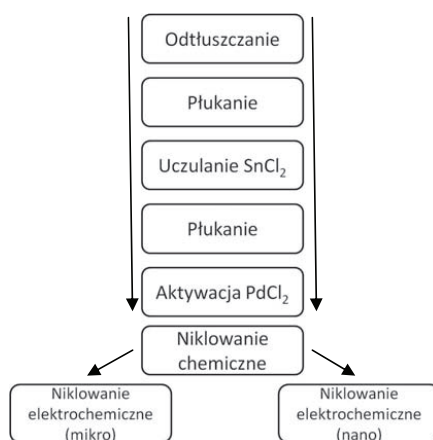
a) sensitization bath:

tin chloride (II) SnCl₂ – 10 g/dm³
concentrated hydrochloric acid HCl – 50 cm³/dm³

- b) kąpiel do aktywacji powierzchni:
 chlorek palladu (II) PdCl_2 – 0,2 g/dm³
 kwas solny stęż. HCl – 10 cm³/dm³
- c) kąpiel alkaliczna do niklowania chemicznego:
 chlorek niklu (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 30 g/dm³
 fosforan (I) sodu $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 g/dm³
 cytrynian sodu $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 50 g/dm³
 chlorek amonu NH_4Cl – 15 g/dm³
- d) kąpiel do niklowania elektrochemicznego (mikro):
 siarczan niklu $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250–320 g/dm³
 chlorek niklu $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20–60 g/dm³
 kwas borowy H_3BO_3 – 25–45 g/dm³
- e) kąpiel do niklowania elektrochemicznego (nano):
 siarczan niklu $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250–320 g/dm³
 chlorek niklu $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20–60 g/dm³
 kwas borowy H_3BO_3 – 25–45 g/dm³
 sacharyna
- b) activation bath:
 palladium chloride (II) PdCl_2 – 0.2 g/dm³
 concentrated hydrochloric acid HCl – 10 cm³/dm³
- c) alkaline bath for chemical nickel plating:
 nickel chloride (II) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 30 g/dm³
 phosphate (I) of sodium $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 20 g/dm³
 sodium citrate $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 50 g/dm³
 ammonium chloride NH_4Cl – 15 g/dm³
- d) electrochemical nickel plating bath (micro):
 nickel sulphate $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250–320 g/dm³
 nickel chloride $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20–60 g/dm³
 boric acid H_3BO_3 – 25–45 g/dm³
- e) electrochemical nickel plating bath (nano):
 nickel sulphate $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250–320 g/dm³
 nickel chloride $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20–60 g/dm³
 boric acid H_3BO_3 – 25–45 g/dm³
 saccharin

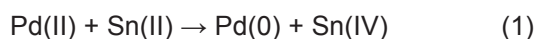
Wszystkie powłoki na polimerach wytworzono w dwóch wariantach kąpeli w aspekcie wytwarzania powłok o strukturze mikro- i nanometrycznej (oznaczone „mikro” i „nano”) osadzanego niklu. Proces ogólny otrzymywania warstw na tworzywach przebiegał według schematu przedstawionego na rysunku 1.

All the coatings on the polymers were made in two variants of bath in terms of producing a layer of micro and nanometer structure (designated „micro” and „nano”) of the deposited nickel. The general process for obtaining layers on the plastic materials were according to the scheme presented in Figure 1.



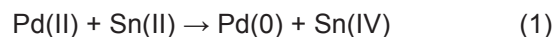
Rys. 1. Schemat blokowy procesu wytworzenia powłok niklowych na polimerach
 Fig. 1. Block diagram of the process of production of nickel coatings on polymers

Po dokładnym odtłuszczeniu i wypłukaniu powierzchni przeprowadzono operację uczulania, która ma na celu zaadsorbowanie na powierzchni odtłuszczonego i wytrawionego polimeru jonów Sn(II) , natomiast dalsza aktywacja potrzebna jest do osadzenia niewielkich ilości metalu – palladu w miejsce uprzednio zaadsorbowanych jonów Sn(II) wg reakcji (1):



Centra aktywnie osadzonego na powierzchni tworzywa palladu są katalizatorem w reakcji nakła-

After careful degreasing and rinsing of the surface, sensitisation was carried out which is aimed at adsorbing Sn(II) ions on the surface of degreased and digested polymer, and further activation is necessary for depositing small amounts of metal – palladium in place of previously adsorbed Sn(II) ions in the reaction (1):



The centres of palladium actively deposited on the surface of plastic are a catalyst in the reaction of plating with Ni(P) in the process of chemical nickel

dania powłoki Ni-(P) w procesie niklowania chemicznego [5, 6]. W konsekwencji skutkuje to uzyskaniem cienkiej i ciągłej powłoki na całej powierzchni polimeru warunkującej przewodnictwo elektryczne. Przygotowane w ten sposób podłoża badanych polimerów zostały poddane elektrochemicznemu niklowaniu w dwóch rodzajach kąpeli pozwalających na uzyskanie różnych struktur otrzymanych powłok niklowych.

plating [5, 6]. In consequence, it results in obtaining a thin, continuous coating on the whole surface of the polymer to facilitate electrical conductivity. The thus prepared polymer substrates have been subject to nickel electrochemical plating in two types of baths allowing for a variety of structures of the obtained nickel layers.

Tabela 2. Parametry techniczne poszczególnych procesów niklowania
Table 2. Technical parameters of the particular processes of nickel plating

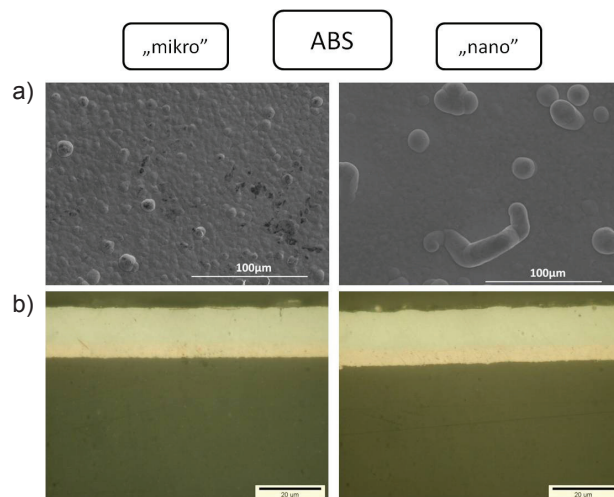
Typ kąpeli / Type of bath	Czas/Time min	Temperatura/ Temperature °C	pH	Gęstość prądu / Current density A/dm ²
Uczulanie powierzchni / Sensitization of the surface	3	20	2,4	-
Aktywacja powierzchni / Activation of the surface	3	20	2,2	-
Niklowanie chemiczne / Chemical nickel plating	5	50	5,99	-
Niklowanie elektrochemiczne „mikro” / Electrochemical nickel plating „micro”	24	60	5,53	3
Niklowanie elektrochemiczne „nano” / Electrochemical nickel plating „nano”	24	60	2,1	3

Na rysunkach 2–5 przedstawiono mikrostrukturę na przekroju próbek oraz morfologię powierzchni wytworzonych warstw. Z tej analizy wynika, że powłoki mają grubość od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów (< 30 μm) grubości. Różnią się również znacznie w zależności od rodzaju podłoża polimerowego, jak również w zależności od parametrów procesu, tzn. „mikro” czy „nano”. Warstwy na powierzchniach polimerów: ABS i HIPS są jednorodne. Na powierzchniach o większej chropowatości Ra, dla tworzyw: PMMA oraz PA, warstwy mają inny charakter. Wypełniają wklęsłości i wypukłości powierzchni w sposób względnie równomierny, ale np. na PMMA (rys. 4) pojawiają się nieciągłości. Szczególnie interesujące z punktu widzenia właściwości odlewniczych i stosowania technik szybkiego prototypowania, zachowuje się powierzchnia drukowana z poliamidu (PA). Warstwa dokładnie wypełnia nawet głębokie zagłębienia i szczelnie pokrywa powierzchnię o znacznej chropowatości (rys. 5).

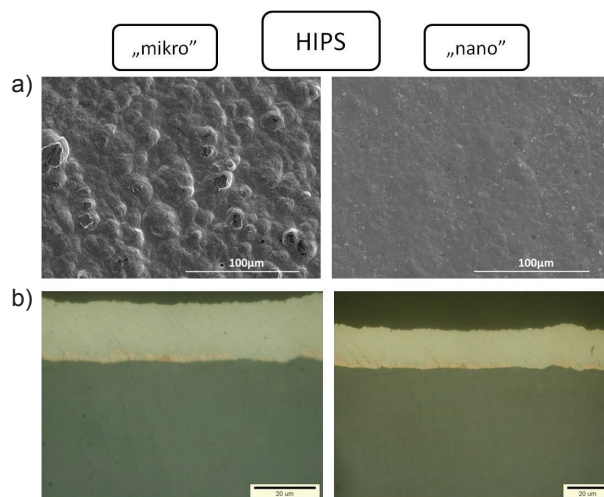
W tabeli 3 przedstawiono wyniki pomiarów chropowatości powierzchni charakteryzowanej przez współczynnik Ra. Pomiarów dokonano na powłokach niklowych typu „mikro” i „nano”, oraz dla stanów wyjściowych wszystkich badanych polimerów. Zauważalna jest tendencja do zmniejszania się wartości Ra dla polimerów o rozwiniętej powierzchni (PA i PMMA) po nałożeniu powłok oraz do wzrostu chropowatości dla polimerów ABS i HIPS, również po obróbce galwanicznej.

Figures 2–5 present the microstructure of the section of the samples and the morphology of the surface of the produced layers. The analysis shows that the layers are from several to several tens of micrometers (< 30 μm) thick. They differ significantly also depending on the type of the polymer base, as well as on the parameters of the process i.e. „micro” or „nano”. Layers on the surface of the polymers: ABS and HIPS are homogeneous. On the surface with greater roughness Ra, for polymers: PMMA and PA, the layers have a different quality. They fill the concavities and convexities of the surface in a relatively uniform way but, e.g., on PMMA (Fig. 4), discontinuities are visible. Of particular interest in terms of the properties of casting and the use of rapid prototyping techniques, is the behaviour on the printed surface of the polyamide (PA). The layer precisely fills even deep cavities and tightly covers the surface to ensure significant roughness (Fig. 5).

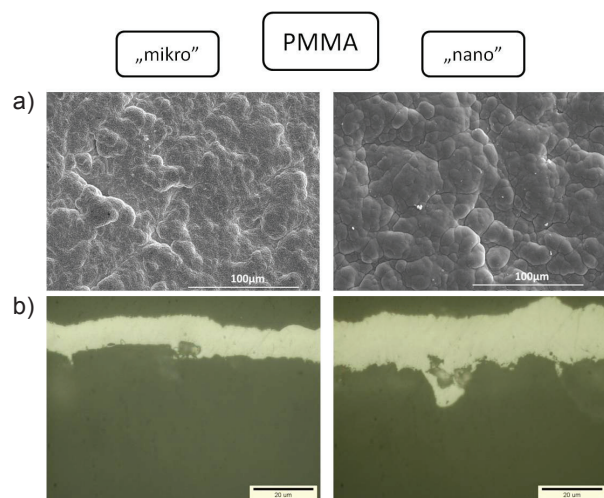
Table 3 presents the results of the measurements of the surface roughness characterised by the Ra coefficient. The measurements were made on the nickel layers of „micro” and „nano” type, and for the initial states of all tested polymers. Noticeable is the tendency to reduce the Ra value for polymers having high surface area (PA and PMMA) after application of the coating and increasing the roughness of the polymers of the ABS and HIPS, even after galvanizing.



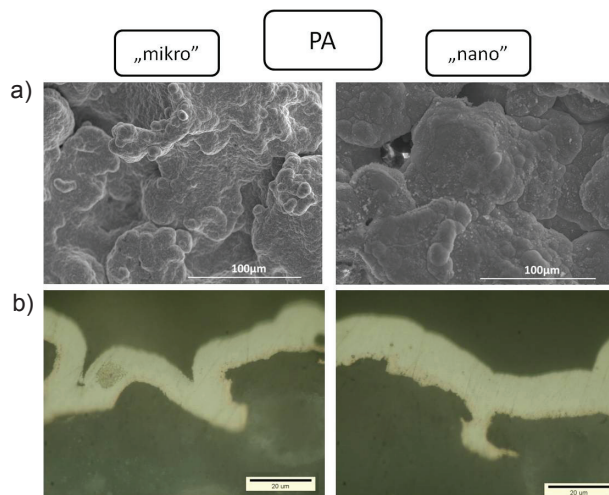
Rys. 2. Morfologia powierzchni (a) i przekrój powłoki niklowej (b) na tworzywie ABS
Fig. 2. Morphology of the surface (a) and the section of the nickel layer (b) on ABS



Rys. 3. Morfologia powierzchni (a) i przekrój powłoki niklowej (b) na tworzywie HIPS
Fig. 3. Morphology of the surface (a) and the section of the nickel layer (b) on HIPS



Rys. 4. Morfologia powierzchni (a) i przekrój powłoki niklowej (b) na tworzywie PMMA
Fig. 4. Morphology of the surface (a) and the section of the nickel layer (b) on PMMA



Rys. 5. Morfologia powierzchni (a) i przekrój powłoki niklowej (b) na tworzywie PA
 Fig. 5. Morphology of the surface (a) and the section of the nickel layer (b) on PA

Tabela 3. Pomiar parametru Ra chropowatości powierzchni dla badanych powłok niklowych
 Table 3. Measurement of Ra coefficient of roughness of surface for the studied nickel layers

Pomiar Ra / Ra measurement	ABS			HIPS		
	mikro/ micro	nano/ nano	stan wyjściowy / preconditions	mikro/ micro	nano/ nano	stan wyjściowy / preconditions
1	1,9	1,05	0,53	1,79	1,12	1,14
2	1,58	0,97	0,14	1,73	1,21	1,15
3	1,05	1,2	0,4	1,27	1,13	1,12
Średnia wartość / Average value	1,51	1,07	0,36	1,60	1,15	1,14

Pomiar Ra / Ra measurement	PA			PMMA		
	mikro/ micro	nano/ nano	stan wyjściowy / preconditions	mikro/ micro	nano/ nano	stan wyjściowy / preconditions
1	13,29	11,41	15,24	2,83	1,79	3,43
2	13,59	11,86	13,26	2,77	1,9	3,52
3	13,7	11,92	12,6	2,97	1,85	3,97
Średnia wartość / Average value	13,53	11,73	13,70	2,86	1,85	3,64

Z technologicznego punktu widzenia istotny jest efekt zmniejszania się parametru chropowatości dla powierzchni polimerów, które w stanie wyjściowym posiadały bardziej rozwiniętą powierzchnię. Uzyskany efekt „wygładzania” powierzchni poprawia odwzorowanie modelu.

From a technological point of view, it is essential to reduce the effect of the surface roughness parameter of polymers which in the initial state have a more developed surface. The resulting effect of „smoothing” of the surface Improves the reproduction of the model.

Podsumowanie wyników

Poprzez zastosowanie chemicznego autokatalitycznego osadzania niklu na uprzednio aktywowanych podłożach z materiałów polimerowych możliwe jest wytworzenie warstwy niklowej o określonej grubości na drodze niklowania elektrochemicznego. W każdym z przypadków, rozpatrywanych dla poszczególnych polimerów wytworzono ciągłą powłokę metaliczną o określonej chropowatości i grubości w zależności od topografii powierzchni oraz od rodzaju użytego elektrolitu. (Powłoka niklowa podczas zalewania formy ulega połączeniu o charakterze dyfuzyjnym z odlewem. Stwierdzono, większe rozwinięcie powierzchni powłoki niklowej przy zastosowaniu niklowania elektrochemicznego w kąpeli typu „mikro”. Powłoki niklowe zwiększyły chropowatość powierzchni polimerów o niskim parametrze Ra w stanie wyjściowym. Natomiast w przypadku materiałów polimerowych o wysokiej chropowatości (PMMA oraz PA), powłoka niklowa spowodowała wypełnienie nierówności powierzchni materiału, co skutkowało zmniejszeniem parametru chropowatości Ra. Zastosowanie tak zmodyfikowanych modeli odlewniczych na bazie tworzyw sztucznych stwarza nowe możliwości w procesach odlewnictwa precyzyjnego w aspekcie kształtowania ich warstwy wierzchniej.

Podziękowania

Pracę wykonano w ramach realizacji projektu badawczego numer UMO-2011/03/N/ST8/05573 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki.

Literatura/References

1. Haratym R. (1997). *Procesy odlewania precyzyjnego w formy ceramiczne*. Warszawa: Tempus.
2. Saechtling H. (2000). *Tworzywa sztuczne*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
3. Praca zbiorowa (2006). *Poradnik galwanotechnika*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne.
4. Bonora P.L., Lekka M., Creazzi L. (2003). Nanotechnologia w powłokach. *Ochrona przed Korozją*, 46(4), 130–131.
5. Kucharska B., Trzaska M. (2010). Odporność korozyjna warstw kompozytowych Ni-P/MoS₂ wytwarzanych metodą redukcji chemicznej na aluminium. *Ochrona przed Korozją*, 43(11), 590–592.
6. Weber J.A., Socha J. (2008). *Podstawy elektroosadzania powłok metalowych*. Warszawa: Instytut Mechaniki Precyzyjnej Monografie.

Summary of the results

Through the use of autocatalytic chemical deposition of nickel on pre-activated surfaces of polymeric materials it is possible to produce a nickel layer of a certain thickness by means of electrochemical nickel plating. In each of the cases examined for each polymer, a continuous metallic coating of a certain roughness and thickness was produced depending on the topography and the type of electrolyte used. The nickel-plated mould during casting acts in combination with cast diffusion. It was found that greater development of the surface of the nickel layer is obtained by using an electrochemical nickel plating bath of „micro” type. The nickel layers increased the roughness of the surfaces of the polymers with low values of the Ra parameter in the initial state. And in the case of polymers with high roughness parameters (PMMA and PA), the nickel layer caused filling the surface roughness of the material which caused a lowering of the Ra parameter. The use of such modified casting models based on plastics creates new opportunities in the precision casting process in terms of the formation of the surface layer.

Acknowledgments

The work was carried out in the framework of the research project number UMO-2011/03/N/ST8/05573 financed by the National Science Center.

