

ELEKTROCHEMICZNE OSADZANIE GRADIENTOWYCH POWŁOK STOPOWYCH Ni-P

Zbigniew Wiliński¹, Ludwika Lipińska¹, Agnieszka Rzepka¹, Roman Batijewski¹

W artykule przedstawiono wyniki badań mających na celu optymalizację warunków procesu nakładania powłok Ni-P z kąpeli o różnym składzie. Podstawowymi parametrami wpływającymi na przebieg procesu były: zawartość soli niklu, gęstość prądu katodowego, temperatura i pH kąpeli, mieszanie roztworu (500 obr/min) lub brak mieszania oraz zawartość dodatków. Badano wpływ tych czynników na wydajność procesu elektroosadzania i jakość uzyskanych powłok. Wyselekcjonowane kąpiele wykorzystano do nakładania gradientowych powłok Ni-P. Wykonano analizę chemiczną zawartości fosforu w powłokach oraz badania przyczepności, odporności korozyjnej, mikrotwardości i mikrostruktury otrzymanych powłok gradientowych.

Słowa kluczowe: powłoki Ni-P, osadzanie elektrochemiczne

Key words: Ni-P alloy coatings, electrochemical deposition

1. WSTĘP

Powłoki chromowe charakteryzują się dużą twardością, niskim współczynnikiem tarcia, wysoką odpornością korozyjną i wytrzymałością na ścieranie. Z tych powodów znalazły one szerokie zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu. Do niedawna uważano je wręcz za niezastąpione jako pokrycia powierzchni elementów metalowych pracujących w trudnych warunkach. Od kilkunastu lat wytwarzanie i stosowanie konwencjonalnych powłok chromowych uzyskiwanych przy użyciu chromianów uważa się za poważne zagrożenie dla środowiska, ponieważ są one związkami bardzo

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: zbigniew.wilinski@itme.edu.pl

toksycznymi i rakotwórczymi. Trzeba również brać pod uwagę ekonomikę produkcji. Poprawa bezpieczeństwa przy wytwarzaniu powłok chromowych i skuteczniejsze unieszkodliwianie uciążliwych odpadów pociągają za sobą znaczny wzrost kosztów produkcyjnych. Stąd konieczność zastąpienia metod nakładania powłok chromowych technologiami bardziej przyjaznymi dla środowiska zgodnie z Uchwałą Parlamentu Europejskiego WEEE (*Waste Electrical and Electronic Equipment*). Obserwuje się rozwój badań nad możliwościami opracowania i wdrożenia alternatywnych procesów technologicznych, które nie wymagają stosowania Cr^{6+} . Bierze się pod uwagę powłoki stopowe typu Ni-W, Ni-P, Co-W oraz potrójne i poczwórne stopy z dodatkiem innych pierwiastków. Tylko nieliczne z tych powłok mają porównywalne właściwości z warstwami Cr biorąc pod uwagę wysoką twardość, niski współczynnik tarcia, wysoką odporność korozyjną, odporność na ścieranie [1-2]. W tej sytuacji duże nadzieje budzą warstwy stopowe Ni-P, które są interesujące z powodu dużej twardości, niskiej ścieralności, bardzo dobrych własności antykorozyjnych oraz wysokiej stabilności kąpeli do elektrochemicznego osadzania powłok Ni-P.

Od wielu lat powszechną metodą nakładania stopowych powłok niklowo-fosforowych jest proces autokatalitycznego niklowania bezprądowego. Technologia ta obarczona jest jednak wieloma niedogodnościami:

- wysokimi kosztami sporządzenia i konserwacji kąpeli,
- kłopotliwą i kosztowną regeneracją kąpeli,
- zmniejszającą się szybkością nakładania powłoki wraz z upływem czasu,
- zmieniającą się zawartością fosforu w powłoce z powodu wyeksploatowania kąpeli,
- uciążliwą utylizacją zużytej kąpeli.

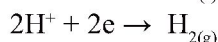
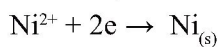
Uzyskiwanie powłok Ni-P metodą elektroosadzania pozbawione jest tych mankamentów. Z informacji literaturowych [3] wynika, że można elektrochemicznie nakładać warstwy Ni-P o jakości nie gorszej niż jakość powłok otrzymanych metodą bezprądową. W kąpielach bezprądowych wymagana jest częsta kontrola poziomu zawartości związków fosforu i niklu w celu zapewnienia stałości składu powłoki [3]. Przy ciągłej pracy instalacji pomiar odbywa się okresowo. Natomiast przy nakładaniu elektrochemicznym wahania składu kąpeli mają drugorzędny wpływ na zawartość fosforu w powłoce. Metoda elektrochemiczna pozwala na nakładanie powłoki z dokładnie przewidzianą zawartością fosforu oraz równomiernie rozłożonego w całej masie powłoki. Trwałość i stabilność kąpeli elektrochemicznych powoduje, że ilość powstających odpadów technologicznych jest znikoma, a skład kąpeli z biegiem czasu ulega bardzo niewielkim zmianom [4].

Pod koniec lat 50-tych ubiegłego wieku zaczęły się pojawiać publikacje, w których autorzy próbowali wyjaśniać i weryfikować doświadczalnie mechanizm elektrochemicznego wytwarzania powłok stopowych Ni-P. Brenner [5] zakładał, że kwas tlenowy fosforu (np. kwas fosforawy H_3PO_3 lub kwas podfosforawy H_3PO_2) jest redukowany wprost do wolnego fosforu P. Z praktyki wiadomo, że czysty fosfor

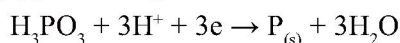
nie może być wytwarzany elektrolitycznie z prostych roztworów wodnych, może jednak wydzielać się podczas współosadzania z metalami z grupy żelazowców. Autor [5] przyjął założenie, że w tych szczególnych warunkach następuje tzw. „współosadzanie indukowane” powodujące wbudowywanie fosforu w sieć krystaliczną niklu, a polaryzacja elektrod powoduje redukcję, osadzanie i wbudowywanie się wolnego fosforu w powłokę niklową.

Według Brennera [5] mechanizmy zachodzące na katodzie opisano następująco:

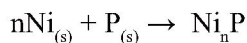
- a) redukcja jonów niklawych i wodorowych:



- b) mechanizm występujący równolegle:



i w etapie końcowym:



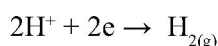
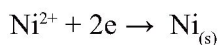
Autor [5] proponował wyjaśnienie, że powstaje silne oddziaływanie pomiędzy niklem i fosforem prowadzące do tworzenia wiązań Ni-P.

Późniejsze badania i rozwój technik analitycznych pozwoliły na dokładniejsze poznanie mechanizmów reakcji.

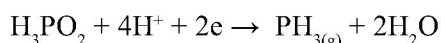
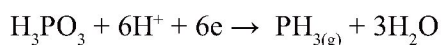
Zeller [6] zaproponował rozwiązanie z zastosowaniem kroku pośredniego. Według tej propozycji tlenowy kwas fosforu jest redukowany do fosfiny PH_3 , która w następnym etapie podlega reakcji *redox* z udziałem Ni^{2+} . Produktem końcowym są nikiel i fosfor w postaci wolnej i jony H^+ .

Schemat reakcji zachodzących na katodzie w przypadku wystąpienia mechanizmu pośrednio jest następujący:

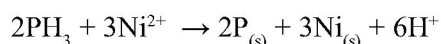
- a) redukcja jonów niklawych i wodorowych:



- b) mechanizm występujący równolegle:



oraz reakcja pomiędzy fosfiną i jonami niklawymi:



Wg Morikawy [7] na powierzchni katody niklowej powstaje fosforek niklu, gdy składnikiem kąpieli jest H_3PO_3 . Autor wnioskuje, że stop powstaje ze związku przejściowego czyli, z fosfiny.

Zeng [8] uważa, że na powierzchni powłoki niklowej powstaje związek $\text{Ni}(\text{PH}_3)_n$ jako produkt pośredni, który jest następnie utleniany jonami Ni^{2+} tworząc w efekcie stop Ni-P.

Na podstawie stwierdzeń różnych autorów [9-11] nasuwa się wniosek, że mechanizm procesu elektroosadzania stopów Ni-P nie został do końca wyjaśniony. Jednak zapewne można przyjąć, że poziom zawartości fosfiny ma zauważalny dodatni wpływ na wydajność reakcji *redox*, a w konsekwencji na poziom zawartości fosforu wbudowanego w powłokę [9].

2. EKSPERYMENT

2.1. Dobór kąpeli i wykonanie powłok Ni-P

Celem pracy było zaproponowanie przyjaznej dla środowiska metody nakładania powłok Ni-P, obniżenie kosztów nakładania takich powłok, wytworzenie warstw gradientowych o podwyższonej mikrotwardości i odporności korozyjnej.

Przeprowadzono próby nakładania powłok Ni-P w celu określenia zawartości fosforu i optymalnych warunków pracy kąpeli. Badania prowadzono na powłokach jednowarstwowych przy ustalonych warunkach (gęstość prądu, temperatura, pH, mieszanie). Pozwalało to na uzyskiwanie nałożonych warstw o niezmiennych właściwościach chemicznych i fizycznych w masie powłoki. Na podstawie uzyskanych wyników wydajności prądowej względem niklu (zwanej w dalszej części artykułu wydajnością prądową), wyglądu uzyskanych powłok i przyczepności do podłoża wybrano kąpiele zapewniające najkorzystniejsze wyniki.

Do badań wykorzystano kilka kąpeli opisanych w literaturze [1,7,12–15] modyfikując ich składy stosownie do naszych potrzeb. Do przygotowania roztworów używano siarczanu niklu NiSO_4 i chlorku niklu NiCl_2 . W czasie pracy kąpeli ubytek niklu był niwelowany roztwarzaniem niklu z anod niklowych. Jako źródło fosforu stosowano kwas ortofosforawy H_3PO_3 lub podfosforyn sodu NaH_2PO_2 , a pH kąpeli regulowano rozcieńczonymi roztworami wodorotlenku sodu NaOH lub kwasu siarkowego H_2SO_4 . Przeprowadzono korektę stężeń kwasu ortofosforawego H_3PO_3 i podfosforynu sodu NaH_2PO_2 w oparciu o analizę chemiczną kąpeli (metodami miareczkowania próbek kąpeli).

Temperatury roztworów wynosiły od 50 do 70°C. Jako środka buforującego używano kwasu borowego H_3BO_3 . Stosowano dodatki laurynianu sodu w celu zmniejszenia *pittingu* oraz sacharyny aby ograniczyć wzrost ziarnistości powłoki i zmniejszyć naprężenia wewnętrzne. Wypróbowano również kwasy: cytrynowy i jabłkowy używane zazwyczaj jako środki kompleksujące jony Ni^{2+} .

Powłoki Ni-P nakładano na blaszkach miedzianych o powierzchni 10 cm² uzyskując warstwy o grubości ~ 20 μm. Obliczono wydajności prądowe w różnych

warunkach pracy kąpeli oraz dokonano oceny wyglądu, elastyczności i przyczepności nałożonych warstw.

Składy chemiczne badanych kąpeli przedstawiono w Tab. 1.

Tabela 1. Składy przebadanych kąpeli (g/l).

Table 1. The compositions of investigated baths (g/l).

Kąpiel	A	B	C	D	E	F
NiSO ₄ ·6H ₂ O	150	240	240	240	280	-
NiCl ₂ ·6H ₂ O	45	30	30	30	45	200
H ₃ PO ₄	80	-	-	-	-	-
H ₃ PO ₃	4	20	20	10	10	0 ^a , 10 ^b
NaH ₂ PO ₂	-	-	-	-	-	0 ^a , 10 ^b
H ₃ BO ₃	-	30	50	40	-	35
kwasy cytrynowy	-	-	-	-	-	15
kwasy jabłkowy	-	-	-	-	10,8	-
sacharyna	-	-	2	1,5	-	-
laurynian sodu	-	-	0,05	0,05	-	-

- a) kąpiel F bez NaH₂PO₂ i H₃PO₃,
 b) kąpiel F z 10 g/l NaH₂PO₂ i 10 g/l H₃PO₃

W Tab. 2 zebrano informacje o warunkach prowadzenia procesu nakładania powłok Ni-P i uzyskanych wydajnościach prądowych. Wzięto pod uwagę skład kąpeli (kąpiel od A do F), jej temperaturę, wartość pH, brak mieszania lub mieszanie kąpeli (500 obr/min), gęstość prądu i wydajność prądową.

Tabela 2. Zależność wydajności prądowej od gęstości prądu katodowego i innych parametrów (temperatura i pH kąpeli oraz mieszanie).

Table 2. The influence of cathodic current density and other parameters such as temperature, pH and agitation on current efficiency.

Kąpiel	Temperatura [°C]	pH kąpeli	Mieszanie kąpeli	Gęstość prądu [A/dm ²]	Wydajność prądowa [%]
A	65	1,2	tak	5	55
				10	55
				20	56
B	70	1,5	tak	5	84
				10	85
				15	84

Elektrochemiczne osadzanie gradientowych powłok stopowych Ni-P

Kąpiel	Temperatura [°C]	pH kąpieli	Mieszanie kąpieli	Gęstość prądu [A/dm ²]	Wydajność prądowa [%]
B	70	0,7	tak	5	20
				10	34
				15	46
				20	58
				25	63
				30	63
B	70	0,7	nie	5	39
				10	63
				15	69
				20	80
				25	76
				30	75
B	70	1,2	tak	5	—
				10	61
				15	71
				20	80
				30	74
B	70	1,2	nie	5	73
				10	84
				15	84
				20	86
				30	78
C	70	1,2	tak	5	84
				10	85
				15	88
				20	88
				25	87
				30	87
D	70	1,2	tak	5	81
				15	86
				25	92
E	50	1,3	tak	3	75
E	50	2,8	tak	0,5	51
E	50	4,2	tak	0,5	51
				1	95
				3	95
F ^{a)}	60	2,0	tak	2,5	93
F ^{b)}	60	2,0	tak	2,5	50

- a) kąpiel F bez NaH_2PO_2 i H_3PO_3 ,
- b) kąpiel F z 10 g/l NaH_2PO_2 i 10 g/l H_3PO_3 .

Kąpiele różniły się wartością wydajności prądowej względem niklu. Najgorsze wyniki uzyskano w kąpeli A. W tym przypadku wydajność prądowa była niska i w szerokim zakresie gęstości prądu utrzymywała się na stałym poziomie. Pozostałe kąpiele charakteryzowały się wyższą wydajnością (szczególnie C i D). Wyjątkiem była kąpiel F, gdzie wprowadzenie związków fosforu spowodowało bardzo silne obniżenie wydajności prądowej. Na przykładzie kąpeli B można stwierdzić, że wraz ze wzrostem pH następuje wzrost wydajności prądowej dla takich samych gęstości prądu. Stwierdzono również, że brak mieszania kąpeli wywołuje wzrost wydajności prądowej. To wskazuje na silny wpływ zalkalizowanej przestrzeni przykatodowej na wydajność. Jest on szczególnie zauważalny przy najniższych gęstościach prądu.

Przeprowadzono ocenę wizualną uzyskanych powłok zwracając uwagę na zmatowienia powierzchni, jasność powłoki, efekty krawędziowe, tendencję do ciemnienia wraz z upływem czasu, połyskliwość, łuszczenie się.

Za najlepsze uznano kąpiele oznaczone jako C i D, które dawały wysoką wydajność prądową przy dobrym wyglądzie powłok. Z kąpeli tych wykonano ponownie próbki powłok jednowarstwowych, przeznaczone do badań zawartości fosforu i odporności korozyjnej. Uzyskano powłoki Ni-P o grubości 20 μm wykorzystując poznane zależności pomiędzy wydajnością prądową i gęstością prądu oraz stosując odpowiednio długi czas nakładania.

Powłoki gradientowe Ni-P o skokowych zmianach zawartości fosforu otrzymywano przez szybką zmianę wartości gęstości prądu katodowego w trakcie trwania ciągłego procesu nakładania. Znajomość zależności wydajności prądowej od gęstości prądu katodowego umożliwiła wyliczenie czasów nakładania podwarstw o odpowiedniej i powtarzalnej grubości. Zbadano przyczepność do podłoża, odporność korozyjną, mikrotwardość i mikrostrukturę wytworzonych powłok wielowarstwowych.

Przebieg nakładania powłoki gradientowej o skokowych zmianach zawartości fosforu przedstawiono w Tab. 3. Podane wyniki dotyczą kąpeli C przy gęstościach prądu od 5 A/dm² do 25 A/dm². Uzyskana powłoka miała sumaryczną grubość 20 μm i składała się z 5 podwarstw po 4 μm grubości każda.

Tabela 3. Dane techniczne niezbędne do otrzymania powłoki gradientowej z kąpeli C.**Table 3.** Technical data needed to obtain gradient coating from C bath.

Podwarstwa	Grubość [μm]	Gęstość prądu [A/dm^2]	Wydajność prądowa [%]	Czas nakładania [s]
1	4	5	84	280
2	4	10	85	140
3	4	15	88	90
4	4	20	88	68
5	4	25	87	55

2.2. Badanie i ocena własności uzyskanych powłok

2.2.1. Badanie zawartości fosforu w powłoce

Zbadano zawartość fosforu w próbkach powłok jednowarstwowych uzyskanych z kąpeli C i D przy różnych gęstościach prądu katodowego. Nakładanie prowadzono na blaszkach z brązu krzemowego. Blaszki podłożowe odtłuszczano ultradźwiękowo i elektrochemicznie, nie usuwano warstwy tlenkowej z ich powierzchni. Było to działanie celowe, które zapewniało nałożenie powłoki Ni-P o słabej przyczepności w celu późniejszego zdefoliowania jej od podłoża. Pokrywanie odbywało się w stałych warunkach prądowych dzięki czemu otrzymywano powłokę o stałej zawartości fosforu w próbce.

Analiza składu wykazała wyraźną tendencję spadkową zawartości fosforu w powłoce wraz ze wzrostem gęstości prądu katodowego. Wyniki badań zawartości fosforu zestawiono w Tab. 4.

Tabela 4. Wpływ gęstości prądu katodowego na zawartość fosforu w powłoce Ni-P. Badania przeprowadzono w kąpielach C (20 g/l H_3PO_3) i D (10 g/l H_3PO_3).**Table 4.** The influence of cathodic current density on phosphor content in Ni-P coating. Baths: C (20 g/l H_3PO_3) and D (10 g/l H_3PO_3) were examined.

Gęstość prądu nakładania [A/dm^2]	Zawartość fosforu w powłoce (z kąpeli C) [% wag]	Zawartość fosforu w powłoce (z kąpeli D) [% wag]
5	6,34	2,35
10	5,52	2,00
15	4,75	1,75
20	4,10	1,52
25	3,38	1,35

Stosując z góry zaplanowane wartości prądu katodowego można przewidzieć zawartość fosforu w powłoce pojedynczej lub w kolejnych podwarstwach w przypadku powłoki wielowarstwowej.

2.2.2. Badanie odporności powłok na korozję chemiczną

Odpornością powłok metalicznych na korozję nazywa się zdolność do przeciwstawiania się niszczącemu działaniu środowiska korozyjnego [16]. Badaniu poddano powłoki Ni-P o grubości 20 – 22 μm nałożone na blachę miedzianą o powierzchni 10 cm^2 . Badanie polegało na określeniu wielkości ubytku masy powłoki wskutek oddziaływania substancji korozyjnych [17–19].

Jako czynników korozyjnych użyto:

- 3,6% roztworu kwasu solnego HCl o temperaturze 25°C i 50°C,
- 10% roztworu ługu sodowego NaOH o temperaturze 100°C.

Próbki o znanej masie i powierzchni zanurzano na określony czas do roztworu trawiącego, płukano, suszono i ponownie ważono. W ten sposób określano tempo ubytku masy. Wielkość ubytku masy z określonej powierzchni jest miarą odporności korozyjnej. Przebadano powłoki jednowarstwowe uzyskane z kąpieli C i D, wielowarstwową z kąpieli D oraz powłokę niklową nakładaną metodą bezprądową.

Tabela 5. Wyniki odporności korozyjnej w 3,6% roztworze kwasu solnego HCl o temp. 25°C i 50°C wyrażone jako ubytek masy w gramach z powierzchni 1 cm^2 w ciągu 1 godz.

Table 5. Results of corrosion resistance in 3,6% solution of HCl at 25°C and 50°C expressed as loss of mass (grams per 1 cm^2 per 1 hour).

Powłoka		Zaw. fosforu [w % wag] w powłoce	Ubytek masy [g/cm ² ·h] w 25 °C	Ubytek masy [g/cm ² ·h] w 50 °C
Jednowarstwowa z kąpieli C (20g H ₃ PO ₃ /l)	Gęstości prądowe	5 A/dm ²	6,34	0,00008
		15 A/dm ²	4,75	0,00010
		25 A/dm ²	3,38	0,00060
Jednowarstwowa z kąpieli D (10g H ₃ PO ₃ /l)	Gęstości prądowe	5 A/dm ²	2,35	0,00010
		15 A/dm ²	1,75	0,00094
		25 A/dm ²	1,35	0,00333
Gradientowa z kąpieli D 5 A/dm ² → 25 A/dm ²		—	0,00054	0,00405
Gradientowa z kąpieli D 5 A/dm ² → 25 A/dm ² wy- grzewana		—	0,00005	0,00050
Gradientowa z kąpieli D 25 A/dm ² → 5 A/dm ²		—	0,00015	0,00232
Z kąpieli do niklowania bez- prądowego		6,0	0,00007	0,00081

Z wyników przedstawionych w Tab. 5 wynika, że najwyższą odporność korozyjną wykazała próbka powłoki gradientowej z kąpeli D nakładanej prądem skokowo rosnącym od 5 A/dm^2 do 25 A/dm^2 i wygrzewanej w temperaturze 400°C przez 1 godz. Powłoki wielowarstwowe otrzymywane przy użyciu prądu skokowo malejącego od 25 A/dm^2 do 5 A/dm^2 już na etapie bez wygrzewania wykazywały wysoką odporność korozyjną lecz dyskwalifikowała je podatność na lokalne pękanie przy zastosowaniu nawet niewielkiego nacisku. Problem ten dokładniej omówiono przy opisie pomiarów mikrotwardości powłok.

Badanie odporności w środowisku zasadowym przeprowadzono na takim samym zestawie próbek jak w środowisku kwaśnym. Próbę przeprowadzono przy użyciu 10% roztworu ługu sodowego NaOH o temperaturze 100°C przetrzymując w nim próbki przez 1 godz. We wszystkich przypadkach uzyskano zerowe ubytki masy przy dokładności pomiaru 10^{-5} g (w przeliczeniu na 1 cm^2 powierzchni próbki i przy czasie trawienia 1 godz.).

Wszystkie badane powłoki Ni-P cechowała bardzo wysoka odporność na działanie środowiska alkalicznego.

2.2.3. Badanie mikrotwardości powłok gradientowych Ni-P metodą Vickersa

Mianem mikrotwardości określa się twardość materiału mierzoną przy obciążeniu wglębniaka poniżej $9,81 \text{ N}$ (1 kG). Pomiary mikrotwardości wykonywano metodą Vickersa. Pomiar polegał na wciskaniu w metal diamentowego ostrosłupa o podstawie kwadratu i kącie między przeciwległymi ścianami równym 136° . Twardość powłoki wyrażana jest jako stosunek obciążenia do powierzchni bocznej trwałego odcisku [kG/mm^2]. Badanie wykonywano zgodnie z warunkami określonymi w normie PN EN ISO 6507-1 [20]. Do badań użyto cyfrowego miernika twardości model FM – 300 typ A firmy Futur-Tech.

Z danych literaturowych [1] wiadomo, że mikrotwardość twardej powłoki chromowej uzyskanej z typowej kąpeli do chromowania mieści się w zakresie $980\text{-}1050 \text{ HV}$ [kG/mm^2].

Pomiary mikrotwardości przeprowadzono na próbkach powłok gradientowych Ni-P uzyskanych z kąpeli D i opisanych szczegółowo w Tab. 6. W tej samej tabeli przedstawiono również uzyskane wyniki pomiarów.

Tabela 6. Wyniki pomiarów mikrotwardości.

Table 6. Results of microhardness measurements.

Powłoka, zmiany gęstości prądu (co 5 jednostek), wygrzewanie	Mikrotwardość HV
gradientowa, 5 A/dm ² → 25 A/dm ² , bez wygrzewania	600 – 650
gradientowa, 5 A/dm ² → 25 A/dm ² , wygrzewana przez 1 godz. w 400°C	800 – 950
Powłoka, zmiany gęstości prądu (co 5 jednostek), wygrzewanie	Mikrotwardość HV
gradientowa, 25 A/dm ² → 5 A/dm ² , bez wygrzewania	560 – 650
gradientowa 25 A/dm ² → 5 A/dm ² , wygrzewana przez 1 godz. w 400°C	900 – 1000

Powłoki gradientowe Ni-P uzyskane z kąpielii D miały grubość 20–22 μm i składały się z 5 warstw o grubości nie mniejszej niż 4 μm każda.

Pomiary przeprowadzono na próbkach nie wygrzewanych i na wygrzewanych w temperaturze 400° C przez 1 godz. Otrzymane wyniki są potwierdzeniem wniosków innych autorów [15, 21–24], że właśnie w tych warunkach następuje wyraźny wzrost mikrotwardości powłok gradientowych uzyskany w wyniku utwardzania warstw poprzez wydzielanie i wzrost ziaren Ni₃P.

Na próbkach uzyskanych przy rosnącej skokowo gęstości prądu od 5 A/dm² do 25 A/dm² (co 5 jednostek) kształt śladu wglębniaka był prawidłowy i nie występowały mikropełknięcia. Powłoka zachowywała spójność powierzchni wokół odcisku. Natomiast w powłoce gradientowej otrzymywanej prądem o gęstościach malejących skokowo od wartości 25 A/dm² do 5 A/dm² (co 5 jednostek) zaobserwowano wyraźne spękania powłoki w bezpośrednim otoczeniu śladów pozostawianych przez wglębniak HV. Wywoływały one deformowanie się kształtu odcisku, co znacznie utrudniało obserwację i pomiar wielkości śladu wglębniaka.

Oba rodzaje powłok gradientowych poddanych wygrzewaniu wykazały wzrost mikrotwardości do poziomu porównywalnego z mikrotwardością chromu. Powłoka gradientowa otrzymana ze skokowo malejącą gęstością prądu (w kolejno nakładanych podwarstwach rosła zawartość fosforu – najwyższa w warstwie zewnętrznej) wykazuje nieco silniejszy wzrost mikrotwardości (900 – 1000 HV) niż powłoka ze skokowo rosnącą gęstością prądu (800 – 950 HV). Posiada ona jednak gorsze walory użytkowe, ponieważ jest podatniejsza na pękanie pod wpływem nacisku. Można to tłumaczyć większą twardością podwarstwy zewnętrznej względem kolejnych podwarstw znajdujących się coraz bliżej podłoża.

2.3. Badanie przyczepności powłok

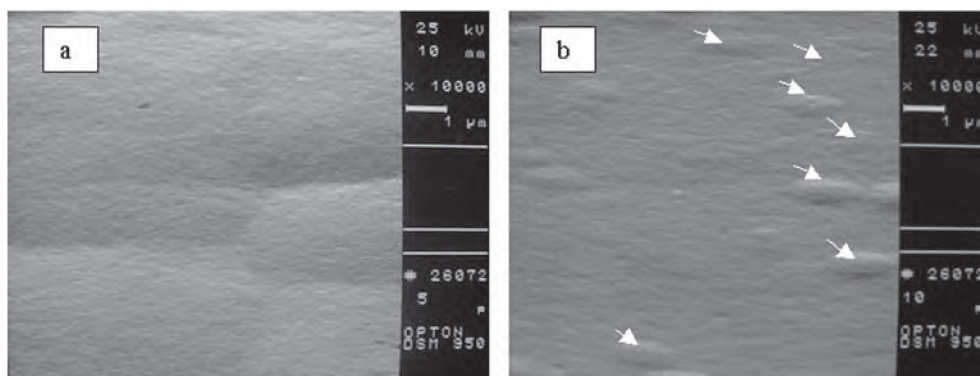
Badaniu poddano powłoki wielowarstwowe otrzymane z kąpielii C i D przy rosnącej gęstości prądu od 5 A/dm² do 25 A/dm².

Zastosowano dwie metody:

- a) metodę szybkich zmian temperatury (szoku termicznego). Polegała ona na wykorzystaniu różnicy w wartościach współczynników rozszerzalności cieplnej powłoki i podłoża. Próbkę ogrzewano do temperatury 250°C i szybko schładzano w wodzie o temperaturze 20°C. Następnie wizualnie oceniano wygląd powłok. Nie stwierdzono spękań i rozwarstwień,
 - b) metodę nawijania. Powłokę nakładano na drut miedziany. Próbkę nawijano na okrągły rdzeń stalowy i oglądano powierzchnię naniesionej powłoki. Nie zaobserwowano rys, spękań i odwarstwień.
- Z kąpieli C i D uzyskano próbki charakteryzujące się dobrą przyczepnością powłok do podłoża.

2.4. Badania powłok techniką SEM

Otrzymane powłoki poddano badaniu SEM. Uzyskane obrazy przedstawiały powierzchnie gładkie, bez spękań. Poniżej zamieszczono zdjęcia (Rys. 1a i 1b) powłok gradientowych z kąpieli C przed i po wygrzewaniu.



Rys. 1a. Mikrostruktura powłoki gradientowej Ni-P nakładanej z kąpieli C przy narastającej gęstości prądu katodowego od 5 do 25 A/dm² (bez wygrzewania).

Fig. 1a. The microstructure of gradient Ni-P coating electrodeposited from bath C using increasing cathodic current 5-25 A/dm² (without thermal treatment).

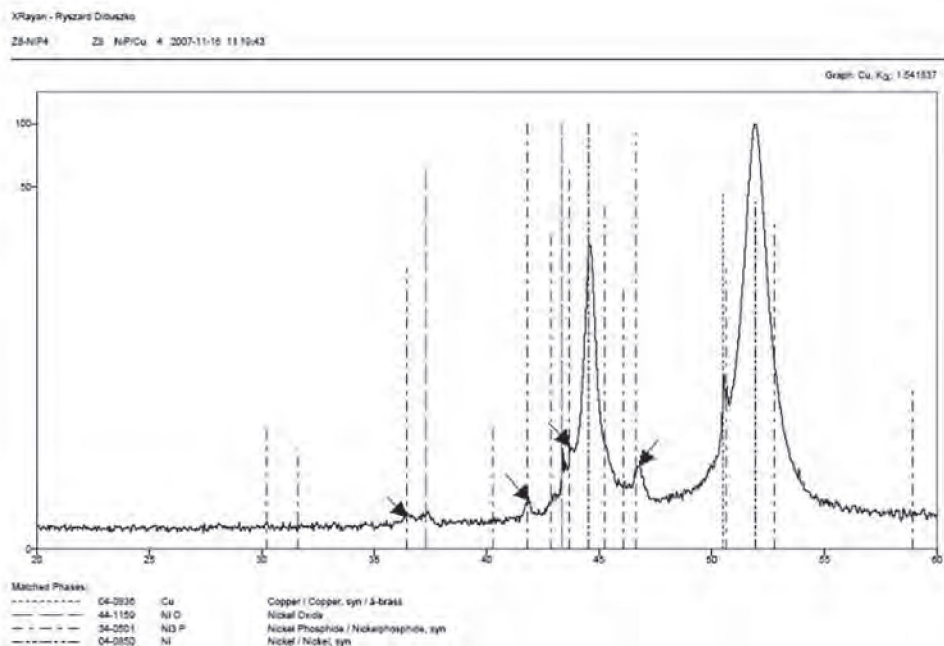
Rys. 1b. Mikrostruktura powłoki gradientowej Ni-P nakładanej z kąpieli C przy narastającej gęstości prądu katodowego od 5 do 25 A/dm² i wygrzewanej w 400°C przez 1 godz.

Fig. 1b. The microstructure of gradient Ni-P coating electrodeposited from bath C using increasing cathodic current 5-25 A/dm² and then annealed in 400°C during 1 hour.

Zaobserwowane na Rys. 1a zagłębienia to odwzorowanie powierzchni blachy miedzianej. Obie powłoki miały spójne powierzchnie bez zauważalnych spękań. Widoczna jednak była różnica w morfologii. Na powierzchni powłoki wygrzewanej w 400°C (Rys. 1b) stwierdzono obecność mikrowydzieleń, przypuszczalnie fazy fosforu niklu.

2.5. Badania powłok techniką XRD

Próbki powłok poddano badaniom techniką XRD w celu zbadania składu stopu a głównie potwierdzenia obecności fazy fosorku niklu. Obraz uzyskanych wyników przedstawiono na dyfraktogramie na Rys. 2.



Rys. 2. Dyfraktogram przedstawiający skład stopu Ni-P w powłoce gradientowej z kąpieli C przy gęstości prądu rosnącej skokowo od 5 do 25 A/dm².

Fig. 2. XRD pattern showing the presence of components of the Ni-P alloy gradient coating. The deposit was obtained from bath C using increasing current density 5-25 A/dm².

Zaznaczone na wykresie dyfraktogramu piki wskazują na obecność niewielkiej ilości fosorku niklu Ni₃P w powłoce.

3. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Przeprowadzone badania wskazują, że metoda elektrochemiczna nakładania powłoki Ni-P zapewnia pełną kontrolę nad: szybkością nakładania powłok oraz składem chemicznym. Zmieniając warunki prądowe można z jednej i tej samej kąpieli uzyskiwać powłoki o różnej zawartości fosforu. Drogą tą można uzyskiwać powłoki o sterowanym poziomie odporności korozyjnej w środowisku kwaśnym i zasadowym

oraz wpływać na ich mikrotwardość i mikrostrukturę uzyskanych warstw, a także na skuteczną szczelność. W efekcie wyższość powłok wielowarstwowych Ni-P nad jednowarstwowymi polega na polepszeniu odporności korozyjnej, mikrotwardości, szczelności. Powłoki gradientowe Ni-P mogą w niektórych zastosowaniach stanowić alternatywę dla dotychczas stosowanych powłok chromowych.

Po serii prób opracowano właściwe składy chemiczne dwóch kąpeli C i D. Obie zawierały w 1 litrze: 240 g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 30 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,05 g laurynianu sodu. Zawartości pozostałych składników różniły się odpowiednio: 20 g i 10 g H_3PO_3 , 50 g i 40 g H_3BO_3 , 2 g i 1,5 g sacharyny. W obu wariantach zastosowano: temperaturę 70°C, pH = 1,2, mieszanie 500 obr/min. Kąpiele charakteryzowały się dużą trwałością roztworu i stabilnością pH, wysoką wydajnością prądową. Możliwość wyraźnego zróżnicowania zawartości fosforu w podwarstwach uzyskiwano poprzez zmiany gęstości prądu katodowego. Przy użyciu ww. kąpeli wytworzono wielowarstwowe powłoki gradientowe Ni-P, które były: jednorodne, szczelne, odporne na działanie czynników korozyjnych. Wykazywały również bardzo dobrą przyczepność do podłoża oraz wzajemną pomiędzy podwarstwami. Uzyskano wysoką szybkość nakładania wynoszącą około 100 μm na godzinę. Przy niklowaniu bezprądowym uzyskiwano by w tym czasie przyrost grubości około 14 μm .

Badania odporności korozyjnej potwierdziły, że powłoki gradientowe otrzymane metodą elektrochemiczną dają lepszą ochronę przed korozją niż powłoki niklowo-fosforowe wytwarzane metodą bezprądową.

Wykonane pomiary mikrotwardości potwierdzają wzrost twardości gradientowych powłok Ni-P po termicznej obróbce - wygrzewaniu w temperaturze 400°C przez 1 godz. do poziomu zbliżonego do twardości powłok chromowych.

4. LITERATURA

- [1] Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H., Xu T.: A novel electrodeposited Ni-P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium, *Surf. Coat. Technol.*, 200, (2006), 3719–3726
- [2] Brooman E. W.: Wear behavior of environmentally acceptable alternatives to chromium coatings: nickel-based candidates, *Metal Finish*, September, (2004), 75–82
- [3] Peeters P.: Properties of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics, *Electrochim. Acta*, 47, (2001), 161–169
- [4] Hu Ch., Bai A.: Composition control of electroplated nickel phosphorus deposits, *Surf. Coat. Technol.*, 137, (2001), 181–187
- [5] Brenner A.: *Electrodeposition of alloys*, 1, Academic Press, NY, 1963, 84
- [6] Zeller R.L., Landau U.: Electrodeposition of Ni-P amorphous alloys. Observations supporting the indirect mechanism of phosphorus incorporation, *J. Electrochem. Soc.*, 139, (1992), 3464–3469

- [7] Morikawa T.: Electrodeposition of Ni-P alloys from Ni-citrate baths, *Electrochim. Acta*, 42, (1997), 115
- [8] Zeng Y., Zhou S.: In situ surface Raman study of the phosphorus incorporation mechanism during electrodeposition of Ni-P alloys, *J. Electroanal. Chem.*, 469, (1999), 79–83
- [9] Harris T.M., Dang Q. D.: The mechanism of phosphorus incorporation during the electrodeposition of nickel-phosphorus alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1) January, 1993, 81–83
- [10] Mehta S.C., Smith D.A., Erb U.: Study of grain growth in electrodeposited nanocrystalline nickel – 1,2 wt. % phosphorus alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 204, (1995), 227–232
- [11] Ordine A.P.: Electrochemical study on Ni-P electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 51, (2006), 1480–1486
- [12] Lewis D.B., Marshall G.W.: Investigation into the structure of electrodeposited nickel – phosphorus alloy deposits, *Surf. Coat. Technol.*, 78, (1996), 150–156
- [13] Li Y.: Novel application of nanocrystalline nickel electrodeposit: making good diamond tools easily, efficiently and economically, *Surf. Coat. Technol.*, 201, (2007), 5925–5930
- [14] Mahalingam T.: Electrochemical deposition and characterization of Ni-P alloy thin films, *Mater. Characterization*, 58, (2007), 800–804
- [15] Kobayashi S.: Effect of interphase boundary connectivity on fracture behavior of ultrafine-grained Ni-4,4 mass % P alloy, *Scripta Mater.*, 49, (2003), 99-104
- [16] Encyklopedia Techniki – Chemia, WNT, Warszawa 1966
- [17] Bai A., Chuang P., Hu Ch.: The corrosion behavior of Ni-P deposits with high phosphorous contents in brine media, *Mater. Chem. Phys.*, 82, (2003), 93–100
- [18] Zhao Q., Liu Y.: Comparisons of corrosion rates of Ni-P based composite coatings in HCl and NaCl solutions, *Corrosion Sci.*, 47, (2005), 2807–2815
- [19] Wang L., Gao Y., Xu T., Xue Q: Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni-P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits, *Appl. Surf. Sci.*, 252, (2006), 7361–7372
- [20] PN-EN ISO 6507-1. Metale. Pomiar twardości sposobem Vickersa. Cz. 1: Metoda badań, PKN, 2007
- [21] Hu Ch., Bai A.: Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Mater. Chem. Phys.*, 77, (2002), 215–225
- [22] Bai A., Hu Ch.: Effects of annealing temperatures on the physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits, *Mater. Chem. Phys.*, 79, (2003), 49–57
- [23] Kobayashi S., Kashikura Y.: Grain growth and mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline nickel-4,4 mass % phosphorus alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 358, (2003), 76–83
- [24] Jeong D.H., Erb U., Aust K.T., Palumbo G.: The relationship between hardness and abrasive wear resistance of electrodeposited nanocrystalline Ni-P coatings, *Scripta Mater.*, 48, (2003), 1067–1072

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF Ni-P ALLOY GRADIENT COATINGS

Electrodeposition of Ni-P coatings has important advantages: permits to control the plating speed and chemical composition of the deposit. Several electrolytes were investigated in order to optimize parameters of electrodeposition Ni-P alloy coatings (current density, temperature, electrolyte's pH, content of additives). The influence of these parameters on electrodeposition process efficiency and properties of obtained coatings were examined. Two electrolytes were selected for plating gradient (multilayer) coatings. The content of phosphor in Ni-P alloy was analytically evaluated. Also, the adherence, microhardness, microstructure and corrosion resistance of gradient coatings were investigated. All these parameters were the same or better than for coatings obtained during chemical deposition. After thermal treatment at 400°C the microhardness of gradient coatings increased to the level typical for chromium coatings. Ni-P gradient coatings can replace chromium finishing which is based on hazardous chemicals and has to be limited because of environment protection.