



Jerzy Bieliński^{1*}, Anna Broda², Alicja Bielińska³, Anna Boczkowska⁴

¹⁻³ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

⁴ Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: bielin@ch.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 14.02.2008

BEZPRĄDOWA METALIZACJA WŁÓKIEN WĘGLOWYCH DLA WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW MMC

Przedstawiono badania nad bezprądową metalizacją włókien węglowych poprzez osadzanie na ich powierzchni warstw Ni-P. Osadzanie warstwy barierowej Ni-P jest jednym ze sposobów zabezpieczenia powierzchni włókna węglowego przed szkodliwym tworzeniem Al_4C_3 w procesie wytwarzania kompozytów MMC na osnowie ze stopów aluminium. W pierwszym etapie pracy dokonano wyboru roztworów i warunków bezprądowego osadzania Ni-P na standardowym podłożu ceramicznym. Stwierdzono, że zastosowanie roztworów z glicyną lub kwasem cytrynowym pozwala na metalizację podłoża w szerokim zakresie szybkości osadzania i składu warstw (2-12% P). W drugim etapie prac przetestowano różne metody przygotowania powierzchni włókien węglowych (Toray T300C i Tenax 5631 HTA) przed metalizacją Ni-P: wygrzewanie (500-700°C), działanie rozpuszczalników (aceton, toluen) oraz roztworów HNO_3 , H_2O_2 , NaOH wraz z końcową aktywacją $SnCl_2/PdCl_2$. Scharakteryzowano wstępnie przebieg metalizacji aktywowanych włókien węglowych (szybkość osadzania, skład warstw) oraz morfologię ich powierzchni. Uzyskane wyniki stworzyły istotne przesłanki do dalszej optymalizacji warunków technologicznych - przygotowania włókien, sposobu prowadzenia metalizacji Ni-P.

Słowa kluczowe: bezprądowe osadzanie Ni-P, przygotowanie powierzchni i metalizacja włókien węglowych

ELECTROLESS METALLIZATION OF CARBON FIBRES FOR PREPARATION OF MMC COMPOSITE

The investigation of the electroless metallization of carbon fiber was presented in this work and namely from different types of Ni-P deposition bath. Deposition of Ni-P barrier layer on carbon fiber surface is one of the means to prevent from harmful Al_4C_3 formation in MMC composites processing with alumina alloy matrix. In the first step of work the choice of proper bath composition and other parameters of Ni-P deposition for standard ceramic substrates was realized. The proposed glycine- and citric acid- buffered baths allowed for substrate metallization with wide range of deposition rate and coating composition. In the second step of the work the different methods of carbon fiber (Toray T300C i Tenax 5631 HTA) surface pretreatment, before Ni-P metallization, was tested: heat treatment (500-700°C), cleaning in solvents (acetone, toluene) and solutions of HNO_3 , H_2O_2 , NaOH, with final conventional $SnCl_2/PdCl_2$ activation. The metallization process of such prepared and activated carbon fiber was then characterized in electroless process by Ni-P deposition rate, P-content and coating morphology. The obtained results of investigation created prerequisites for further optimization of process parameters in electroless Ni-P metallization technology of carbon fiber (surface preparation of fibers, deposition of Ni-P).

Keywords: electroless Ni-P deposition, preparation of surface and metallization of carbon fiber

WPROWADZENIE

Kompozyty konstrukcyjne, wzmacniane włóknami węglowymi, znajdują obecnie liczne zastosowania przemysłowe i równocześnie są przedmiotem stałego zainteresowania szeregu zespołów badawczych. W tej grupie materiałów, obok szeroko stosowanych kompozytów o osnowie polimerowej, coraz większe znaczenie zyskują kompozyty z osnową metalową MMC (metal matrix composites) [1-5].

Ważną grupą kompozytów MMC są kompozyty z włóknem węglowym i osnową ze stopów aluminium, szeroko obecnie stosowane nie tylko w przemyśle lotni-

czym, ale również w motoryzacji, do wyrobów sportowych i in. Poważnym problemem technologicznym dla wytwarzania kompozytu aluminium-włókno węglowe jest zła zwilżalność włókna przez metal oraz wytwarzanie fazy węgliku glinu Al_4C_3 na powierzchni włókna. Obecność węgliku nie tylko pogarsza niektóre parametry mechaniczne kompozytu [1, 5], ale również może stać się przyczyną pęknięć w wyniku wydzielania gazowego metanu (w reakcji z wodą w wilgotnym powietrzu [1, 6]). Wyjściem jest osadzenie barierowych warstw przejściowych na włóknie, które są lepiej zwilżalne

przez aluminium. Stosuje się więc warstwy metali osadzone zanurzeniowo z fazy ciekłej (np. Sn, Cu i stopy [1, 2, 5, 7]) oraz osadzone z roztworów wodnych metodą bezprądową lub elektrochemicznie (nikiel, miedź [2, 3, 5]). Inna grupa warstw barierowych to węgliki, np. SiC, borki, np. TiB₂, azotki, np. TiN, i inne związki, osadzone metodą CVD (Chemical Vapour Deposition), z fazy gazowej zawierającej odpowiednie prekursorzy lub, rzadziej, tlenki wytwarzane metodą zol-żel [1-3, 5]. Składniki warstw reagują w większości z ciekłym aluminium, jednak czas zaniku warstwy barierowej wystarcza dla zapobieżenia reakcji z węglem.

Bezprądowa metalizacja włókien węglowych jest coraz częściej obiektem badań procesów cząstkowych technologii wytwarzania MMC z osnową aluminiową [2, 3, 5, 8-11]. Wynika to zapewne ze znanych zalet tej grupy procesów galwanotechniki, do których można zaliczyć prowadzenie procesu bez konieczności dużych nakładów na aparaturę, co jest charakterystyczne w porównaniu do wymienionych np. wyżej procesów CVD. Inne zalety procesu to możliwość metalizacji praktycznie wszystkich rodzajów podłoża, wyjątkowa równomierność uzyskanych powłok, cenne właściwości fizykochemiczne, jak w przypadku stopów Ni-P, Ni-B, Co-P [12-14]. Nie bez znaczenia są też duże możliwości stosowania tej metody do otrzymywania powłok kompozytowych z osnową metalową [13, 15, 16]. Wykonany przegląd literaturowy pozwolił stwierdzić, że w opisach bezprądowej metalizacji włókien węglowych występują jednak znaczne rozbieżności w warunkach prowadzenia procesu, zalecanych jako optymalne w poszczególnych pracach. Celem przedstawionych poniżej badań było wstępne zoptymalizowanie warunków bezprądowej metalizacji włókien węglowych poprzez osadzanie na nich stopu Ni-P, przy równoczesnym porównaniu procesu metalizacji włókien ze znanym z wcześniejszych badań procesem metalizacji podłoża ceramicznych.

PRZYGOTOWANIE WŁÓKIEN WĘGLOWYCH DO METALIZACJI

Proces wytwarzania kompozytów zawierających włókno węglowe, jako fazę wzmacniającą, poprzedza zawsze proces przygotowania powierzchni włókna, odpowiedni dla danej osnowy [2, 5, 8]. Zastosowanie osadzonej bezprądowo metalowej warstwy barierowej wymaga, aby proces wstępny przygotowania podłoża spełniał również wymagania katalitycznej metalizacji oraz dobrej adhezji metalu do włókna. Dostarczane obecnie przez producentów włókna węglowe są w postaci rovingu (wiązki zawierające od kilku do kilkadziesiąt tysięcy włókien), tkaniny lub preform 3D, w których włókna zabezpieczone są przez uszkodzeniami mechanicznymi oraz utlenianiem przez różnego rodzaju warstewki ochronne (epoksydowe, poliuretanowe i in.) [3-5, 17]. Tego typu warstewki mogą mieć szkodliwy

wpływ na adhezję warstwy Ni-P do włókna, tak na etapie bezprądowej metalizacji, jak i późniejszego wysokotemperaturowego formowania kompozytu. Proces metalizacji, niezależnie od rodzaju osnowy kompozytu, poprzedzają różne rodzaje obróbki powierzchni włókna (rovingu): oczyszczanie w acetonie i innych rozpuszczalnikach [3, 10, 19-22], utlenianie termiczne (500÷1000°C [3, 5, 8, 11]), utlenianie chemiczne w roztworach HNO₃ lub innych utleniaczy i trawienie w roztworach HF, NaOH [18], niekiedy anodowe trawienie w roztworze NaOH [3, 23]. Na podłoże po obróbce wstępnej nanosi się zarodki katalityczne Pd przez kolejne zanurzenie włókien do roztworów wodnych SnCl₂ + HCl oraz PdCl₂ + HCl, podobnie jak dla innych rodzajów materiałów [8, 10, 11, 13-16, 21, 22]. Tak przygotowane włókna zanurza się w roztworze do metalizacji. Proces metalizacji, po starannym odplukaniu resztek roztworów w wodzie, kończy zwykle suszenie w temperaturze 110÷120°C.

Podstawowym rodzajem podłoża stosowanym w poniższej pracy było włókno węglowe Tenax 5631 HTA o średnicy 7 μm (wiązki 0,2 g/m) [17]. Wybrane próby prowadzono również dla włókien Toray T300C, również o średnicy ok. 7 μm (wiązki 0,8 g/m). Do badań porównawczych procesu metalizacji stosowano kształtki mulitowe, dla których procesy przygotowania powierzchni opisano wcześniej [24].

W seriach badań procesów wstępnych dla włókien węglowych (odcinki wiązek długości ok. 10 cm) wykonano następujące próby:

- wygrzewanie na powietrzu w temperaturach 500 - 600 - 700°C w czasie od 1 do 3 h;
- działanie rozpuszczalników - acetonu i toluenu w czasie 0,5÷24 h;
- działanie utleniaczy - roztworów HNO₃ 60% mas. oraz H₂O₂ 30% mas. w czasie 1÷24 h;
- działanie roztworu NaOH ok. 4% mas. (1 mol · dm⁻³) w czasie 1÷24 h.

Po każdym z wymienionych testów określano ubytek masy; przykładowe wyniki zamieszczono w tabelach 1 i 2. Widoczne jest, że ogrzewanie włókien w powietrzu powoduje wypalenie zewnętrznej warstwy ochronnej. Stwierdzono, że już 1-godzinna obróbka w temperaturze 700°C jest dostateczna dla odsłonięcia rdzenia warstwy, wraz z wytworzeniem grup funkcjonalnych na powierzchni, zapewniających dobrą adsorpcję katalizatora, a następnie lepszą adhezję powłoki Ni-P. Podobne efekty usuwania warstwy zewnętrznej zaobserwowano podczas działania rozpuszczalników oraz w roztworach wodnych HNO₃, H₂O₂ i NaOH. Występuje wyraźne zróżnicowanie w zachowaniu się obu badanych rodzajów włókien, jednak powiązanie morfologii powierzchni włókien z przebiegiem procesów wygrzewania lub trawienia wymaga dalszych szczegółowych badań strukturalnych, które muszą być też powiązane z procesem osadzania Ni-P. Wykonywane obecnie równoległe testy

bezprądowego nikiowania wykazały, że dla badań procesu metalizacji na użytych włóknach wystarczające jest 30 min oczyszczanie powierzchni włókien w acetonie (nie obserwowano niepokrytych obszarów powierzchni włókien, a także złuszczenia powłoki Ni-P). Przygotowane w ten najprostszy sposób włókna poddawano aktywacji katalitycznej przez zanurzenie na 15 min w roztworze ($0,044 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ SnCl}_2 + 0,24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$), płukanie w wodzie destylowanej, zanurzenie na 5 min w roztworze ($5,6 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ PdCl}_2 + 24 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$) z ponownym płukaniem wodą destylowaną. Zaktywowane podłoża umieszczano następnie w roztworze do metalizacji.

TABELA 1. Ubytki masy włókien po wygrzewaniu w atmosferze powietrza

TABLE 1. Loss of fiber weight after air annealing

| Typ włókna | Temperatura | Czynnik/czas | Ubytek masy % |
|----------------|-------------|---------------|---------------|
| Tenax 5631 HTA | 500°C | powietrze 1 h | 1,0 |
| jw. | 600°C | jw. | 7,3 |
| jw. | 700°C | jw. | 100 |
| jw. | 500°C | powietrze 2 h | 2,0 |
| Toray T300C | 500°C | powietrze 1 h | 1,4 |
| jw. | 600°C | jw. | 3,3 |
| jw. | 700°C | jw. | 49 |

TABELA 2. Ubytki masy włókniny po działaniu rozpuszczalników i roztworów

TABLE 2. Loss of fiber weight after solvents and solutions treatment

| Typ włókniny | Temperatura | Czynnik czas 24 h | Ubytek masy % |
|--------------|-------------|-----------------------------------|---------------|
| Tenax | 20°C | aceton | 0,9 |
| Toray | 20°C | aceton | 1,4 |
| Tenax | 20°C | toluen | 0,16 |
| Toray | 20°C | toluen | 0,88 |
| Tenax | 20°C | HNO ₃ 60% | 0,3 |
| Toray | 20°C | HNO ₃ 60% | 0,8 |
| Tenax | 20°C | H ₂ O ₂ 30% | 0 |
| Toray | 20°C | H ₂ O ₂ 30% | 0,16 |
| Tenax | 20°C | NaOH 4% | 1,1 |
| Toray | 20°C | NaOH 4% | 0,17 |

BEZPRĄDOWE OSADZANIE Ni-P NA WŁÓKNACH WĘGLOWYCH

Proces osadzania Ni-P stosowany był dla pokrycia powierzchni włókien węglowych zarówno dla wytwarzania kompozytów typu MMC, jak i również dla kompozytów z osnową polimerową, przeznaczonych do

ochrony przed promieniowaniem elektromagnetycznym [5, 8, 11, 21, 25]. Opisywane roztwory do osadzania Ni-P zawierały zawsze trzy podstawowe składniki funkcjonalne: sól niklu, podfosforyn sodu jako reduktor oraz związek buforująco-kompleksujący (ZBK). Podstawowe cechy reakcji dla zachodzących procesów przedstawiono w monografii [13], także w pracy nad wytwarzaniem kompozytów Al₂O₃/Ni-P [24]. W większości cytowanych prac stosowano konwencjonalny roztwór z cytrynianowo-amoniakalnym układem ZBK [8, 10, 11, 19, 20, 22, 25], który ze względu na lotność amoniaku może budzić zastrzeżenia natury zarówno technicznej (problemy z utrzymaniem stałego pH roztworu, korozyjne działanie NH₃), jak i ekologicznej. Przed metalizacją stosowano z reguły dwustopniową aktywację katalityczną SnCl₂/PdCl₂. Dotychczasowe prace w dość ograniczonym stopniu przedstawiały jednak przebieg samego procesu osadzania Ni-P (wąskie zakresy pH, często brak zmian temperatury, brak informacji o grubości i składzie warstw).

Charakterystyka roztworów do nikiowania

W poniższej pracy zastosowano dwa roztwory z pojedynczym systemem ZBK (dodatek kwasu aminoocetowego - glicyny lub kwasu cytrynowego), które, jak się wydaje, mogą w szerszym stopniu spełniać różne wymagania metalizacji włókien węglowych. Skład funkcjonalny tych roztworów był następujący:

Roztwór A:

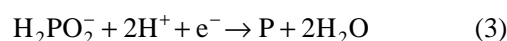
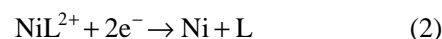
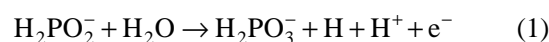
- NiSO₄ 0,1 mol · dm⁻³;
- NaH₂PO₂ 0,2 mol · dm⁻³;
- Glicyna (kwas amino-

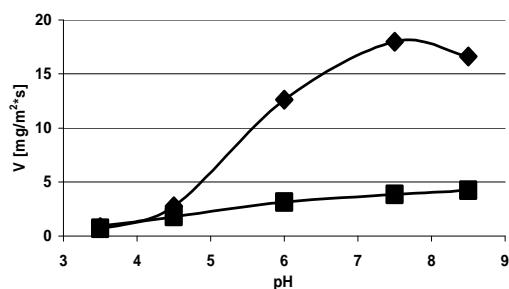
Roztwór C:

- NiSO₄ 0,1 mol · dm⁻³;
- NaH₂PO₂ 0,2 mol · dm⁻³;
- Kwas cytrynowy 0,2 mol · dm⁻³;

Wartość pH (dla obu roztworów) wynosiła kolejno 3,5 - 4,5 - 6,0 - 7,5 - 8,5. Do regulowania wartości pH stosowano dodatek NaOH lub H₂SO₄. Charakterystyki osadzania Ni-P z tych roztworów przeprowadzono najpierw dla mulitowych podłoży ceramicznych. Proces metalizacji prowadzono w zakresie temperatur 65÷75°C, czas osadzania wynosił od 10 do 30 minut. Warstwy Ni-P osadzone na ceramice analizowano na zawartość niklu i fosforu metodami chemicznymi w sposób opisany w [26].

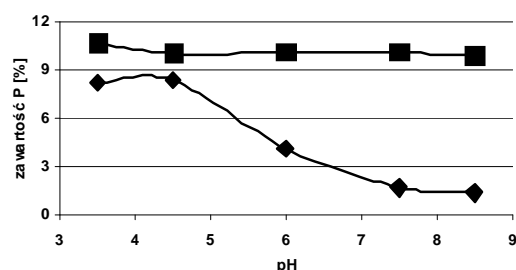
Zależności przedstawione na rysunkach 1 i 2 charakteryzują wspomniane duże różnice w przebiegu metalizacji z obu roztworów. Zmiany szybkości nikiowania i współosadzania fosforu, wg mechanizmu elektrochemicznego procesu [13, 27], można przedstawić jako wynik odpowiednich reakcji cząstkowych:





Rys. 1. Zmiany szybkości osadzania Ni-P na ceramice, (♦) roztwór A; (■) roztwór C

Fig. 1. Changes in Ni-P deposition rate on ceramics, (♦) solution A; (■) solution C



Rys. 2. Zmiany zawartości fosforu w Ni-P (ceramika), (♦) roztwór A; (■) roztwór C

Fig. 2. Changes in P content (Ni-P on ceramics), (♦) solution A; (■) solution C

Dla uproszczenia opisu przedstawiono cząsteczkę ligandu bez ładunku, jak to jest np. dla H_2O , NH_3 , niedysocjowanej glicyny i innych ligandów [6].

Roztwór A zawiera kwas aminoocetowy - związek o średniej zdolności do kompleksowania Ni(II). W roztworach kwaśnych przeważają zdolności buforujące tego ZBK [27]. Ze wzrostem pH rośnie szybkość reakcji (1), która jest reakcją limitującą w roztworach słabo skomplexowanych soli Ni(II). Równocześnie spada zawartość fosforu w warstwach, zgodnie z reakcją (3). Dopiero w środowisku silnie alkalicznym, kiedy działanie kompleksujące glicyny wzrasta, widoczne jest zahamowanie szybkości niklowania (rys. 1) wskutek zbyt silnego wiązania niklu w kompleksie. W roztworze C mamy kwas cytrynowy i jony cytrynianowe, znacznie silniej kompleksujące Ni(II). To oznacza znacznie mniejszą szybkość osadzania Ni-P w całym zakresie stosowanych wartości pH roztworu, bardziej dogodnie jest osadzać w sposób kontrolowany cienkie powłoki Ni-P na danym podłożu. Roztwór cytrynianowy cechuje wysoka zawartość fosforu w całym zakresie stosowanych pH (10÷11% mas), prawie niezależna od zmian tego parametru. Z kolei roztwór glicynowy posiada większe możliwości zmian zawartości fosforu - od prawie 9% mas. w zakresie kwaśnym do poniżej 2% mas. w obszarze alkalicznym (rys. 2).

Proces niklowania włókniny

Scharakteryzowane wyżej roztwory zastosowano do badań procesów metalizacji tkaniny węglowej. Więk-

szość doświadczeń wykonano dla tkaniny z włókien typu Tenax 5631 HTA. Już doświadczenia wstępne wykazały, że stopień odpłukania wiązek włókien z pozostałości zaokludowanych śladów rozpuszczalnego $PdCl_2$ jest znacznie bardziej krytyczny aniżeli dla kształtek ceramicznych. Niedostateczne płukanie powodowało szybkie wystąpienie samorozkładu roztworu - burzliwej reakcji w całej jego objętości z wydzieleniem proszku Ni-P, skutkujące zatrzymaniem procesu metalizacji na podłożu. Zwiększenie czasu płukania po aktywacji i skrócenie czasu metalizacji (roztwór C) pozwoliło na osadzanie bez samorozkładu dla obu roztworów w badanym zakresie pH. Badania porównawcze (tabele 3 i 4) wskazały na istotne różnice w przebiegu procesu na kształtkach ceramicznych i na wiązkach włókien węglowych. Podczas metalizacji podłoża ceramicznych obserwujemy stały, powolny wzrost szybkości osadzania wraz ze wzrostem pH roztworu, natomiast z wpływem czasu osadzania szybkość nieznacznie spadała, co można wiązać z wyczerpywaniem się składników roztworu. Metalizacja włókien węglowych zachodziła z dużym wzrostem szybkości w obszarze kwaśnym oraz znacznym zahamowaniem wzrostu szybkości procesu w zakresie alkalicznym. Wraz z upływem czasu osadzania ilość osadzonego Ni nieznacznie rosła. Wyliczona grubość warstw Ni-P na ceramice kształtowała się w zakresie $0,5 \div 2 \mu m$, podczas gdy dla włókien węglowych uzyskano jedynie w granicach $0,1 \div 0,5 \mu m$. Uzyskiwano też nieco wyższe zawartości fosforu w warstwach osadzonych na włókninie. Wskazuje to na możliwość dodatkowego wyczerpywania się roztworu wokół włókien w wiązce (proces metalizacji ceramiki i włókien prowadzono bez intensywnego mieszania roztworu). W doświadczeniach następnego etapu prac przeprowadzone będą próby zastosowania ultradźwiękowego mieszania tak podczas przygotowania podłoża, jak i następnej metalizacji tkaniny.

TABELA 3. Charakterystyka niklowania ceramiki dla zmiennych czasów osadzania i pH

TABLE 3. Characterization of ceramics Ni-P coating for different pH and deposition time

| Roztwór czas/ min | Szybkość osadzania Ni, mg/cm ² s | | | | |
|-------------------|---|----------|----------|----------|----------|
| | pH = 3,5 | pH = 4,5 | pH = 6,0 | pH = 7,5 | pH = 8,5 |
| A 10 | 2,6 | 4,4 | 9,2 | 12,1 | 17,2 |
| A 20 | 2,0 | 3,5 | 7,9 | 8,7 | 15,9 |
| A 30 | 1,5 | 3,4 | 9,4 | 12,5 | 15,8 |
| C 10 | 0,2 | 2,4 | 5,0 | 4,4 | 5,2 |
| C 20 | 0,4 | 2,2 | 3,3 | 3,7 | 3,8 |
| C 30 | 0,7 | 1,8 | 3,1 | 3,8 | 4,2 |

Morfologia powierzchni poniklowanych włókien

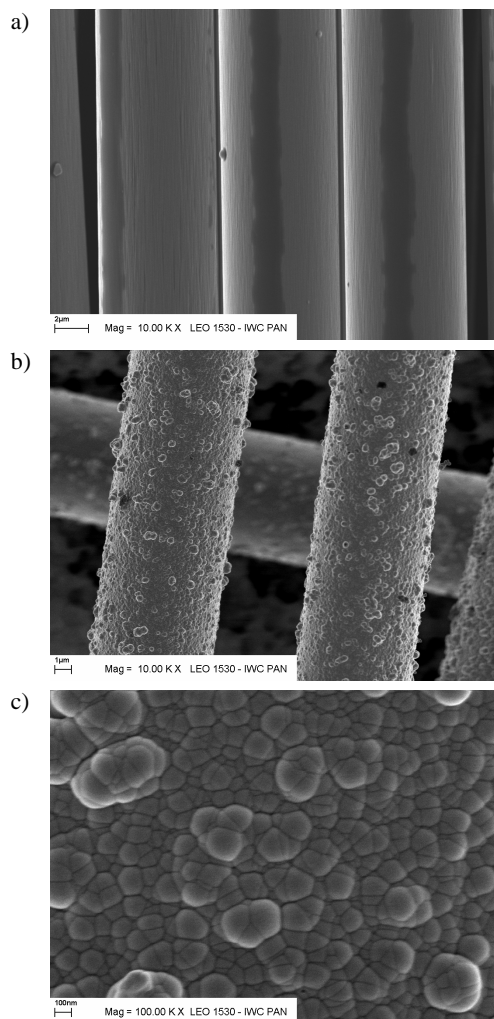
Analiza obrazów SEM włókien węglowych przed i po metalizacji Ni-P wykazała, że faza metaliczna osadza się w postaci cienkiej warstwy, zbudowanej z he-

misferycznych ziaren o średnicy od kilkunastu do około 100 nm (rys. 3). Warstwy osadzone z obu typów roztworów różnią się wyraźnie morfologią, co może wpływać na stopień adhezji osnowy aluminiowej do pometalizowanych włókien węglowych.

TABELA 4. Charakterystyka niklowania włókien dla zmiennych czasów osadzania i pH
TABLE 4. Characterization of fibers Ni-P coating for different pH and deposition time

| Roztwór czas/ min | Szybkość osadzania Ni, mg Ni/mg C | | | | |
|-------------------------|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| | pH = 3,5 | pH = 4,5 | pH = 6,0 | pH = 7,5 | pH = 8,5 |
| A 10 | 0 | 1,7/2 | 8,8/13 | 9,0/14 | 11/15 |
| A 20 | 0,2/5 | 2,0/6 | 20/26 | 20/25 | 21/27 |
| A 30 | 0,4/5 | 3,9/8 | 25/33 | 11/27 | 38/45 |
| C 10 | 0 | 0,58/5 | 1,3/5 | 1,2/5 | 1,2/5 |
| C 20 | 0 | 0,88/5 | SR* | SR | SR |
| C 30 | 0 | SR | SR | SR | SR |

*SR - samorozkład roztworu



Rys. 3. Obrazy SEM powierzchni włókien węglowych Tenax: a) przed metalizacją; b) po metalizacji Ni-P z roztworu glicynowego; c) powłoka Ni-P z tego roztworu

Fig. 3. SEM image of carbon fibre surfaces (Tenax type): a) before metallization; b) after Ni-P metallization - glycine bath; c) the same bath, nanostructure of Ni-P

Warstwy Ni-P osadzone z roztworu cytrynianowego cechowała bardziej drobnoziarnista mikrostruktura, wynikająca prawdopodobnie z większej skłonności tego roztworu do tworzenia zarodków metalicznych (a stąd i do samorozkładu, podczas odpadania tych zarodków do objętości roztworu). Roztwór glicynowy o znacznie większej szybkości metalizacji pozwalał na szybszą koalescencję rosnących ziaren na podłożu i tym samym zatrzymanie ich na powierzchni włókien. Wprowadzenie stabilizatorów do składu roztworu może zapobiec samorozkładowi i chociaż utrudnia kontrolę procesu, może potencjalnie przyczynić się do kształtowania morfologii powierzchni powłok, optymalnej dla procesu wytwarzania kompozytu MMC.

WNIOSKI

Wykonane badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Warstwa ochronna na badanych włóknach węglowych może być usunięta zarówno na drodze wygrzewania w powietrzu (500°C), jak i działania organicznych rozpuszczalników (aceton, toluen) oraz roztworów wodnych HNO₃, H₂O₂, NaOH. Wystarczające jest już 30 min działanie acetonu dla dalszej całkowitej metalizacji tego podłoża.
- Włókna węglowe, oczyszczone acetonem, poddawały się dobrze dwustopniowej aktywacji katalitycznej SnCl₂/PdCl₂, wymagane jest jedynie bardziej intensywne płukanie po aktywacji.
- Roztwory cytrynianowe i glicynowe do bezprądowego osadzania Ni-P pozwalają na prowadzenie tego procesu w szerokich granicach szybkości metalizacji oraz zawartości fosforu w osadzanych warstwach.
- Przejsie od metalizacji kształtek ceramicznych do metalizacji włókien węglowych zmienia nieco charakterystyki procesu osadzania Ni-P, głównie pod względem zmian szybkości metalizacji w czasie, w mniejszym stopniu pod względem składu osadzanych warstw.

Badania wykonane w ramach prac statutowych Politechniki Warszawskiej.

LITERATURA

- Hyla I., Śleziona J., Podstawy procesów fizykochemicznych w wybranych technologiach wytwarzania kompozytów metalicznych, Wyd. Pol. Śląskiej, Gliwice 1993.
- Chung D.D.L., Carbon Fiber Composites, Chapter 7: Metal matrix composites, Butterworth-Heinemann, Boston 1994, 125-144.
- Carbon Fibers, ed. J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, S. Rebouillat, Marcel Dekker Inc., N. York 1998.
- Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Witemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., Kompozyty, Wyd. 2, OWPW, Warszawa 2003.

- [5] Morgan P., Carbon fibers and their composites, Chapter 16: Carbon fibers in metal matrices, CRC Press, Boca Raton 2005, 629-656.
- [6] Bala H., Wstęp do chemii materiałów, WNT, Warszawa 2003.
- [7] Patejuk A., Gabrylewski M., Wpływ parametrów technologicznych wytwarzania na jakość materiału kompozytowego na osnowie aluminium zbrojonego włóknami węglowymi, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 3, 91.
- [8] Abraham S., Pai B.C., Satyanarayana K.G., Vaidyan V.K., Studies on nickel coated carbon fibres and their composites, *J. Mater. Sci.* 1990, 25, 2839.
- [9] Shi Z., Wang X., Ding Z., The study of electroless deposition of nickel on graphite fibers, *Appl. Surf. Sci.* 1999, 140, 106.
- [10] Urena A., Rams J., Escalera M.D., Sanchez M., Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation, *Composites Sci. Technol.* 2005, 65.
- [11] Rams J., Urena A., Escalera M.D., Sanchez M., Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites, *Composites* 2007, Part A, 38, 566.
- [12] *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (ed. G.O. Mallory, J.B. Hajdu), AESF Publ., Orlando 1990.
- [13] Riedel W., *Electroless Nickel Plating*, ASM Int., Materials Park OH, 1991.
- [14] Sisti M., Ruffini A., *Products Finishing on Line*, www.pfonline.com, Gardner Publ. Inc., Nov. 2004, *Electroless Nickel: Technology, Properties and Applications*.
- [15] Sajfullin R.S., *Nieorganiczeskije kompozicionnyje materialy*, Chimija, Moskwa 1983.
- [16] Balaraju J.N., Narayanan S., Seshadri S.K., Electroless Ni-P composite coatings, *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, 807.
- [17] Rodziewicz M., Awietjan S., Boczkowska A., Kurzydłowski K.J., The influence of carbon roving impregnation technology on the structure and properties of carbon-epoxy composites, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 1, 25.
- [18] Jahazi M., Jalilian F., The influence of thermochemical treatments on interface quality and properties of copper/carbon-fibre composites, *Composites Sci. Technol.* 1999, 59, 1969.
- [19] Tzeng S.S., Chang F.Y., Electrical resistivity of electroless nickel coated carbon fibers, *Thin Solid Films* 2001, 388, 143.
- [20] Park S.J., Jang Y.S., X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy studies of Ni-P deposited onto carbon fiber surfaces: impact properties of carbon-fiber-reinforced matrix, *J. Coll. Interface Sci.* 2003, 263, 170.
- [21] Huang C.Y., Mo W.M., Roan M.I., The influence of heat treatment on electroless-nickel coated fibre (ENCF) on the mechanical properties and EMI shielding of ENCF, reinforced ABS polymeric composites, *Surf. Coat. Technol.* 2004, 184, 123.
- [22] Tzeng S.S., Catalytic graphitization of electroless Ni-P coated PAN-based carbon fibers, *Carbon* 2006, 44, 1986.
- [23] Hall I.W., Manrique F., Surface treatment of carbon fibers for aluminum alloy matrix composites, *Scripta Metallurg. Mater.* 1995, 33(12), 2037.
- [24] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Kuziak J., Michalski J., Konopka K., Bezprądowa metalizacja proszków korundowych dla wytwarzania niskofosforowych kompozytów $Al_2O_3/Ni-P$, *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 2, 52.
- [25] Huang C.Y., Pai J.F., Optimum conditions of electroless nickel plating on carbon fibres for EMI shielding effectiveness of ENCF/ABS composites, *Eur Polym. J.* 1998, 34(2), 261.
- [26] Bielińska A., Bieliński J., Kontrola analityczna procesu bezprądowego osadzania Ni-P, *Inż. Powierzch.* 2001, 6(4), 14.
- [27] Bieliński J., Bielińska A., Gajewska A., Związki buforujące w roztworach do bezprądowego osadzania Ni-P, *Inż. Powierzch.* 2002, 7(3), 41.