

Jarosław Grześ¹

Politechnika Warszawska, Instytut Technologii Materiałowych, ul. Narbutta 85, 02-524 Warszawa

POWŁOKI KOMPOZYTOWE $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ I $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ NAKLADANE METODĄ TAMPONOWĄ

Przedstawiono wyniki badań powłok kompozytowych nakładanych metodą tamponową. W ramach badań przeprowadzono nakładanie powłok jedno- i wielowarstwowych metalowo-ceramicznych ($\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$). Powłoki nakładano, stosując elektrolity Copper Alkaline #1 i Nickel Extreme High Speed. Zastosowano różne wartości napięcia nakładania i zawartości proszku Si_3N_4 w elektrolicie. Średnia wielkość ziaren Si_3N_4 wynosiła 0,5 μm . Parametry nakładania zamieszczono w tabeli 3. W celach porównawczych nałożono powłoki miedziane (Cu) i niklowe (Ni), stosując parametry podane w tabeli 2. Zarówno w przypadku powłok metalowo-ceramicznych, jak i powłok metalowych zastosowano przygotowanie powierzchni, obejmujące czyszczenie elektrolityczne, aktywację oraz nakładanie warstwy podkładowej. Parametry przygotowania powierzchni zamieszczono w tabeli 1.

Przeprowadzone badania obejmowały: obserwacje mikroskopowe powierzchni i przekroju poprzecznego powłok, pomiary mikrotwardości powierzchni, określenie wielkości krystalitów oraz rozkładów liniowych wybranych pierwiastków.

Przeprowadzone próby nakładania powłok metodą tamponową z elektrolitów domieszkowanych proszkiem Si_3N_4 wykazały możliwość otrzymania powłok kompozytowych metalowo-ceramicznych, zarówno przy zastosowaniu standardowych elektrolitów, jak i elektrolitów typu „high speed”. Badania wykazały wpływ dodatku proszku Si_3N_4 do elektrolitu na charakter powierzchni powłok (rys. rys. 1 i 2). Nałożone powłoki posiadały wyższą twardość w porównaniu z odpowiednimi powłokami metalowymi, nałożonymi przy tym samym napięciu nakładania. Dobierając odpowiednio napięcie nakładania warstw otrzymano powłoki z gradientem właściwości (rys. rys. 3 i 4). Dodatek do elektrolitu środka obniżającego napięcie powierzchniowe spowodował powstanie w powłokach obszarów o zwiększonej koncentracji Si_3N_4 (rys. 5). Dla powłok $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ i zastosowanych parametrów nakładania nie zaobserwowano mikropęknięć, występujących zazwyczaj w powłokach niklowych. Powłoki te w porównaniu z powłokami $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ posiadały mniejszą wielkość krystalitów, wynoszącą 12,9+13,2 nm.

Słowa kluczowe: metoda tamponowa, powłoki, kompozyty, gradient właściwości

$\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ AND $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ COMPOSITE COATINGS DEPOSITED BY BRUSH PLATING

This paper presents the results of the investigation of composite surface layers deposited by the brush plating method. The single and multiplayer metal-ceramic coatings ($\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$) have been produced in frame of the research. The Copper Alkaline #1 and Nickel Extreme High Speed solution have been utilized during coating process. Different operating voltages and several fractions of Si_3N_4 powder inside the solution have been tested. The average size of Si_3N_4 grains was 0.5 μm . The brush plating parameters are shown in Table 3. Copper and nickel coatings have been also deposited for the comparison purposes, using the operating parameters presented in Table 2. The surface of the substrate has been cleaned (electrocleaning), activated and covered with a special Ni sublayer both for metal and metal-ceramic coatings. The parameters of surface preparation are summarized in Table 1.

The investigation work covered microscopic analysis of coating surfaces and cross-sections, microhardness measurements, X-ray analysis of crystallites size and linear distribution of elements.

The coatings deposited by the brush plating method using electrolytes with Si_3N_4 powder addition have shown the possibility of producing composite metal-ceramic coatings both from the standard and „high speed” type electrolytes. The effect of Si_3N_4 powder in the electrolyte on the character of coating surface is shown in Figures 1 and 2. These coatings shown higher microhardness comparing to Ni and Cu coatings deposited with the same operating voltage. By the proper selection of the operating voltage of each layer the FGM structure have been obtained in the coatings (Figs. 3, 4). A special agent lowering the surface tension added into the electrolyte resulted in the formation of increased Si_3N_4 concentration in some areas in the coatings (Fig. 5). No microcracks have been observed in $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ coatings that are usually reported in nickel coatings. The size of crystallites in these coatings ranged from 12,9 to 13,2 nm which was lower comparing to these found in $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ coatings.

Key words: brush plating, coatings, composites, property gradient

WSTĘP

Metoda tamponowa jest jedną z metod umożliwiających otrzymanie powłok metalicznych, charakteryzujących się m.in. gradientem właściwości. Umożliwia również uzyskiwanie powłok kompozytowych. Poniżej przedstawiono badania stanowiące fragment badań prowadzonych w Zakładzie Inżynierii Spajania PW, zwią-

zanych z warstwami pośrednimi w procesach spajania ceramiki oraz z modyfikacją powierzchni.

W ramach badań powłok nakładanych metodą tamponową przeprowadzono próby nakładania powłok wielowarstwowych miedzianych (Cu) i niklowych (Ni), stosując zmienne napięcie nakładania oraz dodatkowo, w

¹ dr inż.

celu uzyskania powłok metalowo-ceramicznych, proszek Si₃N₄ o średniej wielkości ziarna 0,5 μm. W badaniach zastosowano elektrolity produkcji chińskiej firmy Giant Dragon Technical Development Corporation. Nakładanie wykonano ręcznie, stosując źródło prądu DSD-15-Q, uchwyty elektrodowe ZDB-V(Mini) oraz elektrodę walcową o średnicy 4 mm.

PRZYGOTOWANIE POWIERZCHNI PRÓBEK

Wszystkie powłoki nakładano na powierzchnię stali niskowęglowej. Wymiary próbek wynosiły 95x25x1 mm. Przed nakładaniem powłok powierzchnia próbek została odpowiednio przygotowana poprzez zastosowanie czyszczenia elektrolitycznego, aktywowania oraz nałożenie warstwy podkładowej niklu. Zastosowany proces przygotowania powierzchni i jego parametry zamieszczono w tabeli 1.

TABELA 1. Parametry przygotowania powierzchni
TABLE 1. Parameters of surface preparation

Nazwa elektrolitu	Biegunowość	Napięcie V	Czas s	Uwagi
Elektroclean #1	(+)	12	15÷30	Czyszczenie elektrolityczne
Activator #1	(-)	12	30÷50	Aktywacja powierzchni
Nickel Special	-	-	3÷5	Warstwa podkładowa
	(+)	18	3÷5	
	(+)	12	3÷5	
Po każdej operacji próbki były płukane w bieżącej wodzie.				

PARAMETRY NAKŁADANIA WARSTW

Powłoki Ni i Cu nałożono jako powłoki wyjściowe w celu porównania podstawowych właściwości uzyskiwanych powłok, takich jak mikrostruktura i mikrotwierdść. Parametry nakładania podano w tabeli 2.

TABELA 2. Parametry nakładania powłok Cu i Ni metodą tamponową
TABLE 2. Brush plating parameters of Cu and Ni deposition

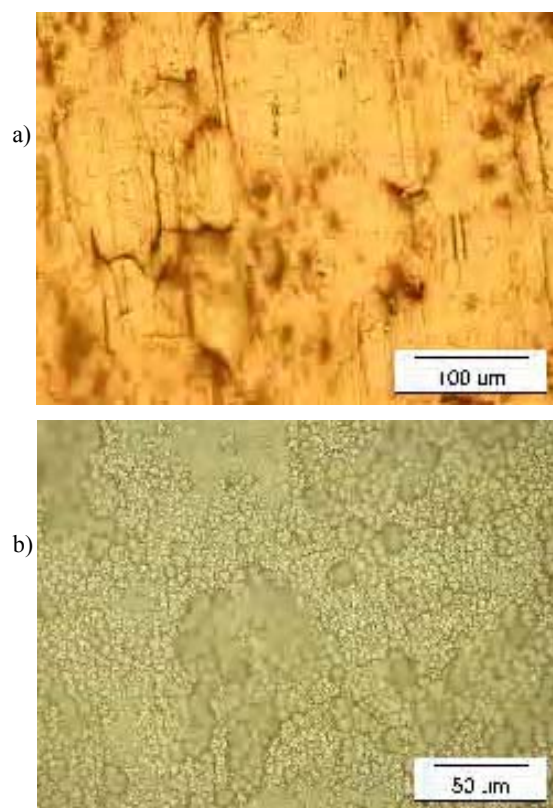
Nazwa elektrolitu	Biegunowość	Napięcie nakładania V	Czas nakładania s	Prędkość przesuwu tamponu m/min
Copper Alkaline #1	(+)	8	900	≈4
		11		
		14		
Nickel Extreme High Speed	(+)	6	900	≈4
		10		
		14		

TABELA 3. Parametry nakładania powłok Cu+Si₃N₄ i Ni+Si₃N₄

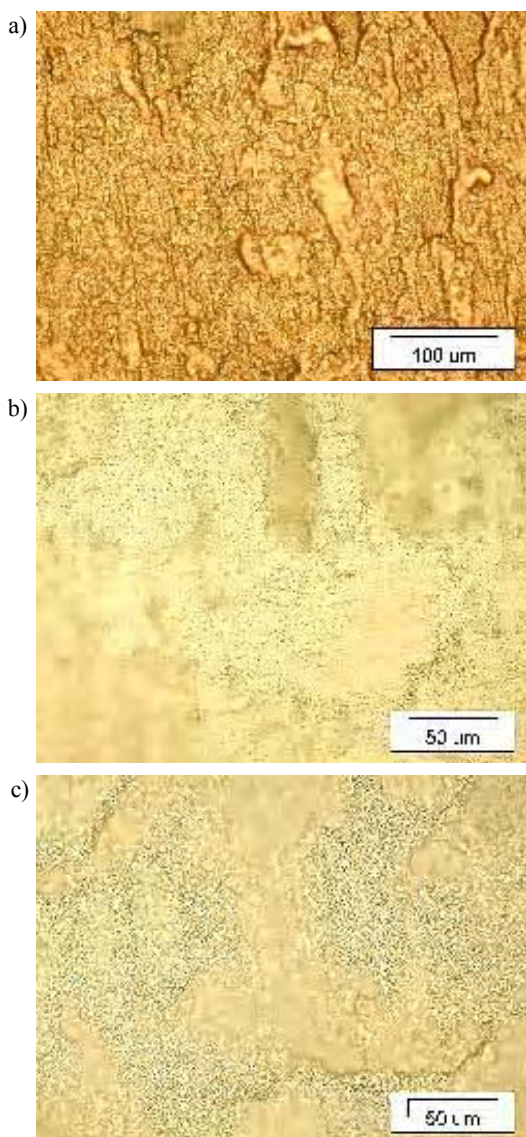
TABLE 3. Brush plating parameters of Cu+Si₃N₄ and Ni+Si₃N₄ deposition

Nazwa elektrolitu	Biegunowość	Napięcie nakładania V	Czas nakładania s	Ilość proszku g/l
Copper Alkaline #1 (CA#1)	(+)	8	600	50
		14		100
		8,10,12,14	300	50
		14		100
Nickel Extreme High Speed (NEHS)	(+)	6	600	50
		14		100
		6,8,10,12,14	300	50
		14		100
CA#1+Sz	(+)	10	300	100
NEHS+Sz	(+)	10	300	100

Powłoki Cu+Si₃N₄ i Ni+Si₃N₄ nakładano przy parametrach podanych w tabeli 3. Biorąc pod uwagę wyniki uzyskane w ramach wykonanych wcześniej prac badawczych [1], przyjęto następujące ilości proszku ceramicznego w elektrolicie: 50 i 100 g/l oraz mniejszą prędkość przesuwu tamponu względem powierzchni, wynoszącą ok. 4 m/min. Sprawdzone również wpływ środka obniżającego napięcie powierzchniowe na strukturę powłoki kompozytowej typu Me+Si₃N₄ (litery „Sz” w oznaczeniach powłok).



Rys. 1. Powierzchnia badanych powłok: a) Cu, b) Ni
Fig. 1. The coating surfaces: a) Cu, b) Ni



Rys. 2. Powierzchnia badanych powłok: a) $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$, b) $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$, c) NiSz

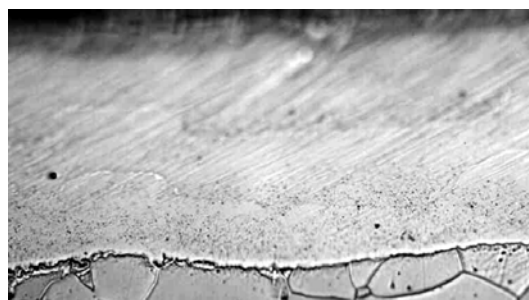
Fig. 2. The coating surfaces: a) $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$, b) $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$, c) NiSz

Na rysunkach 3-5 przedstawiono przekrój poprzeczny wybranych wielowarstwowych powłok kompozytowych. Nie stwierdzono występowania mikropęknięć oraz rozwarstwień. W przypadku powłoki CuNiSz stwierdzono występowanie obszarów zwiększonej koncentracji Si_3N_4 .



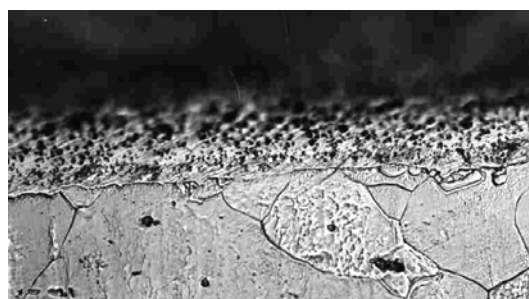
Rys. 3. Powłoka kompozytowa $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ składająca się z czterech warstw, nakładanych przy napięciach: 8, 10, 12 i 14 V. Pow. 1000x

Fig. 3. $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayer coating deposited by brush plating. $U = 8, 10, 12$ i 14 V; $\times 1000$



Rys. 4. Powłoka kompozytowa $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ składająca się z pięciu warstw, nakładanych przy napięciach: 6, 8, 10, 12 i 14 V. Pow. 1000x

Fig. 4. $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayer coating deposited by brush plating. $U = 6, 8, 10, 12$ i 14 V; $\times 1000$



Rys. 5. Powłoka kompozytowa CuNiSz składająca się z dwóch warstw: $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$ i $\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$, nakładanych przy napięciu 10 V. Pow. 1000x

Fig. 5. $\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$ multilayer coating deposited by brush plating, $U = 10$ V; $\times 1000$

WYNIKI POMIARÓW MIKROTWARDOŚCI POWŁOK

Pomiary przeprowadzono za pomocą mikrotwardościomierza MPT-3 przy obciążeniu 20 g. W tabeli 4 zestawiono wartości maksymalne i minimalne mikrotwardości powierzchni powłok. Z zamieszczonych danych wynika, że dodatek proszku Si_3N_4 do elektrolitów spowodował podwyższenie twardości powierzchni nakładanych z nich powłok. Największy wpływ dodatku proszku Si_3N_4 (dla danych parametrów nakładania) zaobserwowano dla powłok miedzianych.

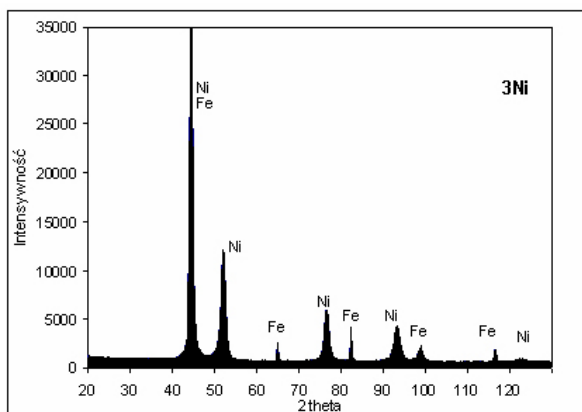
TABELA 4. Mikrotwardość HV002 powierzchni powłok
TABLE 4. The microhardness of coating surfaces

Powłoka	Cu	$\text{Cu}+\text{Si}_3\text{N}_4$	Ni	$\text{Ni}+\text{Si}_3\text{N}_4$	NiSz
HV _{max}	292	485	708	771	842
HV _{min}	173	282	315	453	603

WYNIKI BADAŃ STRUKTURALNYCH

Nalożone powłoki poddano badaniom rentgenowskim oraz określono rozkłady liniowe pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok. Określono również wielkość krystalitów miedzi i niklu. Na rysunku 6 przedstawiono przykładowy dyfraktogram dla powłoki Ni.

Podobny charakter miały dyfraktogramy dla pozostałych badanych powłok. Stwierdzono na nich występowanie pików pochodzących od niklu lub miedzi oraz żelaza.



Rys. 6. Dyfraktogram powłoki niklowej

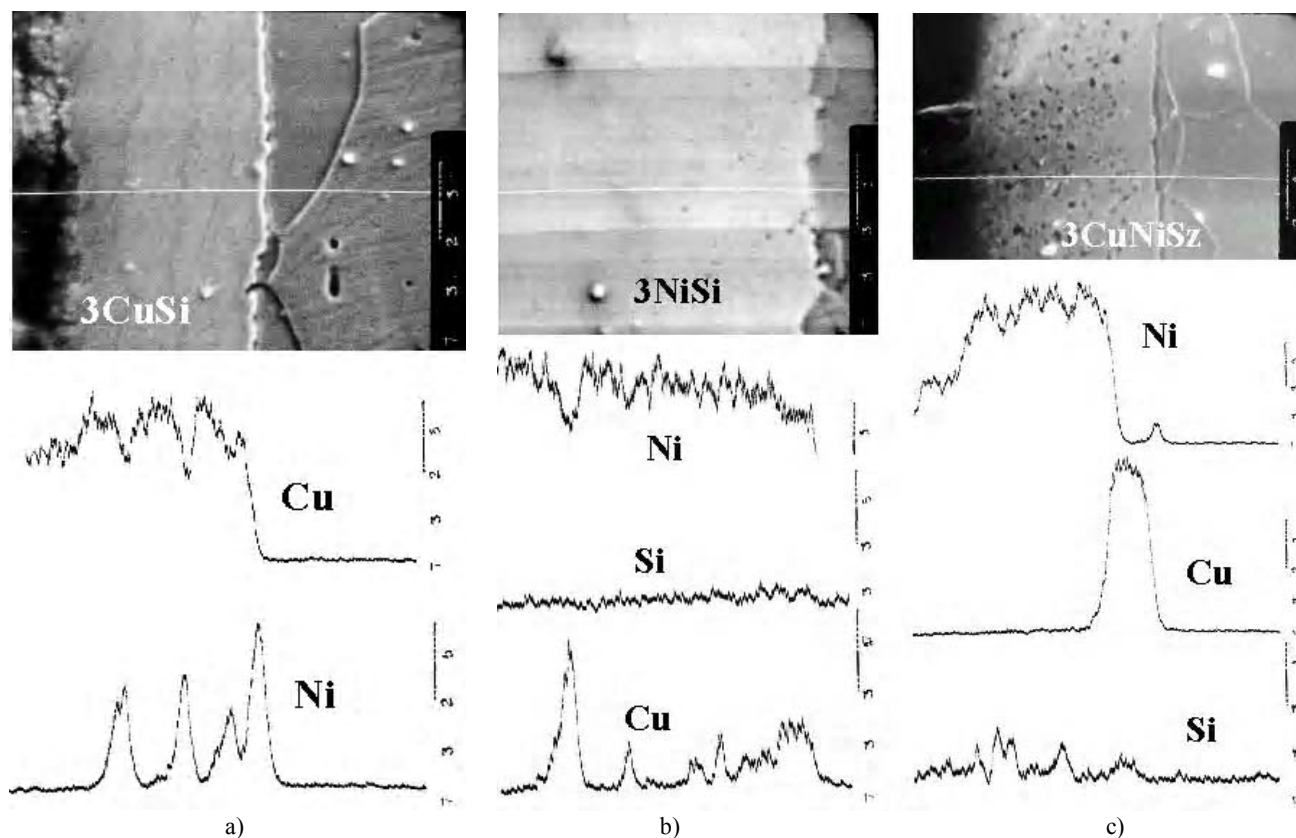
Fig. 6. X-ray diffraction pattern of nickel coating

Rysunek 7 przedstawia rozkłady liniowe pierwiastków. Otrzymane rozkłady świadczą o adhezyjnym połączeniu poszczególnych warstw powłok. Uwidaczniają one również większą koncentrację ziaren Si₃N₄ w powłoce oznaczonej 3CuNiSz w porównaniu z powłoką oznaczoną 3NiSi.

Określona na podstawie badań rentgenowskich wielkość krystalitów Cu w badanych powłokach zawierała się w granicach 24,3÷58,8 nm. Dla powłok niklowych wielkość krystalitów nie ulegała znaczącym zmianom i zawierała się w granicach 12,9÷13,2 nm.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone próby nakładania powłok z elektrolitów domieszkowanych proszkiem Si₃N₄ wykazały możliwość otrzymywania za pomocą metody tamponowej powłok kompozytowych metalowo-ceramicznych. Jest to możliwe nie tylko dla standardowych elektrolitów, ale także dla elektrolitów typu „high speed”. Badane powłoki charakteryzowały się podwyższoną twardością w porównaniu z odpowiednimi powłokami metalowymi. Dobierając odpowiednio napięcie nakładania poszczególnych warstw, można wpływać na ich mikrotwardość i otrzymać powłoki z gradientem właściwości (rys. rys. 3 i 4). Dla powłok Ni+Si₃N₄ i zastosowanych parametrów nakładania nie zaobserwowano mikropęknięć, występujących zazwyczaj w powłokach niklowych. Powłoki te w porównaniu z powłokami Cu+Si₃N₄ charakteryzowały się mniejszą wielkością krystalitów. Obecność środka obniżającego napięcie



Rys. 7. Rozkłady liniowe pierwiastków na przekroju poprzecznym powłok: a) Cu+Si₃N₄, b) Ni+Si₃N₄, c) CuNiSz

Fig. 7. Linear distribution of elements at the coatings: a) Cu+Si₃N₄, b) Ni+Si₃N₄, c) CuNiSz

powierzchniowe spowodowała powstanie w powłoce obszarów o zwiększonej koncentracji Si_3N_4 .

Praca realizowana w ramach projektu zamianego KBN nr Z-KBN K011/T08/2000 „Nanomateriały metaliczne, ceramiczne i organiczne: synteza, budowa, właściwości, zastosowanie”. Informacje nt. projektu zamieszczone są w Internecie na stronach www.inmat.pw.edu.pl/nanomateriały/.

LITERATURA

- [1] Grześ J., Warstwy kompozytowe otrzymywane w procesie nakładania tamponowego, Prace Naukowe - Inżynieria Materiałowa, z. 1 i 3, WPW, Warszawa 1995.

Recenzent
Janusz Grabian