

Magdalena Kowalewska<sup>1</sup>, Maria Trzaska<sup>2</sup>

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

## CHARAKTERYSTYKA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Zaprezentowano wyniki badań procesu wytwarzania metodą redukcji elektrochemicznej warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Do wytwarzania warstw stosowano w pierwszym przypadku kąpiel Wattsa zawierającą mikrometryczny proszek azotku krzemu, a w drugim kąpiel Wattsa zmodyfikowaną substancją organiczną D1 i zawierającą nanometryczny proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Przedstawiono wyniki analizy składu fazowego proszków Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> stosowanych do wytwarzania warstw kompozytowych. Zaprezentowano wyniki badań wpływu substancji organicznej zawartej w kąpeli Wattsa na strukturę wytwarzanych warstw. Przeprowadzono analizę zarówno składu chemicznego materiału wytworzonych warstw kompozytowych, jak i ukształtowania ich powierzchni oraz zidentyfikowano ich budowę. Wyznaczono udziały objętościowe fazy dyspersyjnej w objętości wytworzonych warstw kompozytowych. Wykonano badania twardości wytworzonych warstw kompozytowych. Stwierdzono wzrost mikrotwardości materiału nanokrystalicznych warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z nanodispersyjną fazą ceramiczną azotku krzemu w stosunku do ich mikrometrycznych odpowiedników.

**Słowa kluczowe:** warstwy niklowe, nanokrystaliczne warstwy kompozytowe, struktura, mikrotwardość

## CHARACTERISTICS OF COMPOSITE LAYERS Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Composite layers with nickel matrix and micro- and nano-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> disperse phase were examined. The layers have been produced by the electrochemical method in Watts bath. In the first case the used Watts bath contained of micro-sized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder and in the second case the Watt's bath has been filled with an organic substance and contained of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder nanoparticles. Investigations of the phase composition of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders are performed (Fig. 1). Figures 2 and 3 show how the presence of the organic substance in the Watts bath influences on structure of nickel layers. Results of morphology examinations of the composite layers are shown in Figure 4. Distributions of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> phases in nickel matrix are show in Figure 5. Table 2 shows the results of the chemical analysis of the elements building layers. Investigations of the content of the disperse ceramic phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in the material of the composite layers were performed. Results of examinations of the hardness of the Ni and Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, respectively, are reported (Table 3). Increases of the microhardness of nanocrystalline composite layers Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with the nanodispersive ceramic phase Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> in comparison with microcrystalline composite layers are identified.

**Key words:** nickel layers, nanocrystalline composite layers, structure, microhardness

## WPROWADZENIE

Elektrochemiczne osadzanie warstw kompozytowych jest obecnie szeroko stosowaną w praktyce metodą, gdyż pozwala uzyskiwać materiały o pożądanych właściwościach. Ponadto metoda redukcji elektrochemicznej charakteryzuje się dużą szybkością nakładania warstw, możliwością realizacji procesu w stosunkowo niskich temperaturach, rzędu 50°C. Metoda ta zapewnia dobrą adhezję warstwy do podłoża i daje możliwość wytwarzania warstw o dowolnej grubości.

Właściwości warstw, które decydują o jakości wyrobu, jego prawidłowym działaniu oraz okresie użytkowania zależą zarówno od składu chemicznego, jak i struktury materiału, z którego są zbudowane. Na skład chemiczny oraz strukturę materiału warstwy można wpływać poprzez skład i pH kąpeli, temperaturę procesu wytwarzania, a także przez rodzaj zastosowanego prądu i jego gęstość.

Wykorzystując nikiel jako materiał osnowy, a jako fazę dyspersyjną azotek krzemu można, przez odpo-

wiednią technologię procesu, osiągnąć, między innymi, zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie i wzrost twardości materiału warstwy, poprawę odporności korozyjnej wytworzonych warstw oraz wielu innych ich właściwości użytkowych [1-3].

Połączenie takich komponentów, jak Ni oraz Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, metodą elektrochemiczną umożliwia powstanie dzięki procesom elektroforezy cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz elektrokryształizacji osnowy, trwałego i wytrzymałego połączenia tak znacznie między sobą różniących się materiałów, jakimi są metal i ceramika.

Zwiększając stopień dyspersji zarówno materiału osnowy, jak i fazy ceramicznej można uzyskać nanokompozytowe warstwy powierzchniowe charakteryzujące się znacznie korzystniejszymi właściwościami użytkowymi w stosunku do ich klasycznych odpowiedników [4-7].

Do wytwarzania warstw kompozytowych metodą redukcji elektrochemicznej stosuje się kąpiele stanowiące

<sup>1</sup> mgr inż., <sup>2</sup> prof. dr hab. inż.

mieszanie dyspersyjnej fazy ceramicznej i wieloskładnikowego elektrolitu. W takim stanie cząstki fazy ceramicznej o silnie rozwiniętej powierzchni tworzą z elektrolitem niejednorodny i termodynamicznie niestabilny układ dwufazowy. Wbudowanie cząstek fazy ceramicznej w niklową osnowę wymaga więc odpowiedniej ich dyspersji oraz wytworzenia trwałej zawiesiny w kąpeli w warunkach realizacji procesu, co jest niezwykle trudne w przypadku stosowania faz nanodispersyjnych [8, 9]. Wynika to z tego, że trwałość analizowanego układu zależy w dużym stopniu od wymiarów cząstek fazy ceramicznej, składu elektrolitu, jego gęstości i wymaga ciągłego mieszania kąpeli w czasie trwania procesu osadzania warstw, co zapobiega sedimentacji cząstek ceramicznych oraz zapewnia jednorodność stężeń wszystkich składników w całej objętości kąpeli.

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> i warstwy nanokompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, które zostały wytworzone metodą redukcji elektrochemicznej. Celem tych badań było porównanie struktury i topografii mikrokrystalicznych warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z warstwami nanokompozytowymi Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a także określenie ich mikrotwardości. W celach porównawczych badano również warstwy niklowe o strukturze mikro- i nanokrystalicznej wytwarzane elektrochemicznie.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

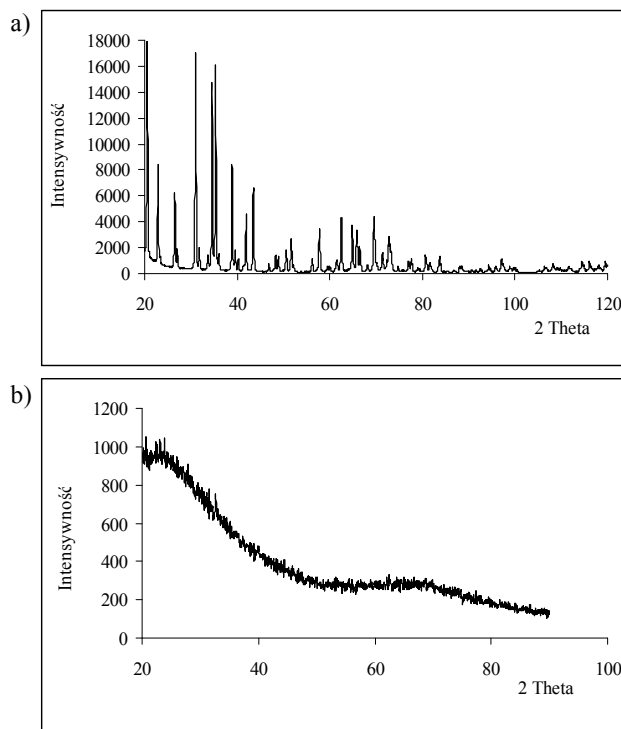
Warstwy niklowe i kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytwarzane były metodą redukcji elektrochemicznej w kąpielach o składach przedstawionych w tabeli 1. Jako podłoże dla osadzanych warstw stosowano standardowo przygotowane próbki płaskie ze stali S235JR. Aby zapobiec sedimentacji cząstek proszku oraz zapewnić jednorodność zawiesiny i ułatwić transport cząstek fazy ceramicznej w czasie procesu, stosowano mechaniczne mieszanie kąpeli. Proces osadzania warstw realizowano przy gęstości prądu 3 A/dm<sup>2</sup> w kąpeli o temperaturze 320 K. Czas osadzania wszystkich warstw był taki sam i wynosił 40 min.

TABELA 1. Składy kąpeli

TABLE 1. Compositions of the baths

Składniki	Kąpiele			
	I	II	III	IV
NiSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O	+	+	+	+
NiCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	+	+	+	+
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-	+	+	+
Substancja organiczna D1	-	+	+	+
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (μm)	-	-	+	-
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (nm)	-	-	-	+
Środek powierzchniowy czynny	-	-	-	+

Ceramiczną fazę dyspersyjną, którą stosowano do wytwarzania warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o mikrokrystalicznej strukturze stanowił polidispersyjny proszek Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, zawierający obie odmiany krystaliczne α i β o budowie heksagonalnej (rys. 1a). Analiza wymiarowa wykazała, że 80% objętości proszku stanowiły ziarna o wymiarach od 0,1÷1 μm, 10% ziarna o wymiarach od 1÷2 μm i 10% ziarna o wymiarach powyżej 2 μm.



Rys. 1. Dyfraktogramy proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: a) krystalicznego, b) amorficznego

Fig. 1. Diffraction patterns of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder: a) crystalline, b) amorphous

Do wytwarzania kompozytowych warstw Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o nanometrycznej strukturze stosowany był amorficzny proszek azotku krzemu (rys. 1b) o średnim wymiarze ziaren 15 nm. Oba rodzaje warstw kompozytowych osadzone były w kąpielach zawierających 20 g proszku w 1 dm<sup>3</sup> kąpeli.

Strukturę materiału warstw niklowych Ni, stanowiących osnowę materiału kompozytowego, badano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) JEM-I200EXII. Obrazy powierzchni i profile przekroju wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych badano za pomocą mikroskopu sił atomowych NanoScope MultiMode firmy Digital Instruments. Budowę wewnętrzną warstw kompozytowych, ich grubość oraz rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w objętości materiału kompozytowego, a także skład chemiczny materiału określono na podstawie badań zglądów metalograficznych przekrojów poprzecznych warstw analizowanych za pomocą elektronowego mikrosko-

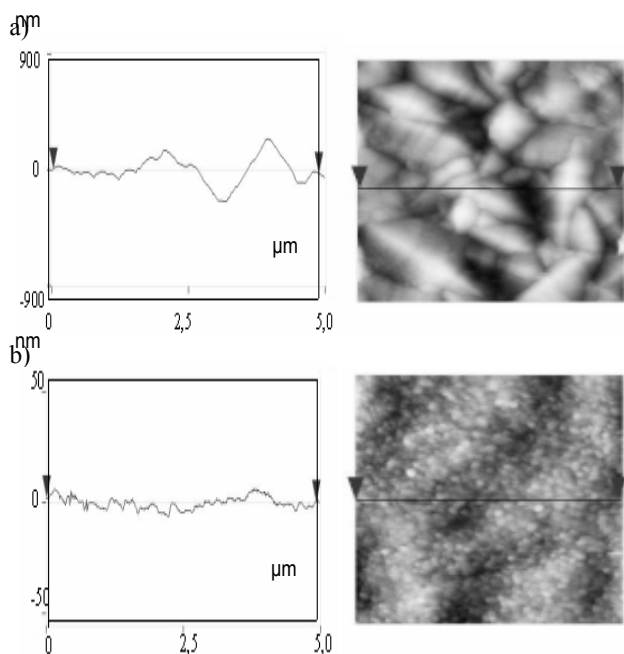
pu skaningowego HITACHI S-3500N wyposażonego w spektrometr EDS (Normana Vantage).

Zawartość fazy dyspersyjnej  $\text{Si}_3\text{N}_4$  w materiale kompozytowym wytworzonych warstw wyznaczono metodami metalografii ilościowej oraz komputerowej analizy obrazu. Analizę ilościową struktury warstw realizowano metodą punktową w oparciu o odpowiednie programy komputerowe.

Mikrotwardość materiału warstw niklowych i kompozytowych oraz materiału podłoża określono metodą Vickersa z wykorzystaniem mikroskopu metalograficznego NEOPHOT wyposażonego w przystawkę Hanne-mana. Pomiar realizowano na metalograficznych zglądach poprzecznych przekrojów warstw przy obciążeniu 10 G (HV0,01).

## WYNIKI BADAŃ

Warstwa niklowa wytworzona w kąpeli I, podstawowej, charakteryzuje się znacznie większym rozwinięciem powierzchni niż warstwa wytworzona w kąpeli II zmodyfikowanej substancją organiczną (rys. 2).



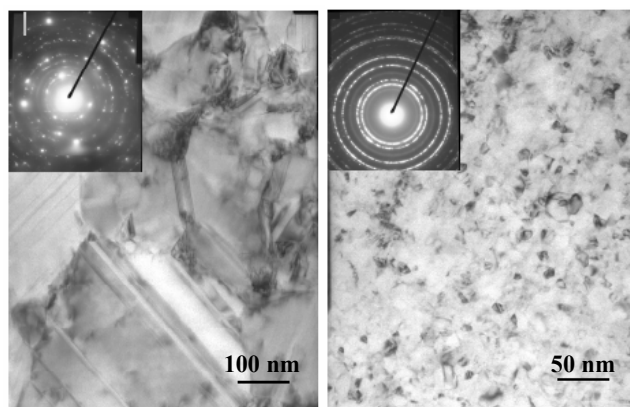
Rys. 2. Obrazy AFM powierzchni i profile przekroju wzdłuż linii wskazanych na obrazie warstw niklowych wytworzonych w kąpeli: a) I, b) II

Fig. 2. AFM surface images with profiles of cross-section along the lines indicated on the image of the nickel layers deposited in the bath: a) I, b) II

Wprowadzenie substancji organicznej do kąpeli stosowanej w procesie niklowania elektrochemicznego miało na celu zmniejszenie ziaren elektrokrystalizującego niklu do rozmiarów nanometrycznych.

Strukturę warstw Ni wytworzonych w kąpeli podstawowej i modyfikowanej przedstawiono na rysunku 3.

Warstwy niklowe wytworzone w kąpeli I (rys. 3a) charakteryzują się dużymi ziarnami niklu i dużym zróżnicowaniem ich wymiarów oraz występowaniem granic bliźniaczych. Obraz dyfrakcyjny tej warstwy jest typowym obrazem dla materiałów polikrystalicznych z wyraźnie widocznymi refleksami pochodzącymi od odbicia fali elektronowej od płaszczyzn krystalograficznych. Natomiast warstwy niklowe wytworzone w kąpeli II (rys. 3b) charakteryzują się ultradyspersyjną strukturą o wymiarach pojedynczych ziaren rzędu 20 nm. Na

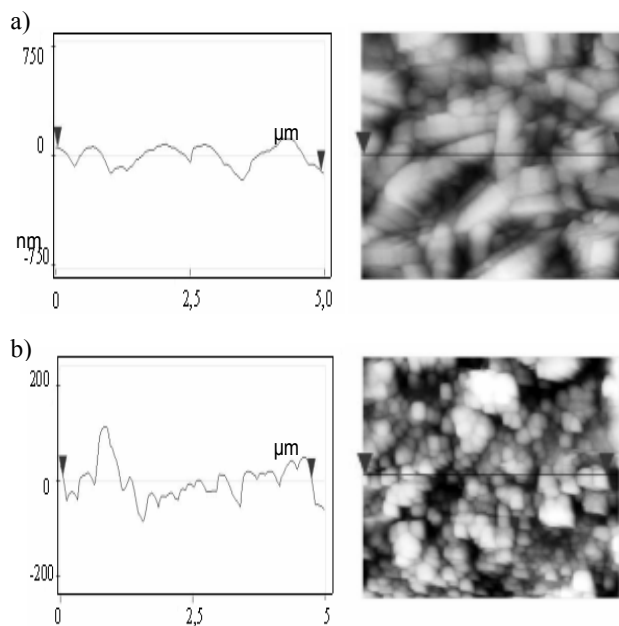


obrazach dyfrakcyjnych występują charakterystyczne dla materiałów nanokrystalicznych symetrycznie rozmieszczone pierścienie względem reflektu centralnego.

a) b)

Rys. 3. Mikrostruktura warstw niklowych wytworzonych w kąpeli: a) I, b) II

Fig. 3. Microstructure of nickel layers deposited in the bath: a) I, b) II

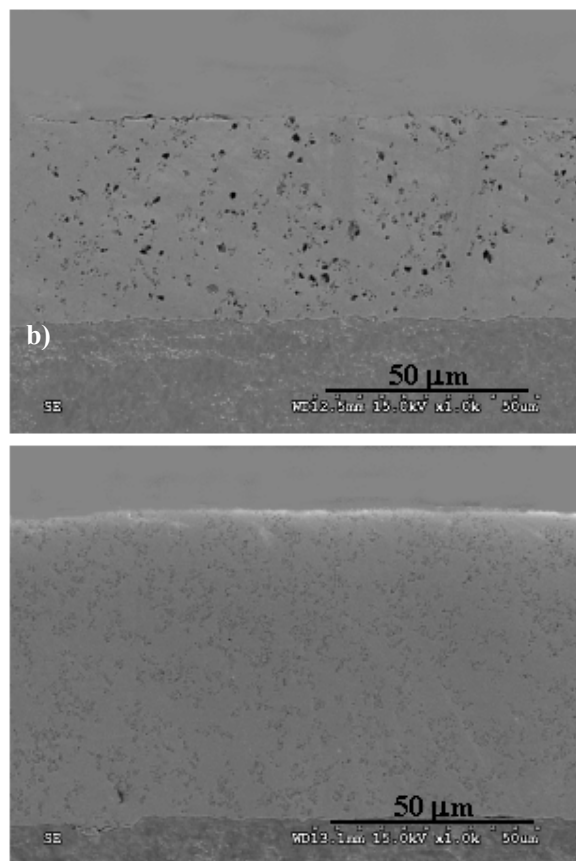


Rys. 4. Obrazy AFM powierzchni i profile przekroju wzdłuż linii wskazanych na obrazie warstw kompozytowych wytworzonych w kąpeli: a) I, b) II

Fig. 4. AFM surface images with profiles of cross-section along the lines indicated on the image of the composite layers deposited in the bath: a) I, b) II

Powierzchnie warstw kompozytowych, jak i ich profile przedstawiono na rysunku 4. Z porównania obrazu powierzchni obu warstw kompozytowych widać wyraźnie, że zwiększenie stopnia dyspersji zarówno ziaren osnowy, jak i fazy ceramicznej wpływa istotnie na morfologię i ukształtowanie topografii powierzchni warstw kompozytowych.

Rozkład fazy dyspersyjnej w objętości wytworzonych warstw kompozytowych ilustrują przekroje poprzeczne warstw, zamieszczone na rysunku 5.



Rys. 5. Struktura w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych wytworzonych w kąpeli: a) III, b) IV

Fig. 5. Image of the material composition in the cross section of the composite layers deposited in the bath: a) III, b) IV

Materiał obu warstw kompozytowych charakteryzuje się zwartą budową i równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni. Zarówno warstwa kompozytowa Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> z wbudowaną mikrometryczną fazą ceramiczną, jak i warstwa kompozytowa o nanometrycznej strukturze charakteryzują się równomiernym rozmieszczeniem cząstek proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w osnowie Ni. Warstwa wytworzona w kąpeli III, zawierająca mikrometryczną fazę ceramiczną Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, osadzała się z mniejszą szybkością niż warstwa nanokompozytowa wytworzona w kąpeli IV, o czym świadczy mniejsza jej grubość (rys. 5). W tabeli 2 podano wyniki analizy składu chemicznego materiału wytworzonych warstw odniesionej do obsza-

rów w przekroju poprzecznym warstw przedstawionych na rysunku 5.

Materiał wytwarzanych warstw kompozytowych Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> charakteryzuje się heterogeniczną budową wewnętrzną i składa się z twardej dyspersyjnej fazy ceramicznej osadzonej w niklowej osnowie. Udział objętościowy fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w warstwach kompozytowych wytworzonych w kąpeli III jest rzędu 14%, a w przypadku warstw wytworzonych metodą redukcji elektrochemicznej w kąpeli IV, zmodyfikowanej substancją organiczną D1 i zawierającą nanodispersyjny proszek azotku krzemu, jest bliski 8%.

Wyniki badań mikrotwardości zamieszczono w tabeli 3.

TABELA 2. Skład chemiczny warstw

TABLE 2. Chemical composition of the layers

Składniki warstwy	Zawartość pierwiastków w warstwie % wag.			
	Ni I	Ni II	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> III	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> IV
Ni	98,3	96,5	94,85	95,92
Si	–	–	3,16	1,04
N	–	–	0,89	0,34
Inne: Fe, C, O	1,7	3,5	1,1	2,7

TABELA 3. Mikrotwardość wytworzonych warstw

TABLE 3. Microhardness of the layers

Mikrotwardość HV0,01				
S235JR	Ni I	Ni II	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> III	Ni/Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> IV
95	130	640	250	550

Zrealizowane badania wykazały, że warstwa niklowa wytworzona metodą elektrochemiczną w kąpeli I ma o ponad 20% większą twardość niż materiał podłoża ze stali S235JR. Natomiast po wbudowaniu w taką warstwę twardych cząstek ceramicznych Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> twardość wypadkowa materiału warstwy wzrosła od 130 do 250 HV0,01. Warstwa niklowa wytworzona w kąpeli II zmodyfikowanej substancją organiczną D1 charakteryzuje się już pięciokrotnie większą twardością niż jej mikrokryształiczny odpowiednik warstwy niklowej. Związki organiczne zawarte w kąpeli podczas procesu elektrokryształizacji, wbudowując się w warstwę, zmieniają jej strukturę i właściwości. Cząsteczki substancji organicznej adsorbują się na zarodkach kryształów, hamując ich wzrost, co sprzyja formowaniu się nowych zarodków i w efekcie powoduje powstawanie powłok drobnokryształicznych. Konsekwencją zmiany tekstury oraz wbudowywania w warstwę cząsteczek substancji organicznej i produktów jej rozkładu jest zmiana właściwości fizycznych, a szczególnie twardości niklu. Natomiast warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o nanokryształicznej osnowie z nanodispersyjną fazą ceramiczną

wykazują nieco mniejszą twardość niż warstwy niklowe o nanokrystalicznej strukturze.

Symetryczny kształt odcisków piramidy węgelnika Vickersa we wszystkich badanych przypadkach wskazywał na jednorodność materiału badanych warstw.

## PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono wyniki badań, które wykazały, że metodą elektrochemiczną można wytworzyć zarówno warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, jak i warstwy nanokompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o nanokrystalicznej osnowie niklowej i nanometrycznych wymiarach cząstek fazy ceramicznej.

Wszystkie wytworzone warstwy kompozytowe Ni/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, podobnie jak i warstwy Ni, wytworzone metodą elektrochemiczną, charakteryzują się zwartą budową i jednakową grubością na całej pokrywanej powierzchni. Wbudowana faza ceramiczna jest równomiernie rozmieszczona w objętości wytworzonych warstw kompozytowych.

Stwierdzono, że wbudowanie dyspersyjnej twardej fazy ceramicznej Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w mikrokryształiczną osnowę Ni powoduje znaczne zwiększenie twardości materiału, natomiast nanodispersyjna faza azotku krzemu wbudowana w nanokrystaliczną osnowę niklową powoduje zmniejszenie jej twardości o niecałe 15%. Z drugiej strony taki kompozytowy materiał nanokrystaliczny wykazuje wzrost twardości w stosunku do mikrokryształicznego materiału kompozytowego.

## LITERATURA

- [1] Trzaska M., Kowalewska M., Wpływ zawartości Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w elektrolitycznych warstwach niklowych na zmianę ich właściwości trybologicznych, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2002, 23, 2, 151-164.
- [2] Trzaska M., Warunki wytwarzania i właściwości warstw kompozytowych, *Inżynieria Materiałowa* 2000, 119, 6, 460-462.
- [3] Trzaska M., Wyszynska A., Kowalewska M., Odporność korozyjna warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną, *Kompozyty (Composites)* 2002, 2, 5, 338-341.
- [4] Ciszewski A., Posłuszny S., Milczarek G., Baraniak M., Effects of saccharin and quaternary ammonium chlorides on the electrodeposition of nickel from a Watts-type electrolyte, *Surface and Coatings Technology* 2004, 183, 127-133.
- [5] Steinbach J., Ferkel H., Nanostructured Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared by DC and pulsed DC electroplating, *Scripta Materialia* 2001, 44, 1813-1816.
- [6] Zimmerman A.F., Clark D.G., Aust T.K., Erb U., Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposite, *Materials Letters* 2002, 52, 85-90.
- [7] Jeong D.H., Gonzalez F., Palumbo G., Aust K.T., Erb U., The effect of grain size on the wear properties of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings, *Scripta Materialia* 2001, 44, 493-499.
- [8] Steinhäuser S., Lampke T., Wielage B., Jakob C., Erler F., Corrosion behavior of electroplated composite coatings with nanoscaled particles, *Physico-Chemical Mechanics of Materials* 2004, 4, 604-607.
- [9] Kowalewska M., Trzaska M., Nanokrystaliczne warstwy kompozytowe Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - wytwarzanie i struktura, *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 9, 99-103.

Recenzent  
Ludosław Stobierski