

Jerzy Bieliński<sup>1</sup>, Alicja Bielińska<sup>2</sup>, Zuzanna Cieśla<sup>3</sup>

Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

Katarzyna Konopka<sup>4</sup>, Damian Rosłonec<sup>5</sup>

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

## ZASTOSOWANIE BEZPRĄDOWEGO MIEDZIOWANIA DO WYTWARZANIA KOMPOZYTÓW $Al_2O_3/Cu$

Przedstawiono badania nad bezprądowym - katalitycznym miedziowaniem litych i proszkowych podłoży ceramicznych oraz scharakteryzowano strukturę i morfologię otrzymanych powłok. Metalizację prowadzono na litym podłożu (kształtki mulitowe i folia polimerowa) oraz na proszku tlenku glinu o zróżnicowanym uziarnieniu (od 75  $\mu m$  do 13 nm). Określono wpływ parametrów metalizacji (stężeń składników alkalicznego roztworu - soli Cu(II), HCHO, EDTA i NaOH oraz temperatury i czasu osadzania) na szybkość miedziowania i skład kompozytów  $Al_2O_3/Cu$ . Stwierdzono, że największy wpływ na szybkość miedziowania obu typów podłoży wywiera temperatura i stężenie Cu(II) w roztworze, a dla miedziowania proszków istotne jest również stężenie NaOH. Otrzymane proszki kompozytowe zawierały od 5 do 95% Cu. Przeprowadzono badania struktury i morfologii powłok z zastosowaniem elektronowej mikroskopii skaningowej i AFM. Stwierdzono, że bezprądowo osadzone mikrokrystaliczne warstwy Cu pokrywają równomiernie podłoża proszkowe, co jest nieodzownym warunkiem do ich dalszego spiekania z wytworzeniem litych kompozytów.

**Słowa kluczowe:** bezprądowe osadzanie Cu, podłoża niemetaliczne lite i proszkowe, kompozyty  $Al_2O_3/Cu$

## APPLICATION OF ELECTROLESS Cu DEPOSITION FOR PREPARATION OF $Al_2O_3/Cu$ COMPOSITES

The investigation of the electroless catalytical copper deposition on ceramic substrates and characterization of obtained coatings and powder composites is presented in this work. The electroless Cu-metallization was carried on the mullite solid cylinders, polymer foil and alumina powders with different grains (from 75  $\mu m$  to 13 nm). The influence of the particular parameters of electroless metallization on the Cu deposition rate and on the metallic phase content in the  $Al_2O_3/Cu$  powder composite was determined. In investigated alkaline electroless copper baths the concentration of Cu-salt, HCHO, EDTA, NaOH, temperature and deposition time was the subject of changes. It was found out that temperature and Cu(II) concentration are the most important deposition parameters in case of solid and powder substrate metallization. For powder coating additionally the NaOH concentration is also important factor. The obtained  $Al_2O_3/Cu$  composite powders contained from 5 to over 95% of Cu. The structural and morphological characterization of the Cu coatings and composite powders was carried on SEM and AFM microscopy. The uniform deposition of microcrystalline Cu layers on coated ceramic substrate was confirmed, what is the necessary condition for next sintering step in composite application.

**Keywords:** electroless Cu deposition, nonmetallic solid and powder substrates,  $Al_2O_3/Cu$  composites

## WPROWADZENIE

Osadzanie warstw Cu na podłożach ceramicznych, w tym na proszkach, jest istotnym zagadnieniem w procesach technologicznych otrzymywania kompozytów. Jednym z kierunków jest zastosowanie miedziowania proszku ceramicznego dla zwiększenia zwilżalności powierzchniowej ziaren fazy wzmacniającej materiały na osnowie aluminium i jego stopów [1, 2]. Możliwe jest również wykorzystanie osnowy ceramicznej jako porowatego nośnika miedzianych warstw katalitycznych [3, 4]. Inny istotny zakres prac to kompozyty ceramika-miedź, otrzymywane poprzez konsolidację proszku ceramicznego poddanego wcześniejszemu miedziowaniu. Kompozyty uzyskiwane w ten sposób mogą

charakteryzować się w spieku jednorodnym rozmieszczeniem Cu po granicy ziaren ceramicznych - powstaje tzw. struktura z ciągłością fazy metalicznej, spotykana w literaturze przedmiotu jako mikrostruktura z perkolacją fazy lub interpenetracyjną siecią (ang. percolation i interpenetrating network) [5-7]. Większość tych aplikacji opiera się na proszkach kompozytowych, przetwarzanych dalej znanymi metodami metalurgicznymi [1, 8, 9].

Możliwe jest użycie różnych metod wytwarzania takich materiałów kompozytowych, poczynając od mieszania i mielenia proszków ceramiki oraz metalu, a kończąc na wyspecjalizowanych technikach meta-

<sup>1</sup> dr hab. inż., prof. PW, <sup>2</sup> mgr inż., <sup>3,5</sup> studenci PW, <sup>4</sup> dr inż.

lizacji próżniowej i w fazie gazowej [1, 3, 9]. Wzrastające znaczenie zyskuje ostatnio metoda bezprądowej metalizacji, która od dość dawna stosowana była do wytwarzania powłok kompozytowych np. dla motoryzacji [10, 11]. Decydująca jest tu bardzo duża jednorodność w bezprądowym pokrywaniu powierzchni praktycznie każdego rodzaju materiału, o najbardziej złożonej geometrii - w tym proszków, włókien [11].

Proces autokatalitycznego miedziowania zachodzi, podobnie jak proces niklowania [10-12], przez naniesienie na materiał podłoża ziaren katalizatora oraz następnie zanurzenie do roztworu do bezprądowej metalizacji o odpowiednim składzie funkcjonalnym. Osadzone są warstwy miedzi o wysokiej czystości, których struktura zależy od składu roztworu i temperatury osadzania. Szerokie zastosowania przemysłowe bezprądowego miedziowania do metalizacji płytek drukowanych oraz wyrobów polimerowych (np. dla motoryzacji) spowodowały, że proces ten był przedmiotem badań licznych laboratoriów i znane są podstawy kinetyki tego procesu [10, 11, 13]. Opisy miedziowania ceramiki są mniej liczne, lecz można stwierdzić, że ogólne zależności kinetyczne są podobne dla tego samego typu roztworu [11, 14, 15]. Istotnym problemem doboru jest jednak ogromna różnorodność stosowanych roztworów pod względem rodzaju składników funkcjonalnych, a w szczególności związków kompleksujących miedź oraz stabilizatorów. W przypadku miedziowania proszków konieczna jest jeszcze dodatkowa modyfikacja warunków konwencjonalnego procesu, stosowanego dla pokryć materiałów litych.

Znane są stosunkowo nieliczne literaturowe opisy bezprądowego miedziowania proszków różnego rodzaju; przewodzącego grafitu lub stopów metali [8, 16-18], materiałów ceramicznych [1-4, 8] i innych [19]. Opisy te cechuje duże zróżnicowanie stosowanych warunków metalizacji, ukierunkowanych raczej na określone zastosowania. Stąd celem tej pracy była próba wstępnego określenia podstaw procesu bezprądowego miedziowania proszków, a także wstępne scharakteryzowanie uzyskanych warstw Cu osadzonych na wybranych podłożach. Można sądzić, że opracowane warunki metalizacji proszku ceramicznego pozwolą na dalsze otrzymywanie materiałów kompozytowych o pożądanym właściwościach fizykochemicznych.

## METODYKA DOŚWIADCZEŃ

W przeprowadzonych badaniach wykorzystano wstępnie opracowane już warunki do bezprądowego osadzania Ni-P na podłożach ceramicznych - w szczególności w zakresie przygotowania podłoża do metalizacji oraz metalizacji proszków [10]. Założenia do warun-

ków procesu miedziowania oparto na wcześniejszych badaniach tego procesu [15].

### Przygotowanie podłoża do metalizacji

Na poszczególnych etapach badań stosowano podłoża ceramiczne lite (mullit, cylindryczne kształtki o powierzchni ok.  $6\text{ cm}^2$ ) i proszkowe - elektrokorund ME (średni rozmiar ziaren  $30\ \mu\text{m}$ ), korund MA - ALCOA CT-800 (średni rozmiar ziaren  $2\ \mu\text{m}$ ) i tlenek glinu ND - Degussa C (średni rozmiar ziaren  $13\ \text{nm}$ ). Dla badań struktury warstw Cu przeprowadzono również metalizację folii poliestrowej typu Estrafoł.

Przygotowanie ceramiki mullitowej prowadzono, jak w pracy [10], przez kolejne zanurzanie kształtek w acetonie oraz roztworach  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ , z płukaniem wodą destylowaną pomiędzy tymi operacjami. Podłoża korundowe przygotowywano podobnie [10, 20], lecz konieczne było oddzielanie porcji proszku po każdej z wykonywanych operacji przez odwirowywanie i sączenie. Na kolejnych etapach przygotowania proszków, jak i ich metalizacji stosowano mieszanie zawiesin mieszałem magnetycznym. W przypadku Estrafołu etapy aktywacji poprzedzało trawienie folii w roztworze wodnym  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  [13].

### Warunki miedziowania

Ze względu na duże zagrożenie samorozkładem roztworu do miedziowania pod wpływem podłoża proszkowych wybrano do doświadczeń roztwory alkaliczne, oparte na silnych kompleksach wersenianowych Cu(II), o następujących składach:  $\text{CuSO}_4$  0,01-0,10M;  $\text{HCHO}$  0,04-0,48M; EDTA (wersenian sodu) 0,06-0,20M;  $\text{NaOH}$  0,2-1,25M. Wartość pH roztworów wynosiła od ok. 10 do 14, temperaturę zmieniano w granicach od  $40$  do  $70^\circ\text{C}$ , a czas miedziowania wynosił od 5 do 60 minut. Pomiedziowane próbki płukano starannie wodą destylowaną i suszono na powietrzu.

### Pomiary właściwości pokryć i kompozytów

Ilość osadzonej miedzi na podłożach litych lub proszkowych oznaczano przez rozтворzenie warstwy metalu w roztworze  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  i następne miareczkowanie kompleksometryczne [21]. Skład fazowy warstw Cu analizowano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (dyfraktometr Philips PW 1830). Określenie morfologii i struktury powierzchni warstw i kompozytów wykonywano poprzez obserwacje mikroskopowe - za pomocą skaningowych mikroskopów elektronowych (SEM): LEO 1530 i SEM HITACHI S-3500N oraz mikroskopu sił atomowych (AFM) (Veeco Digital Instruments Nanoscope IIIa Multi-Mode).

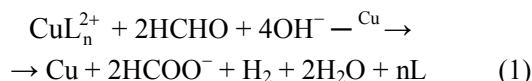
## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Proces miedziowania prowadzono kolejno dla podłoży litych, polimerowych i ceramicznych, a następnie dla proszku korundowego.

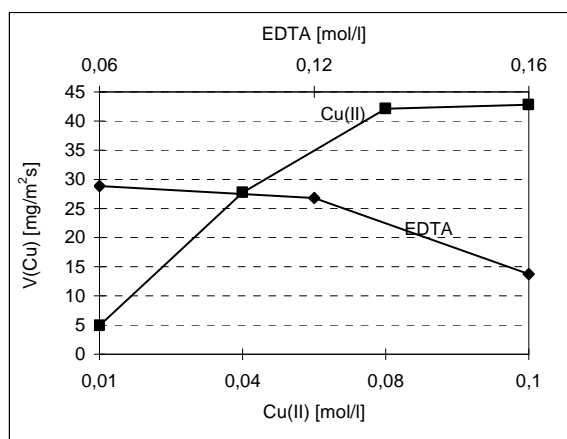
### Miedziowanie podłoży litych

Wstępne próby metalizacji proszków, wykonane z wykorzystaniem danych uzyskanych wcześniej dla miedziowania ceramiki [15] lub innych danych literaturowych [11, 13], wykazały, że konieczne jest rozszerzenie stosowanych zakresów zmian parametrów procesu, aniżeli to było przyjęte dla typowej metalizacji podłoży litych. Wynika to z dużego zakresu zmian parametrów procesu, zachodzących podczas metalizacji proszku (wyczerpywanie się składników roztworu), szczególnie dla proszków o dużym stopniu rozdrobnienia [10]. Przeprowadzono badania bezprądowego miedziowania podłoży mullitowych z roztworu wersenianowego ze zmianami składu roztworu, temperatury oraz czasu osadzania. Przykładowe charakterystyki procesu przedstawiono na rysunku 1 oraz w tabeli 1.

Proces bezprądowego, autokatalitycznego miedziowania opisuje reakcja sumaryczna:



L oznacza ligand kompleksu miedzi (tu umownie przyjęty jako cząsteczka obojętna). Ten uproszczony zapis nie oddaje złożoności rzeczywistego procesu, w którym bieżą inne reakcje uboczne, co wpływa w praktyce na znacznie większe zużycie HCHO [11, 13, 16]. Na drodze doświadczalnej trzeba również określić realne zakresy stężeń poszczególnych składników roztworu i jego temperatury.



Rys. 1. Zmiany szybkości miedziowania mullitu w funkcji zmian stężeń soli Cu(II) i EDTA; HCHO = 0,32M; NaOH = 0,4M; T - 60°C; Czas osadzania: 15 min

Fig. 1. Influence of Cu(II) and EDTA concentration on Cu deposition rate (mullite substrate)

Wykonane w tej pracy badania wpływu zmian stężeń składników roztworu (rys. 1, tab. 1) na szybkość osadzania miedzi  $V_{\text{Cu}}$  wskazują, że przebieg procesu jest zgodny z zapisem reakcji (1) tylko w ograniczonych granicach stężeń reagentów. Szybkość miedziowania podłoży litych znacząco rosła ze wzrostem stężenia Cu(II) jedynie w zakresie 0,01÷0,08M. Dla formaldehydu HCHO podobny wzrost  $V_{\text{Cu}}$  występował dla stężeń 0,04÷0,12M. Zgodnie z reakcją (1), wzrost stężenia NaOH również prowadził do wzrostu  $V_{\text{Cu}}$ , ale tylko w zakresie 0,2÷0,3M. Kompleksowanie jonów  $\text{Cu}^{2+}$  prowadzi do powstania cząsteczek CuEDTA i zahamowania redukcji Cu(II), stąd wzrost stężenia dodawanego EDTA prowadził do zmniejszenia  $V_{\text{Cu}}$  (szczególnie w zakresie stężeń 0,12÷0,20M, a więc przy 3÷5-krotnym nadmiarze tego związku). Analiza otrzymanych zależności wykazuje, że zmiany stężenia soli Cu(II) są najbardziej efektywne dla sterowania szybkością miedziowania (5÷25 mg/m<sup>2</sup>s).

TABELA 1. Zmiany szybkości miedziowania ceramiki litej (mullitu) dla zmian stężeń  $\text{CH}_2\text{O}$ , NaOH, temperatury, czasu osadzania

TABLE 1. Deposition rate of Cu on mullite for particular changes in process parameters

Parametr procesu metalizacji			Szybkość miedziowania
Cu(II)/HCHO M/M	EDTA/NaOH M/M	Temp./czas °C/min	mg/m <sup>2</sup> s
0,04-0,04	0,1-0,4	60-15	12-14
0,04-0,12	0,1-0,4	60-15	26-28
0,04-0,32	0,1-0,4	60-15	28-30
0,04-0,32	0,1-0,2	60-15	0
0,04-0,32	0,1-0,4	60-15	28-30
0,04-0,32	0,1-1,0	60-15	26-28
0,08-0,32	0,1-0,4	40-30	12-14
0,08-0,32	0,1-0,4	50-30	24-25
0,08-0,32	0,1-0,4	60-30	34-38
0,08-0,32	0,1-0,4	70-5	rozkład
0,04-0,32	0,1-0,4	60-10	32-36
0,04-0,32	0,1-0,4	60-30	24-26

Proces bezprądowego miedziowania w badanym zakresie zmian parametrów cechuje się przeważającymi ograniczeniami kinetycznymi z energią aktywacji rzędu 40÷60 kJ/mol [11, 15]. Zmiany temperatury roztworu mogą więc być przydatne dla sterowania szybkością procesu. Obecne badania wykazały, że optymalnym zakresem zmian temperatury jest zakres 40÷60°C (wzrost rzędu 5÷20 mg/m<sup>2</sup>s). Podwyższenie temperatury roztworu do 70°C i powyżej prowadziło do samorozkładu roztworu.

## Miedziowanie podłoży proszkowych

Wykonane badania miały charakter porównawczy - z jednej strony porównanie miedziowania podłoży litych i proszkowych, z drugiej strony określenie różnic w metalizacji proszków o różnym stopniu rozdrobnienia. Wyniki badań, przedstawione przykładowo w tabeli 2, pozwalają na wysunięcie szeregu wniosków, przydatnych również dla metalizacji innych proszków i z innych typów roztworów do bezprądowego miedziowania.

TABELA 2. Zmiany składu proszku kompozytu  $Cu/Al_2O_3$  dla zmian stężeń soli  $Cu(II)$ ,  $NaOH$  oraz czasu osadzania

TABLE 2. Composition of  $Cu/Al_2O_3$  powder composite for particular changes in process parameters

Parametr procesu			Kompozyt	
$Cu(II)/CH_2O$ M/M	EDTA/ $NaOH$ M/M	Temp./ czas $^{\circ}C/min$	Rodzaj podłoża	%Cu w $Cu/Al_2O_3$
0,01-0,32	0,1-0,4	50-5	EK	4-5
0,02-0,32	0,1-0,4	50-5	EK	9-10
0,08-0,32	0,1-0,4	50-5	EK	18-20
0,01-0,32	0,1-0,4	50-5	MA	5-6
0,04-0,32	0,1-0,4	50-5	MA	20-21
0,08-0,32	0,1-0,4	50-5	MA	24-26
0,02-0,32	0,1-0,4	50-5	ND	76-82
0,04-0,32	0,1-0,4	50-5	ND	91-93
0,08-0,32	0,1-0,4	50-15	EK	19-20
0,08-0,32	0,1-0,8	50-15	EK	34-35
0,04-0,32	0,1-0,4	50-5	EK	18-19
0,04-0,32	0,1-0,4	50-30	EK	15-22

Jak to już stwierdzono podczas bezprądowego niklowania proszków [12, 20], temperatura roztworu nie jest odpowiednim parametrem do sterowania szybkością metalizacji takich podłoży. W porównaniu do osadzania na litym podłożu, znacznie łatwiej i szybciej zachodzi samorozkład roztworu. Jest to niekontrolowane wydzielenie ziaren samego metalu w całej objętości roztworu, inicjowane prawdopodobnie na ziarnach katalizatora - Pd lub osadzanego metalu (Ni, Cu) odrywanych przez tarcie od ceramicznego podłoża, np. w trakcie jego mieszania na poszczególnych etapach metalizacji. Próby wstępne miedziowania stosowanych proszków tlenku glinu wykazały, że w tych warunkach wskazane jest obniżenie temperatury metalizacji do  $50^{\circ}C$  w porównaniu do warunków metalizacji kształtek mulitowych. Bardziej intensywne warunki miedziowania proszku powodowały też, że już w ciągu 5 minut zużycie  $Cu(II)$  w roztworze dochodziło do 90%, przedłużanie czasu metalizacji nie zwiększało zawartości miedzi w kompozycie, a nawet obserwowano spadek tego parametru, wywołany prawdopodobnie roztwarzaniem części powłoki przez wersenian (tab. 2).

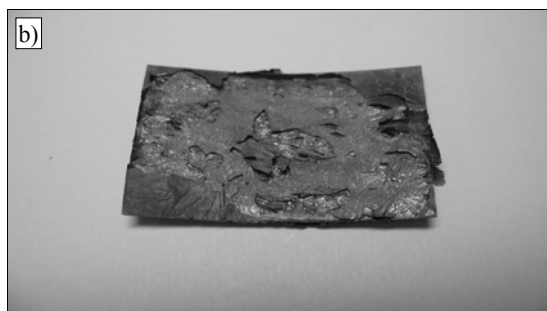
Do dalszych badań przyjęto za optymalną metalizację w temperaturze  $50^{\circ}C$  w czasie 5 minut. W tych warunkach zbadano wpływ zmian stężenia soli  $Cu(II)$  na przebieg metalizacji poszczególnych rodzajów proszku. Otrzymane wyniki wskazują, że zmiany tego parametru pozwalają na sterowanie składem otrzymanych kompozytów proszkowych (tab. 2), aczkolwiek w granicach charakterystycznych dla danego proszku. Nie są to już zmiany liniowe i dla obu mikroproszków osiągnano poniżej 30% (ME) lub poniżej 50% Cu (MA) w kompozycie  $Cu/Al_2O_3$ . Nanoproszek ND zawierał od ponad 70 do ponad 90% Cu. Obserwowany brak liniowości między wyjściowym stężeniem  $Cu(II)$  w roztworze a ilością miedzi osadzonej na proszku można w pewnym stopniu wyjaśnić dużymi spadkami rzeczywistego stężenia tych jonów w procesie metalizacji. Jest to wynik bardzo dużego rozwinięcia powierzchni podłoża (od ok.  $0,1 m^2/g$  dla ME do ok.  $100 m^2/g$  dla ND) oraz ograniczeń dyfuzyjnych występujących w porach aglomeratów ziaren, tworzących się często podczas przygotowania proszku i jego dalszej metalizacji. Wykonane próby nie wskazywały na wyczerpywanie się formaldehydu w trakcie metalizacji, natomiast parametrem krytycznym okazało się stężenie  $NaOH$ , podwyższenie wyjściowego stężenia  $NaOH$  pozwoliło na uzyskanie znacznie wyższych zawartości miedzi w kompozytach opartych na mikroproszkach (tab. 2).

## Charakterystyki otrzymanych warstw Cu

Warstwy Cu zarówno na podłożu litym (mulit, folia polimerowa), jak również na proszku ceramicznym (ME i MA) były osadzane 30 minut z roztworu:  $CuSO_4$  0,04M;  $HCHO$  0,30M; EDTA 0,1M;  $NaOH$  0,35M, temperatura  $60^{\circ}C$ .

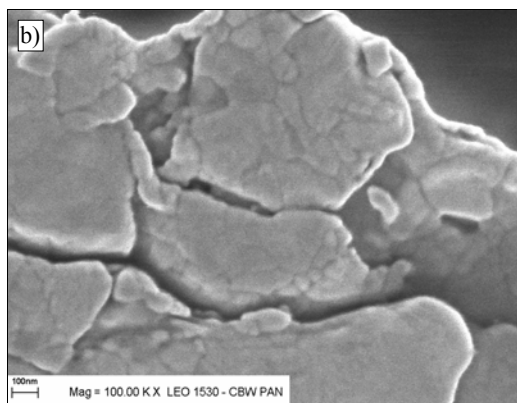
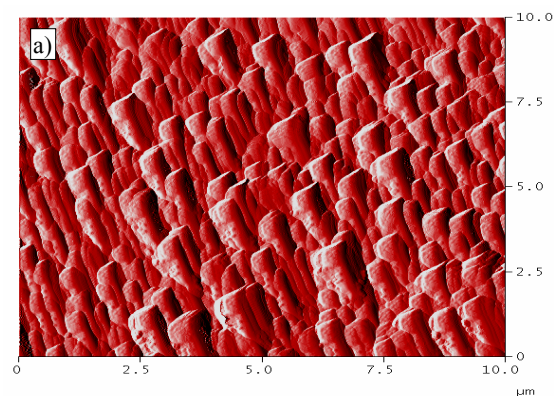
W obserwacjach makroskopowych warstwa Cu na mulicie była jednorodna i nie były widoczne odwarstwienia (rys. 2b). Natomiast warstwa Cu osadzona na podłożu polimerowym wykazywała słabą adhezję do podłoża, o czym świadczyło łuszczenie się i odpadanie kawałków warstwy (rys. 2b). Uzyskana po zdjęciu z podłoża polimerowego warstwa Cu posłużyła do badań strukturalno-morfologicznych.





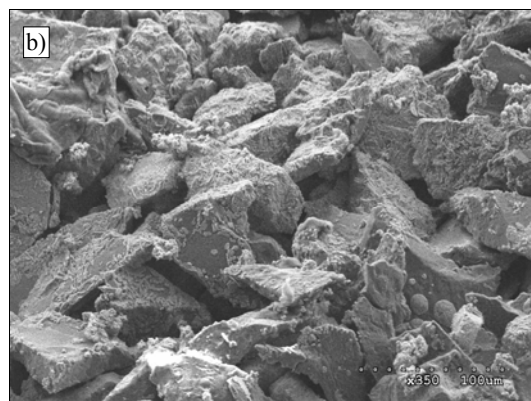
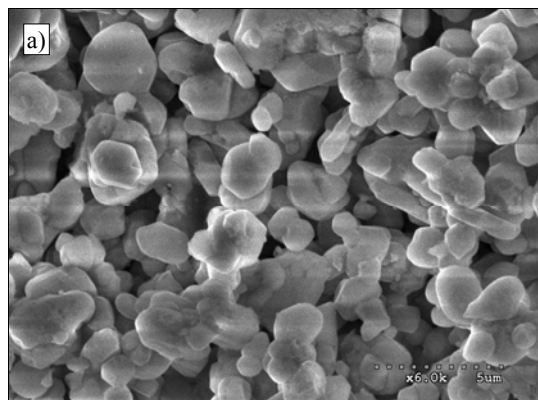
Rys. 2. Obraz makroskopowy warstwy Cu na litych podłożach: a) walec z mulitu, b) folia polimerowa (Estarfol)

Fig. 2. Macro-images of Cu on solid substrates: a) Mullite, b) Estarfol



Rys. 3. Obraz warstwy Cu: a) obserwacje na AFM, b) obserwacje na SEM

Fig. 3. Images of Cu: a) AFM, b) SEM



Rys. 4. Obraz SEM powierzchni proszku ceramicznego z naniesioną warstwą Cu: a) nanometryczny proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) proszek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o średnim rozmiarze ziarna  $30\ \mu\text{m}$ , widoczne sferyczne narosty Cu

Fig. 4. Images of Cu-coated alumina powders: a) nanopowder, b) micro-powder with visible spheroidal Cu deposits

Obserwacje tych warstw na SEM i AFM ujawniły drobnokrystaliczną budowę o wyraźnej kierunkowości. Widoczne są aglomeraty o kształcie słupkowym, ułożone równoległe do siebie o rozmiarze od 2000 do 2500 nm (rys. 3a). Wewnątrz aglomeratów widoczne są nanometryczne ( $40\div 300\ \text{nm}$ ) ziarna (rys. 3b).

Obserwacje SEM powierzchni proszku ceramicznego o zróżnicowanym rozmiarze ziarna ujawniły równomierne rozmieszczenie Cu (rys. 4). Należy zaznaczyć, że obserwacje prowadzono bez uprzedniego napyłania materiałem przewodzącym (węgiel lub złoto) i nie pojawił się problem ładowania się preparatu nieprzewodzącego - ceramiki. Jest to szczególnie ważne w identyfikacji rozmieszczenia Cu na powierzchni proszku ceramicznego o nanometrycznych rozmiarach. W przypadku proszku  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o dużym rozmiarze ziarna zaobserwowano wyraźnie sferyczne narosty Cu (rys. 4b), które można wiązać, podobnie jak przy osadzaniu Ni-P, z samorozkładem roztworu [12, 20]. Uzyskana duża jednorodność rozmieszczenia Cu na powierzchni ziaren proszku ceramicznego jest ważna z punktu widzenia dalszego etapu otrzymywania litego kompozytu  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cu}$  poprzez konsolidację proszku.

## WNIOSKI

Wykonane badania pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Potwierdzono przydatność zastosowanych metod nanoszenia katalizatora oraz roztworów do bezprądowego miedziowania dla metalizacji zarówno podłoży litych (polimerowych i ceramicznych), jak i proszków z tlenku glinu.
2. Stwierdzono, że dla stosowanych roztworów do miedziowania ceramiki najważniejszymi parametrami dla sterowania grubością warstw Cu (i składem kom-

pozytów) było stężenie soli Cu(II) oraz temperatura roztworu; w metalizacji proszków istotne jest również stężenie NaOH.

3. Otrzymane kompozyty proszkowe  $Cu/Al_2O_3$  zawierały od 5 do 95% Cu, przy czym dla porównywalnych warunków miedziowania zawartość Cu rosła ze stopniem rozdrobnienia  $Al_2O_3$ .
4. Obserwacje warstwy Cu osadzonej na litym podłożu ceramicznym wskazują na jej dobre przyleganie do podłoża.
5. Badania struktury i morfologii warstw bezprądowej miedzi wykazały, że jest ona nanokrystaliczna i jednorodnie rozmieszczona na powierzchni ziaren proszku ceramicznego. Stwierdzono występowanie sferycznych narostów miedzi.

*Badania wykonane w ramach prac statutowych i własnych Politechniki Warszawskiej.*

### Podziękowania

*Autorzy składają podziękowanie Panu mgrowi M. Woźniakowi (WIM PW) za pomoc w badaniach AFM.*

### LITERATURA

- [1] Silvain J.F., Bobet J.L., Heintz J.M., Electroless Deposition of Copper onto Alumina Sub-Micronic Powders and Sintering, *Composites A* 2002, 33A(10), 1387.
- [2] Tomolya K., Gacsi Z., Kovacs A., Copper coating by electroless process for aluminium matrix composite, *Mater. Sci. Forum* 2005, 159, 473-474.
- [3] Ling G.P., Li Y., Influencing Factors on the Uniformity of Copper Coated nano- $Al_2O_3$  Powders Prepared by Electroless Plating, *Mater. Lett.* 2005, 59 (13), 1610.
- [4] Lin W.H., Chang H.F., Effect of chelating agents on the structure of electroless copper coating on alumina powder, *Surf. Coat. Technol.* 1998, 43, 107.
- [5] Prielipp H., Knechtel M., Claussen N. i in., Strength and fracture toughness of aluminium/alumina composites with interpenetrating networks, *Mat. Sci. Eng.* 1995, A 197, 19.
- [6] Michalski J., Wejrzanowski T., Konopka K., Bieliński J., Gierlotka S., Kurzydłowski K.J., Fabrication of  $Al_2O_3/Ni-P$  nanocomposites with phase percolation by high pressure sintering of chemically coated alumina powders, *Archives of Materials Science* 2005, 26(1-2), 53.
- [7] Konopka K., Olszówka-Myalska A., Ceramic-metal composites with an interpenetrating network, *Materials Chemistry and Physics* 2003, 81, 329.
- [8] Sajfullin R.S., Nieorganiczskie kompozycyjne materiały, *Chimija*, Moskwa 1983.
- [9] Boczkowska A., Kapuściński J., Lindemann Z., Wirtemberg-Perzyk D., Wojciechowski S., *Kompozyty*, Ofic. Wyd. Pol. Warszawskiej, Warszawa 2003.
- [10] Bieliński J., Bielińska A., Bezprądowe osadzanie metali - podstawy teorii i zastosowania, *Inżynieria Powierzchni* 2005, 10(4), 10.
- [11] *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, ed G.O. Mallory, J.B. Hajdu, AESF Publ., Orlando 1990.
- [12] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Kuziak J., Michalski J., Konopka K., Bezprądowa metalizacja proszków korundowych dla wytwarzania niskofosforowych kompozytów  $Al_2O_3/Ni-P$ , *Kompozyty (Composites)* 2005, 5, 2, 52.
- [13] Szalkauskas M., Vaszkalis A., *Chemiczeskaja mietallizacija plastmass*, *Chimija*, Leningrad 1972, 1985.
- [14] Deckert C.A., *Electroless Copper Plating. A Review*, *Plating Surf. Finish.* 1995, 82(2), 48; 1995, 82(3), 58.
- [15] Bieliński J., Bielińska A., Kamiński K., *Badania procesów bezprądowego miedziowania*, *Chemia Stosowana* 1988, 32, 139.
- [16] Judina T.F., Uwarowa G.A., Rieakcija wosstanowlenija miedi w processach chemiczeskogo miednienija wysokodispersnych materialow, *Izw. Wyssh. Ucz. Zaw. Chim. Tiechn.* 1989, 32(4), 87.
- [17] Garg A.K., De Jonghe L.C., Metal-coated colloidal particles, *J. Mater. Sci.* 1993, 28, 3427.
- [18] Kim Y.B., Park H.M., Synthesis of amorphous/crystalline composite using electroless copper plated amorphous powder, *Mater. Sci. Eng. A* 2005, 396, 166.
- [19] Xu L., Zhou K., Xu H., Zhang H., Huang L. i in., Copper thin coating deposition on natural pollen particles, *Appl. Surf. Sci.* 2001, 13, 58.
- [20] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Biedrzycka A., Michalski J., Bezprądowe osadzanie Ni-P na podłożach proszkowych, *Ochrona przed Korozją* 2004, 47(11s/A), 115.
- [21] Minczewski J., Marczenko Z., *Chemiczne metody analizy ilościowej*, *Chemia analityczna*, Tom 2 (wyd. 8), WN PWN, Warszawa 1998.

Recenzent  
Grzegorz Róg