

# ***Studies of the tribological properties of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite surface layers produced by chemical reduction on AW-7075 alloy***

## **Badania tribologicznych właściwości nanokompozytowych warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> osadzanych metodą redukcji chemicznej na stopie aluminium AW-7075**

DOI: 10.15199/62.2020.5.12

*Nanocomposite Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Ni-P layers were deposited on Al alloys by chem. redn. by using a polydisperse Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder (grain size 20–25 nm) and studied for hardness, abrasion resistance (ball-on-disc method) and surface topogr. The addn. of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanoparticles resulted in improving tribol. properties of the surface layers.*

Przedstawiono wyniki tribologicznych badań warstw nanokompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i niklowych Ni-P osadzonych na stopie aluminium AW-7075 metodą redukcji chemicznej, a także stopu AW-7075 bez powłoki. Warstwy nanokompozytowe wytworzono, stosując azotek krzemu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w postaci poldispersyjnego proszku o wielkości cząstek 20–25 nm. Analizowano wpływ zawartości w materiale warstwy fazy dyspersyjnej na twardość i zużycie ścierne, którą określono metodą *ball-on-disc*. Topografię powierzchni zbadano metodą stykową z pomocą profilometru. Wprowadzenie

cząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> do warstwy Ni-P spowodowało zwiększenie twardości oraz odporności na zużycie ścierne części ze stopu aluminium AW-7075 z osadzoną powłoką nanokompozytową. Warstwy Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzowały się lepszymi właściwościami tribologicznymi niż warstwy Ni-P oraz stop AW-7075 i stanowiły dobre zabezpieczenie przed zużyciem ściernym.

Stop aluminium AW-7075 stanowi obecnie ważny materiał konstrukcyjny w różnych gałęziach przemysłu, ze względu na mniejszą masę oraz lepszą odporność na korozję w porównaniu ze stalą. Ponadto część stopów aluminium posiada podobne właściwości mechaniczne do niektórych stali konstrukcyjnych, np. C45. Z tego powodu stop AW-7075 często jest stosowany w okrętownictwie, lotnictwie, a także motoryzacji. Niestety, elementy ze stopów aluminium charakteryzują się mniejszą odpornością na zużycie ścierne, wynikające z tarcia, niż części stalowe. Jedną z możliwości polepszenia właściwości tribologicznych jest obróbka powierzchniowa polegająca na osadzeniu odpowiedniej warstwy. Stopy aluminium do zastosowań technicznych mogą być pokrywane różnymi powłokami. Obecnie dużym zainteresowaniem cieszą się powłoki nanokompozytowe, które w zastosowaniu na stopy aluminium mogłyby znacząco zwiększyć odporność na zużycie warstwy wierzchniej danej części.

Podłoże z osadzoną powłoką stanowi pewien system areologiczny, który wymaga zastosowania odpowiedniego połączenia między elementami, umożliwiającego dopasowanie strukturalne<sup>1,2)</sup>. Właściwy dobór materiału powłokowego pod względem twardości jest bardzo ważny, ponieważ ma wpływ na jego odporność na zużycie ścierne. Najczęściej takie powłoki składają się z cząstek lub nanocząstek ceramicznych lub polimerowych w metalicznej osnowie stopu nikiel-fosfor. Cząstkami będącymi fazami dyspersyjnymi mogą być m.in. SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PTFE lub diament<sup>2-7)</sup>. Powłoki z cząstkami ceramicznymi mają dużą twardość i odporność na zużycie ścierne, dlatego wpływają na właściwości mechaniczne i tribologiczne powłok. Jednak powłoka z zawartością nanocząstek będzie miała inne właściwości w porównaniu



Dr inż. Kazimierz CZAPCZYK 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. Specjalność – budowa i eksploatacja maszyn, inżynieria powierzchni.

\* Adres do korespondencji:

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

z tym samym materiałem powłokowym z zawartością mikrocząstek, ponieważ wielkość cząstek przyczynia się do zmian chropowatości powierzchni. Dalsze polepszenie właściwości, m.in. odporności na zużycie ściernie, jest możliwe poprzez zastosowanie obróbki cieplnej. Ponadto zbyt duża zawartość nanocząstek przyczynia się do zmniejszenia twardości i właściwości tribologicznych. Nanocząstki odgrywają bardzo istotną rolę w polepszaniu właściwości powłok, jednak tylko właściwy dobór fazy dyspersyjnej, wielkości cząstek, ich zawartości, a także możliwej obróbki cieplnej pozwoli na uzyskanie optymalnej powłoki do danych warunków eksploatacyjnych<sup>8-18</sup>).

W publikacjach naukowych wstępnie wykazano, że warstwy Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> osadzone z kąpeli z dodatkiem 10 g/L nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na stopie aluminium 7075 charakteryzowały się lepszymi właściwościami tribologicznymi niż warstwy Ni-P w badaniach metodą trzech kul i stożka<sup>19</sup>). Jednak po analizach literaturowych stwierdzono, że nadal brakuje wystarczających informacji dotyczących dokładniejszego wpływu zawartości nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a nawet grubości warstw nanokompozytowych na właściwości tribologiczne elementów wykonanych ze stopów aluminium. W innych podobnych badaniach, gdzie podłożem było żelazo, uzyskano znaczący wzrost mikrotwardości oraz bardzo dobre wyniki pod względem ścieralności w badaniach metodą *pin-on-disc*<sup>20</sup>). Na tej podstawie uznano, że warstwy nanokompozytowe nadal stanowią dobry materiał do badań tribologicznych w zastosowaniu na stopy aluminium AW-7075, które obecnie próbuje się szerzej wykorzystywać na ruchome części maszyn. Uzupełniająco przeprowadzono analizy topografii i morfologii powierzchni w celu potwierdzenia wpływu nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na strukturę materiału powłokowego.

## Część doświadczalna

### Materiały

Przedmiotem badań był stop aluminium oraz powłoki o różnym składzie chemicznym. Powłoki niklowe Ni-P i nanokompozytowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> osadzono bezprądowo na stopie aluminium AW-7075, który stanowił podłoże w kształcie krążków o grubości 7 mm i średnicy 50 mm. Skład chemiczny stopu podano w tabeli 1. W powłokach nanokompozytowych fazą dyspersyjną był azotek krzemu Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (prod. Nanostructured & Amorphous Materials Inc.). W kąpeli zastosowano siarczan nikielu cz.d.a. (prod. Chempur), fosforan(I) monosodu cz.d.a. (prod. Chempur) i kwas hydroksypropionowy cz.d.a. (prod. Avantor Performance Materials Poland SA/POCH SA). Smar suchy MoS<sub>2</sub> pochodził z firmy ZEP Dry Moly.

Table 1. Chemical composition of AW-7075 alloy, % by mass

Tabela 1. Skład chemiczny stopu AW-7075, % mas.

Zn	Mg	Cu	Fe	Si	Mn	Cr	Zr	Ti	inne	Al
5,1–6,1	2,1–2,9	1,2–2,0	maks. 0,50	maks. 0,4	maks. 0,3	0,18–0,28	maks. 0,25	maks. 0,20	maks. 0,05	reszta

### Metodyka badań

Próbki przed osadzeniem powłok zostały poddane procesom przygotowawczym. W pierwszej kolejności próbki odfuszczone w acetonie, trawiono w roztworze zasadowym (0,75-proc. roztwór NaOH) i ocynowano w roztworze wieloskładnikowym, którego skład i stężenia substancji podano w tabeli 2. W celu bezprądowego osadzenia warstw metodą redukcji chemicznej stosowano kąpeli o składzie chemicznym przedstawionym w tabeli 3. Uzyskano tam ustabilizowany odczyn pH 4,3–4,6). Temperatura kąpeli podczas procesu osadzania wynosiła k. 363 K. Warstwy nanokompozytowe uzyskano, wprowadzając polidispersyjny proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> jako fazę dyspersyjną o wielkości cząstek 0–25 nm. Zawartość nanocząstek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w kąpielach wynosiła 2 g/L oraz 5 g/L. Stosowano również mieszanie ultradźwiękowe przed procesem osadzania oraz podczas osadzania warstw mieszanie mechaniczne a pomocą mieszadła w postaci szklanego pręta z łopatkami w celu

Table 2. Components concentrations of multi-constituent substance for galvanizing

Tabela 2. Stężenia składników roztworu wieloskładnikowego do cynkowania

Nazwa składnika	Wzór chemiczny składnika	Stężenie, g/L
Wodorotlenek sodu	NaOH	120
Tlenek cynku	ZnO	12
Siarczan nikielu(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,5
Chlorek żelaza(III)	FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	2
Winian sodowo-potasowy	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	15
Cytrynian sodu	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	15

Table 3. Components concentrations of nickel deposition bath

Tabela 3. Stężenia składników kąpeli do osadzania nikielu

Nazwa składnika	Wzór chemiczny składnika	Stężenie, g/L
Fosforan(I) monosodu (reduktor)	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	30
Octan sodu	CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	35
Siarczan nikielu(II)	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	28
Kwas mlekowy (bufor stabilizujący odczyn)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OHCOOH	20

zapewnienia odpowiedniego rozproszenia cząstek, zapobieżenia sedimentacji, a także uzyskania jednorodnej zawiesiny i sprawnego przeniesienia fazy zbrojącej<sup>9</sup>). Grubości wszystkich powłok wynosiły 10 ± 2 μm na podstawie dobranego czasu osadzania, który wynosił 60 min.

Analizę morfologii i topografii powierzchni przeprowadzono za pomocą optycznego mikroskopu Keyence VHX 5000, skaningowego mikroskopu elektronowego Tescan Vega 5135 ze spektrometrem rentgenowskim EDS PGT Prism 200 Avalon (który umożliwił zbadanie zawartości nikielu, fosforu i krzemu, bez azotu) oraz profilometru AltiMap Premium 7.1.7037. Morfologię powierzchni każdej próbki zbadano wielokrotnie przy różnych powiększeniach w kilku miejscach. Badania topografii wykonano w częściach środkowych próbek. Badaną powierzchnią był kwadrat o wymiarach 5 × 5 mm. Obrazy posłużyły do

określenia m.in. obszarów zagłębień, wzniesień, wyrzuseń, a także wykrycia możliwych uszkodzeń materiału powłoki przed badaniami tribologicznymi, ponieważ jej stan, rodzaj oraz grubości mają wpływ na strukturę powierzchni<sup>18</sup>).

Zbadano takie parametry chropowatości powierzchni, jak *R<sub>p</sub>* (wysokość najwyższego wzniesienia profilu), *R<sub>v</sub>* (głębokość najniższego wgłębienia profilu), *R<sub>q</sub>* (średnie kwadratowe odchylenie profilu) i *R<sub>t</sub>* (całkowita wysokość profilu, między szczytem najwyższego wierzchołka a najniższym zagłębieniem). Z sumy *R<sub>p</sub>* i *R<sub>v</sub>* obliczono *R<sub>z</sub>* (największą wysokość profilu), jednak podane osobno dają dokładniejszy obraz powierzchni. Wybrane parametry wysokościowe uwzględniono z uwagi na ich wpływ na właściwości funkcjonalne powierzchni, np. odkształcenia stykowe, wytrzymałość zmęczeniową, nośność, tarcie i zużycie, smarowanie oraz pęknięcie.

Badania mikrotwardości stopu i materiału warstw przeprowadzono metodą DSI (*depth sensing indentation*) w urządzeniu Picodentor HM500 z zastosowaniem wglębniaka Vickersa, przy obciążaniu wglębniakiem siłą 300 mN przez 20 s oraz utrzymaniu tej siły przez 5 s. Wykonano po 5 pomiarów na każdej próbce. W badanym systemie areologicznym wyznaczono twardość Martensa *HM*, która obejmowała

odkształcenie plastyczne i sprężyste, a określana była jako iloraz siły obciążającej i pola powierzchni wgłębnika. Próby mikrotwardości zrealizowano na powierzchniach próbek dla stopu AW-7075 oraz dla układu stopu AW-7075 z osadzoną warstwą. W badaniach uwzględniono pomiary głębokości penetracji wgłębnikiem w celu potwierdzenia wykonania odcisku w danym materiale powłokowym bez fizycznego kontaktu wgłębnika z aluminiowym podłożem, a także w celu określenia stopnia zagłębienia wgłębnika w osadzoną warstwą. Badano mikrotwardość układu stop aluminium-powłoka; przy bardzo niewielkim odkształceniu materiału powłokowego o grubości 10 µm wpływ podłoża był znikomy, co udokumentowano również w innej pracy, badając wpływ grubości warstw Ni-P (10, 20, 30 µm) m.in. na głębokość penetracji, która była stała i powtarzała się<sup>21)</sup>.

Właściwości tribologiczne osadzonych warstw przebadano metodą *ball-on-disc* z użyciem smaru suchego MoS<sub>2</sub> za pomocą tribotestera Instytutu Mechaniki Precyzyjnej w Warszawie. Badania przeprowadzono zgodnie z normami<sup>22, 23)</sup> i podzielono je na 2 etapy (tabela 4). Ślady wytarcia poddano analizom za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX 5000, a jako kryterium zużycia przyjęto szerokości rys. W obu etapach powierzchnie próbek, poprzez natrysk, pokryto warstwą smaru suchego MoS<sub>2</sub> w celu zapobieżenia uszkodzenia powierzchni próbek oraz głowicy z przeciwpróbką. W celach porównawczych przeprowadzono również badanie dla próbki ze stopu AW-7075

Table 4. Parameters of tribological tests

Tabela 4. Parametry badań tribologicznych

Etap badań	Pierwszy	Drugi
Obciążenie, N	7,5	7,5
Czas, s	60	300
Średnica wytarcia, mm	15	15
Prędkość obrotowa, s <sup>-1</sup>	2	2

Przeciwpróbką: kulka ze stali łożyskowej 100Cr6 o średnicy 6,3 mm (1/4")

w warunkach technicznie suchych. Wstępny etap miał na celu określenie możliwości przeprowadzania badań metodą *ball-on-disc*.

## Wyniki badań

### Charakterystyka warstw

Wyniki badań morfologii dla warstw Ni-P, a także warstw z fazą dyspersyjną Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przedstawiono na rys. 1 i 2. Wyniki badań EDS przedstawiono na rys. 3. W przygotowanych kąpielach galwanicznych utworzono warstwy, których składy przedstawiono w tabeli 5.

Obrazy mikroskopowe, które uzyskano za pomocą mikroskopu optycznego (rys. 1) oraz SEM (rys. 2) pokazały, że wszystkie powłoki charakteryzowały się jednorodną i zwartą budową. Powierzchnie warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w porównaniu z warstwami Ni-P były bardziej porowate i pofałdowane. Różnice te były bardziej zauważalne w wyni-

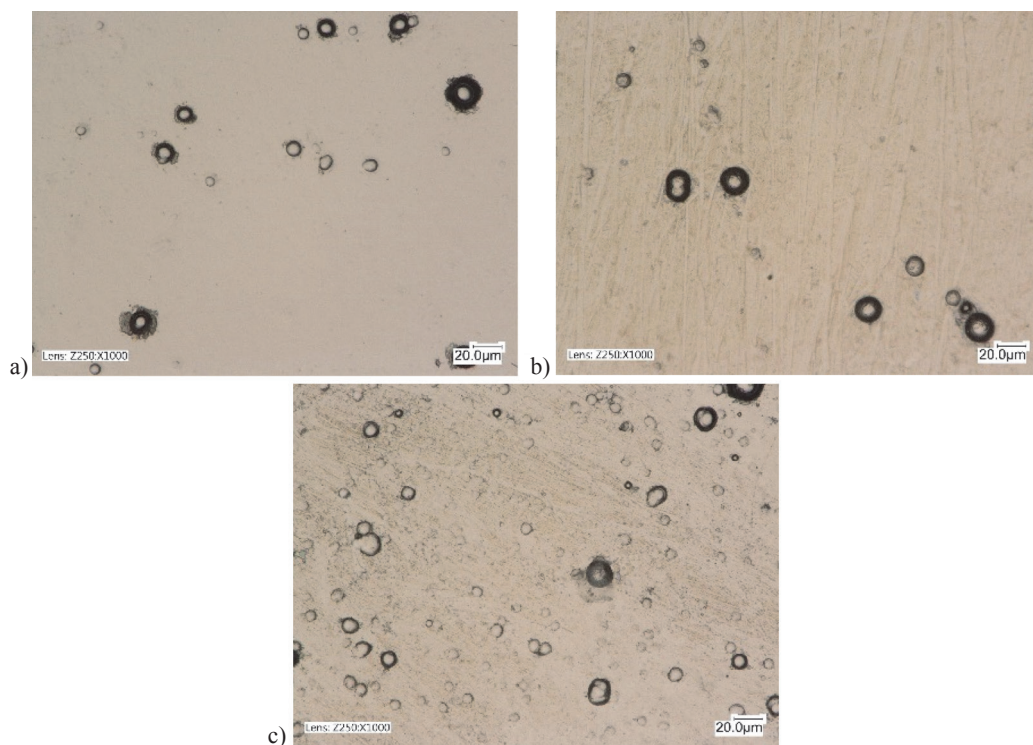
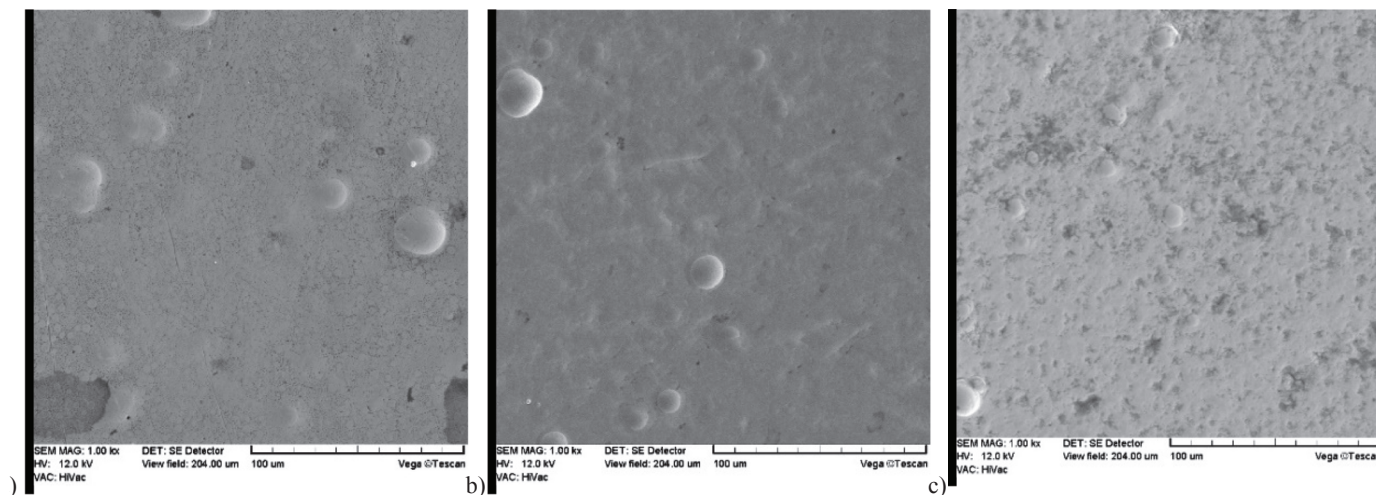


Fig. 1. Morphology of Ni-P and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers; a – Ni-P, b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L), lens 250 × 1000

Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw Ni-P i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a – Ni-P, b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L), obiektyw 250 × 1000



g. 2. SEM images of the morphology of Ni-P and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers; a – Ni-P, b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L), magnification 1000×

ys. 2. Obrazy SEM morfologii warstw Ni-P i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a – Ni-P, b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L), powiększenie 1000×

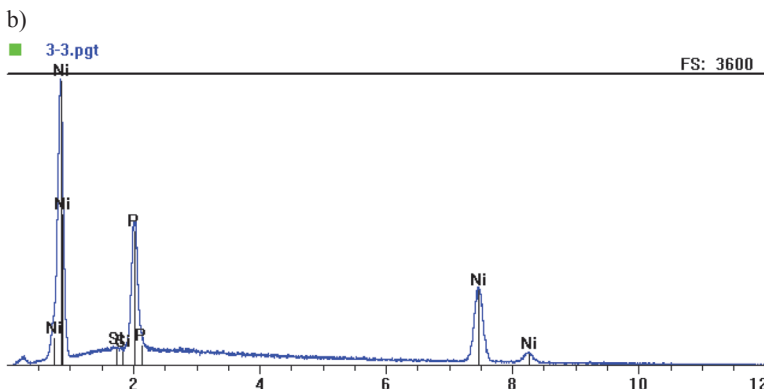
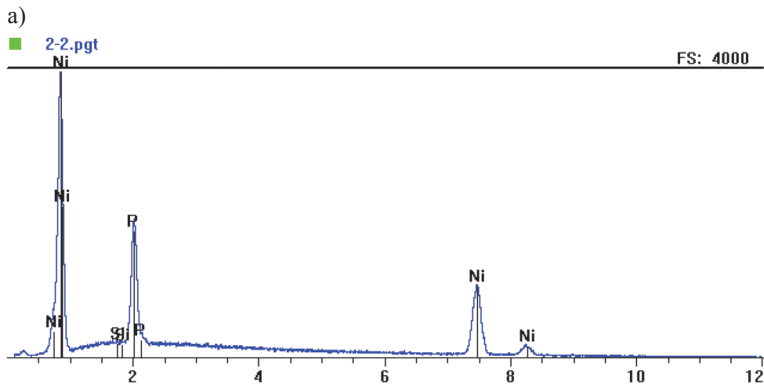


Fig. 3. EDS analysis of chemical composition of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers; a – 2 g/L, b – 5 g/L

Rys. 3. Analiza EDS składu chemicznego warstw Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a – 2 g/L, b – 5 g/L

kach badań profilometrycznych, ponieważ wpływały bezpośrednio na chropowatość powierzchni. Nanocząstki Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> były bardzo małe i trudno je było zaobserwować mikroskopem. Na powierzchniach warstw nie zaobserwowano wad materiałowych, takich jak nieciągłości, ubytki, pory lub mikropęknięcia.

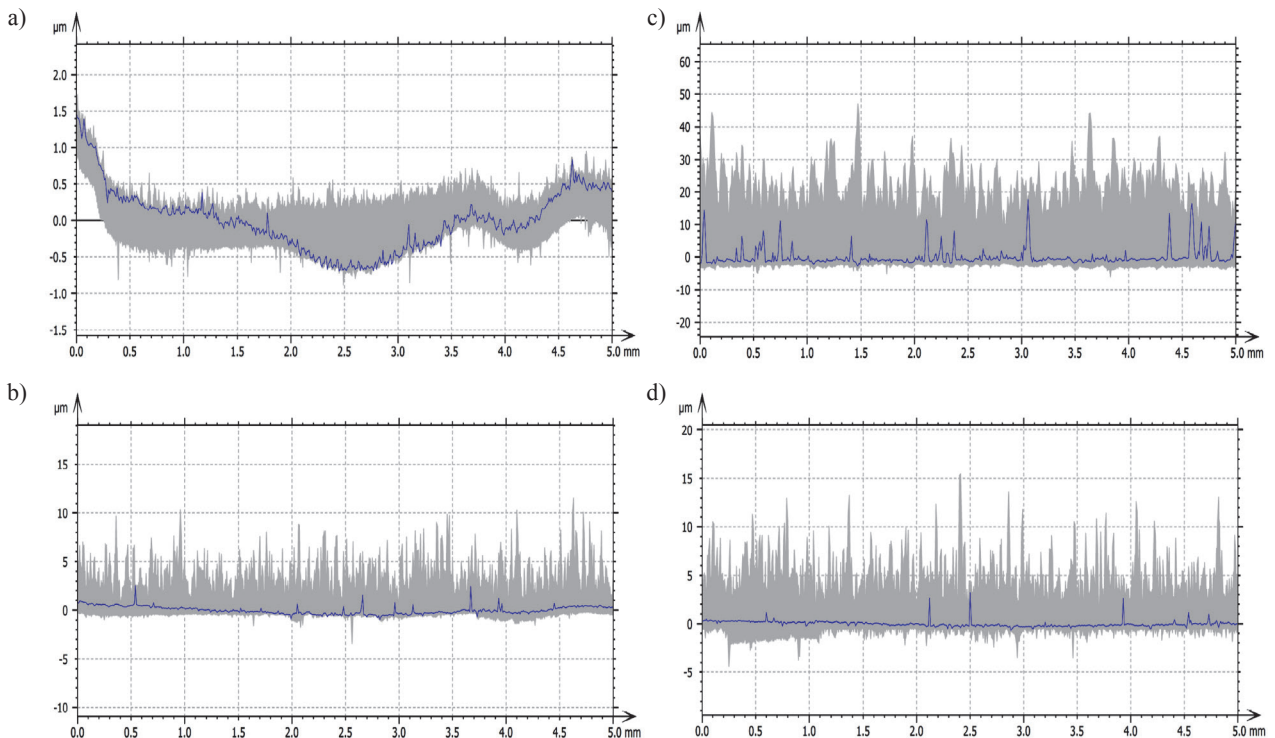
Table 5. Content of elements of Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers

Tabela 5. Zawartość pierwiastków w warstwach Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Zawartość Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> w kąpeli, g/L	Pierwiastek	Warstwa	
		% mas.	% obj.
2	P	14,52	24,28
	Ni	85,22	75,23
	Si	0,26	0,48
5	P	14,57	24,36
	Ni	85,11	75,06
	Si	0,32	0,58

Na rys. 4 pokazano profile chropowatości powierzchni z badań profilometrycznych w celu ich wizualnego zobrazowania i porównania. Dokładne wartości parametrów chropowatości zestawiono w tabeli 6.

Powierzchnia uzyskanej warstwy Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L) miała bez dodatkowej obróbki (polerowanie) niekorzystny kształt i gorsze parametry w porównaniu z pozostałymi próbkami, ponieważ charakteryzowała się największą chropowatością. Wypolerowana powierzchnia stopu AW-7075 teoretycznie miała najlepsze właściwości funkcjonalne. Procesy przygotowawcze w postaci trawienia i cynkowania oraz osadzanie powłok metodą redukcji chemicznej przyczyniły się zatem do pogorszenia parametrów *Rp*, *Rv*, *Rq* i *Rt*. Ponadto w przypadku próbek z powłokami na obrazach profili chropowatości (rys. 4 a, b, c, d) widoczne były liczne „igielki” o różnych wysokościach, które powodowały zwiększenie chropowatości. Jednak porównując wykresy, przy warstwach Ni-P oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nie zaobserwowano takiego pofalowania powierzchni jak w przypadku stopu AW-7075.



g. 4. Series of the AW-7075 alloy profiles, Ni-P and Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers; a – AW-7075, b – Ni-P, c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), d – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L)

rys. 4. Serie profili stopu AW-7075 oraz warstw Ni-P i Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>; a – AW-7075, b – Ni-P, c – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), d – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L)

Table 6. Roughness parameters of AW-7075 alloy

Tabela 6. Parametry chropowatości powierzchni

Próbka	Zawartość $\text{Si}_3\text{N}_4$ , g/L	$R_p \pm SD$ , $\mu\text{m}$	$R_v \pm SD$ , $\mu\text{m}$	$R_q \pm SD$	$R_t \pm SD$
AW-7075	–	$0,212 \pm 0,036$	$0,130 \pm 0,016$	$0,0612 \pm 0,0044$	$0,498 \pm 0,921$
Ni-P	–	$1,620 \pm 0,649$	$0,337 \pm 0,070$	$0,248 \pm 0,083$	$4,15 \pm 1,73$
Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$	2	$11,60 \pm 2,85$	$2,53 \pm 0,75$	$2,55 \pm 0,72$	$23,60 \pm 6,17$
	5	$2,28 \pm 0,88$	$0,445 \pm 0,142$	$0,352 \pm 0,131$	$5,90 \pm 2,20$

### Mikrotwardość warstw

Wyniki badania mikrotwardości przedstawiono w tabeli 7, w której uwzględniono twardość Martensa  $HM$  oraz głębokość penetracji

Table 7. Microhardness of layers

Tabela 7. Mikrotwardość warstw

Materiał	Grubość powłoki, $\mu\text{m}$	Zawartość Si w warstwie, % mas.	Zawartość $\text{Si}_3\text{N}_4$ w kąpeli, g/L	$HM \pm SD$ , $\text{N/mm}^2$	Głębokość penetracji materiału $\pm SD$ , $\mu\text{m}$
AW-7075	–	–	–	$1570 \pm 48$	$2,25 \pm 0,05$
Ni-P	10	–	–	$3967 \pm 115$	$1,19 \pm 0,05$
Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$	10	0,26	2	$4297 \pm 105$	$1,18 \pm 0,05$
	10	0,31	5	$4245 \pm 108$	$1,18 \pm 0,05$

powierzchni. Na rys. 5 pokazano przykładowy obraz odcisku sporządzony za pomocą mikroskopu optycznego Keyence VHX 5000. Na rys. 6 przedstawiono obraz uzyskany z mikrotwardościomierza Picodentor HM500 oraz przykładowy wykres głębokości penetracji. Powierzchnia stopu AW-7075 bez powłoki miała twardość o 60% mniejszą niż warstwa Ni-P o grubości 10  $\mu\text{m}$ . Największą twardością charakteryzowały się powłoki z wbudowaną fazą dyspersyjną  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Powłoka utworzona w kąpeli o zawartości fazy dyspersyjnej 2 g/L charakteryzowała się większą twardością niż warstwa osadzona w kąpeli o zawartości nano-cząstek  $\text{Si}_3\text{N}_4$  5 g/L. Ponadto wyniki głębokości penetracji dla wszystkich warstw były do siebie bardzo zbliżone i wynosiły 1,18–1,19  $\mu\text{m}$ ,

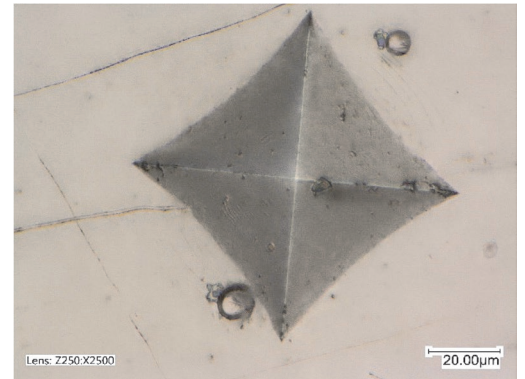


Fig. 5. Image of the imprint on the sample with Ni-P layer; lens 250 × 2500

Rys. 5. Obraz odcisku na próbce z warstwą Ni-P; obiektyw 250 × 2500

a dla stopu AW-7075 wartość ta była większa i wynosiła ok. 2,25  $\mu\text{m}$ . Przy jednakowych grubościach powłok, które wynosiły 10  $\mu\text{m}$ , głębokość penetracji stanowiła zaledwie 11,8–11,9% ich grubości. Przy maksymalnym działaniu obciążenia wartość ta wzrastała chwilowo do ok. 16%.

### Badania tribologiczne

Wyniki wstępnych badań tribologicznych, które przeprowadzono przy obciążeniu 7,5 N, prędkości obrotowej 2  $\text{s}^{-1}$  i w czasie 60 s, przedstawiono na rys. 7 i 8. Średnice wytarcia dla wszystkich próbek wynosiły

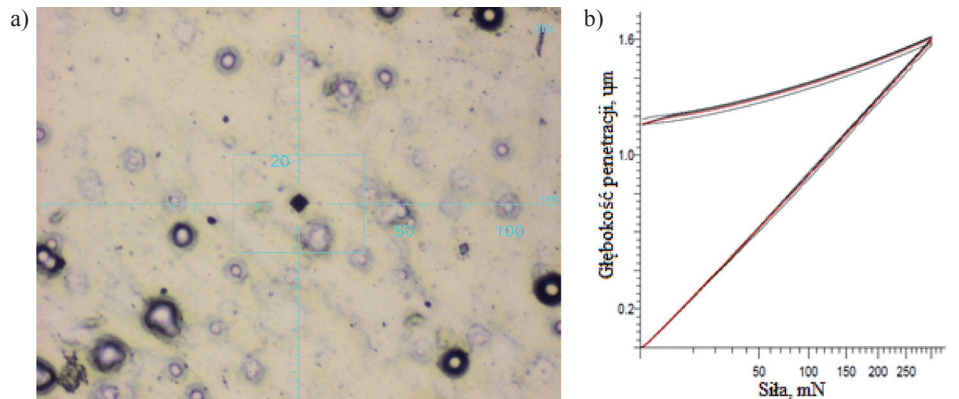


Fig. 6. Image of the prints at 20× magnification (a) with diagrams of depth penetration (b) of Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2 g/L) layer

Rys. 6. Obraz odcisku przy powiększeniu 20× (a) z wykresem głębokości penetracji (b) próbek z powłoką Ni-P/ $\text{Si}_3\text{N}_4$  (2 g/L)

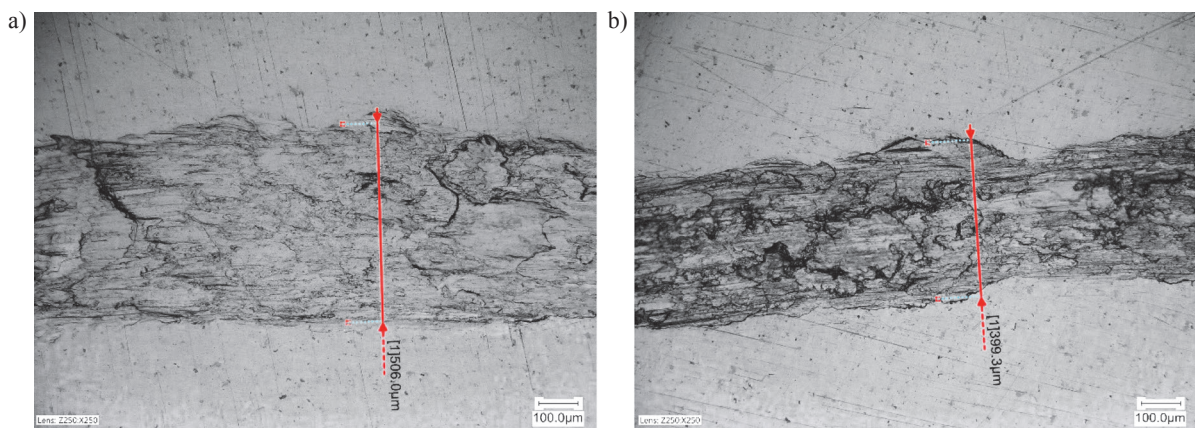


Fig. 7. Samples of alloy AW-7075 without coatings; a – without the grease; b – with  $\text{MoS}_2$  grease (a, b – 250× magnification; crack widths: a – 506  $\mu\text{m}$ , b – 399  $\mu\text{m}$ )

Rys. 7. Próbkę ze stopu AW-7075 bez powłok; a – bez zastosowania smaru; b – z zastosowaniem smaru  $\text{MoS}_2$  (a, b – powiększenie 250×, szerokość rys: a – 506  $\mu\text{m}$ , b – 399  $\mu\text{m}$ )

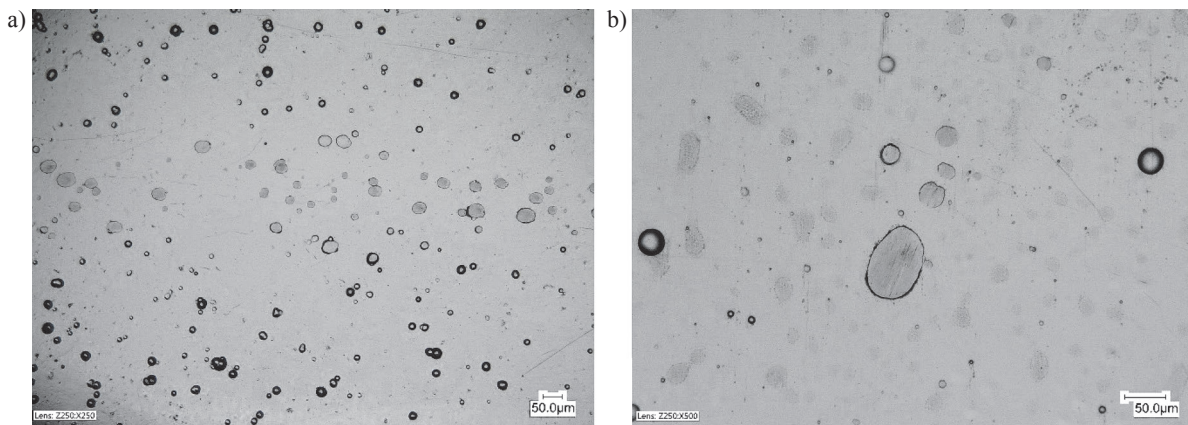


Fig. 8. Samples of AW-7075 alloy with Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings with MoS<sub>2</sub> grease; a – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L in the bath); b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L in the bath) (a – 250×, b – 500×; a, b – no scratches)

Rys. 8. Próbkę ze stopu AW-7075 z powłokami Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z zastosowaniem smaru MoS<sub>2</sub>; a – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L w kąpieli), b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L w kąpieli); (a – powiększenie 250×, b – powiększenie 500×; a, b – brak rysy)

15 mm. Obrazy mikroskopowe miały dużą rozdzielczość. Za pomocą specjalistycznego oprogramowania komputerowego zaznaczono na nich szerokości rys lub wyłobionych rowków z dokładnością do 0,1 μm. W przypadku próbek ze stopu aluminium AW-7075 bez osadzonej powłoki już po upływie 1 min pojawiły się wyraźne, szerokie i nierówne wyłobienia w materiale w postaci rowków o szerokości ok. 506 μm, charakteryzujące się uszkodzeniami powierzchni w postaci ubytków i wyszczerbień. Zastosowanie cienkiej warstwy smaru suchego MoS<sub>2</sub>, który natryśnięto na próbkę, zmniejszyło wyłobienia na powierzchni stopu AW-7075 do ok. 399 μm, jednak charakter uszkodzeń był identyczny. Próbkę z osadzonymi warstwami nanokompozytowymi Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o różnej zawartości fazy dyspersyjnej badane z zastosowaniem smaru MoS<sub>2</sub> wykazały się dużo lepszymi właściwościami tribologicznymi od stopu aluminium bez osadzonej powłoki, ponieważ podczas obserwacji mikroskopowych nie zauważono żadnych rys, rowków ani uszkodzeń na badanych powierzchniach. Jedynymi śladami zużycia były wyszlifowane wierzchołki pojedynczych, punktowych wzniesień (rys. 8).

Na podstawie uzyskanych wstępnych wyników oraz analiz stwierdzono, że badania metodą *ball-on-disc* mogą być kontynuowane bez zmiany wybranej przeciwpróbki oraz przyjętej wartości obciążenia i prędkości obrotowej. Modyfikacja ograniczyła się do wydłużenia czasu badań.

Wyniki drugiego etapu badań tribologicznych, które wykonano w czasie 300 s oraz z użyciem smaru suchego MoS<sub>2</sub>, przedsta-

wiono na rys. 9 i 10. Pokazano na nich obrazy mikroskopowe o dużej rozdzielczości, na których zaznaczono szerokości rys lub wyłobionych rowków z dokładnością do 0,1 μm. W tabeli 8 zestawiono uśrednione szerokości rys dla poszczególnych próbek, gdyż ich pomiary wykonano w czterech różnych punktach, zgodnie z normą<sup>22)</sup>.

Powłoki Ni-P oraz Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przyczyniły się do znacznego zmniejszenia zużycia powierzchni, a także były odporne na uszkodzenia i wyłobienia w porównaniu ze stopem AW-7075 bez osadzonej powłoki. W przypadku stopu AW-7075 pojawiły się takie same ślady zużycia oraz uszkodzenia, jak po przeprowadzonych badaniach wstępnych, jednak tym razem szerokości rowków były wyraźnie większe. Wpływ na ich rozmiar miał czas prowadzonego badania.

Na pozostałych próbkach, które zostały pokryte warstwami Ni-P oraz nanokompozytowymi zauważono ślady zużycia jedynie w postaci rys. Najmniejszą szerokością rysy i zużyciem charakteryzowała się warstwa Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L). Zawartość fazy dyspersyjnej przyczyniła się do zwiększenia odporności warstwy na zużycie ścierne. Zwiększenie jej zawartości z 2 do 5 g/L w kąpieli galwanicznej spowodowało jedynie nieznaczne zwiększenie zużycia powierzchni, ponieważ szerokość rysy zwiększyła się o ok. 11,5%. Największe zużycie powierzchni powłoki zauważono dla próbek z warstwą Ni-P. Dla wszystkich próbek z osadzonymi powłokami krawędzie rys były wyraźne i jednoznacznie można było określić ich szerokości.

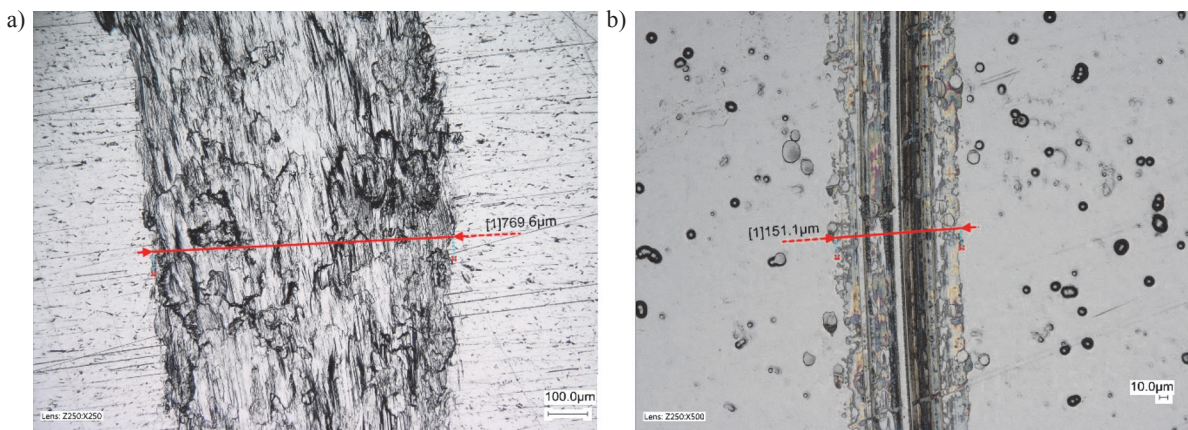


Fig. 9. Samples of alloy AW-7075 without coating and with Ni-P coating, with MoS<sub>2</sub> grease; a – without coating; b – Ni-P (a – 250×, b – 500×; crack widths: – 770 μm, b – 151 μm)

Rys. 9. Próbkę ze stopu AW-7075 bez powłoki i z powłoką Ni-P i z zastosowaniem smaru MoS<sub>2</sub>; a – bez powłoki; b – Ni-P (a – powiększenie 250×, b – powiększenie 500×; szerokość rys: a – 770 μm, b – 151 μm)

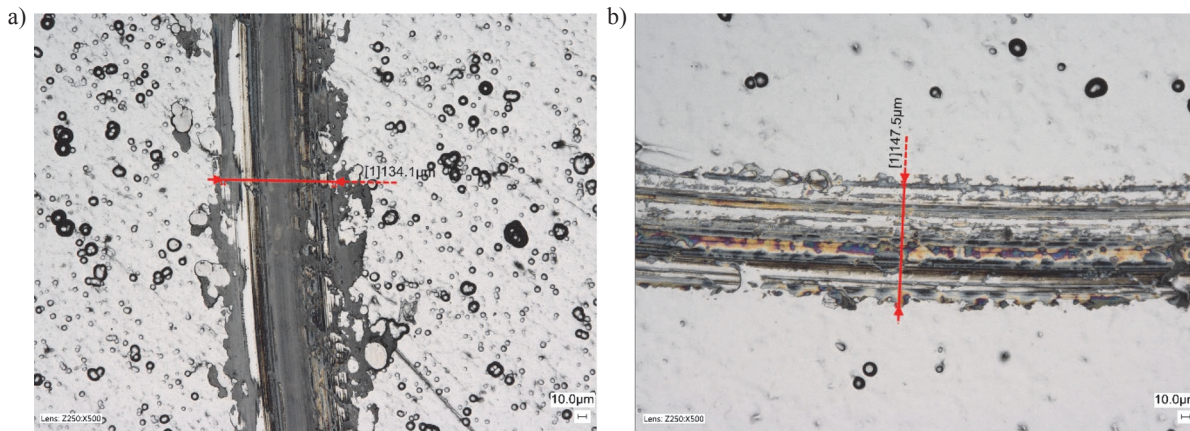


Fig. 10. Samples of the AW-7075 alloy with Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coatings with MoS<sub>2</sub> grease; a – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L in the bath); b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L in the bath); (a, b – 500×; crack widths: a – 134 μm, b – 148 μm)

Rys. 10. Próbkę ze stopu AW-7075 z powłokami Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z użyciem smaru MoS<sub>2</sub>; a – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L w kąpielu); b – Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (5 g/L w kąpielu); (a, b – powiększenie 500×; szerokość rys: a – 134 μm, b – 148 μm)

Table 8. Crack widths after tribological tests (with MoS<sub>2</sub> grease)

Tabela 8. Szerokości rys po badaniach tribologicznych (z użyciem smaru MoS<sub>2</sub>)

Material	AW-7075	Ni-P	Ni-P/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (2 g/L)	Ni-P/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (5 g/L)
Szerokość rysy, μm	791	149	131	146

## Podsumowanie i wnioski

Wszystkie badane powłoki o grubości 10 μm charakteryzują się zdecydowanie lepszymi właściwościami mechanicznymi i tribologicznymi niż stop AW-7075. Ponadto zauważalny jest wpływ obecności fazy dyspersyjnej na badane właściwości, ponieważ warstwy nanokompozytowe Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wykazują się większą twardością i odpornością na zużycie ściernie w porównaniu z powłokami Ni-P. Najlepsze wyniki uzyskano przy zawartości fazy dyspersyjnej 2 g/L w kąpielu podczas osadzania. Zwiększenie zawartości fazy dyspersyjnej do 5 g/L spowodowało niewielkie zmniejszenie twardości oraz odporności na zużycie. W żadnym badaniu tribologicznym nie zaobserwowano usunięcia warstw, pęknięć, delaminacji, ubytków lub wyszczerbień materiałów powłokowych. Szerokości powstałych rys charakteryzujące stopień wytarcia powierzchni zależały od rodzaju i stanu badanej powierzchni, zastosowanego środka smarnego, siły nacisku przeciwpróbki oraz czasu trwania badań przy ustalonej prędkości obrotowej. Próbka z osadzoną warstwą nanokompozytową Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L) wykazała się największą odpornością na powstanie rysy i innych śladów zużycia. Na uwagę zasługuje fakt, że pomimo największych zaobserwowanych wartości parametrów chropowatości warstw nanokompozytowych Ni-P/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (2 g/L), ich powierzchnie wykazały się jednocześnie największą odpornością na zużycie ściernie. Przeprowadzone próby potwierdziły, że warstwy nanokompozytowe osadzone na stopie AW-7075 mogą być poddawane obciążeniom, a także mogą być eksploatowane w środowiskach przy zastosowaniu suchego smaru MoS<sub>2</sub>. Wszystkie próby potwierdziły również, że adane warstwy nanokompozytowe stanowią dobry materiał do przeprowadzenia dalszych badań tribologicznych.

Powłoki osadzano na wypolerowane i gładkie podłoża, dlatego w celu poprawy właściwości powierzchni należałoby powtórzyć proces polerowania po utworzeniu warstw.

Otrzymano: 24-02-2020

## LITERATURA

- [1] T. Burakowski, *Rozważania o synergizmie w inżynierii powierzchni*, Wydawnictwo Politechniki Radomskiej, Radom 2004.
- [2] T. Burakowski, *Areologia. Podstawy teoretyczne*, Instytut Technologii Eksploatacji-Państwowy Instytut Badawczy, Radom 2013.
- [3] M. Kupczyk, *Wytwarzanie i eksploatacja narzędzi skrawających z powłokami przeciwzużyciowymi*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2009.
- [4] M. Blicharski, *Inżynieria powierzchni*, WNT, Warszawa 2012.
- [5] M. Trzaska, *Przem. Chem.* 2014, **93**, nr 8, 1286.
- [6] R. Starosta, T. Dyl, *Obróbka powierzchniowa*, Wydawnictwo Akademii Morskiej w Gdyni, Gdynia 2008.
- [7] K. Chronowska-Przywara, M. Kot, S. Zimowski, *Zesz. Nauk. Politechniki Śląskiej, Seria: Transport* 2014, z. 83, nr kol. 1904.
- [8] J. Sudagar, K. Venkateswarlu, J. Lian, *J. Mater. Eng. Performance* 2009, **19**, 810.
- [9] M. Vijayanand, R. Elansehian, *Procedia Eng.* 2014, **97**, 1707.
- [10] S. Prasanta, K.D. Suman, *Mater. Design* 2011, **32**, nr 4, 1760.
- [11] J. Sudagar, J. Lian, W. Sha, *J. Alloys Comp.* 2013, **571**, 183.
- [12] J.N. Balaraju, S.K. Seshadri, *Trans. Inst. Metal Finishing* 1999, **77**, nr 2, 84.
- [13] S. Wang, X. Huang, M. Gong, W. Huang, *Appl. Surf. Sci.* 2015, **357**, 328.
- [14] A. Farzeneh, M. Mohammadi, M. Ehteshamzadeh, F. Mohammadi, *Appl. Surf. Sci.* 2013, **276**, 697.
- [15] S. Karthikeyan, B. Ramamoorthy, *Appl. Surf. Sci.* 2014, **307**, 654.
- [16] J.N. Balaraju, V. Ezhil Selvi, K.S. Rajam, *Mater. Chem. Phys.* 2010, **120**, 546.
- [17] M. Franco, W. Sha, G. Aldic, S. Malinow, H. Cimenoglu, *Tribol. Intern.* 2016, **97**, 265.
- [18] R. Soleimani, F. Mahboubi, S.Y. Arman, M. Kazemi, A. Maniee, *J. Ind. Eng. Chem.* 2015, **23**, 328.
- [19] M. Trzaska, *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* 2010, **43**, nr 1, 269.
- [20] M. Ulas, *Surf. Coat. Technol.* 2016, **302**, 528.
- [21] K. Czapczyk, S. Legutko, P. Siwak, K. Grochalski, A. Mazurek, *Inż. Pow. Surf. Eng.* 2018, nr 1, 18.
- [22] PN-EN 1071-12:2010, *Techniczna ceramika zaawansowana. Metody badania powłok ceramicznych. Cz. 12. Badanie ścieralności ruchem posuwisto-zwrotnym.*
- [23] PN-EN 1071-13:2010, *Techniczna ceramika zaawansowana. Metody badania powłok ceramicznych. Cz. 13. Oznaczanie szybkości ścierania metodą igły i tarczy.*

[www.przemchem.pl](http://www.przemchem.pl)