

PRACE ITME

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

**WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE
I MIKROSTRUKTURA
WYBRANYCH POWŁOK
STOPOWYCH Ni-W-Co
UZYSKANYCH W PROCESIE
NAKŁADANIA TAMPONOWEGO**

INSTYTUT TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

Jarosław GRZEŚ

**WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWE I MIKROSTRUKTURA
WYBRANYCH POWŁOK STOPOWYCH Ni-W-Co
UZYSKANYCH W PROCESIE
NAKŁADANIA TAMPONOWEGO**

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Wiesław MARCINIAK (redaktor naczelny), **Andrzej JELEŃSKI** (z-ca redaktora naczelnego), **Andrzej JAKUBOWSKI**, **Jan KOWALCZYK**, **Zdzisław LIBRANT**, **Bohdan PASZKOWSKI**, **Władysław K. WŁOSIŃSKI**, **Eleonora JABRZEMSKA** (sekretarz redakcji).

Adres Redakcji

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

tel. 35-30-11 w. 405 redaktor naczelny
34-90-03
35-30-11 w. 407 z-ca redaktora
35-44-16
35-30-11 w. 108 sekretarz redakcji

PL ISSN 0209-0066

Praca jest obszernym skrótem rozprawy doktorskiej pod tym samym tytułem, przeprowadzonej na Politechnice Warszawskiej w Instytucie Technologii Bezwiórowych w 1991 roku.

Promotor: *prof. dr hab. Władysław WŁOSIŃSKI*

Przedstawiona tematyka jest zbliżona do tematyki badawczej ITME. Kolegium redakcyjne sądzi, że w wielu wypadkach, a zwłaszcza przy naprawach uszkodzonych powłok, metoda ta może znaleźć bardzo duże zastosowanie.

Jarosław GRZES: "Właściwości użytkowe i mikrostruktura wybranych powłok stopowych Ni-W-Co uzyskanych w procesie nakładania tamponowego"

W pracy przedstawiono wyniki badań wybranych powłok stopowych Ni-W-Co uzyskanych w procesie nakładania tamponowego. Badane powłoki nakładano na powierzchnie stali 45 z następujących elektrolitów: Nickel Compact High Speed, Nickel-Tungsten 50 i Nickel Tungsten Cobalt Alloy. W pierwszej części pracy omówiono metodę nakładania tamponowego i wyniki badań wpływu napięcia nakładania na wybrane właściwości powłok. Na podstawie otrzymanych wyników określono optymalne napięcia nakładania powłok z danego elektrolitu. W drugiej części pracy przedstawiono wyniki badań powłok wyczyszczonych w atmosferze suchego wodoru w następujących temperaturach: 220°C, 400°C, 500°C i 600°C. Przeprowadzono badania mikrotwardości, odporności na zużycie i strukturalne. Zaobserwowano spadek mikrotwardości i zmiany strukturalne wraz ze wzrostem temperatury wyczyszczania. Stwierdzono zależność między wielkością kryształitów a mikrotwardością powłoki.

Jarosław GRZES: "Application properties and microstructure of selected Ni-W-Co alloy coatings deposited by brush plating"

This paper presents the results achieved from the investigations of selected Ni-W-Co alloy coatings deposited by brush plating. These coatings have been deposited using the following solutions: Nickel Compact High Speed, Nickel-Tungsten 50 and Nickel Tungsten Cobalt Alloy. Different operating voltages were used for deposition of Ni-W-Co alloys onto the 45 steel plate surface.

The first part of this study deals with the effect of operating voltage on the microstructure and properties (microhardness and wear resistance) of deposited coatings. It was observed that the operating voltage greatly influences coating properties. Finally, the optimal operating voltage corresponding to the maximal surface microhardness and wear resistance has been determined. The second part of this paper covers the investigations of microhardness, wear resistance and microstructure of coatings after hydrogen annealing at 220°C, 400°C, 500°C and 600°C. The relationship between crystallite size and coating microhardness has been found out.

Ярослав ГЖЕСь: "Эксплуатационные качества и микроструктура некоторых сплавных покрытий Ni-W-Co полученных электролитическим методом с применением тампона"

В работе представлено результаты исследований некоторых сплавных покрытий Ni-W-Co полученных тампонном методом. Покрытия наносили на поверхность стали 45 с применением электролитов: Nickel Compact High Speed, Nickel-Tungsten 50 и Nickel Tungsten Cobalt Alloy. В первой части работы описано метод нанесения покрытия и результаты исследований влияния напряжения на некоторые свойства покрытия. На основе результатов определено оптимальное напряжение накладывания покрытий с применяемых электролитов. Во второй части работы представлено результаты исследований покрытий после отжига в атмосфере водорода в температурах: 220 °C, 400 °C, 500 °C и 600 °C. Описано опыты исследования микротвердости, структуры и сопротивления износа. С повышением температуры отжига микротвердость и структура покрытий изменялась. Установлено зависимость между величиной кристаллитов и микротвердостью покрыта.

Panu prof. drowi hab. inż. Władysławowi Włosinskiemu,
promotorowi mojej rozprawy doktorskiej, składam serdeczne
podziękowania za zachętę oraz cenne dyskusje i wskazówki
w czasie realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję również Panu prof. Xu-Bin-Shi za udostępnienie
urządzeń i elektrolitów stosowanych w metodzie tamponowej
oraz okazana mi pomoc w czasie mojego pobytu w Beijing
Polytechnic University.

Autor

1. WPROWADZENIE

Rozwój techniki charakteryzuje się między innymi dążeniem do budowania trwałych i niezawodnych maszyn i urządzeń przemysłowych. Stawiane są im coraz wyższe wymagania odnoszące się do parametrów roboczych takich jak: naciski, temperatury, prędkości itp. Często również części maszyn pracują w specyficznym środowisku, np. korozyjnym. Wymienione czynniki powodują konieczność stosowania materiałów o coraz lepszych właściwościach (twardość, odporność na zużycie, odporność na korozję itp.), które zapewniają odpowiednią trwałość i niezawodność pracujących części maszyn. Powoduje to wzrost kosztów wytwarzania.

Ze względu na czynniki ekonomiczne oraz na to, iż o trwałości eksploatacyjnej części maszyn decydują głównie właściwości warstwy wierzchniej, coraz powszechniej stosuje się do wytwarzania części maszyn i niektórych grup narzędzi tańsze gatunki materiałów. Następnie w celu otrzymania wymaganych właściwości ich powierzchni stosuje się jej "uszlachetnianie" poprzez odpowiednią obróbkę powierzchniową.

Termin "obrobka powierzchniowa" obejmuje swoim zasięgiem szereg metod umożliwiających zmianę geometrii powierzchni, właściwości fizykochemicznych warstwy wierzchniej lub też obu tych elementów jednocześnie. Do obróbki powierzchniowej zaliczamy między innymi obróbkę: mechaniczną, cieplną, ciepło-chemiczną, chemiczną i galwaniczną. Grubość otrzymanej w wyniku obróbki powierzchniowej warstwy wierzchniej zależy od zastosowanej metody.

Niektóre z metod powodują znaczne zmiany wymiarów geometrycznych obrabianej części, co musi być uwzględnione już przy opracowywaniu technologii jej wytwarzania. Do takich metod należy między innymi nakładanie warstw różnych materiałów (metali i ich stopów, ceramiki itp.) metodami spawalniczymi (natryskiwanie i napawanie). Metody spawalnicze umożliwiają również regenerację zużytych części maszyn, co rozszerza zakres ich zastosowania oraz podnosi ich atrakcyjność.

Regenerację i modyfikację powierzchni poprzez nałożenie powłoki o odpowiedniej grubości zapewnia również mało znana i praktycznie nie stosowana w kraju metoda tamponowego nakładania powłok metalowych (*brush plating*). Jest ona, jak wykazano w przeglądzie literatury, stosowana głównie w Chinach i w USA. Metoda ta gwarantuje uzyskanie dobrych właściwości modyfikowanych lub regenerowanych powierzchni części maszyn i narzędzi. W porównaniu z innymi metodami obróbki powierzchniowej jest stosunkowo tania i łatwa w stosowaniu. Szeroki zakres stosowanych powłok i możliwość ich nakładania na różnorodne materiały, dodatkowo podnosi atrakcyjność tej metody. Z tych powodów warto zainteresować się technologią tamponowego nakładania powłok metalowych oraz poznać właściwości fizyczne i eksploatacyjne powłok uzyskiwanych przy jej zastosowaniu.

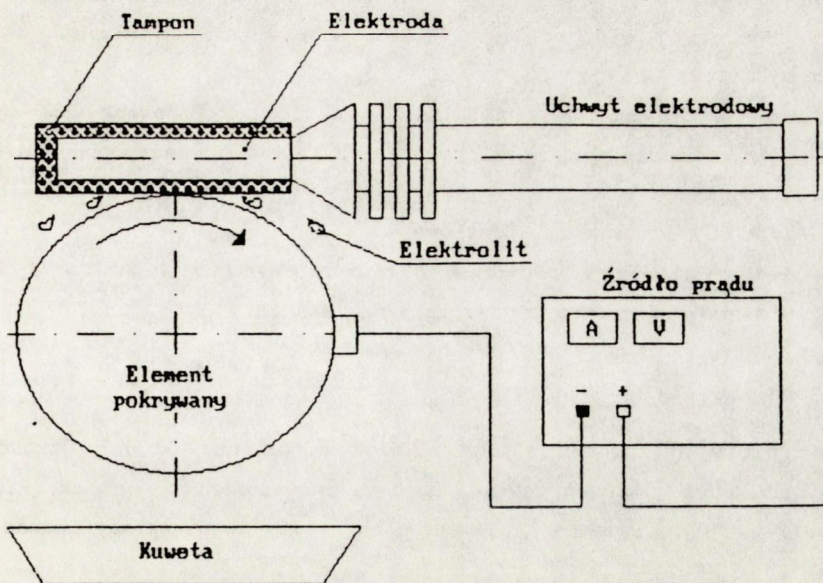
2. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA

2.1. Metoda tamponowego nakładania powłok metalowych

Metoda tamponowego nakładania powłok metalowych umożliwiła otrzymywanie warstw mikrokryształicznych metali lub ich stopów na powierzchni materiałów metalicznych i niemetalicznych (szkło, ceramika, tworzywa sztuczne, drewno). Proces otrzymywania powłoki polega na przepływie jonów metali z elektrolitu w kierunku katody (która stanowi przedmiot pokrywany) i osiadaniu na niej, gdzie ulegają zobojętnieniu, t.j. stają się obojętnymi atomami metalu tworzącymi powłokę [1].

Schemat metody przedstawiono na rys.1. Elektrolit jest przenoszony na powierzchnię pokrywana za pomocą tamponu. Tampon jest nasunięty na elektrodę połączona z dodatnim biegunem źródła prądu, natomiast powierzchnia pokrywana połączona jest z biegunem ujemnym. Źródłem prądu jest prostownik o określonych parametrach prądowo-napięciowych. Jako elektrolity stosuje się roztwory wodne zasad, kwasów i soli.

Na świecie metoda tamponowego nakładania powłok jest znana pod następującymi terminami: *swab plating*, *touch-up plating*, *contact plating*, *spot plating*, *tampon plating*, *Das Tampongalvanisieren*, *selective plating* i *brush plating*. Dwa ostatnie z wymienionych terminów są najczęściej używane.



Rys.1. Schemat metody tamponowego nakładania powłok metalowych

Dla zmechanizowanego lub zautomatyzowanego procesu nakładania tamponowego używa się terminu *flow plating*. Historycznie rzecz biorąc, metoda tamponowego nakładania powłok wywodzi się z metody galwanicznego pokrywania przedmiotów w wannach elektrolitycznych. Jednakże w początkowym okresie swojego rozwoju nie była ona często stosowana. Powodem były nie najlepsze właściwości uzyskiwanych powłok, co wiązało się ze stosowaniem typowych elektrolitów dla pokrywania w wannach elektrolitycznych, wymagających dokładnej kontroli gęstości prądu i temperatury w czasie procesu. W przypadku nakładania tamponowego kontrola tych parametrów jest utrudniona, a dodatkowo gęstości prądu są znacznie wyższe (do 600 A/dm^2) [2,3].

Znaczący rozwój metody nakładania tamponowego powłok nastąpił w ciągu ostatnich czterdziestu lat. Pierwsza instrukcja szkoleniowa została opublikowana w 1950 r. [4], a pierwszy artykuł omawiający proces został opublikowany w 1954 r. [5]. Opracowano nowe elektrolity, urządzenia i wyposażenie. W porównaniu z nakładaniem powłok w wannach elektrolitycznych omawiana metoda ma szereg zalet [2,3,6]:

- krótszy czas nakładania powłoki (ok. 10-20 razy),
- niski koszt ze względu na znaczną materiał- i energooszczędność,
- łatwość obsługi stosowanych urządzeń,
- praktycznie nieograniczone wymiary pokrywanych powierzchni,
- stosowane urządzenia odznaczają się zwartą budową i mogą być przenosne,

- możliwe jest stosunkowo łatwe nakładanie powłok metalowych na powierzchnie większości metali i ich stopów oraz materiałów niemetalicznych.

Dla uzyskania metoda nakładania tamponowego powłok o wymaganych właściwościach niezbędne są następujące podstawowe elementy procesu [2]:

- elektrolity,
- elektrody i wyposażenie dodatkowe,
- źródła prądu,

oraz prawidłowo opracowana technologia nakładania.

A. Elektrolity

Elektrolity są najważniejszym elementem procesu. Od ich jakości zależy właściwości otrzymywanych powłok. Obecnie produkowanych jest ok. 250 różnych elektrolitów. Opracowane i stosowane elektrolity można sklasyfikować w trzech podstawowych grupach [6]:

- grupa I: elektrolity do przygotowania powierzchni,
- grupa II: elektrolity do nakładania powłok,
- grupa III: elektrolity do usuwania powłok.

W grupie I wyróżniają się elektrolity umożliwiające oczyszczenie i aktywację powierzchni. Zadaniem elektrolitów stosowanych do oczyszczania powierzchni jest usunięcie tłuszczów i innych jej zanieczyszczeń. Elektrolity te są roztworami alkalicznymi o współczynniku $pH=13$. Wartość pH elektrolitów do aktywacji powierzchni jest mniejsza od pięciu. Działają one silnie korodująco.

W grupie II - elektrolity do nakładania powłok, wyróżniają się elektrolity oparte na solach jednego oraz dwóch lub trzech pierwiastków. Wartość pH elektrolitów tej grupy zawiera się w granicach 0.2 - 14.0.

Elektrolity grupy III są stosowane do usuwania nałożonych powłok. W chwili obecnej opracowane są elektrolity do usuwania powłok miedzianych, chromowych, niklowych i cynkowych. Wartość pH elektrolitów grupy III zawiera się w granicach 0 - 7.

Na uwagę zasługuje fakt, iż elektrolity nie zawierają cyjanków lub tylko niewielką ich ilość [2,6].

B. Elektrody i wyposażenie dodatkowe

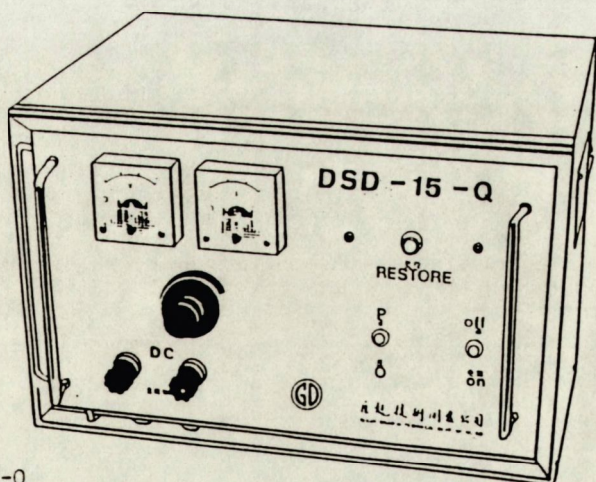
Elektroda w metodzie tamponowej spełnia rolę anody. Materiałem, z którego wykonuje się elektrody, jest najczęściej stal nierdzewna lub grafit. W niektórych przypadkach stosuje się elektrody platynowo - irydowe, tytanowe

oraz stalowe powlekane platyna [6]. Elektroda jest mocowana w uchwycie elektrodowym. Asortyment produkowanych uchwytów obejmuje zakres od uchwytów miniaturowych (stosowanych przy nakładaniu powłok na elementach precyzyjnych), poprzez uchwyty standardowe, po uchwyty obrotowe. Wielkość uchwytu dobiera się uwzględniając wymiary powierzchni pokrywanej i elektrody.

Do wyposażenia dodatkowego zalicza się watę higroskopijna (bawełniana lub poliestrowa), krazki filtracyjne, kuwety, lejki oraz naczynia na elektrolity wykonane z tworzyw sztucznych. Watę higroskopijna stosuje się do owinięcia elektrody. Krazki filtracyjne służą do filtracji stosowanych elektrolitów. Dodatkowo stosuje się: pompkę magnetyczną (w celu wymuszenia obiegu elektrolitu), obrotnik (przy nakładaniu powłok na powierzchnie obrotowe), twardościomierz ołwkowy HB/HRC (do bieżącej kontroli twardości nakładanej powłoki) oraz urządzenia do regeneracji elektrolitu.

C. Źródła prądu

Źródła prądu stosowane w metodzie tamponowej powinny zapewniać napięcie w zakresie 0 - 30 V, przy czym regulacja napięcia powinna być bezstopniowa. Podany zakres napięcia umożliwia przeprowadzenie większości prac z zastosowaniem tej metody. Stosowane źródła prądu powinny być wyposażone w miernik amperogodzin, woltomierz oraz amperomierz - co pozwala na ciągłą kontrolę parametrów nakładania powłoki przez operatora. Stosuje się również układy przeciwzwarciowe, zabezpieczające źródło prądu przed skutkami zwarcia. Najnowsza generacja źródeł prądu wyposażona jest w układ mikroprocesorowy usprawniający ciągłą kontrolę parametrów oraz grubości nakładanych powłok. Na rys.2 przedstawiono urządzenie typu DSD-15-Q produkcji chińskiej.



Rys.2. Źródło prądu typu DSD-15-Q

D. Technologia nakładania powłok metalowych

W celu otrzymania powłoki o wymaganych właściwościach należy odpowiednio dobrać elektrolity, parametry nakładania (napięcie i prędkość elektrody względem powierzchni pokrywanej) i odpowiednio przygotować powierzchnie. Ze względu na możliwość nakładania powłok na powierzchnie różnych materiałów (stal, szkło, ceramika itp.) podano poniżej ogólne zasady postępowania w przypadku nakładania powłok na powierzchnie materiałów metalicznych i niemetalicznych. Szczegółowe dane odnoszące się do technologii nakładania powłok na powierzchnie określonych materiałów podano w [6,10,11].

Nakładanie powłok metalowych na podłoże metaliczne

Proces nakładania powłoki na podłoże metaliczne obejmuje:

- wstępne przygotowanie powierzchni,
- odtłuszczenie elektrolityczne powierzchni,
- aktywację powierzchni,
- nakładanie warstwy podkładowej,
- nakładanie powłoki metalowej o wymaganych właściwościach,
- ewentualna obróbka wykańczająca.

Wstępne przygotowanie powierzchni polega na mechanicznym usunięciu śladów korozji i powinno zapewnić jej odpowiednią chropowatość. Następnie przeprowadza się odtłuszczenie elektrolityczne. Najczęściej stosowanym elektrolitem jest Elektroclean #1. Podczas tej operacji elektroda jest podłączona do bieguna dodatniego źródła prądu, a odtłuszczana powierzchnia do ujemnego (tzw. biegunowość dodatnia).

Parametry odtłuszczania elektrolitycznego (napięcie i czas) zależą od materiału podłoża i wynoszą przykładowo [6]:

- | | |
|--|-------------------------|
| - dla stali niskowęglowych
i niskostopowych | - U= 8-12 V, t=15-30 s |
| - dla stali nierdzewnych
i wysokostopowych | - U=10-14 V, t=15-30 s |
| - dla miedzi i jej stopów | - U= 8-12 V, t=30-45 s |
| - dla aluminium i jego stopów | - U=10-15 V, t=15-30 s |
| - dla żeliwa | - U=12-15 V, t=30-60 s. |

Po odtłuszczeniu powierzchnie należy dokładnie przemyć bieżącą wodą. Następną operacją jest aktywacja powierzchni. Stosuje się odpowiedni elektrolit lub kolejno kilka elektrolitów. Elektrode łączy się z ujemnym biegunem źródła prądu (tzw. biegunowość ujemna). Poniżej przedstawiono elektrolity i parametry stosowane przy aktywacji powierzchni wybranych materiałów [6]:

- dla stali niskowęglowych i niskostopowych
 - Activator #1 - $U=10-14$ V, $t=30-50$ s
 - lub Activator #2 - $U= 8-14$ V, $t=20-40$ s.
- dla stali nierdzewnych i wysokostopowych
 - Activator #2 - $U= 6-12$ V, $t=30-50$ s
 - a następnie Activator #3 - $U=18-25$ V, $t=30-50$ s.
- dla miedzi i jej stopow
 - Activator #3 - $U=10-15$ V, $t=20-40$ s.
- dla aluminium i jego stopow
 - Activator #2 - $U= 8-14$ V, $t=15-30$ s.
- dla zeliwa
 - Activator #2 - $U=10-15$ V, $t=30-60$ s
 - a następnie Activator #3 - $U=18-25$ V, $t=50-90$ s.

Po operacji aktywacji powierzchni i przemyciu jej bieżąca woda nakłada się warstwę podkładową, której zadaniem jest zwiększenie przyczepności następnych warstw do materiału podłoża. Najczęściej stosowana jest cienka ($1-3 \mu\text{m}$) warstwa nałożona z elektrolitu Nickel Special. Po tej operacji również wymagane jest przemywanie powierzchni bieżącą wodą.

Nakładanie powłoki metalowej prowadzi się przy biegunowości dodatniej. Powłoka może być nakładana jako jedno- lub wielowarstwowa. W zależności od wymagań stawianych powłoce stosuje się odpowiednie elektrolity i parametry nakładania. Możliwe jest między innymi nakładanie następujących powłok:

- dekoracyjnych,
- odpornych na korozję,
- odpornych na zużycie,
- o dobrej zwilżalności,
- o niskich naprężeniach wewnętrznych.

Nakładanie powłok metalowych na podłoże niemetaliczne

Jak już wspomniano, metoda tamponowa umożliwia również nakładanie powłok metalowych na podłoża niemetaliczne. W tym przypadku zachodzi konieczność wytworzenia na powierzchni materiału podłoża warstwy przewodzącej, która umożliwi dalszy proces nakładania. Powierzchnia pokrywana powinna być oczyszczona, odtłuszczona i o odpowiedniej chropowatości. Od jakości warstwy przewodzącej, jej przyczepności do materiału podłoża zależy jakość nakładanej następnie powłoki metalowej. Po wytworzeniu warstwy przewodzącej proces nakładania przebiega analogicznie jak w przypadku nakładania powłok metalowych na podłoże metaliczne.

Zarówno przy nakładaniu powłok na podłoża metaliczne, jak i niemetaliczne, należy przestrzegać następujących zaleceń [2,3,6,11,12]:

- unikać nadmiernego nacisku, który może spowodować nadmierne wysuszenie tamponu,
- osłona powierzchni niepokrywanych może być realizowana za pomocą taśmy samoprzylepnej (brak ciśnienia hydrostatycznego wciskającego elektrolit w szczeliny),
- uchwyt elektrodowy powinien być dobrany w zależności od wielkości elektrody (anody),
- wielkość elektrody powinna być tak dobrana, aby powierzchnia styku wynosiła 1/3 powierzchni pokrywanej w przypadku nakładania ręcznego i 1/2 w przypadku nakładania zautomatyzowanego,
- stosować elektrody odpowiadające kształtem powierzchni pokrywanej,
- ruch elektrody względem powierzchni pokrywanej powinien być jednostajny. Prędkość przemieszczania elektrody względem powierzchni należy starannie dobrać. Zbyt mała spowoduje powstawanie przypalen powłoki, natomiast zbyt duża spowoduje spowolnienie procesu nakładania. W przypadku wymaganych znacznych prędkości przemieszczania należy stosować uchwyty obrotowe,
- wilgotność tamponu powinna być stała. Należy w tym celu stosować pompy wymuszające stały obieg elektrolitu,
- temperatura materiału podłoża nie może być wyższa od 50°C,
- temperatura roztworu nie powinna być niższa od 25°C oraz wyższa od 80°C,
- grubość warstwy nie powinna być większa od tzw. grubości bezpiecznej, charakterystycznej dla nakładanej warstwy z danego elektrolitu (tabl.1)

E. Zastosowania metody

Omawiana metoda tamponowego nakładania powłok metalowych znalazła następujące zastosowania [6,11-17]:

- regeneracja zużytych części wykonanych z metali i ich stopów, a w szczególności naprawa łożysk ślizgowych, panewek, wałów cylindrowych, tłoków, przewodnic, kół zębatach oraz matryc,
- pokrywanie części wyważanych dynamicznie,
- podnoszenie lub zmiana takich właściwości powierzchni jak - twardość, odporność na zużycie, odporność na korozję, lutowność,
- nakładanie warstw dekoracyjnych z metali szlachetnych,
- nakładanie powłok ochronnych przy rekonstrukcji historycznych budynków, rzeźb itp.,
- nakładanie lub naprawa ścieżek przewodzących w układach elektronicznych,
- nakładanie warstw pośrednich w procesach spajania.

Tablica 1. Maksymalna grubosc (bezpieczna) warstw nakladanych z wybranych elektrolitow [6]

Nazwa elektrolitu *)	Grubosc powloki μm	Nazwa elektrolitu *)	Grubosc powloki μm
Nickel High Speed	130	Nickel Semi Bright	100
Copper Alkaline	130	Nickel Special	5
Nickel Alkaline	100	Nickel Tungsten	70
Nickel Neutral	100	Low Stress Nickel	130
Nickel Compact High Speed	130	Copper Semi Bright	100
Nickel Tungsten Alloy	70	Cadmium Low Hydrogen	100
Copper High Speed	200	Iron	200
Nickel Cobalt Alloy	50	Chromium	50

*) wg firmy Giant Dragon Technical Development Corporation

2.2. Wyniki badan powlok metalowych nakladanych metoda tamponowa

Literatura omawiajaca zagadnienia zwiazane z metoda tamponowego nakladania powlok metalowych jest stosunkowo uboga. Przedstawiono w niej glownie ogolna charakterystyke metody, elektrolity, urzadzenia, wyposazenie dodatkowe oraz zastosowania. Brak jest natomiast kompleksowych danych odnoszacych sie do badan powlok nakladanych z poszczegolnych elektrolitow. Jak pisze autor pracy [2], sa dwie przyczyny tego stanu rzeczy:

- metoda tamponowego nakladania powlok metalowych jest rozwijana glownie w malych osrodkach badawczych lub filiach duzych firm. W zwiazku z tym srodki finansowe przeznaczone na stosunkowo drogie badania sa niewielkie,
- jakkolwiek metoda jest coraz szerzej znana, to nadal wzbudza niewielkie zainteresowanie badaczy.

Ogólna charakterystyka powłok metalowych nakładanych metodą tamponową z różnych elektrolitów jest podana głównie w publikacjach M. Rubinsteina [2, 14, 16, 17] i J.C. Norrisa [3, 18] oraz w materiałach firmy Selectron Ltd. [11]. Podana przez wymienionych autorów charakterystyka powłok dotyczy jej przyczepności do materiału podłoża, odporności na korozję, twardości, porowatości i struktury.

Przyczepność powłoki w porównaniu z procesem nakładania w wannach elektrolitycznych jest taka sama lub lepsza. Dobra przyczepnością charakteryzują się powłoki nakładane na powierzchni stali węglowych, miedzi i mosiądzu. Powłoki nakładane na powierzchni stali wysokostopowych, chromu, stopów niklowo-chromowych oraz aluminiowych odznaczają się znacznie lepszą przyczepnością do materiału podłoża.

Odporność na korozję jest porównywalna z powłokami uzyskanymi w wannach elektrolitycznych. Istnieje jednak kilka elektrolitów pozwalających otrzymać powłoki o lepszej odporności na korozję [2]. Badania porównawcze zostały przeprowadzone dla tych samych materiałów podłoża i grubości powłok.

Twardość powłoki zależy od metalu nakładanego i zmienia się w szerokich granicach. Według M. Rubinsteina [2] jest w większości przypadków większa niż dla tych samych metali nakładanych w wannach elektrolitycznych. Przykładowo, 24 - karatowe złoto nakładane metodą tamponową ma twardość 120-130, mierzona metodą Knoop. W typowym procesie nakładania galwanicznego twardość ta wynosi 30-70.

Porowatość jest jedną z istotnych cech powłok i jest zazwyczaj o 75% niższa niż dla powłok nakładanych w wannach elektrolitycznych (w odniesieniu do tych samych metali i grubości powłok). W porównaniu z metodą metalizacji natryskowej porowatość powłok nakładanych metodą tamponową jest o 95% niższa [2, 11, 18].

Struktura powłok jest zależna od składu chemicznego i technologii (parametrow) nakładania. Najczęściej [2] jest ona nieuporzadkowana lub też amorficzna z niewyraźnie określonymi granicami krystalitów. W przypadku powłok stopowych występuje struktura warstwowa. Warstwy mają nieznaczna grubość i różny skład chemiczny oraz są ułożone naprzemiennie [19, 20]

M. Rubinstein i J.C. Norris w wymienionych publikacjach oraz badania chińskie [6] zwracają uwagę na niższą zawartość wodoru w powłokach nakładanych metodą tamponową (w odniesieniu do nakładania w wannach elektrolitycznych) i związana z tym mniejsza skłonność do kruchości wodorowej.

B. Właściwości powłok metalowych w świetle badań przeprowadzonych w ChRL

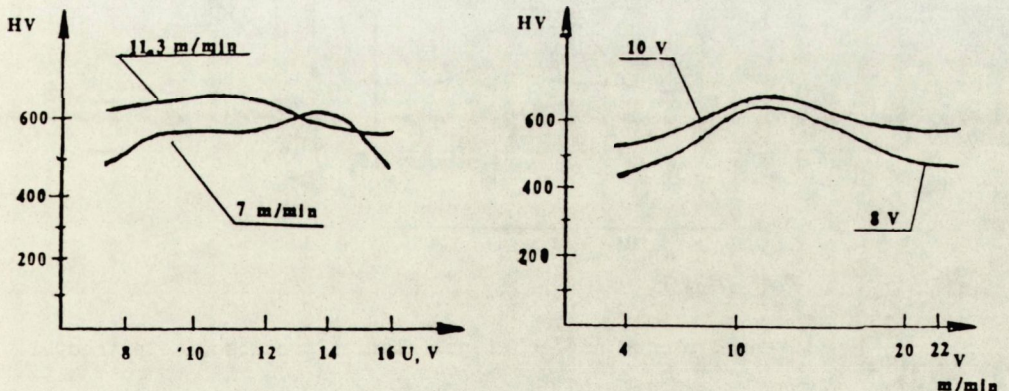
W piśmiennictwie chińskim [1,6] poświęconym powłokom metalowym nakładanych metodą tamponową i dostępnym autorowi, zagadnienia związane z badaniem twardości powłok są potraktowane znacznie szerzej. Omówiono w nim głównie parametry nakładania powłoki na jej twardość i odporność na zużycie. Przedstawiono również wpływ obróbki cieplnej powłoki na jej twardość.

Wpływ parametrów nakładania (napięcie nakładania i prędkość elektrody względem powierzchni pokrywanej) na twardość powłoki przedstawiono na rys.3. Wyniki odnoszą się do powłok niklowych. Maksymalna twardość (ok. 660 HV) mają powłoki nakładane przy napięciu 10 V i prędkości elektrody 11.3 m/min. Na rys.4 przedstawiono tę samą zależność dla powłok nakładanych z elektrolitów Nickel High Speed i Nickel-Tungsten 50. Wykresy ilustrują jedynie w sposób poglądowy daną zależność.

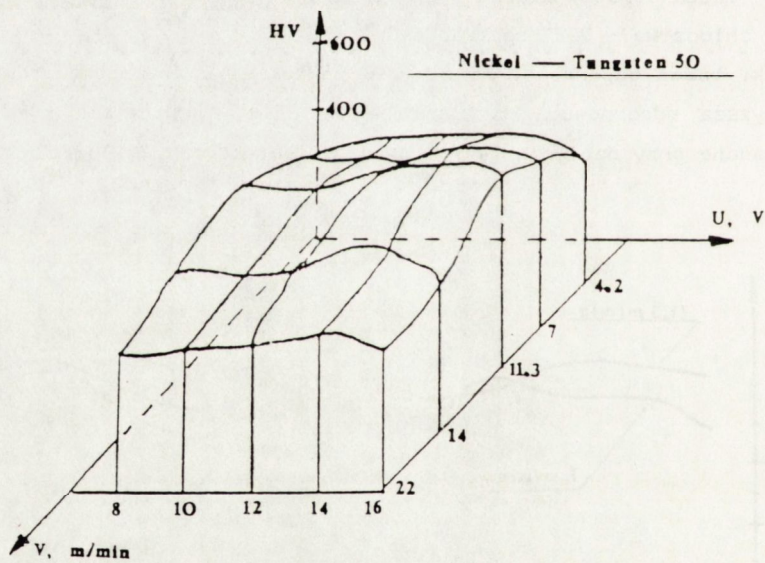
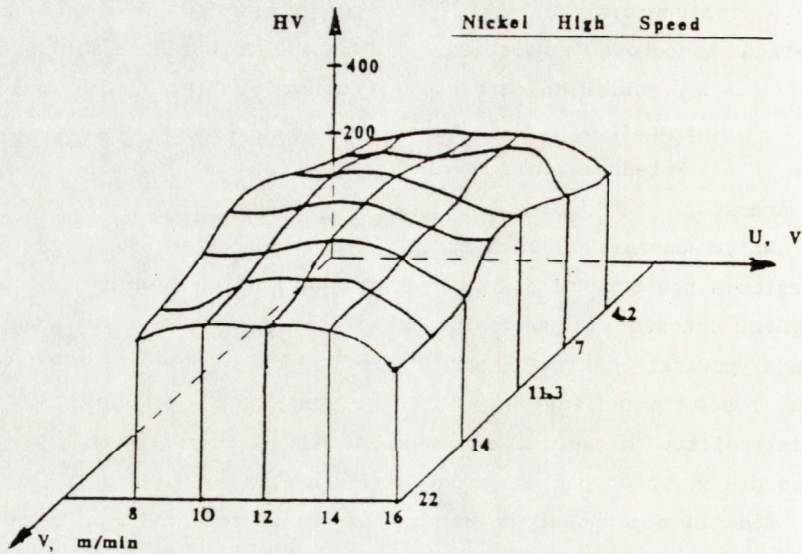
Badania odporności na zużycie przeprowadzono na urządzeniu Skoda-Savin w następujących warunkach:

- średnica krazka przeciwośliska - 30 mm,
- nacisk - 5 kg,
- prędkość obrotowa krazka przeciwośliska - 750 obr/min,
- liczba obrotów krazka w czasie próby - 3000 obr,
- chłodziwo - 0.5% roztwór K_2CrO_4 .

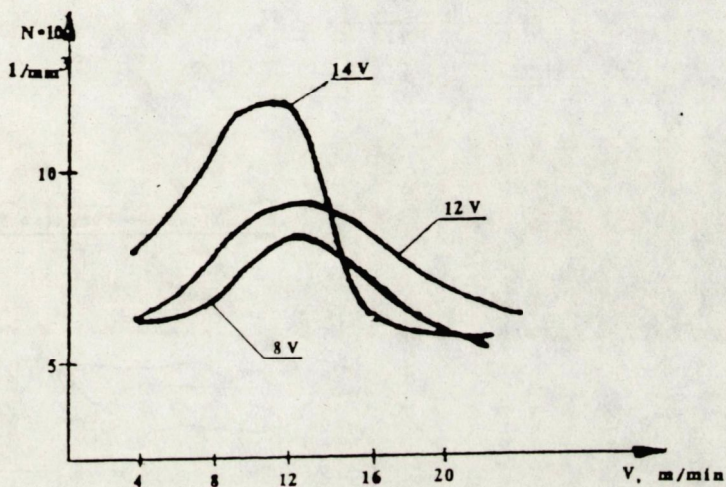
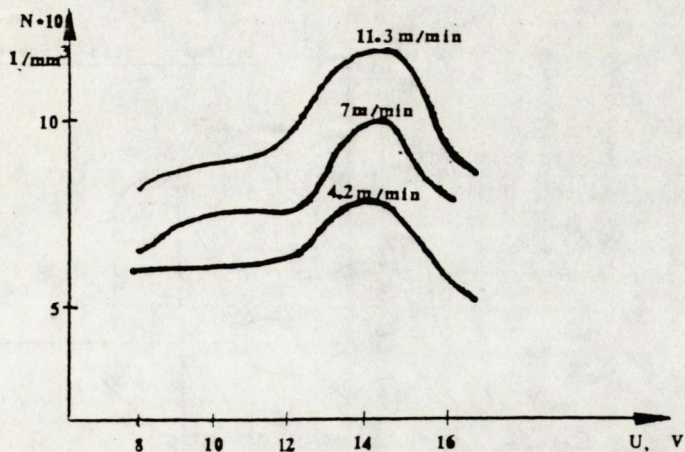
Wyniki badań odporności na zużycie powłok niklowych przedstawiono na rys.5. Najwyższą odpornością na zużycie (118 l/mm^3) charakteryzowały się powłoki nakładane przy napięciu 14 V i prędkości elektrody 11.3 m/min.



Rys.3. Wpływ parametrów nakładania (napięcie nakładania i prędkość elektrody) na twardość powłok niklowych [6]



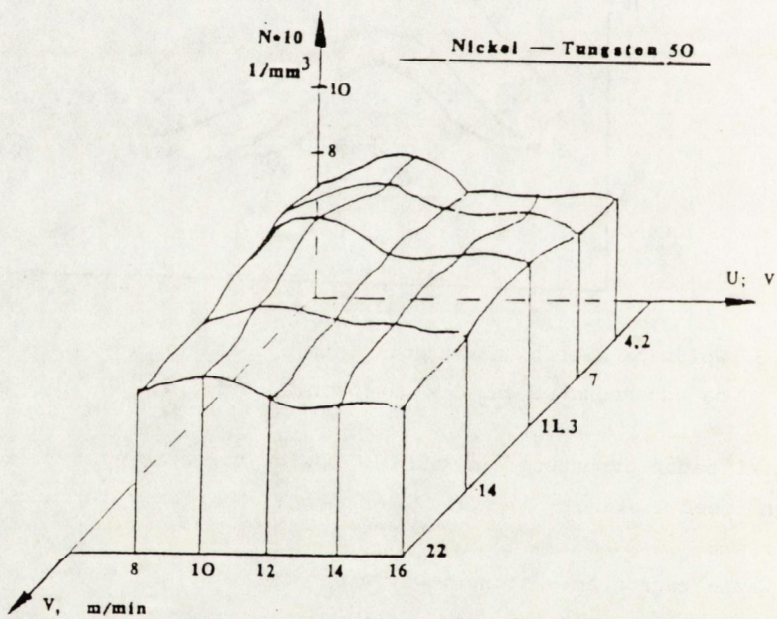
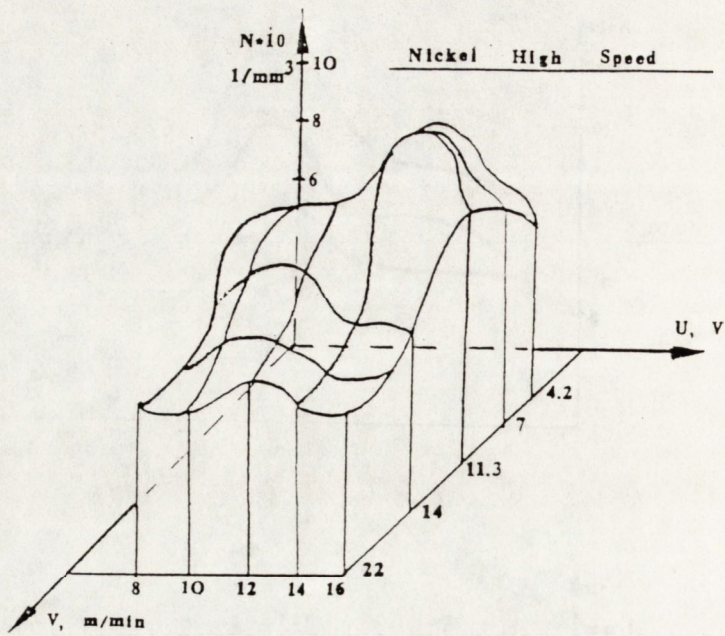
Rys. 4. Zależność między napięciem nakładania, prędkością elektrody i twardością powłok [1]



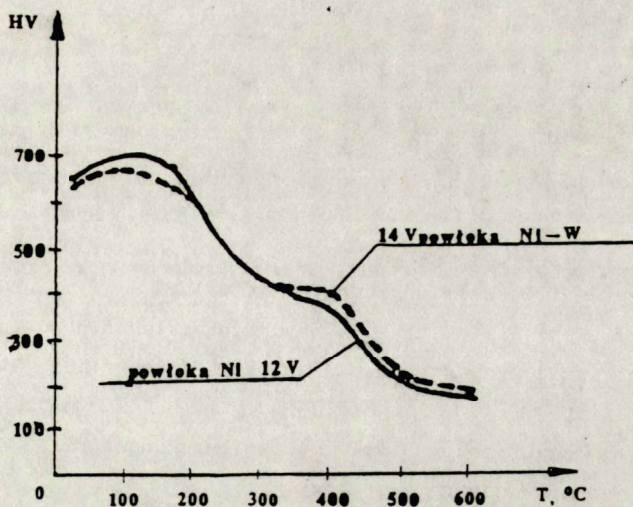
Rys.5. Wpływ parametrów nakładania (napiecie nakładania i predkosć elektrody) na odpornosc na zuzycie powłok niklowych [6]

Wyniki badan odpornosci na zuzycie powłok nakładanych z elektrolitow Nickel High Speed i Nickel-Tungsten 50 w funkcji parametrów nakładania przedstawiono na rys.6.

Wazne zagadnienie stanowi wpływ obróbki cieplnej powłoki na jej twardosc. Na rys.7 przedstawiono wyniki badan dla powłoki niklowej nakładanej przy napięciu 12 V i powłoki niklowo-wolframowej nakładanej przy napięciu 14 V. Widoczny jest spadek twardosci powłok po przekroczeniu temperatury wyzarzania wynoszącej ok. 100°C. Powłoki byly wyzarzane w danych temperaturach przez okres 15 min.



Rys.6. Zależność między napięciem nakładania, prędkością elektrody i odpornością na zużycie powłok [1]



Rys. 7. Wpływ temperatury wyżarzania powłok na jej twardość [6]

C. Podsumowanie

Na podstawie danych literaturowych można wysunąć ogólne wnioski:

- powłoki metalowe nakładane metoda tamponowa pod względem jakościowym odpowiadają powłokom nakładanym w wannach elektrolitycznych,
- dla niektórych elektrolitów właściwości powłok metalowych z nich nakładanych są wyższe od analogicznych powłok nakładanych w wannach elektrolitycznych,
- badania chińskie [1.6] wykazały wpływ parametrów nakładania (napięcia i prędkości elektrody) na twardość i odporność na zużycie powłok metalowych,
- w przypadku obróbki cieplnej powłoki niklowej i niklowo-wolframowej po początkowym wzroście twardości powłoki (maksimum twardości przy temperaturze wyżarzania ok. 100°C) następuje dość szybki spadek twardości wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania.

Ponieważ w danych literaturowych nie podano dokładnych warunków, w jakich przeprowadzono badania (materiał podłoża, atmosfera wyżarzania, skład chemiczny powłoki itd.), nie można na ich podstawie wysunąć dokładnych wniosków. Nie można też wyrobić sobie poglądu na temat zależności właściwości użytkowych warstw (powłok) nakładanych metoda tamponowa od technologii ich nakładania. Dostępna literatura nie dostarcza również danych dotyczących badań mikrostruktury warstw (powłok) w aspekcie technologii ich nakładania i obróbki cieplnej.

3. BADANIA WŁASNE

3.1. Przedmiot badań

Przedmiotem badań, których wyniki przedstawiono w pracy, są powłoki metalowe charakteryzujące się znaczną twardością i odpornością na zużycie, nałożone metodą tamponową na podłożu metalicznym. Powłoki przeznaczone do badań nakładano z następujących elektrolitów: Nickel Compact High Speed, Nickel-Tungsten 50 i Nickel-Tungsten-Cobalt Alloy.

Przy wyborze elektrolitów zastosowanych do nakładania powłok kierowano się ich wysoką twardością przy stosunkowo niskich naprężeniach wewnętrznych, dużą szybkością nakładania oraz łatwością nakładania. Dokładną charakterystykę zastosowanych w badaniach elektrolitów zamieszczono w pkt. 3.4 przy omawianiu technologii nakładania badanych powłok.

W dalszej części pracy powłoki nałożone z poszczególnych elektrolitów będą oznaczane następująco:

- z elektrolitu Nickel Compact High Speed - powłoka Ni,
- z elektrolitu Nickel-Tungsten 50 - powłoka Ni-W,
- z elektrolitu Nickel-Tungsten-Cobalt Alloy - powłoka Ni-W-Co.

3.2. Cele i tezy pracy

Na podstawie przeglądu danych literaturowych odnoszących się do powłok metalowych nakładanych metodą tamponową stwierdzono, że napięcie nakładania ma wpływ na ich twardość i odporność na zużycie. Brak jest jednak danych szczegółowych na temat zależności twardości i odporności na zużycie powłok od napięcia nakładania. Ta sama uwaga odnosi się również do danych dotyczących badań zmian twardości powłoki w funkcji temperatury wyżarzania. Stąd wynikają dwa podstawowe cele niniejszej pracy:

- 1) określenie wpływu napięcia nakładania na wybrane właściwości (twardość i odporność na zużycie) badanych powłok Ni, Ni-W, Ni-W-Co oraz ustalenie optymalnego napięcia ich nakładania,
- 2) określenie wpływu temperatury wyżarzania powłok na ich twardość i odporność na zużycie.

W podjętej pracy przyjęto następujące tezy:

1. Odporność na zużycie badanych powłok jest uzależniona od mikrostruktury powłoki, a nie tylko od jej twardości.
2. Spadek twardości powłok poddanych oddziaływaniu podwyższonych temperatur jest spowodowany uporządkowaniem ich mikrostruktury i rekrytalizacją ziarna.

3.3. Program badan

Program badan obejmował dwa etapy. Etap pierwszy (badania wstępne) umożliwił zbadanie wpływu napięcia nakładania, a etap drugi - wpływu temperatury wyzarzania, na wybrane właściwości użytkowe badanych powłok oraz ich mikrostrukturę. W etapie pierwszym wykonano następujące badania:

- mikrotwardości powierzchni,
- odporności na zużycie,
- topografii powierzchni,
- mikrostruktury powierzchni.

Etap drugi obejmował następujące badania:

- mikrotwardości w przekroju poprzecznym,
- odporności na zużycie,
- składu chemicznego powłok,
- strukturalne powłok,
- termogravimetryczne i termicznej analizy różnicowej,

3.4. Metodyka badan

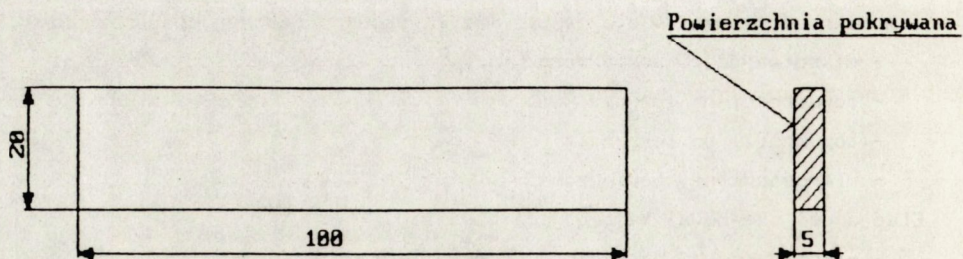
A. Przygotowanie probek do badan

Jako materiał podłoża zastosowano stal 45. Wykonano z niej prostokątne próbki o wymiarach podanych na rys.8. Opracowana technologia nakładania zakładała trzywarstwową budowę powłoki (rys.9). Pierwszą warstwę o grubości ok. 1 μm nakładano z elektrolitu Nickel Special. Drugą warstwę o grubości 20-30 μm nakładano z elektrolitu Copper Alkaline 1. Trzecią warstwę, tj. właściwą warstwę roboczą o grubości 20-50 μm , która była przedmiotem przeprowadzonych badan, nakładano z następujących elektrolitów:

- Nickel Compact High Speed,
- Nickel-Tungsten 50,
- Nickel-Tungsten-Cobalt Alloy.

Charakterystykę elektrolitów zastosowanych do nakładania warstw będących przedmiotem badan przedstawiono w tabelicy 2.

Przed nakładaniem powłok powierzchnie powlekane probek były szlifowane w celu uzyskania odpowiedniej chropowatości powierzchni ($R_a=0.63 \mu\text{m}$). Następnie próbki były czyszczone elektrolitycznie za pomocą elektrolitu Electroclean #1 i aktywowane za pomocą elektrolitów Activator #2 i Activator #3. Dopiero na tak przygotowaną powierzchnię nakładano poszczególne warstwy. Charakterystykę elektrolitów zastosowanych do czyszczenia elektrolitycznego, aktywowania oraz nakładania I i II warstwy podkładowej zamieszczono w tabelicy 3. Kolejność operacji, wraz z parametrami nakładania, zamieszczono w tabelicy 4.



Rys.8. Wymiary próbek przeznaczonych do nakładania badanych powłok



Rys.9. Schemat budowy badanych powłok

Tablica 2. Charakterystyka elektrolitow zastosowanych do nakladania warstw bedacych przedmiotem badan [7]

Nazwa *) elektrolitu	Nickel Compact High Speed	Nickel-Tungsten 50	Nickel-Tungsten- -Cobalt Alloy
pH	≈7.8	≈2.3	2-3
$\lambda, \cdot 10^3 \mu\Omega/\text{cm}$	20.5	20.58	79.0
Kj, g/l	50	80	94
P, Ah/dm ² · μm	0.113	0.215	0.041
So, $\mu\text{m}/\text{min}$	12.7	2.5	4.55
QE, dm ² /l· μm	562.9	844.4	141.5
HV	495.5	501.6	652.6
U, V	10-14	10-15	8-12
v, m/min	6-16	4-12	6-14

*) wg firmy Giant Dragon Technical Development Corporation
 pH - ujemny logarytm z aktywnosci jonow wodorowych danego srodowiska,

λ - przewodnosc elektrolitu w temperaturze 25°C,

Kj - koncentracja jonow metalu w elektrolicie,

P - wspolczynnik zuzycia mocy,

So - szybkość nakladania,

QE - wydajnosc elektrolitu,

HV - twardosc HV warstwy nakladanej z danego elektrolitu,

U - napiecie nakladania warstwy z danego elektrolitu,

v - predkosć elektrody wzgledem powierzchni.

Tablica 3. Charakterystyka elektrolitow zastosowanych do przygotowania powierzchni oraz nakladania warstwy I i II [7]

Nazwa *) elektrolitu	Elektroclean #1	Activator		Nickel Special	Copper Alkaline
		#2	#3		
pH	11	≈2	3-5	<2	9.2-9.8
$\lambda, \cdot 10^3 \mu\Omega/\text{cm}$	-	-	-	20.55	20.5
Kj, g/l	-	-	-	85	60
P, Ah/dm ² ·μm	-	-	-	-	0.079
So, μm/min	-	-	-	-	9.8
QE, dm ² /l·μm	-	-	-	-	710
U, V	6-16	6-14	15-25	10-18	8-14
v, m/min	4-12	4-12	4-12	6-10	6-12

*) wg firmy Giant Dragon Technical Development Corporation

pH - ujemny logarytm z aktywnosci jonow wodorowych danego srodowiska,

λ - przewodnosc elektrolitu w temperaturze 25°C,

Kj - koncentracja jonow metalu w elektrolicie,

P - wspolczynnik zuzycia mocy,

So - szybkość nakladania,

QE - wydajnosc elektrolitu,

U - napiecie nakladania warstwy z danego elektrolitu, napiecie przy czyszczeniu elektrolitycznym i podczas aktywowania powierzchni,

v - predkosć elektrody wzgledem powierzchni.

Tablica 4. Wykaz kolejnych operacji przy nakładaniu powłok

Lp	Nazwa operacji	Nazwa *) elektrolitu	Biegu- nowosc	U, V	t, s	Uwagi
1	Czyszczenie elektrolityczne	Electroclean #1	dodatnia	12	15-30	
2	Plukanie					woda
3	Aktywowanie 1	Activator #2	ujemna	11	30-60	
4	Plukanie					woda
5	Aktywowanie 2	Activator #3	ujemna	20	30-60	
6	Plukanie					woda
7	Nakładanie 1	Nickel Special	-	-	3-5	warstwa I
			dodatnia	18	3-5	
			dodatnia	12	3-5	
8	Plukanie					woda
9	Nakładanie 2	Copper Alkaline #1	dodatnia	14	960	warstwa II
10	Plukanie					woda
11	Nakładanie 3	Nickel Compact High Speed	dodatnia	8-16	1)	warstwa III (robocza) 3 warianty
		Nickel- -Tungsten 50	dodatnia	8-16	1)	
		Nickel- -Tungsten- -Cobalt Alloy	dodatnia	6-14	1)	
12	Plukanie					woda
13	Suszenie					gorace powietrze

*) wg firmy Giant Dragon Technical Development Corporation

U - napięcie nakładania,

t - czas trwania operacji,

1) - czas trwania operacji zmienny, zależny od napięcia nakładania.

W celu określenia wpływu napięcia na wybrane właściwości użytkowe powłoki i jej mikrostrukturę ostatnią warstwę nakładano przy różnych napięciach. Dla elektrolitu Nickel Compact High Speed i Nickel-Tungsten 50 zastosowano następujące napięcia nakładania: 8, 10, 12, 14 i 16 V; natomiast dla elektrolitu Nickel-Tungsten-Cobalt Alloy: 6, 8, 10, 12 i 14 V. Wartości napięć nakładania poszczególnych warstw roboczych dobrano tak, aby końcowe ich wartości wychodziły poza zakres napięć zalecanych dla danego elektrolitu przez ich producenta (firmę Giant Dragon Technical Development Corporation). Operacje nakładania poszczególnych warstw wykonano ręcznie. Prędkość przesuwu elektrody z tamponem względem powierzchni próbki wynosiła ok. 4 m/min (dla elektrolitu Nickel-Tungsten 50) i ok. 6 m/min (dla dwóch pozostałych elektrolitów). Nakładanie poszczególnych powłok wykonano wykorzystując jako źródło prądu prostownik DSD-15-Q, uchwyt elektrodowy ZDB-1(II), elektrodę grafitową SM 1 o długości 80 mm i średnicy 10 mm. Probki na poszczególne badania wycinano za pomocą przecinarki elektroiskrowej.

W celu określenia wpływu temperatury wyżarzania na twardość i odporność na zużycie badanych powłok wybrane próbki poddano wyżarzaniu w następujących temperaturach: 220°C, 400°C, 500°C i 600°C w atmosferze suchego wodoru (punkt rosy -55°C). Czas wygrzewania wynosił dwie godziny. Grzanie i studzenie przebiegało razem z piecem (ok. 20°C/min).

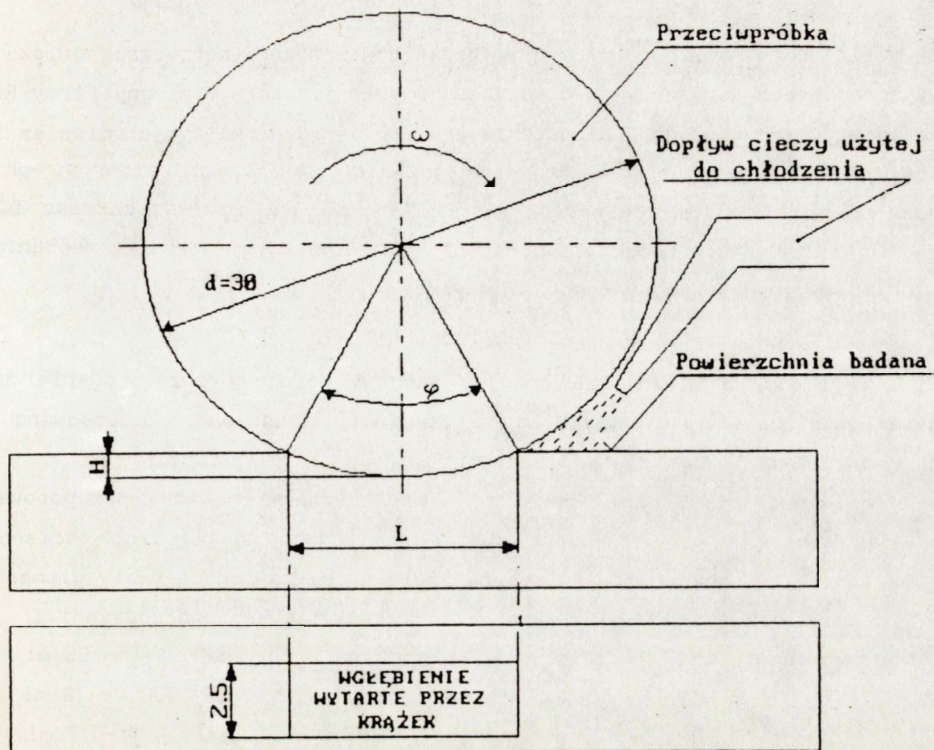
B. Sposób wykonania badań

Pomiary mikrotwardości wykonano metodą Vickersa na mikroskopie optycznym Neophot-21 wyposażonym w przystawkę Hanemann do pomiarów mikrotwardości. Zastosowano obciążenie 20 G.

Badania odporności na zużycie przeprowadzono na urządzeniu Skoda-Savin stosując następujące warunki pomiarów:

- średnica krążka przeciwpróbki - 30 mm,
- twardość krążka przeciwpróbki - 68 HRC,
- obciążenie - 5 kG,
- obroty krążka - 750 obr/min,
- chłodziwo - 0.5% roztwór K_2CrO_4 .

Zasadę pomiaru zużycia przedstawiono na rys.10. Zużycie (w mm^3) określano po 3 000 obrotów krążka przeciwpróbki. Odporność na zużycie N określano jako odwrotność zużycia. Autor pracy zdaje sobie sprawę z wad metody realizowanej na tym urządzeniu, polegających głównie na zmiennej geometrii współpracującego układu próbka-przeciwpróbka, co uniemożliwia dokonanie porównań z wynikami innych metod. Jednakże ze względu na szybkość metody



Rys. 10. Zasada pomiaru zużycia na urządzeniu Skoda-Savin

i stosowanie jej przez badaczy chińskich postanowiono ją zastosować w niniejszych badaniach. Z tych samych powodów zastosowano chłodziwo wymienione wyżej.

Badania topografii powierzchni i mikrostruktury przekroju poprzecznego próbek wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym Camscan. Ten sam mikroskop, wyposażony w mikroanalizator rentgenowski, zastosowano do wykonania rentgenowskiej analizy punktowej składu chemicznego powłok.

Obserwacje mikrostruktury powierzchni powłok wykonano na mikroskopie optycznym Neophot-21.

W celu określenia rozkładów liniowych i powierzchniowych głównych składników powłok zastosowano elektronowy mikroskop skaningowy Joel JSM-35 wyposażony w mikroanalizator rentgenowski. Średnica wiązki skanującej wynosiła ok. 1 μm .

Do rentgenowskiej analizy fazowej powłok wykorzystano dyfraktometr Dron-3. Badania wykonano stosując promieniowanie $\text{CuK}\alpha$ o długości 1.5401 Å (monochromator umieszczony przed licznikiem) i stosując następujące parametry: $I=20$ mA, $U=40$ kV, prędkość goniometru $1^\circ/2\theta/\text{min}$, prędkość zapisu 1 cm/min. Analizę dyfraktogramów wykonano na komputerze Amstrad 1512.

Termiczna analiza różnicowa i badania termogravimetryczne powłok

wykonano wykorzystując wysokotemperaturowy analizator termiczny firmy Rigaku. Badania przeprowadzono w atmosferze powietrza pod normalnym ciśnieniem i przy następujących parametrach: prędkość grzania $v_g=10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, szybkość przesuwu papieru $v_p=5\text{ mm}/\text{min}$, czułość zakresu DTA - $\pm 25\ \mu\text{V}$, czułość zakresu TG - 10 mg. Do badań użyto próbek w postaci proszku uzyskanego w wyniku mechanicznego usunięcia części warstwy roboczej powłoki.

C. Przygotowanie zglądów metalograficznych

Ze względu na nieznaczną grubość warstwy roboczej przygotowanie zglądów metalograficznych powierzchni było znacznie utrudnione. Zastosowano tylko polerowanie za pomocą pasty diamentowej.

Zglądy metalograficzne przekroju poprzecznego powłok przygotowano w klasyczny sposób tzn. najpierw próbki szlifowano na papierach ściernych o coraz mniejszej gradacji, a następnie polerowano za pomocą pasty diamentowej.

Do trawienia zglądów metalograficznych przygotowano dwa odczynniki:

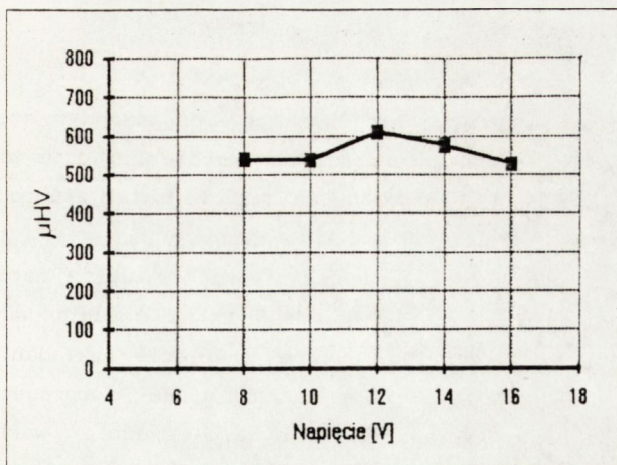
<u>odczynnik A:</u>	CuSO_4 - 4 g	<u>odczynnik B:</u>	HNO_3 - 65 ml
	HCl - 10 ml		CH_3COOH - 18 ml
	H_2SO_4 - 1 ml		H_2O - 17 ml
	H_2O - 5 ml		

4. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH POWŁOK METALOWYCH

4.1. Badania mikrotwardości powierzchni

Badania mikrotwardości HV powierzchni powłok metalowych przeprowadzono na trawionych zglądach metalograficznych. Zglądy trawiono za pomocą odczynnika A (patrz pkt.3.4). Liczba punktów pomiarowych wynosiła pięć dla każdej powłoki. Wyniki badań mikrotwardości HV przedstawiono w postaci graficznej na rys.11. Średnia mikrotwardość materiału podłoża wynosiła 204.5 HV 0.02.

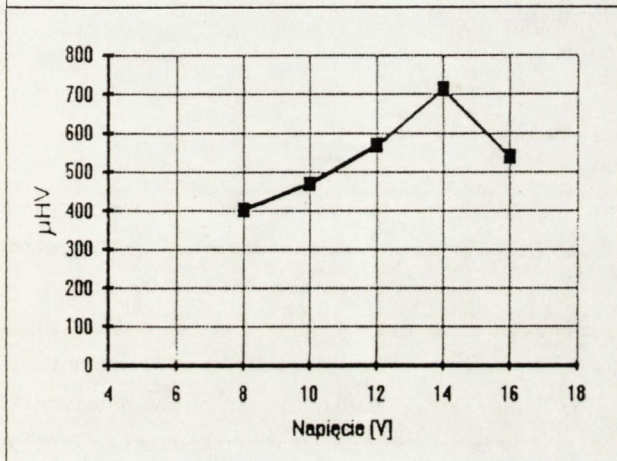
Analizując otrzymane wyniki stwierdzono podobny charakter zmian mikrotwardości badanych powłok w zależności od napięcia nakładania. Po początkowym wzroście mikrotwardość powłoki osiąga maksimum, a następnie maleje. Taki charakter zmian mikrotwardości powłok jest spowodowany prawdopodobnie różnicami w mikrostrukturze powłok nakładanych przy różnych napięciach. Największymi zmianami mikrotwardości w funkcji napięcia nakładania charakteryzuje się powłoka Ni-W-Co, natomiast najmniejszymi powłoka Ni. Najwyższą średnią mikrotwardość wynosi dla powłok: Ni - 609 HV 0.02 (napięcie nakładania 12 V), Ni-W - 709.8 HV 0.02 (napięcie nakładania 14 V), Ni-W-Co - 792 HV 0.02 (napięcie nakładania 12 V). Na podstawie przedstawionych wyników stwierdzono wpływ napięcia nakładania na mikrotwardość badanych powłok.



POWŁOKA Ni

Napięcie [V]	Mikrotwardość HV
8	540
10	536.2
12	609
14	575.6
16	527.4

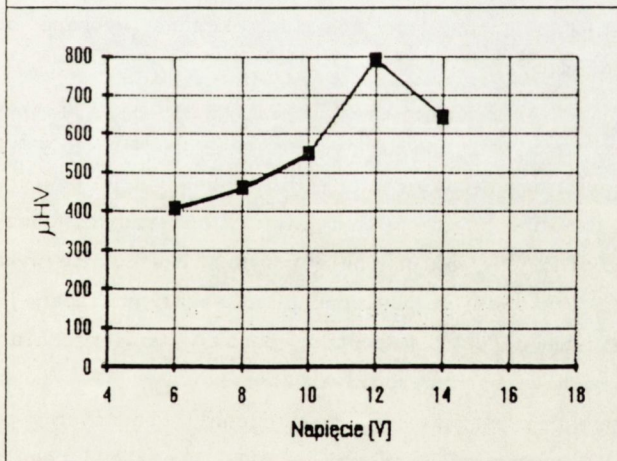
Material podłoża	204.5
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W

Napięcie [V]	Mikrotwardość HV
8	404.2
10	470.6
12	565.4
14	709.8
16	537.6

Material podłoża	204.5
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W-Co

Napięcie [V]	Mikrotwardość HV
6	407.2
8	458.4
10	547.8
12	792
14	644.2

Material podłoża	204.5
------------------	-------

Rys.11. Mikrotwardość powłok HV_{sr} 0.02 w funkcji napięcia nakładania

4.2. Badania odpornosci na zuzycie

Badania odpornosci na zuzycie powlok metalowych przeprowadzono w szesciu miejscach danej powloki. Wyniki badan odpornosci na zuzycie przedstawiono w postaci graficznej na rys.12. Srednia odpornosc na zuzycie materialu podloza wynosila 61.08 l/mm^3 .

Na podstawie otrzymanych wynikow stwierdzono nieznaczny wplyw napiecia nakladania na odpornosc na zuzycie powlok Ni. Maksymalna srednia wartosc odpornosci na zuzycie powlok Ni wynosi 104.75 l/mm^3 (napiecie nakladania 12 V). Natomiast dla powlok Ni-W i Ni-W-Co zaobserwowano spadek odpornosci na zuzycie wraz ze wzrostem napiecia nakladania. Maksymalne srednie wartosci odpornosci na zuzycie wynosza dla powlok: Ni-W - 134.32 l/mm^3 (napiecie nakladania 8 V), Ni-W-Co - 102.35 l/mm^3 (napiecie nakladania 6 V).

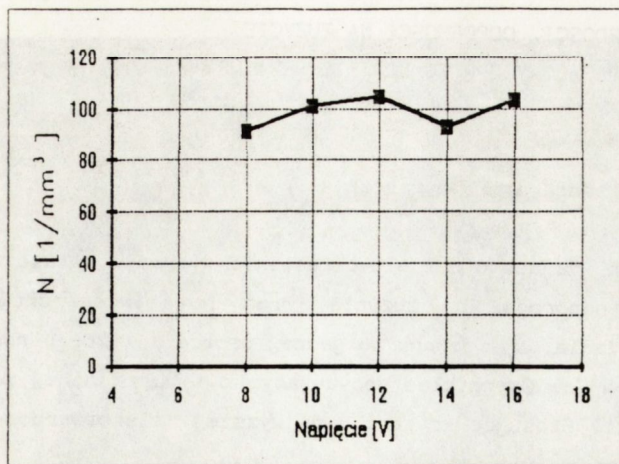
4.3. Topografia i mikrostruktura powierzchni

Obserwacje nietrawionych powierzchni powlok metalowych ze względu na wymagana stosunkowa duza glębie ostrosci przeprowadzono na elektronowym mikroskopie skaningowym Camscan przy powiekszeniach 380-10 000 razy. Wygląd powierzchni wybranych powlok pokazano na rys.13.

W celu przeprowadzenia obserwacji mikrostruktury powierzchni powlok przygotowano zglady metalograficzne, ktore następnie trawiono odczynnikami A (patrz pkt.3.4). Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie optycznym Neophot-21 przy powiekszeniu 300 razy. Na rys.14 pokazano wybrane obrazy mikrostruktury powierzchni powlok.

Obserwacje mikroskopowe topografii powierzchni powlok Ni i Ni-W wykazaly obecność mikropekniec, przy czym mniejsza ich ilosc zaobserwowano w przypadku powloki Ni-W. W przeciwienstwie do powlok Ni i Ni-W obserwacje powierzchni powlok Ni-W-Co nie wykazaly obecności mikropekniec. Analizujac otrzymane obrazy mikroskopowe stwierdzono, ze powierzchnie powlok Ni-W-Co nie wykazuja duzego zroznicowania (poza przypadkiem powierzchni powloki nakladanej przy napieciu 6 V, ktora ma liczne defekty w postaci porow). Powierzchnia tych powlok charakteryzuje sie rowniez wyrazna budowa "komorkowa".

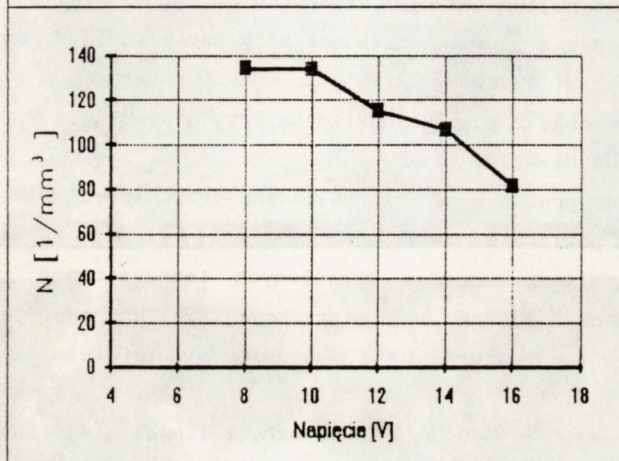
Przeprowadzona analiza mikrostruktury powierzchni badanych powlok potwierdzila ich budowe "komorkowa", o mniej lub bardziej regularnym ksztalcie "komorek". Najdrobniejsza i najbardziej regularna budowa "komorkowa" charakteryzuja sie powloki Ni-W-Co.



POWŁOKA Ni

Napięcie [V]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
8	91.51
10	101.2
12	104.75
14	93.13
16	103.31

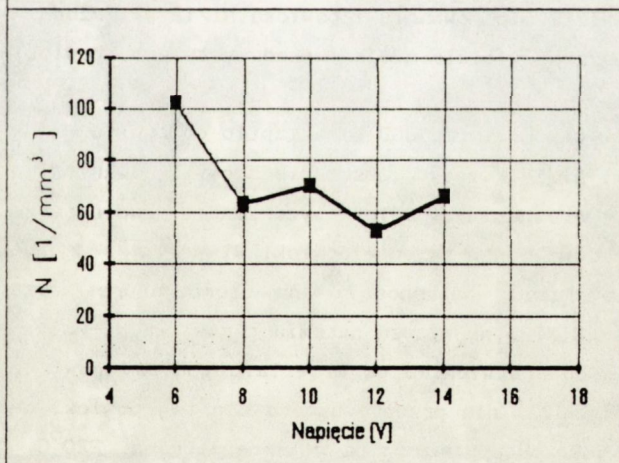
Materiał podłoża	61.08
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W

Napięcie [V]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
8	134.32
10	133.76
12	115.03
14	106.52
16	82.08

Materiał podłoża	61.08
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W-Co

Napięcie [V]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
6	102.35
8	63.16
10	70.23
12	52.82
14	66.08

Materiał podłoża	61.08
------------------	-------

Rys.12. Odporność na zużycie N_{sr} powłok metalowych w funkcji napięcia nakładania

5. WYNIKI BADAN MIKROTWARDOSCI, ODPORNOSCI NA ZUZYSIE I MIKROSTRUKTURY POWŁOK METALOWYCH W FUNKCJI TEMPERATURY WYZARZANIA

5.1. Odpornosc powłok na temperature wyzarzania

Do drugiego etapu badan, majacego na celu okreslenie wybranych wlasciwosci powłok (mikrotwardosc i odpornosc na zuzycie) oraz ich mikrostruktury w funkcji temperatury wyzarzania, wytypowano po jednej probce z kazdego rodzaju powłok: Ni, Ni-W oraz Ni-W-Co. Czynnikiem decydujacy o wyborze danej probki byla mikrotwardosc powłoki. Stosujac kryterium najwyzszej mikrotwardosci do dalszych badan wybrano nastepujace probki:

- sposrod powłok Ni probke z powłoka nakladana przy napieciu 12 V, dalej oznaczana jako powłoka Ni/12,
- sposrod powłok Ni-W probke z powłoka nakladana przy napieciu 14 V, dalej oznaczana jako powłoka Ni-W/14,
- sposrod powłok Ni-W-Co probke z powłoka nakladana przy napieciu 12 V, dalej oznaczana jako powłoka Ni-W-Co/12.

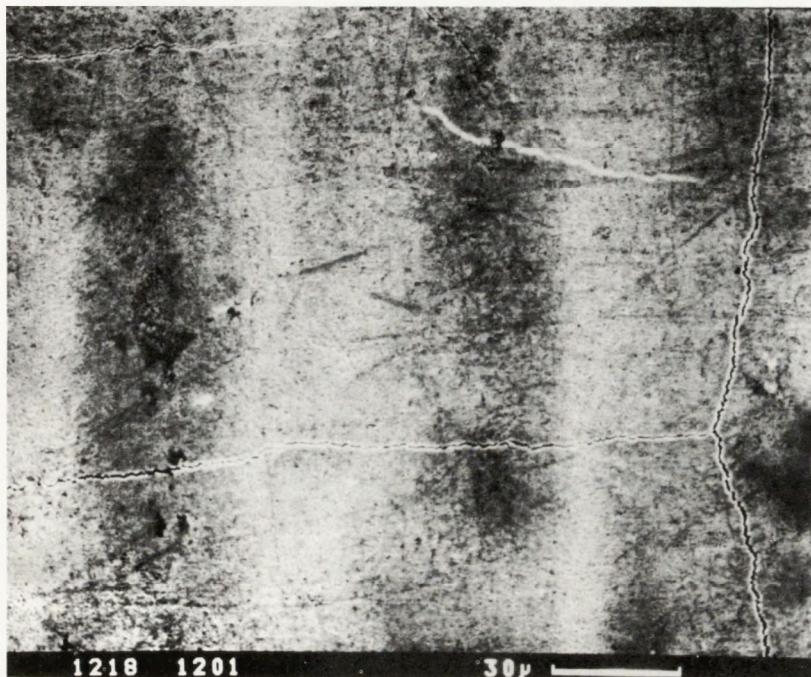
Wybrane probki poddano wyzarzaniu w okreslonych temperaturach (patrz pkt.3.4). Po wyzarzaniu probki poddano ocenie wzrokowej. Stwierdzono, ze:

- w wyniku wyzarzania w temperaturze 400°C wystapily niewielkie miejscowe odwarstwienia powłoki Ni/12,
- po wyzarzaniu w temperaturze 500°C nastapil wzrost ilosci miejscowych odwarstwien powłoki Ni/12 w porownaniu z powłoka Ni/12 wyzarzona w temperaturze 400°C oraz niewielkie miejscowe odwarstwienie powłoki Ni-W-Co/12,
- w wyniku wyzarzania w temperaturze 600°C nastapilo calkowite odwarstwienie powłoki Ni/12, wzrost ilosci miejscowych odwarstwien powłoki Ni-W-Co/12 w porownaniu z powłoka wyzarzona w temperaturze 500°C oraz nieznaczne miejscowe odwarstwienie powłoki Ni-W/14.

Wynika stad, ze najnizsza odpornoscia na temperature wyzarzania charakteryzuje sie powłoka Ni/12, najwyzsza natomiast powłoka Ni-W/14.

W zwiazku z calkowitym odwarstwieniem od materialu podloza powłoki Ni/12 wyzarzanej w temperaturze 600°C , nie przeprowadzono dla tej powłoki dalszych badan. Badania objely powłoke Ni/12 wyzarzona w temperaturach: 220°C , 400°C , 500°C .

a)

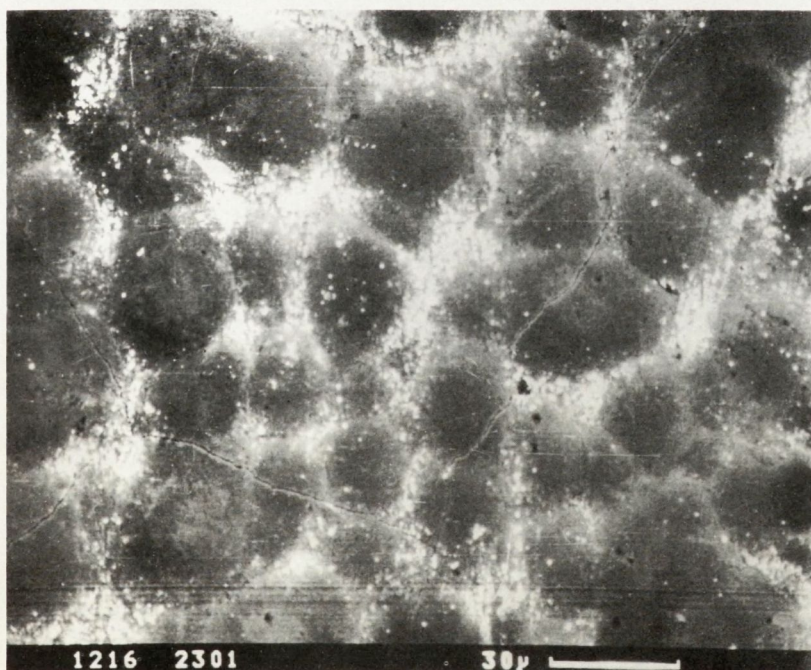


Powłoka Ni
pow. 600x

1218 1201

30 μ 

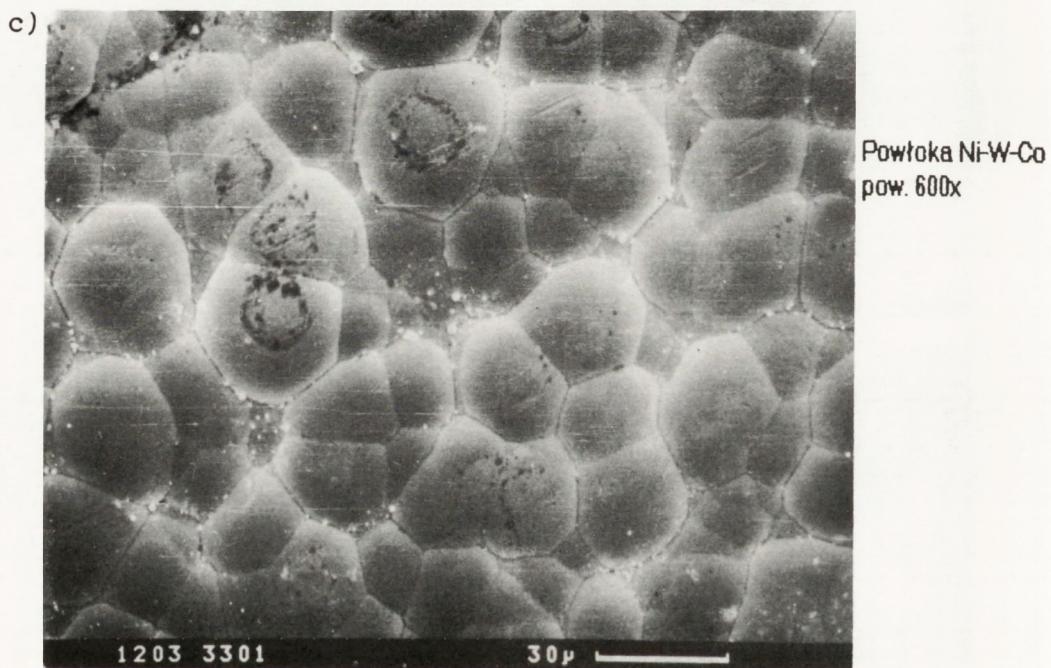
b)



Powłoka Ni-W
pow. 600x

1216 2301

30 μ 

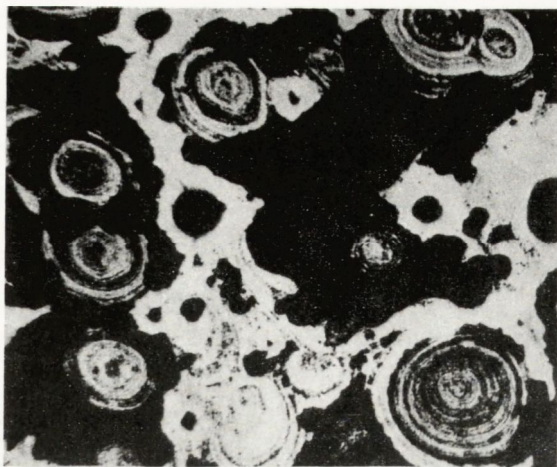


Rys. 13. Topografia powierzchni powłok

a) powłoka Ni,

b) powłoka Ni-W,

c) powłoka Ni-W-Co



Powłoka Ni
pow. 300x



Powłoka Ni-W
pow. 300x



Powłoka Ni-W-Co
pow. 300x

Rys. 14. Mikrostruktura powierzchni powłok

a) powłoka Ni,

<http://rcin.org.pl>
b) powłoka Ni-W,

c) powłoka Ni-W-Co

5.2. Badania mikrotwardosci w przekroju poprzecznym powłok

Badania mikrotwardosci HV powłok metalowych poddanych wyjarzaniu przeprowadzono na nietrawionych zgladach metalograficznych przekroju poprzecznego. Liczba punktow pomiarowych wynosiła 14 dla kazdej powłoki. Wyniki badan mikrotwardosci przedstawiono w postaci graficznej na rys.15.

Jak widac z przedstawionych wyników (rys.15) mikrotwardosc powłok maleje wraz ze wzrostem temperatury wyjarzania, przy czym dla powłoki Ni-W-Co/12 wystepuje wyrazne maksimum mikrotwardosci przy temperaturze wyjarzania wynoszacej 220°C. Dla powłoki Ni-W/14 przy tej samej temperaturze wyjarzania widoczny jest rowniez nieznaczny wzrost mikrotwardosci w porownaniu ze stanem wyjsciowym. Takiego charakteru zmian mikrotwardosci nie wykazuje powłoka Ni/12. Roznice w charakterze i wielkosci zmian mikrotwardosci poszczegolnych powłok w funkcji temperatury wyjarzania moga byc spowodowane roznym ich skladem chemicznym oraz zmianami mikrostruktury powstalyymi wskutek oddziaływania temperatury.

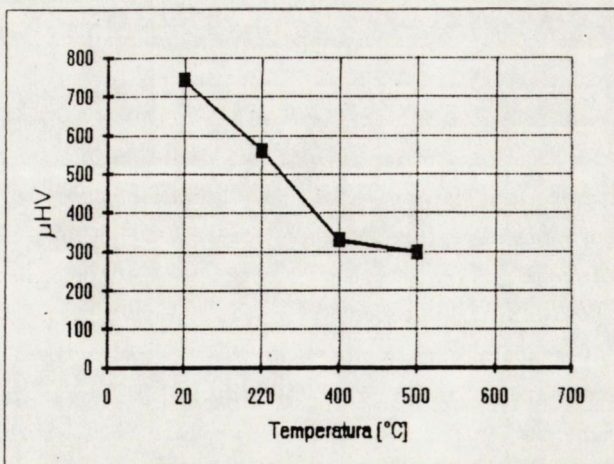
Najwiekszy spadek mikrotwardosci w porownaniu ze stanem wyjsciowym wykazuje powłoka Ni/12. Jej srednia mikrotwardosc w po wyjarzaniu w temperaturze 500°C wynosi 295.2 HV 0.02 (przy 739.1 HV 0.02 w stanie wyjsciowym). Odpowiednie wartosci dla pozostalych powłok wynosza: powłoka Ni-W/14 - 397.4 HV 0.02 (680.6 HV 0.02), powłoka Ni-W-Co/12 - 335.9 HV 0.02 (645.4 HV 0.02). Najwyzsza mikrotwardosc ma powłoka Ni-W-Co/12 wyjarzana w temperaturze 220°C ($HV_s = 850.9$ HV 0.02). Niezaleznie od temperatury wyjarzania badane powłoki charakteryzuja sie wyzsza mikrotwardoscia niz material podloza ($HV_s = 204.5$ HV 0.02).

Na podstawie otrzymanych wyników badan powłok stwierdzono wplyw temperatury wyjarzania na ich mikrotwardosc.

5.3. Badania odpornosci na zuzycie

Badania odpornosci na zuzycie powłok metalowych poddanych wyjarzaniu przeprowadzono w szesciu miejscach kazdej powłoki. Otrzymane wyniki badan odpornosci na zuzycie przedstawiono w postaci graficznej na rys.16.

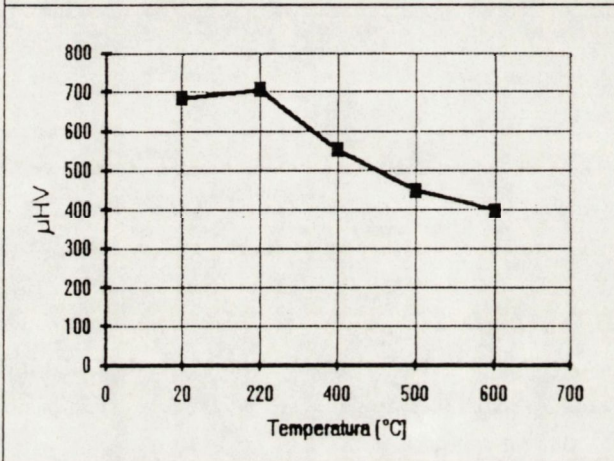
Analizujac otrzymane wyniki nie mozna stwierdzic jednoznacznie, w jaki sposob wplywa temperatura wyjarzania powłoki na jej odpornosc na zuzycie. Najwyzsza odpornoscia na zuzycie charakteryzuje sie powłoka Ni/12 wyjarzona w temperaturze 400°C ($N_s = 130.25$ 1/mm³), a najnizsza powłoka Ni-W-Co/12 ($N_s = 52.82$ 1/mm³) w stanie wyjsciowym. W przypadku powłoki Ni-W-Co/12 wyjarzanie w danych temperaturach spowodowalo podwyzszenie jej odpornosci na zuzycie w porownaniu ze stanem wyjsciowym. Najwieksza roznicę w wartosciach odpornosci na zuzycie w danym zakresie temperatur wyjarzania wykazuje powłoka Ni/12, a najmniejsza powłoka Ni-W/14.



POWŁOKA Ni/12

Temperatura [°C]	Mikrotwardość HV
20	739.1
220	560.9
400	327.6
500	295.2

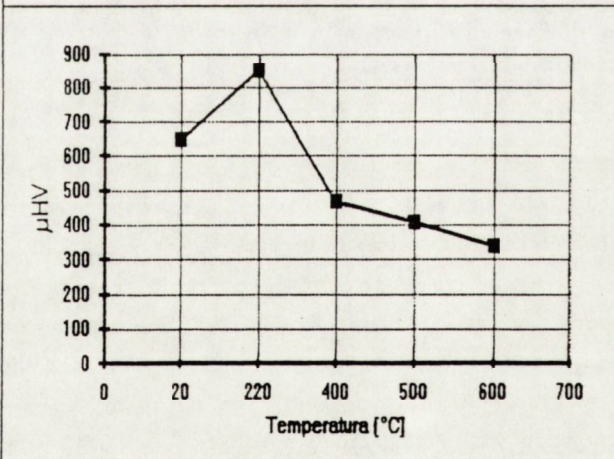
Material podłoża	204.5
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W/14

Temperatura [°C]	Mikrotwardość HV
20	680.6
220	704.2
400	550.2
500	449.8
600	397.4

Material podłoża	204.5
------------------	-------

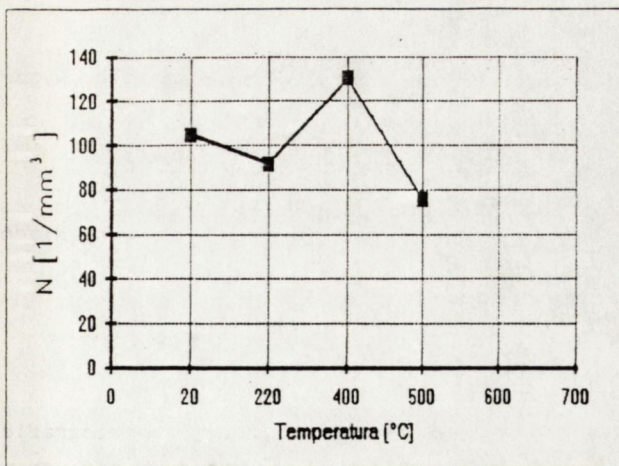


POWŁOKA Ni-W-Co/12

Temperatura [°C]	Mikrotwardość HV
20	645.4
220	850.9
400	466.1
500	404.5
600	335.9

Material podłoża	204.5
------------------	-------

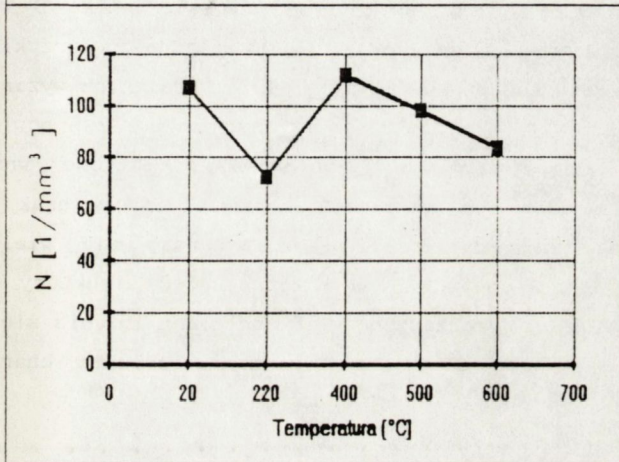
Rys. 15. Mikrotwardość HV_{sr} 0.02 powłok w funkcji temperatury wyżarzania



POWŁOKA Ni/12

Temperatura [°C]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
20	104.75
220	91.54
400	130.25
500	75.67

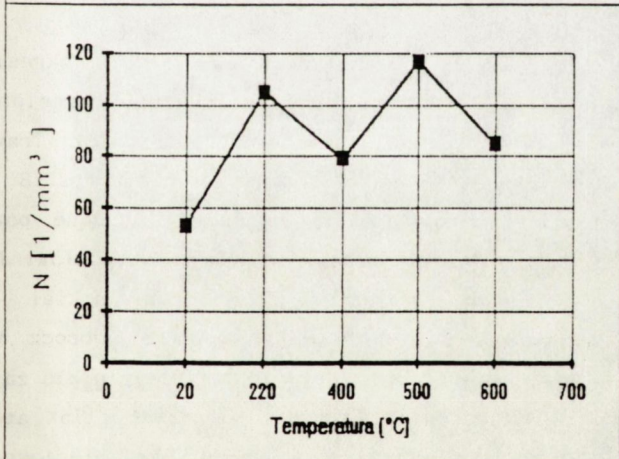
Materiał podłoża	61.08
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W/14

Temperatura [°C]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
20	106.52
220	72.61
400	111.62
500	97.75
600	83.34

Materiał podłoża	61.08
------------------	-------



POWŁOKA Ni-W-Co/12

Temperatura [°C]	Odporność na zużycie N [1/mm³]
20	52.82
220	105.15
400	78.99
500	116.81
600	84.67

Materiał podłoża	61.08
------------------	-------

Rys.16. Odporność na zużycie N_{sr} powłok metalowych w funkcji temperatury wyżarzania

5.4. Badania strukturalne powłok

W ramach badań strukturalnych powłok metalowych poddanych wyzarzaniu wykonano:

- a) obserwacje mikrostruktury przekroju poprzecznego powłok,
- b) rentgenowska analiza punktowa,
- c) rentgenowska analiza rozkładów powierzchniowych i liniowych składników powłoki,
- d) rentgenowska analiza fazowa.

A. Mikrostruktura przekroju poprzecznego powłok

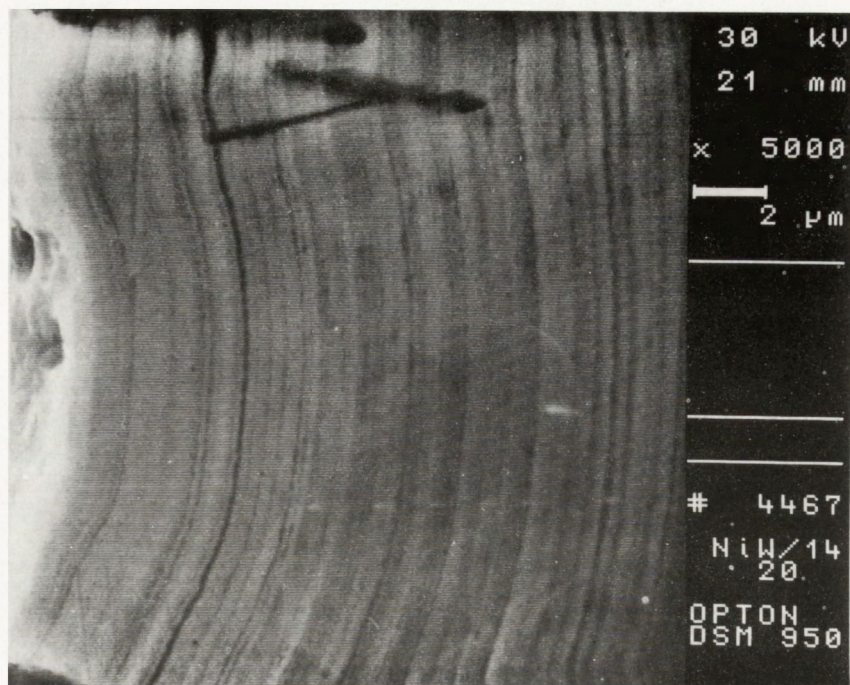
Badania mikrostruktury przeprowadzono na zglądach metalograficznych przekroju poprzecznego powłok, wytrawionych za pomocą odczynnika B (patrz pkt.3.4). Zaobserwowane zmiany w strukturze powłok pokazano na przykładzie powłoki Ni-W/14 (rys.17). Mikrostruktura badanych powłok poddanych wyzarzaniu charakteryzuje się znacznymi zmianami w porównaniu z powłokami niewyżarzonymi. Widoczny jest stopniowy zanik struktury pasmowej wraz ze wzrostem temperatury wyzarzania. Dla powłok niewyżarzonych brak jest widocznej struktury krystalicznej. Świadczyć to może o bardzo małej wielkości ziarn lub o budowie amorficznej powłok. Pewna ziarnistość struktury można zaobserwować dopiero w powłokach wyżarzanych. Wielkość ziarn zmienia się wraz z temperaturą wyzarzania. Wynika stąd, że wyzarzanie zmienia charakter struktury powłoki.

B. Rentgenowska analiza punktowa

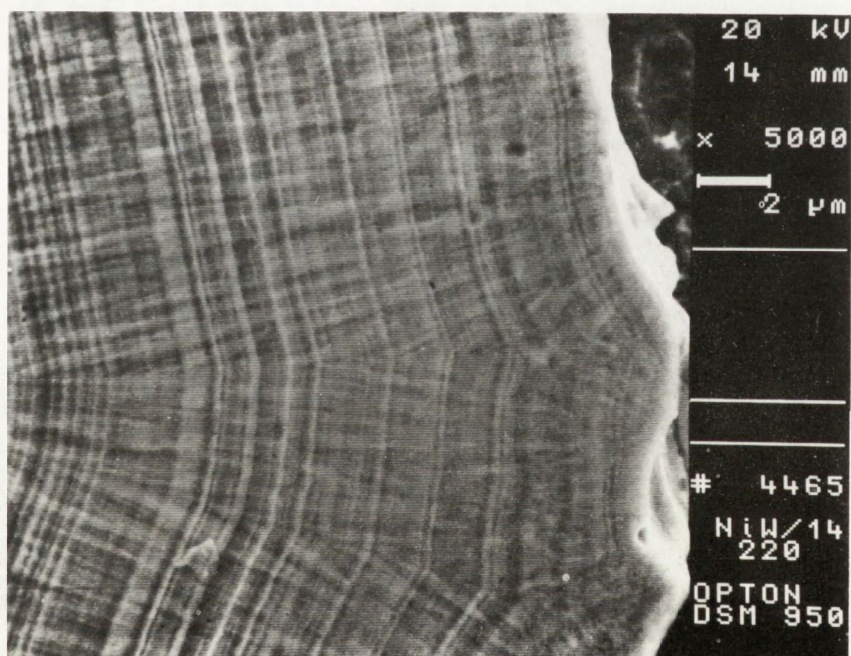
Analizie punktowa składu chemicznego przeprowadzono w celu określenia zawartości podstawowych składników w powłoce. Skład chemiczny określano na trawionych zglądach metalograficznych przekroju poprzecznego powłok. Trawiono odczynnikiem B (patrz pkt.3.4). Uzyskane wyniki przedstawiono na rys.18.

Jak widać z przedstawionych wyników analizy punktowej, badane powłoki charakteryzują się różną zawartością składników. W przypadku powłoki Ni/12 stwierdzono obecność niklu, wolframu i żelaza, przy czym nikiel jest składnikiem dominującym. W powłokach Ni-W/14 i Ni-W-Co/12, oprócz wyżej wymienionych składników stwierdzono obecność kobaltu. Najwięcej niklu zawiera powłoka Ni/12 (95.662% atom.), najmniej powłoka Ni-W-Co/12 (63.175% atom.). Powłoka Ni-W-Co/12 w porównaniu z powłoką Ni-W/14 zawiera ok. pięciokrotnie więcej kobaltu (29.900% atom.). Średnia zawartość wolframu zmienia się w niewielkich granicach i wynosi dla powłoki: Ni/12 - 3.660% atom., Ni-W/14 - 4.028% atom., Ni-W-Co/12 - 5.348% atom..

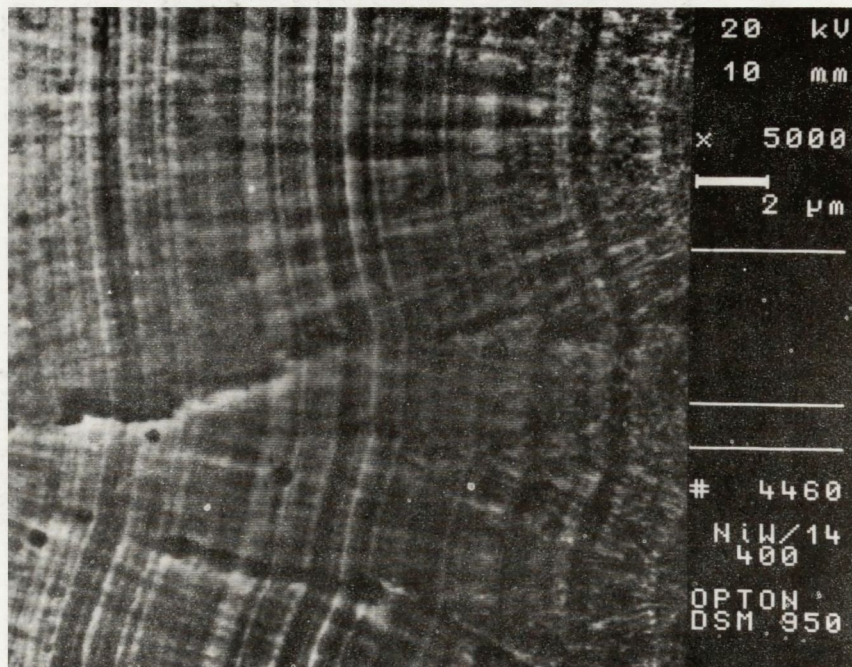
a)



b)



c)

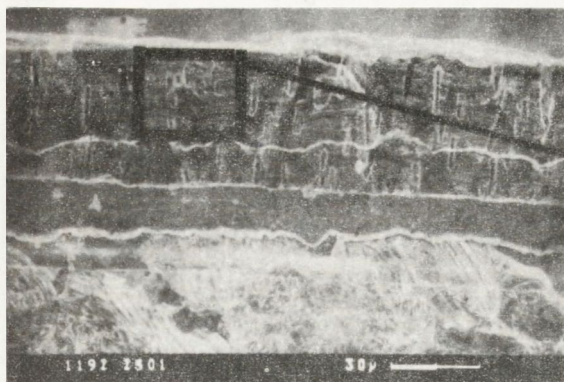


d)



Rys. 17. Mikrostruktura przekroju poprzecznego powłok Ni-W/14

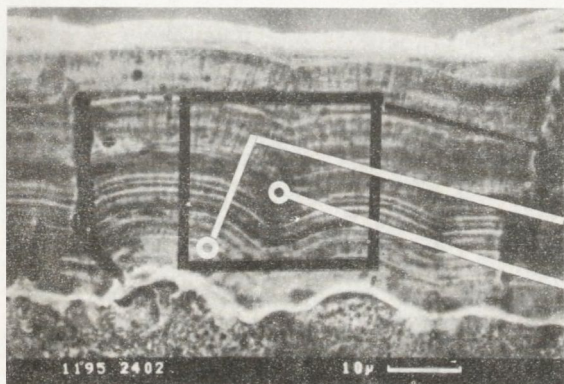
- a) bez wyzarzania,
- b) temperatura wyzarzania 220°C,
- c) temperatura wyzarzania 400°C,
- d) temperatura wyzarzania 600°C



POWŁOKA Ni/12

Składnik, % atom.			
W	Fe	Co	Ni
3.66	0.678	0	95.662

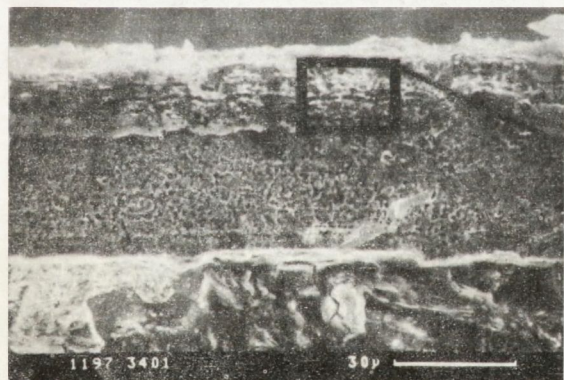
Pow. 300x



POWŁOKA Ni-W/14

Składnik, % atom.			
W	Fe	Co	Ni
4.028	0	6.539	89.432
0	2.232	3.379	94.389
2.183	0.562	4.82	92.435

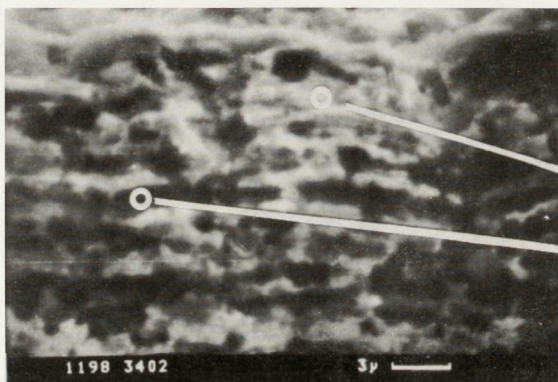
Pow. 1580x



POWŁOKA Ni-W-Co/12

Składnik, % atom.			
W	Fe	Co	Ni
5.348	1.576	29.9	63.175

Pow. 830x



POWŁOKA Ni-W-Co/12

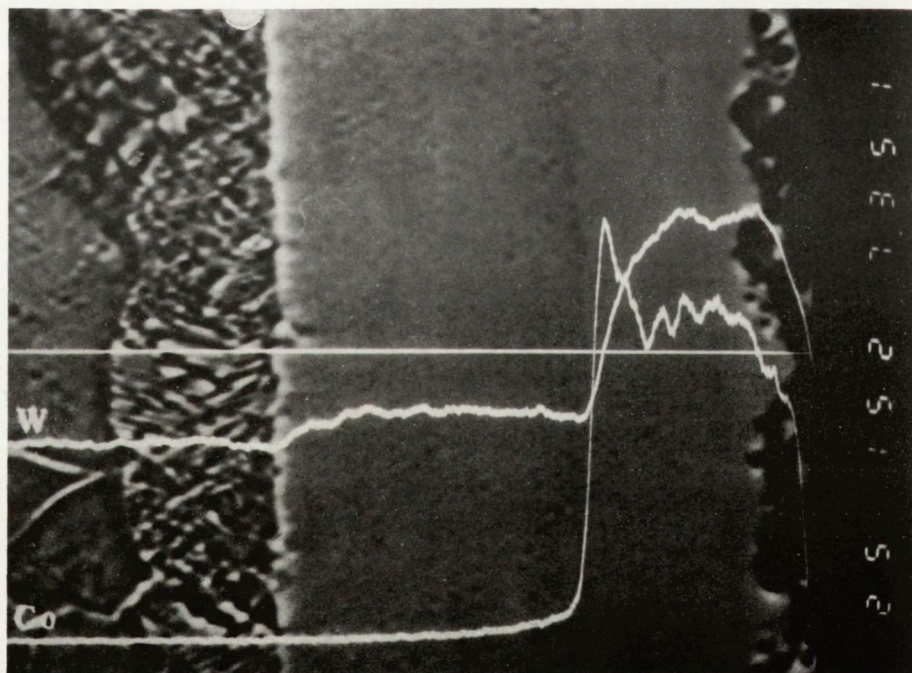
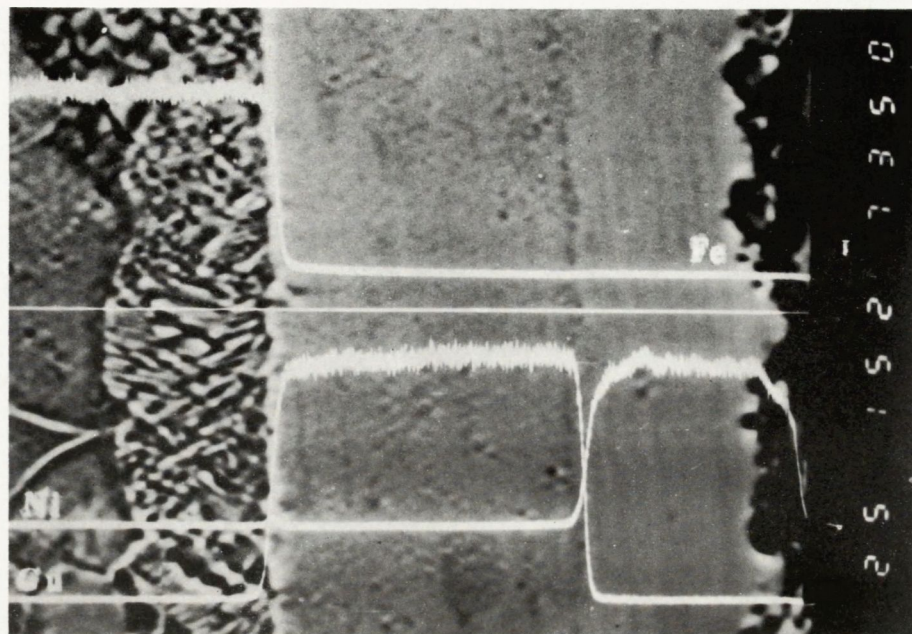
Składnik, % atom.			
W	Fe	Co	Ni
2.446	1.145	34.638	61.751
4.987	3.781	30.544	60.687

Pow. 4040x

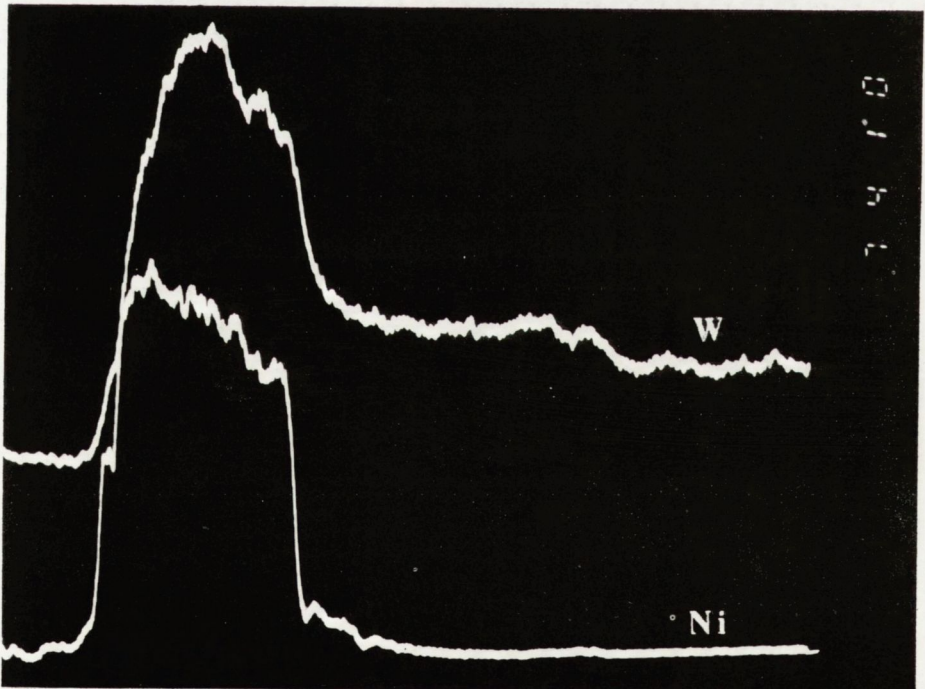
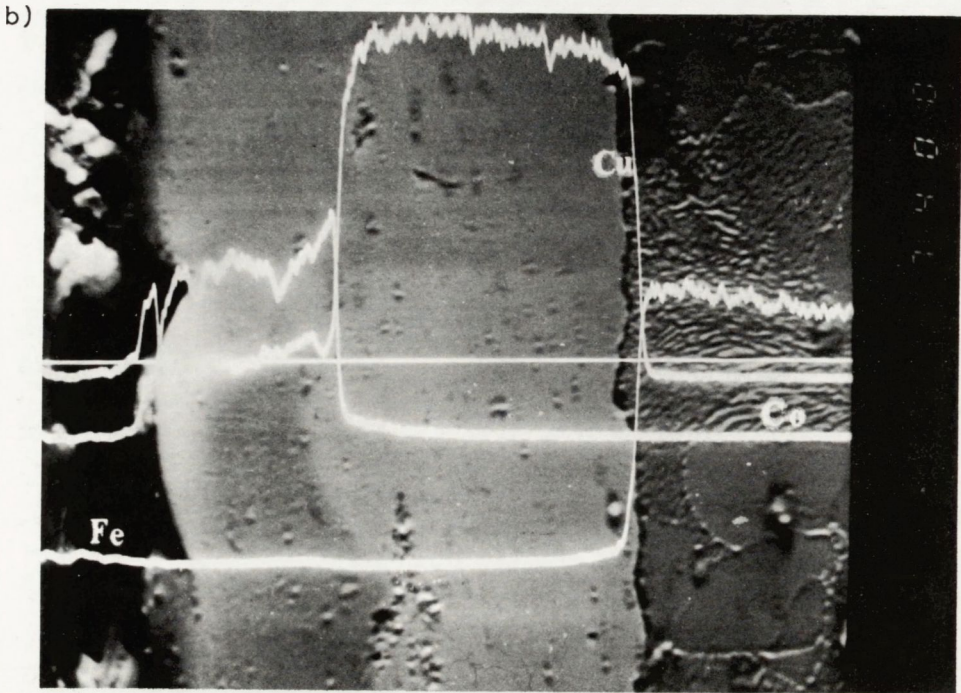
Rys. 18. Obrazy mikroskopowe powłok z zaznaczeniem miejsc wykonania analizy punktowej składu chemicznego

Powłoka Ni-W-Co/12
T=20 [°C]
pow. 1000x

a)



Powłoka Ni-W-Co/12
T=600 [°C]
pow. 1000x



Rys. 19. Rozkłady liniowe Ni, W, Co, Cu i Fe. Powłoka Ni-W-Co/12. Pow. 1000•
a) bez wyzarzania, b) temperatura wyzarzania 600°C

Analiza punktowa składu chemicznego wykazała również zroźnicowanie składu chemicznego jasnych i ciemnych obszarów widocznych na obrazie mikrostruktury powłok. Jasne obszary zawierają więcej niklu oraz mniej wolframu niż obszary ciemne.

C. Rentgenowska analiza rozkładu powierzchniowego i liniowego składników powłok

Badaniom rozkładu powierzchniowego i liniowego składników powłok poddano próbki bez obróbki cieplnej i próbki poddane wyżarzaniu w temperaturach 500°C (powłoki Ni/12) i 600°C (powłoki Ni-W/14, Ni-W-Co/12).

Na rys.19 przedstawiono rozkłady liniowe Ni, W, Co, Cu i Fe na przykładzie powłoki Ni-W-Co/12.

Otrzymane rozkłady liniowe i powierzchniowe składników powłok świadczą o adhezyjnym połączeniu poszczególnych warstw. Po wyżarzaniu w temperaturze 600°C zaobserwowano zjawisko wzajemnej dyfuzji miedzi i niklu. Zaobserwowano zmienny rozkład ilości wolframu i kobaltu na grubości powłok roboczych.

D. Rentgenowska analiza fazowa

Analizując otrzymane dyfraktogramy stwierdzono występowanie na nich pików pochodzących od niklu. Nie stwierdzono natomiast obecności pików pochodzących od kobaltu i wolframu. Występujące w przypadku powłok poddanych wyżarzaniu pojedyncze piki (prawdopodobnie wolframu) nie dają podstaw do identyfikacji. Prawdopodobną przyczyną braku pików od wolframu i kobaltu są niezmiernie małe rozmiary ich krystalitów.

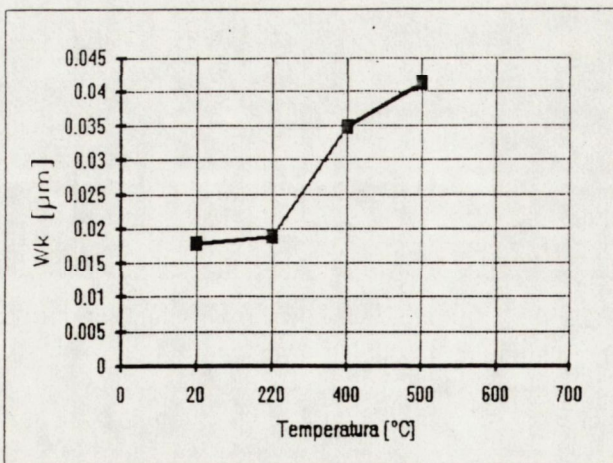
W związku z tym określono względną wielkość krystalitów niklu. Wyniki przedstawiono w postaci graficznej na rys.20. Otrzymane wykresy upowazniają do stwierdzenia, że wielkość krystalitów niklu ulega zwiększeniu wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania. Widoczna jest jednak pewna anomalia w przypadku powłok Ni-W/14 i Ni-W-Co/12. Powłoki te wyżarzane w temperaturze 220°C mają mniejsze krystality niklu w porównaniu ze stanem wyjściowym.

5.5. Badania termogravimetryczne i termiczna analiza różnicowa

Badania przeprowadzono na próbkach proszkowych o masie:

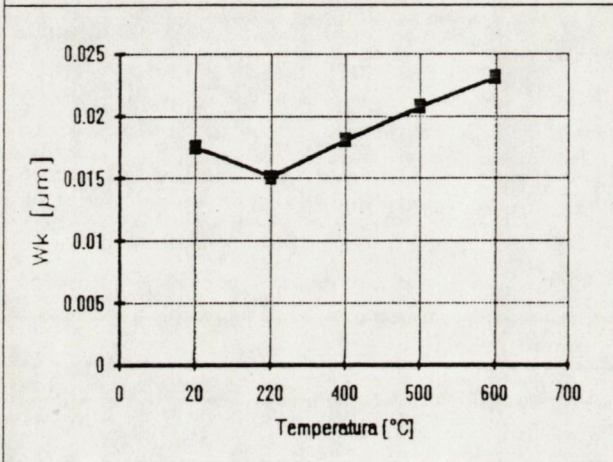
- powłoka Ni/12: 23,58 mg,
- powłoka Ni-W/14: 13,20 mg,
- powłoka Ni-W-Co/12: 12,20 mg.

Analizując otrzymane krzywe DTA nie stwierdzono wyraźnych efektów egzotermicznych. Wynika stąd, że w czasie grzania próbek badanych powłok w zakresie temperatur 20-850°C nie występują przemiany fazowe. Na podstawie



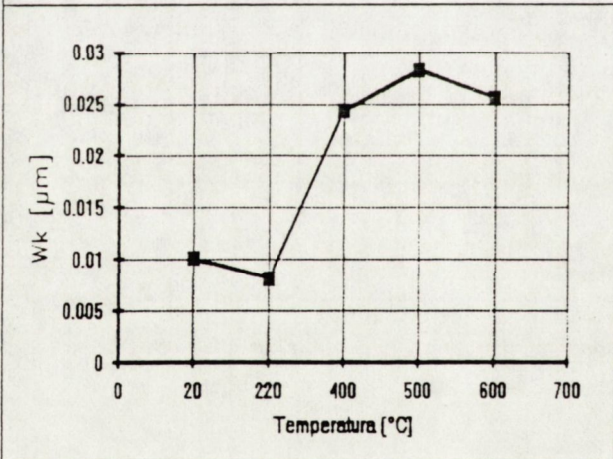
POWŁOKA Ni/12

Temperatura [°C]	Wielkość kryształitów [μm]
20	0.01772
220	0.01872
400	0.0349
500	0.04118



POWŁOKA Ni-W/14

Temperatura [°C]	Wielkość kryształitów [μm]
20	0.01748
220	0.0151
400	0.01808
500	0.02073
600	0.02303



POWŁOKA Ni-W-Ca/12

Temperatura [°C]	Wielkość kryształitów [μm]
20	0.00998
220	0.00815
400	0.02433
500	0.02824
600	0.0256

Rys. 20. Względna wielkość kryształitów niklu w funkcji temperatury wyżarzania

krzywych TG stwierdzono przyrost masy próbek. Wyniósł on dla powłoki: Ni/12 - 13.6%, Ni-W/14 - 14.4%, Ni-W-Co - 15.6%. Zaobserwowany przyrost masy próbek można wytłumaczyć ich utlenianiem się podczas grzania. Znaczący proces utleniania zaczyna się w temperaturze ok. 400°C (dla powłoki Ni/12), 380°C (dla powłoki Ni-W/14) i 420°C (dla powłoki Ni-W-Co/12).

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Uzyskane wyniki z przeprowadzonych badań powłok Ni, Ni-W i Ni-W-Co nakładanych z danych roztworów umożliwiły określenie ich właściwości w zależności od napięcia prądu nakładania i temperatury wyzarzania. Jeżeli z otrzymanych danych doświadczalnych wynikało, że między poszczególnymi wielkościami występuje wyraźny związek, to określono dla nich współczynniki korelacji oraz równania prostych regresji.

Badania wstępne miały na celu określenie wpływu napięcia nakładania badanych powłok na ich wybrane właściwości użytkowe (twardość, odporność na zużycie) oraz mikrostrukturę. Określono również optymalne napięcia nakładania powłok z danych elektrolitów.

Mikrotwardość powierzchni badanych powłok w funkcji napięcia nakładania wykazuje podobny charakter zmian. Po początkowym wzroście mikrotwardości wraz ze wzrostem napięcia nakładania następuje jej spadek. Najbardziej wyraźne zmiany mikrotwardości w funkcji napięcia nakładania występują dla powłok Ni-W i Ni-W-Co. Podobny charakter zmian mikrotwardości i przebieg krzywych (rys.11) wskazują na istnienie związku między tymi wielkościami. Obliczone wartości współczynników korelacji oraz równania prostych regresji przedstawiono w tabelicy 5.

Jak widać, mikrotwardość powierzchni powłoki Ni ulega nieznacznym zmianom w funkcji napięcia nakładania, natomiast dla powłoki Ni-W-Co następuje znacznie większy wzrost mikrotwardości spowodowany zwiększaniem napięcia

Tabela 5. Współczynniki korelacji i równania prostych regresji dla zależności $HV=f(U)$

Rodzaj powłoki	Współczynnik korelacji	Równanie prostej regresji
Ni	0.04	$HV = 0.71 \cdot U + 549.12$
Ni-W	0.66	$HV = 25.3 \cdot U + 233.92$
Ni-W-Co	0.76	$HV = 40.38 \cdot U + 166.12$

nakładania, niż dla powłoki Ni-W. Zmiany mikrotwardości powłok wynikają ze zmian budowy ich mikrostruktury związanych z różnym napięciem nakładania.

Analiza wyników badań odporności powłok na zużycie w funkcji napięcia nakładania wykazała, że dla powłok Ni-W i Ni-W-Co występuje spadek odporności na zużycie wraz ze wzrostem napięcia nakładania. W przypadku powłoki Ni nie stwierdzono znacznych zmian odporności na zużycie związanych ze zmianami napięcia nakładania. Obliczone wartości współczynników korelacji oraz równania prostych regresji przedstawiono w tabelicy 6. Zmiany odporności powłoki danego rodzaju w funkcji napięcia nakładania nie dają się wytłumaczyć zmianami ich twardości. Wynika stąd, że odporność powłok na zużycie zależy w znacznie większym stopniu od budowy mikrostruktury powłoki, niż od jej twardości, a więc została udowodniona przyjęta na wstępie pierwsza teza pracy.

Tablica 6. Współczynniki korelacji i równania prostych regresji dla zależności $N=f(U)$

Rodzaj powłoki	Współczynnik korelacji	Równanie prostej regresji
Ni	0.14	$N = 0.78 \cdot U + 89.4$
Ni-W	-0.82	$N = -6.58 \cdot U + 193.34$
Ni-W-Co	-0.67	$N = -4.14 \cdot U + 112.36$

Badania topografii powierzchni oraz ich mikrostruktury wykazały obecność mikropełnec w powłokach Ni i Ni-W. Nie stwierdzono natomiast ich obecności w powłoce Ni-W-Co. Stwierdzono budowę "komorkową" badanych powłok, co szczególnie dobrze jest widoczne na przykładzie powłoki Ni-W-Co (rys. 13 i 14). Brak mikropełnec w tej powłoce świadczy o znacznie mniejszym poziomie naprężeń wewnętrznych w porównaniu z powłokami Ni i Ni-W. Jest to związane prawdopodobnie ze zwiększoną zawartością kobaltu w powłoce Ni-W-Co (średnio 29.9%, rys. 18), spełniającego rolę kompensatora naprężeń. Tą rolę kobaltu zdaje się potwierdzać mniejsza ilość obserwowanych mikropełnec w powłoce Ni-W (średnia zawartość kobaltu 6.53%) niż w powłoce Ni (nie stwierdzono obecności kobaltu).

Podsumowując badania wstępne można stwierdzić, że napięcie nakładania wpływa głównie na mikrotwardość powierzchni i odporność na zużycie powłok Ni-W i Ni-W-Co. Natomiast dla powłoki Ni nie zaobserwowano istotnego wpływu napięcia nakładania na wyżej wymienione właściwości. Wydaje się, że o wielkości wpływu napięcia nakładania na wymienione wyżej właściwości decyduje podstawowy skład chemiczny powłoki.

Przyjmując kryterium najwyższej mikrotwardości, optymalne napięcia nakładania wynoszą: powłoka Ni - 12 V, powłoka Ni-W - 14 V, powłoka Ni-W-Co - 12 V. Jeżeli przyjmiemy jako kryterium najwyższa odporność na zużycie, to optymalne napięcia nakładania dla badanych powłok Ni, Ni-W, Ni-W-Co wynoszą odpowiednio: 12 V, 8-10 V i 6 V.

Wpływ temperatury wyżarzania na właściwości użytkowe (mikrotwardość, odporność na zużycie) oraz mikrostrukturę badano dla powłok charakteryzujących się najwyższą mikrotwardością powierzchni.

Otrzymane wyniki badań mikrotwardości przekroju poprzecznego powłok w funkcji temperatury wyżarzania (rys.15) wskazują na spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania. Charakter zmian mikrotwardości poszczególnych powłok świadczy o istotnym wpływie temperatury wyżarzania. Obliczone wartości współczynników korelacji i równania prostych regresji przedstawiono w tabelicy 7.

Tablica 7. Współczynniki korelacji i równania prostych regresji dla zależności $HV=f(T)$

Rodzaj powłoki	Współczynnik korelacji	Równanie prostej regresji
Ni/12	-0.90	$HV = -0.98 \cdot T + 759.89$
Ni-W/14	-0.76	$HV = -0.55 \cdot T + 746.12$
Ni-W-Co/12	-0.74	$HV = -0.70 \cdot T + 785.70$

Spadek twardości powłoki wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania można wytłumaczyć zmianami budowy struktury powłok, widocznymi na rys.17. Zaobserwowane zmiany budowy struktury wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania badanych powłok charakteryzują się stopniowym zanikiem ich struktury pasmowej, ujawnieniem się granic ziarn i ich rozrostem (rekrytalizacja). O wartości mikrotwardości decyduje stopień zaobserwowanych zmian w budowie struktury powłok oraz rekrytalizacji, zależny od temperatury wyżarzania. Wynika stąd, że zmiany budowy struktury powłok oraz zachodzące procesy rekrytalizacji są odpowiedzialne za spadek mikrotwardości badanych powłok wraz ze wzrostem temperatury wyżarzania, a więc udowodniona została przyjęta na wstępie druga teza pracy.

W przypadku badań odporności powłok na zużycie w funkcji temperatury wyżarzania otrzymane wyniki (rys.16) nie wskazują na istnienie bezpośredniej zależności między tymi wielkościami. Wynika stąd, że temperatura wyżarzania nie wywiera bezpośredniego znaczącego wpływu na odporność powłok na zużycie.

Rentgenowska analiza rozkładów (rys.19) powierzchniowych i liniowych próbek nie poddanych wyżarzaniu wykazała adhezyjny charakter połączenia między warstwami powłoki oraz materiałem podłoża. Po wyżarzaniu próbek w temperaturze 600°C stwierdzono wzajemną dyfuzję miedzi i niklu.

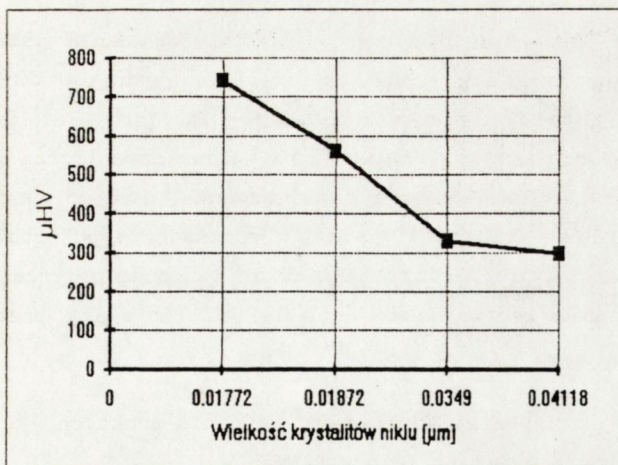
Ciekawy rezultat otrzymano w wyniku analizy otrzymanych dyfraktogramów. Nie stwierdzono na nich pików pochodzących od wolframu i kobaltu, co świadczy o bardzo małej wielkości ich krystalitów. Dla wszystkich powłok stwierdzono natomiast obecność fazy strukturalnej Ni. Dodatkowo określono wielkość krystalitów niklu (rys.20). Podobny charakter zmian wielkości krystalitów niklu w funkcji temperatury wyżarzania świadczy o bezpośrednim związku między tymi wielkościami. Obliczone wartości współczynników korelacji i równania prostych regresji przedstawiono w tabelicy 8. Otrzymane wyniki są zgodne z intuicją. Wzrost temperatury powoduje wzrost wielkości krystalitów z tym, że zależność ta występuje wyraźnie powyżej temperatury 200°C. Poniżej tej temperatury prawdopodobnie występują jedynie zjawiska relaksacyjne w nałożonych powłokach i na ich granicach.

Tablica 8. Współczynniki korelacji i równania prostych regresji dla zależności $W_k=f(T)$

Rodzaj powłoki	Współczynnik korelacji	Równanie prostej regresji
Ni/12	0.93	$W_k = 5 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0.0133$
Ni-W/14	0.79	$W_k = 1 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0.0152$
Ni-W-Co/12	0.88	$W_k = 3.6 \cdot 10^{-5} \cdot T + 0.0067$

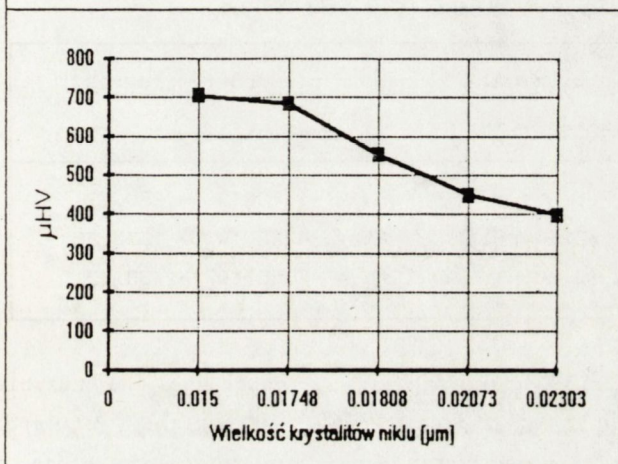
W badanych powłokach nie wystąpiły prawdopodobnie przemiany fazowe w wyniku ich wyżarzania. Świadcza o tym wyniki przeprowadzonych analiz termicznych. Wynika stąd, że w powłokach wyżarzonych wystąpiły tylko zmiany strukturalne. Powyższy fakt został potwierdzony badaniami struktury powłok.

Analizując otrzymane wyniki badań własności użytkowych powłok i ich mikrostruktury w zależności od temperatury wyżarzania podjęto próbe określenia zależności między mikrotwardością HV przekroju poprzecznego powłok a wielkością krystalitów ($HV=f(W_k)$). Otrzymane wykresy przedstawiono na rys.21.



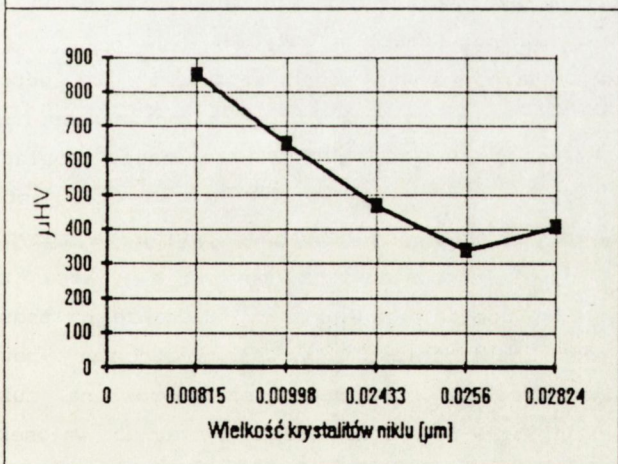
POWŁOKA Ni12

Wielkość kryształów [μm]	Mikrotwardość HV
0.01772	739.1
0.01872	560.9
0.0349	327.6
0.04118	295.2



POWŁOKA Ni-W14

Wielkość kryształów [μm]	Mikrotwardość HV
0.015	704.2
0.01748	680.6
0.01808	550.2
0.02073	449.8
0.02303	397.4



POWŁOKA Ni-W-Ca12

Wielkość kryształów [μm]	Mikrotwardość HV
0.00815	850.9
0.00998	645.4
0.02433	466.1
0.0256	335.9
0.02824	404.5

Rys.21. Mikrotwardość HV_{sr} 0.02 przekroju poprzecznego powłok w funkcji wielkości kryształów niklu

Przeprowadzona analiza otrzymanych wykresów $HV=f(W_k)$ wykazała istnienie związku między tymi wielkościami. Obliczone wartości współczynników korelacji i równania prostych regresji przedstawiono w tabelicy 9. Związek mikrotwardości HV z wielkością kryształitów Ni można wytłumaczyć liczbą granic kryształitów na przypadających jednostkę powierzchni. Im mniejsze są kryształity, tym ta liczba jest większa. Tym samym zdolność do odkształcenia plastycznego powierzchni pod naciskiem stożka twardościomierza jest mniejsza, a więc zmierzona mikrotwardość jest większa (mniejsza przekątna odcisku).

TABLICA 9. Współczynniki korelacji i równania prostych regresji dla zależności $HV=f(W_k)$

Rodzaj powłoki	Współczynnik korelacji	Równanie prostej regresji
Ni/12	-0.86	$HV = -16708 \cdot W_k + 950.72$
Ni-W/14	-0.79	$HV = -42227 \cdot W_k + 1353.85$
Ni-W-Co/12	-0.89	$HV = -20557 \cdot W_k + 936.42$

Analizując wyniki pomiarów mikrotwardości i odporności na zużycie nie stwierdzono bezpośredniego związku między tymi wielkościami. Potwierdza to dodatkowo prawidłowość wniosku wyciągniętego w wyniku analizy badań wpływu napięcia nakładania powłok na ich odporności na zużycie.

Na podstawie otrzymanych wyników badań można stwierdzić, że odporność powłok na zużycie nie może być oceniana poprzez jej mikrotwardość. Stąd w przypadku badanych powłok fałszywy jest powszechnie znany pogląd, że odporność materiału na zużycie jest tym większa, im większa jest jego twardość. Okazuje się bowiem, że wpływ na odporność powłok na zużycie ma szereg czynników takich, jak: mikrostruktura powłok, wielkość ziarn, twardość, a także zapewne mikrogeometria powierzchni. Jednakże na podstawie analizy wpływu napięcia prądu nakładania (a tym samym struktury powłoki) wykazano bezpośredni wpływ struktury na odporność powłok na zużycie, zwłaszcza dla powłok Ni-W i Ni-W-Co. Stąd można wyciągnąć wniosek, iż struktura powłok (rozkład ziarn składników powłoki, stopień ich segregacji oraz wielkość ziarna) ma decydujący wpływ na odporność na zużycie.

Przeprowadzone badania potwierdziły przedstawiony w cytowanych publikacjach wpływ napięcia nakładania powłok na takie ich własności jak mikrotwardość i odporność na zużycie. Potwierdzony został również wpływ temperatury wyzarczenia powłok na zmiany ich mikrotwardości. W dostępnej literaturze autor pracy nie znalazł prób odpowiedzi na pytanie, jak zmienia się budowa struktury powłok w zależności od napięcia nakładania i temperatury wyzarczenia. Zagadnienie to starał się przedstawić w niniejszej pracy. Wyjaśnił również, czym spowodowane są zmiany mikrotwardości powłok w funkcji temperatury wyzarczenia.

7. WNIOSKI

Na podstawie uzyskanych wyników badań i przeprowadzonej analizy przedstawić można następujące wnioski:

1. Odporność badanych powłok na zużycie zależy głównie od jej mikrostruktury, a nie tylko od jej twardości.
2. Spadek twardości powłok wraz ze wzrostem temperatury wyzarczenia spowodowany jest uporządkowaniem ich struktury, procesami relaksacyjnymi i rozrostem ziarn.
3. Twardość badanych powłok jest wyższa niż większości materiałów stosowanych na elementy maszyn. Dzięki zastosowaniu tych powłok można uzyskać podwyższenie twardości powierzchni elementów maszyn do wartości 400-800 HV.
4. Najwyższą odpornością na zużycie z badanych powłok charakteryzuje się powłoka nakładana z elektrolitu Nickel-Tungsten 50.
5. Najmniejszą podatnością na zmiany twardości i odporności na zużycie w funkcji napięcia nakładania charakteryzują się powłoki nakładane z elektrolitu Nickel Compact High Speed.
6. Najwyższą odpornością na temperaturę wyzarczenia wykazała powłoka nakładana z elektrolitu Nickel-Tungsten 50. Dla powłok nakładanych z elektrolitów Nickel-Tungsten 50 i Nickel-Tungsten-Cobalt Alloy, jako maksymalna temperatura pracy, należy przyjąć temperaturę ok. 400°C (warunkowana procesem utleniania). W przypadku powłok nakładanych z elektrolitu Nickel Compact High Speed maksymalna temperatura pracy nie powinna przekraczać 220-300°C (ze względu na możliwość jej odwarstwienia).

1. Xu-Bin-Shi; The application and progress of brush plating in maintenance of our country. - 8-th European Maintenance Congress, Barcelona, Spain, 7-9.05.1986.
2. Rubinstein M.; Selective [brush] plating., Metal Finishing. 1981, 7/10.
3. Norris J.; Brush plating., Metal Finishing. 1988, 7/8.
4. Kushner J. B.; A simplified manual of modern brush plating., Joseph B. Kushner Electroplating School, Cleveland OH, 1950.
5. Rubinstein M.; Brush Plating., Mater. & Meth. 40, 1954,6, 98.
6. Brush plating - theory and practice., Publication of Chinese Construct Industry, 1988 (publikacja w języku chińskim).
7. Brush plating solution instruction manual., Giant Dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
8. Brush plating - graphite anodes and varied styli catalogue., Giant Dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
9. Instruction manual for standart brush plating power pack ZKD series. Giant Dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
10. Norris J. C.; Why brush plating., Products Finishing, April 1982.
11. The Selectron Process - technical instruction manual., Selectrons Ltd., New York, 1979.
12. Lodge K. J., Dennis J. K., Jones D.; Brush plating for wear resistant applications., Transactions IMF.57, 1979.
13. Prospekty firmy Giant Dragon Technical Development Corporation.
14. Rubinstein M.; Selective plating for manufacturing and maintenance., Tribology, December 1980.
15. Kroha E. Charles; Selective plating: a simple way to repair molds on the press., Bulletin Selectrons Ltd., No. SL 94.
16. Rubinstein M.; Plate it - don't scrap it., Bulletin Selectrons Ltd., No. SL 81.
17. Rubinstein M.; High - speed selective plating in printed - circuit manufacture and repair. Bulletin Selectrons Ltd., No. SL 85.
18. Norris J. C.; New developments in brush plating., Products Finishing, May 1983.
19. Mantel C. L.; Elektrochemia przemysłowa. Warszawa: WNT 1965.
20. Kortum G.; Elektrochemia. Warszawa :PWN 1975.

Bibliografia uzupełniająca

21. Instruction manual for microcomputer ZKD-VII brush plating power pack., Giant Dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
22. Instruction manual of small - sized waste solution treatment device for brush plating., Giant Dragon Technical Development Corporation, Beijing, China.
23. Sarojamma M., Rama Char T. L.; Electrodeposition of Tungsten Alloy., Metal Finishing, November 1971.
24. Ehrhardt J.; Composite electroplating using the brush technique., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 24, No. 4/1985.
25. Ehrhardt J.; Abscheidung von Dispersionsschichten in Hohlteilen nach dem Tamponverfahren. Metalloberfläche 43 (1989) 2.
26. Snaith D. W., Groves P. D.; A study of the mechanisms of cermet electrodeposition. Transaction IMF 1972, Vol. 50.
27. Flow plating., Bulletin Selectrons Ltd., No. SL 64.
28. Rubinstein M., Elektrochemical metallizing of advanced materials., Mater. Manuf. Process, 4, 1989.
29. Rubinstein M., Das Tampongalvanisieren. Galvanotechnik 1982, 2-4
30. Grzes J., Pietrzak K.,; Powłoki metalowe nakładane metoda tamponowa. Przegląd Spawalnictwa 1990, 12.
31. Grzes J.; Badania powłok metalowych nakładanych metoda tamponowa., Przegląd Spawalnictwa 1991, 7-9.
32. Godziszewski J., Mania R., Pampuch R.; Zasady planowania doswiadczen i opracowywania wyników pomiaru., Skrypt AGH, Krakow 1982.
33. Domanski Cz.; Testy statystyczne. Warszawa: PWE 1990.

1. WPROWADZENIE.....	5
2. ANALIZA STANU ZAGADNIENIA.....	6
2.1 Metoda tamponowego nakładania powłok metalowych.....	6
2.2 Wyniki badań powłok metalowych nakładanych metoda tamponowa.....	13
3. BADANIA WŁASNE.....	20
3.1 Przedmiot badań.....	20
3.2 Cele i tezy pracy.....	20
3.3 Program badań.....	21
3.4 Metodyka badań.....	21
4. WYNIKI BADAŃ WSTĘPNYCH POWŁOK METALOWYCH.....	28
4.1 Badania mikrotwardości powierzchni.....	28
4.2 Badania odporności na zużycie.....	30
4.3 Topografia i mikrostruktura powierzchni.....	30
5. WYNIKI BADAŃ MIKROTWARDOŚCI, ODPORNOSCI NA ZUŻYCIE I MIKROSTRUKTURY POWŁOK METALOWYCH W FUNKCJI TEMPERATURY WYZARZANIA.....	32
5.1 Odporność powłok na temperaturę wyzarzania.....	32
5.2 Badania mikrotwardości w przekroju poprzecznym powłok.....	33
5.3 Badania odporności na zużycie.....	33
5.4 Badania strukturalne powłok.....	36
5.5 Badania termograwimetryczne i termiczna analiza róznicowa	37
6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I ICH DYSKUSJA.....	39
7. WNIOSKI.....	45
 BIBLIOGRAFIA.....	 46

