

Lucjusz L. Duda¹, Alicja Turkiewicz-Gięboki²

Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich, ul. Smoluchowskiego 23, 50-372 Wrocław

BEZPRĄDOWE WYDZIELANIE POWŁOK KOMPOZYTOWYCH TYPU NiP-ZrO₂

Metodą bezprądową osadzano niklowe powłoki kompozytowe, używając ZrO₂ jako cząstek dyspersyjnych. Skład kąpeli był następujący: sól niklu (II), KH₂PO₂ - reduktor, kwas aminoocetowy - czynnik kompleksujący, HCOONa - czynnik buforujący, Pb(NO₃)₂ - stabilizator kąpeli. Otrzymana powłoka dobrze przylegała do podłoża, miała jednakową grubość na całej powierzchni, a cząstki ZrO₂ były dokładnie obudowane materiałem osnowy, co zostało potwierdzone zdjęciami mikroskopowymi. Badano wpływ temperatury i zawartości tlenku cyrkonu w kąpeli na szybkość osadzania powłok. W otrzymanej warstwie kompozytowej oznaczano zawartość ZrO₂ w zależności od warunków jej wydzielania oraz dokonywano pomiaru mikrotwardości tych powłok. Stwierdzono, że szybkość wytwarzania powłoki NiP-ZrO₂ rośnie ze wzrostem temperatury i jest zależna także od zawartości tlenku cyrkonu w kąpeli. Przy zawartości ZrO₂ równej 10÷15 g/dm³ szybkość narastania powłoki była największa. Zawartość tlenku cyrkonu w wytwarzanej powłoce zależy od szybkości jej otrzymywania. Im większa szybkość osadzania warstwy, tym większy udział ZrO₂ w otrzymanej powłoce.

Słowa kluczowe: warstwy kompozytowe, bezprądowe wydzielanie, nikiel, ZrO₂

ELECTROLESS DEPOSITION OF THE NiP-ZrO₂ COMPOSITE COATINGS

Nickel-composite coatings were deposited by electroless method and zirconium oxide was used as a dispersing agent. The bath composition was nickel (II) salt, KH₂PO₂ as a reducing agent, aminoacetic acid as a complexing agent, HCOONa as a buffer and Pb(NO₃)₂ to stabilize the bath. The obtained coating adhered well to the base metal, was of uniform thickness over the entire surface, and the ZrO₂ grains were completely enclosed in the nickel matrix which has been proved by microscopic photographs. The effect of temperature and zirconium oxide content in the bath solution on the deposition rate was investigated. The zirconium oxide content in the obtained composite layers was determined in relation to the conditions of the deposition process, and the microhardness of the obtained coatings was measured. It was found that the rate of building the NiP-ZrO₂ coating rises as the temperature increases, and it is also dependent on the zirconium oxide content in the bath solution. The highest rate of the coating growth was observed at the ZrO₂ concentration from 10 to 15 g/dm³. The zirconium oxide content in the coating being formed is closely related to its deposition rate. The higher rate of coating growth, the higher ZrO₂ content in the obtained coating.

Key words: composite layers, electroless deposition, nickel, ZrO₂

WPROWADZENIE

Warstwy kompozytowe coraz częściej wypierają zwykle powłoki metaliczne. Spowodowane jest to tym, że wykazują one lepsze właściwości użytkowe, a koszt otrzymywania takiej powłoki jest porównywalny do kosztu wytwarzania powłok metalicznych, a często bywa nawet niższy. Przy tworzeniu metalowych powłok kompozytowych osnową mogą być różne metale lub stopy. Kombinacja osnowy i cząstek dyspersyjnych pozwala uzyskać dowolną powłokę o żądanych właściwościach. Jednym z pierwiastków stosowanych w charakterze osnowy metalicznej jest nikiel, który może tworzyć związki z innymi pierwiastkami, co polepsza właściwości powłoki. Jako przykład można podać związki niklu z B, Si, P, Al, Ti, gdzie w podwyższonych temperaturach powstają połączenia typu Ni_xM_y. Do otrzymywania powłok niklowych metodą chemicznej redukcji można stosować różne związki, jak: fosforan (I) sodu lub potasu,

hydrazynę, a także związki boru (np. boran dimetyloaminy) [1]. Jeżeli użyjemy do tego celu NaH₂PO₂, to otrzymana powłoka będzie zawierać fosfor. W prezentowanej pracy jako reduktora używano fosforanu (I) potasu.

Jako fazę dyspersyjną najczęściej stosuje się pierwiastki niemetaliczne: bor, krzem, węgiel (diament), a ze związków: węgliki, tlenki, azotki [2]. Obecność tych substancji w osadzanych powłokach niklowych zwiększa ich odporność na korozję, działanie wysokich temperatur, ścieranie, przeważnie zwiększa twardość, może także poprawiać walory dekoracyjne powierzchni [3].

Głównym obszarem zastosowań niklowych materiałów kompozytowych jest przemysł lotniczy, maszynowy, motoryzacyjny i chemiczny [4]. Dalszymi obszarami potencjalnych wdrożeń tych powłok są: oprzyrządowanie

¹ dr inż., ² mgr inż.

wysokotemperaturowe, elektronika, wyposażenie medyczne, pokrycia dekoracyjne [2].

Kompozytowe powłoki niklowe można otrzymać różnymi metodami, np. elektrolitycznie, plazmowo, bezprądowo [5]. Metoda bezprądowa posiada wiele zalet, m.in.: nie wymaga skomplikowanej aparatury, można pokrywać powierzchnie o dowolnym kształcie, a także przedmioty nieprzewodzące prądu.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu temperatury i zawartości tlenku cyrkonu w kąpeli zawierającej kwas aminooctowy jako czynnik kompleksujący jony niklu (II) na szybkość wytwarzania powłoki kompozytowej NiP-ZrO₂ oraz na udział fazy dyspersyjnej w powłoce. Wykonane badania obejmują także analizę wpływu fazy dyspersyjnej na strukturę i twardość otrzymywanych powłok.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

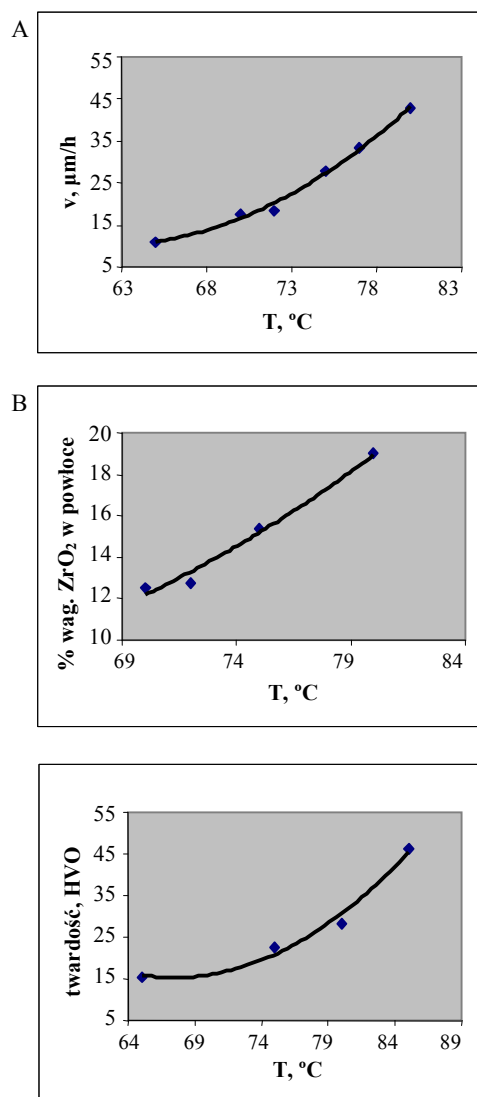
Do wytwarzania warstw kompozytowych używano roztworów o składzie: chlorek niklu (II) - 0,1 mol/dm³, czynnik kompleksujący (kwas aminooctowy) - 0,15 mol/dm³, reduktor (KH₂PO₂) - 0,2 mol/dm³, bufor (HCOONa) - 0,5 mol/dm³. Parametry procesu: pH = 4,7 ± 0,2. Jako stabilizatora kąpeli używano jonów Pb²⁺ o stężeniu 0,2 ppm.

Warstwy kompozytowe nakładano na powierzchnię blaszek platynowych o wymiarach 25x25x0,2 mm. Stosowanie platyny umożliwiało roztwarzanie otrzymywanych powłok i oznaczanie w nich zawartości niklu i tlenku cyrkonu. Wytwarzane powłoki roztwarzano w roztworze kwasu azotowego o stężeniu 2 mol/dm³ z dodatkiem H₂O₂. Stosowano mieszanie magnetyczne (800 ± 50 obr/min). Jako fazy dyspersyjnej używano tlenku cyrkonu firmy Aldrich o uziarnieniu ≤ 5 μm. Czas osadzania dobierano w zależności od żądanej grubości wytwarzanej warstwy (od 10 do 30 min).

Szybkość osadzania powłok oraz zawartość ZrO₂ w otrzymywanych powłokach oznaczano metodą gravimetryczną, roztwarzając te powłoki w rozcieńczonym roztworze kwasu azotowego z dodatkiem wody utlenionej. Za miarę intensywności osadzania warstw kompozytowych na podłożu platynowym przyjęto szybkość osadzania (v), zdefiniowaną jako stosunek grubości warstwy do czasu trwania procesu. Grubość powłoki wyznaczano za pomocą mikroskopu optycznego i matematycznie, znając masę powłoki, powierzchnię blaszki i przyjmując gęstość powłoki równą gęstości niklu. Mikrotwardość osadzanych powłok mierzono metodą Vickersa, posługując się mikrotwardościomierzem firmy JENA VERT.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wpływ temperatury na szybkość osadzania powłok kompozytowych NiP-ZrO₂ badano w przedziale 65÷



÷ 85°C. W wytwarzanej warstwie oznaczano także zawartość ZrO₂ oraz dokonywano pomiaru jej mikrotwardości. Uzyskane wyniki przedstawiono na rysunku 1.

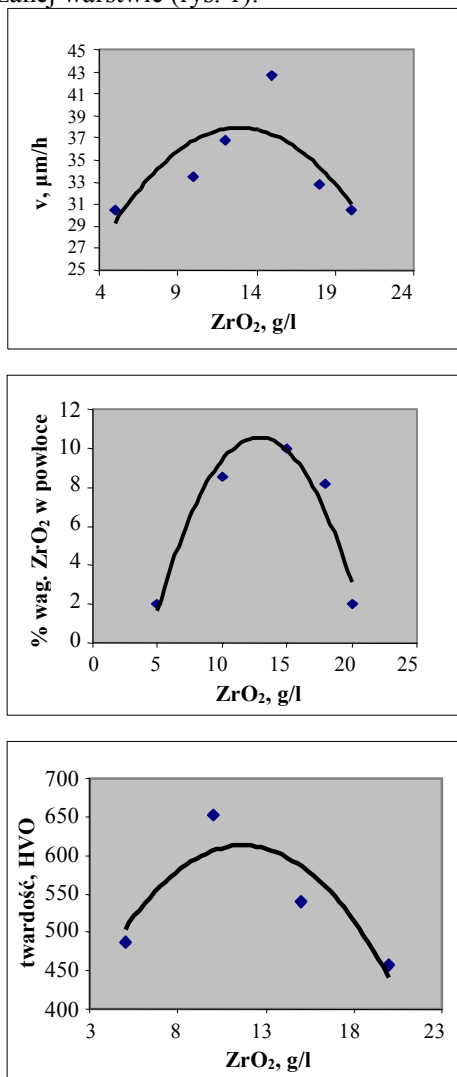
Rys. 1. Wpływ temperatury na: A - szybkość wytwarzania warstwy kompozytowej NiP-ZrO₂, B - zawartość ZrO₂ w warstwie kompozytowej, C - mikrotwardość warstwy NiP-ZrO₂

Warunki procesu: Ni²⁺ - 0,1 mol/dm³, H₂PO₂⁻ - 0,2 mol/dm³, NH₂CH₂COOH - 0,15 mol/dm³, HCOONa - 0,5 mol/dm³, ZrO₂ - 15 g/dm³, pH = 4,7 ± 0,2, Pb²⁺ - 0,2 ppm, ZrO₂ - 15 g/dm³

Fig. 1. Temperature effect on: A - the NiP-ZrO₂ composite layer growth rate, B - the ZrO₂ content in the composite layer, C - the microhardness of the NiP-ZrO₂ layer

Process conditions: Ni²⁺ - 0,1 mole/dm³; H₂PO₂⁻ - 0,2 mole/dm³; NH₂CH₂COOH - 0,15 mole/dm³; HCOONa - 0,5 mole/dm³; ZrO₂ - 15 g/dm³; Pb²⁺ - 0,2 ppm; pH = 4,7 ± 0,2

Temperatura ma decydujący wpływ na szybkość wydzielenia powłoki kompozytowej. Poniżej 60°C, w warunkach procesu, wydzielenie praktycznie nie zachodzi. Ze wzrostem temperatury szybkość wyraźnie rośnie od około 10 $\mu\text{m/h}$ przy 65°C do około 40 $\mu\text{m/h}$ w temperaturze 80°C. Wraz ze wzrostem szybkości wydzielenia rośnie również zawartość tlenku cyrkonu w osadzonej warstwie (rys. 1).



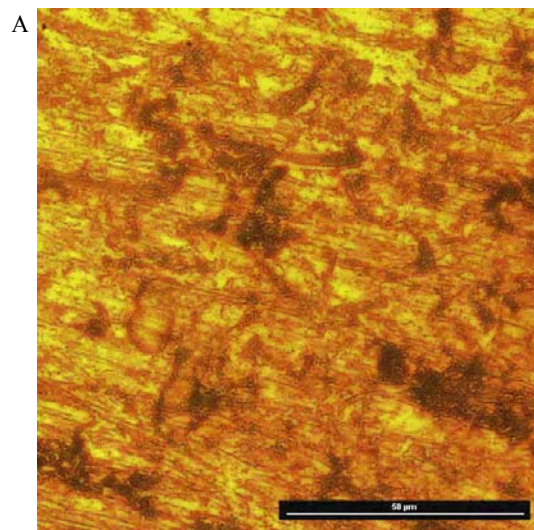
Roztwory do badania wpływu zawartości ZrO₂ w kąpeli na szybkość wytwarzania warstwy kompozytowej, udział fazy dyspersyjnej w osadzonej warstwie oraz jej mikrotwardość miały taki sam skład jak w przypadku badań zależności od temperatury. Zawartość tlenku cyrkonu w kąpeli zmieniano w zakresie od 5 do 20 g/dm^3 . Wyniki przedstawiono na rysunku 2.

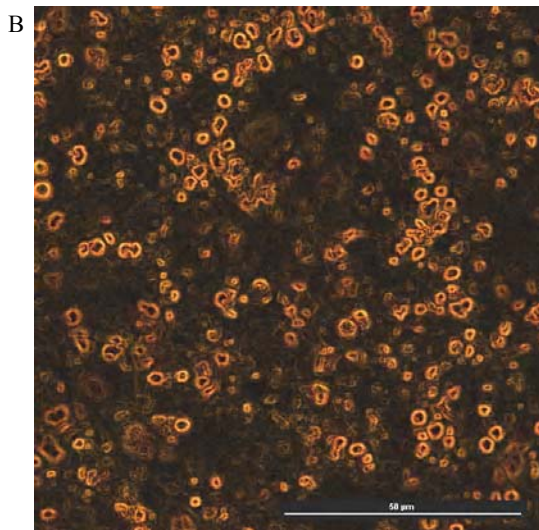
Rys. 2. Wpływ zawartości ZrO₂ w roztworze na: A - szybkość wytwarzania warstwy kompozytowej, B - zawartość ZrO₂ w warstwie kompozytowej, C - mikrotwardość powłoki NiP-ZrO₂
Warunki procesu jak na rys. 1. $T = 75 \pm 1^\circ\text{C}$

Fig. 2. Influence of the ZrO₂ content in the solution on: A - the growth rate of the composite layer, B - the ZrO₂ content in the composite layer, C - the microhardness of the NiP-ZrO₂ coating
Process conditions: as in Fig. 1. $T = 75 \pm 1^\circ\text{C}$

Szybkość narastania powłoki była największa przy zawartości tlenku cyrkonu w kąpeli od 10 do 15 g/dm^3 . Przy wyższych stężeniach ZrO₂ cząstki dyspersyjne tworzą aglomeraty i ich współosadzanie jest utrudnione [6].

Do badań struktury wytworzonych warstw kompozytowych używano mikroskopu NIKON ECLIPSE E400. Badaniom mikroskopowym były poddawane powierzchnie blaszek ze stopu Ni-Cr (podłoża, na którym osadzano warstwy kompozytowe przeznaczone do badań mikroskopowych i pomiarów mikrotwardości) oraz powierzchnie i przekroje poprzeczne warstw kompozytowych. Strukturę podłoża i wybranej warstwy kompozytowej NiP-ZrO₂ pokazano na rysunku 3. Przekrój poprzeczny powłoki kompozytowej przedstawiono na rysunku 4. Obserwacje mikroskopowe otrzymanych powierzchni kompozytowych wykazują, że cząstki ZrO₂ są szczelnie obudowane osnową metaliczną, a wydzielona powłoka ściśle przylega do podłoża. W osadzonej warstwie nie stwierdzono jakichkolwiek nieciągłości materiału. Powłoki odznaczają się równomiernym rozmieszczeniem ziaren fazy rozproszonej w osnowie niklowej oraz jednakową grubością na pokrywanej powierzchni.





Rys. 3. Mikrostruktura powierzchni: A - podłoża Ni-Cr (pow. 400x), B - powłoki kompozytowej NiP-ZrO₂ (pow. 400x)

Fig. 3. Microstructure of: A - Ni-Cr base (magnification 400x), B - NiP-ZrO₂ composite coating (magnification 400x)

Obecność cząstek ZrO₂ w warstwie niklu wyraźnie poprawia jej twardość, co wpływa na zwiększenie odporności na zużycie wynikające z mechanicznej współpracy z innymi materiałami. Pomiary mikrotwardości uzyskiwanych powłok realizowano przy obciążeniu 15, 30, 40 G. Powłoki nakładano na blaszki ze stopu Ni-Cr o wymiarach 32x6x1 mm. W celu porównania wpływu obecności cząstek ZrO₂ na twardość otrzymywanej powłoki przeprowadzono pomiar twardości materiału podłoża (stop Ni-Cr), warstwy NiP oraz osadzanych powłok kompozytowych z kąpeli o różnej zawartości tlenku cyrkonu. Wyniki przedstawiono w tabeli 1. Z tego zestawienia widać, że obecność ziaren ZrO₂ w osadzonej warstwie zdecydowanie zwiększa twardość materiału, a największą twardość powłoki uzyskuje się w kąpeli zawierającej około 10 g ZrO₂.

TABELA 1. Pomiary mikrotwardości
TABLE 1. Measurements of microhardness

Materiał	Podłoże Ni-Cr	Powłoka NiP	Powłoka kompozytowa			
			Zawartość ZrO ₂ w kąpeli, g/dm ³			
			Zawartość ZrO ₂ w powłoce, % wag.			
			5	10	15	20
			2	10	8	2

Mikrotwardość HVO	330	427	487	653	539	458

PODSUMOWANIE

- Otrzymywane metodą bezprądową warstwy kompozytowe typu NiP-ZrO₂ z kąpeli zawierającej kwas aminoocetowy jako czynnik kompleksujący odznaczają się dobrą adhezją do podłoża, dokładnym obudowaniem cząstek fazy dyspersyjnej (ZrO₂) przez osnowę oraz jednakową grubością warstwy na całej powierzchni.
- Badania mikrotwardości wytwarzanych powłok wskazują, że obecność cząstek tlenku cyrkonu w powłoce kompozytowej powoduje wyraźny wzrost twardości materiału w porównaniu z twardością warstwy niklowej.
- Stwierdzono, że zawartość tlenku cyrkonu w warstwie kompozytowej zależy ściśle od szybkości wydzielenia powłoki. Im większa szybkość osadzania powłoki, tym udział ZrO₂ w wytwarzanej powierzchni kompozytowej jest wyższy.

LITERATURA

- [1] Barker D., Electroless Deposition of Metals, Trans. Inst. Metal Finish. 1993, 71(3), 121.
- [2] Szeptycka B., Niklowe kompozytowe powłoki elektrochemiczne (NKPE), Inżynieria Powierzchni 1997, 4.
- [3] Szeptycka B., Przybylska D., Raczyńska J., Elektrochemiczne kompozytowe powłoki niklowo-fluoropolimerowe, Inżynieria Powierzchni 1997, 1.
- [4] By Yongjun Li, Investigation of Electroless Ni-P-SiC Composite Coatings, Plating&Surface Finishing 1997, 77-81.
- [5] Turkiewicz Głęboki A., Bezprądowe wydzielenie powłok kompozytowych typu NiP-ZrO₂, Praca dyplomowa, I-5, PWr, Wrocław 2002.
- [6] Balaraju J.N., Seshadri S.K., Preparation and Characterization of Electroless Ni-P and Ni-P-Si₃N₄ Composite Coatings, Trans. IMF 1999, 77(2), 84.

Recenzent
Antoni Budniok