

Iwona Napłoszek-Bilnik¹, Antoni Budniok², Edward Rówiński³, Eugeniusz Łągiewka⁴
 Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

STRUKTURA ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni+Al PODDANYCH OBRÓBCE CIEPLNEJ

Badano wpływ obróbki cieplnej na strukturę warstwy Ni+Al otrzymanej przy $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ na podłożu stalowym. Optymalne właściwości przyczepności do podłoża stalowego wykazują warstwy otrzymane z kąpeli zawierającej 120 gAl/dm^3 . Badania morfologii powierzchni przeprowadzono na mikroskopie skaningowym Hitachi S-4200. Powierzchnia powłok Ni+Al bezpośrednio po ich elektrolitycznym otrzymaniu jest bardzo rozwinięta, a jej morfologia wskazuje na wyraźne zróżnicowanie w wielkościach cząstek osnowy i składnika kompozytowej powłoki. Grubość warstw kompozytowych wyznaczono z ich zglądów poprzecznych ($20\div 50 \mu\text{m}$). Analizę profilową wykonano za pomocą spektroskopii elektronów Augera; wykazano, że w badanych warstwach kompozytowych oprócz zasadniczych pierwiastków (Al, Ni) występują także takie pierwiastki, jak tlen, węgiel, siarka, fosfor jako wynik rozkładu i/lub zabudowania się składników kąpeli. Badania składu fazowego przeprowadzono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej, a analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą atomowej absorpcji. Z wartości szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych niklu wyznaczono również wielkości krystalitów niklu (27 nm). Obróbka cieplna powłok kompozytowych Ni+Al wykazała możliwość otrzymania związków międzymetalicznych typu NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃. Przedłużenie czasu obróbki cieplnej prowadzi do zmniejszenia ilości faz w powłoce i zwiększenia stopnia przereagowania substratów. Wyjaśniono mechanizm zabudowania cząstek stałych do struktury warstwy i powstawania elektrolitycznych warstw kompozytowych, opierając się na zjawisku adsorpcji jonów niklowych na powierzchni proszku metalu zawartego w kąpeli galwanicznej.

Słowa kluczowe: warstwy kompozytowe, związki międzymetaliczne, aluminium

CHARACTERISTIC OF ELECTROLYTIC COMPOSITE LAYERS CONTAINING ALUMINIUM IN NICKEL MATRIX AFTER HEAT TREATMENT

The influence of the presence of Al powder in the galvanic bath on the chemical composition of Ni+Al layers was investigated. The electrodeposition processes was carried out at the temperature of 293 K and current density $j_{\text{dep}} = 200\div 450 \text{ mA/cm}^2$. It was stated, that Al percentages increase with an increase in the amount of Al powders in the bath and reach the value $8\div 44\%$ for Al. The surface morphology of the coatings was examined by means of a scanning microscopy (XPS-method). The thickness of the coatings was estimated using microscope method on the base of cross-sectional images of the coatings (the thickness of Ni+Al coatings was $20\div 50 \mu\text{m}$). Electrodeposited Ni+Al composite layers were studied by Auger and photoelectron spectroscopies. Slight contents of oxygen, sulphur, phosphorus and carbon were present in addition to the main elements i.e. nickel and aluminium. X-ray diffraction method was used to determine phase composition of the layers and the atomic absorption spectrometry was applied to specify their chemical composition. The size of the nickel crystallites has been determined from the half-width of the diffraction peaks (27 nm). The thermal treatment of the layers in $900^\circ\text{C}/12 \text{ h}$ in argon atmosphere changes a surface morphology and leads to produce a new kind of materials. They contain Ni₂Al₃, Ni₃Al, NiAl phases embedded in the nickel matrix. 24-hour thermal treatment in 900°C leads to stabilization of the system with the formation of AlNi₃ phase. The mechanism of incorporation of solid particles into the layers structure was explained basing on Ni²⁺ adsorption/desorption processes on the metal powder.

Key words: composite layers, intermetallic phase, aluminium

WSTĘP

Elektrolityczne powłoki niklowe, zawierające cząstki takich metali, jak wolfram, tytan, aluminium i inne, których nie da się elektrolitycznie wydzielić z kationowej postaci z roztworów wodnych, stanowią nową klasę materiałów w elektrochemii i są zaliczane do powłok kompozytowych. Takie powłoki mogą stanowić substrat do otrzymywania związków międzymetalicznych na drodze ich obróbki cieplnej. W wyniku tego można otrzymać powłoki o innej strukturze i właściwościach. W zależności od rodzaju składników mogą one znaleźć zastosowa-

nie tribologiczne, dekoracyjne lub elektrochemiczne [1-7].

Diagram układu Ni+Al wykazuje obecność pięciu związków międzymetalicznych: NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃, Al₃Ni, Al₃Ni₅ [8]. Wśród tych związków szczególnie dwa posiadają znaczenie aplikacyjne: NiAl i Ni₃Al. Charakteryzują się one dużą odpornością na wysokie temperatury.

Literatura na temat otrzymywania i właściwości stopów z układu Ni+Al jest dość bogata [9-18]. Stopy te

¹ mgr, ^{2,4} prof. dr hab., ³ dr

otrzymać można metodą szybkiego chłodzenia, mechaniczną syntezą, poprzez energetyczne rozdrobnienie, metodą metalurgii proszkowej lub ogniowej.

Celem pracy jest elektrolityczne wytworzenie powłok kompozytowych na osnowie niklu zawierających wbudowany proszek aluminium, wykazanie nanometrycznego rozdrobnienia struktury krystalicznej osnowy kompozytu oraz w wyniku ich obróbki cieplnej otrzymanie związków międzymetalicznych.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Powłoki kompozytowe Ni+Al osadzano elektrolitycznie z kąpeli do niklowania. Badano wpływ gęstości prądu osadzania i zawartości proszku Al w kąpeli galwanicznej na skład chemiczny i morfologię powierzchni otrzymanych warstw kompozytowych. Skład kąpeli i warunki elektroosadzania omówiono w pracy [11].

Badania morfologii powierzchni przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego Hitachi S-4200, wyposażonego w system do mikroanalizy rentgenowskiej typu EDS firmy Noran. Obrazy powierzchni rejestrowano przy napięciu przyspieszającym 15 kV. Uzyskane widma charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego poddano obróbce komputerowej przy użyciu specjalistycznego oprogramowania Voyager 3500.

Analizę składu chemicznego powłok przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Wyniki tych oznaczeń weryfikowano metodą spektrometrii atomowej absorpcji na spektrofotometrze Perkin-Elmer.

Jakościową analizę fazową otrzymanych warstw przeprowadzono w oparciu o rentgenogramy uzyskane przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy Philips model X'Pert.

Wielkość krystalitów i zniekształceń sieciowych niklowej osnowy w poszczególnych powłokach kompozytowych wyznaczono metodą Halla [12].

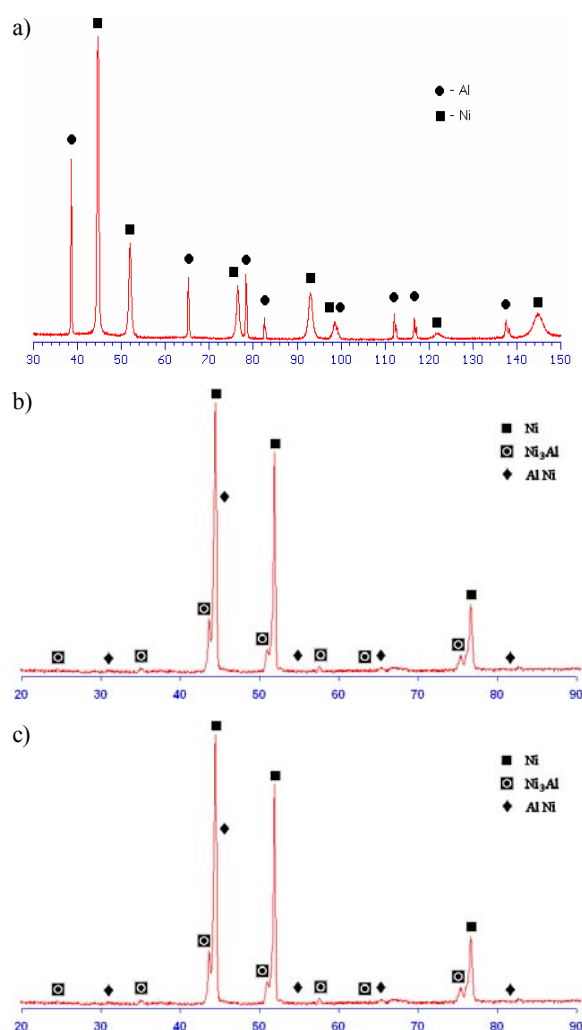
Spektrogramy Augera (AES) otrzymano przy średnicy pierwotnej wiązki elektronowej $\phi = 300 \mu\text{m}$, $E_p = 3 \text{ keV}$ i natężeniu $I_p = 5 \mu\text{A}$ w układzie różniczkowym. Parametry pracy analizatora CMA wynosiły: $V_{pp} = 1 \text{ eV}$, częstotliwość $f = 5 \text{ kHz}$, krok energii 0,05 i 0,25 eV. Powierzchnia do badań była trawiona w komorze spektrometru za pomocą argonowego działła jonowego o energii jonów $E = 4 \text{ keV}$ i natężeniu $J = 0,76 \mu\text{A}$.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Otrzymane elektrolitycznie powłoki kompozytowe Ni+Al charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych powodujących pękanie lub odwarstwianie się od podłoża. Cechuje je szara, matowa barwa i chropowata jednorodna po-

wierzchnia. Morfologia powierzchni powłok zależy od zawartości zawiesiny proszku aluminiowego w kąpeli. W miarę wzrostu zawartości aluminium w kąpeli następuje coraz większe jego zabudowanie do powłoki, co powoduje wzrost rozwinięcia topografii powierzchni. Optymalne właściwości przyczepności do podłoża stalowego wykazują warstwy otrzymane z kąpeli zawierającej 120 gAl/dm^3 . Grubość tak otrzymanych powłok wynosi około 150 mikrometrów.

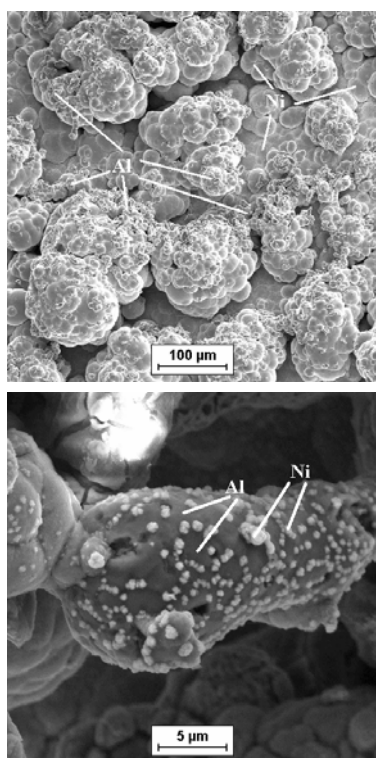
Badania składu fazowego warstw Ni+Al wykazały ich dwufazową budowę. Dyfraktogramy powłok kompozytowych uwiadcniają występowanie ostrych refleksów pochodzących od Ni i Al (rys. 1a). Taki skład fazowy jest niezależny od warunków prądowych otrzymywania powłok oraz zawartości aluminium w kąpeli zawiesinowej. Obróbka cieplna powoduje zmianę składu fazowego w strukturze powłoki. W strukturze powłoki powstają fazy międzymetaliczne: NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃ (rys. 1b). Przedłużenie czasu obróbki cieplnej prowadzi do zmniejszenia ilości faz w powłoce i zwiększenia stopnia przereagowania (rys. 1c).



Rys. 1. Dyfraktogram powłok Ni+Al przed obróbką cieplną (a), po przeprowadzonej obróbce cieplnej (b) w atmosferze argonu (900°C , 12 h); po przeprowadzonej obróbce cieplnej (c) w atmosferze argonu (900°C , 24 h); ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of composite layers Ni+Al (a) and X-ray diffraction pattern of composite layers Ni+Al after heat treatment in argon atmosphere 900°C, 12 h (b), 900°C, 24 h (c); ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

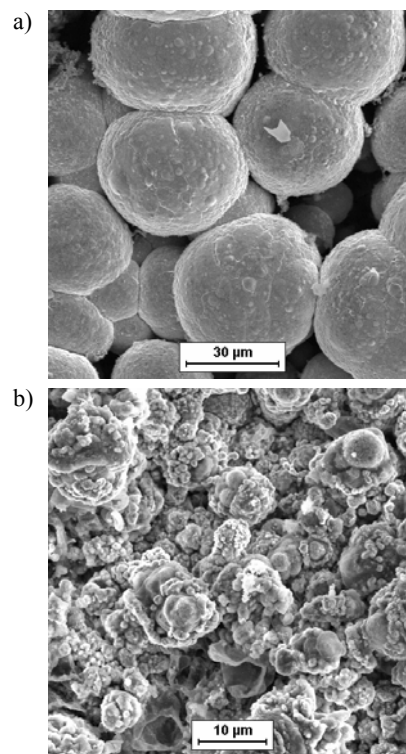
Powierzchnia powłok Ni+Al bezpośrednio po ich elektrolitycznym otrzymaniu jest bardzo rozwinięta, a jej morfologia wskazuje na wyraźne zróżnicowanie w wielkościach cząstek osnowy i składnika kompozytowej powłoki (rys. 2). Obserwacje powłok za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że na powierzchni Al występują charakterystyczne skupiska o wielkościach rzędu $0,5 \div 0,8 \mu\text{m}$. Analiza ich składu chemicznego metodą EDS wykazała, że są to skupiska niklu. W morfologii powierzchni wyraźnie odróżniają się wbudowane ziarna aluminium pokryte nanokrystalitami osadzonego niklu. Krystality niklu wzrastając nakładają się na siebie, łącząc w ten sposób poszczególne ziarna aluminium. Tworzy się struktura kompozytowa powłoki z krystalitami niklu wypełniającymi liczne pustki między poszczególnymi ziarnami aluminium. Taki mechanizm powstawania powłoki kompozytowej oparty jest na adsorpcji jonów niklowych na powierzchni zawiesiny proszku aluminium zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej. Zawiesina, przemieszczając się w polu elektrycznym w kierunku katody, dotyka jej powierzchni i wtedy zaadsorbowane jony niklowe na poszczególnych ziarnach aluminium ulegają łatwo reakcji elektrochemicznej, tworząc zarodki nowej fazy na powierzchni aluminium. Wielkość krystalitów niklu dla powłok Ni+Al wyznaczona metodą Halla wynosi 27 nm.



Rys. 2. Morfologia powierzchni powłoki Ni+44%Al ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

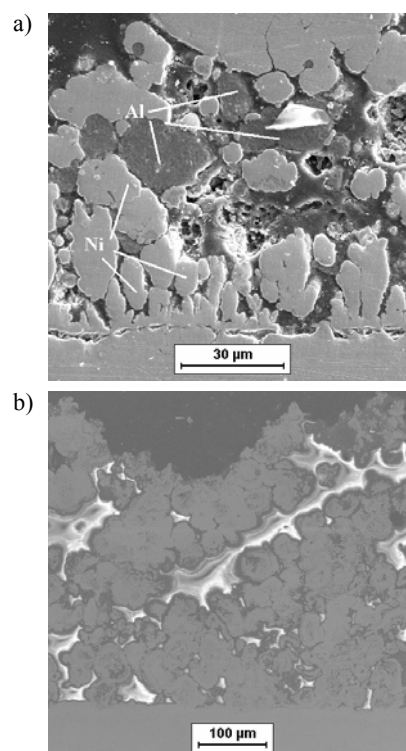
Fig. 2. Surface morphology of the Ni+44%Al composite layers ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

Obróbka cieplna powłok Ni+Al powoduje zmiany w morfologii powierzchni powłoki. W miarę postępu reakcji chemicznej pomiędzy składnikami kompozytu obserwuje się tendencję do łączenia się oddzielnych skupisk powstałych produktów reakcji w coraz mniejsze wykazujące bardzo nieregularną budowę (rys. 3).



Rys. 3. Morfologia powierzchni powłok Ni+Al (44%) po obróbce cieplnej przez 12 h (a); 24 h (b) ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

Fig. 3. Surface morphology of the layers Ni+Al (44%) after heat treatment per 12 h (a); 24h (b) ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

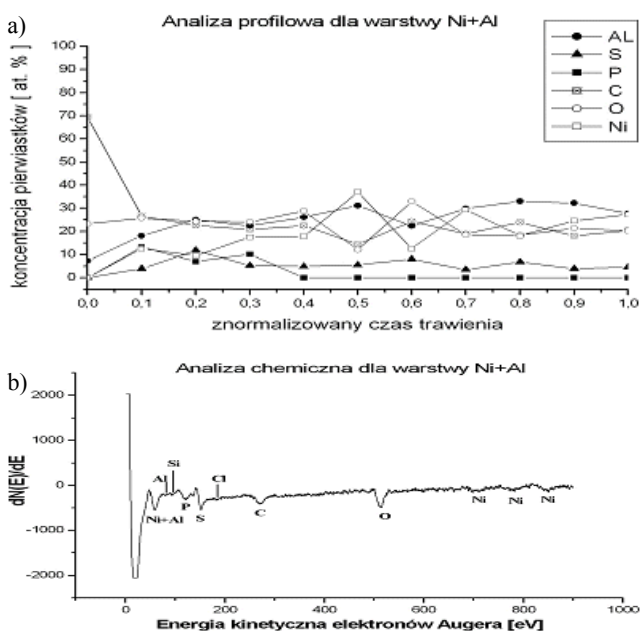


Rys. 4. Zgłady poprzeczne powłoki Ni+Al przed (a) i po (b) obróbce cieplnej ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

Fig. 4. The cross-sectional image of the layers Ni+Al per (d) and after (b) heat treatment ($j = 450 \text{ mA/cm}^2$, 120 gAl/dm^3)

Na zgłędach poprzecznych w strukturze warstwy przed obróbką cieplną można zaobserwować wyraźną obecność obu składników (rys. 4a). Do dendrytycznej struktury osnowy niklowej zabudowane są oddzielne lub zaglomerowane cząstki proszku aluminium. Po obróbce cieplnej w strukturze warstwy można zauważyć zmiany wskazujące na przereagowanie obu składników (rys. 4b).

Analiza spektrogramów, zarówno Augera, jak i fotoelektronów wykazała, że w badanych warstwach oprócz zasadniczych pierwiastków (Al, Ni) występują także takie pierwiastki, jak: tlen, węgiel, siarka, fosfor jako wynik rozkładu i/lub zabudowania się składników kąpieli (rys. 5a). Ich zawartość jest niewielka w porównaniu do zawartości niklu i aluminium i wynosi łącznie kilka procent. Wykonując analizę profilową zawartość pierwiastków w stopie stwierdzono, że po około 20 minutach jonowego trawienia ich zawartość w głębszych strefach warstwy jest prawie taka sama (rys. 5b). Oznacza to, że otrzymane stopy posiadają jednorodny skład chemiczny. Obserwowana na powierzchni warstwy stopu wyższa niż w głębi zawartość węgla i tlenu jest typowa dla większości materiałów badanych w spektrometrii elektronowej. Wynika ona z oddziaływania powietrza atmosferycznego na badany materiał przed jego przeniesieniem do komory spektrometru.



Rys. 5. Spektrogram Augera (a) oraz profilowa analiza dla warstwy Ni+Al (b)

Fig. 5. Auger spectrograms (a) and profile analysis for Ni+Al layers (b)

1. Metodą elektrolityczną można otrzymać powłoki kompozytowe Ni+Al zawierające 44% Al.
2. Morfologia powierzchni powłok kompozytowych Ni+Al jest rozwinięta, a budowa wewnętrzna porowata.
3. Obróbka cieplna powłok kompozytowych Ni+Al wykazała możliwość otrzymania związków międzymetalicznych typu NiAl, Ni₃Al, Ni₂Al₃.
4. Badania spektralne (AES) elektroosadzanych warstw kompozytowych Ni+Al wykazały obecność niklu i aluminium także takich pierwiastków, jak: węgiel, tlen, fosfor i siarka.

Praca finansowana ze środków KBN PBZ-KBN-041/T08/2001.

LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Sol. Films* 1995, 266, 113-118.
- [2] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [3] Budniok A., Serek A., Abstract No. A237, 1st International Materials Symposium Materials'2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001.
- [4] Popczyk M., Budniok A., Abstract No. A236, 1st International Materials Symposium Materials'2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001.
- [5] Serek A., Budniok A., *Current Applied Physics* 2002, 2, 193-199.
- [6] Serek A., Budniok A., *Advanced Materials Forum* 2002, I, 230-232, 213-218.
- [7] Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, Warszawa 1988.
- [8] Massalski T.B., *Binary alloy phase diagrams*, Materials Park, ASM International 1990.
- [9] Huneau B., Rogl P., Zeng K., Schmid-Fetzer R., Bohn M., Bauer J., *Intermetallics* 1999, 1337-1345.
- [10] Zell C.A., Freyland W., *Chemical Physics Letters* 2001, 337, 4-6, April, 293-298.
- [11] Mukasyan A., Pelekh A., Varma A., Rogachev A., Jenkins A., *AIAA Journal* 1997, 35, 12, 1821-1828.
- [12] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Dercz G., Pająk L., Łągiewka E., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 47.
- [13] Szczygieł B., *Prace Naukowe Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, Seria Monografie* 47, 15, 1998.
- [14] Susan D.F., Barmak K., Marder A.R., *Thin Solid Films* 1997, 307, 133-140.
- [15] Lasia A., Linlin Chen, Effect of Heat-Treatment on Morphology, Composition, and Kinetics, Département de Chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Québec J1K 2R1, Canada, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 9, September.
- [16] Kopit Y., *Intermetallics* 2001, 9, 5, May, 387-393.
- [17] Bojarski, Bołd T., *Prace Instytutów Hutniczych* 1970, 22, 115.

WNIOSKI

- [18] Palmberg P.W., Riach G.E, Weber R.E., MacDonald N.C.,
Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Physical Elec-
tronics Industries, Edina, Minnessota 1976.

Recenzent
Ludosław Stobierski