

Magdalena Kowalewska¹, Maria Trzaska²

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

NANOKRYSTALICZNE WARSTWY KOMPOZYTOWE Ni-Al₂O₃ - WYTWARZANIE I STRUKTURA

Przedstawiono wyniki badań dotyczące optymalnych parametrów procesu wytwarzania nanokrystalicznych warstw kompozytowych Ni-Al₂O₃ metodą redukcji elektrochemicznej, a także identyfikację ich struktury. Warstwy wytwarzano w kąpeli Wattsa, zawierającej dodatkowo substancję organiczną D1 i nanometryczny proszek tlenku glinu. Przedstawiono wyniki analizy rentgenowskiej składu fazowego ceramicznego proszku Al₂O₃ stosowanego do wytwarzania warstw kompozytowych (rys. 1) oraz struktury warstw niklowych. Zaprezentowano wyniki badań wpływu substancji organicznej zawartej w kąpeli do niklowania elektrochemicznego na strukturę wytwarzanych warstw niklowych (rys. 2 i 3). Przedstawiono strukturę warstw kompozytowych Ni-Al₂O₃ oraz rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w objętości materiału wytworzonych warstw. Podano również wyniki analizy składu chemicznego nanokrystalicznych warstw kompozytowych (rys. 6). Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że dodanie składnika organicznego do kąpeli stosowanej do niklowania elektrochemicznego umożliwiło wytworzenie warstw kompozytowych o nanokrystalicznej osnowie niklowej. Nanometryczna dyspersyjna faza ceramiczna Al₂O₃ wbudowała się równomiernie w materiał osnowy.

Słowa kluczowe: nanokrystaliczne warstwy niklowe, nanokrystaliczne warstwy kompozytowe, struktura nanokompozytu

NANOCOMPOSITE LAYERS Ni-Al₂O₃ - PRODUCED AND STRUCTURE

This paper presents some results concerning studies of nanocomposite Ni-Al₂O₃ coatings. The coatings have been produced by the electrochemical method in Watts' bath. The used Watts' bath has been filled with an organic substance and contained 5 g/dm³ of Al₂O₃ powder nanoparticles. Figures 2 and 3 show how the presence of the compound D1 in the Watts' bath influences on structures of nanocrystal nickel layers. Figure 4 shows the structure of nanocomposite Ni-Al₂O₃ layers produced in a bath with addition of a organic compound and containing Al₂O₃ powder. Distributions of Al₂O₃ phase in nickel matrix are showing in Figure 6. Analysis and distribution of individual elements in nanocomposite Ni-Al₂O₃ layers are presented in Figures 4-6. The performed investigations of the nanocomposite layers have shown that the addition into the Watts' bath of an organic component gives possibilities for obtaining nanocomposites with the Ni matrix. The dispersive nanometer ceramic Al₂O₃ phase has been included into the Ni matrix in a quite homogeneous manner within its volume.

Key words: nanocrystal nickel coatings, nanocomposite coatings, structure of nanocomposites

WSTĘP

Niklowanie jest jak dotąd najpopularniejszym procesem galwanotechnicznym realizowanym w praktyce. Atrakcyjny wygląd powłoki, duża jej odporność korozyjna i korzystne właściwości mechaniczne warunkują szerokie zastosowanie powłok niklowych w celach dekoracyjno-ochronnych oraz technicznych. Wbudowanie w warstwę niklową twardej ceramicznej fazy dyspersyjnej pozwala dodatkowo poprawić jej właściwości użytkowe [1-7]. Połączenie takich właściwości metali, jak duża plastyczność i dobra przewodność cieplna z odpornością wysokotemperaturową i chemiczną oraz twardością, jaką wykazują wtrącenia niemetaliczne, prowadzi do uzyskania powłok kompozytowych, które charakteryzują się podwyższoną odpornością chemiczną oraz dużą twardością i odpornością na ścieranie.

Zarówno właściwości mechaniczne, jak i funkcjonalne materiałów kompozytowych zależą w dużym stopniu od wielkości ziaren zarówno osnowy metalicznej, jak

i fazy dyspersyjnej, a także od jej jednorodnego i równomiernego rozmieszczenia w objętości materiału. Zmniejszając wymiary ziaren materiałów tworzących kompozyt, można uzyskać znacznie lepsze ich właściwości w porównaniu do materiału gruboziarnistego. Wytwarzanie materiałów nanokrystalicznych realizowane jest w warunkach, które albo uniemożliwiają znaczny rozrost ziaren, albo przez dostarczenie określonej energii z zewnątrz sprzyjają fragmentacji większych ziaren [8].

Wykorzystując nikiel jako materiał osnowy, a tlenek glinu Al₂O₃ jako fazę dyspersyjną, można, poprzez odpowiednią technologię procesu, wytworzyć nanokrystaliczny materiał kompozytowy, który charakteryzuje się znacznie większą odpornością na zużycie przez tarcie oraz większą twardością materiału, przy jednoczesnym zachowaniu jego odporności na korozję.

¹ mgr inż., ² prof. nadzw. dr hab. inż.

Wytwarzanie nanokrystalicznych warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną Al_2O_3 realizowano przez równoczesne osadzanie metalu i dyspersyjnej fazy niemetalowej w tym samym procesie redukcji elektrochemicznej. Należy podkreślić, że jest to proces złożony i dość trudny do praktycznej realizacji. Mechanizm współosadzania cząstek ceramicznych z metalem jest wieloetapowy i skomplikowany. Mimo opracowania dotąd wielu modeli tworzenia się warstw kompozytowych, to jednak nadal pozostaje wiele elementów wymagających dodatkowych wyjaśnień. Wynika to, między innymi, z dużej liczby czynników wpływających na przebieg procesu i ich wzajemnego złożonego powiązania [9-10].

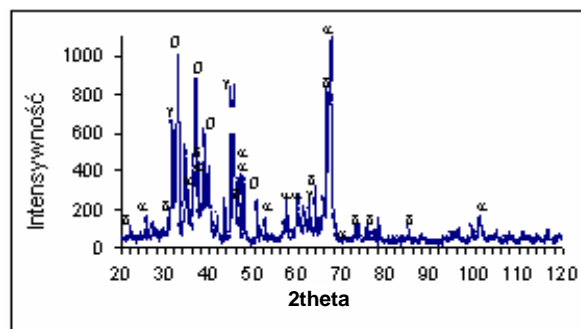
Wbudowane cząstki Al_2O_3 zmieniają właściwości powłoki niklowej, oddziałując na jej strukturę podczas wytwarzania warstw już przez sam udział tych cząstek w powłoce. Natomiast współdziałanie tych obu faz, tj. niklowej osnowy i cząstek tlenku glinu, powoduje wzajemnie uzupełnianie się ich właściwości. Objętość fazy dyspersyjnej, jej rozmieszczenie, kształt, wielkość i twardość cząstek oraz właściwości osnowy wpływają na wytrzymałość i zużycie powłoki kompozytowej [11].

Przedmiotem badań realizowanych w niniejszej pracy jest wytworzenie warstw kompozytowych Ni- Al_2O_3 z nanokrystaliczną osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną Al_2O_3 o nanometrycznych wymiarach cząstek.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Zrealizowane badania koncentrowały się na ustaleniu optymalnych parametrów procesu wytwarzania warstw kompozytowych Ni- Al_2O_3 o nanometrycznej strukturze oraz na badaniu struktury tych warstw. Warstwy niklowe były wytwarzane metodą redukcji elektrochemicznej w kąpeli Wattsa oraz w kąpeli Wattsa z dodatkiem substancji organicznej D1. Natomiast warstwy kompozytowe były wytwarzane w kąpeli stanowiącej mieszaninę wieloskładnikowej kąpeli Wattsa, substancji organicznej D1, kationowego środka powierzchniowo czynnego Z-1 oraz proszku Al_2O_3 . Wszystkie warstwy nakładane były przy takiej samej gęstości katodowej prądu wynoszącej 3 A/dm^2 . Czas nakładania warstw wynosił 40 minut. Warstwy osadzone były w kąpeli o temperaturze 45°C na powierzchni standardowo przygotowanych próbek ze stali S235JR. Proces osadzania warstw zarówno niklowych, jak i kompozytowych realizowano przy stałej szybkości mieszania kąpeli wynoszącej 500 obr/min za pomocą mieszadła mechanicznego PX-OS 2000 firmy POLYMIX.

Jako fazę dyspersyjną stosowano proszek Al_2O_3 składający się z czterech alotropowych odmian α , σ , δ i γ (rys. 1). Średni wymiar ziaren stosowanego proszku Al_2O_3 wynosił 50 nm. Warstwy kompozytowe wytwarzano w kąpeli zawierającej 5 g proszku Al_2O_3 w 1 dm^3 kąpeli.



Rys. 1. Dyfraktogram proszku Al_2O_3

Fig. 1. Diffraction pattern of the Al_2O_3 powder

Strukturę wytworzonych warstw niklowych analizowano metodą dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego z zastosowaniem lampy kobaltowej $\text{CoK}\alpha$ o długości fali promieniowania $0,178897 \text{ nm}$ w zakresie kątów 2Θ ($40^\circ \div 130^\circ$). Do wyznaczenia wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych zastosowano metodę aproksymacji opartą na analizie profilu linii dyfrakcyjnych. Korzystając z założeń W.H. Halla i zależności Scherrer'a, obliczono wielkości krystalitów D oraz zniekształcenia sieciowe $\Delta a/a$ z następującego wyrażenia:

$$\frac{\beta \cos \Theta}{K\lambda} = \frac{1}{D} + \left\langle \frac{\Delta a}{a} \right\rangle \cdot \frac{4}{K\lambda} \sin \Theta$$

gdzie: β - szerokość refleksu, rad, K - stała Scherrera, bliska jedności, λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego, Å , D - średni wymiar krystalitów, Å , Θ - kąt odbicia, $\Delta a/a$ - względna wartość zniekształceń sieciowych.

Określając zależność $\beta \cos \Theta / (K\lambda)$ od $\sin \Theta$ dla kilku refleksów badanej próbki wyznaczono z wartości odciętej na osi $\beta \cos \Theta / (K\lambda)$ odwrotność wielkości krystalitów ($1/D$), a z wartości nachylenia prostej średnią wartość zniekształceń sieciowych ($\Delta a/a$).

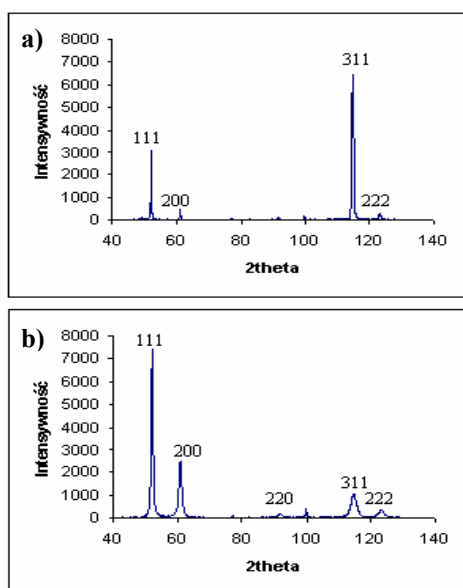
Udział czynników aparaturowych na szerokość refleksów dyfrakcyjnych wyeliminowano, stosując próbkę wzorcową, której refleksy nie wykazują poszerzenia fizycznego, czyli związanego z wielkością krystalitów i zniekształceniami sieciowymi.

Badania topografii powierzchni warstw niklowych i kompozytowych oraz zróżnicowanie ich morfologii, jak i rozmieszczenie fazy dyspersyjnej w wytworzonych warstwach kompozytowych, przeprowadzono za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N i LEO 1530 i mikroskopu sił atomowych Multi Mode AFM Nanoscope IIIa. Analizę składu chemicznego wytworzonych warstw kompozytowych wykonano metodą EDS za pomocą przystawki Norman Vantage.

WYNIKI BADAŃ

Zróżnicowanie natężenia refleksów od poszczególnych płaszczyzn krystalicznych na rentgenogramach

przedstawionych na rysunku 2 wykazuje duży stopień stekstrowania polikrystalicznego materiału osnowy niklowej. Różnice intensywności refleksów pochodzących od tych samych płaszczyzn krystalicznych obserwowane na poszczególnych dyfraktogramach zależą od zawartości krystalitów o kierunkach krystalicznych wykazujących uprzywilejowaną orientację. Na dyfraktogramie warstwy niklowej wytworzonej w stosowanej kąpeli bez dodatku organicznego (rys. 2a) występuje pik o największej intensywności dla kąta $2\theta \approx 115^\circ$, charakterystyczny dla odbicia od płaszczyzny (311). Oznacza to, że w materiale tej warstwy większość krystalitów orientuje się płaszczyznami (311) równolegle do powierzchni. Natomiast substancja organiczna dodana do kąpeli Watta (rys. 2b) zmienia orientację krystaliczną warstwy niklowej. Kierunek wzrostu kryształów w warstwach niklowych wytworzonych elektrochemicznie jest kształtowany przez orientujący wpływ pola elektrycznego oraz strumień jonów niklu budujących warstwę.



Rys. 2. Dyfraktogramy warstw niklowych wytworzonych w kąpeli Watta: a) bez dodatku organicznego, b) z dodatkiem organicznym D1

Fig. 2. Diffractograms of nickel layers deposited in Watts' bath: a) without organic compound, b) with organic compound D1

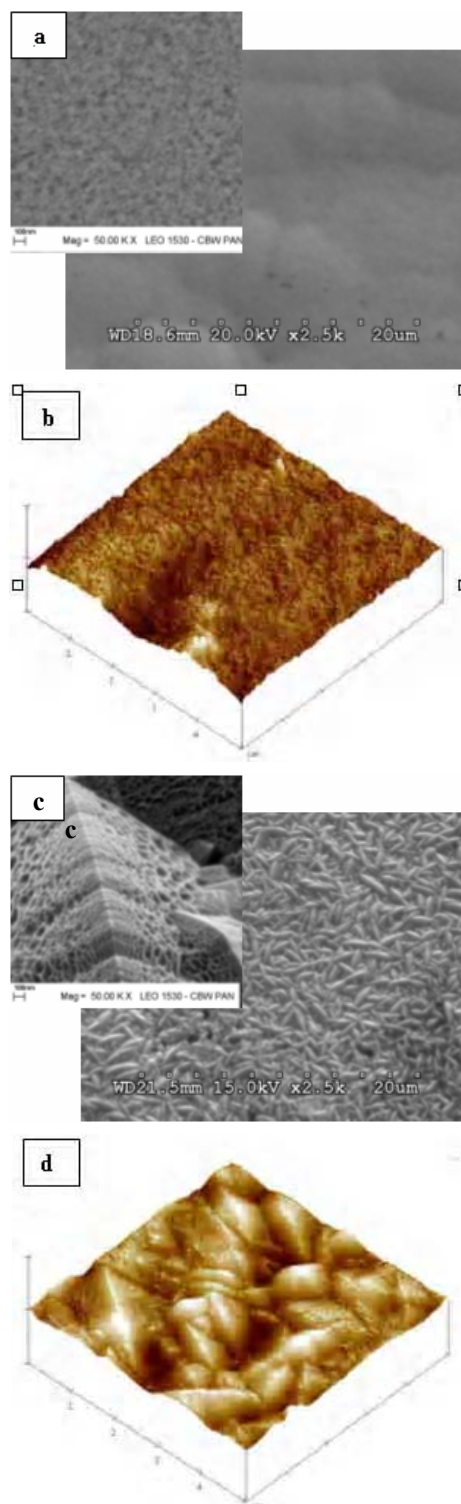
Z przedstawionych dyfraktogramów, na podstawie poszerzenia refleksów rentgenowskich (rys. 2) oraz wykorzystując założenie W.H. Halla i zależność Scherera, wyznaczono wielkość krystalitów występujących w wytworzonych warstwach i wielkość odkształceń sieciowych drugiego rzędu (tab. 1).

Ponieważ w wytworzonych warstwach występują bardzo małe odkształcenia sieciowe drugiego rzędu (tab. 1), stąd całe poszerzenie linii dyfrakcyjnych (rys. 2b) praktycznie wynika z rozdrobnienia krystalitów. Wymiary krystalitów niklu w warstwach wytworzonych w kąpeli Watta z dodatkiem substancji organicznej D1 są rzędu 12 nm, a w przypadku warstw wytworzonych w stosowanej kąpeli bez substancji organicznej - 30 nm.

TABELA 1. Wymiary krystalitów i odkształceń sieciowych II rzędu

TABLE 1. Crystallite sizes and lattice strain

Warstwa	D , nm	$\Delta a/a$, %
Ni	30	0,04
Ni(D1)	12	0,16



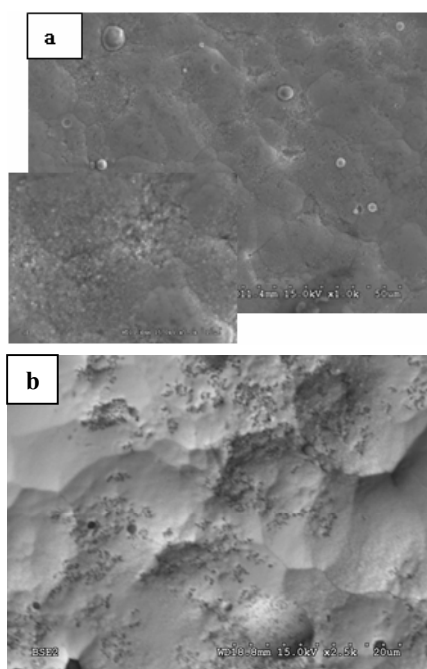
Rys. 3. Morfologia warstw niklowych wytwarzanych w kąpeli Watta: a) b) z dodatkiem organicznym D1, c) d) bez dodatku organicznego D1

Fig. 3. Morphology of nickel layers deposited in Watts' bath: a), b) with organic compound D1, c), d) without organic compound

Warstwy niklowe wytworzone w kąpeli zawierającej dodatek organiczny charakteryzują się gładką i błyszczą- cą powierzchnią, natomiast warstwy niklowe wytwarza- ne w kąpeli bez dodatku organicznego są chropowate

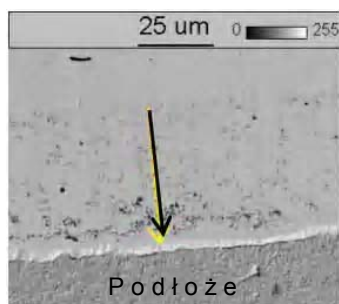
i matowe. Obrazy powierzchni warstw niklowych wytwarzanych w kąpeli Wattsa z dodatkiem organicznym D1 i bez takiego dodatku przedstawiono na rysunku 3. Warstwy wytworzone w kąpeli z dodatkiem organicznym D1 charakteryzują się drobnymi ziarnami, które mogą stanowić pojedyncze krystality lub ich niewielkie aglomeracje (rys. 3a, b). Natomiast warstwy wytworzone w kąpeli Wattsa bez dodatku organicznego charakteryzują się bardzo rozwiniętą powierzchnią i strukturą o dużych wymiarach ziaren (rys. 3c, d).

Wytworzone warstwy kompozytowe z nanokrystaliczną strukturą osnowy i nanometrycznym proszkiem Al_2O_3 charakteryzują się zwartą krystaliczną strukturą o dość równomiernym rozmieszczeniu cząstek fazy ceramicznej w objętości materiału kompozytowego (rys. rys. 4-6).



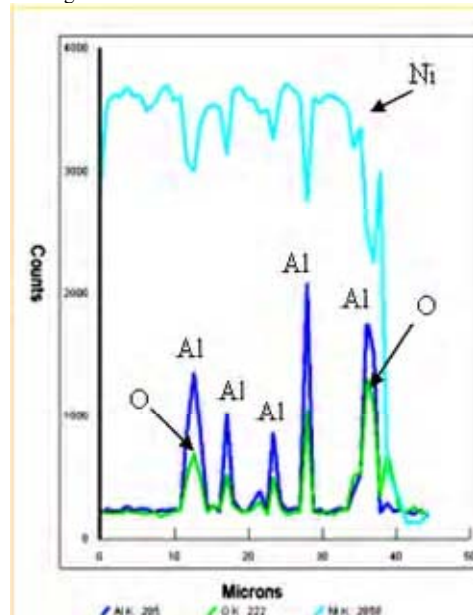
Rys. 4. Obraz powierzchni warstwy kompozytywnej $Ni-Al_2O_3$ o nanokrystalicznej strukturze: a) obraz SE, b) obraz BSE

Fig. 4. Images of the nanocomposite $Ni-Al_2O_3$ coatings: a) image SE, b) image BSE



Rys. 5. Struktura warstwy kompozytywnej $Ni-Al_2O_3$ w przekroju poprzecznym

Fig. 5. Image of the material composition in the cross section of $Ni-Al_2O_3$ coating



Rys. 6. Analiza EDS materiału kompozytowego $Ni-Al_2O_3$

Fig. 6. EDS analysis of the composite $Ni-Al_2O_3$ material

Dobór odpowiednich parametrów procesu wytwarzania takich warstw kompozytowych wymaga ustalenia jednoznacznej charakterystyki struktury materiału pod względem nie tylko jakościowym, ale także ilościowym, np. określenia udziału objętościowego wbudowanej fazy ceramicznej w materiał osnowy. Badania w tym kierunku będą kontynuowane.

WNIOSKI

1. Elektrochemiczne nanokrystaliczne warstwy kompozytowe $Ni-Al_2O_3$, podobnie jak i warstwy Ni wytworzone metodą elektrochemiczną w kąpeli Wattsa zawierającej dodatek organiczny D1, charakteryzują się zwartą nanokrystaliczną budową i jednakową grubością na całej pokrywanej powierzchni podłoża.
2. Struktura materiału kompozytowego warstw $Ni-Al_2O_3$ zdefiniowana jest w znacznym stopniu rozkładem cząstek ceramicznej fazy dyspersyjnej Al_2O_3 zawartych w objętości materiału. Rozmiar, kształt oraz przestrzenne rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w osnowie, jak i struktura osnowy, wpływają w istotny sposób na całkowitą mikrostrukturę materiału.

LITERATURA

- [1] Moonir-Vaghefi S.M., Saatchi A., Hadjazi J., Tribological Behaviour of Electrodes $Ni-P-MoS_2$ Composite Coatings, Z. Metall. 1997, 6, 289-294.
- [2] Wun-Hsing L., Sen-Cheh T., Kung-Chrng C., Effects of direct current and pulse plating on the co-deposition of nic-

- kel and nanometer diamond powder, *Surface and Coatings Technology* 1999, 120-121, 607-611.
- [3] Zimmerman A.F., Clark D.G., Aust K.T., Erb U., Pulse electrodeposition of Ni-SiC nanocomposites, *Materials Letters* 2002, 52, 85-90.
- [4] Przyłuski J., Stepniak W., Jurkowski W., Bieliński J., Pokrycia kompozycyjne Ni-Al₂O₃, Warunki otrzymywania i właściwości, *Powłoki Ochronne* 1989, 1-2, 30-34.
- [5] Trzaska M., Kowalewska M., Wpływ zawartości Si₃N₄ w elektrolitycznych warstwach niklowych na zmianę ich właściwości trybologicznych, *Archiwum Nauki o Materiałach*, 2002, 23, 2, 151-164.
- [6] Kowalewska M., Trzaska M., Struktura warstw kompozytowych Ni-Si₃N₄ wytwarzanych metodą elektrochemiczną, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 3-7.
- [7] Trzaska M., Warunki wytwarzania i właściwości warstw kompozytowych, *Inżynieria Materiałowa* 2000, 119, 6, 460-462.
- [8] Szczygieł B., Studium nad otrzymywaniem i właściwościami elektrolitycznych warstw dyspersyjnych niklu z węglikiem krzemu, *Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej*, Wrocław 1999.
- [9] Trzaska M., Modelowanie i symulacja zjawisk elektrokine-tycznych w procesie wytwarzania warstw kompozytowych metodą elektrochemiczną, *Mat. II Ogólnopol. Konf. Nauk. Modelowanie i symulacja 2002*, Technika i Ekologia, Kościelisko 2002, 525-532.
- [10] Trzaska M., Elektrokinetyka procesu wytwarzania warstw kompozytowych metal - ceramika metodą elektrochemiczną, *Mat. Ukraińsko-Polskiej Szkoły - Seminarium UPSS'99*, Ałushta - Krym, 11-18 września 1999, 186-192.

Recenzent
Eugeniusz Łągiewka