

Anna Wyszynska<sup>1</sup>, Maria Trzaska<sup>2</sup>

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

## KINETYKA OSADZANIA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Przedstawiono wyniki badań wpływu temperatury i intensywności mieszania kąpieli na szybkość osadzania i strukturę warstw niklowych Ni-P i kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, wytwarzanych metodą redukcji chemicznej. Warstwy Ni-P wytwarzano w kąpielach zawierającej NiCl<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> oraz dodatkowo jeszcze 5 g proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w przypadku warstw Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Proces osadzania warstw Ni-P i Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> realizowano w takich samych warunkach: przy stałej szybkości mieszania kąpieli mieszadłem mechanicznym o 400 obr/min i różnej temperaturze procesu wynoszącej 80, 90 i 100°C, a następnie w stałej temperaturze procesu wynoszącej 90°C i dobieranej szybkości mieszania w zakresie 300-600 obr/min mieszadła. Zależność szybkości osadzania warstw Ni-P oraz Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> od temperatury przedstawiono na rysunku 1. Strukturę w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych wytwarzanych w różnej temperaturze pokazano na rysunku 2. Wpływ intensywności mieszania kąpieli na szybkość osadzania warstw niklowych i kompozytowych pokazuje rysunek 3, natomiast strukturę w przekroju poprzecznym warstw osadzanych przy różnej intensywności mieszania kąpieli przedstawia rysunek 4.

Wykazano, że wzrost temperatury procesu zwiększa szybkość osadzania zarówno warstwy Ni-P, jak i Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz zwiększa udział fazy ceramicznej w materiale kompozytowym. Natomiast wzrost intensywności mieszania kąpieli powoduje wzrost zawartości fazy ceramicznej w materiale kompozytowym oraz zmniejszenie szybkości jej osadzania.

Słowa kluczowe: warstwa kompozytowa, kinetyka, metoda redukcji chemicznej, struktura

## KINETICS OF THE DEPOSITION OF COMPOSITE COATINGS Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

The paper is aimed on investigations of the influence of the temperature and mixing intensities on the deposition velocity and the microstructure of Ni-P surface coatings and composite coatings Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, manufactured by the method of chemical reduction. The deposition processes of Ni-P layers have been realized in the electrolyte bathes containing NiCl<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> and 5 g of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder in the case of the Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers, respectively. The coating processes of Ni-P and Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers have been performed in identical conditions at the constant speed of the bath mixing performed with the mechanical mixer with 400 turns/min and at various temperatures of the process realization, namely at 80, 90 and 100°C. Next, the processes have been repeated at the constant temperature but variable speeds of the bath mixing performed in the range 300-600 turns/min of the mixer.

Dependences of the velocity of the layer depositions of the temperature are presented in Figure 1. Structures in the cross sections of the composite coatings produced at various temperatures are shown in Figure 2. Influences of the bath mixing intensities on the velocity of nickel and composite coatings are illustrated in Figure 3. Structures in the cross sections of the deposited layers at various mixing intensities of the electrolyte bath are presented in Figure 4.

Results of investigations presented in this paper have showed that the increase of the process temperature augments the deposition velocity both of the Ni-P as well as of the Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers and increases the rate of the contents of the disperse phase in the composite material. On the other hand the increase of the bath mixing intensities leads to an increase of the contents of the ceramic phase in the composite materials with simultaneous decrease of their deposition velocities.

Key words: composite coatings, kinetics, electroless process, microstructure

## WPROWADZENIE

Wytwarzanie warstw kompozytowych metodą redukcji chemicznej z osnową metalową i dyspersyjną fazą ceramiczną polega na równoczesnym osadzaniu metalu oraz wbudowywaniu w osadzany metal cząstek fazy ceramicznej. Podstawą chemicznego procesu osadzania warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą azotku krzemu jest katalityczna redukcja dwuwartościowych jonów niklu do postaci atomowej. Zastosowanie w tym procesie fosforanu jako reduktora powoduje, że równoległe z redukcją jonów niklu następuje również redukcja fosforu z dodatniego stopnia utlenienia do postaci wolnego fosforu. Jednocześnie z procesami redukcji następuje osadzanie, w wyniku adsorpcji, rozproszonych

w kąpielach cząstek fazy ceramicznej, które w miarę postępu procesu obudowywane są przez narastającą warstwę niklu. W efekcie tych złożonych procesów formuje się warstwa kompozytowa z osnową Ni-P dobrze obudowującą cząstki fazy dyspersyjnej i spójną z nimi [1].

Metoda redukcji chemicznej zapewnia dobrą adhezję takiej warstwy do podłoża, jednakową jej grubość na całej pokrywanej powierzchni, niezależnie od jej skomplikowanego kształtu, oraz jednorodność materiału kompozytowego. Wytworzone w ten sposób warstwy kompozytowe Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> łączą w sobie właściwości pla-

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

stycznej osnowy Ni-P z wysoką wytrzymałością oraz twardością i odpornością chemiczną azotku krzemu [2, 3].

Szybkość osadzania metodą redukcji chemicznej warstw kompozytowych oraz ich jakość zależy od wielu czynników, z których najważniejsze to: rodzaj i skład kąpiel, chemiczna natura i struktura cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej, rodzaj podłoża i stan jego powierzchni oraz parametry procesu, takie jak: temperatura, pH, szybkość mieszania [4].

Warstwy Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> były wytwarzane w kąpielach stanowiących mieszaninę dyspersyjnej fazy ceramicznej i wieloskładnikowego elektrolitu. Szybkość procesów redukcji jonów niklu zależy od stężenia reagentów oraz temperatury, w której jest realizowany proces. Cząstki fazy ceramicznej o polikrystalicznej strukturze i hydrofobowym charakterze oraz silnie rozwiniętej powierzchni tworzą z elektrolitem niejednorodny i termodynamicznie niestabilny układ dwufazowy.

Wbudowanie cząstek fazy ceramicznej w osadzaną warstwę niklową metodą redukcji chemicznej wymaga więc odpowiedniej ich dyspersji oraz wytworzenia trwałej ich zawiesiny w kąpiel w warunkach realizacji procesu. Trwałość takiego zdyspergowanego układu zależy w dużym stopniu od wymiarów cząstek fazy ceramicznej i wymaga ciągłego mieszania kąpiel w czasie trwania procesu osadzania warstwy, co zapobiega sedymentacji proszku oraz zapewnia jednorodność stężeń wszystkich składników w całej objętości kąpiel [5, 6].

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy jest wpływ temperatury i intensywność mieszania kąpiel na szybkość osadzania warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> oraz na ich strukturę. W celach porównawczych przeprowadzono również badania dla warstw niklowych Ni-P wytwarzanych metodą redukcji chemicznej w takich samych warunkach.

## METODYKA BADAŃ

Do wytworzenia warstw Ni-P metodą redukcji chemicznej stosowano kąpiel trójskładnikową zawierającą: chlorek niklu (II), cytrynian sodu i reduktor w postaci diwodorofosforanu (I) sodu. Warstwy kompozytowe Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytwarzano w takiej samej kąpiel zawierającej dodatkowo 5 g proszku Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w 1 dm<sup>3</sup>. Warstwy nakładane były na powierzchnię standardowo przygotowywanych próbek ze stali St3. Czas osadzania wszystkich warstw był taki sam i wynosił 3 h. Kąpiel w czasie osadzania warstw była mieszana mieszadłem mechanicznym POLYMIX PX-OS 2000.

Proces osadzania warstw niklowych i kompozytowych realizowano:

- przy stałej szybkości mieszania kąpiel mieszadłem mechanicznym o 400 obr/min i różnej temperaturze procesu, tj.: 80, 90 i 100°C;

- w stałej temperaturze procesu wynoszącej 90°C i różnych szybkościach mieszania kąpiel, a mianowicie: 300, 400, 500 i 600 obr/min mieszadła.

Postęp osadzania warstwy w czasie procesu określano metodą wagową za pomocą wagi analitycznej typu PRL T A13 z dokładnością do 0,0001g.

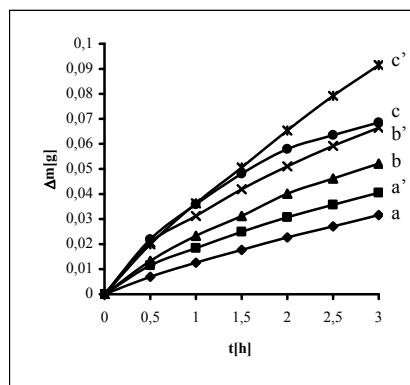
Topografię warstw niklowych i kompozytowych oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego typu HITACHI S-3500N.

Strukturę warstw kompozytowych oceniano na podstawie badań metalograficznych na nietrawionych zglądach za pomocą mikroskopu optycznego NEOPHOT 21 firmy Carl Zeiss Jena.

## WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

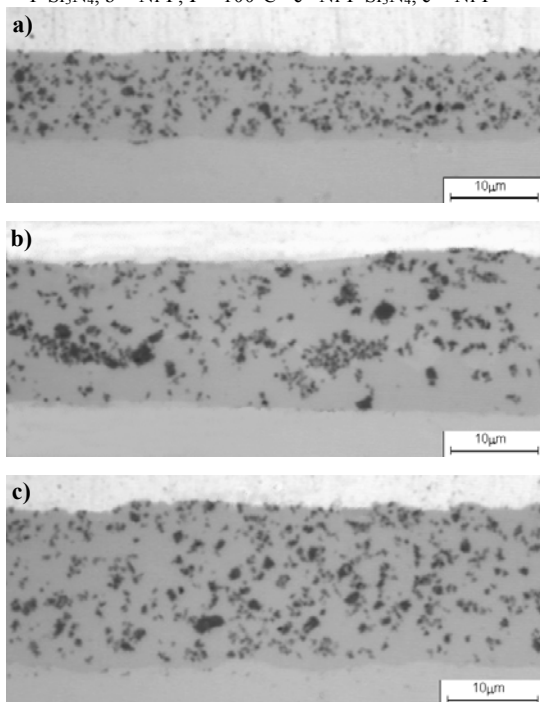
Autokatalityczna redukcja chemiczna dwudodatnich jonów niklu Ni<sup>2+</sup> do postaci atomowej jest podstawą procesów osadzania zarówno warstw Ni-P, jak i warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Szybkość tego procesu, tak jak każdego procesu chemicznego, jest funkcją stężenia reagentów, temperatury oraz wielkości powierzchni katalizatora w przypadku reakcji katalitycznych.

Zależność szybkości osadzania warstw niklowych Ni-P i kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> od temperatury, w której proces był realizowany, przedstawia rysunek 1. Strukturę w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych wytwarzanych w takim samym czasie trwania procesów o różnej temperaturze pokazano na rysunku 2. Zarówno w przypadku warstw niklowych, jak i kompozytowych, szybkość ich osadzania zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury. Szybkość osadzania warstwy kompozytowej jest mniejsza od szybkości osadzania warstwy niklowej w tej samej temperaturze. Jest to efektem zmniejszania się powierzchni katalizatora procesu redukcji jonów niklu Ni<sup>2+</sup> w wyniku blokowania jej przez osadzone cząstki fazy ceramicznej. Ponadto obserwuje się również zmniejszanie się szybkości osadzania, zarówno warstw niklowych, jak i warstw kompozytowych, wraz z postępowaniem procesu, co wiąże się ze zmniejszaniem się stężenia jonów Ni<sup>2+</sup> w kąpiel.



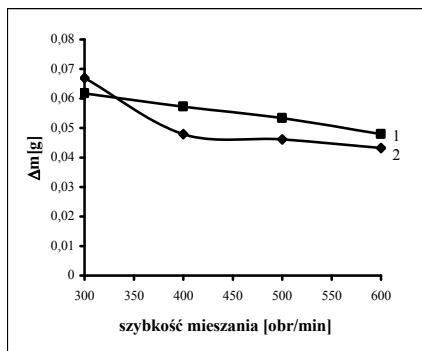
Rys. 1. Wpływ temperatury na szybkość osadzania warstw kompozytowych:  $T = 80^{\circ}\text{C}$  - a - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a' - Ni-P;  $T = 90^{\circ}\text{C}$  - b - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b' - Ni-P;  $T = 100^{\circ}\text{C}$  - c - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c' - Ni-P

Fig. 1. Influence of the temperature on the velocity of composite coating depositions:  $T = 80^{\circ}\text{C}$  - a - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a' - Ni-P;  $T = 90^{\circ}\text{C}$  - b - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, b' - Ni-P;  $T = 100^{\circ}\text{C}$  - c - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, c' - Ni-P



Rys. 2. Mikrostruktura przekroju poprzecznego warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytwarzanych w procesach o różnej temperaturze: a)  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , b)  $T = 90^{\circ}\text{C}$ , c)  $T = 100^{\circ}\text{C}$

Fig. 2. Microstructure within cross section of the composite coating Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at various process temperature: a)  $T = 80^{\circ}\text{C}$ , b)  $T = 90^{\circ}\text{C}$ , c)  $T = 100^{\circ}\text{C}$

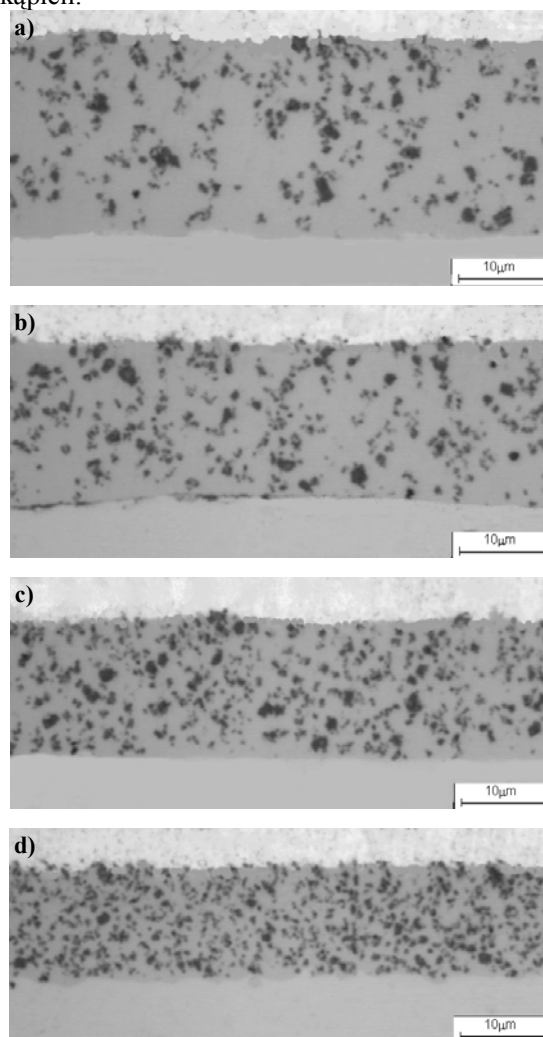


Rys. 3. Wpływ intensywności mieszania kąpeli na szybkość osadzania warstw: 1 - warstwa Ni-P, 2 - warstwa Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Fig. 3. Influence of the bath mixing intensity on the velocity of coating depositions: 1 - Ni-P layer, 2 - Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layer

Wieloskładnikowe kąpeli stosowane do wytwarzania warstw niklu metodą redukcji chemicznej są bardzo wrażliwe zarówno na zmianę stężenia składników, jak i na obecność drobnych cząstek fazy ceramicznej o silnie rozwiniętej powierzchni. Zakłócenia tego typu czynnikami powodują destabilizację kąpeli i jej rozkład oraz samorzutne wydzielanie się niklu metalicznego w całej objętości kąpeli. Stabilność takich kąpeli zmniejsza się również ze wzrostem temperatury. Toteż obecność w ką-

pieli dyspersyjnej fazy ceramicznej wymaga dokładnego doboru stężeń składników kąpeli dla określonej temperatury realizacji procesu lub zastosowania odpowiednich stabilizatorów, aby zapobiec spontanicznemu rozkładowi kąpeli.



Rys. 4. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> przy różnych szybkościach mieszania kąpeli: a) 300 obr/min, b) 400 obr/min, c) 500 obr/min, d) 600 obr/min

Fig. 4. Microstructure within cross section of the composite coatings Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> deposited at various velocities of the bath mixing: a) 300 turns/min, b) 400 turns/min, c) 500 turns/min, d) 600 turns/min

Wpływ intensywności mieszania kąpeli na szybkość osadzania warstw Ni-P oraz Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pokazuje rysunek 3. Natomiast strukturę w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych osadzonych przy różnej intensywności mieszania kąpeli przedstawia rysunek 4. W przypadku warstw Ni-P, wraz ze wzrostem intensywności mieszania kąpeli, szybkość osadzania warstw nieznacznie maleje. Natomiast w przypadku warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> szybkość ich osadzania zmniejsza się w znacznie większym stopniu ze wzrostem intensywności mieszania kąpeli. Ponadto ze wzrostem intensywności mieszania kąpeli w badanym zakresie w czasie trwania procesu wzrasta ilość wbudowanej dys-

persyjnej fazy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w osadzaną warstwę. Wraz ze wzrostem intensywności mieszania zwiększa się szybkość transportu cząstek fazy ceramicznej z głębi kąpeli do powierzchni osadzonej warstwy, a zatem wzrasta również ilość cząstek adsorbowanych na powierzchni i wbudowywanych w narastającą warstwę. Wzrost ilości osadzonego proszku z kolei zmniejsza szybkość procesu redukcji jonów niklu. Tak więc w efekcie końcowym, wraz ze wzrostem intensywności mieszania kąpeli, osadzają się warstwy o mniejszej grubości, lecz większej zawartości dyspersyjnej fazy Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> w materiale kompozytowym (rys. 4).

## WNIOSKI

Wyniki przeprowadzonych badań warstw niklowych Ni-P i kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> wytworzonych metodą redukcji chemicznej pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- 1) wzrost temperatury procesu do 100°C zwiększa szybkość osadzania zarówno warstwy niklowej, jak i kompozytowej; zwiększa również udział fazy ceramicznej w materiale kompozytowym,
- 2) zwiększenie intensywności mieszania kąpeli powoduje wzrost zawartości fazy ceramicznej w materiale

kompozytowym warstwy, lecz z drugiej strony powoduje zmniejszenie szybkości jej osadzania.

## LITERATURA

- [1] Trzaska M., Model matematyczny i symulacja procesu wytwarzania warstw kompozytowych Ni-P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Prace X Sympozjum SPD-10 Symulacja Procesów Dynamicznych, Kościelisko 1998, 359-364.
- [2] Trzaska M., Wyszyńska A., Ocena wpływu fazy ceramicznej na właściwości tribologiczne warstw kompozytowych Ni-P-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Inżynieria Powierzchni 2001, 4, 35-41.
- [3] Trzaska M., Wyszyńska A., Kowalewska M., Odporność korozyjna warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną, Kompozyty 2002, 2, 5, 338-341.
- [4] Abd El-Rehim S.S., El-Ibiari N.N., Shaffei M., Abel Halem S., Kinetics of Electroless Ni-P-B Alloy Deposition, Plating and Surface Finishing 1999, 12, 94-98.
- [5] Straffelini G., Colombo D., Molinari A., Surface durability of electroless Ni-P composite deposits, Wear 1999, 236, 179-188.
- [6] Apachitei J., Tichelaar F.D., Duszczyk J., Katgerman L., Solid-state reactions in low-phosphorus autocatalytic NiP-SiC coatings, Surface and Coatings Technology 2001, 145, 284-295.

Recenzent  
Jan Leżański