

Jerzy Bieliński<sup>1</sup>, Alicja Bielińska<sup>2</sup>, Iwona Kulak<sup>3</sup>, Justyna Kuziak<sup>4</sup>  
 Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Jakub Michalski<sup>5</sup>, Katarzyna Konopka<sup>6</sup>  
 Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

## BEZPRĄDOWA METALIZACJA PROSZKÓW KORUNDOWYCH DO WYTWARZANIA NISKOFOSFOROWYCH KOMPOZYTÓW $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$

Przedstawiono badania nad bezprądową metalizacją proszków ceramicznych z roztworów, które umożliwiają znaczne zmniejszenie zawartości P w Ni-P (nawet do zakresu 2÷3% m/m), co pozwala m.in. na podwyższenie temperatury spiekania kompozytu. Metalizacji poddano proszki tlenki glinu typu  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ziarna od 2 do 75  $\mu\text{m}$ ). Zbadano wpływ poszczególnych parametrów bezprądowej metalizacji na skład osadzanych na ceramice warstw stopowych Ni-P (zawartość P) oraz na udział fazy metalicznej w proszkowym kompozycie  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  (szybkość niklowania). W zastosowanych roztworach alkalicznych do bezprądowego niklowania zmieniano stężenia soli niklu, podfosforynu, związku buforująco-kompleksującego (glicyny), pH i temperatury roztworu. Zastosowano metody planowania eksperymentu w celu porównania przebiegu procesu dla poszczególnych rodzajów podłoży. Otrzymane proszki kompozytowe zawierały 1÷20% Ni-P, a zawartość P wynosiła 2÷11% mas. Przedyskutowano rolę poszczególnych parametrów w procesie metalizacji. Wykonano wstępne charakterystyki strukturalno-morfologiczne warstw i proszków oraz spieków kompozytowych.

Słowa kluczowe: bezprądowe osadzanie Ni-P, podłoża proszkowe, kompozyty  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$

## ELECTROLESS METALLIZATION OF $\alpha$ -ALUMINA POWDERS FOR PREPARATION OF LOW-PHOSPHORUS $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$ COMPOSITES

The investigation of the electroless metallization of alumina powders was presented in this work and namely from the low-phosphorus Ni-P deposition bath. So distinct reduction of P-content (even to 2÷3 wt.% range) allows the increase of the temperature in composite sintering process. The electroless metallization was carried on the alumina powders of  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ : Electro-corundum (grains 50÷75  $\mu\text{m}$ ) and corundum Martinswerk (1÷6  $\mu\text{m}$ ). The influence of the particular parameters of electroless metallization on the P-content in deposited Ni-P alloy coatings and on the metallic phase content in the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  powder composite (rate of deposition) was determined. In investigated alkaline electroless nickel baths the concentration of Ni-salts, hypophosphite, buffering/complexing compound (glycine), pH-value and temperature was the subject of changes. Statistical experiment design methods have been applied to characterize and compare the metallization process for different types of powders. The obtained  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composite powders contained from 1 to over 20 wt.% of Ni-P and the P-content in Ni-P was in 2÷11 wt.% range. The possible role of parameters in composite deposition process have been discussed. The introductory structural and morphological characterization of the Ni-P coatings (ca 2% of P) and composite powders as well as sintered samples of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  was carried on.

Key words: electroless Ni-P deposition, powder substrates,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composites

## WPROWADZENIE

Kompozyty metalowo-ceramiczne stanowią ważną grupę materiałów, w których wykorzystuje się tak cenne właściwości metali, jak wysoka plastyczność, wysokie przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz cenne właściwości ceramiki, jak wysoka twardość, odporność na ścieranie i korozję. Różne udziały obu faz w kompozycie dają dodatkowe możliwości kształtowania poszczególnych parametrów użytkowych, ale równocześnie decydują o metodach formowania samego kompozytu oraz wytwarzanych wyrobów. Przykładowo, materiały metaliczne z relatywnie małą zawartością fazy ceramicznej znalazły od ponad 30 lat zastosowanie jako pokrycia kompozytowe o podwyższonej odporności na

ścieranie (np. Ni/SiC) i są wytwarzane na drodze elektrolizy lub bezprądowego osadzania [1-4].

W ostatnich 10 latach znacznie więcej uwagi poświęca się kompozytom ceramika-metal, w których metal ma za zadanie stanowić jedynie otoczkę ziaren ceramicznych. Cienka otoczka metaliczna, np. niklu, może pozwolić na wprowadzanie proszku ceramicznego do innego metalu, źle zwilżającego ceramikę (aluminium) i stąd podwyższenie parametrów mechanicznych otrzymanego kompozytu [5]. Z kolei wysokotemperaturowe prasowanie metalizowanych proszków ceramicznych pozwala na uzyskanie materiałów litych

<sup>1</sup> dr hab. inż., prof. PW, <sup>2,3,5</sup> mgr inż., <sup>4</sup> studentka PW, <sup>6</sup> dr inż.

o podwyższonej odporności na pękanie [6]. Tak jak dla pokryć kompozytowych, tak i tu możliwa jest równocześnie korzystna modyfikacja szeregu innych właściwości fizykochemicznych materiału - elektrycznych, magnetycznych, korozyjnych, katalitycznych i in. W ostatnich latach dodatkowe zainteresowanie licznych ośrodków badawczych budzi możliwość konsolidacji metalizowanych nanoproszków ceramicznych, rozszerzająca zakresy pożądanych parametrów tak uzyskanych kompozytów.

Bezprądowa (chemiczna, katalityczna) metalizacja proszków ceramicznych może stanowić obecnie perspektywiczną metodę w stosunku do innych technik pokrywania ceramiki metalami (mechanicznych, termochemicznych, próżniowych). Metoda bezprądowego osadzania (BO) metali i stopów pozwala praktycznie na metalizację każdego materiału stałego po uprzednim naniesieniu katalizatora na powierzchnię podłoża. Podłoże takie zanurza się następnie do roztworu wodnego, zawierającego sól metalu i związek redukujący, w którym na ziarnach katalizatora inicjowana jest reakcja redoks z wydzieleniem fazy zredukowanego metalu. Wydzielany metal jest katalizatorem dalszej redukcji (reakcja autokatalityczna). Ograniczeniem metody jest rodzaj osadzanych metali - tylko z grup miedziowców, żelazowców i platynowców układu okresowego pierwiastków, natomiast dodatkową zaletą jest możliwość otrzymania na tej drodze stopów dwuskładnikowych z fosforem lub borem [7-9]. Jak dotychczas znane są nieliczne prace ośrodków zagranicznych, dotyczące bezprądowej metalizacji proszków ceramicznych (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>). Na ceramice osadzany jest nikiel i stopy - przede wszystkim Ni-P, w mniejszym stopniu Ni-B [5, 6, 10-15], stopy Co-P [16] i miedź [17]. Szerze krajowe prace w tym zakresie, podjęte w ostatnich latach w Instytucie Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, dotyczą m.in. BO stopów Ni-P na proszkach tlenku glinu oraz procesów wysokociśnieniowej konsolidacji otrzymanych proszków [18-20]. Zastosowane roztwory i technika osadzania pozwoliły na osadzanie warstw Ni-P o relatywnie wysokiej zawartości fosforu (8÷10% mas.). Poniższa praca jest kontynuacją tych badań w celu tak rozszerzenia składu osadzanych stopów i wytwarzanych kompozytów proszkowych, jak i ustalenia dalszych zależności, wiążących parametry procesu metalizacji proszków z ich składem i właściwościami.

## PRZYGOTOWANIE PROSZKÓW DO METALIZACJI

Proces bezprądowego - katalitycznego osadzania metali poprzedzany jest zawsze przez etap nanoszenia katalizatora. Najaktywniejszym inicjatorem stosowanych reakcji redoks jest pallad, stąd aktywację palladem

stosuje się najczęściej w pracach laboratoryjnych i w przemyśle [7, 8]. Próby metalizacji proszków o większym rozdrobnieniu wykazały, że potrzebne jest wprowadzenie dodatkowej operacji redukcji resztek PdCl<sub>2</sub>, zatrzymanego na powierzchni proszku [21, 22]. W celu przygotowania podłoża proszkowych metalizowanych w tej pracy stosowano więc następujący cykl preparacji ich powierzchni:

- sensybilizacja w roztworze SnCl<sub>2</sub> + HCl i płukanie wodą destylowaną;
- aktywacja w roztworze PdCl<sub>2</sub> + HCl i płukanie wodą destylowaną;
- preredukcja w roztworze NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> i przeniesienie do roztworu metalizacji.

Operacje (a) i (b) prowadzone były w temperaturze pokojowej, roztwór stosowany w operacji (c) podgrzewano do temperatury roztworu do metalizacji. Czasy operacji wynosiły od 1 do 15 minut. Proszki były oddzielane od kolejnych roztworów i wody płuczającej przez odsączanie lub odwirowanie.

Metalizację prowadzono dla następujących rodzajów mikroproszku korundowego (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):

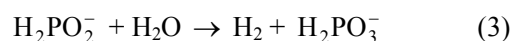
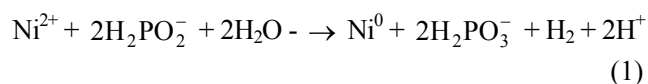
ME - elektrokorund (produkcji krajowej); ziarna 50÷75 μm, powierzchnia właściwa około 0,1 m<sup>2</sup>/g;

MW - proszek firmy Martinswerk; ziarna 1÷6 μm, powierzchnia właściwa ok. 2,3 m<sup>2</sup>/g.

Dla celów porównawczych metalizację prowadzono również dla kształtek z ceramiki mulitowej (S = 1,2 cm<sup>2</sup>). Stwierdzono uprzednio [21, 23], że osadzanie na mulicie i litej ceramice Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przebiega podobnie.

## BEZPRĄDOWE OSADZANIE Ni-P NA PROSZKACH TLENKU GLINU

Współczesne roztwory do bezprądowego osadzania powłok Ni-P posiadają złożony skład funkcjonalny, do niezbędnych składników należą: sól niklu i reduktor (podfosforyn sodu), związki buforujące i kompleksujące oraz stabilizator. Wynika to z kinetyki procesu BO niklu, który można opisać uproszczonymi równaniami sumarycznymi [7, 8]:



Wszystkie powyższe reakcje są katalizowane przez metaliczny nikiel, a ich zróżnicowany mechanizm opiera się na katalitycznej transformacji anionu podfosforynu. Z zapisu tych reakcji wynika, że szybkość osadzania niklu (reakcja (1)) powinna wzrastać wraz ze wzrostem stężenia soli Ni(II) i podfosforynu oraz spadać wraz ze

spadkiem pH roztworu. Przy ograniczonym dopływie świeżych reagentów (ograniczona ilość roztworu i brak korektowania składu) szybkość metalizacji obniża się wraz z upływem czasu. Reakcja wydzielania atomowego fosforu (2), o udziale nieprzekraczającym zużycia 25% podfosforynu, przebiega z kolei szybciej w środowisku kwaśnym. Silne zmiany szybkości osadzania Ni i P wraz ze zmianą pH roztworu są praktyczną przyczyną stosowania dodatków związków buforujących, które pozwalają na zmniejszenie spadku pH i szybkości metalizacji. Z kolei dodatki związków kompleksujących zapobiegają szkodliwemu wytrącaniu się nierozpuszczalnych soli niklu, szczególnie w środowisku alkalicznym [7, 8, 24, 25]. Stąd stosuje się obecnie najczęściej dodatki związków o równoczesnym działaniu buforująco-kompleksującym (ZBK) czy wprowadza mieszaniny dwóch lub więcej dodatków. Zastosowanie roztworów ze związkami silnie kompleksującymi Ni(II) powoduje wyraźne zmniejszenie wydzielania Ni oraz zwiększenie wydzielania P (osadzają się warstwy o większej zawartości fosforu). Tak ważna rola ZBK w procesie bezprądowego niklowania powoduje, że poszczególne rodzaje roztworów biorą najczęściej nazwę od tych związków; powszechnie znany i szeroko stosowany od pół wieku jest roztwór cytrynianowo-amoniakalny Brennera [7]. Ostatni ważny składnik roztworu to stabilizator, związek-inhibitor, który hamuje niekontrolowane wydzielanie niklu w postaci proszku w całej objętości roztworu, zapobiegając tzw. samorozkładowi roztworu [7, 8].

W cytowanych powyżej pracach innych ośrodków nad bezprądowym osadzaniem Ni-P na proszkach ceramicznych stosowano kilka roztworów: kwaśne (bursztynianowe, bursztynianowo-glicynowe [5, 6, 10, 11]) oraz roztwory cytrynianowe o różnym pH [14, 15, 18, 19]. Zastosowanie takich roztworów prowadziło do osadzania warstw Ni-P o podwyższonej zawartości fosforu (8÷12% mas.). Szybkość metalizacji i ilość pokrycia na ceramice były bardzo zróżnicowane, zależnie od stężeń Ni(II) i podfosforynu, temperatury roztworu (zwykle 80÷90°C) i czasu metalizacji. Wykonane wcześniej nasze badania porównawcze dla roztworów z licznymi ZBK [24, 25] wykazały, że wydane zmniejszenie zawartości P w Ni-P osiąga się dla roztworów z glicyną. Dodatkowo w roztworach glicynowych możliwe jest bezprądowe niklowanie w szerokim zakresie zmian pH (od 3 do 9) oraz osiągana jest wysoka szybkość metalizacji. W poniżej przedstawionych badaniach zastosowano roztwory glicynowe o następującym składzie:

- seria zmian stężenia Ni(II) i podfosforynu (PF): NiSO<sub>4</sub> 0,01÷0,1M; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0,02÷0,2M; glicyna (kwas aminooctowy) 0,2M; pH = 8,5 (NaOH); pozostałe warunki: temperatura 50÷70°C, czas 5 min;
- seria eksperymentu czynnikowego: NiSO<sub>4</sub> 0,1M; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 0,05M; glicyna 0,2/0,3M; pH = 8/9 (NaOH);

pozostałe warunki osadzania: temperatura 50/70°C; czas 5 min.

Porcję proszku 0,25÷0,5 g wprowadzano do pojemnika z 50 cm<sup>3</sup> roztworu, powstała zawiesina była mieszana za pomocą mieszadła magnetycznego. Osadzanie porównawcze na kształtkach mullitowych (porcja 12 cm<sup>2</sup>) prowadzono w czasie 15÷30 min. Pometalizowany proszek lub kształtki po odpłukaniu roztworu i wysuszeniu poddawano analizie chemicznej na zawartość niklu i fosforu wg metod opisanych w pracy [26].

### Przebieg procesu metalizacji dla zmian stężeń Ni(II) i NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (PF)

Wyniki badań dla dwóch rodzajów proszków (gruboziarnisty ME i drobnoziarnisty MW) oraz mullitu MU przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1. Charakterystyka osadzania Ni-P na mulicie i proszkach tlenku glinu dla roztworów z różnymi stężeniami soli niklu i podfosforynu:

- zmiany ilości osadzonego Ni na podłożu;
- zmiany zawartości P w Ni-P

TABLE 1. Characteristics of electroless Ni-P deposition on mullite and alumina powder from baths with different concentrations of nickel salt and hypophosphite:

- changes in amount of Ni deposited on substrate
- changes of P content in deposited Ni-P

Stężenia PF/Ni(II)	Ni, mg/g podłoża			P w Ni-P, % mas.		
	MU*	ME	MW	MU	ME	MW
0,02/0,1M	4	9	52	1,1	2,8	2,3
0,05/0,1M	12	42	129	1,7	2,7	2,8
0,1/0,1M	23	142	240	3,4	2,8	3,8
0,2/0,1M	36	-	448	3,2	-	4,5
0,1/0,05M	21	39	175	3,1	4,4	6,9
0,1/0,02M	19	28	110	7,3	5,6	11,6
0,1/0,01M	-	19	-	-	7,5	-

\*) w mg Ni/podłoże (12 cm<sup>2</sup>)

Zgodnie z przedstawionymi powyżej teoretycznymi podstawami procesu bezprądowego osadzania Ni-P, szybkość metalizacji (mierzona ilością osadzonego Ni na jednostkę masy proszku) rosła ze wzrostem stężenia Ni(II) i PF w roztworze. Jednak zmiany stężenia podfosforynu wywierały znacznie większy wpływ na szybkość niklowania i zawartość fosforu w Ni-P. Rzędy reakcji ze względu na podfosforyn wynosiły 0,9÷1,7 dla trzech porównywanych podłoży, podczas gdy dla zmian Ni(II) tylko 0,13÷0,8. Największe szybkości metalizacji osiągnęto dla roztworów ze stężeniem podfosforynu 0,1÷0,2 M, jednak osadzanie w tych warunkach związane było z częściowym samorozkładem, co prowadzi m.in. do powstania sferycznych narostów Ni-P na metalizowanych ziarnach, opisanych wcześniej w pracy [18]. Stosowane duże zmiany stężenia PF nie

powodowały tak dużych zmian zawartości fosforu, obserwuje się raczej niewielkie zahamowanie wydzielania P w warunkach dużej szybkości nikiowania, co wynika ze znacznie łatwiejszej, pod względem termodynamicznym i kinetycznym, redukcji Ni(II) aniżeli P(I). Aby uzyskać względnie wysokie zawartości fosforu w Ni-P dla alkalicznego roztworu glicynowego (tab. 1), należy stosować niskie stężenia soli Ni(II).

Uzyskane wyniki pozwalają też na pierwsze wstępne wnioski, co do różnicowania się przebiegu metalizacji poszczególnych mikroproszków. Przebieg procesu dla litego podłoża (mullit) i dla proszków był podobny, tzn. zawsze zmiany podfosforynu znacznie silniej zwiększały szybkość metalizacji. Ilość osadzonego niklu była w każdym porównywanym doświadczeniu większa dla proszku o większym rozdrobnieniu, jednak przy przeliczeniu na jednostkową powierzchnię szybkość metalizacji większa była dla proszku ME. Stwierdzono też szybsze opadanie proszku ME na dno reaktora i dalsze zrastanie ziaren dla stosowanego sposobu metalizacji. Stąd określenie warunków sprzyjających lub przeciwdziałających aglomeracji proszku na różnych etapach bezprądowej metalizacji jest przedmiotem dalszych badań.

### Przebieg procesu metalizacji dla zmian stężenia glicyny oraz pH i temperatury

Badania wpływu tych parametrów wykonano z użyciem statystycznych metod planowania i analizy eksperymentu [23, 27, 28]. Zastosowana metoda całkowitego eksperymentu czynnikowego pozwala na uzyskanie równania regresji, opisującego przebieg procesu. Liczba czynników procesowych w doświadczeniu wynosiła 3, a każdy z czynników był zmieniany na dwóch poziomach. Celem badań było wstępne porównanie przebiegu procesów metalizacji proszków bez dalszej optymalizacji warunków osadzania z danego roztworu. Wystarczającą była więc analiza równań regresji zawierających współczynniki liniowe i interakcji, a mianowicie:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (4)$$

gdzie:  $y$  - badana wielkość - ilość osadzonego Ni-P na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub zawartość % mas. P w Ni-P;  $X_1, X_2, X_3$  - zakodowane wartości czynników zmiennych procesu w doświadczeniu (poziomy zmian +1/-1);  $b_0$  - wyraz wolny równania regresji (stanowi średnią wartość  $y$  w obszarze danego doświadczenia - planu);  $b_1, b_2, b_3$  - liniowe współczynniki równania (charakteryzujące wpływ indywidualny danego, zmiennego parametru - czynnika procesu);  $b_{12}..b_{123}$  - odpowiednie współczynniki interakcji (współdziałania) podwójnej, potrójnej (uwzględniają nieliniowe efekty w równaniu).

Przejsie od wartości mierzonych  $x_i$  do wartości zakodowanych  $X_i$  określa zależność

$$X_i = (x_i - x_{0i})/\Delta x_i \quad (5)$$

gdzie:  $x_{0i}$  - poziom podstawowy czynnika zmiennego procesu („średnia” wartość parametru zmiennego w przedziale zmian);  $\Delta x_i$  - wartość kroku w doświadczeniu (połowa przedziału zmian czynnika procesu).

Współczynniki równania regresji wyznaczano za pomocą programu komputerowego Statgraphic Plus [28]. Otrzymane współczynniki równań regresji dla mulitu i dwóch proszków przedstawia tabela 2.

TABELA 2. Charakterystyka osadzania Ni-P na mulicie i proszkach tlenku glinu dla roztworów ze zmianami stężenia glicyny, pH i temperatury:  
a) zmiany ilości osadzonego Ni na podłożu;  
b) zmiany zawartości P w Ni-P

TABLE 2. Characteristics of electroless Ni-P deposition on mullite and alumina powder from baths with different concentrations of glycine and at different pH and temperature:  
a) changes in amount of Ni deposited on substrate  
b) changes of P content in deposited Ni-P

Symbol współczynnika $b$ równania regresji	Wartości „ $b$ ” dla $Y_1$ = masa Ni w kompozycie			Wartości „ $b$ ” dla $Y_2$ = %P w Ni-P		
	MU* mg/m <sup>2</sup> · s	ME mg/g podł.	MW mg/g podł.	MU % mas.	ME % mas.	MW % mas.
$b_0$	3,53	73,5	252	2,05	2,53	2,73
$b_1$ [C <sub>Gl</sub> ]	-0,67	-31,8	-3,1	0,11	-0,51	0,34
$b_2$ [pH]	-0,48	-2,7	2,3	0,16	0,01	0,06
$b_3$ [T]	3,38	47,8	2,1	-0,42	-0,64	-0,33
$b_{12}$	-0,03	6,1	-0,5	-0,27	-0,14	-0,34
$b_{13}$	0,07	-5,7	-0,6	0,32	0,19	-0,24
$b_{23}$	0	-1,4	-1,0	0	0,01	-0,36
$b_{123}$	0	0	0	0	0	0

\*) dla mulitu wyznaczano szybkość nikiowania

Zastosowane zakresy zmian parametrów procesu osadzania Ni-P na proszkach były podobne jak stosowane dla otrzymywania powłok Ni-P na ceramice litej (mulicie). Już wstępne porównanie szybkości metalizacji mulitu i badanych proszków (wartości  $b_0$ , przeliczone dla nominalnej powierzchni próbek) wskazuje, że średnia szybkość metalizacji proszku była znacznie niższa od szybkości metalizacji ceramiki - odpowiednio ok. 5 dla mulitu, 2,5 dla ME i 0,4 mg/m<sup>2</sup>s dla MW. Różnice te wynikają głównie ze znacznie większych spadków pH roztworu i wyczerpywania składników redoks podczas pokrywania proszków o tak dużej powierzchni. Drugą przyczyną różnicowania się szybkości to aglomeracja cząstek proszku przed i w czasie osadzania, zmniejszająca z kolei dostępność powierzchni podłoża do metalizacji (co w zasadzie nie zachodzi dla ceramiki litej). Ilościowy udział tych obu czynników jest na obecnym etapie badań trudny do oceny, nie był też dotąd dyskusowany w literaturze bezprądowej metalizacji proszków ceramicznych.

Analiza poszczególnych współczynników równań regresji dla szybkości metalizacji wykazuje, że pełne podobieństwo przebiegu procesu dla wszystkich czterech podłoży zachodzi dla wpływu temperatury oraz zmian stężenia ZBK-glicyny; szybkość osadzania Ni-P rosła ze wzrostem temperatury oraz obniżała się ze wzrostem stężenia ZBK. W badanym zakresie zmian czynników bardziej wyraźne jest podobieństwo w metalizacji litego mullitu i gruboziarnistego proszku ME. Osadzanie na drobnoziarnistym MW cechuje znacznie mniejszy wpływ czynników procesowych (stężenia ZBK, pH i T) na szybkość procesu. Może to świadczyć o częściowym samorozkładzie roztworów podczas metalizacji tego proszku. Znacznie szybsze wyczerpywanie się składników roztworu może tu prowadzić do zmian w przebiegu procesu, szczególnie w porach aglomeratów oraz do zahamowania metalizacji (co obserwowano np. dla metalizacji w czasie 30÷60 min [21, 22]). W przypadku metalizacji mullitu i proszku gruboziarnistego przeważa hamujące działanie glicyny (poprzez kompleksowanie niklu). Zmiany pH prawie nie wpływały na szybkość metalizacji; wzrost pH przyspiesza utlenianie podfosforynu, ale utrudnia równocześnie redukcję Ni(II) wskutek silniejszego kompleksowania przez glicynę. Ten szereg przeciwstawnych działań parametrów procesu powodował także, że nie obserwowano ustalonej tendencji zmian zawartości fosforu w warstwach Ni-P kompozytu, jak również zmiany te były relatywnie niewielkie (tab. 2). Osadzone warstwy Ni-P zawierały od 1,6 do 3,3% P.

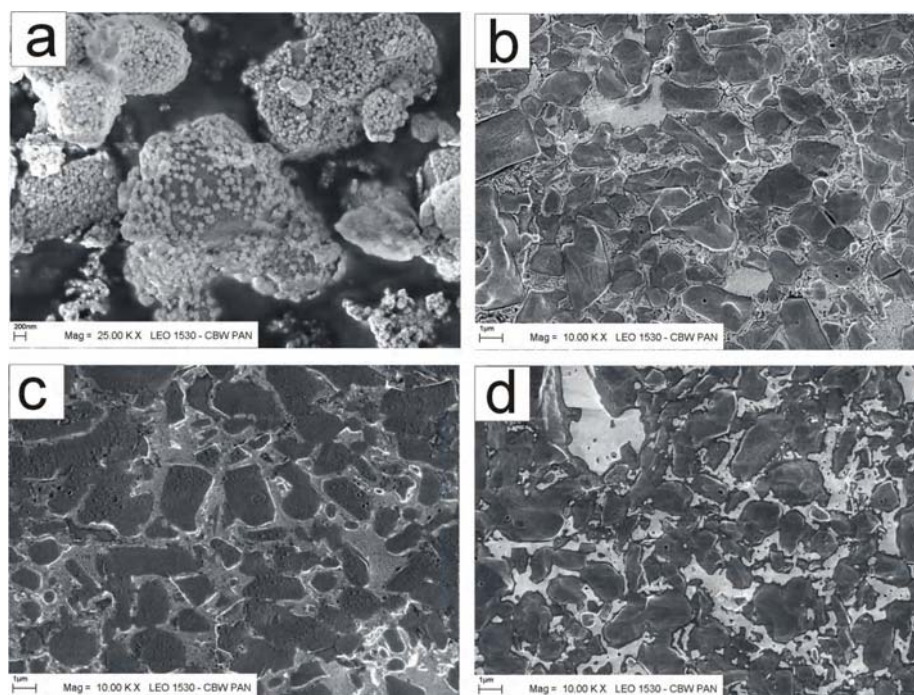
## CHARAKTERYSTYKA OTRZYMANYCH MATERIAŁÓW KOMPOZYTOWYCH

Obserwacje SEM poniklowanych bezprądowo proszków korundowych wykazały, że faza metaliczna osadza się na ich powierzchni w postaci cienkiej, nanometrycznej grubości warstwy, zbudowanej z kulistych cząstek o średnicy 20÷50 nm (rys. 1a). Warstwy te charakteryzują się dużą jednorodnością, co w praktyce oznacza pokrycie każdego z ziaren warstwą stopu Ni-P. Efekt taki udaje się osiągnąć przede wszystkim na skutek rozbicia aglomeratów ceramicznych proszków wyjściowych przed niklowaniem i odpowiednio prowadzonych procesów sensybilizacji i aktywacji niedopuszczających do ich wtórnej aglomeryzacji oraz

zapewniających równomierne naniesienie palladowych centrów aktywnych. W konsekwencji poniklowany proszek stanowi doskonały substrat umożliwiający po procesie konsolidacji otrzymanie kompozytów o strukturach interpenetracyjnych, charakteryzujących się wysokim stopniem jednorodności, trudnym do osiągnięcia innymi metodami. Na rysunkach 1b, c i d przedstawiono struktury kompozytów, otrzymanych poprzez sprasowanie pod ciśnieniem 7 GPa w temp. pokojowej oraz w procesie HP przy tym samym ciśnieniu i temp. 600 i 1000°C z poniklowanego mikrometrycznego proszku MW (średnia wielkość ziarna w granicach 5 µm). Zawartość stopu Ni-P w proszku po niklowaniu stanowiła ok. 43% mas.

Przedstawione zdjęcia struktur otrzymanych kompozytów wykazują, że stosowanie poniklowanego proszku w procesie wysokociśnieniowego prasowania oraz prasowania na gorąco umożliwia otrzymywanie kompozytów, w których strukturze faza metaliczna wypełnia wszystkie wolne przestrzenie między ziarnami ceramiki (pory zarówno otwarte, jak i zamknięte), jak również w znacznym stopniu znajduje się na granicach ziaren fazy ceramicznej.

W efekcie otrzymane materiały charakteryzuje wysoka gęstość, przewodność elektryczna. Jednocześnie odpowiedni dobór parametrów procesu konsolidacji, takich jak stosowane ciśnienia oraz temperatura pozwala lub nie na zachowanie jednorodnej nanometrycznej struktury fazy metalicznej, co w efekcie daje możliwość sterowania właściwościami zarówno mechanicznymi otrzymywanych kompozytów, jak i funkcjonalnymi (twardość czy właściwości magnetyczne), co stanowi przedmiot dalszych badań.



Rys. 1. Obrazy SEM: poniklowanego proszku wyjściowego MW (a), struktury kompozytu otrzymanego na drodze prasowania pod ciśnieniem 7 GPa w temp. pokojowej (b), struktury kompozytów otrzymanych w procesie HP w temp. 600°C (c) i 1000°C (d)

Fig. 1. SEM images of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-P powder and composite: a) powder, as coated; b) composite, pressed at 7 GPa, ambient temperature; c) composite, pressed at 600°C; d) composite, pressed at 1000°C

## WNIOSKI

Wykonane badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- Zastosowane roztwory glicynowe są przydatne do uzyskania niskofosforowych warstw Ni-P na ceramice, w tym dla uzyskania proszków kompozytowych  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  w szerokim zakresie zmian zawartości metalu w kompozycie.
- W procesie bezprądowej metalizacji proszków ceramicznych z roztworu glicynowego najbardziej dogodnymi parametrami sterowania szybkością metalizacji i zawartością P w Ni-P są stężenia podfosforynu i soli niklu oraz temperatura roztworu.
- Szybkość metalizacji stosowanych mikroproszków korundowych jest złożoną funkcją tak parametrów bezprądowego osadzania Ni-P i udziału procesu samorozkładu roztworu, jak i uziarnienia oraz właściwości powierzchni tych materiałów.
- Otrzymane proszki kompozytowe są przydatne dla procesu wysokotemperaturowej konsolidacji.

*Praca wykonana w ramach projektu  
KBN 4T08D03225.*

## LITERATURA

- [1] Sajfullin R.S., Nieorganiczeskije kompozicionnyje matieriały, Chimija, Moskwa 1983.
- [2] Hovestad A., Janssen L.J., Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix, *J. Appl. Electrochem.* 1995, 25(6), 519.
- [3] Musiani M., Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science, *Electrochim. Acta* 2000, 45(20), 3397.
- [4] Balaraju J.N., Narayanan S., Seshadri S.K., Electroless Ni-P composite coatings, *J. Appl. Electrochem.* 2003, 33, 807.
- [5] Leon C.A., Drew R.A.L., Preparation of nickel-coated powders as precursors to reinforce MMCs, *J. Mater. Sci.* 2000, 35, 4763.
- [6] Harizanov O.A., Stechev P.L., Iossifova A., Metal coated alumina powder for metalloceramics, *Materials Letters* 1998, 33, 297.
- [7] *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, ed. G.O. Mallory, J.B. Hajdu, AESF, Publ., Orlando 1990.
- [8] Bieliński J., Wybrane zagadnienia procesów bezprądowego osadzania warstw niklowo-fosforowych, Wyd. Pol. Warszawskiej, Warszawa 1985.
- [9] Bieliński J., Bielińska A., Bezprądowe osadzanie metali - aktualny stan teorii i praktyki, ref. plenarny III Międzynarodowej Konferencji PTG, Szklarska Poręba, październik 2004, 111-121.
- [10] Deuis R.L., Subramanian C., Yellup J.M., Strafford K.N., Arora P., Study of electroless nickel plating of ceramic particles, *Scripta Metallurg. Mater.* 1995, 33(8), 1217.
- [11] Chung W-S., Chang S-Y., Lin S-J., Electroless nickel plating on SiC Powder with hypophosphite as a reducing agent, *Plating Surface Finishing*, 1996, 83, 68.
- [12] Di Giampaolo A.R., Ordóñez J.G., Gugliemacci J.M., Lira J., Electroless nickel-boron coatings on metal carbides, *Surf. Coating Technol.* 1997, 89, 127.
- [13] Wen G., Guo Z.X., Davies C.K.L., Microstructural characterisation of electroless-nickel coatings on zirconia powder, *Scripta Mater.* 2000, 43, 307.
- [14] Chen Y., Cao M. Xu Q., Zhu J., Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles, *Surf. Coat. Technol.* 2003, 172, 90.
- [15] Kretz F., Gacsi Z., Kovacs J., Pieczonka T., The electroless deposition of nickel on SiC particles for aluminum matrix composites, *Surf. Coating Technol.* 2004, 575, 180-184.
- [16] Zhang C., Ling G.P., He J.H., Co-alumina nanocomposites powder prepared by electroless plating, *Materials Letters* 2003, 58, 200.
- [17] Chung S.Y., Lin J.H., Lin S.J., Processing copper and silver matrix composites by electroless plating and hot pressing, *Metall. Mater. Trans.* 1999, A30(4), 1119.
- [18] Michalski J., Konopka K., Trzaska M., Nanocomposites of Ni on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic powder coated by chemical reactions, *Acta Physica Polonica* 2002, 102, 181-6.
- [19] Michalski J., Konopka K., Gierlotka S., Kurzydłowski K., Trzaska M., Możliwości wytwarzania nanokompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  poprzez prasowanie na gorąco (HP) poniklowanego metodą bezprądową proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 7, 176-181.
- [20] Michalski J., Konopka K., Trzaska M., Description of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders coated by Ni-P particles obtained through an electroless reaction and possibilities to obtain an  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composite, *Materials Chem. Physics* 2003, 81(2-3), 407.
- [21] Bieliński J., Kulak I., Bielińska A., Michalski J., Bezprądowe niklowanie materiałów litych i proszkowych, *Ochrona przed Korozją* 2003, 46(11A), 233.
- [22] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Biedrzycka A., Michalski J., Bezprądowe osadzanie Ni-P na podłożach proszkowych, *Ochrona przed Korozją* 2004, 47(11s/A), 115-119.
- [23] Bieliński J., Badania procesów bezprądowego osadzania warstw Ni-P, *Chemia Stosowana* 1986, 30(4), 519.
- [24] Bieliński J., Über die Rolle der Puffersubstanzen und Komplexbildner bei der aussenstromlosen Vernicklung, *Oberflaeche-Surface* 1984, 25(12), 423.
- [25] Bieliński J., Bielińska A., Gajewska A., Związki buforujące -kompleksujące w roztworach do bezprądowego osadzania, *Inżynieria Powierzchni* 2002, 41, 3.
- [26] Bielińska A., Bieliński J., Kontrola analityczna procesu bezprądowego osadzania Ni-P, *Inżynieria Powierzchni* 2001, 6(4), 14.
- [27] Achazarowa S.Ł., Kafarow W.W., Optymalizacja eksperymentu w chemii i technologii chemicznej, WNT, Warszawa 1982.
- [28] Statgraphics Plus for Windows, Experimental Design, Manugistics Inc. 1995.

Recenzent  
Grzegorz Róg