

# Effect of graphite content on mechanical properties of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphite hybrid layers deposited on AW-7075 alloy by chemical reduction

## Wpływ zawartości grafitu na właściwości mechaniczne warstw hybrydowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit osadzonych na stopie AW-7075 metodą redukcji chemicznej

DOI: 10.15199/62.2024.1.5

The mech. and adhesive properties of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphite coatings deposited using the electroless method on the AW-7075 Al alloy were compared. Coatings with different chem. compns., modified by the content of dispersion phases (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and graphite), were used. Microhardness and adhesion of the layers to the Al substrate were measured. The impact of the presence of graphite on the basic properties of the coating material was analyzed. The surface morphol. of the layers was examined using light microscopy and SEM. The incorporation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and graphite into the coating material resulted in a several-fold increase in the microhardness of the surface layer compared to the Al alloy.

**Keywords:** aluminum, electroless coating, silicon nitride, graphite

Przedstawiono wpływ obecności grafitu jako fazy dyspersyjnej na właściwości mechaniczne warstw hybrydowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit, które osadzono metodą redukcji chemicznej na stopie glinu AW-7075. Wykonano badania morfologii powierzchni warstw metodą mikroskopii świetlnej i skaningowej. Dalszą część pracy stanowiły badania mechaniczne, czyli pomiary mikrotwardości warstw oraz ich adhezji do aluminiowego podłoża, a także analizy wpływu obecności grafitu na podstawowe właściwości materiału powłokowego. Zbadano próbki ze stopu AW-7075, na których osadzono metodą bezprądową powłoki hybrydowe i porównawczo nanokompozytowe o różnym składzie chemicznym, modyfikowanym zawartością faz dyspersyjnych.

**Słowa kluczowe:** aluminium, powłoka osadzana bezprądowo, azotek krzemu, grafit

Stopy glinu są stosowane od dziesięcioleci w różnych gałęziach przemysłu, głównie ze względu na właściwości antykorozyjne. Obecnie na rynku metali nieżelaznych pojawiają się stopy o coraz lepszych właściwościach wytrzymałościowych, będące w stanie przenosić coraz większe obciążenia, np. w przemyśle lotniczym. Już w połowie XX w. istniało wiele maszyn w całości produkowanych ze stopów glinu, które musiały spełniać wysokie wymagania w zakresie bezpieczeństwa, ze względu na przenoszenie dużych obciążeń, czego przykładem mogą być brytyjskie wagony kolejowe TEE Schmucker.

Niektóre stopy glinu są stosowane również do produkcji części maszyn, takich jak np. koła zębate ze stopu 7075 T6 anodowo utleniane, wykorzystywane w napędach motocykli. Jest to jednak nadal rzadkość, ponieważ ruchome

części maszyn podlegają zużyciu ściernemu. To powoduje wzrost wymagań, głównie tribologicznych, wobec warstw wierzchnich części wykonanych ze stopów glinu. Ten argument stanowi podstawę do kontynuowania i poszerzania badań mechanicznych, uwzględniających różne konfiguracje materiałowe i warunki eksploatacji w celu dokładnego ustalenia przydatności użytkowej nowych rozwiązań.

W pracy podjęto próbę wstępnego zoptymalizowania składu chemicznego i mikrostruktury w celu lepszego dostosowania wybranych stopów glinu do rzeczywistych warunków eksploatacji, przez synergistyczne połączenie ich z powłokami hybrydowymi zawierającymi grafit i odpowiednio dobraną zawartość nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Osadzanie warstw niklowych metodą redukcji chemicznej na stopach glinu AW-7075 zwiększa twardość warstwy wierzchniej wyrobu, która wpływa na zwiększenie odporności na zużycie ściernie. Wyniki badań<sup>1-14</sup> wskazują, że warstwy niklowe i borowe osadzone metodą redukcji chemicznej mogą być z powodzeniem stosowane praktycznie na każdym materiale, ponieważ nie ma konieczności doprowadzania energii elektrycznej w celu przeprowadzenia procesu osadzania, jak w przypadku powłok elektrochemicznych. Powłoki osadzane bezprądowo są jednym z tych rozwiązań, które polepsza właściwości mechaniczne warstwy wierzchniej na materiałach alumi-



Dr inż. Kazimierz CZAPCZYK (ORCID: 0000-0002-4785-579X) w roku 2010 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Akademii Morskiej w Gdyni. W 2013 r. ukończył studia podyplomowe z zakresu zaawansowanego projektowania i modelowania komputerowego części maszyn na Wydziale Mechanicznym Energetyki i Lotnictwa Politechniki Warszawskiej. W 2019 r. uzyskał stopień doktora na Wydziale Budowy Maszyn i Zarządzania Politechniki Poznańskiej. Jest adiunktem w Instytucie Budowy Okrętów Wydziału Inżynierii Mechanicznej i Okrętownictwa na Politechnice Gdańskiej. Specjalność – eksploatacja maszyn, inżynieria powierzchni.

\* Adres do korespondencji:

Politechnika Gdańska, ul. G. Narutowicza 11/12, 80-233 Gdańsk, tel.: (58) 347-27-13, e-mail: kazimierz.czapczyk@pg.edu.pl

Table 1. Chemical composition of AW-7075 alloy

Tabela 1. Skład chemiczny stopu glinu AW-7075

Skład chemiczny, %										
Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Zr	Ti	inne	Al
5,1–6,1	2,1–2,9	1,2–2,0	maks. 0,5	maks. 0,4	maks. 0,3	0,18–0,28	maks. 0,25	maks. 0,2	maks. 0,05	reszta

niowych. Dużym zainteresowaniem cieszą się nanocząstki  $Al_2O_3$ ,  $Si_3N_4$  oraz SiC, a także grafit, PTFE i  $MoS_2$  jako fazy dyspersyjne w warstwach Ni-P. Cząstki te znacząco i w różnym stopniu wpływają na jakość technologiczną (*a priori*), czyli stan próbek po zakończeniu ich wytwarzania i użytkową (*a posteriori*), czyli stan wyrobu podczas jego eksploatacji. Jednak stopień wpływu tych cząstek na jakość technologiczną i użytkową zależy m.in. od ich ilościowej zawartości w powłoce. Pierwszą i najważniejszą cechą charakteryzującą każdą powłokę przeciwwyżyciową pod względem przydatności w zakresie eksploatacyjnym jest jej adhezja. Dotychczasowe wyniki badań, dotyczące np. nanocząstek SiC, wykazały, że maksymalna ich zawartość w kąpielach chemicznych powinna wynosić do 2 g/dm<sup>3</sup> w celu uzyskania najlepszych właściwości mechanicznych powłoki<sup>15, 16</sup>. Podobne wyniki uzyskano w przypadku nanocząstek  $Al_2O_3$  oraz  $Si_3N_4$ . Jednakże nadmierna ich zawartość wpływa negatywnie na mikrotwardość warstw oraz inne właściwości mechaniczne<sup>17–21</sup>. Materiały, takie jak  $Si_3N_4$  lub SiC stosuje się nie tylko jako fazy dysper-

syjne, ale także jako samodzielne powłokowe warstwy przeciwwyżyciowe nanoszone m.in. na ostrza skrawające noży tokarskich i narzędzi frezerskich<sup>22–25</sup>).

Nanocząstki pełnią ważną rolę w modyfikowaniu właściwości powłok osadzanych metodą redukcji chemicznej, jednak tylko właściwy dobór fazy dyspersyjnej, wielkości cząstek, ich zawartości w warstwie, a także możliwej obróbki cieplnej pozwalają uzyskać optymalną powłokę dostosowaną do danych warunków eksploatacyjnych<sup>26–30</sup>. W innych podobnych badaniach, gdzie podłożem było żelazo, uzyskano znaczący wzrost mikrotwardości oraz bardzo dobre wyniki pod względem odporności na ścieranie określanej metodą *pin-on-disc*<sup>21</sup>).

Analizując dane literaturowe, stwierdzono, że nadal brakuje informacji dotyczących dokładniejszego wpływu zawartości nanocząstek  $Si_3N_4$  w powłokach Ni-P osadzanych bezprądowo na właściwości mechaniczne warstwy wierzchniej, a także możliwości ich łączenia z grafitem. Stosowanie jednocześnie różnych faz dyspersyjnych w danej powłoce umożliwia precyzyjne łączenie i uzupełnianie poszczególnych właściwości, co w efekcie daje efekt synergii.

Celem pracy było naniesienie na stop glinu AW-7075 powłoki Ni-P/ $Si_3N_4$  oraz Ni-P/ $Si_3N_4$ /grafit metodą redukcji chemicznej w celu polepszenia wybranych właściwości mechanicznych. Analizowano dwa najważniejsze wskaźniki przydatności badanych materiałów powłokowych: mikrotwardość oraz adhezję.

## Część badawcza

### Materiały

Badania dotyczyły powłok Ni-P/ $Si_3N_4$  oraz Ni-P/ $Si_3N_4$ /grafit osadzonych metodą redukcji chemicznej na stopie glinu AW-7075, stanowiącym materiał podłoża, z którego wykonano próbki. Skład chemiczny stopu AW-7075 podano w tabeli 1 na podstawie danych oficjalnego dystrybutora wyrobów hutniczych<sup>31</sup>).

### Metodyka badań

Pierwsza część badań dotyczyła badania morfologii zarówno podłoża, jak i osadzonych powłok nanokompozytowych Ni-P/ $Si_3N_4$  i hybrydowych

Table 2. Microhardness of layers

Tabela 2. Mikrotwardość warstw

Numer próbki	Material	Grubość warstwy, $\mu m$	Zawartość $Si_3N_4$ w kąpielach, g/dm <sup>3</sup>	Zawartość grafitu w kąpielach, g/dm <sup>3</sup>	HV	$\pm SD$
1	AW-7075	-	-	-	169	10
2	Ni-P/ $Si_3N_4$	10	0,5	-	570	69
3			1,0	-	528	31
4			2,0	-	543	16
5			5,0	-	555	19
6	Ni-P/ $Si_3N_4$ /grafit	10	0,5	0,5	548	11
7			1,0	0,5	541	17
8			2,0	0,5	652	70
9			5,0	0,5	563	46

Table 3. Critical loads for the tested chemical coatings

Tabela 3. Obciążenia krytyczne dla badanych warstw chemicznych

Material	Zawartość $Si_3N_4$ w kąpielach, g/dm <sup>3</sup>	Zawartość grafitu w kąpielach, g/dm <sup>3</sup>	Obciążenie krytyczne $L_{c1}$ , N	Obciążenie krytyczne $L_{c2}$ , N	Usunięcie powłoki, mm
Ni-P/ $Si_3N_4$	0,5	-	31,5	51,0	> 7,05
	1,0	-	22,0	37,5	> 5,80
	2,0	-	23,0	48,0	> 5,80
	5,0	-	29,0	33,0	> 4,05
Ni-P/ $Si_3N_4$ /grafit	0,5	0,5	19,5	61,0	> 7,70
	1,0	0,5	22,5	51,0	> 7,10
	2,0	0,5	33,0	58,0	> 7,20
	5,0	0,5	35,0	49,0	> 8,00

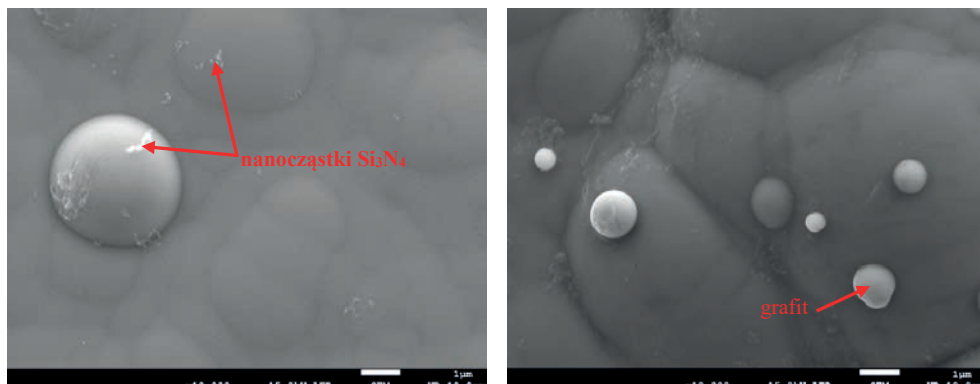


Fig. 1. SEM images of the layers (magnification 10.000×); a) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphite (1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite)

Rys. 1. Przykłady obrazów SEM powierzchni warstw (powiększenie: 10 000×); a) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), b) Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit (1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu)

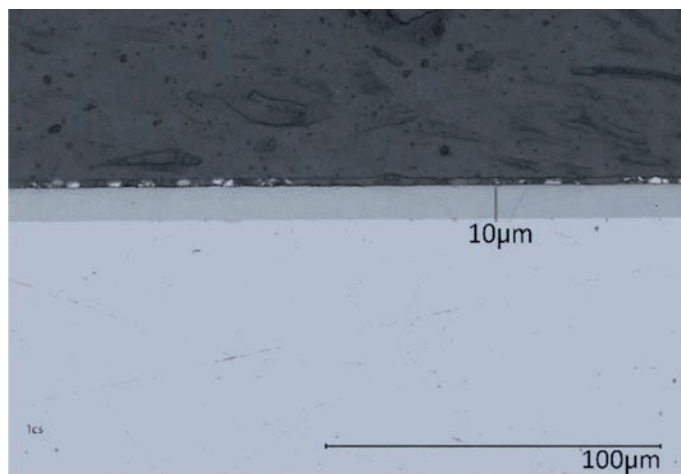


Fig. 2. An example of microscopic cross section image of the sample with electroless base coating Ni-P (without dispersed phase)

Rys. 2. Przykładowy obraz mikroskopowy przekroju poprzecznego próbki z powłoką bazową Ni-P (bez fazy dyspersyjnej) osadzoną bezprądowo

Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit oraz ich właściwości mechanicznych, czyli mikrotwardości. Druga część dotyczyła analizy jakości warstwy przejściowej, czyli badania adhezji powłok do podłoża AW-7075. Wymiary próbek były następujące: średnica  $D = 50$  mm, grubość  $g = 7$  mm.

W pierwszym etapie przygotowania próbek, przed osadzeniem powłok, powierzchnie zostały odłuszczone w rozpuszczalniku organicznym, następnie wytrawione w roztworze zasadowym oraz ocynkowane w roztworze wieloskładnikowym. W drugim etapie, w celu uzyskania powłok Ni-P z fazami dyspersyjnymi, posłużono się metodą redukcji chemicznej, w ramach której przygotowano wieloskładnikową kąpiel zawierającą NiSO<sub>4</sub>, reduktor (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) i bufor (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NaO<sub>2</sub>) stabilizujący odczyn w zakresie 4,3–4,6. Temperatura kąpeli w trakcie procesu wynosiła 363 K. Na podstawie wcześniejszych badań czas osadzania ustalono na 60 min. Pomiar grubości powłok przeprowadzono za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX 5000.

Morfologię próbek z bezprądowo osadzonymi powłokami Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit badano, używając

mikroskopu optycznego Keyence VHX 5000 oraz skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL. Uzyskane obrazy mikroskopowe materiałów powłokowych poddano ocenie oraz analizom jakościowym, które pozwoliły na dokładne scharakteryzowanie warstw.

Pomiary mikrotwardości osadzonych bezprądowo warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit, a także aluminiowego podłoża AW-7075 wykonano metodą Vickersa za pomocą mikrotwardościomierza FM 800 przy następujących parametrach: obciążenie wgłębnika

250 mN i czas trwania obciążenia 10 s. Badania prowadzono na powierzchniach wszystkich próbek, wykonując po 8 pomiarów dla materiału podłoża oraz każdej z osadzonych warstw.

Badania adhezji warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit osadzonych metodą redukcji chemicznej na stopie AW-7075 wykonano metodą testu na zarysowanie (*scratch test*) za pomocą urządzenia Revetest firmy CSEM, wyposażonego we wgłębnik Rockwella. Obciążenie progresywne wgłębnika zwiększało się w zakresie 1–100 N. Prędkość przesuwu wgłębnika była stała i wynosiła 10 mm/min, a długość każdej rysy ustalono na poziomie 10 mm. Na próbkach wykonano po dwie rysy. W trakcie prowadzenia badań przyczepności powłok rejestrowano sygnał emisji akustycznej, siłę tarcia oraz siłę normalną. Wyniki analiz przebiegów powstawania rys i pojawiania się pęknięć o charakterze adhezyjnym i kohezyjnym przeprowadzono za pomocą mikroskopu Keyence VHX 5000. Pozwoliły one na ustalenie wartości obciążeń krytycznych.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Charakterystyka warstw

Morfologię badanych warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit przedstawiono na rys. 1–3. Nanocząstki azotku krzemu w procesach osadzania powłoki charakteryzowały się podatnością do aglomeracji. Ponadto struktury analizowanych materiałów powłokowych były zależne od składu chemicznego, czyli od rodzaju, ilości oraz wielkości wbudowanych cząstek lub nanocząstek, stanowiących fazy dyspersyjne. Sam roztwór amorficzny Ni-P, będący podstawowym materiałem powłokowym, do którego wprowadzono fazy zbrojące, zawierał 9% mas. fosforu.

Dodatkowo szczegółowo zbadano grubości uzyskanych warstw na stopie AW-7075 za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX 5000 na przygotowanych zglądach metalograficznych. Osadzone powłoki charakteryzowały się jednakową grubością 10±2 µm. Przykładowy obraz przekroju poprzecznego próbki roboczej z powłoką Ni-P jeszcze bez wbudowanej fazy dyspersyjnej, która posłużyła



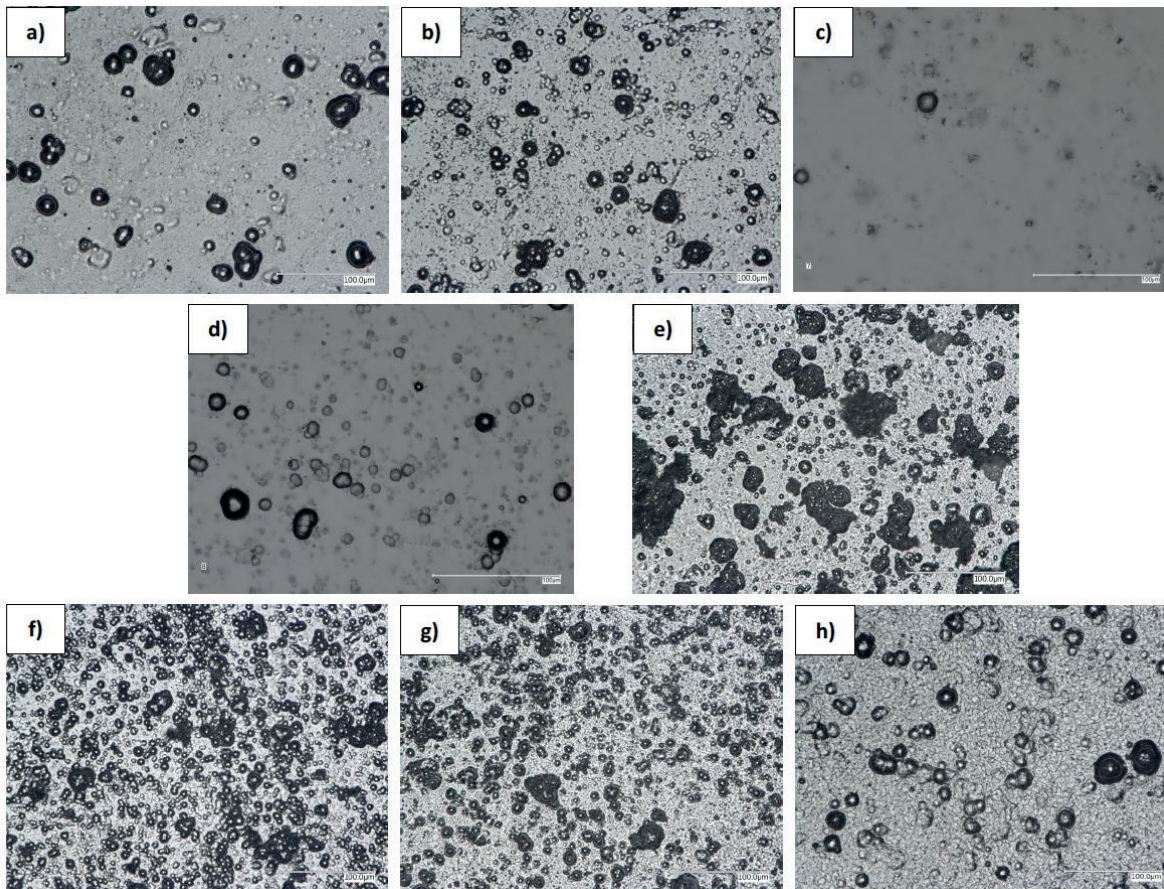


Fig. 3. Morphology images of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphite layers (lens: 1.000×); a) 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e) 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, f) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, g) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, h) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite

Rys. 3. Obrazy morfologii warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit (powiększenie 1000×), a) 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, e) 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, f) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, g) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, h) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu

do zweryfikowania przyjętych parametrów osadzania celem uzyskania jednakowych grubości warstw badanych na poziomie 10 µm, przedstawiono na rys. 2. Na rys. 1 i 3 przedstawiono obrazy powierzchni badanych powłok. Powierzchnie warstw nanokompozytowych i hybrydowych charakteryzowały się rozwinięciem, zwartością, jednorodnością oraz dobrym zabudowaniem i zakotwiczeniem wprowadzonych cząstek. Na obrazach SEM (rys. 1) wyróżniono cząstki grafitu oraz nanocząstki azotku krzemu. Nie zauważono żadnych wad ani uszkodzeń materiałów powłokowych.

### Mikrotwardość warstw

Wyniki badań mikrotwardości uzyskano dla materiału podłoża AW-7075, warstw nanokompozytowych i hybrydowych i zamieszczono je w tabeli 2. Powłoki Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit wykazały się kilkakrotnie większą twardością w porównaniu z samym stopem AW-7075. W zależności od ilości wprowadzonej fazy dyspersyjnej do warstwy niklowo-fosforowej, zmieniała się twardość osadzonych powłok. Mikrotwardość większości warstw nanokompozytowych i hybrydowych była na zbliżonym poziomie. Dokładniejsze analizy wykazały, że największe wartości mikrotwardości charakteryzowała się war-

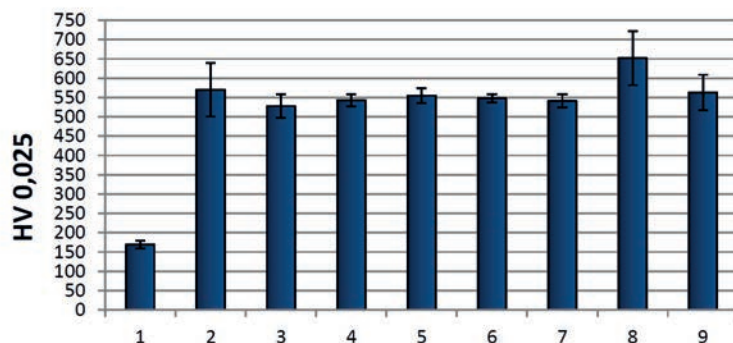


Fig. 4. A diagram of the layers' microhardness; 1 - AW-7075, 2 - 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3 - 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 4 - 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 5 - 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 6 - 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, 7 - 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, 8 - 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, 9 - 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite

Rys. 4. Wykres mikrotwardości warstw; 1 - AW-7075, 2 - 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3 - 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 4 - 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 5 - 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 6 - 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, 7 - 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, 8 - 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, 9 - 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu

stwa hybrydowa Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit, która została osadzona w kąpeli chemicznej zawierającej nanocząstki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w ilości 2 g/dm<sup>3</sup> oraz cząstki grafitu w ilości 0,5 g/dm<sup>3</sup> (rys. 4). Na tej podstawie stwierdzono, że powłoka ta pod względem właściwości mechanicznych miała wyraźną i zauważalną

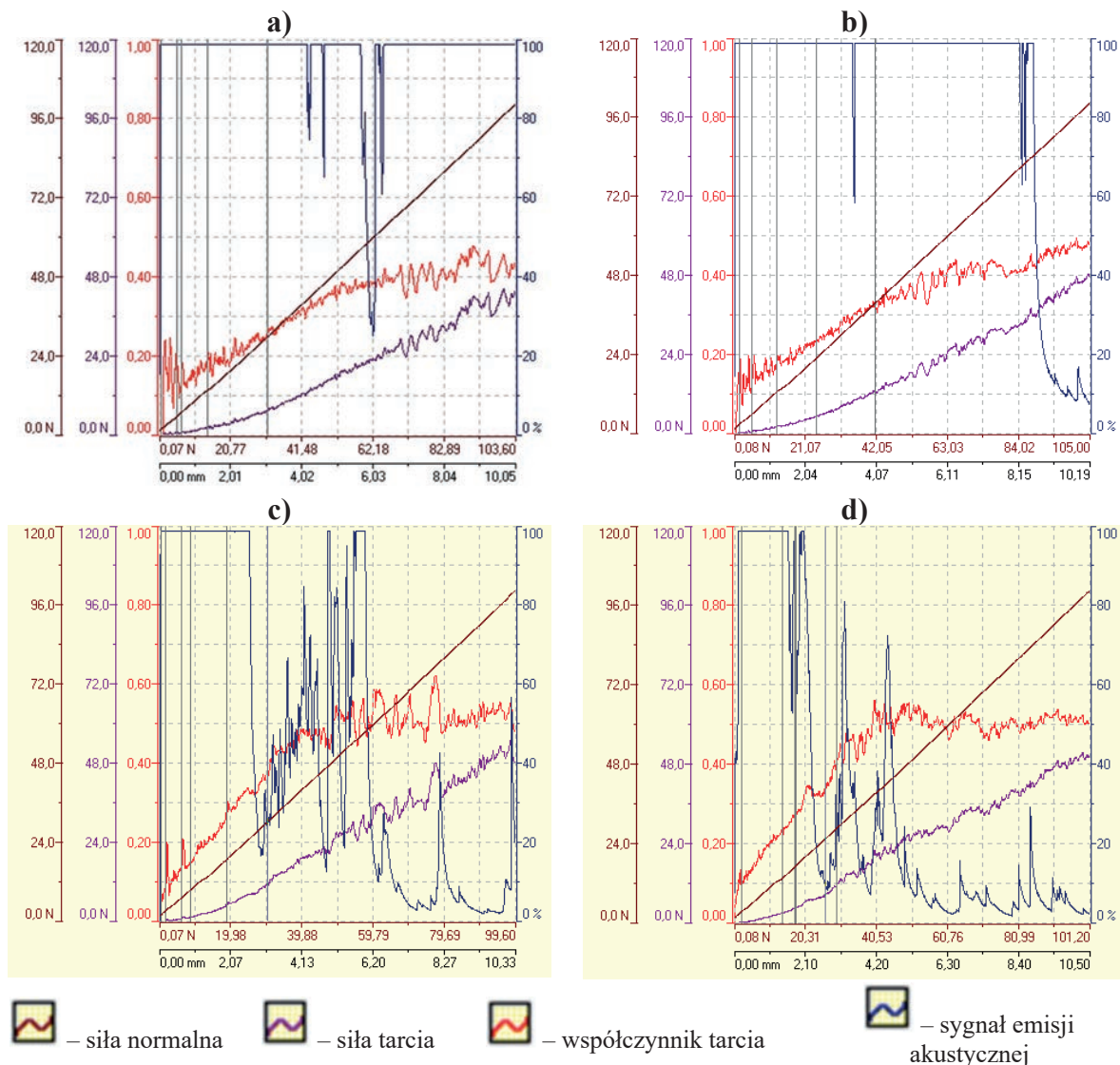


Fig. 5. The scratch test results of samples with nanocomposite layers Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a) 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>  
 Rys. 5. Wyniki *scratch testów* próbek z powłokami nanokompozytowymi Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a) 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

przewagę nad innymi badanymi powłokami. Po wprowadzeniu faz dyspersyjnych nastąpił zauważalny (o 212–285%) wzrost mikrotwardości warstwy wierzchniej w porównaniu z aluminiowym podłożem. Dalsze zwiększanie zawartości nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w kąpeli galwanicznej (powyżej 2 g/dm<sup>3</sup>) zaczynało negatywnie wpływać na mikrotwardość.

Reasumując, najkorzystniejszymi właściwościami mechanicznymi w zakresie mikrotwardości charakteryzowała się hybrydowa warstwa niklowo-fosforowa, która została osadzona w kąpeli galwanicznej z zawartością 2 g/dm<sup>3</sup> anocząstek azotku krzemu i 0,5 g/dm<sup>3</sup> cząstek grafitu.

#### dheza warstw

Podczas badań adhezji warstw do stopu AW-7075 rejestrowano wartości siły normalnej, siły tarcia, współczynnika tarcia oraz emisji akustycznej na całej długości dcinka rysy. Zmiany poszczególnych wielkości przedstawiono w postaci graficznej na rys. 5 i 6. Przykładowy oraz mikroskopowy powierzchni próbki z dwiema rysami

pokazano na rys. 7. Warstwy nanokompozytowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytworzone w kąpeli z zawartością 1 g/dm<sup>3</sup> i 2 g/dm<sup>3</sup> nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wykazały się większą adhezją do podłoża w porównaniu z warstwami Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytworzonymi w kąpeli z zawartością 0,5 g/dm<sup>3</sup> i 5 g/dm<sup>3</sup> tej samej fazy dyspersyjnej. Zauważono, że powłoki nanokompozytowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z zawartością Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w kąpeli 5 g/dm<sup>3</sup> bez obecności grafitu charakteryzowały się najsłabszym połączeniem ze stopem AW-7075 w porównaniu ze wszystkimi pozostałymi warstwami.

Warstwy hybrydowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit wykazały się największą adhezją, którą opisują wartości obciążeń krytycznych oraz momentu całkowitego usunięcia powłoki zestawione w tabeli 3 i przedstawione na rys. 5 i 6, na których sygnał emisji akustycznej przebiegał najstabilniej. Zawartość grafitu w warstwie nanokompozytowej wpłynęła na zwiększenie adhezji w zakresie 20–100% w porównaniu z warstwą Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Zastosowanie jednocześnie dwóch różnych faz dyspersyjnych w postaci nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>



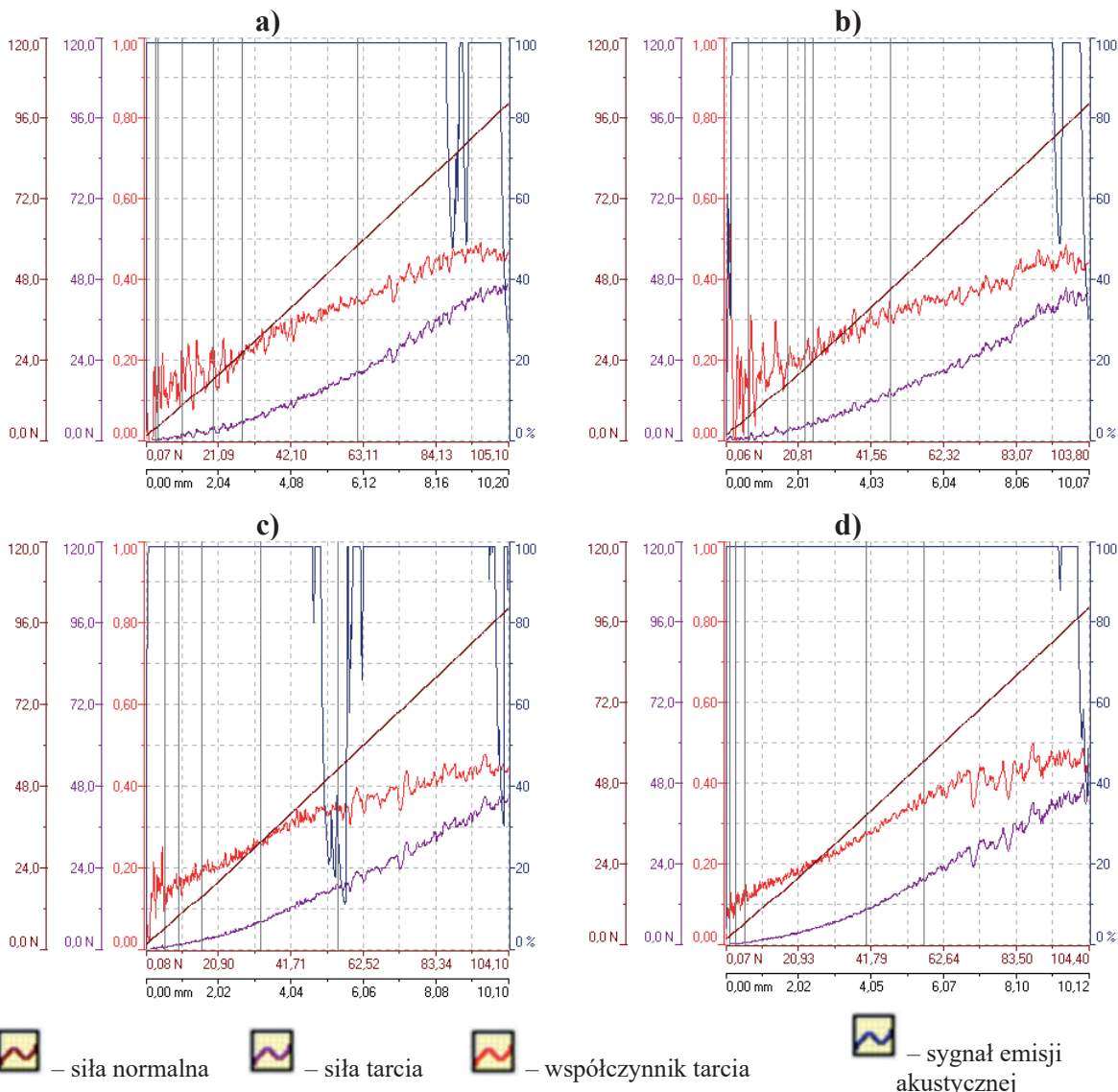


Fig. 6. The scratch test results of samples with hybrid layers Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/graphite; a) 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0.5 g/dm<sup>3</sup> graphite

Rys. 6. Wyniki *scratch* testów próbek z powłokami hybrydowymi Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit; a) 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, b) 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, c) 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu, d) 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + 0,5 g/dm<sup>3</sup> grafitu

i cząstek grafitu (powłoki hybrydowe) wykazało pewien efekt synergii, który uwidocznił się w wynikach najważniejszych właściwości mechanicznych, tzn. mikrotwardości oraz adhezji. W trakcie testów obserwowano i zapisano zmiany sygnałów akustycznych, które z obserwacjami mikroskopowymi umożliwiły określenie wytrzymałości i odporności na pęknięcie. W tabeli 3 przedstawiono obciążenia krytyczne Lc1 (uszkodzenia o charakterze kohezijnym) Lc2 (uszkodzenia o charakterze adhezyjnym) dla każdej badanej warstwy. Dodatkowo sporządzono wykres ukazujący wpływ zawartości grafitu w powłoce na obciążenia krytyczne Lc2 (adhezyjne) poszczególnych warstw (rys. 8). Ponadto określono i wskazano dokładnie miejsca całkowitego usunięcia warstw (tabela 3). Na podstawie uzyskanych wyników i przeprowadzonych analiz stwierdzono, że wśród wszystkich badanych powłok największe obciążenia krytyczne o typie adhezyjnym były w stanie przenosić warstwy

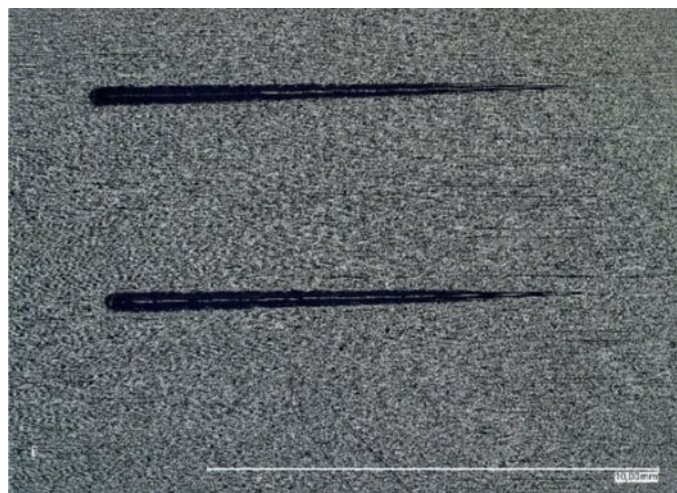


Fig. 7. Example image of the scratches on the layer surface of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/dm<sup>3</sup> silicon nitride in galvanic bath) after scratch tests

Rys. 7. Przykładowy obraz rys na powierzchni warstwy Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/dm<sup>3</sup> azotku krzemu w kąpeli galwanicznej) po badaniach *scratch* testem

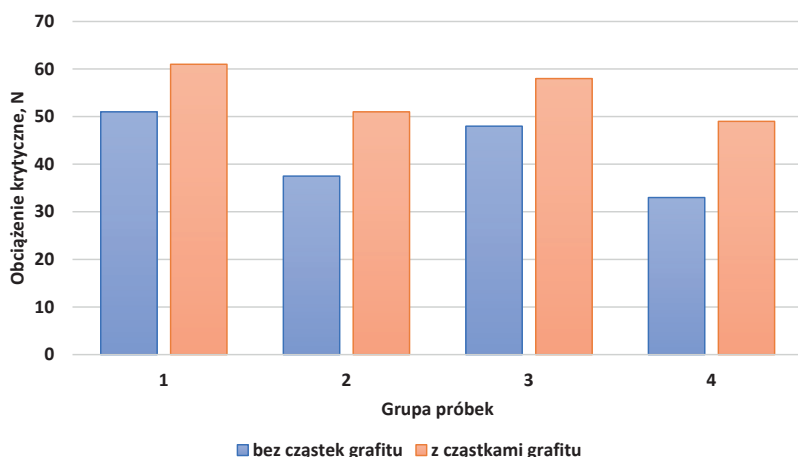


Fig. 8. A diagram of the critical loads Lc2 (adhesive); 1 – 0.5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2 – 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3 – 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 4 – 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Rys. 8. Wykres obciążeń krytycznych Lc2 (adhezyjnych); 1 – 0,5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2 – 1 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3 – 2 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 4 – 5 g/dm<sup>3</sup> Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

hybrydowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit, które osadzono w kąpeli galwanicznej z zawartościami azotku krzemu na poziomie 0,5 g/dm<sup>3</sup>, 1 g/dm<sup>3</sup>, 2 g/dm<sup>3</sup> i 5 g/dm<sup>3</sup> z jednoczesną obecnością grafitu w tej kąpeli w ilości 0,5 g/dm<sup>3</sup>.

## Podsumowanie

Osadzone metodą bezprądową powłoki Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/grafit na stopie glinu AW-7075 charakteryzują się strukturą amorficzną, zwartą budową, rozwinięciem powierzchni oraz dobrym połączeniem z materiałem podłoża. Wbudowanie w osnowę materiału powłokowego nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i cząstek grafitu spowodowało wyraźne, kilkukrotne zwiększenie mikrotwardości warstwy wierzchniej w porównaniu z aluminiowym podłożem. Wprowadzenie cząstek grafitu jako drugiej fazy dyspersyjnej obok nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> umożliwia osiągnięcie nieco większych wartości z zakresu mikrotwardości oraz silniejszej adhezji w porównaniu z warstwami nanokompozytowymi niezawierającymi grafitu.

Uzyskane wyniki stanowią podstawę do dalszych badań nad możliwościami modyfikowania właściwości aluminiowych elementów za pośrednictwem obróbki powierzchniowej w postaci bezprądowego osadzania hybrydowych

warstw z zawartością grafitu. Dodatkowo ten kierunek badań pozwoli na dobór lepszych konfiguracji składów chemicznych powłok celem zwiększenia funkcjonalności gotowych aluminiowych wyrobów, zwłaszcza tych o przeznaczeniu na ruchome części maszyn.

Otrzymano: 04-11-2023

## LITERATURA

- [1] M. Ulas, *Surf. Coat. Technol.* 2016, **302**, 528.
- [2] R. Hu, Y. Su, H. Liu, *J. Alloys Compd.* 2016, **658**, 555.
- [3] H.M. Jin, S.H. Jiang, L.N. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* 2008, **19**, 1367.
- [4] M. Trzaska, G. Cieślak, A. Mazurek, *Compos. Theory Pract.* 2016, **16**, 174.
- [5] E. Georgiza, J. Novakovic, V. Panayota, *Surf. Coat. Technol.* 2013, **232**, 432.
- [6] M. Czagany, P. Baumli, G. Kaptay, *Appl. Surf. Sci.* 2017, **423**, 160.
- [7] A. Mazurek, W. Bartoszek, G. Cieślak, A. Gajewska-Midziątek, D. Oleszak, M. Trzaska, *Arch. Metall. Mater.* 2020, **65**, 839.
- [8] G. Cieślak, M. Trzaska, *JMEPEG* 2020, **29**, 1550.
- [9] M. Sarret, C. Muller, A. Amell, *Surf. Coat. Technol.* 2006, **201**, 389.
- [10] S. Wang, X. Huang, M. Gong, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **357**, 328.
- [11] B. Vasconcelos, R. Serra, O. Joao, F. Carlos, *Coatings* 2022, **12**, 1410.
- [12] R. Jensen, Z. Farhat, M.A. Islam, G. Jarjoura, *Solids* 2022, **3**, nr 4, 620.
- [13] A. Mazurek, G. Cieślak, W. Bartoszek, M. Trzaska, *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2017, **87**, 21.
- [14] F. Mohsenifar, H. Ebrahimifar, *Bull. Mater. Sci.* 2020, **43**, 99.
- [15] M. Trzaska, *Przem. Chem.* 2014, **93**, nr 8, 1286.
- [16] A. Farzaneh, M. Mohammadi, M. Ehteshamzadeh, F. Mohammadi, *Appl. Surf. Sci.* 2013, **276**, 697.
- [17] S. Karthikeyan, B. Ramamoorthy, *Appl. Surf. Sci.* 2014, **307**, 654.
- [18] J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi, K.S. Rajam, *Mater. Chem. Phys.* 2010, **120**, 546.
- [19] M. Franco, W. Sha, G. Aldic, S. Malinov, H. Cimenoglu, *Tribol. Int.* 2016, **97**, 265.
- [20] R. Soleimani, F. Mahboubi, S.Y. Arman, M. Kazemi, A. Maniee, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, **23**, 328.
- [21] M. Ulas, *Surf. Coat. Technol.* 2016, **302**, 528.
- [22] T. Burakowski, *Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
- [23] M.J. Kupczyk, *Wytwarzanie i eksploatacja narzędzi skrawających z powłokami przeciwzużyciowymi*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2009.
- [24] T. Burakowski, *Areologia. Podstawy teoretyczne*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom 2013.
- [25] M.J. Kupczyk, *Inżynieria powierzchni. Narzędzia skrawające*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2015.
- [26] J. Sudagar, K. Venkateswarlu, J. Lian, *J. Mater. Eng. Perform.* 2010, **19**, 810.
- [27] M. Vijayanand, R. Elansehian, *Procedia Eng.* 2014, **97**, 1707.
- [28] S. Prasanta, K.D. Suman, *Mater. Design* 2011, **32**, 1760.
- [29] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, *J. Alloys Comp.* 2013, **571**, 183.
- [30] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri, *Trans. Inst. Metal Finish.* 1999, **77**, 84.
- [31] <https://demet.pl/oferta/aluminium/stop-al-en-aw-7075-pa9/>, dostęp 25.11.2023 r.