https://doi.org/10.62753/ctp.2003.01.6.6

Magdalena Kowalewska[1], Maria Trzaska[2]
Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa

STRUKTURA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-Si_3N_4 WYTWARZANYCH METODĄ ELEKTROCHEMICZNĄ

Przedstawiono wyniki badań wpływu gęstości prądu i szybkości mieszania kąpieli na strukturę i wydajność procesu wytwarzania warstw niklowych Ni i kompozytowych Ni-Si_3N_4 metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu stalowym. Warstwy Ni wytwarzano w kąpieli Wattsa, zaś Ni-Si_3N_4 w kąpieli Wattsa + 5 g/dm^3 proszku Si_3N_4. Zarówno warstwy Ni, jak i Ni-Si_3N_4 wytwarzano w takich samych warunkach: przy stałej szybkości mieszania kąpieli mieszadłem mechanicznym o obrotach 400 obr/min, regulowanej gęstości prądu w zakresie 0,5÷6 A/dm^2, a następnie przy stałej gęstości prądu 3 A/dm^2 i dobieranej szybkości mieszania w zakresie 300÷600 obr/min mieszadła. Wpływ gęstości prądu na wydajność procesu osadzania warstw niklowych i kompozytowych przedstawiono na rysunku 2. Natomiast wpływ gęstości prądu na strukturę warstw Ni zaprezentowano na rysunkach 3 i 4, a w odniesieniu do warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 na rysunkach 5 i 6. Rysunek 7 z kolei przedstawia wpływ szybkości mieszania kąpieli na strukturę warstw kompozytowych.

Wykazano, że wydajność procesu osadzania warstw Ni oraz Ni-Si_3N_4 jest rzędu 82÷99%. Stwierdzono ponadto, że gęstość prądu oraz szybkość mieszania kąpieli decydują w znacznym stopniu o rozmieszczeniu dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz jej zawartości w warstwie kompozytowej.

Słowa kluczowe: warstwa niklowa, warstwa kompozytowa, struktura, metoda elektrochemiczna

STRUCTURE OF Ni-Si_3N_4 COATINGS DEPOSITED BY THE ELECTROCHEMICAL METHOD

Results of investigations of the influence of the electric current densities and the bath mixing on the structure and efficiency of the deposition of nickel and composite coatings Ni-Si_3N_4 on the steel substrate are presented in this paper. The Ni layers have been deposited in the Watts bath but the composite layers have been deposited in the Watts bath containing 5 g/dm^3 of Si_3N_4 powder. In order to have the possibility of obtained results comparisons both Ni as well as Ni-Si_3N_4 layers have been deposited in identical conditions, i.e., the same velocity of bath mixing, same densities of electric current changed in the range 0.5÷6 A/dm^3 and next at constants current density 3 A/dm^2 but various velocities of bath mixing that have been taken from the interval 300÷600 turns/min. Influence of the current densities on the efficiency of the Ni and Ni-Si_3N_4 layers deposition are illustrated in Figure 2. Influences of the current densities on the structure of Ni layers are presented in Figures 3 and 4 and in the case of Ni-Si_3N_4 layers they are given in Figures 5 and 6, respectively. The rate of the bath mixing velocities and structures of composite layers are compared in Figure 7. The realized investigations have showed that the efficiency of the Ni and Ni-Si_3N_4 layers deposition takes the very high level which is of order 82÷99%. Moreover, it has been identified that the current density and the bath mixing velocity have import influence on the distribution of the disperse phase within the composite coatings and on its content in the whole deposited material.

Key words: nickel coating, composite coating, structure, electrochemical method

WSTĘP

Warstwy powierzchniowe z materiałów kompozytowych stwarzają potencjalne i realnie duże możliwości zwiększenia trwałości eksploatacyjnej wyrobów. W przypadku materiałów kompozytowych, bardziej niż w innych, istnieje możliwość zarówno projektowania, jak i sterowania właściwościami pożądanego materiału, co pozwala spełniać stawiane tym materiałom wysokie wymagania techniczne. Wykorzystując nikiel Ni jako materiał osnowy, a jako fazę dyspersyjną azotek krzemu Si_3N_4, można, przez odpowiednią technologię procesu, osiągnąć, między innymi, zwiększenie odporności na zużycie przez tarcie i wzrost twardości materiału warstwy, poprawę odporności korozyjnej wytworzonych warstw oraz wielu ich właściwości użytkowych [1-3].

W procesie kształtowania korzystnych właściwości warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 ważną rolę odgrywają zarówno rodzaj i właściwości stosowanej fazy ceramicznej oraz osnowy, w którą wbudowywane są cząstki, jak również struktura wytworzonego materiału kompozytowego.

Nikiel, osadzany elektrochemiczne jako osnowa materiału kompozytowego, wykazuje liczne zalety, które decydują o jego wykorzystywaniu do wytwarzania warstw powierzchniowych o pożądanych właściwościach użytkowych. Charakteryzuje się on dobrą przyczepnością do podłoża, stosunkowo dużą twardością oraz wykazuje znaczną podatność do łatwego wygładzania powierzchni. Natomiast azotek krzemu, występujący jako faza dyspersyjna, cechuje się wysoką wytrzymało-

[1] mgr inż., [2] dr hab. inż., prof. PW

ścią mechaniczną i dużą twardością. Połączenie takich komponentów, jak Ni i Si_3N_4 metodą elektrochemiczną umożliwia, dzięki procesom elektroforezy cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz elektrokrystalizacji osnowy, trwałe i wytrzymałe połączenie tak znacznie między sobą różniących się materiałów, jakimi są metal i ceramika.

Struktura warstw kompozytowych w dużym stopniu zależy od parametrów technologicznych ich wytwarzania, które decydują o szybkości powstawania zarodków krystalizacji osnowy, jak i szybkości ich wzrostu, a także od sposobu wbudowywania się dyspersyjnej fazy ceramicznej w materiał osnowy [4, 5]. Równoczesne osadzanie niklu i wbudowywanie ziarn azotku krzemu w powstającą warstwę wymaga uprzednio właściwego rozdrobnienia fazy ceramicznej, nadania obojętnym ziarnom ceramicznym odpowiedniego potencjału elektrycznego oraz utworzenia stałej zawiesiny proszku w elektrolicie, w warunkach realizacji takiego procesu. Zmianę wzajemnych relacji między rozproszoną fazą ceramiczną a ciekłym elektrolitem uzyskuje się w wyniku wprowadzenia do takiego układu odpowiedniej substancji powierzchniowo czynnej i ciągłego jego mie- szania. W takich warunkach, w wyniku efektu liofobowego, na powierzchni ziarn dyspersyjnej fazy ceramicz-nej formuje się samorzutnie zwarta warstwa adsorpcyjna. Stanowi ona strefę przejściową między nierozpuszczalnymi fazami układu oraz umożliwia nagromadzenie odpowiedniego ładunku elektrycznego na powierzchni ziarn ceramicznych. Obecność jednoimiennego ładunku elektrycznego na powierzchni ziarn proszku nie tylko zapobiega aglomeracji dyspersyjnej fazy ceramicznej oraz zwiększa trwałość zawiesiny, ale umożliwia ona przede wszystkim, w wyniku procesów elektrochemicznych, wbudowywanie ziarn ceramicznych w narastającą warstwę powierzchniową [6, 7].

Do głównych czynników wpływających na strukturę i jakość warstw kompozytowych wytwarzanych metodą elektrochemiczną zalicza się rodzaj, temperaturę i szybkość mieszania elektrolitu, gęstość prądu, a także obecność substancji dodatkowych w elektrolicie.

Przedmiotem badań zrealizowanych w ramach niniejszej pracy są warstwy kompozytowe Ni-Si_3N_4 oraz, w celach porównawczych, warstwy niklowe Ni wytworzone metodą redukcji elektrochemicznej. Celem tych badań było ustalenie wpływu gęstości prądu na strukturę osadzanych warstw oraz na wydajność procesu, jak również ustalenie wpływu szybkości mieszania elektrolitu na sposób wbudowywania się fazy dyspersyjnej w metalową osnowę.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

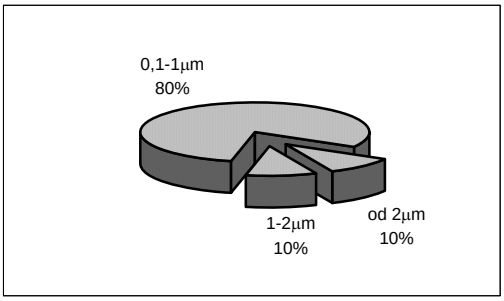
Do wytwarzania warstw niklowych stosowano standardową kąpiel Wattsa. Natomiast warstwy kompozytowe wytwarzane były w kąpieli stanowiącej mieszaninę wieloskładnikowego elektrolitu Wattsa, kationowego środka powierzchniowo czynnego Z-1 oraz proszku Si_3N_4. Zawartość fazy dyspersyjnej w kąpieli, w której wytwarzane były warstwy kompozytowe, wynosiła 5 g w objętości 1 dm^3. Warstwy osadzane były w temperaturze 45°C na powierzchni standardowo przygotowanych próbek ze stali St3.

Proces osadzania warstw niklowych i kompozytowych realizowano:

– przy stałej szybkości mieszania kąpieli za pomocą mieszadła o 400 obr/min i przy zasilaniu prądem stałym o różnych gęstościach, zmieniających się co 0,5 A/dm^2 w zakresie 0,5÷6 A/dm^2,
– przy stałej gęstości prądu równej 3 A/dm^2, lecz różnych szybkościach mieszania kąpieli, a mianowicie ustalano prędkość mieszadła na wartości: 300, 400, 500, i 600 obr/min.

Kąpiel w czasie osadzania warstw była mieszana mieszadłem mechanicznym PX-OS 2000 firmy POLYMIX.

Ceramiczną fazę dyspersyjną, którą stosowano do wytwarzania warstw kompozytowych, stanowił polidyspersyjny proszek Si_3N_4, zawierający obie odmiany krystaliczne α i β o budowie heksagonalnej. Wymiary cząstek tego proszku i ich zróżnicowanie przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Rozkład udziału objętościowego danej klasy wymiarowej ziarn proszku Si_3N_4

Fig. 1. Distribution of the volumic quotient in the given class of dimensions for the powder particles Si_3N_4

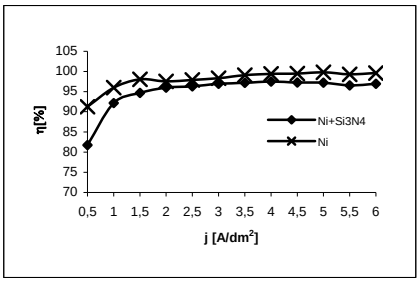
Wydajność η procesów osadzania warstw niklowych i warstw kompozytowych określono z zależności $\eta = m_r / m_t$, gdzie: m_r - masa osadzonego niklu, wyznaczana w wyniku ważenia za pomocą wagi analitycznej typu WA 35 i określona jako różnica masy próbki po i przed procesem osadzania warstwy, natomiast m_t - masa osadzonego niklu, wyliczana ze wzoru $m = k\ I\ t$, gdzie: I - natężenie prądu, A, t - czas osadzania warstwy, s, $k = 0{,}0304 \cdot 10^{-3}$ g/C.

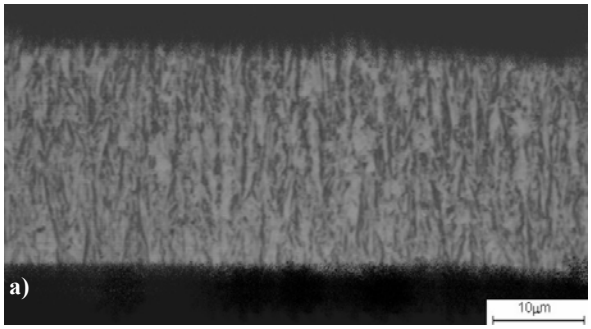
Topografię powierzchni wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych oraz zróżnicowanie ich morfologii badano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego HITACHI S-3500N. Zróżnicowanie struktur w przekroju poprzecznym oraz rozmieszczenie fazy dyspersyjnej w wytworzonych warstwach oceniono

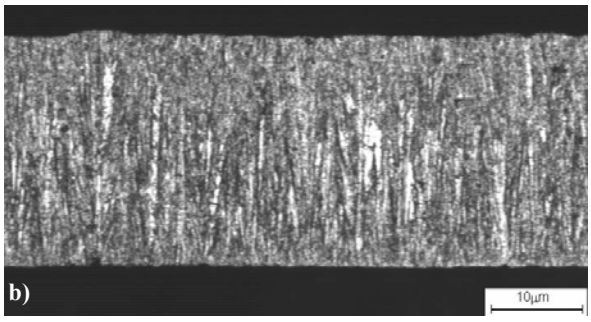
metodami metalograficznymi za pomocą mikroskopu optycznego NEOHOT 21 firmy Carl Zeiss Jena.

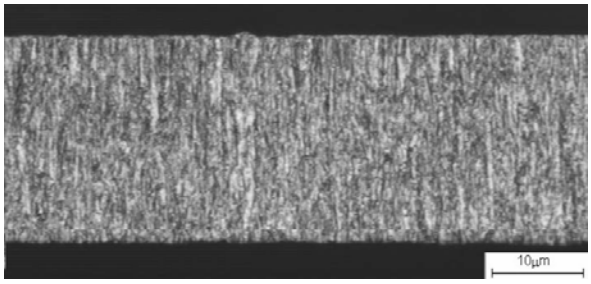
WYNIKI BADAŃ

Zależność wydajności procesów osadzania warstw niklowych i kompozytowych od gęstości prądu elektrycznego przedstawiono na rysunku 2. Jak wynika z zaprezentowanych wykresów, procesy osadzania warstw, zarówno niklowych, jak i kompozytowych, charakteryzują się w całym badanym zakresie gęstości prądu dużą wydajnością, rzędu 82÷99%.







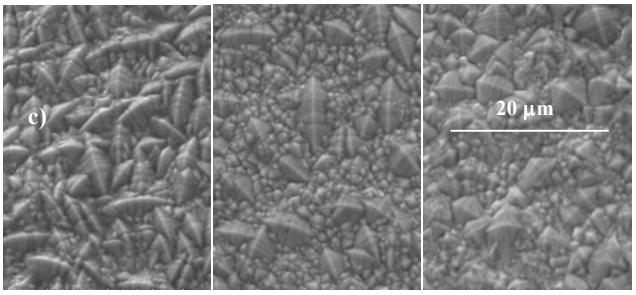


Rys. 2. Zależność wydajności procesu osadzania warstw niklowych i kompozytowych od gęstości prądu

Fig. 2. Relation between the efficiency of the nickel and composite layers deposition and the electric current density

Rys. 3. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw niklowych wytwarzanych przy różnych gęstościach prądu: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Fig. 3. Microstructure within the cross sections of the nickel layers deposited at various current densities: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

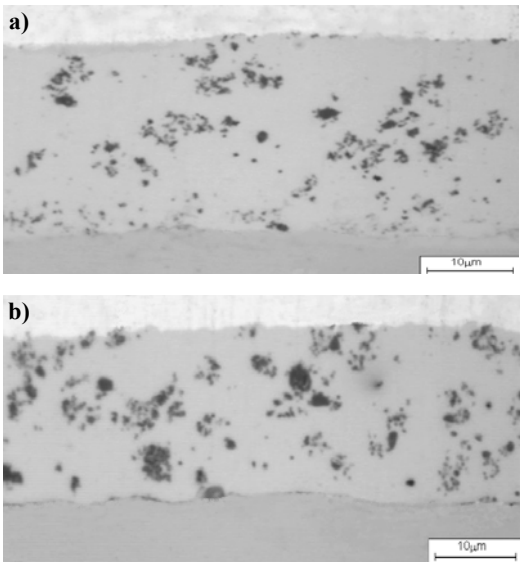


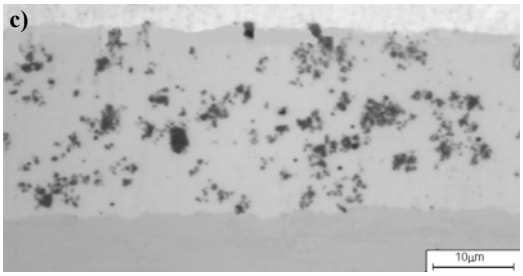
Obraz mikrostruktury wytworzonych warstw niklowych przy różnych gęstościach prądu przedstawiono na rysunku 3, a morfologię tych warstw na rysunku 4.

Rys. 4. Morfologia warstw niklowych nakładanych przy różnych gęstościach prądu: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Fig. 4. Morphology of nickel layers deposited at various current densities: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Przy małych gęstościach prądu neutralizowanie jonów jest powolne, co sprzyja bardziej wzrostowi zarodków niż tworzeniu nowych, powstaje wówczas powłoka gruboziarnista (rys. rys. 3a i 4a), natomiast w miarę zwiększania gęstości prądu wzrasta również szybkość powstawania zarodków, co powoduje tworzenie się powłok drobnoziarnistych o wydłużonych krystalitach (rys. rys. 3b, c i 4b, c).

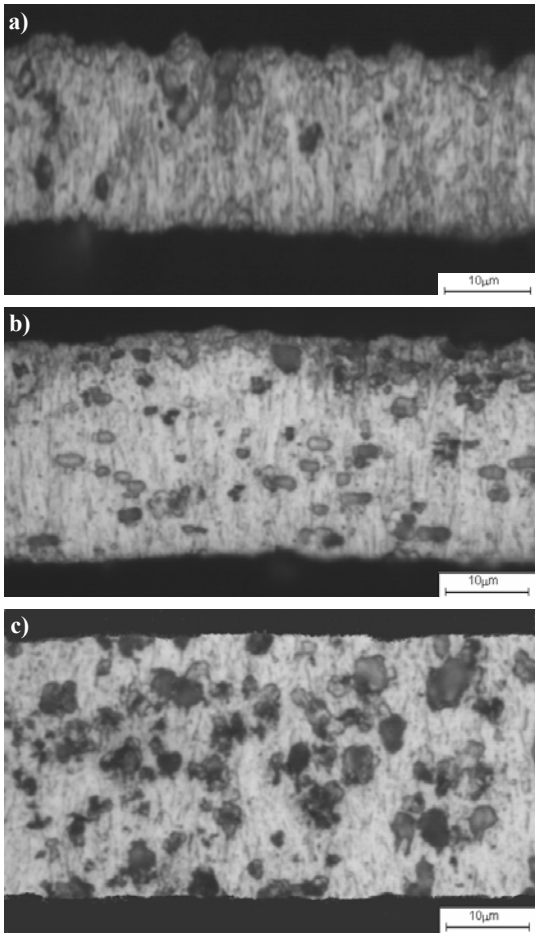




Rys. 5. Rozmieszczenie fazy dyspersyjnej Si_3N_4 w objętości warstw kompozytowych wytwarzanych przy różnych gęstościach prądu: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Fig. 5. Distribution of the disperse phase Si_3N_4 within the volume of the Ni base for composite layers deposited at various current densities: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Wpływ gęstości prądu na strukturę i rozmieszczenie fazy ceramicznej w objętości warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 pokazują rysunki 5 i 6.



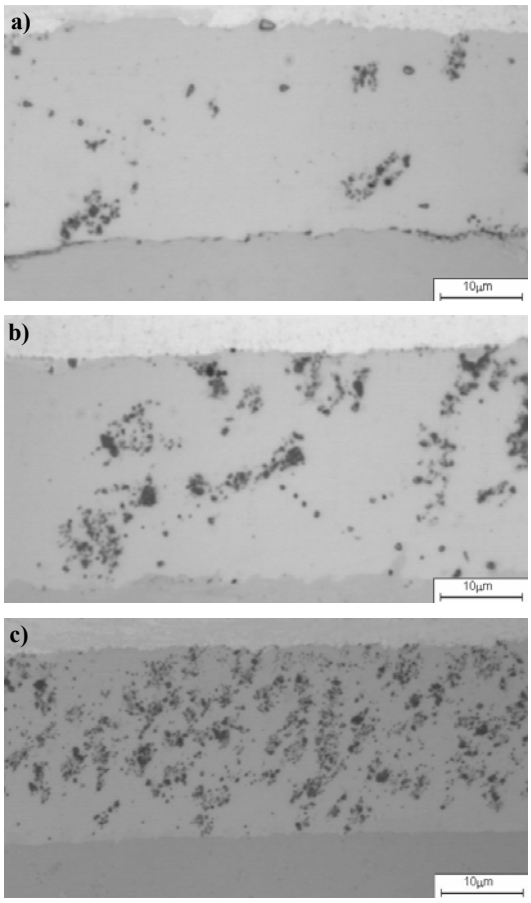
Rys. 6. Mikrostruktura w przekroju poprzecznym warstw kompozytowych wytwarzanych przy różnych gęstościach prądu: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

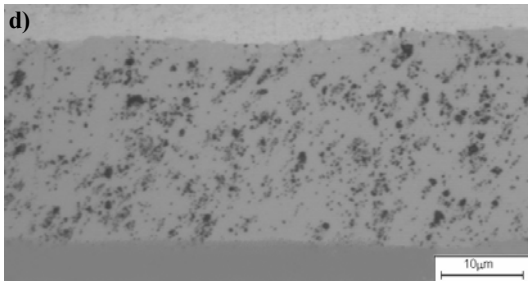
Fig. 6. Microstructure within cross sections of composite coatings deposited at various current densities: a) 1 A/dm^2, b) 3 A/dm^2, c) 6 A/dm^2

Wraz ze wzrostem gęstości prądu zwiększa się natężenie pola elektrycznego w kąpieli, które powoduje wzrost ruchliwości zarówno dwudodatnich jonów niklu, jak i cząstek dyspersyjnej fazy ceramicznej, co przyczynia się do wzrostu szybkości procesów elektrodowych. Efektem końcowym tych procesów jest wzrost szybkości osadzania warstwy niklu, wzrost ilości cząstek wbudowywanej fazy ceramicznej w osnowę oraz bardziej równomierne ich rozmieszczenie w objętości warstwy (rys. rys. 5, 6).

Wszystkie warstwy, zarówno niklowe Ni, jak i kompozytowe Ni-Si_3N_4, charakteryzują się zwartą i uporządkowaną strukturą o wydłużonych słupkowych kształtach krystalitów niklu. W wytwarzanych elektrochemicznie warstwach uprzywilejowany kierunek wzrostu kryształów wyznaczony jest przez kierunek pola elektrycznego, który jest prostopadły do powierzchni podłoża. Jak widać na rysunkach 3 i 6, podczas formowania warstw, w procesie elektrokrystalizacji, ziarna przyjmują uprzywilejowaną orientację zgodną z kierunkiem pola elektrycznego.

Charakterystyczną cechą kąpieli stosowanych w procesach wytwarzania warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 jest dyspersja stałej fazy ceramicznej i jej rozproszenie w fazie ciekłego elektrolitu. Ziarna ceramicznej fazy dyspersyjnej o polikrystalicznej strukturze i hydrofobowym charakterze oraz silnie rozwiniętej powierzchni tworzą z elektrolitem mikroniejednorodny i termodynamicznie niestabilny układ dwufazowy. W takim układzie występuje wyraźny rozdział poszczególnych faz. Ziarna fazy ceramicznej wykazują termodynamicznie uwarunkowane tendencje do samorzutnej sedymentacji z ośrodka ciekłego elektrolitu.





Rys. 7. Rozmieszczenie fazy dyspersyjnej Si_3N_4 w objętości warstw kompozytowych wytwarzanych przy różnych szybkościach mieszadła: a) 300 obr/min, b) 400 obr/min, c) 500 obr/min, d) 600 obr./min

Fig. 7. Distribution of the disperse phase Si_3N_4 within the volume of the base material for composite coatings deposited at various velocities of bath mixing: a) 300 turns/min, b) 400 turns/min, c) 500 turns/min, d) 600 turns/min

Wpływ szybkości mieszania kąpieli w czasie procesu osadzania warstw kompozytowych na ich strukturę przedstawiono na rysunku 7. Szybkość mieszania kąpieli ma również wpływ na rozmieszczenie fazy dyspersyjnej oraz jej zawartość w objętości wytworzonych warstw kompozytowych. W warstwach kompozytowych Ni-Si_3N_4 wytworzonych w kąpielach poddanych mieszaniu, przy mniejszych obrotach mieszadła, a mianowicie 300 obr/min, 400 obr/min, obserwuje się mniej równomierne rozłożenie cząstek fazy ceramicznej i mniejszą ich ilość w objętości materiału (rys. 7a, b). Natomiast warstwy kompozytowe wytworzone w kąpielach poddanych działaniu mieszadła przy 500 i 600 obrotach na minutę charakteryzują się bardziej równomiernym rozmieszczeniem cząstek fazy Si_3N_4 w osnowie i większą ich ilością (rys. 7d, c). Tak więc wraz ze wzrostem szybkości mieszania, w badanym zakresie szybkości, wzrasta ilość wbudowywanej fazy ceramicznej w niklową osnowę. Mieszanie kąpieli zapewnia zarówno jednorodność, jak i stabilność zawiesiny proszku ceramicznego w elektrolicie w warunkach realizacji procesu. Jednocześnie mieszanie zwiększa szybkość transportu jonów niklu i masywnych cząstek ceramicznych w objętości elektrolitu, przez co przyczynia się do wyrównywania stężeń. Zapewnia to dużą wydajność procesu i zwiększenie ilości wbudowywanego proszku w wyniku elektroforezy w osadzaną elektrochemicznie warstwę niklu. W ten sposób uzyskuje się duże możliwości kształtowania warstw kompozytowych o pożądanych właściwościach eksploatacyjnych.

WNIOSKI

1. W zakresie gęstości prądu 0,5÷6,0 A/dm^2 proces wytwarzania warstw niklowych i warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 przebiega z dużą wydajnością, która jest rzędu 82÷99%.
2. Gęstość prądu w procesie osadzania metodą elektrochemiczną warstw kompozytowych Ni-Si_3N_4 ma wyraźny wpływ zarówno na strukturę krystaliczną osnowy niklowej, jak i na ilość wbudowanej dyspersyjnej fazy ceramicznej Si_3N_4.
3. Rozmieszczenie ceramicznej fazy dyspersyjnej oraz jej zawartość w warstwach kompozytowych zależą zarówno od wartości gęstości prądu, jak i od szybkości mieszania kąpieli.

LITERATURA

[1] Trzaska M., Kowalewska M., Wpływ zawartości Si_3N_4 w ele- ktrolitycznych warstwach niklowych na zmianę ich właściwości trybologicznych, Archiwum Nauki o Materiałach 2002, 23, 2, 151-164.

[2] Trzaska M., Wyszyńska A., Kowalewska M., Odporność korozyjna warstw kompozytowych z osnową niklową i dyspersyjną fazą ceramiczną, Kompozyty 2002, 2, 5, 338-341.

[3] Trzaska M., Warunki wytwarzania i właściwości warstw kom- pozytowych, Inżynieria Materiałowa 2000, 119, 6, 460-462.

[4] Kowalewska M., Trzaska M., Kształtowanie struktury elektrochemicznych warstw niklowych, XXX Szkoła Inżynierii Materiałowej, Kraków - Ustroń Jaszowiec 2002, 377-382.

[5] Fritz T., Mokwa W., Schankenberg U., Material characterisation of electroplated nickel structures for microsystem technology, Electrochimica Acta 2001, 47, 55-60.

[6] Trzaska M., Modelowanie i symulacja zjawisk elektrokinetycznych w procesie wytwarzania warstw kompozytowych metodą elektrochemiczną, Mat.. II Ogólnopolskiej Konf. Nauk. Modelowanie i symulacja 2002, Technika i ekologia, Kościelisko 2002, 525-532.

[7] Chern S.C., Lee C.K., Ho C.C., Colloidal stability of chistosan-modified poly(methyl methacrylate) latex particles, Colloid Polym. Sci. 1999, 277, 507-512.

Recenzent
Jan Leżański