

Jerzy Bieliński¹, Anna Broda^{2*}, Rafał Kozera³, Alicja Bielińska⁴, Anna Boczkowska⁵, Krzysztof J. Kurzydłowski⁶

^{1,4} Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa, Poland

^{2,3,5,6} Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

* Corresponding author. E-mail: abroda@o2.pl

Otrzymano (Received): 09.02.2010

ROLA PARAMETRÓW BEZPRĄDOWEJ METALIZACJI W PROCESIE WYTWARZANIA PRE-KOMPOZYTU Ni-P/WŁÓKNA WĘGLOWE

Przedstawiono badania nad bezprądową metalizacją włókien węglowych poprzez osadzanie na ich powierzchni warstw Ni-P. Celem prac było szczegółowe określenie roli parametrów decydujących o składzie stopów Ni-P oraz o ich grubości, a mianowicie: składu roztworu (stężenia soli niklu i reduktora, związku buforującego, stabilizatora, zwilzacza) i jego pH oraz temperatury, a także czasu osadzania i ilości oraz rodzaju metalizowanych włókien. Ze względu na wymagania dalszego procesu infiltracji prekompozytu Ni-P/C przez stopy aluminium ograniczono do minimum (2÷3% mas.) zawartość fosforu w Ni-P oraz grubość tych powłok (poniżej 1 μm). Proces metalizacji, po odpowiednim przygotowaniu włókien, prowadzono z roztworów zawierających NiSO₄ - 0,1/0,2 M; NaH₂PO₂ - 0,1/0,2 M; glicynę - 0,2/0,42 M oraz stabilizatory - NaNO₂, NaAsO₂, NH₄SCN, Na₂MoO₄, SC(NH₂)₂ (stężenia 0,01÷1 mM) i zwilzacze (sole amin czwartorzędowych o stężeniu 0,5÷1 mM). Wartość pH zmieniano od 4,5 do 8,5, a temperaturę od 60 do 80°C przy czasach osadzania od 5 do 60 minut. Podłożem były wiązki włókien węglowych firmy Tenax, zawierające od 3k do 24k włókien o średnicy 7 μm, a także tkaniny z tych wiązek oraz kształtki mullitowe (jako podłoża testowe). Stwierdzono, że w warunkach ograniczonych zmian pH podstawowym parametrem kształtowania składu warstw Ni-P jest stosunek stężeń NiSO₄/NaH₂PO₂ w roztworze, a grubość powłok najlepiej ustalać poprzez zmiany czasu metalizacji. Szybkość przyrostu grubości powłoki Ni-P zależy też istotnie od rodzaju wiązek.

Słowa kluczowe: bezprądowe osadzanie Ni-P, parametry metalizacji włókien węglowych, pre-kompozyty MMC

THE SIGNIFICANCE OF PROCESS PARAMETERS IN ELECTROLESS Ni-P COATING FOR FABRICATION OF Ni-P/C-FIBERS PRECOMPOSITE

The investigation of the electroless metallization of carbon fiber is presented here in aim to establish the significance of main process parameters steering the Ni-P alloy composition and deposition rate (thickness of coating). The role of bath composition (Ni-salt, reducer, complexing-buffering additive, stabilizer, wetting agent), pH value, temperature and deposition time, as well as kind of carbon fiber, were the object of investigation. The requirements for Ni-P/C-fiber/aluminum composite fabrication limited the P-content to 2÷3% and coating thickness to less than 1 μm. The metallization process, after proper carbon fiber pretreatment, was performed in baths containing: NiSO₄, NaH₂PO₂, glycine, stabilizers and wetting agents. The pH was changed in range 4.5-8.5, temperature 60-80°C and deposition time from 5 to 60 min. As substrate for metallization the roving and fabric of Tenax produced carbon fibers (3÷24k filaments with 7 μm diameter), as well as mullite test samples was used. The results of experiments, at limited changes of pH in bath, indicated that the ratio of NiSO₄/NaH₂PO₂ concentration is the main factor determining the P-content and the Ni-P deposition time is the best factor for fixing the coating thickness. The increase rate of Ni-P coating thickness depend also on the kind of carbon fiber roving.

Keywords: electroless Ni-P deposition, parameters of metallization of carbon fibers, MMCs precomposites

WPROWADZENIE

Kompozyty z osnową metalową stanowią współcześnie ważną grupę materiałów konstrukcyjnych w przemyśle motoryzacyjnym, lotniczym i innych. Wzrastający udział wśród tych materiałów posiadają kompozyty ze stopów metali lekkich (aluminium, ale i magnez) wzmacniane włóknami węglowymi [1-4]. Istotnymi problemami w technologii wytwarzania kompozytu aluminium-włókno węglowe jest zła zwilżalność włókna węglowego przez stopy Al oraz tworzenie się szkodliwych węglików glinu podczas infiltracji włókien

ciekłym metalem [1, 3, 5, 6]. Spośród różnych rozwiązań pokonania tych problemów należy wymienić zastosowanie metalicznych warstw pośrednich, osadzanych na włókno węglowe, które zapewniają dobrą zwilżalność i równocześnie stanowią barierę ochronną przed reaktywnym oddziaływaniem Al na włókno. W literaturze wzmiankowane są warstwy pośrednie z Cu, Ni oraz ich stopów (Ni-P, Ni-B), osadzone na włóknach na drodze chemicznej lub elektrochemicznej [1, 3, 7-10]. Metoda elektrochemiczna, chociaż tańsza od metod

chemicznych [11, 12], nie pozwala na równomierne pokrycie wiązek włókien i tkanin węglowych (kłopoty z doprowadzeniem prądu i zły rozkład pola elektrycznego wewnątrz takich podłoży).

Wśród metod chemicznych, stosowanych do metalizacji włókien węglowych, najczęściej wymieniana jest metoda bezprądowego, katalitycznego osadzania metali, głównie niklowania, rzadziej miedziowania. Łatwe użytkowanie tej metody metalizacji w skali laboratoryjnej powoduje, że jest chętnie i często stosowana również do wytwarzania kompozytów [13, 14]. Najczęściej stosuje się proces osadzania Ni-P, co prawdopodobnie wynika zarówno z dużej stabilności roztworów do metalizacji, jak i właściwości powłok Ni-P (duża odporność na ścieranie i korozję). Stąd proces ten był wypróbowany i do metalizacji włókien węglowych przeznaczonych do dalszego wytwarzania kompozytu z osnową metaliczną ze stopów aluminium [2, 3].

Nieliczne są publikacje z szerszymi opisami bezprądowego osadzania Ni-P na włóknach węglowych, przeznaczonych do kompozytów MMC [15-19]. Szczególnie brak jest oceny wagi i możliwości zmian wszystkich czynników procesowych oraz powiązania parametrów przebiegu metalizacji z dalszymi wymaganiami procesu infiltracji stopami aluminium. Nie ma w tych opisach wymagań dla grubości powłoki Ni-P, zawartości fosforu w powłoce czy morfologii powierzchni. Te liczne luki literaturowe spowodowały konieczność bardziej szczegółowego opracowania procesu metalizacji włókien węglowych w koordynowanym przez Wydział Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej projekcie wytwarzania kompozytów MMC typu włókno węglowe-aluminium¹. Dotyczyło to zarówno procesów przygotowania powierzchni włókien węglowych [20], jak i samego procesu bezprądowego osadzania Ni-P na włóknie Tenax, co jest tematem poniższej publikacji.

METODYKA BADAŃ

Materiałem do metalizacji były włókna węglowe firmy Tenax typ HTA40 w postaci wiązek zawierających od 3000 do 24 000 włókien o średnicy ok. 7 μm. Wytworzone z poliakrylonitrylu włókna były pokryte epoksydową warstwą ochronną (sizing), którą należało usunąć ze względu na jej pirolizę podczas końcowej infiltracji ciekłym metalem. Wyjściowe wiązki cięto na odcinki 10÷20 cm i usuwano otoczkę epoksydową [20] przez wygrzewanie próbek przez 1 godzinę w piecu komorowym w atmosferze powietrza (450÷500°C). Próbki pozbawione sizingu poddawano aktywacji katalitycznej - wytworzenia zarodków katalitycznych Pd, inicjujących proces metalizacji. Następowo to w kolejnych operacjach [21] zanurzania wiązek na czas 2÷15 min do roztworu SnCl₂ + HCl oraz PdCl₂ + HCl z płukaniem wodą po tych procesach.

Próbki po naniesieniu katalizatora przenoszono natchmiast do termostatowanego naczynia (200 dm³) z roztworem do osadzania Ni-P. Umieszczone pionowo odcinki wiązek (10÷20 cm) poddawano metalizacji przez czas 15÷30 min w temperaturze z zakresu 60÷80°C. Roztwory do metalizacji zawierały następujące składniki: siarczan niklu(II) NiSO₄ - 0,1/0,2 M; podfosforyn sodu (NaH₂PO₂, reduktor) - 0,05/0,2 M; kwas aminooctowy (glicyna, związek buforująco-kompleksujący) - 0,2/0,42 M. Wartość pH ustalano w zakresie 4,5÷8,5 za pomocą NaOH. W dalszych seriach do poszczególnych roztworów przed osadzaniem wprowadzano dodatkowo stabilizatory - związki zapobiegające samorozkładowi [22] i związki powierzchniowo czynne (zwilżające). Jako stabilizatory stosowano: NaNO₂ (0,5÷1 mM), NaAsO₂ (0,1÷0,05 mM), NH₄SCN (0,005÷0,01 mM), Na₂MoO₄ (0,1÷0,2 mM) i tiomocznik SC(NH₂)₂ (0,01÷0,02 mM). Jako zwilżacze stosowano sole amin czwartorzędowych o stężeniu 0,5÷1 mM (jodek tetrametyloamoniowy TMAI, jodek tetrabutylamoniowy TBAI, bromek cetyltrimetyloamoniowy CTAB).

Próbki wiązek z warstwą Ni-P poddawano analizie chemicznej [23], skąd wyznaczano skład stopu. Szybkość procesu charakteryzowano przez masę Ni osadzoną na jednostkowym odcinku wiązki (w mg/cm·s) oraz przez grubości warstw (w μm). Morfologię i strukturę powierzchni włókien z powłokami Ni-P, a także grubość powłoki i jej jednorodność (adhezja) określano z obserwacji obrazów mikroskopowych SEM (HRSEM HITACHI S5500).

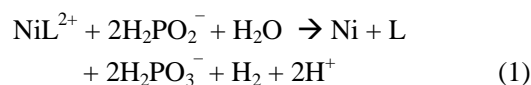
WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

Wykonane badania miały na celu określenie wagi poszczególnych parametrów procesu metalizacji oraz ustalenie ich wpływu na przebieg procesu pod względem kształtowania szybkości metalizacji i składu powłok Ni-P, a także stabilności roztworu. Doświadczenia uzyskane na tym etapie badań zostały wykorzystane do opracowania parametrów metalizacji tkaniny z włókien węglowych.

Kształtowanie szybkości metalizacji i grubości warstw Ni-P

Szybkość procesu bezprądowej metalizacji w badanych roztworach można zmieniać przede wszystkim poprzez zmiany stężenia składników roztworu i jego pH oraz temperatury.

Przebieg procesu niklowania obrazuje reakcja podstawowych składników roztworu:



gdzie L - ligand kompleksujący Ni(II), wprowadzany przez związek kompleksująco-buforujący (glicyna).

¹ Projekt polsko-niemiecki „Kompozyty o osnowie aluminiowej ze wzmocnieniem tekstylnym typu 3-D (3D-CF/Al-MMC) dla elementów podlegających złożonym obciążeniom w przemyśle samochodowym i w budowie maszyn”.

Reakcja jest autokatalityczna. Znaczne ograniczenia kinetyczne tej reakcji powodują, że jej szybkość można wydatnie zwiększać przez zwiększenie temperatury roztworu [11, 24].

Proces metalizacji, jak każdy chemiczny proces przemysłowy, powinien być prowadzony z najwyższą możliwą szybkością, a zatem w możliwie najkrótszym czasie osadzania. Dyktują to nie tylko czynniki ekonomiczne, ale również większa skłonność roztworu do samorozkładu² [11]. Szybkość bezprądowego osadzania stopów Ni-P, zgodnie z reakcją (1), można zwiększyć poprzez zwiększenie stężeń soli Ni(II) i podfosforynu. Rośnie jednakże prawdopodobieństwo zachodzenia samorozkładu. Ograniczone są też możliwości sterowania szybkością procesu poprzez zmiany stężenia glicyny.

Wykonane obecnie badania pozwoliły stwierdzić, że w roztworze glicynowym najbardziej efektywnymi parametrami sterującymi szybkością i zarazem grubością powłok Ni-P są pH i temperatura roztworu (tabele 1, 2). Zastosowany roztwór cechują duże możliwości zmian szybkości metalizacji i składu warstw Ni-P [21, 24, 26]. Potwierdzają to i obecnie uzyskane dane (tabele 1, 2), wskazując, że głównym parametrem zmian szybkości i składu warstw jest wartość pH roztworu. Widoczny jest znacznie większy spadek pH roztworu w trakcie metalizacji włókien (z wyjściowej pH = 8,5 nawet do wartości z zakresu 6÷7). Zmiany pH podczas osadzania na włóknach powodowały mniejsze zmiany szybkości metalizacji, aniżeli to było dla gładkiej ceramiki mulitowej.

TABELA 1. Osadzanie Ni-P na mulicie - zmiany składu roztworu, pH i temperatury

TABLE 1. Ni-P deposition on mullite for different bath composition, pH and temperature

	NiSO ₄ / NaH ₂ PO ₂	glicyna/ ST	pH/T	V mg/m ² ·s	% mas. P
mulit	0,1/0,2	0,2+ST	8,5/70	13,7	3,6
	0,1/0,1	0,2+ST	8,5/70	5,7	1,4
	0,1/0,1	0,21+ST	8,5/70	8,7	1,7
	0,1/0,05	0,2+ST	8,5/70	1,0	1,3
	0,2/0,1	0,3+ST	8,5/70	2,2	0,9
	0,2/0,1	0,4+ST	8,5/70	9,1	1,5
	0,1/0,2	0,2/-	4,5/70	4,0	10,1
	0,1/0,2	0,2/-	8,5/70	18,9	2,9
	0,1/0,2	0,2/-	8,5/60	0,3	nie ozn.
	0,1/0,2	0,2/-	8,5/70	18,9	2,9
	0,1/0,2	0,2/-	8,5/80	15,7 R	2,1

ST - tiomocznik + bromek cetylotrimetyloamoniowy;

R - samorozkład roztworu

² Samorozkład roztworu w bezprądowej metalizacji polega na gwałtownym, nieprzewidywalnym w czasie przebiegu reakcji redoks, z wydzielaniem proszku niklu w całej objętości reaktora i zahamowaniu dalszego procesu na podłożu.

TABELA 2. Osadzanie Ni-P na włóknach - zmiany składu roztworu, pH i temperatury

TABLE 2. Ni-P deposition on C-fibers for different bath composition, pH and temperature

włók- no C	NiSO ₄ / NaH ₂ PO ₂	Gly/ST	pH/T	grub. μm/h	% mas. P
3k	0,1/0,2M	0,2+ST	8,5/70	5,51	3,8
3k	0,1/0,1M	0,2+ST	8,5/70	1,95	1,8
3k	0,1/0,05M	0,2+ST	8,5/70	0,87	1,3
3k	0,2/0,1M	0,3+ST	8,5/70	1,83	1,7
3k	0,2/0,1M	0,42+ST	8,5/70	4,38re	2,2
6k	0,1/0,2M	0,2/-	4,5/70	0,45	9,6
6k	0,1/0,2M	0,2/-	8,5/70	1,32 R	3,5
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	6,0/70	3,96	3,6
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	7,5/70	5,58	2,0
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	8,5/70	3,36	2,2
12k	0,1/0,2M	0,21+ST	6,0/70	3,28	5,6
12k	0,1/0,2M	0,21+ST	7,5/70	4,46	2,9
12k	0,1/0,2M	0,21+ST	8,5/70	5,17	2,3
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	8,5/60	3,70	2,5
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	8,5/70	5,15	2,3
12k	0,2/0,2M	0,42+ST	8,5/80	5,35	2,1

R - samorozkład roztworu;

re - reaktywacja podłoża przed metalizacją

Postępy prac nad wytwarzaniem kompozytu C/Ni-P/Al stworzyły równocześnie bardziej ścisłe wymagania dla osadzanych powłok stopowych. Ze względu na możliwość tworzenia się kruchych faz stopów niklu z Al i fosforu z Al należało zmniejszyć do minimum zawartość fosforu w Ni-P oraz ograniczyć grubość powłok stopowych poniżej 1 μm, a nawet do 0,5 μm. Konieczne było więc ograniczenie zakresu pH roztworu do roztworów alkalicznych, co spowodowało, że grubość osadzanych warstw mogła być w praktyce zmieniana poprzez zmiany temperatury (i szybkości metalizacji) oraz czasu osadzania. Stwierdzono przy tym (tabele 1, 2), że proces metalizacji włókien, w przeciwieństwie do ceramiki, cechuje zawężony zakres zmian temperatury, ze względu na występowanie niepełnego pokrycia powierzchni podłoża już w temperaturze 60°C (i poniżej) oraz zachodzenie samorozkładu już w temperaturze 80°C (i powyżej). Zatem realnie użytecznym parametrem zmian grubości powłok stał się czas osadzania Ni-P (tab. 3). Należy zauważyć, że grubość powłok nie rośnie wprost proporcjonalnie do czasu osadzania, gdyż następuje stopniowe zużycie głównych reagentów i szybkość metalizacji spada. Dane przytoczone w tabeli 3 wskazują, że o ile dla mulitu zmniejszenie szybkości nie przekracza 15% po 1 h metalizacji, o tyle dla wiązek włókien węglowych już po 0,5 h następuje wyraźne zahamowanie przebiegu procesu

i przyrostu grubości powłok. Osadzanie warstw znacznie grubszych ponad 1 μm wymagałoby w tych warunkach albo znacznego zwiększenia objętości roztworu, albo periodycznego uzupełniania brakujących składników.

TABELA 3. Osadzanie Ni-P na mulicie i włóknach - zmiany czasu osadzania

TABLE 3. Ni-P deposition on mullite and C-fibres for different deposition time

Rodzaj podłoża	Czas metalizacji, min					
	5	10	15	20	30	60
MU V mg/m ² ·s	-	-	18,9	-	16,3	14,4
W 3k μm	0,8	1,1	1,4	1,8	1,9	-
W 12k μm	0,3	0,4	0,5	0,8	1,1	-
MU %P	-	-	2,9	-	2,8	2,9
W 3k %P	3,5	3,8	3,8	3,9	3,6	-
W 12k %P	3,5	3,8	4,0	3,9	4,0	-

Wyniki zamieszczone w tabeli 3 wskazują też wyraźnie, że podczas metalizacji wiązek włókniny znacznie posiada nie tylko ilość wiązek (ważne dla metalizacji tkaniny z włókien węglowych), ale i rodzaj wiązek, tzn. ilość włókien w danym rodzaju wiązki. Dokonano porównania metalizacji różnych rodzajów wiązek dostarczanych przez firmę Tenax (w postaci wiązek lub tkanin z różnymi wiązkami: 3k, 6k, 12k, 24k). Jest widoczne, że dla stałego czasu i pozostałych warunków metalizacji zwiększenie 8-krotne ilości włókien w wiązce powodowało 2÷3-krotny spadek grubości powłoki (tab. 4). Takich dużych zmian grubości nie zaobserwowano w doświadczeniu z samą zmianą ilości podłoża - ani dla mulitu, ani dla włókien. Może to wskazywać na znaczne utrudnienia w metalizacji głębiej położonych włókien w wiązce (a nawet zalepania włókien metalem na powierzchni wiązki, bez pełnego pokrycia włókien wewnętrznych). Potwierdzeniem tego przypuszczenia są doświadczenia porównawcze dla wiązek wygrzewanych wstępnie w piecu w dwóch temperaturach (tab. 4). Wygrzewanie w temperaturze 500°C, po którym obserwowano całkowite „rozsypanie się” wiązki, powodowało, że powłoki Ni-P posiadały większą średnią grubość. Opisane tu wyniki doświadczeń są bardzo istotne dla opracowania warunków metalizacji tkanin z włókien węglowych, dla których dostęp roztworu do powierzchni pojedynczego włókna jest jeszcze bardziej ograniczony. Jednym ze sposobów zwiększenia wnikania roztworu pomiędzy włókna jest zastosowanie zwilżających związków powierzchniowo czynnych oraz działanie mechaniczne fali ultradźwiękowej. Wzmiankowane jest stosowanie ultradźwięków,

lecz jedynie na etapie aktywacji katalitycznej włókien węglowych [7, 17, 20]. Wykonane obecnie badania wstępne nad zastosowaniem ultradźwięków w etapach aktywacji katalitycznej i bezprądowej metalizacji włókien będą przedmiotem oddzielnej publikacji.

TABELA 4. Osadzanie Ni-P na mulicie i włóknach - zmiany powierzchni podłoża

TABLE 4. Ni-P deposition on mullite and C-fibers for different surface of substrates

Rodzaj podłoża do metalizacji	Ilość próbek w doświadczeniu			
	A	B	C	D
MU V mg/m ² ·s	5s: 22,6	10s: 21,2	20s: 21,2	40s: 19,8
W grub. μm	1w: 0,25	2w: 0,25	4w: 0,24	8w: 0,24
W 400* grub. μm	1w 3k: 1,2	1w 6k: 0,8	1w 12k: 0,5	1w 24k: 0,3
W 500** grub. μm	1w 3k: 1,3	1w 6k: 1,0	1w 12k: 0,7	1w 24k: 0,6
MU %P	5s: 3,3	10s: 3,4	20s: 4,0	40s: 4,2
W 3 cm %P	1w 6k: 3,2	2w 6k: 3,6	4w 6k: 3,8	8w 6k: 4,2
W 400 15 cm %P	1w 3k: 4,6	1w 6k: 5,0	1w 12k: 5,3	1w 24k: 4,6
W 500 15 cm %P	1w 3k: 5,5	1w 6k: 4,4	1w 12k: 4,1	1w 24k: 5,5

*) wiązki wygrzewane w temp. 400°C;

**) wiązki wygrzewane w temp. 500°C

W procesach bezprądowego niklowania w skali przemysłowej zalecane jest stosowanie stabilizatorów, związków zapobiegających samorozkładowi roztworu, natomiast dodatki zwilżaczy są stosowane często w bezprądowym miedziowaniu, np. otworów w płytkach drukowanych [11, 24, 27, 28]. Stosowany w obecnej pracy roztwór glicynowy jest stosunkowo stabilny i nie ulegał samorozkładowi podczas metalizacji ceramiki (tab. 1). Jednak już podczas metalizacji wiązek włókien rozkład zachodził sporadycznie, a podczas prób metalizacji tkaniny czas życia roztworu nie przekraczał 5 min.

Wykonano doświadczenia przesiewowe dodatku szeregu stabilizatorów znanych z literatury [11, 24]. Stwierdzono, że do metalizacji włókniny przydatne mogą być m.in. azotany(III), tiocyjaniany oraz tiomocznik (tab. 5), z czego ten ostatni cechowało działanie stabilizujące w szerszym zakresie stężeń [22]. Wadą tego dodatku może być względnie grubokrystaliczna struktura ziaren Ni-P. Równolegle prowadzono badania nad dodatkami związków powierzchniowo czynnych (zwilżających) do roztworu niklowania w celu tak poprawy wnikania roztworu pomiędzy włókna, jak i ułatwienia usuwania pęcherzyków gazowego wodoru z włókien. Wstępne testy przesiewowe zastosowano do około 10 związków z grupy organicznych czwartorzęd-

dowych soli amoniowych. Tabela 5 charakteryzuje wpływ wybranych związków na przebieg osadzania. Stwierdzono, że związki te w większości hamują szybkość nikirowania, chociaż same nie są stabilizatorami. Wyróżniał się bromek cetylotrimetyloamoniowy, którego dodatek nie zmniejszał szybkości nikirowania, a proces osadzania Ni-P przebiegał z intensywnym wydzielaniem piany, co świadczyło o dużym działaniu zwilżającym tego związku. Dalsze badania wykazały, że w parze z tiomocznikiem związek ten może być stosowany również do metalizacji tkaniny węglowej.

TABELA 5. Osadzanie Ni-P na mulicie i włóknach - dodatki stabilizujące i zwilżające

TABLE 5. Ni-P deposition on mullite and C-fibers - stabilizers and wetting additives

Podłoże	Stabilizator mM	Zw. pow. czynny, g/l	V, $\mu\text{m/h}$ (włókno)	V, $\text{mg/m}^2\cdot\text{s}$ (mulit)	% mas. P
MU	brak	brak	-	16,8	2,5
MU	NaNO ₂ 1,0	jw.	-	8,7	2,6
MU	NH ₄ SCN 0,01	jw.	-	7,4	243
MU	TM 0,01	jw.	-	2,4	1,6
MU	brak	CTAB 0,2	-	20,4 R	3,8
MU	brak	TMAI 0,2	-	10,0 R	2,6
MU	brak	TBAI 0,2	-	16,4 R	2,5
W 3k	brak	brak	2,6	-	3,6
W 3k	NaNO ₂ 1,0	brak	3,9	-	3,7
W 3k	NH ₄ SCN 0,01	brak	4,1	-	3,6
W 3k	TM 0,02	brak	6,3	-	3,3
W 3k	brak	TMAI 0,2	2,3	-	3,4
W 3k	brak	CTAB 0,2	3,2	-	4,8
W 12k	TM 0,02	CTAB 0,5	2,7	-	3,6
W 12k	TM 0,02	TMAI 0,5	3,1	-	1,9
W 12k	TM 0,02	brak	3,3	-	2,1

TM - tiomocznik

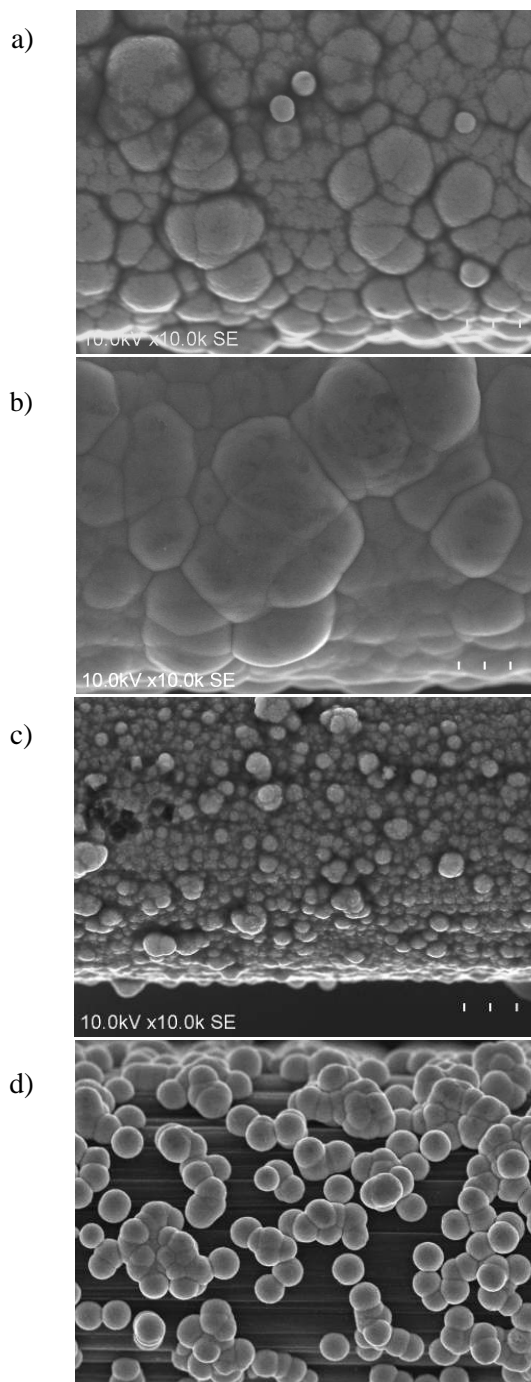
Kształtowanie składu warstw Ni-P

W poprzednich pracach wykazano, że roztwór glicynowy jest unikalny pod względem możliwości zakresu zmian zawartości fosforu w osadzanych powłokach Ni-P; od ponad 8% w środowisku kwaśnym do około 2% w środowisku zasadowym [30]. W przypadku kompozytów MMC z osnową aluminiową, jak wyżej wzmiankowano, korzystne jest maksymalne obniżenie zawartości P w Ni-P, czyli stosowanie roztworów alkalicznych. Stwierdzono, że w roztworach o pH = 8,5 możliwe jest osadzanie na gładkim podłożu ceramicznym

warstw o zawartości fosforu nawet około 1,5% mas. (tab. 1). Roztwory takie zastosowane do metalizacji włókien dały powłoki o średniej zawartości fosforu dochodzącej do 4%. Przyczyną tego wzrostu zawartości fosforu jest prawdopodobnie zakwaszenie tak objętości roztworu, jak i szczególnie przestrzeni międzywłóknowych w wiązkach wraz z wpływem czasu reakcji (1). Ze wzrostem kwasowości roztworu rośnie zawartość fosforu w Ni-P, niezależnie od zastosowanego związku buforująco-kompleksującego [11, 24, 26]. Dodatkowe, chociaż ograniczone, możliwości zmniejszenia zawartości fosforu stwarzają zmiany stosunku Ni(II)/H₂PO₂ w roztworze (tabela 1, 2). Stwierdzono jednak, że obniżenie stężenia podfosforynu do 0,05 M nadmiernie zmniejsza szybkość nikirowania. Zastosowanie roztworów o stężeniu Ni(II) do 0,2 M pozwoliło na zmniejszenie zawartości fosforu do ok. 2%. Konieczne jednak było zwiększenie stężenia glicyny do 0,42 M, aby zapobiec wytrącaniu się szkodliwych hydroksyzwiązków niklu. Wprowadzenie stabilizatorów i ZPC do roztworu powodowało dodatkowe zmiany zawartości fosforu (tab. 5). Dodatek tiomocznika prowadzi do zmniejszenia, a dodatek CTAB - do zwiększenia udziału procentowego P w Ni-P. Wraz z wpływem czasu metalizacji włókien zawartość fosforu nieco wzrasta (tab. 4), natomiast wzrost temperatury powoduje niewielki spadek zawartości fosforu (tab. 2). Nie stwierdzono natomiast określonych tendencji zmian składu Ni-P dla różnych rodzajów włókien (tab. 5).

Morfologia osadzanych powłok Ni-P

Brak jest przesłanek literaturowych, jaka powinna być optymalna struktura powierzchniowa powłok Ni-P na włóknach węglowych z punktu widzenia tak dobrej adhezji do włókna, jak i możliwie powolnej reakcji Ni-P z aluminium. Stosowane zmiany parametrów procesu metalizacji mogą istotnie wpływać na obraz morfologii powierzchni powłok, a więc i ich struktury wewnętrznej oraz zachowanie się w procesie wysokotemperaturowej krystalizacji, a następnie rozpuszczania składników stopu w aluminium. Dla obecnie wykonanych badań, przy ustalonym rodzaju dodatku i ograniczonych zmianach pH roztworu, czynnikiem kształtującym strukturę powłok mogą być pozostałe dodatki funkcjonalne - stabilizatory i zwilżacze. Rysunek 1 przedstawia zróżnicowane struktury na przykładzie powłok uzyskanych z roztworów z dodatkiem stabilizatora - tiomocznika oraz zwilżacza - CTAB. Mikroskopia SEM może być również elementem kontroli prawidłowo prowadzonej aktywacji katalitycznej włókien węglowych. Załączony przykład (rys. 1d) obrazuje niepełne pokrycie powierzchni włókna przez ziarna Ni-P w warunkach złej aktywacji podłoża. Tak osadzone ziarna, o słabej przyczepności, mogą odrywać się z powierzchni włókien, tworząc zarodki dla niekontrolowanego procesu samorozkładu roztworu.



Rys. 1. Obrazy SEM powierzchni włókien węglowych po metalizacji z roztworów: a) bez dodatków; b) z dodatkiem TM 0,02 mM; c) dodatek CTAB; d) powierzchnia włókien po niedostatecznej aktywacji

Fig. 1. SEM images of carbon fiber surfaces after metallization: a) without additives; b) with addition of 0,02 mM TM; c) with CTAB; d) insufficient activation

PODSUMOWANIE

Wykonane badania pozwoliły na wysunięcie następujących wniosków:

- Zastosowane roztwory glicynowe pozwalają osadzać powłoki Ni-P o zróżnicowanym składzie i grubości tak na wiązkach włókien węglowych, jak i na tkaninach z tych wiązek.

- Przy ograniczonej możliwości sterowania składem warstw Ni-P i ich grubością poprzez pH roztworu skład warstw można kształtować przez zmiany stężenia soli niklu i podfosforynu w roztworze, a ich grubość można zmieniać poprzez odpowiedni czas metalizacji włókien.
- Na szybkość narastania grubości powłok Ni-P istotny wpływ ma ilość włókien w wiązce - wzrost grubości jest mniejszy dla wiązek zawierających więcej włókien.
- Stworzenie warunków powtarzalnej metalizacji wiązek, a szczególnie tkanin, wymaga stosowania roztworów zawierających stabilizatory i zwilzacze.
- Opracowane warunki metalizacji stały się podstawą do opracowania procesu metalizacji tkanin z włókniwy węglowej, niezbędnych dla dalszych prac nad wytwarzaniem kompozytu włókno węglowe-stopy aluminium.

Podziękowania

Badania wykonane w ramach bilateralnego polsko-niemieckiego projektu „Kompozyty o osnowie aluminiowej ze wzmocnieniem tekstylnym typu 3-D (3D-CF/Al-MMC) dla elementów podlegających złożonym obciążeniom w przemyśle samochodowym i w budowie maszyn”.

LITERATURA

- [1] Carbon Fibers, ed. J.B. Donnet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, S.Rebouillat, 3rd ed, Marcel Dekker Inc., New York 1998.
- [2] Kostikov V.I., Kilin V.S., Metal matrix composites, [w:] Handbook of Composites, ed. S.T. Peters, Chapman & Hall, London 1998.
- [3] Morgan P., Carbon fibers in metal matrices, [w:] Carbon fibers and their composites, CRC/Taylor & Francis, Boca Raton 2005, 629-656.
- [4] Metal Matrix Composites. Custom-made Materials for Automotive and Aerospace Engineering, ed. Karl U. Kainer, Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2006.
- [5] Steffens H.D., Reznik B., Kruzhanov V., Dudzinski W., Carbide formation in aluminum-carbon fibre-reinforced composites, J. Mater. Sci. 1997, 32, 5413.
- [6] Landry K., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos E., Wettability of carbon by aluminum and aluminum alloys, Mat. Sci. Eng. 1998 A, 254, 99.
- [7] 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.
- [8] Abraham S., Pai B.C., Satyanarayana K.G., Vaidyan V.K., Copper coating on carbon fibres and their composites with aluminum matrix, J. Mater. Sci. 1992, 27, 3479.
- [9] Suzuki T., Umehara H., Hayashi R., Watanabe S., Mechanical properties and metallography of aluminum matrix composites reinforced by the Cu- or Ni-plating carbon multifilament, J. Mater. Res. 1993, 9, 2492.
- [10] Hall I.W., Manrique F., Surface treatment of carbon fibers for aluminum alloy matrix composites, Scripta Metallurg. Mater. 1995, 33(12), 2037.
- [11] Riedel W., Funktionelle Chemische Vernicklung, Leutze Verlag, Saulgau 1989.

- [12] Bieliński J., Bielińska A., Bezprądowe osadzanie metali - podstawy teorii i zastosowania, *Inżynieria Powierzchni* 2005, 10(4), 10.
- [13] Balaraju J.N., Narayanan T.S.N., Seshadri S.K., Electroless Ni-P composite coatings, *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, 807.
- [14] 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.
- [15] Shi Z., Wang X., Ding Z., The study of electroless deposition of nickel on graphite fibers, *Appl. Surf. Sci.* 1999, 140, 106.
- [16] Sharma S.B., Agarwala R.C., Agarwala V., Satyanarayana K.G., Characterization of carbon fabric coated with Ni-P and Ni-P-ZrO₂-Al₂O₃ by electroless technique, *J. Mater. Sci.*, 2002, 37, 24, 5247.
- [17] Urena A., Rams J., Escalera M.D., Sanchez M., Characterization of interfacial mechanical properties in carbon fiber/aluminium matrix composites by the nanoindentation technique, *Comp. Sci. Technol.* 2005, 65, 2025.
- [18] Rams J., Urena A., Escalera M.D., Sanchez M., Electroless nickel coated short carbon fibres in aluminium matrix composites, *Composites* 2007, 38A, 566.
- [19] Fan Y., Yang H., Zhu H., Liu X., Li M., Qu Y., Yang N., Zou G., Metallization of carbon fibers with nickel by electroless plating technique, *Metallurg. Materials Trans. A* 2007, 38A, 2148.
- [20] Kozera R., Bieliński J., Broda A., Bielińska A., Boczkowska A., Kurzydłowski K.J., Przygotowanie powierzchni włókien węglowych dla wytwarzania kompozytów o osnowie metalicznej, *Kompozyty (Composites)* 2009, 9, 1, 78.
- [21] Bieliński J., Broda A., Bielińska A., Boczkowska A., Bezprądowa metalizacja włókien węglowych dla wytwarzania kompozytów MMC, *Kompozyty (Composites)* 2008, 8, 4, 332.
- [22] Broda A., Kozera R., Boczkowska A., Kurzydłowski K.J., Bieliński J., Bielińska A., Strzała A., Bezprądowe niklowanie włókien węglowych - stabilizatory roztworów, *Ochrona przed Korozją* 2009, 52, 11, 476.
- [23] Bielińska A., Bieliński J., Kontrola analityczna procesu bezprądowego osadzania Ni-P, *Inżynieria Powierzchni* 2001, 6(4), 14.
- [24] Bieliński J., Wybrane zagadnienia procesów bezprądowego osadzania warstw niklowo-fosforowych, *Wyd. Pol. Warszawskiej, Warszawa* 1985.
- [25] Tzeng S.S., Catalytic graphitization of electroless Ni-P coated PAN- based carbon fibers, *Carbon* 2006, 44, 1986.
- [26] Bieliński J., Bielińska A., Gajewska A., Związki buforujące co-kompleksujące w roztworach do bezprądowego osadzania Ni-P, *Inżynieria Powierzchni* 2002, 7(3), 41.
- [27] Kanani N., *Electroplating - Basic Principles, Processes and Practice*, Elsevier, New York 2004.
- [28] Elansezhian R., Ramamoorthy B., Nair P.K., Effect of surfactants on the mechanical properties of electroless Ni-P coating, *Surf. Coat. Technol.* 2008, 203, 709.