

Anna Wyszńska¹, Maria Trzaska²

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, e-mail: dobilis@inmat.pw.edu.pl, matrz@inmat.pw.edu.pl

STRUKTURA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-P/Si₃N₄ WYTWARZANYCH METODĄ CHEMICZNĄ

Przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ wytwarzane metodą redukcji chemicznej na podłożu stalowym. Zamieszczono wyniki analizy fazowej oraz morfologię stosowanego materiału ceramicznego. Przedstawiono topografię i morfologię powierzchni wytworzonych warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄, ich strukturę w przekroju poprzecznym oraz rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w objętości wytworzonych warstw. Metodą komputerowej analizy obrazu wyznaczono zawartość proszku azotku krzemu w materiale kompozytowym. Zbadano mikrostrukturę warstw niklowych Ni-P i warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄ za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego. Podano również wyniki analizy składu chemicznego warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄. Ustalono, że warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ wytworzone metodą chemiczną charakteryzują się zwartą jednorodną strukturą.

Słowa kluczowe: mikrostruktura, faza dyspersyjna, warstwa niklowa, warstwa kompozytowa, azotek krzemu

STRUCTURE OF Ni-P/Si₃N₄ COMPOSITE COATINGS DEPOSITED BY THE CHEMICAL REDUCTION METHOD

Composite layers with nickel matrix and Si₃N₄ disperse phase have been the subject of the present authors' investigations. The composite layers have been produced by the chemical reduction method. Results of the phase analysis and morphology of the silicon nitride powder are reported (Figs. 1 and 2). The results of investigations of surface and morphology topography of Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers, as well as of the structure of produced layers and distributions of Si₃N₄ phase in nickel matrix are presented in Figures 4, 5, and 8, respectively. The method of computer analysis of images were applied to determine the content of the dispersed phase of silicon nitride in the composite material. The microstructures of the coatings were examined by transmission electron microscope (TEM) (Figs. 6 and 7). Analysis and distribution of individual elements in Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers are presented in Figure 9 and Table 1.

Keywords: microstructure, disperse phase, nickel coating, composite coating, silicon nitride

WSTĘP

Dzięki nowoczesnym technikom inżynierii powierzchni opracowywane są wciąż nowe metody, które pozwalają w pełni kontrolować i kształtować strukturę oraz właściwości warstw wierzchnich nakładanych na wyroby w celu spełnienia przez nie określonych wymogów technicznych i technologicznych. Najczęściej stosowaną metodą w zakresie inżynierii powierzchni jest naniesienie powłoki lub wprowadzenie odpowiednich pierwiastków do warstwy powierzchniowej materiału. Warstwy niklowo-fosforowe wytwarzane w bezprądowym procesie znajdują obecnie szerokie zastosowanie we wszystkich ważniejszych gałęziach współczesnego przemysłu. Nakładanie warstw Ni-P metodą bezprądową pozwala uzyskać powłoki dobrze przylegające do podłoża zarówno metalowego, jak i z materiałów niemetalowych. Dodatkową zaletą takich warstw jest to, że niezależnie od kształtu przedmiotu grubość nanoszonych warstw jest jednakowa na całej pokrywanej powierzchni. Dzięki jednorodności warstwy pod względem struktury oraz jednakowej grubości, jak również dobrej przyczep-

ności do podłoża można ograniczyć lub całkowicie wyeliminować wykańczającą obróbkę mechaniczną pokrywanych nimi części różnorodnych urządzeń. Ponadto warstwy Ni-P charakteryzują się dużą twardością, odpornością na ścieranie i korozję oraz dobrą przewodnością ciepła i prądu.

Znaczną modyfikację właściwości warstw Ni-P umożliwia wbudowywanie w ten plastyczny materiał cząstek twardej fazy ceramicznej. Odpowiedni dobór materiału fazy ceramicznej, wymiaru ziarn fazy dyspersyjnej oraz jej udziału w warstwie Ni-P pozwala na modyfikację jej właściwości eksploatacyjnych [1-5].

Twarde cząstki ceramiczne wbudowane w plastyczną osnowę stwarzają szerokie możliwości zmniejszenia zużycia ściernego i poprawę właściwości tribologicznych materiału.

Wytwarzanie tego typu warstw kompozytowych metodą redukcji chemicznej polega na jednoczesnym osadzeniu cząstek Si₃N₄ oraz atomów niklu wytworzonych

¹ mgr inż., ² prof. dr hab. inż.

w wyniku autokatalitycznej redukcji jego dwudodatnich jonów, jak również osadzaniu atomów fosforu powstających w reakcji dysproporcjonowania. Mechanizm współosadzania cząstek ceramicznych z metalem jest wieloetapowy i skomplikowany z powodu dużej liczby czynników wpływających na przebieg procesu oraz ich wzajemnego złożonego powiązania [6-12].

Przedmiotem badań zrealizowanych w niniejszej pracy są powierzchniowe warstwy kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ wytwarzane metodą redukcji chemicznej oraz w celach porównawczych warstwy niklowe Ni-P. Celem zrealizowanych badań była analiza struktury warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄ i jej porównanie z budową warstw Ni-P.

METODYKA BADAŃ

Warstwy niklowe wytwarzane były w wieloskładnikowej kąpeli zawierającej diwodorofosforan(I) sodu, chlorek niklu(II) i cytrynian sodu. W przypadku warstw kompozytowych kąpiel zawierała dodatkowo polidispersyjny proszek azotku krzemu w ilości 5 g/dm³ kąpeli. Temperatura kąpeli podczas nakładania warstw wynosiła 90°C. Czas osadzania warstw zarówno Ni-P, jak i Ni-P/Si₃N₄ wynosił 3 h. Jako podłoże do wytworzenia warstw stosowane były standardowo przygotowane próbki ze stali S235JR. Proces osadzania warstw kompozytowych realizowano przy stałej szybkości mieszania kąpeli mieszadłem mechanicznym, wynoszącej 400 obr/min. Mieszanie miało zapobiec sedymentacji proszku oraz zapewnić jednorodność stężeń wszystkich składników w całej objętości kąpeli.

Identyfikację składu fazowego proszku Si₃N₄ oraz wytworzonych warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄ przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (PHILIPS PW-1830). Charakterystykę wymiarową ziarn dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz ich zróżnicowanie wykonano techniką PCS (photon correlation spectroscopy) - spektroskopii korelacyjnej fotonów za pomocą aparatu Zetamaster. Topografię wytworzonych warstw oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą wysorozdzielczego mikroskopu skaningowego (LEO 1530). Strukturę materiału warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄ badano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (JEM-1200 EXII). Próbki do badań były pocieniane elektrochemicznie.

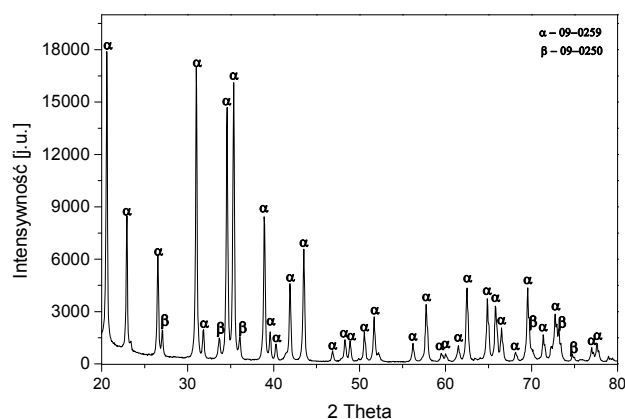
Budowę wewnętrzną warstw, ich grubość oraz rozmieszczenie cząstek fazy ceramicznej w objętości materiału kompozytowego oceniano na podstawie analizy zglądów metalograficznych przekrojów poprzecznych próbek za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego.

Udział objętościowy dyspersyjnej fazy ceramicznej w materiale wytworzonych warstw kompozytowych wyznaczono metodą komputerowej analizy obrazu z za-

stosowaniem programu Micrometer. Powierzchniową analizę składu chemicznego wytworzonych warstw wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N wyposażonego w EDS (Thermo Noran Vantage).

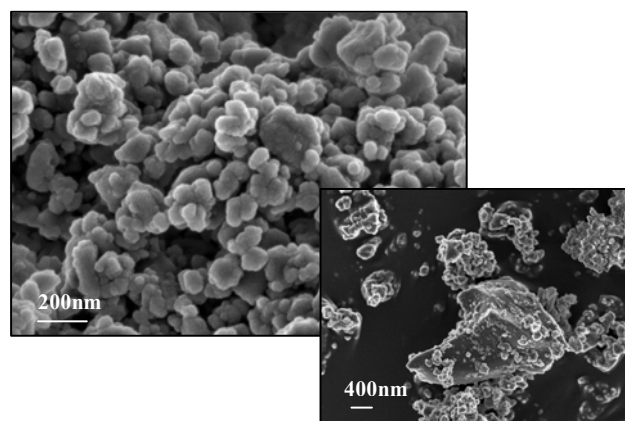
WYNIKI BADAŃ

Badania zrealizowane w niniejszej pracy obejmują kompleks zagadnień dotyczących zarówno stosowanej fazy ceramicznej azotku krzemu, jak również materiału Ni-P, stanowiącego osnowę warstw kompozytowych Ni-P/Si₃N₄. W procesie wytwarzania warstw kompozytowych jako materiał ceramiczny stosowano proszek azotku krzemu zawierający dwie odmiany krystaliczne α i β , przy czym dominującą była odmiana α . Wyniki badania składu fazowego przedstawiono na rysunku 1 w postaci dyfraktogramu.



Rys. 1. Dyfraktogram proszku azotku krzemu

Fig. 1. Diffraction pattern of the powder Si₃N₄



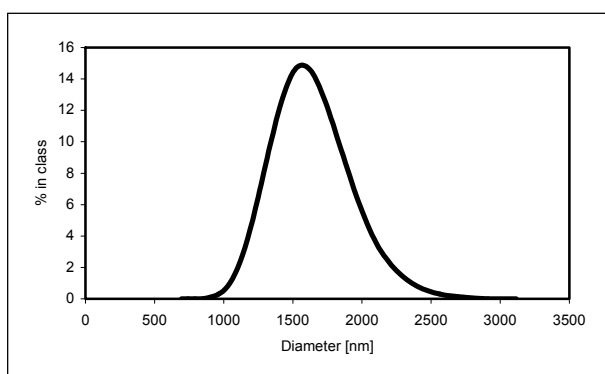
Rys. 2. Morfologia proszku azotku krzemu

Fig. 2. Morphology of the Si₃N₄ powder

Na rysunku 2, przedstawiającym morfologię proszku azotku krzemu, widać, że cząstki fazy ceramicznej Si₃N₄ mają różny kształt i zróżnicowane wymiary. Można

wyróżnić ziarna o wymiarze zarówno kilku mikrometrów, jak również takie o wymiarach poniżej 100 nm.

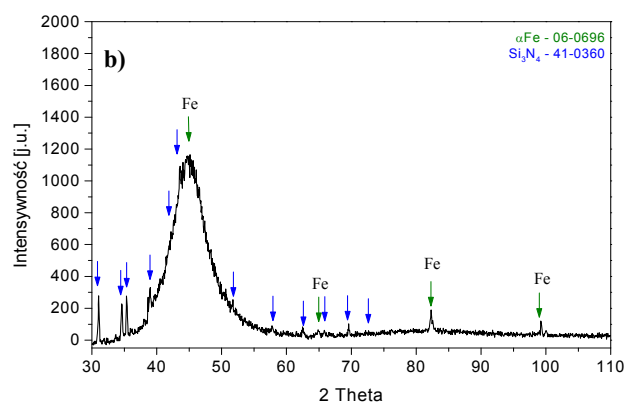
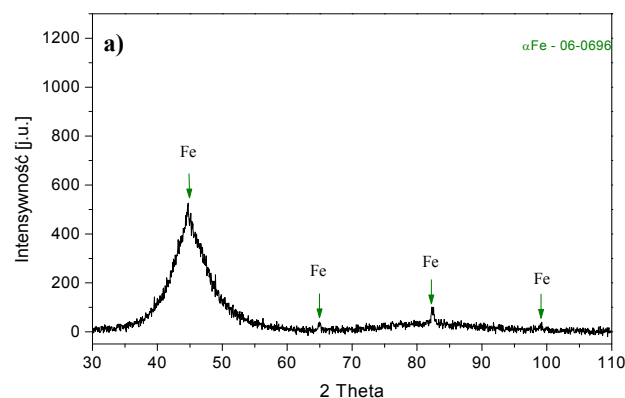
Ziarna stosowanego proszku azotku krzemu ulegają dużej aglomeracji zarówno w środowisku wodnym, jak i suchym (rys. 2), dlatego też określenie wymiaru ziarn tej fazy ceramicznej nasuwa wiele trudności. Z tego powodu wyniki pomiaru wielkości cząstek wykonane metodą PCS, zamieszczone w postaci wykresów (rys. 3), różnią się znacznie od przedstawionych wyżej wyników analizy morfologicznej. Według analizy metodą PCS, średni wymiar ziarn proszku Si_3N_4 jest rzędu 1566 nm, a jego powierzchnia właściwa wynosi 11,2271 m^2/g .



Rys. 3. Analiza wymiarowa proszku azotku krzemu

Fig. 3. Distribution of the volumic quotient in the given class of dimensions for the Si_3N_4 powder particles

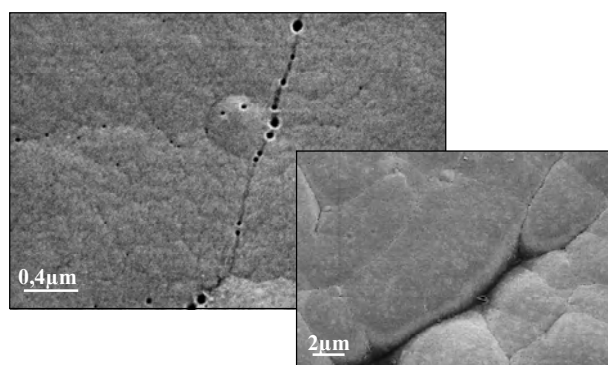
Wyniki analizy składu fazowego wytworzonych warstw niklowo-fosforowych Ni-P oraz kompozytowych Ni-P/ Si_3N_4 przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Dyfraktogram warstwy: a) Ni-P, b) Ni-P/ Si_3N_4

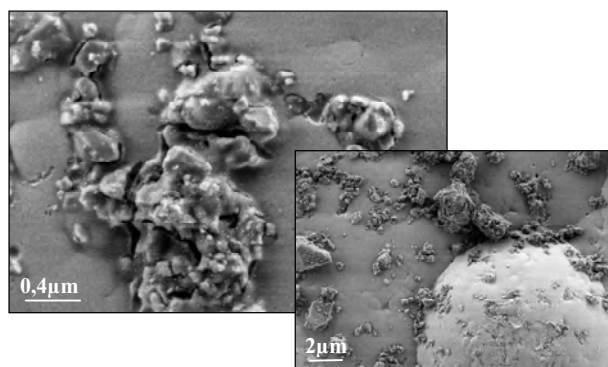
Fig. 4. Diffraction pattern of the layer: a) Ni-P, b) Ni-P/ Si_3N_4

Na dyfraktogramie warstwy kompozytowej Ni-P/ Si_3N_4 (rys. 4b) widoczne są, oprócz pików charakterystycznego dla amorficznej osnowy Ni-P, piki świadczące o obecności krystalicznego azotku krzemu. Warstwy kompozytowe Ni-P/ Si_3N_4 dość znacznie różnią się zarówno morfologią, jak i topografią powierzchni od warstw Ni-P (rys. rys. 5 i 6).



Rys. 5. Powierzchnia warstw Ni-P

Fig. 5. Surface of the Ni-P layers



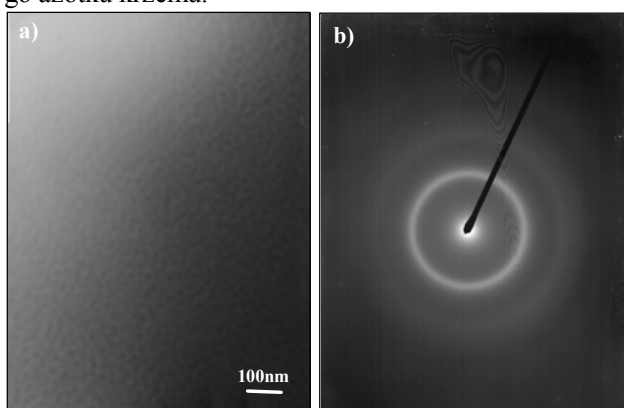
Rys. 6. Powierzchnia warstw kompozytowych Ni-P/ Si_3N_4

Fig. 6. Surface of the Ni-P/ Si_3N_4 composite layers

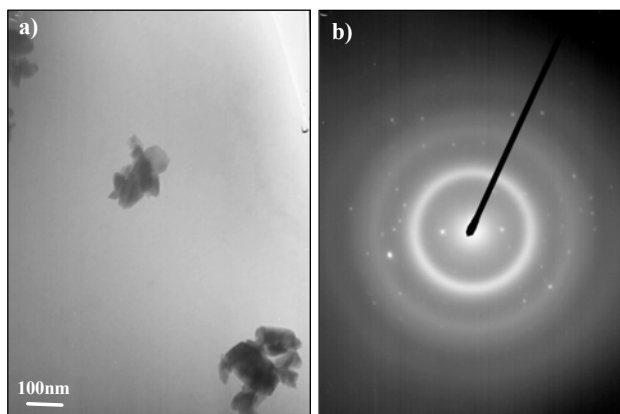
Na powierzchni warstwy kompozytowej Ni-P/ Si_3N_4 widoczne są częściowo zabudowane aglomeraty cząstek

proszku azotku krzemu, które są zakotwiczone w sferycznych aglomeratach Ni-P. Materiał Ni-P osadzany chemicznie ma budowę amorficzną, co potwierdzają badania przeprowadzone za pomocą skaningowego mikroskopu transmisyjnego (rys. 7).

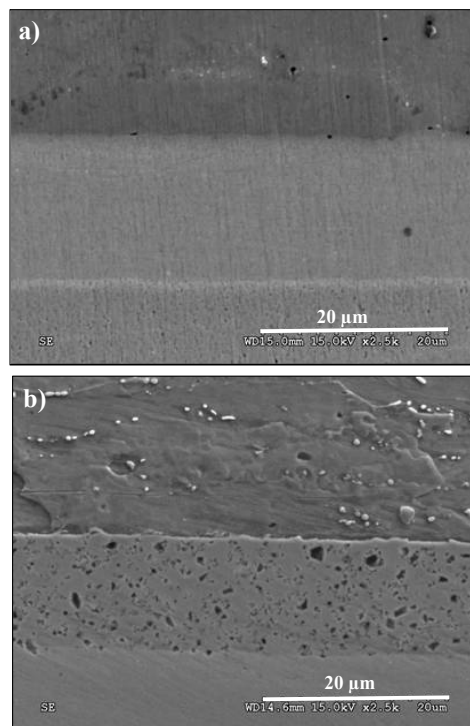
Na rysunku 7a przedstawiono amorficzną strukturę warstwy Ni-P. Na obrazie dyfrakcyjnym (rys. 7b) widoczne są rozmyte szerokie okręgi charakterystyczne dla amorficznej struktury. Na zdjęciach przedstawiających mikrostrukturę warstwy kompozytowej (rys. 8a) widoczne są cząstki fazy ceramicznej azotku krzemu wbudowane w niklową amorficzną osnowę. Na obrazie dyfrakcyjnym (rys. 8b) można zaobserwować szerokie okręgi charakterystyczne dla amorficznej osnowy i pojedyncze punktowe refleksy pochodzące od krystalicznego azotku krzemu.



Rys. 7. Warstwa Ni-P: a) mikrostruktura, b) obraz dyfrakcyjny
Fig. 7. Ni-P layer: a) microstructure, b) diffraction pattern



Rys. 8. Warstwa Ni-P/Si₃N₄: a) mikrostruktura, b) obraz dyfrakcyjny
Fig. 8. Ni-P/Si₃N₄ layer: a) microstructure, b) diffraction pattern



Rys. 9. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw: a) Ni-P, b) Ni-P/Si₃N₄

Fig. 9. Microstructures in cross sections of surface layers: a) Ni-P, b) Ni-P/Si₃N₄

Rozkład dyspersyjnej fazy ceramicznej w objętości wytworzonych warstw kompozytowych ilustrują fotografie przekrojów poprzecznych warstw zamieszczone na rysunku 9.

TABELA 1. Skład chemiczny materiału warstw

TABLE 1. Contents of the elements in the material of the Ni-P and Ni-P/Si₃N₄ layers

Pierwiastek	Warstwa			
	Ni-P		Ni-P/Si ₃ N ₄	
	% atom.	% wag.	% atom.	% wag.
Ni	82,84	90,26	80,81	88,52
P	13,73	7,87	12,66	7,11
Si	-	-	5,47	3,69
inne	3,43	1,87	1,06	0,68

Materiał obu warstw, zarówno warstwy niklowo-fosforowej, jak i kompozytowej Ni-P/Si₃N₄ charakteryzuje się zwartą budową i równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni. W przypadku warstwy kompozytowej cząstki proszku Si₃N₄ wbudowały się równomiernie w całej objętości warstwy. Zawartość fazy ceramicznej Si₃N₄ w warstwie kompozytowej jest rzędu 17% obj. Badania składu chemicznego wytworzonych warstw wykazały, że zawartość fosforu w materiale warstw Ni-P i Ni-P/Si₃N₄ jest, odpowiednio, 7,87 i 7,11% wag. (tab. 1).

WNIOSKI

Badania zrealizowane w niniejszej pracy wykazały, że:

1. Wytworzone metodą redukcji chemicznej warstwy zarówno niklowo-fosforowe, jak i kompozytowe Ni-P/Si₃N₄ charakteryzują się zwartą budową i równomierną grubością na całej pokrywanej powierzchni.
2. Dyspersyjna faza ceramiczna Si₃N₄ wbudowała się równomiernie w całej objętości materiału kompozytowego. Jej udział objętościowy w warstwie kompozytowej jest rzędu 17% wag.
3. Amorficzny materiał Ni-P bardzo dokładnie obudowuje cząstki ceramicznej fazy azotku krzemu zawarte w objętości materiału.

LITERATURA

- [1] Bieliński J., Bielińska A., Bezprądowe osadzanie metali - aktualny stan teorii i praktyki, International Conference, Modern Electroplating Processes, Operating of electroplating plants in terms of Polish and EU regulations, Szklarska Poręba 2004.
- [2] Bieliński J., Biedrzycka A., Bielińska A., Roztwory do nisko-temperaturowej, bezprądowej metalizacji ceramiki, Ochrona przed Korozją 2004, 11, 120-123.
- [3] Trzaska M., Wyszynska A., Corrosion resistance of Ni-P surface layers modified by the disperse Si₃N₄ phase, Physico-Chemical Mechanics of Materials 2004, 2, 4, 636-641.
- [4] Bangwei Z., Haowen X., Effect of alloying elements on the amorphous formation and corrosion resistance of electroless Ni-P based alloys, Materials Science and Engineering 2000, 281, 286-291.
- [5] Bieliński J., Bielińska A., Kulak I., Biedrzycka A., Michalski J., Bezprądowe osadzanie Ni-P na podłożach proszkowych, Ochrona przed Korozją 2004, 11, 115-119.
- [6] Trzaska T., Model matematyczny i symulacja procesu wytwarzania warstw kompozytowych Ni-P-Al₂O₃, Prace X Sympozjum SPD-10 Symulacja Procesów Dynamicznych, Kościelisko 1998, 359-364.
- [7] Wyszynska A., Trzaska M., Kinetyka osadzania warstw kompozytowych Ni-P-Si₃N₄, Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 8-11.
- [8] Wyszynska A., Trzaska M., Wpływ dyspersyjnej fazy ceramicznej na właściwości niklowych warstw kompozytowych, Kompozyty (Composites) 2004, 4, 9, 94-98.
- [9] Apachitei, Tichelaar F.D., Duszczyk J., Katgerman L., Solid-state reactions in low-phosphorus autocatalytic NiP-SiC coatings, Surface and Coatings Technology 2001, 148, 284-295.
- [10] Braszczyńska K., Bochenek A., Wpływ struktury osnowy na właściwości mechaniczne kompozytów CuTi-SiC, Inżynieria Materiałowa 1996, 4, 117-121.
- [11] Braszczyńska K., Bochenek A., Właściwości trybologiczne kompozytów na bazie miedzi umacnianych cząstkami SiC, Inżynieria Materiałowa 1997, 1, 21-26.
- [12] Shrestha N.K., Hamal D.B., Saji T., Composite plating of Ni-P-Al₂O₃ in two steps and its anti-wear performance, Surface and Coatings Technology 2004, 183, 247-253.

Recenzent
Antoni Budniok