

Jakub Michalski<sup>1</sup>, Katarzyna Konopka<sup>2</sup>, Krzysztof J. Kurzydłowski<sup>3</sup>, Maria Trzaska<sup>4</sup>

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

Stanisław Gierlotka<sup>5</sup>

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN Unipress, ul. Sokołowska 29, 01-142 Warszawa

## MOŻLIWOŚCI WYTWARZANIA NANOKOMPOZYTU $Al_2O_3/Ni-P$ POPRZEZ PRASOWANIE NA GORAĆCO (HP) PONIKLOWANEGO METODĄ BEZPRĄDOWĄ PROSZKU $Al_2O_3$

Przedstawiono możliwość wytworzenia nanokompozytu  $Al_2O_3/Ni-P$  na drodze prasowania na gorąco (HP) proszków  $Al_2O_3$  pokrytych stopem niklu z fosforem, przy użyciu wysokich ciśnień, powyżej 5 GPa. Badania wykazały, że prasowanie w temperaturze 1400°C pozwala na zachowanie nanometrycznej wielkości cząstek Ni-P równomiernie rozmieszczonych w ceramicznej osnowie. W tej temperaturze zachodzi jednak istotny rozrost ziaren  $Al_2O_3$ , a uzyskany kompozyt wykazuje dużą porowatość i niską gęstość (3,16 g/cm<sup>3</sup>). Natomiast prasowanie pod ciśnieniem w temperaturze 900°C zapewnia jednorodną mikrostrukturę nanokompozytu, cechującą się równomiernym rozmieszczeniem nanometrycznych ziaren Ni-P w osnowie ceramicznej o również nanometrycznej wielkości ziaren. Jednocześnie materiał wykazuje dużą gęstość (4,21 g/cm<sup>3</sup>). Uzyskane wyniki wskazują na nową drogę syntezy kompozytów  $Al_2O_3$ -metal, charakteryzujących się dużym udziałem objętościowym fazy ceramicznej.

Słowa kluczowe: prasowanie na gorąco, niklowanie chemiczne, nanostruktura,  $Al_2O_3$ , kompozyty

## A POSSIBILITY TO OBTAIN AN $Al_2O_3/Ni-P$ NANOCOMPOSITE THROUGH HOT PRESSING (HP) OF $Al_2O_3$ POWDERS COVERED BY ELECTROLESS NICKEL

A possibility to obtain an  $Al_2O_3/Ni-P$  nanocomposite through hot pressing (HP) of  $Al_2O_3$  powders covered by nickel and phosphorus alloy and using high pressures, above 5 GPa, is described in this paper. The experiments exhibit that hot pressing at 1400°C allows the conservation nanometrically sized particles of Ni-P uniformly dispersed in the ceramic matrix. In this temperature, however, a significant  $Al_2O_3$  grain growth occurs, and the obtained composite shows high porosity and low density 3.16 g/cm<sup>3</sup>. Nevertheless, hot pressing at 900°C ensures a uniform microstructure of the nanocomposite, characterized by uniform distribution of nanometrically sized Ni-P grains in the ceramic matrix of also nanometrically sized grains. Moreover, the material has high density, 4.21 g/cm<sup>3</sup>. The results obtained point out a new way of  $Al_2O_3$ -metal composites synthesis, characterized by high ceramic phase volume fraction.

Key words: hot pressing, electroless nickel plating, nanostructure, alumina, composites

### WSTĘP

Powszechnie przyjmuje się, że kompozyty uzyskują postać nanostrukturalną, jeśli przynajmniej jeden z ich składników wykazuje wielkość nanometryczną, to jest mniejszą od 100 nm. Pierwsze ceramiczne materiały nanokompozytowe zostały opracowane przez zespół Roya i Komarnenię w 1986 roku, chociaż nanokompozyty jako takie znane były już znacznie wcześniej w formach naturalnych. Strukturę taką mają kości czy niektóre części roślin [1].

Tlenek aluminium odmiany  $\alpha$  jest jednym z najszerzej stosowanych w przemyśle materiałów ceramicznych. Charakteryzuje się on relatywnie wysoką twardością oraz dobrą odpornością chemiczną, przy stosunkowo małej odporności na kruche pękanie, co jest cechą wszystkich ceramik. Dostępność i użyteczne cechy

$Al_2O_3$  powodują, że wiele badań prowadzonych obecnie nad różnymi materiałami kompozytowymi bazuje właśnie na tlenku aluminium. Celem tych badań jest w szczególności poprawienie właściwości mechanicznych  $Al_2O_3$  na drodze modyfikacji jego składu. Dotychczasowe badania wykazują, że właściwości mechaniczne materiałów ceramicznych, a zwłaszcza ich niska w porównaniu do innych materiałów odporność na obciążenia dynamiczne, mogą zostać znacząco poprawione poprzez dodatek, do ceramicznego materiału osnowy, nanocząstek innych faz ceramicznych lub metalicznych. Wykazano na przykład, że ceramiczne nanokompozyty  $Al_2O_3/ZrO_2/MgO$  mają właściwości superplastyczne

<sup>1</sup> mgr inż., stypendysta FUNDACJI NA RZECZ NAUKI POLSKIEJ, <sup>2,5</sup> dr inż., <sup>3</sup> prof. dr hab. inż., <sup>4</sup> prof. dr hab.

w temperaturze  $1600^\circ\text{C}$  [2], co otwiera nowe perspektywy ich zastosowania.

Badania materiałów na bazie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramika/ceramika i ceramika/metal, takich jak np:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$  [3],  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  [4],  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}$  [5] i  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  [6, 7] wykazują, że na poprawę właściwości mechanicznych w przypadku struktury nanometrycznej wpływają następujące czynniki:

- redukcja porowatości (w przypadku kompozytów, w których również osnowa pozostaje nanokrystaliczna, efekt ten jest dodatkowo wzmacniany przez fakt, że wymiary porów zostają zredukowane),
- umocnienie granicami ziaren,
- równomierne rozmieszczenie fazy zbrojącej w objętości materiału,
- relaksacja naprężeń przy wierzchołku pęknięcia na skutek kontaktu z fazą plastyczną (kompozyty ceramika/metal),
- efekt mostkowania.

W niniejszej pracy jako składnik kompozytu z  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wykorzystano Ni. Metal ten może wpływać pozytywnie nie tylko na mechaniczne właściwości projektowanego kompozytu, ale również na jego właściwości funkcjonalne. Nie jest często stosowany jako katalizator w procesach chemicznych, takich jak otrzymywanie syntetycznych diamentów, węglowych nanorurek bądź włókien, oraz uwodornianiu benzenu. Wykorzystywany jest również w produkcji, separowaniu i przechowywaniu wodoru, co ma niebanalne znaczenie w badaniach nad nowymi źródłami energii, takimi jak ogniwa paliwowe. Porowate kompozyty ceramika/Ni stosowane są jako części katalizatorów reakcji chemicznych, elektrody w ogniwach paliwowych [8] oraz termiczne osłony w silnikach lotniczych. We wszystkich wyżej wymienionych zastosowaniach właściwości kompozytów zależą od rozmieszczenia cząstek Ni, ich wielkości oraz kształtu. Nikiel jest również materiałem ferromagnetycznym, jednak elektrochemiczne warstwy Ni-P o zawartości 10 lub więcej procent P wykazują niemagnetyczne właściwości i dzięki temu są stosowane jako pokrycia przy produkcji twardych dysków.

W większości nanokompozytów ceramika/metal, w tym również  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ , znaczący wpływ na właściwości, czy to mechaniczne czy funkcjonalne, nanokompozytów ma wielkość ziaren osnowy ceramicznej oraz jednorodne, równomierne rozmieszczenie cząstek metalu. W praktyce jest to dość trudne do osiągnięcia, zwłaszcza w przypadku metali, których znacząca większość charakteryzuje się temperaturą topnienia znacznie niższą niż temperatura spiekania ceramicznej osnowy. Powoduje to przejście metalu do fazy ciekłej. W rezultacie, na skutek słabej zwilżalności ceramiki przez metale oraz napięcia powierzchniowego i procesów dyfuzyjnych trudno jest uzyskać nanometryczny charakter i jednorodny rozkład zarówno fazy metalicznej, jak

i ceramicznej osnowy. Zapobiec takim zjawiskom można poprzez zastosowanie spiekania pod ciśnieniem, które pozwala obniżyć temperaturę procesu, spowalnia dyfuzję po granicach ziaren oraz obniża temperaturę przejścia metalu do fazy ciekłej.

Powszechnie spotykane w literaturze metody otrzymywania nanokompozytów ceramika/metal polegają na mieleniu ze sobą proszków ceramicznych i proszków metali bądź ich tlenków. Metody te narażają wiele problemów z otrzymaniem równomiernego rozmieszczenia cząstek metalu w ceramicznej osnowie. Poniższa praca opisuje alternatywną metodę wprowadzenia do materiału fazy metalicznej. Stop Ni-P osadzany jest na powierzchni ceramicznego proszku bezprądową metodą chemiczną, co zapewnia jednorodny jego rozkład w całej objętości kompozytu. Zastosowany następnie proces HP pod wysokim ciśnieniem ma za zadanie konsolidację kompozytu przy małym rozroście cząstek metalu, jak i ziaren ceramicznej osnowy.

## EKSPERYMENT

W eksperymencie stosowany był proszek  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  AKP 50 firmy SUMITOMO. Stop Ni-P osadzany był na powierzchni tego proszku z roztworu na drodze autokatalitycznej reakcji redukcji chemicznej z kąpeli o składzie:  $0,28 \text{ mol/l NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $0,09 \text{ mol/l NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $0,06 \text{ mol/l C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Powierzchnia proszku poddana została aktywacji Pd, którego niewielka ilość jest niezbędna do utworzenia centrów aktywnych potrzebnych do zapoczątkowania redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$ . Dalej reakcja ma charakter autokatalityczny. Katalizatorem stają się atomy Ni osadzone wcześniej na palladowych centrach aktywnych [9]. Wyjściowy proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz proszek poniklowany poddano obserwacjom SEM i pomiarowi gęstości przy użyciu piknometru helowego. Pomiar gęstości pozwoliły ocenić w procentach ilość Ni-P osadzonego na ziarnach ceramicznego proszku, wyniki przedstawia tabela 1.

TABELA 1. Gęstość proszku przed i po niklowaniu oraz ilość osadzonego Ni-P w % wagowych  
TABLE 1. Density of the powder before and after nickel plating and amount of deposited Ni-P in wt. %

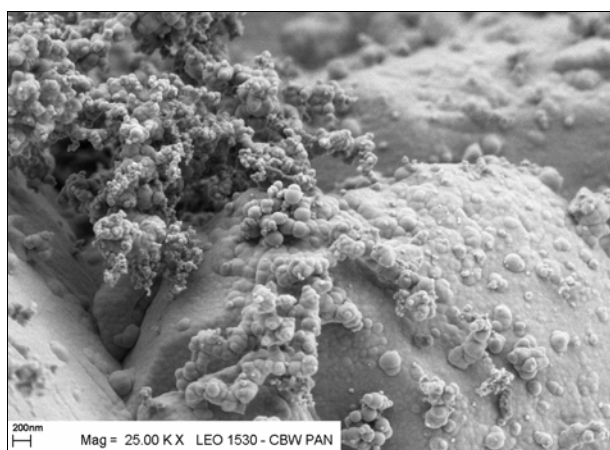
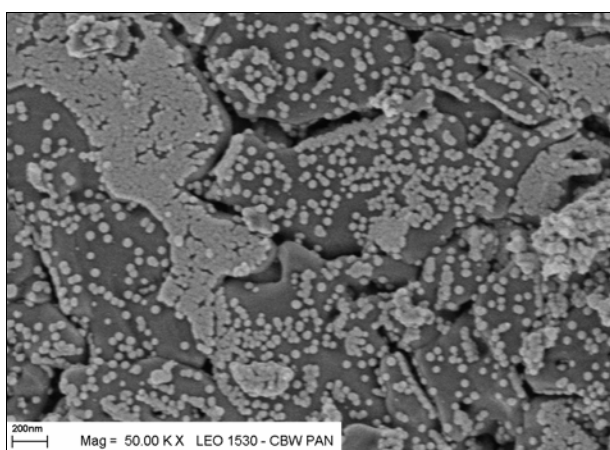
Proszek	Gęstość, $\text{g/cm}^3$	Ilość Ni-P, % wag.
czysty	3,64	-
poniklowany	4,11	19,24

Prasowanie na gorąco proszków przeprowadzono pod ciśnieniem przekraczającym 5 GPa w temperaturze  $1400$  i  $900^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza. Wykonano próbki kompozytów  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  z poniklowanego proszku oraz, dla celów porównawczych, próbki  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wyzna-

czono gęstość metodą Archimedesesa oraz przeprowadzono obserwacje przełomów z użyciem SEM wykonanych próbek.

## WYNIKI I DYSKUSJA

Wyniki wcześniej prowadzonych prac [10, 11] wykazują, że cząstki Ni-P mogą osadzać się z kąpieli na powierzchni ceramicznego proszku w dwóch różnych formach (rys. 1): (a) jako kuliste nanocząstki o średnicach od 10 do 50 nm, mogące tworzyć cienkie warstwy oraz większe aglomeraty luźno ze sobą połączonych cząstek o wymiarach 50÷200 nm, oraz (b) w postaci luźnych aglomeratów niezwiązanych z powierzchnią ceramiki. W przypadku proszków zaglomerowanych Ni-P może osadzać się na powierzchni pojedynczych ziaren oraz aglomeratów, widocznych na rysunku 2.



Rys. 1. Morfologia powierzchni gruboziarnistego proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pokrytego cząstkami Ni-P

Fig. 1. Morphology of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coarse-grained powder coated by electroless Ni

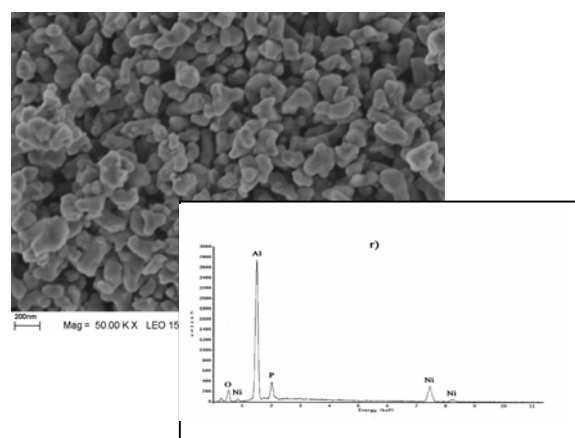
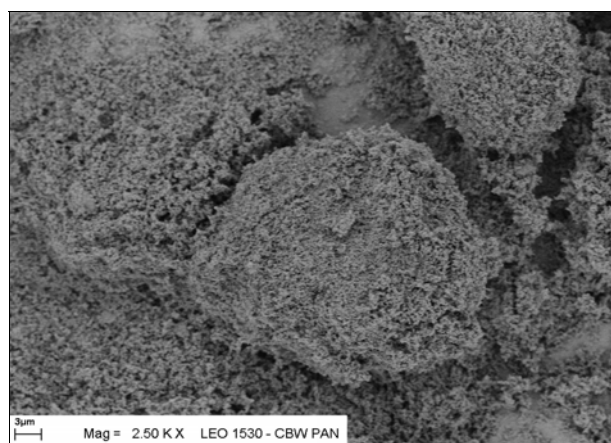
Mikroanaliza składu chemicznego potwierdziła obecność w proszku po nikiowaniu stopu Ni-P (rys. 2). Pomiarzy wykazały, że w stopie Ni-P znajduje się ok. 8÷10% wagowych P. Taka ilość P, zgodnie z układem

równowagi Ni-P, znacznie obniża temperaturę topnienia Ni z 1410 do ok. 900°C.

Wyniki pomiarów gęstości proszku wykazały, że w objętości kompozytów wykonywanych z poniklowanego w ten sposób proszku znajduje się 19,5% wagowych Ni-P, tj. ok. 9,4% objętościowych.

Ściskanie na gorąco HP powyżej 5 GPa w temperaturze 1400°C czystego proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pozwoliło na otrzymanie materiału o gęstości teoretycznej równej 3,9 g/cm<sup>3</sup>. Niestety zastosowane parametry spiekania spowodowały rozrost ziarna (rys. 3), na co wpływ miała najprawdopodobniej zbyt wysoka, w połączeniu z zastosowanym ciśnieniem, temperatura (rys. 3).

Zastosowanie procesu HP przy ciśnieniu powyżej 5 GPa i temperaturze 1400°C do wytworzenia nanokompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  z poniklowanego proszku nie przyniosło oczekiwanych rezultatów. Obserwacje SEM przełomów otrzymanych próbek uwiarydliły dużą niejednorodność wielkości ziaren ceramiki (rys. 4).

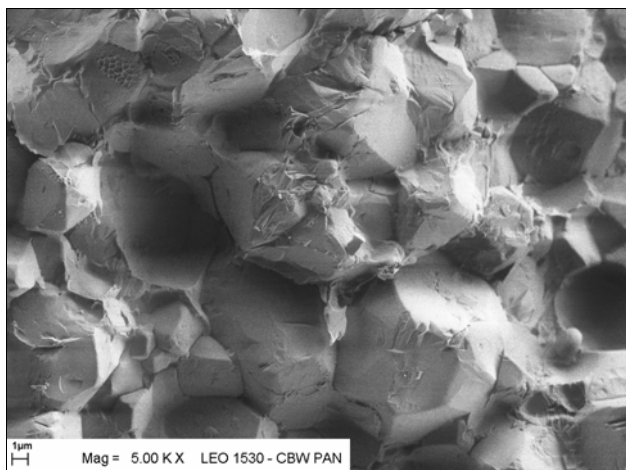


Rys. 2. Morfologia proszku AKP 50 po nikiowaniu chemicznym oraz mikroanaliza składu chemicznego

Fig. 2. Morphology of AKP 50 powders after electroless nickel plating and chemical composition microanalysis

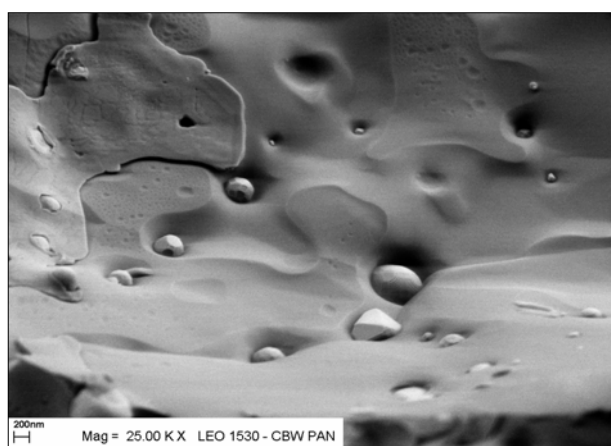
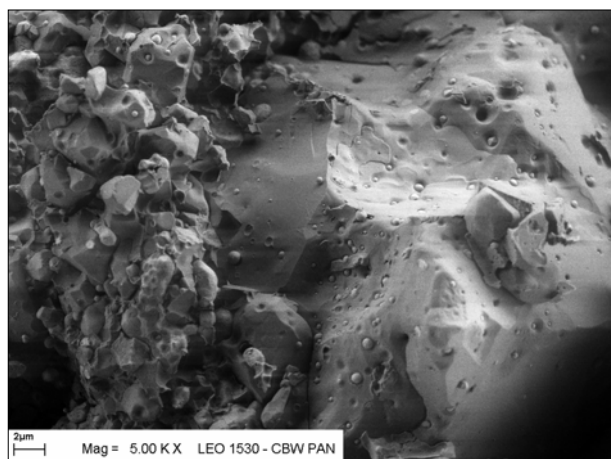
W badanym materiale zaszedł niekontrolowany rozrost ziarna. Na obserwowanych przełomach widoczne są ziarna ceramiki o wielkości poniżej 1 μm oraz o wymiarach przekraczających 10 μm. Gęstość otrzymanego

materiału wynosi  $3,16 \text{ g/cm}^3$  i jest bardzo niska, zwłaszcza biorąc pod uwagę fakt, iż w objętości znajduje się ok. 10% wagowych Ni. Cząstki Ni-P, charakteryzujące się na zdjęciach SEM jaśniejszym kontrastem w stosunku do ceramicznej osnowy (co zostało potwierdzone mikroanalizą składu chemicznego), zachowują swój nanometryczny charakter oraz wydają się mieć jednorodny rozkład w objętości materiału, zajmują miejsca w punktach potrójnych, na granicach ziaren, jak i w ich wnętrzu.



Rys. 3. Obraz przełomu spieku ceramicznego po procesie HP przy ciśnieniu powyżej 5 GPa i w temperaturze  $1400^\circ\text{C}$

Fig. 3. Image of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sinter fracture after HP at  $1400^\circ\text{C}$  and pressure above 5 GPa

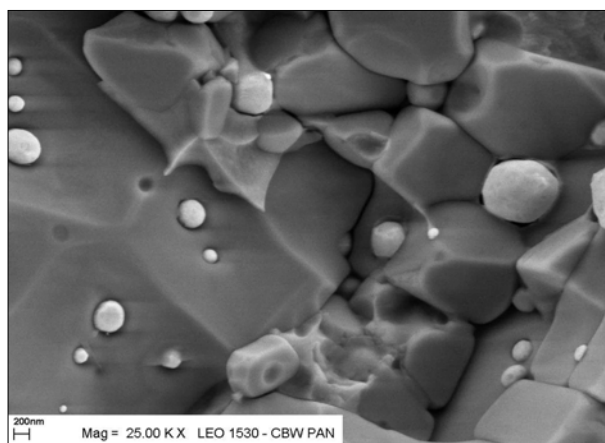
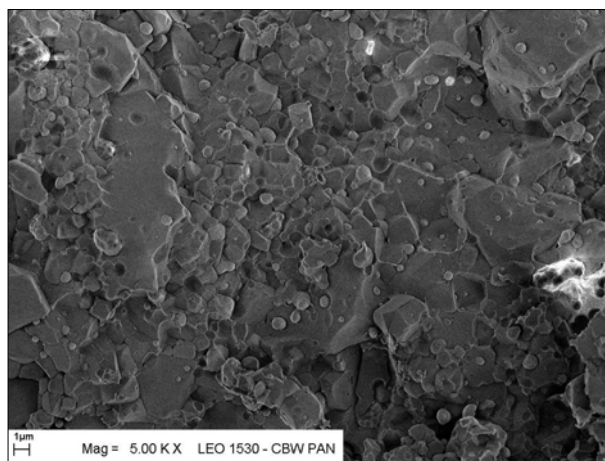


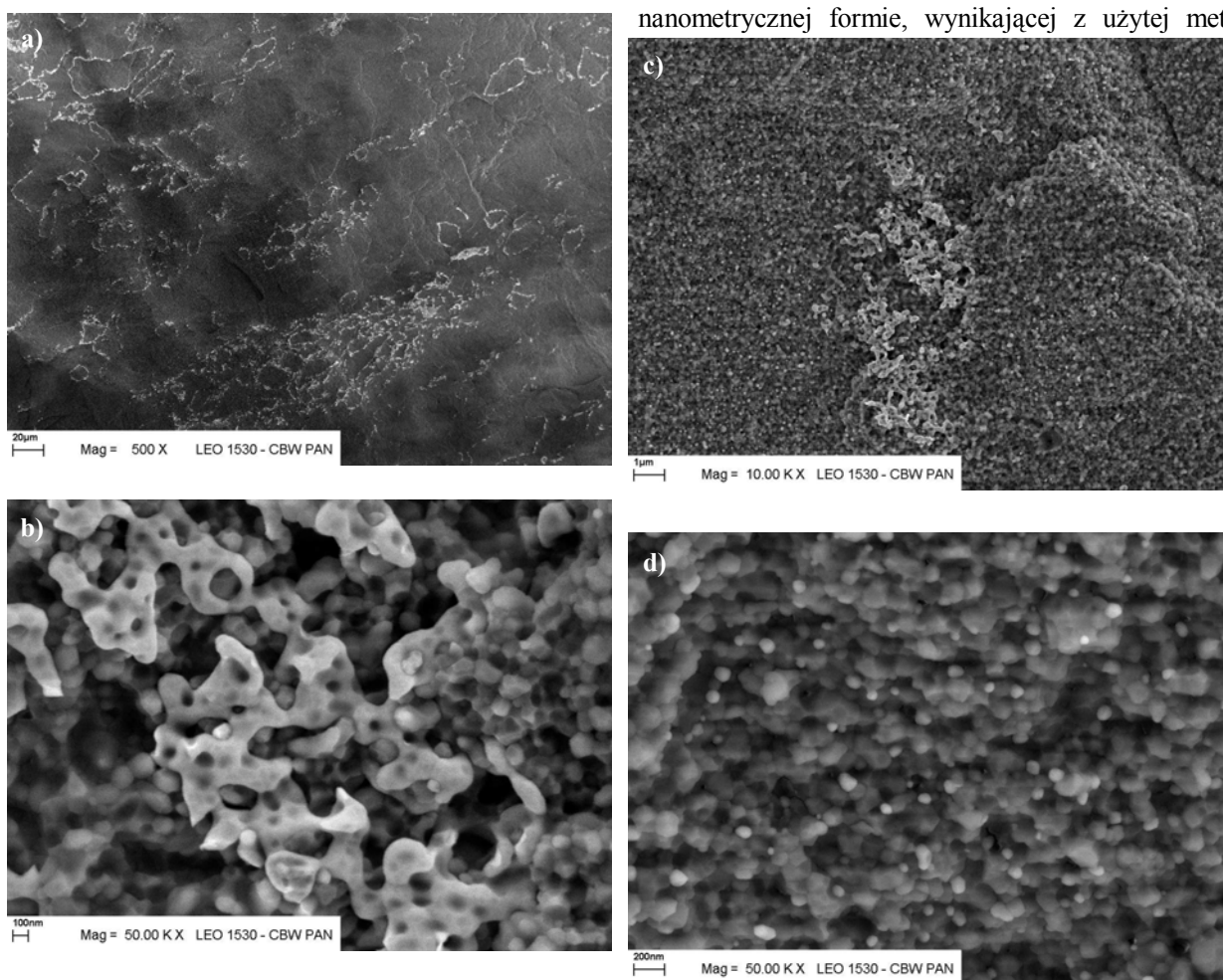
Rys. 4. Obraz przełomu kompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  po procesie HP w temp.  $1400^\circ\text{C}$  i ciśnieniu powyżej 5 GPa

Fig. 4. Image of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composite fracture after HP at  $1400^\circ\text{C}$  and pressure above 5 GPa

Cząstki te mają kulisty kształt, co pozwala sądzić, że w czasie procesu spiekania przeszły one do fazy ciekłej, a następnie na skutek słabej zwilżalności w stosunku do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i działania napięcia powierzchniowego przyjęły kształt najbardziej korzystny energetycznie. Wielkość ich zależy od formy, w jakiej pierwotnie zostały osadzone na powierzchni proszku i wynosi od kilkudziesięciu nm do ok.  $1 \mu\text{m}$  w przypadku tych powstałych z luźnych aglomeratów cząstek Ni-P, ewentualnie z Ni-P osadzonego w zewnętrznych obszarach aglomeratów ceramicznego proszku.

Obniżenie temperatury spiekania z  $1400$  do  $900^\circ\text{C}$  przy zachowaniu ciśnienia powyżej 5 GPa pozwoliło na zahamowanie rozrostu ziaren ceramiki oraz utrzymanie Ni-P w nanometrycznej postaci (rys. 5). Gęstość otrzymanego kompozytu wynosi  $4,21 \text{ g/cm}^3$ , co pozwala stwierdzić, że materiał uległ dobremu zagęszczeniu. Jednocześnie nie widać znaczących różnic w wielkości ziaren ceramiki, której ziarno pozostaje w granicach między 100 nm a  $0,5 \mu\text{m}$ . Należy uznać, że przy tych parametrach procesu HP Ni-P nie przeszedł do fazy ciekłej. Świadczy o tym fakt, że w materiale występują cząstki Ni-P o nieregularnych kształtach (rys. 5b).





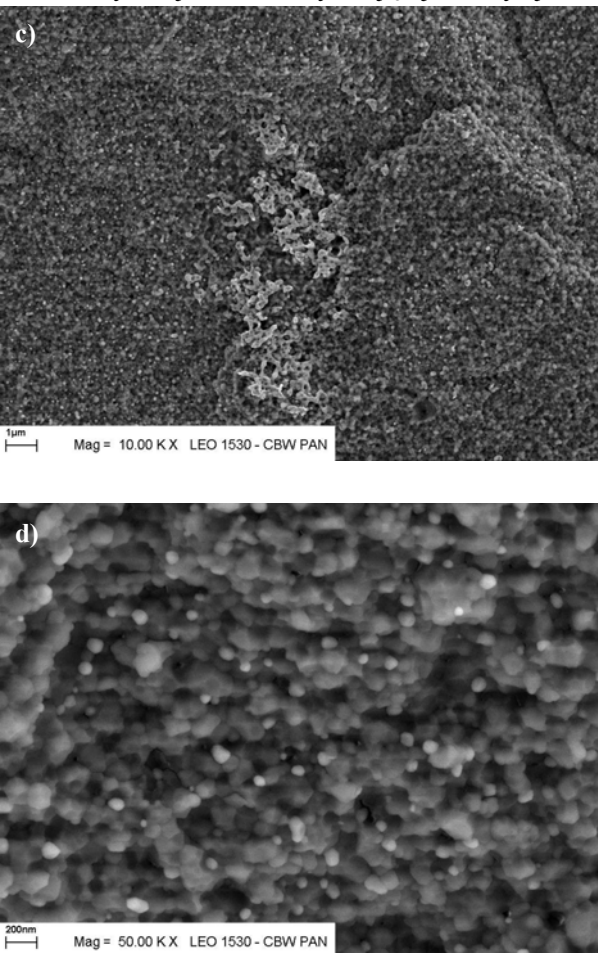
Rys. 5. Obraz przełomu kompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  po procesie HP w temperaturze  $900^\circ\text{C}$  i ciśnieniu powyżej 5 GPa  
 Fig. 5. Image of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composite fracture after HP at  $900^\circ\text{C}$  and pressure above 5 GPa

Cząstki te powstały z Ni-P osadzonego przed spiekaniem w postaci luźnych aglomeratów oraz osadzonego na powierzchni aglomeratów ceramicznego proszku, na co dowodem są widoczne na zdjęciu 5a obszary otoczone Ni-P (w przypadku, kiedy metal przeszedłby w fazę ciekłą, zmieniłyby one swój kształt na kulisty podobnie jak we wcześniej opisanym przypadku). Stop Ni-P osadzony pierwotnie na powierzchni ziaren ceramicznego proszku w postaci nanocząstek zachował swój nanometryczny wymiar rzędu  $50\div 100$  nm oraz jest równomiernie rozmieszczony na granicach ziaren ceramiki i w punktach potrójnych w całej objętości kompozytu (rys. 5c i d).

## WNIOSKI

W pracy wykazano, że prasowanie na gorąco HP z zastosowaniem wysokiego ciśnienia (powyżej 5 GPa) pozwala na otrzymanie drobnodispersyjnego nanokompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$ . Ciśnienie najprawdopodobniej nie ma wpływu na temperaturę przejścia stosowanego stopu w fazę ciekłą, pozwala jednak zahamować rozrost cząstek fazy metalicznej, zatrzymując je w pierwotnej,

nanometrycznej formie, wynikającej z użytej metody



chemicznego osadzania. Pierwsza z zastosowanych temperatur  $1400^\circ\text{C}$  wydaje się być za wysoka z punktu widzenia otrzymania projektowanego kompozytu, z uwagi na niekontrolowany rozrost ziarna ceramiki. Mimo zachowania nanometrycznych wielkości cząstek fazy metalicznej i ich równomiernego rozkładu w objętości kompozytu, struktura ceramicznej osnowy kompozytów otrzymanych w  $1400^\circ\text{C}$  wykazuje dużą niejednorodność wielkości ziaren i niską gęstość. Obniżenie temperatury spiekania do  $900^\circ\text{C}$  pozwala na utrzymanie Ni-P w stanie stałym podczas procesu spiekania. Daje to możliwość zachowania pierwotnego, wynikającego z chemicznego niklowania, rozmieszczenia metalicznych cząstek oraz ich wielkości. Ponadto, w kompozycie otrzymanym w tej temperaturze nie stwierdzono rozrostu ziarna ceramicznej osnowy, która zachowała swój submikronowy charakter.

Przeprowadzona w pracy analiza wykazała, że stosując parametry procesu: ciśnienie powyżej 5 GPa i temperaturę  $900^\circ\text{C}$ , udało się otrzymać drobnodispersyjny nanokompozyt  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  o mikrostrukturze charakteryzującej się:

- a) równomiernym rozmieszczeniem jednorodnej wielkości nanocząstek Ni-P,
- b) nanometryczną wielkością ziaren ceramicznej osnowy,
- c) zadowalającą gęstością.

Przeprowadzony proces daje zatem alternatywną metodę otrzymywania nanokompozytów  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z udziałem fazy metalicznej.

*Praca zrealizowana w ramach grantu KBN  
(nr projektu 7T08D05321)*

## LITERATURA

- [1] Sternitzke M., Review: Structural ceramic nanocomposite, J.E.C.S. 1997, 17, 1061-1062.
- [2] Kim N., Hiraga K., Morita K., Sakka Y., A high-strain-rate superplastic ceramic, Nature 2001, 413, 288-290.
- [3] Niihara K., New design concept of structural ceramic-ceramic nanocomposite, J.E.C.S. 1991, 99, 974-982.
- [4] Nowa M., Sekino T., Niihara K., Fabrication and mechanical behavior of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  nanocomposites, Journal of Material Science 1994, 29, 3185-3192.
- [5] Sekino T., Niihara K., Fabrication and mechanical properties of 5% vol% copper dispersed alumina nanocomposite, J.E.C.S. 1998, 18, 31-37.
- [6] Sekino T., Nakajima T., Niihara K., Mechanical and magnetic properties of Ni dispersed alumina-based nanocomposites, Materials Letters 1996, 29, 165-169.
- [7] Chen R.Z., Tuan W.H., Pressureless sintering of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$  nanocomposites, J.E.C.S. 1999, 19, 463-468.
- [8] Singhal S.C., 17th Riso Int. Symp. on Materials Science, Riso National Lab., Roskilde, Denmark 1996, 123-138.
- [9] Trzaska M., Model matematyczny i symulacja procesu wytwarzania warstw kompozytowych Ni-P- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Prace X Konf., Zakopane-Kościelisko 1998.
- [10] Michalski J., Konopka K., Trzaska M., Nanocomposites of Ni on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic powder coated by chemical reactions, Acta Physica Polonica 2002, 102, 181-186.
- [11] Michalski J., Konopka K., Trzaska M., Description of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders coated by chemical reactions by Ni-P particles, and possibilities to obtain  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-P}$  composites, Materials Chemistry and Physics (w druku).

Recenzent  
Jan Chłopek