

Jarosław Grześ<sup>1</sup>

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

## WYTWARZANIE METODĄ TAMPONOWĄ METALOWYCH I METALOWO-CERAMICZNYCH POWŁOK KOMPOZYTOWYCH

Przedstawiono krótką charakterystykę metody tamponowej i elektrolitów w niej stosowanych. Omówiono możliwości metody w zakresie otrzymywania powłok (warstw) kompozytowych metalowych i metalowo-ceramicznych, w tym powłok charakteryzujących się określonym gradientem właściwości. Zwrócono uwagę na podstawowe trudności mogące wystąpić przy nakładaniu wymienionych powłok. Prezentowana praca jest częścią większego projektu poświęconego nanomateriałom.

### METAL AND METAL-CERAMIC COMPOSITE COATINGS PRODUCED BY THE BRUSH PLATING METHOD

The aim of the paper is focused on brush plating possibilities of producing metal and metal-ceramic composites. The short characteristic of brush plating method is presented in first part of the paper. Schematic of brush plating is shown in Figure 1. The brush plating technique belongs to the bath plating methods of surface coatings, but has several advantageous which the most important are shorter deposition time (10÷20), lower processing costs (materials and energy), easier operation of the deposition equipment, mobility, no limit for workpiece dimensions, possibility to deposit metal and non-metal substrates. This method can be applied for the repair and regeneration of machine parts and surface modification and for the build-up the dimension and the geometric form of the overproof machine parts. The main parameters of this process are operating voltage and relative moving speed of the tampon. The number of available solutions reaches almost 250, which allows producing single and multilayer coatings with, desired properties.

The basic properties of selected brush plating solutions are presented in Table 1. The maximum thickness of the layers obtained during plating is one of the most important problem in brush plating. Table 2 shows the barrier of maximum thickness for the most common nickel and copper solutions.

The plating solutions presented in Table 1 can be used for producing metal composite coatings, including gradient properties. Figure 2 shows the idea of nano-multilayer Ni-Cu system. These kinds of coatings can be deposit from several different solutions. Another solution is to apply single solution to produce alloy coatings. Ni-W-Co coatings deposited from single nickel-tungsten-cobalt alloy solution like nano-multilayer system is shown in Figure 3. One of the possible applications of brush plating method is to deposit intermediate layers in joining. The idea of complex coatings used as intermediate layer in metal joints is shown in Figure 4 (copper-nickel joint). The real structure of such layer is presented in Figure 5. The brush plating method can also be used to coat surfaces with metal deposits and dispersed metals or ceramic phases i.e. SiC (Fig. 6). Figure 7 shows Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coating with microhardness and chemical composition gradient, deposited from the Copper Alkaline #1 solution. Visible Cu-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> layers are separated by the thin Ni layers. Different operating voltages were used for coating all layers. The composite coatings obtained from solution containing metal or ceramic nanocrystalline additive can be characterized by a new material properties.

The results obtained from the experiment allow us to draw several conclusions with respect to the composite coatings obtained from the solutions containing ceramic powder: in order to lower the tampon degradation the tampon press onto the substrate shall not be too high; if the solution is fed through the tampon then the powder grain size shall not be too large, so as to keep the uniform flow rate of the solution; the operating voltage shall be kept within the factory suggested range; the solutions with ceramic or metal powder additions shall be prepared just before the brush plating begins.

### CHARAKTERYSTYKA METODY TAMPONOWEJ [1]

Metoda tamponowa (ang. brush plating, selective plating, spot plating, swab plating) stanowi odmianę galwanicznego nakładania warstw i powłok. W porównaniu z nią posiada szereg takich zalet, jak:

- krótszy czas nakładania powłoki (ok. 10÷20 razy),
- niższy koszt procesu (ze względu na znaczną materiało- i energooszczędność),
- łatwość obsługi stosowanych urządzeń i ich przenośność,

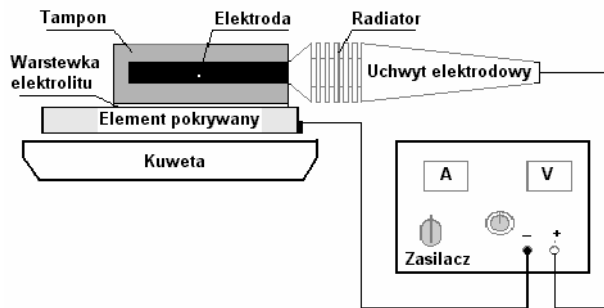
- teoretycznie nieograniczone wymiary pokrywanych powierzchni,
- możliwość nakładania warstw zarówno na podłoża metaliczne, jak i niemetaliczne (po uprzednim wytworzeniu warstwy przewodzącej dowolną metodą).

Znaczna ilość dostępnych elektrolitów (ok. 250) umożliwiła stosunkowo proste otrzymywanie powłok zarówno jedno-, jak i wielowarstwowych, charakteryzujących się określonymi właściwościami, takimi jak: odporność na zużycie, odporność na działanie czynni-

<sup>1</sup> dr inż.

ków korozyjnych, twardość czy też dobra zwilżalność powierzchni. Oprócz elektrolitów ww. grupy dostępne są elektrolity umożliwiające przygotowanie powierzchni do nakładania oraz elektrolity do usuwania warstw (powłok). Zakładana grubość otrzymywanych powłok zależy od budowy powłoki (jedno- lub wielowarstwowa), zastosowanych elektrolitów, podłoża i przeznaczenia powłoki.

W metodzie tamponowej elektrolit jest przenoszony na powierzchnię elementu pokrywanego za pomocą tamponu, który jest nasunięty na elektrodę połączoną z dodatnim biegunem źródła prądu. Element pokrywany połączony jest z ujemnym biegunem źródła prądu. Źródło prądu stanowi prostownik o określonych parametrach prądowo-napięciowych. Schemat nakładania tamponowego przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat metody tamponowej

Fig. 1. Schematic of brush plating system

Omawiana metoda posiada wiele potencjalnych możliwości zastosowań w zakresie:

- regeneracji zużytych części maszyn,
- podnoszenia lub zmiany właściwości powierzchni,
- nakładania warstw pośrednich w procesach spajania.

## POWŁOKI (WARSTWY) NAKŁADANE METODĄ TAMPONOWĄ

Duża różnorodność elektrolitów stosowanych w metodzie stwarza znaczne możliwości w zakresie kompozycji powłoki. Z tego względu jednym z możliwych zastosowań metody tamponowej jest wytwarzanie powłok z gradientem właściwości (poprzez nakładanie kilku różnych warstw lub powłoki wyjściowej, z której, w wyniku zastosowania dodatkowego procesu np. wygrzewania w określonej temperaturze, otrzymana zostanie powłoka, charakteryzująca się określonym gradientem właściwości). Wytworzone metodą tamponową powłoki mogą zostać zastosowane, jak już wspomniano wyżej, m.in. jako warstwy pośrednie w procesach spajania różnorodnych materiałów.

Stosowane elektrolity umożliwiają otrzymywanie zarówno powłok (warstw) metali, jak i ich stopów. W tabeli 1 przedstawiono wybrane elektrolity (mogące

znaleźć zastosowanie do otrzymywania powłok z gradientem właściwości) i ich ważniejsze właściwości.

Jak widać z danych zamieszczonych w tabeli, możliwe jest otrzymanie warstw Cu, Ni, Zn, Co, In, Cd, Ag, Fe, Sn. Ostatnie dwa elektrolity zamieszczone w tabeli pozwalają na otrzymanie warstwy typu Ni-W i Ni-W-Co. Ich wybrane właściwości zostały zbadane [1] w Zakładzie Inżynierii Spajania ITMat. PW. Ze względu na znaczną liczbę w tabeli nie zamieszczono szeregu innych elektrolitów umożliwiających jednoczesne nakładanie warstw złożonych typu Ni-W, Ni-Co, Co-W, Pb-Sn-Ni oraz Pb-Sb-Ni, co oczywiście nie wyklucza ich zastosowania w powłokach z gradientem właściwości.

Otrzymywane powłoki nie powinny być poddawane działaniu zbyt wysokich temperatur ze względu na zmiany zachodzące w ich strukturze oraz niebezpieczeństwo powstawania rozwarstwień. Pamiętając o tym, że warstwy nakładane metodą tamponową mają stosunkowo niską przyczepność do podłoża ceramicznego, należy je nakładać raczej na podłoża metaliczne. Warstwy wyżej wymienione można praktycznie nakładać w dowolnej kolejności, tak więc teoretycznie nie powinno być trudności z otrzymaniem powłoki składającej się z różnych metali, a tym samym posiadającej cechy materiału z gradientem właściwości. Pewne ograniczenia wynikają ze specyfiki metody nakładania tamponowego. Istotnym problemem jest kontrola parametrów nakładania oraz kontrola grubości nakładanych warstw. Stąd w przypadku niektórych elektrolitów występuje brak pełnej powtarzalności otrzymywanych wyników i pewna ich przypadkowość. Następnym ograniczeniem jest grubość otrzymywanych warstw składowych (tab. 2), a tym samym końcowa grubość powłoki. W większości przypadków grubość warstwy nie przekracza 0,1 mm, a nawet (ze względu na stan naprężeń, przyczepność do podłoża) nie powinna być większa niż 0,05 mm. Ilość warstw składowych, z tych samych względów co wymienione wyżej, nie powinna być znaczna (zwłaszcza w przypadku warstw składowych, których grubość zbliżona jest do wartości bezpiecznej dla danej warstwy). Na etapie projektowania powłoki z gradientem właściwości istotne jest również posiadanie danych o właściwościach poszczególnych warstw i całej powłoki, a te w przypadku nakładania tamponowego mogą być niejednokrotnie trudne do określenia.

O właściwościach nałożonej, określonej warstwy metalicznej decydują parametry jej nakładania, takie jak prędkość przesuwu tamponu względem powierzchni i napięcie nakładania. Są to dwa podstawowe parametry nakładania, na które bezpośredni wpływ ma operator urządzenia. Należy zdawać sobie jednak sprawę z faktu, że istnieje szereg innych parametrów czy raczej czynników, które wywierają wpływ na właściwości otrzymywanej warstwy. Do takich czynników należą np. stopień nasączenia tamponu czy też siła docisku tamponu do powierzchni. Brak możliwości ich kontroli w przypadku

TABELA 1. Elektrolity i ich wybrane właściwości [2]

TABLE 1. Plating solutions and properties [2]

Nazwa elektrolitu	$K_j$ g/l	$P$ Ah/dm <sup>2</sup> * μm	$S_o$ μm/min	$Q_E$ dm <sup>2</sup> /l*μm	Uwagi
Copper High Speed - 1	116	0,073	15,7	1143	
Copper Alkaline - 1	60	0,079	9,8	710	niskie naprężenia wewnętrzne, dobra przyczepność
Copper High Build Alkaline	80	0,079	9,8	953,6	niskie naprężenia pozostające, wysoka cena
Nickel High Speed	50	0,104	12,7	562,9	
Nickel Compact High Speed	50	0,113	12,7	562,9	
Low Stress Nickel	75	0,214	2,5	1073	niska porowatość i naprężenia wewnętrzne
Nickel Acid High Build	52	0,045	9,4	560	niskie naprężenia pozostające
Zinc Alkaline	95	0,02	12,7	1403	
Cobalt	67	0,057	3	84,9	wysoka cena
Indium	65	0,04	5÷12,7	952,6	jw.
Cadmium Low Hydrogen Non-Embritling	100	0,02	30	1212	jw.
Silver Solution	67,3	b.d.	12,7÷25,4	1905	jw.
Iron Solution	20	0,848	0,025	320,4	
Tin	50	0,01	17	481,1	
Nickel - Tungsten 50	80	0,215	2,5	844,4	niskie naprężenia pozostające
Nickel - Tungsten - Cobalt Alloy	56	0,065	2,31	84,9	

$K_j$  - koncentracja jonów metalu w elektrolicie,  $P$  - współczynnik zużycia mocy,  $S_o$  - szybkość nakładania,  $Q_E$  - wydajność elektrolitu

nakładania ręcznego, a także niepełna kontrola przy nakładaniu zautomatyzowanym, powoduje, że lokalna gęstość prądu nakładania ulega przypadkowym zmianom, a tym samym przyczynia się do zmian w warstwie.

TABELA 2. Maksymalna (bezpieczna) grubość warstw nakładanych z wybranych elektrolitów

TABLE 2. Maximum thickness of brush plating layers

Nazwa elektrolitu <sup>1)</sup>	Grubość warstwy μm	Nazwa elektrolitu <sup>1)</sup>	Grubość warstwy μm
Nickel High Speed	130	Cooper Alkaline	130
Nickel Semi Bright	100	Copper High Speed	200
Nickel Special	5	Copper Semi Bright	100
Low Stress Nickel	130	Nickel Tungsten Alloy	70

<sup>1)</sup> wg firmy Giant Dragon Technical Development Corporation

Metoda tamponowa umożliwia otrzymywanie warstw o niewielkiej grubości. Stwarza to możliwość prób jej zastosowania do otrzymywania warstw o grubościach poniżej 100 nm (rys. 2). Poprzez kombinację kilku tak uzyskanych warstw (każda warstwa nakładana z innego elektrolitu) można otrzymać kompozyt o określonym gradiencie właściwości. Inny sposób to otrzymanie laminatu kompozytowego poprzez jego nakładanie z jednego elektrolitu (rys. 3).

Rys. 2. Laminat warstwowy Ni-Cu

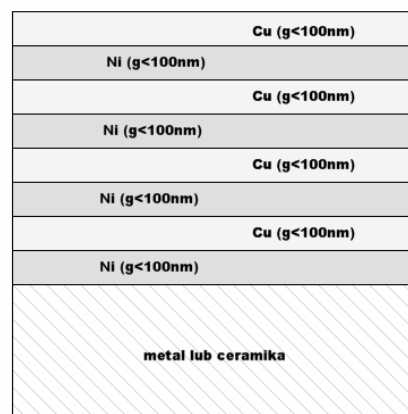
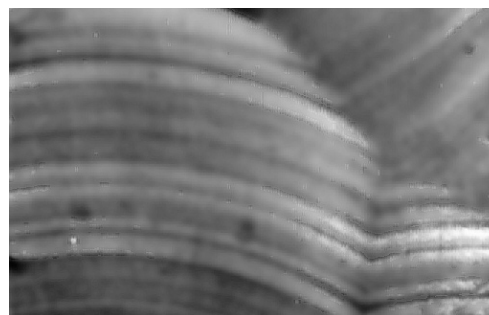


Fig. 2. Nano-multilayer Ni-Cu system



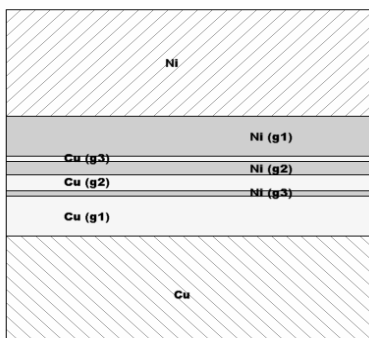
Rys. 3. Powłoka Ni-W-Co nakładana z jednego elektrolitu; pow. 10 000x

Fig. 3. Ni-W-Co coating deposited from single nickel-tungsten-cobalt alloy solution; magnification 10 000x

W celu sprawdzenia tych możliwości należy wykonać próby nakładania w określonych parametrach, do-

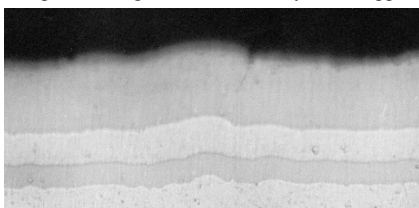
branych tak, aby prędkość narastania warstwy była stosunkowo niewielka (co powinno umożliwić łatwiejszą kontrolę procesu). Należy również pamiętać o wpływie napięcia na wielkość tworzących się krystalitów. Na podstawie wstępnej analizy wpływu parametrów procesu i zjawisk zachodzących podczas nakładania warstw wydaje się, iż należy zastosować niskie wartości napięcia nakładania oraz wysokie wartości prędkości przesuwu tamponu względem powierzchni.

Przyjmując, że projektowane powłoki (warstwy) z gradientem właściwości mogą stanowić warstwę pośrednią w złączach typu Ce-Me (np. AlN-Cu, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-stal 18/8), istotną rolę odgrywają właściwości otrzymanej w efekcie końcowym warstwy pośredniej oraz stan naprężeń w projektowanym złączu. Biorąc pod uwagę współczynnik rozszerzalności cieplnej np. materiałów składowych złącza AlN-Cu (AlN - ok. 4,8 i Cu - ok. 17) widać, że niemożliwe jest takie zaprojektowanie powłoki otrzymanej w procesie nakładania tamponowego, aby współczynnik ten zmieniał się w założony sposób w podanych granicach. Podobnie jest w przypadku innych złączy. Dlatego też, aby zmniejszyć naprężenia w złączu (w celu uniknięcia pęknięć i rozwarstwień), należy stosować w przypadku warstw pośrednich, nakładanych metodą tamponową, luty niskotemperaturowe lub od strony ceramiki warstwę z materiału o niskiej temperaturze topnienia, np. układ warstw Cu-Ni-In. Dotychczasowe badania warstw pośrednich otrzymanych metodą tamponową przeprowadzone w Zakładzie Inżynierii Spajania dotyczyły jedynie powłok jednowarstwowych Ni i Cu. W ich wyniku stwierdzono, że bardzo istotnym parametrem, mającym wpływ na powstanie złącza oraz na jego wytrzymałość, jest prawidłowy dobór grubości powłoki. Należy stąd wnioskować, że również w przypadku warstw pośrednich z gradientem właściwości grubość (a tym samym również dokładność jej kontroli w czasie nakładania) będzie odgrywała istotną rolę. Przykłady powłoki metalicznej mogącej stanowić warstwę pośrednią (po zakończonym procesie otrzymujemy warstwę pośrednią z gradientem składu chemicznego) przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Złożona powłoka Ni-Cu jako warstwa pośrednia w złączu miedzi z niklem

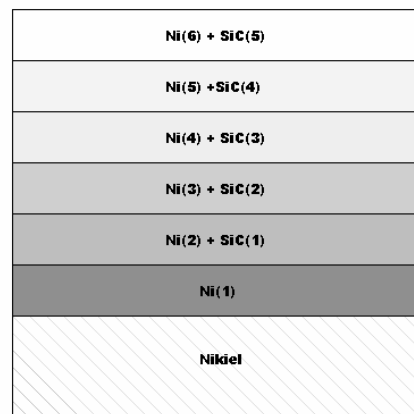
Fig. 4. Ni-Cu complex coating as intermediate layer in copper-nickel joint



Rys. 5. Powłoka wielowarstwowa (Ni-Cu-Ni-Cu-Ni)

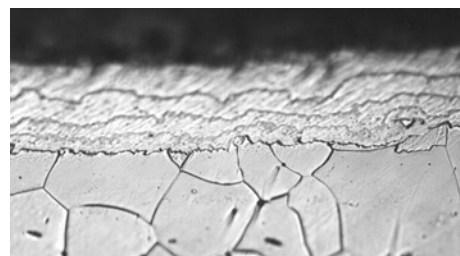
Fig. 5. Ni-Cu-Ni-Cu-Ni coating deposited by brush plating

Istnieje również możliwość zastosowania metody tamponowej do nakładania (otrzymywania) warstw kompozytowych [3] oraz z określonym gradientem właściwości [4], w których jednym ze składników jest materiał ceramiczny, np. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. W takim przypadku stosuje się elektrolit domieszkowany odpowiednim proszkiem ceramicznym. Przykład tego typu powłoki składającej się z kilku warstw kompozytowych przedstawiono na rysunkach 6 i 7.



Rys. 6. Przykład powłoki składającej się z kilku warstw kompozytowych o różnej zawartości ceramiki

Fig. 6. Example of Me-Ce composite coating



Rys. 7. Powłoka wielowarstwowa Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Fig. 7. Cu+Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> multilayer coating deposited by brush plating

Nie zawsze osiągnięte są zamierzone efekty, co jest związane z szeregiem złożonych zjawisk towarzyszących procesowi. Podstawową trudność stanowi odpo-

wiedni dobór proszku, jego ziarnistości oraz zawartości w elektrolicie. Ważne jest również zastosowanie prawidłowych parametrów nakładania (napięcia, prędkości przesuwu tamponu). Dlatego też w znacznej większości przypadków konieczne jest przeprowadzanie prób i badań. Błędny dobór może być przyczyną uzyskania warstw (powłok) np. nieposiadających wbudowanych cząstek ceramicznych. W celu osiągnięcia efektu wbudowywania cząstek ceramicznych w powłokę niejednokrotnie będzie również wymagana modyfikacja składu elektrolitu, co może stwarzać określone problemy wynikające z braku pełnej informacji o składnikach elektrolitu (w przypadku metody tamponowej skład większości dostępnych elektrolitów stanowi tajemnicę firm je produkujących).

Interesujące właściwości mogą posiadać ww. warstwy (powłoki) otrzymane z elektrolitów domieszkowanych ceramicznymi lub metalowymi proszkami nanokrystalicznymi. Dotychczasowe publikacje znane autorowi dotyczą nakładania tego typu warstw w typowym procesie galwanicznego pokrywania [5, 6]. Połączenie osnowy metalicznej z drugim składnikiem (proszkiem nanokrystalicznym) może pozwolić na otrzymanie kompozytu o nowych, interesujących właściwościach (w tym o określonym ich gradiencie). Wszystkie uwagi odnoszące się do procesu nakładania tamponowego i otrzymywania określonych warstw również przy tego rodzaju warstwach zachowują aktualność. Ze względu na cenę oraz łatwość nakładania warstwy najodpowiedniejszymi elektrolitami, które mogą zostać zastosowane w próbach, są elektrolity umożliwiające nakładanie warstw niklowych oraz miedzianych. Pewną niedogodnością może się okazać duża prędkość narastania warstwy w przypadku ww. elektrolitów oraz trudności wynikające z wysokiej gęstości prądu. Jako proszki nanokrystaliczne można zastosować proszki ceramiczne, np.:  $Al_2O_3$ ,  $AlN$ ,  $Si_3N_4$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiC$ , lub proszki metali. Należy zdawać sobie sprawę, że pełne sprawdzenie możliwości w zakresie zastosowania metody tamponowej do otrzymywania warstw (powłok) nanokompozytowych ceramiczno-metalowych z gradientem właściwości wymaga znacznej ilości prób i badań. W przypadku pozytywnego wyniku prób ze stosunkowo łatwymi w stosowaniu elektrolitami umożliwiającymi nakładanie warstw niklowych i miedzianych należy rozszerzyć badania na elektrolity umożliwiające otrzymywanie warstw (powłok) złożonych typu Ni-W, Ni-W-Co.

Obecnie w Zakładzie Inżynierii Spajania Politechniki Warszawskiej są prowadzone badania w zakresie otrzymywania powłok kompozytowych metalowych i metalowo-ceramicznych mogących znaleźć zastosowanie w modyfikacji powierzchni elementów maszyn oraz jako warstwy pośrednie w procesach spajania ceramiki z metalami. Powłoki pokazane na rysunkach 3, 5, 7 zostały wytworzone za pomocą metody tamponowej w ramach tych badań. Dotychczasowe do-

świadczenia i otrzymane wyniki pozwalają na sformułowanie wstępnych zaleceń, których należy przestrzegać podczas nakładania powłok kompozytowych metodą tamponową:

- należy stosować zakres napięć zalecany przez producenta dla danego elektrolitu. Stosowanie niższych napięć powoduje znaczne zmniejszenie szybkości osadzania warstwy i ilości proszku ceramicznego przechodzącego z elektrolitu do warstwy. Przy stosowaniu wyższych napięć występują problemy związane ze wzrostem temperatury elektrolitu oraz z możliwością wystąpienia przypalenia powłoki, co prowadzi do pogorszenia jej właściwości i niestabilności procesu nakładania;
- nie należy stosować proszku o zbyt dużej ziarnistości, zwłaszcza w przypadku stosowania przepływu elektrolitu przez tampon (następuje odkładanie się proszku w tamponie i spowodowane tym zaburzenia w przepływie elektrolitu);
- elektrolit domieszkowany proszkiem (metalicznym lub ceramicznym) powinien być przygotowywany bezpośrednio przed rozpoczęciem procesu nakładania powłoki;
- przy stosowaniu elektrolitów domieszkowanych proszkiem ceramicznym należy unikać nadmiernego nacisku tamponu na powierzchnię pokrywana ze względu na szybsze zużywanie się tamponu;
- tampon należy przesuwac po powierzchni pokrywanej ruchem jednostajnym, aby nie dopuścić np. do lokalnego przypalenia powłoki.

*Praca realizowana w ramach projektu zamawianego 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/](http://www.inmat.pw.edu.pl/nanomateriały/).*

## LITERATURA

- [1] Grześ J., Właściwości użytkowe i mikrostruktura wybranych powłok stopowych Ni-W-Co uzyskanych w procesie nakładania tamponowego, Prace ITME, z. 38, Wydawnictwa Przemysłowe WEMA 1992.
- [2] Brush plating solutions instruction manual, China National Machinery Import & Export Corporation, Beijing Branch.
- [3] Grześ J., Warstwy kompozytowe otrzymywane w procesie nakładania tamponowego, Prace Naukowe - Inżynieria Materiałowa, z. 1 i 3, WPW, Warszawa 1995.
- [4] Barlak M., Grześ J., The functionally gradient materials in the copper-nickel joints, 6<sup>th</sup> International Scientific Conference CO-MAT-TECH'98, Trnava (Słowacja), 22-23 października 1998.
- [5] Muller B., Ferkel H., Studies on nanocrystalline Ni/ $Al_2O_3$  films formed by electrolytic DC plating, Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials 2000, 8, 476-481.

- [6] Moller A., Hahn H., Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni/ZrO<sub>2</sub> composite coatings, Nanostructured Materials 1999, 12, 259-262.

Recenzent  
Katarzyna Pietrzak