

JASMINA STEVANOVIĆ*

BRANIMIR JUGOVIĆ**

VEDRANA MARINOVIĆ**

MIODRAG MAKSIMOVIĆ***

Stručni rad

UDC:620.197.61:667.637.237=861

Novi način formiranja kompozitnih prevlaka

Kompozitne prevlake nikal-volframkarbid Ni/WC i bakar-volframkarbid Cu/WC dobijene su iz dva stupnja. Prvi stupanj obuhvata nanošenje inertnih čestica volframkarbida (WC) iz vodenog rastvora mikropipetom na čeličnu površinu. Preko nanetih čestica sipan je razblažen vodeni rastvor nafiona. Drugi stupanj predstavlja elektrohemijsko taloženje metala iz komercijalnih elektrolita pri konstantnom strujnom režimu.

Kao rezultat dobijene su kompaktne kompozitne prevlake, gde je količinu WC moguće menjati od dela procenta do nekoliko desetina procenata. Korišćenjem dvostepenog formiranja kompozitnih prevlaka dobija se homogena raspodela inertnih čestica u prevlaci i tačno definisan hemijski sastav u svakom delu prevlake.

Prednost ovakvog formiranja kompozitnih materijala je velika, jer ne dolazi do prljanja elektrolita za taloženje osnovnog metala, nije potrebno nikakvo mešanje elektrolita, a moguće je ugraditi velike i teške čestice i to na tačno definisanim mestima na površini. Takođe, moguće je formirati i višeslojne kompozitne prevlake, kao i kompozitne folije.

UVOD

Kompozitne elektrohemijske prevlake su mehaničke smeše, dobijene katodnom redukcijom jona metala pomoću spoljnog izvora jednosmerne struje i dispergovanih čestica malih dimenzija. Čestice koje se ugrađuju mogu biti čisti metali, metalna ili nemetalna jedinjenja nerastvorna u elektrolitu za taloženje osnovnog metala, čije su dimenzije od dela mikrometra do pedesetak mikrometra [1-3]. Zavisno od karaktera zaštite, kompozitne elektrohemijske prevlake, kao i metalne prevlake dele se na anodne i katodne. Anodne prevlake u galvanskom elementu kompozitna prevlaka-metal osnove ponašaju se kao rastvorne elektrode, odnosno anode.

Kompozitne elektrohemijske prevlake na bazi nikla se odlikuju dobrom korozionom otpornošću i poboljšanom elektrohemijskom aktivnošću u procesu katodnog izdvajanja vodonika i anodnog izd-

vajanja kiseonika u odnosu na čist Ni. Ove prevlake se koriste da bi se zaštitili elementi mašina i aparata koji rade u agresivnim sredinama, na povišenim temperaturama, izloženi jakom trenju [4-7]. U cilju poboljšanja osobina prevlaka na bazi nikla u prevlaku nikla se mogu ugraditi čisti metali [8-15], kao i čestice oksida, karbida i nitrida [16-19]. Na ovaj način se dobijaju prevlake povećane korozione otpornosti, tvrdoće, otpornosti na habanje, sa povećanom sposobnošću podmazivanja i visokom temperaturnom otpornošću.

Čestice malih dimenzija koje se ugrađuju u kompozitnu prevlaku nalaze se u elektrolitu za taloženje osnovnog metala i u toku trajanja elektrolize u uslovima prinudne konvekcije mehanički se zarobljavaju u talog. Ono što predstavlja posebnu teškoću je podići teške čestice, omogućiti njihov kontinualan dotok i ravnomernost raspodele takvih čestica u prevlaci.

U ovom radu ispitivan je nov način dobijanja elektrohemijskih kompozitnih prevlaka koje se sastoje od metalne niklene ili bakrene osnove i čes-

Adresa autora: *CEH-IHTM, Njegoševa 12, Beograd, **ITN-SANU, Knez Mihailova 35, Beograd, ***TMF, Karnegijeva 4, Beograd

tica WC. Ispitivane su mogućnosti ugradnje različitih količina WC u prevlaku, mogućnost dobivanja takvih sendvič prevlaka i rezultati su poređeni sa standardno dobijanim elektrohemijским kompozitnim prevlakama.

EKSPERIMENTALNI DEO

Svi eksperimenti su izvedeni u klasičnoj elektrohemijškoj ćeliji. Kao radna elektroda korišćene su čelične pločice (površine 4 cm^2) od vučenog perlitnog čelika.

Serijski eksperimenti su izvedena iz Vatovog elektrolita za taloženje Ni, sa anodom od Ni i sulfatnog elektrolita za taloženje bakra, sa anodom od bakra.

Ono što je najvažnije je način nanošenja WC na čeličnu osnovu. Tačno odmerena količina WC dodavana je u vodu, a dobijena suspenzija je držana u ultrasoničnom kupatilu 15 minuta pre korišćenja. Mikropipetom iz suspenzije nanošena je tačno definisana količina WC na elektrodu, gde je ostajala na sobnoj temperaturi preko noći da sva voda ispari. Sledećeg dana sloj WC je pokriven 10% rastvorom nafiona u vodi. Elektroda je ostavljena desetak minuta na sobnoj temperaturi i pre nego što je ispario sav rastvor nafiona je prenošena u elektrohemijšku ćeliju sa elektrolitom za taloženje osnovnog metala. Ukoliko se ostavi da sav rastvor nafiona ispari dolazi do pucanja prevlake i preraspodele WC na ivice elektrode. Potenciostat/galvanostat PAR 173 sa generatorom funkcije PAR 175, i pisač PHILIPS PM 8143X-Y korišćeni su u svim eksperimentima. Sve hemikalije su p.a. čistoće, a rastvori su pripremani sa vodom visoke čistoće (Millipore, 18 MΩ). Vodeni rastvor nafiona korišćen za prekrivanje sloja WC je dobijen od komercijalnog 5 mas. % alkoholnog rastvora nafiona (1100E.W, Aldrich).

Čelične pločice sa nanetim kompozitom su stavljanje u araldit, zatim su sećene, nagrızane u carskoj vodi i fotografisane optičkim uređajem LEICA-Q500 MC. Za kvantitativno merenje i analizu korišćen je softver Q-WIN. Za slikanje uzoraka je korišćen i metalografski mikroskop povezan sa kamerom LEICA-DC150.

REZULTATI I DISKUSIJA

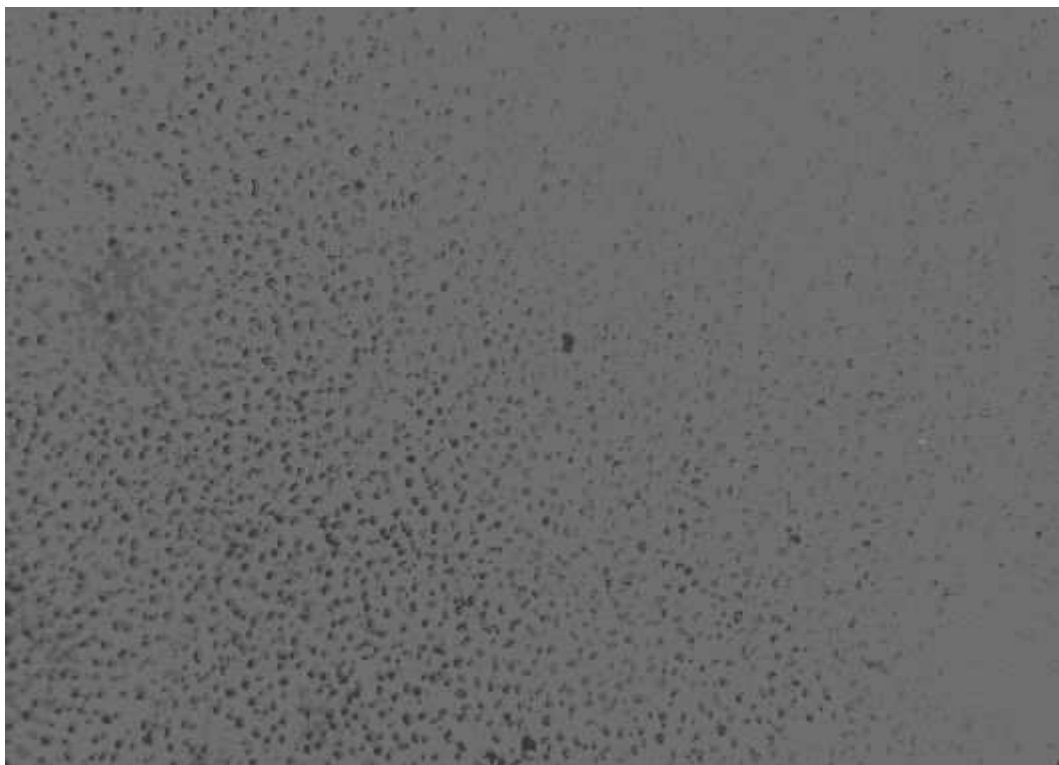
1. Raspodela čestica WC u kompozitnoj prevlaci Ni/WC

Da bi se pripremili uslovi za dobijanje folije kompozitne prevlake Ni/WC na čeličnu pločicu prvo je nanet sloj od $5 \mu\text{m}$ nikla, koji je oksidisan. Ovakav postupak omogućava relativno lako skidanje folije sa površine. Zatim je WC, dimenzija čestica $0.4 \mu\text{m}$ nanet mikropipetom na već opisan način, pa je preko toga istaloženo još $5 \mu\text{m}$ nikla. Zatim je sa površine skinuta folija kompozitnog materijala Ni/WC i sa donje i sa gornje strane posmatrana pod mikroskopom (slike 1. i 2).

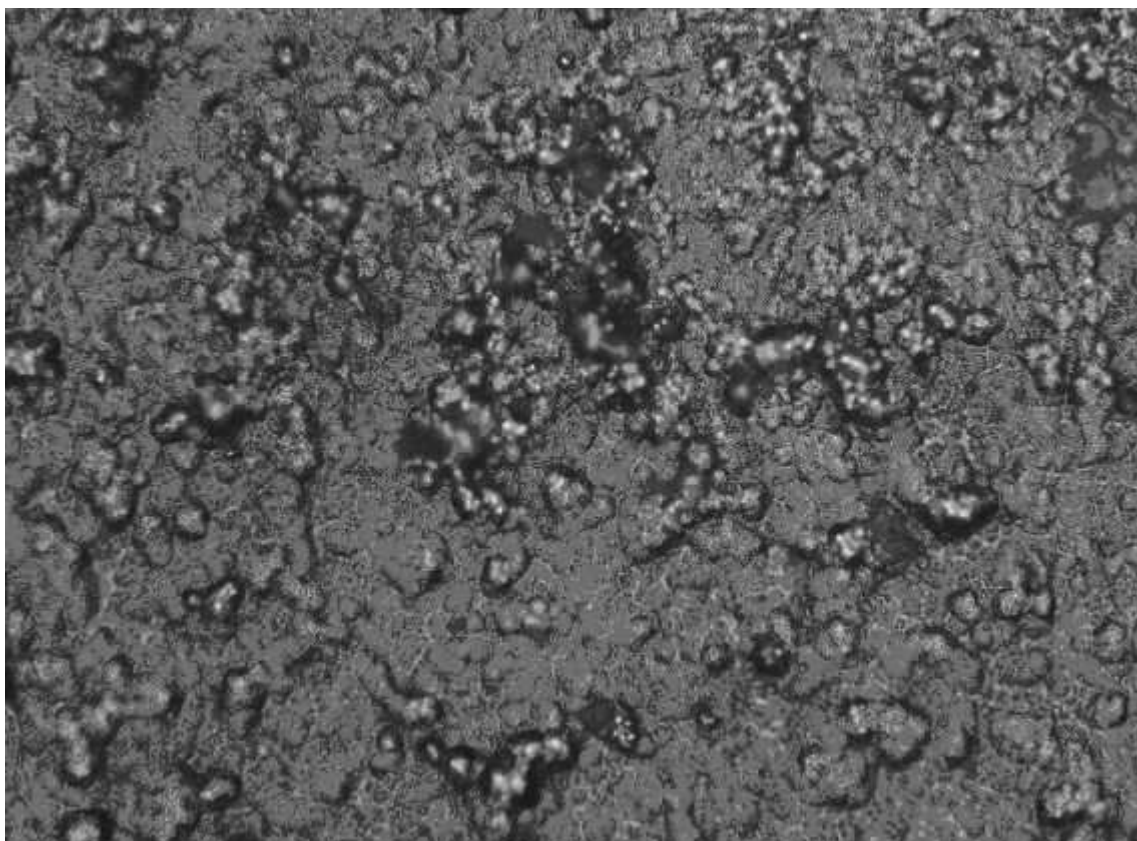
Na slici 1. se vidi raspodela čestica u kompozitnoj prevlaci Ni/WC. Tamna polja predstavljaju WC, a svetla nikl. Ovako homogenu raspodelu materijala WC u kompozitu nemoguće je postići taloženjem iz elektrolita u uslovima prinudne konvekcije, bez obzira na režim taloženja.

Ispitivan je i uticaj koncentracije WC u kompozitnoj prevlaci na kompaktnost i spoljni izgled prevlake. Gotovo da se dobija identična slika, slici 1. samo su čestice u takvim prevlakama ili gušće ili ređe raspoređene, odnosno koncentracija WC ne utiče na homogenost i spoljni izgled prevlake.

Pogled odozgo na skinutu foliju kompozita dat je na slici 2.



Slika 1. Raspodela čestica u kompozitnoj Ni/WC foliji, posmatrana pod mikroskopom, 500 puta uvećana, pogled odozdo



Slika 2. Izgled kompozitne Ni/WC prevlake odozgo uvećane 1000 puta

2. HEMIJSKI SASTAV KOMPOZITNIH PREVLAKA Ni/WC

Kompozitne prevlake Ni/WC dobijene korišćenjem dvostepene metode poređene su s kompozitnim prevlakama istog sastava dobijenim elektrohemijским taloženjem pri konstantnoj ili pulsirajućoj struji, korišćenjem RDE i magnetne mešalice. Korišćenje mikropipete omogućava tačno odmeravanje i nanošenje WC. Ni ili Cu talože se iz komercijalnih elektrolita sa iskorišćenjem struje od skoro 100%, tako da je ovakvo određivanje hemijskog sastava tačnije i pre svega lakše od svih uobičajenih metoda. Za potvrdu ovih rezultata korišćena je EDS-analiza. Posmatrano je desetak mesta na površini i uvećano je pod mikroskopom 1000 puta. Onda je na tim mestima određivan hemijski sastav i vrednosti su upoređavane. Dobijeni rezultati su u dobroj saglasnosti. Kod elektrohemijски dobijenih kompozita Ni/WC, korišćenjem RDE dolazi do neravnomerne raspodele materijala po površini elektrode, tako da je teško odrediti tačan hemijski sastav. Deblji talozi se dobijaju na strujnicama, odnosno tamo gde je veći dotok materijala. To je moguće izbjeći taloženjem pulsirajućom strujom [20]. Međutim,

kod elektrohemijски dobijenih kompozita Ni/WC korišćenjem različitih režima taloženja i uz korišćenje mešalice i RDE ne dolazi do ravnomerne raspodele materijala po celom talogu, jer dolazi do formiranja konglomerata. Ovaj efekat je izraženiji pri većim sadržajima WC u prevlaci.

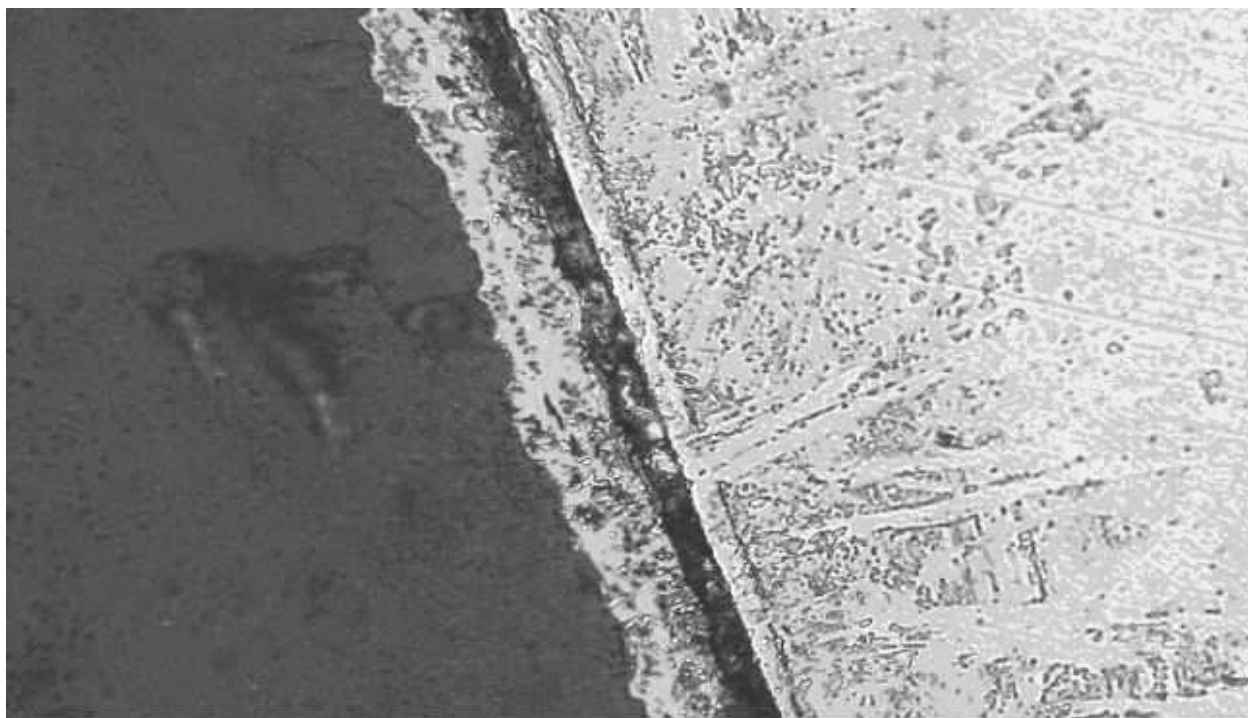
Korišćenjem dvostepene metode dobijaju se kompaktne prevlake, sa konstantnim sadržajem WC u svakom delu prevlake.

Sadržaj WC u elektrohemijски dobijenim kompozitnim prevlakama veoma utiče na spoljni izgled prevlake. U zavisnosti od uslova taloženja dobijene su prevlake sa malim sadržajem WC, koje su imale visok sjaj i prevlake izgleda abrazivnih papira sa visokim sadržajem WC [21].

Korišćenjem dvostepene metode dobijaju se prevlake čiji izgled ne zavisi od količine WC.

3. STRUKTURA VIŠESLOJNIH KOMPOZITNIH PREVLAKA Ni/WC

Da bi se utvrdila struktura i raspodela materijala čelične pločice sa nanetim kompozitom su stavljanje u araldit, zatim su sečene, neke su nagrizane u carskoj vodi, a neke nisu i takvi poprečni preseki posmatrani su pod mikroskopom.

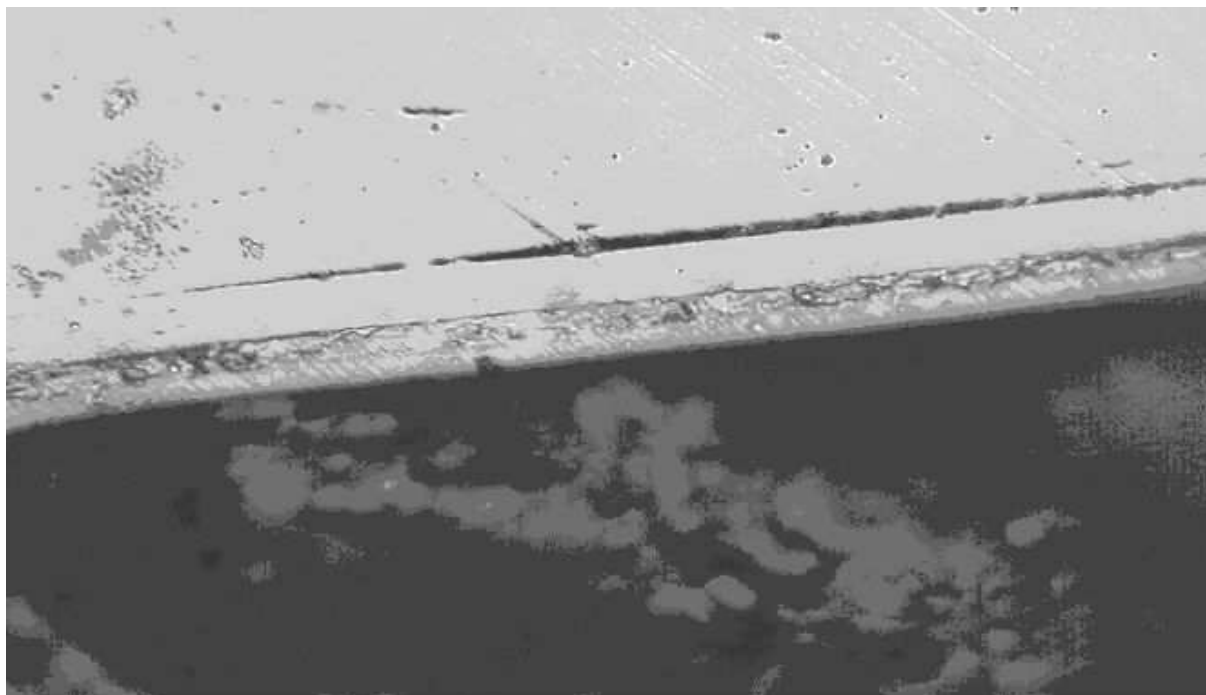


Slika 3. Poprečni presek kompozitne prevlake Ni/WC, nagrizane u carskoj vodi.

Na slici 3. se vidi da je na dobro ispoliranu čeličnu podlogu naneto 5 μ m nikla. Zatim je dodavan WC, pa je istaložen sloj dimenzija 1 μ m nikla, pa je opet dodavan WC, a zatim sloj 1 μ m Ni i tako pet puta redom. Nakon nagrizanja u carskoj vodi vide se slojevi redom, gledajući s desna na levo prvo čelik, zatim 5 μ m nikla, zatim crni sloj, gde se ne vide naneti slojevi, jer je dobijena homogena kompozitna prevlaka, koja gotovo u

svakom delu ima isti hemijski sastav, a zatim još 15 μ m nikla.

Sličan presek posmatran je bez nagrizanja u carskoj vodi, slika 4. Gledajući odozgo na dole na čeličnu podlogu naneto je 5 μ m nikla, a zatim WC, pa 1 μ m nikla, i tako 3 sloja WC i nikla i zatim još 2 μ m čistog nikla. Na slici se takođe ne vide slojevi jer je prevlaka kompaktna.



Slika 4. Poprečni presek kompozitne prevlake Ni/WC, uvećan 500 puta.

Sa slika 3. i 4. se vidi da je dobra adhezija između slojeva, da je svaki sloj dobro definisan i da ih je moguće izmeriti.

Korišćenjem dvostepenog formiranja kompozitnih prevlaka moguće je lako formirati više-slojnih prevlaka kompozita različitih sadržaja.

ZAKLJUČAK

Korišćenjem dvostepenog formiranja kompozitnih prevlaka dobija se homogena raspodela inertnih čestica u prevlaci i tačno definisan hemijski sastav u svakom delu prevlake.

Prednost ovakvog formiranja kompozitnih materijala je velika, jer ne dolazi do prljanja elektrolita za taloženje osnovnog metala, nije potrebno nikakvo mešanje elektrolita, a moguće je ugraditi velike i teške čestice i to na tačno definisanim

mestima na površini. Takođe, moguće je formirati i višeslojne kompozitne prevlaka, kao i kompozitne folije.

Zahvalnica

Rad je finansiran od strane Ministarstva za Nauku i Tehnologiju Republike Srbije po ugovoru br. 1821.

LITERATURA

- [1] 1) J.R. Roos, J.P. Celis, J. Fransaer, C. Buelens, *J. Met.* **42** (1990) 60
- [2] J. Fransaer, J.P. Celis, J.R. Roos, *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 413
- [3] A. Hovestad, L.J.J. Janssen, *Rev. Appl. Electrochem.* **40** (1995) 519

- [4] S.V. Muchnick, Ya.F. Lynchak, Poroshkovaya Metallurgiya Ukrain SSR **28** (1989) 2
- [5] M. Naka, K. Hashimoto, T. Masumoto, Phys. Chem. Metallurg. **28** (1990) 2
- [6] D. Gierlotka, E. Rowinski, A. Budniok, E. Lagawiek, J. Appl. Electrochem. **27** (1997) 1324
- [7] D.W. Jepsen, M. Marcus, Phys. Rev. Lett. **13** (1998) 11
- [8] A. Serek, A. Budniok, Archiwum Nauki materialach **20** (1999) 259
- [9] A. Gruszaka, A. Budniok, Advanced Performance Materials **6** (1999) 141
- [10] I. Naploszek-Bilnik, A. Budniok, Kompozyty **2** (3) (2002) 52
- [11] M. Popczyk, A. Budniok, J. Cybo, G. Sluzalek, Kompozyty **2** (3) (2002) 68
- [12] A. Serek, A. Budniok, Kompozyty **2** (3) (2002) 63
- [13] A. Serek, A. Budniok, Kompozyty **2** (3) (2002) 58
- [14] J. Niedbala, Kompozyty **2** (5) (2002) 369
- [15] D.F. Susan, A.R. Marder, Acta Materialia **49** (2001) 1153
- [16] C.W. Yuen, H.W. Kui, J Mater. Res. **13** (1998) 11
- [17] D.S.W. Dos Santos, P.E.V. De miranola, Int. J. Hydrogen Energy **23** (1998) 11
- [18] J. Niedbala, A. Budniok, D Gierlotka, J. Surowka, Thin Solid Films **226** (1995) 113
- [19] B. Losiewicz, A. Stepien, D. Gierlotka, A. Budniok, Thin Solid Films **349** (1999) 43
- [20] B. Jugović, J. Stevanović, M. Maksimović, Zaštita materijala, **44** (2-3) (2003) 51-58
- [21] B. Jugović, J. Stevanović, M. Maksimović, J. Appl. Electrochem. **34** (2004) 175-179

SUMMARY

NEW METHOD OF Ni/WC AND Cu/WC COMPOSITE COATINGS FORMATION

Ni/WC and Cu/WC composite coatings were obtained in two steps. The first step consists of the inert WC particles deposition from the aqueous solution onto steel surface by means of a micro-pipette and covering by the dilute aqueous Nafion solution. The second step is the electrochemical metal deposition from commercial baths in constant current regimes. As result, compact composite coatings were obtained with the different amounts of WC in the deposit in the entire range between a part of a percent up to a few tenths of the percent. The new two-steps method for the formation of the composite coatings renders a very homogeneous distribution of inert WC particles in the deposit and exactly defined chemical composition in each part of the coating

Several advantages of splitting the process into two steps are found: the electrolyte for the metal deposition stays clean, no stirring is necessary and it is possible to deposit homogeneously large particles at desired parts of the surface. It is also possible to form multi-layer composite deposits as well as composite foils.