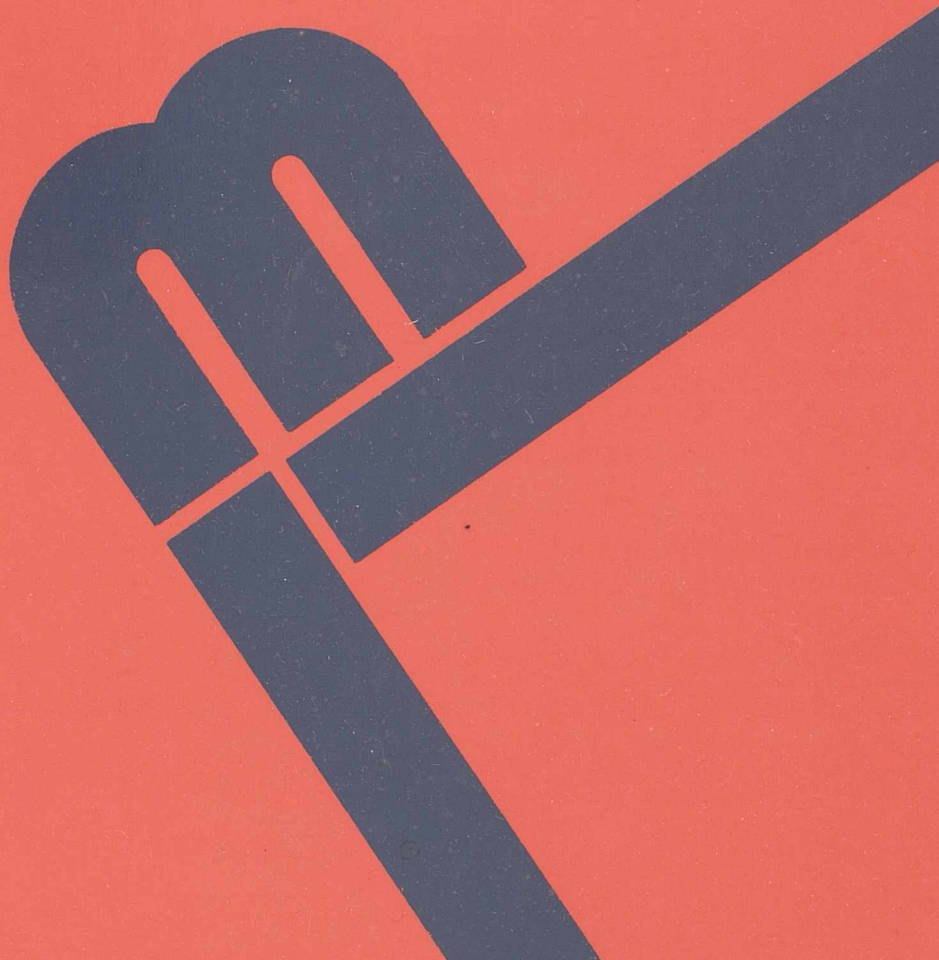


**Bogdan Szczygieł**

**Studium nad otrzymywaniem i właściwościami  
elektrolitycznych warstw dyspersyjnych  
niklu z węglikiem krzemu**

Wrocław 1999

CI



Scientific Papers of the Institute of Inorganic Technology  
and Mineral Fertilizers

No. 47

of the Wrocław University of Technology

No. 47

---

Monographs

No. 15

1999

Bogdan SZCZYGIEL

A study on obtaining and properties  
of electrochemical dispersion layers  
of nickel with silicon carbide

Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej  
i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej

**47**

Seria:  
Monografie

**15**



**Bogdan Szczygieł**

**Studium nad otrzymywaniem  
i właściwościami elektrolitycznych  
warstw dyspersyjnych niklu  
z węglikiem krzemu**



Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej · Wrocław 1999

## **Recenzenci**

**Witold GNOT**

**Jan SKOWROŃSKI**

## **Opracowanie redakcyjne**

**Hanna BASAROWA**

## **Korekta**

**Alina KACZAK**

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 1999

**OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ**

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

**ISSN 0084-2915**

Nakład 100+45 egz. Ark. wyd. 10,5. Ark. druk. 7<sup>5</sup>/<sub>8</sub>. Papier offset. kl. III, 70 g, B1.  
Drukarnia Oficyny Wydawniczej Politechniki Wrocławskiej. Zam. nr 105/99.

## Spis treści

Wykaz niektórych skrótów i oznaczeń .....	5
1. Wprowadzenie.....	7
2. Warstwy dyspersyjne. Przegląd piśmiennictwa .....	8
2.1. Modele powstawania warstw dyspersyjnych.....	9
2.2. Właściwości warstw dyspersyjnych i związane z nimi zastosowania w technice.....	12
2.3. Warstwy dyspersyjne Ni/SiC.....	15
2.4. Aluminium jako podłoże pod warstwy nakładane elektrochemicznie.....	20
3. Założenia i cel pracy.....	21
4. Materiały i aparatura.....	22
4.1. Proszek węglik krzemu.....	22
4.2. Zawiesinowa kąpiel galwaniczna .....	27
4.3. Katoda. Materiał podłoża.....	27
4.4. Aparatura pomiarowa.....	28
5. Adsorpcja jonów niklu i wodoru na cząstkach stałych w zawieszynie.....	29
5.1. Metodyka pomiarowa.....	29
5.2. Zależność adsorpcji jonów $Ni^{2+}$ od ich stężenia początkowego ( $c_p$ ) .....	30
5.3. Wpływ zawartości SiC w zawieszynie ( $c_{SiC}$ ) na adsorpcję jonów $Ni^{2+}$ na proszku .....	31
5.4. Wielkość cząstek SiC a adsorpcja jonów metalu na proszku .....	32
5.5. Znaczenie pH kąpeli w adsorpcji zachodzącej na proszku.....	32
5.6. Wpływ rodzaju i wstępnej obróbki proszku na ilość zaadsorbowanych jonów niklu.....	34
5.7. Próba ilościowego opisu adsorpcji jonów $Ni^{2+}$ na proszku SiC w roztworze $NiSO_4$ .....	36
5.8. Wpływ składu kąpeli na adsorpcję jonów na SiC .....	44
5.9. Adsorpcja jonów $Ni^{2+}$ na SiC w funkcji temperatury zawiesziny .....	47
5.10. Adsorpcja jonów $H^+$ na SiC w kąpeli zawieszinowej.....	48
5.11. Ładunek elektryczny cząstek SiC w zawieszynie.....	52
5.12. Konkurencyjność adsorpcji jonów $H^+$ i $Ni^{2+}$ na powierzchni proszku SiC. Podsumowanie.....	54
6. Redukcja jonów $Ni^{2+}$ w kąpeli Wattsa z dodatkiem SiC .....	56
6.1. Badania woltamperometryczne .....	56
6.2. Wpływ obecności proszku SiC na redukcję jonów niklu .....	64
7. Wpływ warunków hydrodynamicznych na równomierność składu warstw dyspersyjnych .....	66
7.1. Układy pomiarowe i zastosowane sposoby mieszania.....	67
7.2. Znaczenie warunków mieszania podczas otrzymywania warstw dyspersyjnych .....	75
8. Warstwy Ni/SiC nanoszone na elektrody o złożonym profilu .....	76
8.1. Układ badawczy .....	77
8.2. Ocena rozkładu grubości i równomierności składu warstw dyspersyjnych na elementach o złożonym profilu.....	84
9. Przyczepność dyspersyjnych warstw niklu do aluminiowego podłoża.....	84
9.1. Metody wyznaczania przyczepności warstwy do podłoża.....	86
9.2. Przygotowanie podłoża aluminiowego a przyczepność warstwy niklu .....	87
9.3. Przyczepność dyspersyjnych warstw Ni/SiC do stopu aluminium .....	89

10. Struktura warstw Ni/SiC.....	91
10.1. Badania rentgenograficzne.....	92
10.2. Zmiany struktury warstwy niklu w wyniku obecności SiC w kąpeli i w warstwie.....	93
10.3. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę warstw Ni/SiC.....	95
10.4. Struktura dyspersyjnych warstw Ni/SiC uzyskanych z kąpeli Wattsa.....	97
11. Właściwości fizykomechaniczne warstw dyspersyjnych Ni/SiC.....	98
11.1. Wpływ warunków elektrolizy na zawartość węgla krzemu w warstwie niklu.....	98
11.2. Odporność na ścieranie warstw Ni/SiC w zależności od warunków osadzania.....	101
11.3. Mikrotwardość warstw Ni/SiC w porównaniu z warstwami nikłowymi i chromowymi..	102
11.4. Wpływ obróbki cieplnej na właściwości warstw niklu.....	105
11.5. Zmiana właściwości warstw niklowych po wprowadzeniu do nich cząstek SiC.....	107
12. Podsumowanie.....	108
12.1. Przebieg procesu tworzenia warstw dyspersyjnych Ni/SiC.....	108
12.2. Właściwości otrzymanych warstw dyspersyjnych Ni/SiC.....	110
13. Wnioski.....	111
Piśmiennictwo cytowane.....	112

*Warstwy dyspersyjne,  
warstwy niklowe,  
węgiel krzemu*

Bogdan SZCZYGIEŁ\*

## STUDIUM NAD OTRZYMYWANIEM I WŁAŚCIWOŚCIAMI ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW DYSPERSYJNYCH NIKLU Z WĘGLIKIEM KRZEMU

Warstwy dyspersyjne niklu z cząstkami węglików lub tlenków odznaczają się dużą odpornością na ścieranie, twardością i odpornością na działanie wysokiej temperatury. Z tego powodu są materiałem, który w praktyce przemysłowej może zastąpić warstwy chromowe. Konstrukcje aluminiowe z osadzoną dyspersyjną warstwą niklu, lekkie, a mimo to odporne na ścieranie, zapewniają dużą niezawodność w czasie eksploatacji.

Na przykładzie warstwy Ni/SiC szczegółowo przeanalizowano czynniki wpływające na pierwszy etap tworzenia warstw dyspersyjnych, a więc na proces adsorpcji jonów na powierzchni cząstek węgliku krzemu znajdujących się w zawieszynie. Wykazano, że bardzo istotną rolę odgrywa tutaj wielkość powierzchni właściwej, zawartość domieszek i wielkość ziaren proszku. Węgiel krzemu obecny w roztworze zwiększa intensywność mieszania kąpieli i usuwa z powierzchni katody wydzielający się wodór oraz aktywuje powierzchnię wskutek mechanicznego usuwania warstwy pasywnej. Badano wpływ warunków hydrodynamicznych w elektrolizerze na równomierność składu warstwy. Rozważano możliwości uzyskania warstw o stałej grubości i stałym składzie na elementach o skomplikowanym kształcie. Pokazano, że współosadzenie proszku SiC z metalem wpływa na wielkość krystalitów i stopień uporządkowania teksturalnego niklu. Konsekwencją tego jest zmiana właściwości warstw dyspersyjnych Ni/SiC, a zwłaszcza zwiększenie odporności na ścieranie. Dalsze zmiany tekstury i właściwości warstw uzyskano na drodze obróbki cieplnej. Otrzymane warstwy dyspersyjne Ni/SiC mają około trzykrotnie większą odporność na ścieranie od standardowych warstw niklowych osadzonych w tych samych warunkach elektrolizy.

### Wykaz niektórych skrótów i oznaczeń

„A1” – roztwór do cynkowania o składzie ( $\text{g/dm}^3$ ): ZnO – 30, NaOH – 300

„A2” – roztwór do cynkowania o składzie ( $\text{g/dm}^3$ ): ZnO – 100, NaOH – 500

AK12 – stop aluminium (por. p. 4.3)

---

\*Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

But	– 2-butyln-1,4-diol
$c_{\text{But}}$	– stężenie 2-butyln-1,4-diolu w zawiesinie, $\text{g/dm}^3$
$c_k$	– stężenie końcowe jonów $\text{Ni}^{2+}$ w zawiesinie (por. p. 5.1), $\text{mol/dm}^3$
$c_{\text{SDS}}$	– stężenie soli sodowej siarczanu (VI) dodecylu w zawiesinie, $\text{g/dm}^3$
$c_p$	– stężenie początkowe jonów $\text{Ni}^{2+}$ w kąpeli (por. p. 5.1), $\text{mol/dm}^3$
$c_{\text{Sach}}$	– stężenie sacharyny w zawiesinie, $\text{g/dm}^3$
$c_{\text{SiC}}$	– zawartość SiC w zawiesinie, $\text{g/dm}^3$
$D$	– wielkość krystalitów niklu, ( $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ )
$E$	– potencjał elektrody względem nasyconej elektrody kalomelowej, V
$j_k$	– gęstość prądu katodowego, $\text{A/dm}^2$
$I$	– natężenie prądu, A
kąpiel „B1”	– ( $\text{g/dm}^3$ ): $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 71$ ; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30$ ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 3,5$ ; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 35$
kąpiel Wattsa	– ( $\text{g/dm}^3$ ): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 300$ ; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - 35$ ; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 35$ ; $\text{pH} = 3,8$
kąpiel „Wattsa 2”	– kąpiel o składzie: $10^{-4} \text{ mol/dm}^3 \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; $10^{-5} \text{ mol/dm}^3 \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; $\text{H}_3\text{BO}_3 - 30 \text{ g/dm}^3$
$m$	– prędkość obrotowa wirującej elektrody dyskowej, obr/s
$\mu\text{HV}_{50}$	– mikrotwardość mierzona przy obciążeniu 0,49 N (50 G), GPa
$n_{\text{H}^+}$	– ilość jonów $\text{H}^+$ zaadsorbowanych na 1 g SiC w zawiesinie, $\mu\text{mol/g}$
$n_{\text{Ni}^{2+}}$	– ilość jonów $\text{Ni}^{2+}$ zaadsorbowanych na 1 g SiC w zawiesinie, $\mu\text{mol/g}$
$n_{\% \text{Ni}^{2+}}$	– jony $\text{Ni}^{2+}$ zaadsorbowane na SiC w zawiesinie w stosunku do $c_p$ , %
$n_{\text{SiC}}$	– zawartość SiC w warstwie dyspersyjnej Ni/SiC, % wag.
„N”	– $\beta$ -SiC z firmy Treigacher z Austrii (por. p. 4.1)
„N no”	– proszek SiC z firmy Treigacher, używany do badań bez obróbki wstępnej
„N o”	– proszek SiC z firmy Treigacher oczyszczony w $\text{HNO}_3$ (1:1)
„no”	– proszek SiC używany do badań bez obróbki wstępnej (por. p. 4.1)
„o”	– proszek SiC oczyszczony w $\text{HNO}_3$ (1:1) (por. p. 4.1)
$\text{pH}_0$	– pH kąpeli niklowej przed wprowadzeniem do niej SiC (por. p. 5.1)
$\text{pH}_1$	– pH zawiesiny po 0,5 h od wprowadzenia SiC (por. p. 5.1)
$\text{pH}_2$	– pH zawiesiny po 2 h od wprowadzenia SiC (por. p. 5.1)
$\text{pH}_3$	– pH zawiesiny po 24 h od wprowadzenia SiC (por. p. 5.1)
$\theta$	– stopień zapełnienia powierzchni SiC warstwą zaadsorbowanych jonów $\text{Ni}^{2+}$
$\rho$	– gęstość materiału, $\text{g/cm}^3$
$Re_{\text{trans}}$	– liczba Reynoldsa odpowiadająca początkowi obszaru przejściowego
$Re_{\text{kryt}}$	– liczba Reynoldsa odpowiadająca początkowi obszaru turbulentnego
„S”	– $\beta$ -SiC z Zakładów „Korund” w Kole (por. p. 4.1)
Sach	– sacharyna
SDS	– sól sodowa siarczanu (VI) dodecylu
„S no”	– proszek SiC z Zakładów „Korund”, używany do badań bez obróbki wstępnej
„S o”	– proszek SiC z Zakładów „Korund” oczyszczony w $\text{HNO}_3$ (1:1)
„St”	– zawiesina przechowywana 4 miesiące
„Sw”	– zawiesina świeżo przygotowana
$t$	– temperatura, $^{\circ}\text{C}$
$\tau$	– czas, s
$V$	– objętość, $\text{dm}^3$
$W_p$	– wydajność prądowa, %
WED	– wirująca elektroda dyskowa
$\zeta$	– potencjał elektrokinetyczny cząstek SiC w kąpeli, V



## 1. Wprowadzenie

W praktyce przemysłowej do pracy w warunkach tarcia powszechnie stosuje się warstwy chromowe ze względu na ich bardzo dużą odporność na ścieranie i dużą twardość. Otrzymywanie warstw chromowych wiąże się jednak z wieloma niedogodnościami. Kąpiele do chromowania galwanicznego oparte są na związkach chromu sześciowartościowego, które są trujące i rakotwórcze, a wykonane z nich kąpiele żrące i mocno brudzące. Utylizacja powstających ścieków stanowi poważny problem w praktyce galwanotechnicznej. Ponadto proces chromowania odznacza się wyjątkowo małą, od 13 do 18%, wydajnością prądową. Ze względu na cenę energii elektrycznej koszt uzyskania warstw chromowych jest duży. Częściowe wyeliminowanie tych trudności jest możliwe przez zastąpienie kąpeli zawierających związki Cr(VI) innymi kąpielami, opartymi na solach Cr(III). Mimo znacznego zmniejszenia toksyczności kąpeli ich mała trwałość i niemożliwość uzyskania grubych warstw powodują, że praktyczne wykorzystanie tej metody jest jednak niewielkie.

Z drugiej strony rozwój techniki łączy się z koniecznością zwiększenia niezawodności i wydłużenia okresu bezawaryjnej pracy wielu konstrukcji i maszyn. Pojawiła się bariera materiałowa i związana z nią konieczność opracowania nowych materiałów. W ostatnich latach dokonano znacznego postępu w dziedzinie modyfikacji powierzchni oraz wytwarzania warstw powierzchniowych i materiałów konstrukcyjnych nowej generacji [30, 60, 78, 90]. Aby uzyskać dużą odporność na ścieranie, dużą twardość i odporność na działanie podwyższonej temperatury, od dawna stosuje się obróbkę cieplno-chemiczną stali i żeliwa, np. nawęglanie, azotowanie czy azotowanie niasarczenie. Otrzymane w wyniku takiej obróbki warstwy są najczęściej cienkie, co ogranicza zakres ich zastosowania.

Bardzo dobre właściwości trybologiczne mają materiały wytwarzane w procesach metalurgii proszków. Technologia spiekania służy do wytwarzania materiałów kompozytowych wzmocnionych dyspersyjnie proszkami lub włóknami ceramicznymi. Trwałość konstrukcji wykonanych zarówno z metali żelaznych, jak i nieżelaznych można znacznie przedłużyć, pokrywając je warstwą galwaniczną Ni–P lub – szczególnie zalecaną – Ni–B. W obu wypadkach dodatkowe efekty osiąga się na drodze obróbki cieplnej. Do pracy w szczególnie agresywnych środowiskach nadaje się zwłaszcza cała grupa warstw wytwarzanych metodami nowej generacji, takimi jak: PVD (*Physical Vapour Deposition*), CVD (*Chemical Vapour Deposition*), *sol-gel* czy implantacja jonowa. Metody te są jednak drogie w zastosowaniu i wymagają skomplikowanej aparatury.

Wśród różnorodnych materiałów przeznaczonych do zastosowań trybologicznych bardzo obiecujące wydają się metalowe warstwy dyspersyjne zawierające małe, twarde cząstki węglików, tlenków lub azotków metali i niemetali. Przez odpowiedni dobór cząstek współosadzanych z metalem można uzyskać bardzo cenne właściwości eksploatacyjne. Otrzymywanie takich warstw nie wymaga dużych nakładów inwestycyjnych ani drogiej aparatury. Badania nad tego typu warstwami, prowadzone w wielu

laboratoriach, koncentrują się na analizie wpływu składu kąpieli zawiesinowej (stężenie składników, zawartość proszku, pH) i warunków elektrolizy (gęstość prądu, temperatura) na zawartość fazy rozproszonej oraz na właściwości warstwy, a szczególnie na twardość i odporność na ścieranie. Niestety, publikowane rezultaty badań i wnioski z wykonanych prac znacznie różnią się między sobą, a część doniesień jest sprzeczna. Brak jest ponadto opracowania monograficznego, omawiającego warunki tworzenia i właściwości warstw dyspersyjnych. Niezaprzeczalne zalety warstw dyspersyjnych powodują jednak, że badania nad ich otrzymaniem stanowią intensywnie rozwijaną gałąź wiedzy. Ze względu na dużą złożoność zagadnienia uzyskane dotychczas wyniki są jednak niezadowalające i wymagają wnikliwego rozpatrzenia.

Oddzielnym zagadnieniem jest optymalny dobór materiału konstrukcji. Użycie aluminium i jego stopów w miejsce żeliwa bądź stali powoduje kilkakrotne zmniejszenie masy urządzenia, jest więc zalecane we wszystkich tych zastosowaniach, w których wytrzymałość mechaniczna konstrukcji aluminiowej jest wystarczająca. Mała twardość i brak odporności na ścieranie ogranicza jednak zastosowanie aluminium. Duże znaczenie ma zatem wytwarzanie warstw ochronnych z innych metali na jego powierzchni. Aluminium łatwo ulega pasywacji i z tego powodu, aby uzyskać warstwy o dobrej przyczepności, trzeba stosować specyficzne metody obróbki i bardzo starannie przygotowywać jego powierzchnię. Zadaniem zasługującym na szczególną uwagę jest zastąpienie stalowego (żeliwnego) detalu z warstwą chromową wyrobem aluminiowym z warstwą dyspersyjną.

## 2. Warstwy dyspersyjne. Przegląd piśmiennictwa

Metalowe warstwy dyspersyjne (kompozytowe [133]) to warstwy, które zawierają cząstki stałe innego materiału (odrębna faza). Otrzymuje się je w reakcji elektrochemicznej lub chemicznej z kąpieli zawiesinowych zawierających jako fazę rozproszoną substancję stałą w postaci proszku lub włókien o znacznym rozdrobnieniu. Warstwy dyspersyjne może tworzyć każdy metal, który osadza się z roztworu. Do najbardziej znanych należą warstwy dyspersyjne niklu i miedzi, a w mniejszym stopniu: cynku, srebra, złota, kobaltu, żelaza, chromu, glinu, kadmu i ołowiu. Najczęściej z metalem są osadzane małe ziarna bardzo twardych proszków tlenków (np.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), węglików (np.  $\text{TiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ), azotków (np.  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), borków (np.  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{ThB}_4$ ), diamentu i metali [130, 131, 134–136, 153, 156]. Inną grupę stanowią warstwy samosmarowne, w których fazę rozproszoną stanowi materiał miękki, np.: grafit,  $\alpha$ -BN,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ , mika, teflon. Rozmiar cząstek stałych wynosi od 0,01 do 10  $\mu\text{m}$ , najczęściej od 1 do 4  $\mu\text{m}$ .

Zadaniem cząstek współosadzanych jest spowodowanie zmian właściwości warstw w taki sposób, by wykazywały one jednocześnie niektóre właściwości metalu, np. przewodnictwo elektryczne i ciepłe, plastyczność, oraz właściwości materiału współosadzanego, np. twardość, odporność na ścieranie, odporność na korozję.

O składzie warstwy i jej właściwościach decydują warunki elektrolizy, a przede wszystkim: skład kąpieli, rodzaj i zawartość substancji proskowej w kąpieli, zastosowane dodatki organiczne, sposób i intensywność mieszania, gęstość prądu i temperatura zawiesiny.

### 2.1. Modele powstawania warstw dyspersyjnych

Mechanizm współosadzania cząstek stałych z metalem nie został do tej pory całkowicie wyjaśniony. Wynika to między innymi z dużej liczby czynników wpływających na przebieg procesu i ich złożonej współzależności.

Sajfullin był pierwszym badaczem, który proces tworzenia warstw kompozytowych podzielił na trzy etapy: przenoszenie cząstek stałych w zawieszynie z głębi kąpieli do powierzchni katody; adsorpcja cząstek na powierzchni katody; zarastanie cząstek osadzonym metalem [130].

Jedną z ważniejszych prób opracowania modelu tworzenia warstw dyspersyjnych przedstawił Guglielmi [67]. Opierając się w dużym stopniu na badaniach wykonanych dla warstw Ni/TiO<sub>2</sub>, założył on, że dla wyjaśnienia procesu współosadzania należy rozpatrywać dwa zjawiska: elektroforezę i adsorpcję. O tym, że duże znaczenie ma tu proces elektroforezy, może świadczyć obserwowana zależność między ilością współosadzonego TiO<sub>2</sub> a gęstością prądu. Trudna do wytłumaczenia natomiast jest nieliniowa zależność składu warstwy od stężenia cząstek w zawieszynie. Problematiczna wydaje się także możliwość wystąpienia efektu elektroforetycznego w roztworze o dużej sile jonowej, takim jak kąpiel galwaniczna. Z drugiej strony, za fakt niewątpliwie przemawiający za mechanizmem opartym na zjawisku adsorpcji uważał Guglielmi uderzające podobieństwo otrzymanych krzywych współosadzania (opisują one zależność między zawartością cząstek substancji współosadzanej w warstwie a ich zawartością w zawieszynie dla różnych wartości gęstości prądu) do izoterm adsorpcji. Jednym z mankamentów modelu jest brak wyjaśnienia, dlaczego w miejscach, gdzie powierzchnia wydaje się „nasycona” cząstkami, zawartość substancji współosadzanej w warstwie jest niewielka. Ponadto prosty mechanizm adsorpcji nie może wystarczająco wyjaśnić występującej zależności od gęstości prądu. Aby rozwiązać ten problem, Guglielmi połączył oba te zjawiska, tzn. adsorpcję i elektroforezę i zaproponował mechanizm oparty na adsorpcji dwuetapowej. Pierwszy etap to adsorpcja „luźna” (fizyczna), w wyniku której warstwa swobodnie zaadsorbowanych cząstek pokrywa dużą część elektrody. Na powierzchni cząstek znajdują się zaadsorbowane jony i cząsteczki rozpuszczalnika, które osłabiają oddziaływanie między nimi a elektrodą. Drugi etap to adsorpcja „silna”, która jest związana z występowaniem pola elektrycznego i ma charakter elektrochemiczny. Cząstki silnie wiążą się z katodą, a następnie osadzają się razem z metalem warstwy. Obydwa etapy adsorpcji występują jednocześnie, a cząstki zaadsorbowane fizycznie i chemicznie są rozmieszczone przypadkowo na elektrodzie. Uznanie gęstości prądu oraz zawartości fazy rozproszonej w kąpieli za jedyne parametry kontroli procesu powoduje pominięcie innych, ważnych czynników.

Mimo przyjęcia liczby cząstek w zawiesinie za jeden z głównych parametrów procesu, nie dyskutuje się znaczenia ich rodzaju i wielkości.

Inny model powstawania warstw dyspersyjnych przedstawili Kariapper i Foster [55, 56, 80]. Według nich możliwe jest tworzenie warstw dyspersyjnych, o ile cząstki w zawiesinie na skutek adsorpcji jonów metalu uzyskają ładunek dodatni. W układach, w których nie zachodzi współosadzanie, można ułatwić zaadsorbowanie odpowiedniej liczby jonów metalu przez użycie odpowiednich dodatków związków organicznych i nieorganicznych [6, 10, 65, 126, 129, 195]. Znaczącą rolę przypisuje się warunkom hydrodynamicznym. Mieszanie doprowadza do zderzeń cząstek z katodą, tym częstszych, im większa jest szybkość mieszania, a także powoduje zmianę wielkości sił działających na cząstki w momencie ich zatrzymania na powierzchni katody. Od intensywności mieszania zależy, czy cząstka będzie przebywać przy powierzchni elektrody dostatecznie długo, by możliwe było jej wbudowanie w osadzany metal. Postać matematyczna modelu zawiera szereg współczynników zależnych np. od wielkości, kształtu i gęstości proszku oraz sposobu mieszania zawiesiny. Współczynniki te są jednak nieznanne i nie znaleziono dotychczas sposobu ich wyznaczenia, co zdecydowanie ogranicza przydatność opisu.

Celis, Roos i Buelens przyjęli, że do wytworzenia warstw dyspersyjnych konieczna jest adsorpcja jonów na cząstkach stałych w roztworze oraz redukcja części jonów zaadsorbowanych na cząstkach osadzanego metalu [28, 32, 34]. Kolejne etapy procesu to: adsorpcja jonów na powierzchni cząstek zdyspergowanych, transport konwekcyjny cząstek z zaadsorbowanymi jonami w kierunku warstwy granicznej, dyfuzja jonów zaadsorbowanych na cząstkach przez warstwę dyfuzyjną, adsorpcja cząstek na powierzchni katody, redukcja części zaadsorbowanych jonów i współosadzenie cząstek z metalem.

### 2.1.1. Adsorpcja jonów na cząstkach stałych w zawiesinie

Sprzecznością w modelu Guglielmiego jest to, że, zdaniem autora, z jednej strony za zachowanie się cząstek w procesie współosadzania w znacznym stopniu jest odpowiedzialna warstwa zaadsorbowanych na nich jonów (czyli również skład roztworu), a z drugiej strony w opisie mechanizmu nie przypisuje się temu żadnej funkcji. W modelu Kariappera i Fostera adsorpcja na cząstkach jest etapem decydującym o możliwości uzyskania warstwy dyspersyjnej. Autorzy założyli, że aby cząstka mogła wbudować się w osadzany metal, musi mieć ona ładunek dodatni. Podobnie Celis i Roos uznali redukcję jonów zaadsorbowanych na cząstkach stałych za warunek ich współosadzania się z metalem. Zgodnie z wynikami Sajfullina [138, 140, 142] niektóre jony obecne w kąpielach, adsorbując się na powierzchni cząstek, działają inhibitująco na proces ich współosadzania z metalem i uzyskanie warstw dyspersyjnych staje się niemożliwe. Duże znaczenie procesów adsorpcji jonów na cząstkach stałych w kąpielach zawiesinowych na dalsze etapy tworzenia warstw dyspersyjnych podkreślają również inni autorzy [13, 28, 34, 71, 81, 111, 142, 200, 203].

### 2.1.2. Mieszanie zawiesiny

W modelu Guglielmiego nie uwzględniono warunków hydrodynamicznych w elektrolizerze. Kariapper i Foster wprawdzie przypisują im duże znaczenie, lecz w zaproponowanym opisie matematycznym uwzględniają to w mało przydatnej formie. Zgodnie z obecnie panującymi poglądami warunki hydrodynamiczne należą do ważniejszych elementów decydujących o możliwości uzyskania warstw dyspersyjnych oraz o ilości wbudowanej substancji stałej [4, 22, 23, 28, 34, 55, 94, 97, 108, 126, 128].

Podczas osadzania warstw dyspersyjnych dostarczanie cząstek z wnętrza kąpieli do powierzchni katody może odbywać się na drodze migracji w polu elektrycznym, dyfuzji oraz wskutek mieszania kąpieli. Mieszanie odbywa się w różny sposób, np.: mieszadłami mechanicznymi (w skali laboratoryjnej też mieszadłami magnetycznymi), przez przetłaczanie kąpieli, ruch elektrod, za pomocą sprężonego gazu. W procesach osadzania „czystych” metali mieszanie nie odgrywa tak istotnej roli, a wodór wydzielający się na katodzie jest czasami wystarczającym medium mieszającym. Mieszanie staje się ważniejsze, gdy pojawiają się ograniczenia dyfuzyjne, a więc dla kąpieli o małym stężeniu jonów metalu osadzanego i w razie zastosowania metod wysokoprądowych.

Mieszanie zawiesiny musi być intensywne, by zapewnić jak największą liczbę zderzeń cząstek stałych z powierzchnią katody. Zbyt silny strumień kąpieli będzie jednak usuwać cząstki z powierzchni, uniemożliwiając zwiększenie oddziaływań między cząstkami a podłożem [4, 55]. Z drugiej strony, gdy ruch zawiesiny jest turbulentny, cząstki często zderzają się między sobą i mają utrudnione wejście do cienkiej warstwy dyfuzyjnej, co powoduje gwałtowne zmniejszenie prawdopodobieństwa ich wbudowania w warstwę [28, 34]. Ilość cząstek wbudowanych w warstwę jest funkcją prędkości obrotowej elektrody dyskowej. Dla konkretnych układów różni badacze przedstawiają jednak bardzo różniące się między sobą, z reguły niemonotoniczne, postacie tej funkcji. Dla warstw  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pojawia się minimum na początku obszaru przejściowego i maksimum na początku obszaru turbulentnego [28, 128], a dla  $\text{Ni}/\text{SiC}$  uzyskano maksimum w obszarze przejściowym [97].

Na cząstkę, która zmierza, lub dotarła już do powierzchni wirującej elektrody dyskowej (będącej w układzie katodą), działa układ sił związanych z ruchem roztworu względem elektrody (siły ścinające i tarcia) oraz siły oddziaływań fizycznych i chemicznych (np. siły adhezji) [97]. Wypadkowa tych sił, zależna od prędkości obrotowej elektrody, miejsca na katodzie, gęstości cząstek i ich wielkości oraz gęstości prądu, decyduje o możliwości wbudowania cząstki w warstwę osadzanego metalu.

### 2.1.3. Redukcja jonów metalu na katodzie w zawiesinie

W literaturze spotyka się opisy badań voltamperometrycznych redukcji jonów metalu z zawiesiny. W niektórych z nich podkreśla się zależność kinetyki osadzania warstw dyspersyjnych od charakteru przewodnictwa cząstek współosadzanych [4]. Cząstki nieprzewodzące mają nieznaczny wpływ na kinetykę redukcji, przewodzące

zaś, stanowiące miejsca uprzywilejowanego wzrostu, przyczyniają się do rozwinięcia powierzchni i depolaryzacji proporcjonalnej do ich zawartości w warstwie. Częściowe blokowanie powierzchni elektrody przez cząstki nieprzewodzące wykazano w badaniach spektroskopii impedancyjnej [151]. Metodę tę wykorzystuje się ponadto do badania mechanizmu osadzania warstw dyspersyjnych i określania ich właściwości [8, 9].

W wypadku redukcji jonów  $Ni^{2+}$  z kąpeli fluoroboranowej obecność proszku  $TiO_2$  nie zmienia nachylenia odcinka tafelowskiego (120 mV/dekadę), nie wpływa zatem na mechanizm osadzania metalu [126]. Istotne różnice występują natomiast w kinetyce osadzania warstwy  $Ni/Al_2O_3$  z kąpeli siarczanowej i amidosulfonianowej [110]. Podczas tworzenia warstw chromowych z kąpeli opartych na  $CrO_3$ , po wprowadzeniu do nich stałych cząstek  $Al_2O_3$  lub  $ZrO_2$ , następuje wzrost szybkości redukcji jonów  $Cr(VI)$  w wyniku ograniczenia części powierzchni pokrytej warstwą pasywną [104]. Obserwowano wyraźne zmiany w przebiegu krzywych polaryzacji i wielkości nadpotencjału redukcji jonów miedzi w kąpeli zawierającej cząstki  $SiC$ , w zależności od czasu, jaki upłynął od momentu przygotowania zawiesiny. Zmiany sięgające 20 mV występowały przez kilkanaście dni. Inni autorzy na podstawie przebiegu krzywych woltamperometrycznych starali się wykazać cykliczność wbudowania grafitu w warstwę niklu [193].

## 2.2. Właściwości warstw dyspersyjnych i związane z nimi zastosowania w technice

W literaturze spotyka się wiele informacji o zastosowaniu lub możliwości zastosowania w praktyce różnych warstw dyspersyjnych [29, 33, 84, 135, 153–155, 167].

Pierwsze próby otrzymania warstw dyspersyjnych sięgają końca lat czterdziestych XX wieku. Schody na statkach przed zamontowaniem pokrywano niklem z kąpeli zawiesinowych zawierających proszek  $SiO_2$ . Uzyskana warstwa charakteryzowała się dużą chropowatością i nawet gdy znajdowała się na niej woda, niebezpieczeństwo poślizgnięcia się było niewielkie. W Polsce po raz pierwszy na skalę przemysłową otrzymano warstwy dyspersyjne  $Ni/SiO_2$ , które następnie pokrywano błyszczącym chromem [185, 198, 206, 207]. Opracowana przez Instytut Mechaniki Precyzyjnej kąpiel KG-76 MP zastąpiła wcześniej stosowaną na licencji zagranicznej kąpiel Nickel-Seal. Służyła ona do pokrywania detali samochodów w FSO. Wielowarstwowy układ dekoracyjno-ochronny zawierał warstwę niklu standardowego, niklu z dyspersyjnymi nieprzewodzącymi prąd wtrąceniami krzemionki i warstwę chromu z bardzo dużą liczbą mikroporów (od 15000 do 25000 porów/cm<sup>2</sup>). Równomierny rozkład ogniw korozyjnych kilkakrotnie zwiększał odporność korozyjną materiału.

Warstwy metalowe z wtrąceniami substancji stałej można stosować w praktyce, gdyż wykazują lepsze właściwości eksploatacyjne od warstw galwanicznych. Odnaczają się one m.in.:

- zwiększoną twardością i odpornością na ścieranie (przy współosadzaniu z metalem cząstek małych i twardych),

- zwiększoną odpornością na korozję,
- zwiększoną odpornością na działanie wysokich temperatur i odpornością na rekrystalizację metalu,
- właściwościami samosmarownymi i małym współczynnikiem tarcia (przy współsadzaniu z metalem cząstek miękkich),
- właściwościami dekoracyjnymi (powłoki satynowe),
- właściwościami antyadhezyjnymi względem mas plastycznych i cynku,
- znacznym rozwinięciem powierzchni.

Najliczniejszą grupę warstw dyspersyjnych stanowią warstwy o dużej twardości, odporności na ścieranie, a często również o dużej odporności na działanie wysokiej temperatury. Znajdują one zastosowanie w wielu działach gospodarki [11, 12, 52, 59, 102, 112, 119, 131, 141, 183, 194], takich jak:

- medycyna – warstwy niklowe z węglnikami i tlenkami (instrumenty medyczne i stomatologiczne, implanty, wiertła dentystyczne);
- przemysł samochodowy – warstwy niklowe z węglnikami i tlenkami (detale gaźników i silników, tuleje, tłoki, łożyska, pierścienie, koła zębate),
- przemysł lotniczy, technika raketowa, kosmonautyka – warstwy niklowe i kobaltowe z tlenkami i węglnikami (tarcze ochronne samolotów, elementy śmigieł, części rakiet, osłony pocisków, części turbin gazowych),
- przemysł maszynowy i elektrotechniczny – warstwy niklu i miedzi z węglnikami, tlenkami, azotkami (do regeneracji zużytych części maszyn, na połączenia gwintowane, noże, ostrza, wiertła, gwintowniki, walce dociskowe, elementy pomp i zaworów),
- przemysł elektroniczny i elektryczny [27, 38] – warstwy ze złota, srebra i miedzi (styki i kontakty elektryczne),
- przemysł chemiczny, górniczy, stoczniowy.

Warstwa niklu zawierająca twarde cząstki o średnicy powyżej 10  $\mu\text{m}$  może służyć jako pokrycie tarcz szlifierskich lub ściernic tarczowych do cięcia. Jeszcze większe cząstki współsadza się z metalem, aby zwiększyć chropowatość warstwy.

Warstwy dyspersyjne miedzi z korundem oprócz dużej odporności na ścieranie mają dobrą przewodność elektryczną, tylko nieznacznie ustępującą czystej miedzi. Warstwy miedzi, zawierające w swojej objętości wtrącenia grafitu i krzemionki, nanoszone na połączenia gwintowane zworników i obciążników powodują co najmniej dwukrotne zwiększenie trwałości tych elementów [111]. Warstwy dyspersyjne miedzi z wieloma dodatkami odznaczają się zwiększoną odpornością na wysokotemperaturowe utlenienie i rekrystalizację [2, 53, 132, 134, 135]. Bardzo intensywnie badane warstwy Cu/grafit nie znalazły natomiast uznania w praktyce inżynierskiej, głównie z powodu znacznej chropowatości powierzchni.

Inne warstwy dyspersyjne w zależności od swoich właściwości znajdują zastosowanie w różnych dziedzinach techniki, np.:

- warstwy o dużej odporności na korozję – Ni z wtrąceniami Pd, Cu, Ag, grafitu [41, 48, 50, 51, 53, 70, 74, 83, 84, 88, 98, 105] lub  $\text{CeO}_2$  [5], ułatwiającymi pasywację

metalu tworzącego warstwę podczas pracy w środowiskach agresywnych; warstwy dyspersyjne srebra i złota do ochrony przed erozją iskrową [143, 145];

- warstwy samosmarowne [43, 95, 121, 122, 125, 184] – Ni, Cu, Pb, Sn, z grafitem, teflonem i innymi tworzywami sztucznymi oraz z siarczkami na poruszających się częściach maszyn do pracy w warunkach tarcia, jako smary stałe w łożyskach;
- warstwy dekoracyjne [211] – Ni z tlenkami – w przemyśle transportowym, elektronicznym oraz jako warstwy niematawiejące w jubilerstwie;
- warstwy o właściwościach antyadhezyjnych [61, 95] – Ni z teflonem i węglikami – do pokrywania form odlewniczych cynku i mas plastycznych ze względu na brak przyczepności do wyrobów odlewanych;
- warstwy o silnie rozwiniętej powierzchni – nikielowe, otrzymywane z zawiesin o dużej zawartości cząstek o dużych rozmiarach – używane jako elektrody do elektrolizy wody.

Warstwy dyspersyjne cynku z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i innymi proszkami oraz dyspersyjne warstwy stopowe na bazie Zn-Co wykazują zwiększoną odporność na korozję w porównaniu ze standardowymi warstwami metalicznymi [75, 85, 86, 113]. Dla Zn/grafit rośnie odporność na ścieranie i zmniejsza się współczynnik tarcia, który osiąga wartości charakterystyczne dla galwanicznych warstw kadmowych. Można je nakładać na elementy łączące (śruby, nakrętki), pracujące w surowych warunkach atmosferycznych [45]. Przeprowadzono próby użycia Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (lub  $\text{TiO}_2$ ) jako anod do ochrony katodowej.

Powierzchnie detali turbin gazowych (łopatki, wały, zasuw) powlekano warstwami dyspersyjnymi kobaltu  $\text{Co/Cr}_2\text{O}_3$  [72, 191].

Do regeneracji zużytych części maszyn proponuje się używanie warstw dyspersyjnych na bazie żelaza [1, 68]. Zachęcające efekty dają próby współosadzania z żelazem równocześnie cząstek twardych (np. WC,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) i miękkich (np.  $\text{MoS}_2$ ) [26].

Ze względu na odporność na działanie wysokiej temperatury i na korozję celowe jest stosowanie warstw  $\text{Al/Al}_2\text{O}_3$  w konstrukcjach turbin, silników i rakiet [137].

W półprzemysłowej produkcji pierścieni tłokowych i tulei cylindrowych otrzymuje się warstwy  $\text{Cr/Al}_2\text{O}_3$  (0,1–1,0% korundu) na stali i żeliwie [63, 120] o bardzo korzystnych właściwościach eksploatacyjnych. Warstwy dyspersyjne chromu z różnymi cząstkami stałymi wykazują dużą żaroodporność [204]. Znane są ponadto stopowe warstwy Cr-Mo z grafitem i borem [144]. W skali laboratoryjnej otrzymano warstwy Cr/diament i Cr/SiC z kąpieli opartych na solach chromu trójwartościowego [186–188].

Pb/grafit to warstwa, która może być stosowana jako smar stały w łożyskach [91]. W warunkach laboratoryjnych otrzymywano warstwy dyspersyjne cyny z węglikami, tlenkami, siarczkami i grafitem [40].

Od lat siedemdziesiątych konkurencją dla warstw dyspersyjnych nakładanych elektrochemicznie stały się warstwy dyspersyjne uzyskiwane na drodze chemicznej. Oprócz właściwości typowych dla standardowych warstw wytwarzanych chemicznie, takich jak równomierna grubość na całej powierzchni, duża twardość i odporność na korozję, mają one dodatkowe zalety zmieniające się w zależności od rodzaju substancji zdyspergowanej. Materiałem szczególnie przydatnym do pracy w warunkach tarcia jest warstwa Ni-P/PTFE, która odznacza się dużą odpornością na ścieranie i małym



współczynnikiem tarcia [46, 48–50, 54, 73, 88, 96, 99, 106, 116, 149, 196, 202]. Podobne właściwości mają chemiczne dyspersyjne warstwy niklu z  $Al_2O_3$ , SiC, diamentem,  $SiO_2$  oraz innymi tlenkami i węglnikami [14, 15, 24, 36, 54, 77, 87, 88, 99, 114, 117, 118]. Zaleca się stosować je do elementów pracujących w szczególnie ciężkich warunkach, np.:

- przemyśle samochodowym – tłoki, łożyska, wałki sprzęgła, koła zębate, nakrętki,
- przemyśle lotniczym – hydraulika, części turbin,
- przemyśle naftowym – pompy, zawory, oprzyrządowanie cystern, urządzenia wiertnicze,
- przemyśle papierniczym – części maszyn do składania papieru,
- przemyśle tworzyw sztucznych – formy odlewnicze.

Bardzo znaczne dodatkowe zwiększenie twardości, odporności na ścieranie, wytrzymałości na rozciąganie itp. można uzyskać, gdy zamiast proszku zastosuje się jako fazę rozproszoną włókna metali (np. W, Cr, Ni, Mo) i niemetali (np. grafit) o różnej średnicy i długości [58, 66].

### 2.3. Warstwy dyspersyjne Ni/SiC

Piśmiennictwo na temat właściwości warstw dyspersyjnych, w tym również niklu, jest bogate, lecz wyniki badań uzyskiwane w poszczególnych laboratoriach znacznie różnią się między sobą.

Tabela 1. Skład technicznego SiC  
Table 1. The composition of technically pure SiC

Składnik	Zawartość, % wag.		
	SiC „czarny” $\rho = 3,217 \text{ g/cm}^3$	SiC „zielony” $\rho = 3,214 \text{ g/cm}^3$	SiC „żółty” $\rho = 3,219 \text{ g/cm}^3$
SiC	95,0–96,4	97,8–98,8	98,6
$Al_2O_3$	0,31	0,18	0,17
Fe	0,22	0,21	0,09
CaO	0,21	0,63	0,32
Si	0,09	0,09–0,6	0,34

Jednym z częściej zalecanych materiałów do współosadzania z metalami jest węgiel krzemu. Występuje on w odmianie  $\alpha$  (układ heksagonalny) oraz  $\beta$  (układ regularny) [199]. Temperatura tworzenie SiC krystalizującego w układzie regularnym wynosi 1510–1600 °C. Przemiana  $\beta \rightarrow \alpha$  zachodzi powyżej 1800 °C przez fazę gazową. Czysty SiC bardzo słabo przewodzi prąd elektryczny, lecz jego przewodność właściwa jest znacznie większa niż np. przewodność  $SiO_2$  lub diamentu

(odpowiednio dla SiC, SiO<sub>2</sub> i diamentu: 0,5–0,93; 1·10<sup>-13</sup> i 3·10<sup>-13</sup> S/m). Gęstość SiC wynosi:  $\rho_\alpha = 3,215 \text{ g/cm}^3$  i  $\rho_\beta = 3,166 \text{ g/cm}^3$ .

Techniczny węgiel krzemu otrzymuje się w przemyśle przez redukcję SiO<sub>2</sub> węglem w temperaturze  $t = 2200\text{--}2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . W tabeli 1 przedstawiono skład podstawowych rodzajów technicznego SiC.

Węgiel krzemu jest odporny na działanie kwasów, lecz utlenia się pod działaniem Cl<sub>2</sub>, rozcieńczonych zasad w obecności KNO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub> i innych utleniaczy. Jego twardość według Mohsa wynosi 9,5, a według Vickersa 24,5 GPa.

### 2.3.1. Osadzanie

Elektrochemiczne niklowe warstwy dyspersyjne, podobnie jak standardowe warstwy niklowe, można otrzymywać z wielu kąpiel. Największe znaczenie mają kąpiele typu Wattsa i amidosulfonianowe. Kąpiel amidosulfonianową zaleca się stosować do tworzenia warstw o małych naprężeniach wewnętrznych, dużej twardości i znacznej odporności na ścieranie. Przykłady składu stosowanych kąpiel przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Przykłady kąpiel, które razem z cząstkami stałymi są stosowane do osadzania dyspersyjnych warstw niklu

Table 2. Examples of baths applied for deposition of nickel composite coatings

Rodzaj kąpeli	Skład kąpeli, $c_i$ , g/dm <sup>3</sup>				pH	Warunki osadzania		Lit.
	NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Inne składniki		$t$ , °C	$j_k$ , A/dm <sup>2</sup>	
Wattsa	300 330 300–350	40 45 50–60	35 25 36–42	2-butyn-1,4-diol 0,4; sacharyna 0,8 sacharyna 0,5; naftalen 0,5 MgSO <sub>4</sub> 10–40	3,8–4,2 2,8–3,5	50–55 48–54	5 1,5–4	[3] [205] [207]
chlorkowo-siarczanowa	70–200	175–200	30–50		1,5–4	40–70	2–13	[153]
siarczanowa	240–300		30	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 20	1,5–2,7	35–54	1,5–4	
chlorkowa		240–300	25–30	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Co 9; proponian amonu 4	1,5–3,8	15–65	2–15	[153]
fluoro-boranowa			30	Ni(BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> 300	2,7–3,5	37–76	2–20	[153]
octanowo-chlorkowa		30		Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 187; HCl do pH 5; sacharyna; 2-butyn-1,4-diol; DL-aspargina	5	50	2–15	[41, 42]
octanowo-siarczanowa	175	30		Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 187; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> do pH 5; sacharyna; 2-butyn-1,4-diol; DL-aspargina	4,5	50	2–15	[41, 42]
amidosulfonianowa		40–60 20–50 3	30–40 20–40 30	Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 250–400 Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 300–400 Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O 340	4,5–5,2 2–4 4,5±0,2	60 40–60 40	1 1–20 1–4	[135] [208] [7]

Ważnymi składnikami kąpieli są dodatki substancji organicznych, głównie związających i blaskotwórczych. Przy otrzymywaniu warstw dyspersyjnych spełniają one również dodatkowe funkcje w porównaniu z konwencjonalnymi procesami galwanicznymi.

### 2.3.2. Odporność na ścieranie

Zwiększenie odporności na ścieranie to jedna z najważniejszych korzyści, jakie można uzyskać w wyniku wprowadzenia cząstek stałych, w tym również SiC, do niklu. Najkorzystniejsze zmiany występują, gdy są to ziarna jednorodnie w kształcie i wąskiej frakcji z przedziału od 1 do 10  $\mu\text{m}$  [29]. W zależności od rodzaju kąpieli, zawartości SiC w zawiesinie, jego frakcji i warunków elektrolizy otrzymane warstwy dyspersyjne wykazują od 1,5 do 15 razy większą odporność na ścieranie niż zwykłe warstwy niklu [79, 123, 152]. Zakresy zalecanych zawartości proszku różnią się nawet o 2 rzędy, od około 1,5  $\text{g}/\text{dm}^3$  (dla Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [35] do 250  $\text{g}/\text{dm}^3$  (dla Ni/SiC) [29]. Bardzo obiecujące rezultaty uzyskano po wprowadzeniu do warstw niklowych włókien SiC długości do 50  $\mu\text{m}$  i średnicy od 0,2 do 1  $\mu\text{m}$  [51, 209, 210].

Wyraźne zwiększenie odporności na ścieranie występuje po wprowadzeniu cząstek węgla krzemu do niklowych warstw otrzymywanych chemicznie. Ubytek masy podczas badań ścieralności warstwy Ni-P wynosił 9,6 mg, natomiast w tych samych warunkach tarcia dla Ni-P/SiC uzyskano zaledwie 5,5 mg [114].

W warunkach suchego tarcia warstwy dyspersyjne niklu zużywają się 3 razy wolniej niż wiele gatunków stali [21]. Pod względem odporności na ścieranie dyspersyjne warstwy niklu można przyrównać do stali po azotowaniu [131]. Zasadniczym ich zadaniem jest zastąpienie warstw chromu technicznego [7, 29, 76].

### 2.3.3. Mikrotwardość

Największą twardość wykazują warstwy niklu osadzone z kąpieli chlorkowej, nieco mniejszą z kąpieli Watts'a, i kolejno z kąpieli amidosulfonianowej i fluoroborowanej [4]. Twardość warstwy niklu zwiększa się ze wzrostem gęstości prądu. Warstwy otrzymane z kąpieli amidosulfonianowej dla gęstości prądu  $j_k = 1 \text{ A}/\text{dm}^2$  mają mikrotwardość około 4,0 GPa (400  $\text{kG}/\text{mm}^2$ ), a dla  $j_k = 6 \text{ A}/\text{dm}^2$  około 4,8 GPa [7].

Zwiększenie mikrotwardości warstw niklu można uzyskać, wprowadzając do nich cząstki stałe na drodze współosadzania z zawiesiny. Efekt ten jest proporcjonalny do wywołanego stopnia destrukcji sieci krystalicznej [68]. Twardość niklu w największym stopniu zwiększają tlenki i węgliki (o około 0,8–2,0 GPa) [21]. Do otrzymywania dyspersyjnych warstw niklu najczęściej poleca się kąpiel amidosulfonianową. W zależności od użytej substancji współosadzanej i od warunków osadzania uzyskane z niej warstwy wykazują twardość od 4,2 do 5,6 GPa [131]. Dla warstw metalowych zawierających SiC obserwowano wzrost twardości ze wzrostem ilości węgla krzemu od 1 do 8% [25, 29]. W celu osiągnięcia maksymalnej twardości zaleca się używać od 20 do 160  $\text{g}/\text{dm}^3$  węgla krzemu w zawiesinie, lecz rezultaty różnych autorów znacznie różnią się między sobą.

Twardość warstw niklu zawierającego 10–11% wag. fosforu otrzymanych na drodze chemicznej wynosi około 6,0 GPa [47, 147]. Ze zwiększeniem ilości fosforu w warstwie jej twardość maleje. Wprowadzenie do Ni–P (6% P) SiC w ilości około 2,5% wag. powoduje zmianę twardości z 5,1 do około 6,5 GPa [36].

#### 2.3.4. Wpływ obróbki cieplnej na właściwości warstw Ni/SiC

Obróbka cieplna dyspersyjnych warstw Ni/SiC (oraz innych dyspersyjnych warstw niklu) wpływa na ich twardość, odporność na ścieranie, naprężenia wewnętrzne itd. Dotyczy to w jednakowym stopniu powłok elektrolitycznych, jak i otrzymywanych na drodze chemicznej.

Zmiana twardości w wyniku obróbki cieplnej zależy przede wszystkim od temperatury wygrzewania i czasu procesu. Badania prowadzone w różnych laboratoriach wskazują, że począwszy od obróbki w temperaturze 200 °C można oczekiwać zwiększenia twardości dyspersyjnych warstw niklu, jeśli czas wygrzewania wynosi co najmniej kilkanaście godzin [36]. Najczęściej wzrost twardości dla tak niskiej temperatury jest niewielki. Po obróbce w temperaturze 290 °C przez 5 godzin uzyskano natomiast dwukrotne zwiększenie twardości z 5,0–7,0 GPa na 13,0 GPa [61, 88]. Ze wzrostem temperatury, w jakiej przebiega proces, obserwowano zwiększenie twardości, a wartość maksymalną osiągnięto dla 400 °C i czasu obróbki cieplnej wynoszącego jedną godzinę. Stosowanie wyższej temperatury daje niewielkie efekty [114, 115], a nawet może prowadzić do zmniejszenia twardości poniżej wartości uzyskanej dla warstwy bez obróbki cieplnej [25, 36]. Dla każdej temperatury obróbki cieplnej można ustalić optymalny czas wygrzewania. Czas ten dla 200 °C wynosi około 17 godzin, dla 250 °C – 14 godzin, natomiast dla temperatury od 350 do 450 °C jest najkrótszy i wynosi około 1 godziny [36].

Wyraźne zmiany strukturalne w warstwie Ni/SiC mogą zachodzić podczas wygrzewania w temperaturze powyżej 600 °C [107, 123]. Obróbka cieplna w temperaturze 600 °C prowadzi do szeregu reakcji chemicznych, w wyniku których tworzy się układ zawierający wiele warstw znajdujących się między węglikiem krzemu a niklem: SiC–Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>–Ni<sub>3</sub>Si–grafit–Ni [107]. Obserwowano zwiększenie plastyczności (około dwukrotne) i odporności na rozerwanie. Stwierdzono, że warstwy Ni<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> na granicy SiC i Ni powstają również w wyniku wygrzewania powłok w temperaturze 800 i 1000 °C w próżni przez odpowiednio 30 i 15 minut [59]. W tak wysokich temperaturach zwiększa się masa próbki w wyniku utleniania warstwy dyspersyjnej [109].

Na powierzchni warstwy Ni/SiC po obróbce w temperaturze 427 °C powstaje cienka warstwa SiO<sub>2</sub>, która jednak nie zmienia twardości materiału. Warstewka SiO<sub>2</sub> może występować na proszku węgla krzemu już w temperaturze otoczenia, a jej grubość zależy od rodzaju SiC (wielkości ziarna, ilości zanieczyszczeń, producenta) [203]. Mimo że podczas reakcji węgla krzemu z tlenem w temperaturze pokojowej następuje zmniejszenie potencjału termodynamicznego, to jej szybkość w tych warunkach jest praktycznie równa zero [199].

Mikrotwardość dyspersyjnych warstw niklu po obróbce cieplnej w wysokiej temperaturze jest również funkcją odległości od podłoża. W tym wypadku trzeba uwzględnić przemiany zachodzące między warstwą niklu a metalem podłoża. Warstwa taka na podłożu stalowym po procesie wysokotemperaturowego utlenienia (1000 °C) wykazuje maksymalną twardość w odległości 30–40 µm od podłoża, a dyspersyjna warstwa Ni/SiC około 15–20 µm od podłoża. Zmiana twardości następuje wskutek tworzenia się Ni<sub>3</sub>Fe o twardości 1–3 GPa [70].

Duże zwiększenie mikrotwardości w wyniku obróbki cieplnej uzyskano również dla dyspersyjnych warstw niklu otrzymywanych chemicznie. W tym wypadku obserwowane zmiany są związane głównie z obecnością fosforu. Badania warstw Ni–P wykazują, że wygrzewanie w 200 °C nie powoduje zmiany twardości. Obróbka w 260 °C znacznie zwiększa twardość, lecz wygrzewanie nie może trwać krócej niż 4 godziny [47, 64]. Zwiększenie twardości jest wynikiem powstawania bardzo twardego związku międzymetalicznego Ni<sub>3</sub>P [36, 47]. Ze wzrostem temperatury lub czasu obróbki wzrasta ilość Ni<sub>3</sub>P i stopniowo zwiększa się twardość warstwy. Maksymalną twardość warstwa Ni–P osiąga po wygrzewaniu w temperaturze 380–400 °C. W temperaturze 400 °C wystarcza pół godziny, aby osiągnąć maksymalną twardość [47]. Przy zawartości 11% P uzyskuje się  $\mu\text{HV}_{100} = 10,4$  GPa, czyli tyle samo, ile dla chromu technicznego. Dalszy wzrost temperatury obróbki cieplnej powoduje aglomerację Ni<sub>3</sub>P i w rezultacie zmniejszenie twardości.

Węglík krzemu wprowadzony do otrzymywanych chemicznie warstw niklu również wpływa na ich twardość. Warstwa Ni–P/SiC ma twardość 5,4 GPa, a po obróbce w 400 °C wzrasta ona do 11,3–11,9 GPa [20, 37, 44, 93, 114, 115]. Warstwa Ni–P bez SiC, otrzymana w podobnych warunkach i po identycznej obróbce cieplnej, odznacza się twardością 10,1 GPa [44]. Obróbka w 600 °C daje gorsze rezultaty ( $\mu\text{HV} = 9,1$  GPa) [114, 115].

Porównanie twardości warstw chromowych i dyspersyjnych warstw Ni/SiC po obróbce cieplnej wykazuje na przewagę tych ostatnich. Twardość chromu technicznego bezpośrednio po osadzeniu wynosi około 9,5 GPa, a warstw Ni–P/SiC (6% P; 2,5% SiC) około 6,5 GPa. Jednak już po wygrzewaniu w  $t = 200$  °C dla chromu obserwuje się zmniejszenie twardości do 7,6 GPa, a dla Ni–P/SiC zwiększenie do 8,1 GPa. W temperaturze 400 °C zmiany są jeszcze większe. Twardość chromu wynosi wówczas 7,2 GPa, a Ni–P/SiC 11,5 GPa [36].

Twarde cząstki tlenków i węglików obecne w warstwie niklu zwiększają jej odporność na ścieranie [36, 82, 88, 107, 114, 115, 146]. Warstwy Ni–P/SiC po obróbce cieplnej mają większą odporność na ścieranie nie tylko od warstw Ni–P, lecz również od warstw chromu technicznego [150]. Po obróbce w temperaturze 290 °C przez 5 godzin odporność warstwy Ni–P/SiC na ścieranie wzrasta 2–5 razy [88]. Najlepsze efekty uzyskiwano w 400 °C. Po obróbce w temperaturze wyższej od 400 °C cienka warstwa SiO<sub>2</sub> powstająca na powierzchni warstwy Ni/SiC zmniejsza współczynnik tarcia materiału [82].

Często zakres temperatury obróbki cieplnej, w którym następuje zwiększenie mikrotwardości niklu, nie pokrywa się z zakresem maksymalnego zwiększenia odporności na ścieranie [47].

#### 2.4. Aluminium jako podłoże pod warstwy nakładane elektrochemicznie

W literaturze spotyka się wiele informacji o pokrywaniu stopów aluminium warstwami metali, najczęściej chromem, ale również niklem, miedzią i cynkiem. Zasadniczo brak jest jednak doniesień o nakładaniu na aluminium warstw dyspersyjnych.

Aluminium jest metalem bardzo reaktywnym. Na powietrzu i w roztworach wodnych na jego powierzchni wytwarza się natychmiast warstwa tlenkowa. Stanowi ona poważne utrudnienie przy pokrywaniu aluminium i jego stopów metalowymi warstwami elektrolitycznymi. Niemniej znanych jest wiele metod przygotowania takich powierzchni do pokrywania warstwami metalu, zapewniających dobrą przyczepność wytworzonej warstwy. Wymaga to szczególnie starannego wykonania. Po obróbce mechanicznej i odłuszczeniu próbki zaleca się jej wytrawienie z zabezpieczeniem przed szybkim wytworzeniem warstwy tlenkowej. Trawienie prowadzi się zazwyczaj wieloetapowo w różnych roztworach. Przed właściwą warstwą metalu zazwyczaj nanosi się podwarstwy na drodze chemicznej.

Najprostsze trawienie aluminium można wykonać w roztworze NaOH o stężeniu od 40 do 100 g/dm<sup>3</sup>, w temperaturze 70–80 °C lub kolejno w roztworach NaOH i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Niewłaściwe dobranie stężenia, temperatury i czasu może prowadzić np. do zbyt intensywnego roztwarzania metalu i uzyskania szorstkiej powierzchni [103]. Wiele ze znanych metod trawienia aluminium polega na stosowaniu roztworów HNO<sub>3</sub> i HF w różnych warunkach. Możliwe jest trawienie anodowe w roztworach HCl, HF lub H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [69, 124].

Warstwę metalu można nakładać bezpośrednio na aluminium, jednak typową procedurą mającą na celu zwiększenie przyczepności elektrolitycznych warstw metalowych jest cynkowanie podłoża w roztworach cynkanowych, których głównymi składnikami są NaOH i ZnO [62, 89, 92, 100, 101, 127, 148, 192]. Cienkie, równe i zwarte warstwy cynku dobrze przylegają do podłoża i znacznie poprawiają jakość właściwej warstwy. Właściwości podwarstwy cynku zależą od składu i temperatury roztworu oraz stanu powierzchni aluminium. Grubość osadzonego cynku zależy od stężenia NaOH. W roztworach o małych stężeniach powstają warstwy grubokrystaliczne i słabo zwarte, w roztworach stężonych zaś w temperaturze do 30 °C uzyskuje się cynk drobnokrystaliczny i dobrze związany z aluminium. Ze wzrostem temperatury rośnie szybkość osadzania, ale równocześnie zwiększa się agresywność roztworu, co negatywnie wpływa na jakość i przyczepność warstwy. Cynkowanie w roztworach cynkanu sodu ma także pewne wady. Jedną z nich jest możliwość zanieczyszczenia kąpeli do niklowania jonami cynku, co szczególnie w kąpeli Wattsa powoduje zwiększenie naprężeń oraz pogorszenie wyglądu otrzymanych warstw niklowych. Oprócz podwarstwy cynku stosuje się również inne nakładane chemicznie podwarstwy, np. niklu lub miedzi.

### 3. Założenia i cel pracy

Analiza doniesień literaturowych wykazuje, że współosadzając z metalem cząstki stałe znajdujące się w zawiesinie, można uzyskać warstwy dyspersyjne o bardzo korzystnych właściwościach w porównaniu z warstwami z samego metalu. W publikacjach różnych autorów brak jest jednak zgodności w interpretacji wielu elementów kolejnych etapów tworzenia warstw dyspersyjnych oraz w określeniu znaczenia poszczególnych parametrów procesu. Łącząc te fakty, można przewidywać, że w najbliższych latach nastąpi intensywny rozwój badań mechanizmów otrzymywania warstw dyspersyjnych, programowania ich właściwości i gwałtowne zwiększenie zastosowania w różnych dziedzinach techniki.

Celem pracy jest zaproponowanie podstaw technologii pokrywania podłoża aluminiowego warstwą Ni/SiC w kąpieli Watta modyfikowanej SiC i dodatkami organicznymi, określenie mechanizmu otrzymywania tych warstw w zależności od warunków hydrodynamicznych, a także zbadanie struktury i właściwości warstw w aspekcie ich zastosowań trybologicznych.

Do badań wybrano układ: nikiel-węgiel krzemu (Ni/SiC). Wybór niklu był podyktowany jego powszechnym zastosowaniem do tworzenia warstw galwanicznych, w tym również dyspersyjnych. Zastosowanie kąpieli Watta wiąże się z dostępnością i stosunkowo niską ceną jej składników oraz z tym, że proces elektroosadzania niklu z tej kąpieli został dokładnie zbadany. Zalecane niekiedy kąpiele amidosulfonianowe, mimo że dają dobre warstwy, nie mają wymienionych zalet. Węgiel krzemu odznacza się bardzo dużą twardością i współosadzany z metalem powinien zwiększać twardość warstwy oraz jej odporność na ścieranie, a tym samym przedłużać okres pracy w warunkach tarcia. Jako kryterium oceny właściwości warstw dyspersyjnych korzystne jest porównywanie jej właściwości z właściwościami warstwy chromu.

Zachodzi więc potrzeba wykonania systematycznych badań doświadczalnych, obejmujących następujące zagadnienia:

- **Adsorpcja jonów na cząstkach SiC w zawiesinie.** Wyznaczenie czynników związanych ze składem kąpieli i właściwościami proszku węgla krzemu, wpływających na proces adsorpcji jonów na powierzchni SiC. Opisanie tej zależności. Ustalenie roli elektroforezy w transporcie jonów do katody. Określenie znaczenia adsorpcji jonów na proszku w kolejnych etapach tworzenia warstw dyspersyjnych.

- **Przebieg procesu elektrodowego redukcji jonów  $Ni^{2+}$ .** Określenie wpływu cząstek SiC obecnych w zawiesinie na przebieg procesu katodowego redukcji jonów  $Ni^{2+}$ , także w obecności dodatków organicznych.

- **Warunki hydrodynamiczne w elektrolizerze.** Wykazanie zależności między warunkami hydrodynamicznymi w elektrolizerze a jednorodnością składu warstw dyspersyjnych. Ustosunkowanie się do przedstawianych w literaturze zależności między intensywnością mieszania a możliwością współosadzenia cząstek stałych. Przedstawienie problemów pojawiających się przy otrzymywaniu warstw dysper-

syjnych na elementach o złożonym profilu i ocena możliwości ich wyeliminowania lub zmniejszenia.

- **Przyczepność warstw Ni/SiC do podłoża.** Zaproponowanie sposobu obróbki powierzchniowej odlewniczych stopów aluminium zapewniającego dobrą przyczepność warstw Ni/SiC.

- **Struktura warstw niklu i dyspersyjnych warstw niklu.** Wykazanie wpływu obecności w kąpeli cząstek stałych współosadzanych z metalem na strukturę warstw dyspersyjnych dla różnych parametrów procesu. Określenie tekstury warstw Ni/SiC otrzymywanych z kąpeli zawierającej SiC i dodatki organiczne powszechnie stosowane w praktyce galwanicznego niklowania.

- **Właściwości warstw Ni/SiC.** Określenie zależności między warunkami elektrolizy, ilością współosadzonego proszku a właściwościami warstwy. Zaproponowanie warunków otrzymywania warstw dyspersyjnych niklu z węglikiem krzemu. Porównanie właściwości warstw niklowych, chromowych i dyspersyjnych Ni/SiC. Opracowanie warunków obróbki cieplnej zapewniającej optymalną zmianę właściwości warstwy.

## 4. Materiały i aparatura

Otrzymywanie warstw dyspersyjnych wiąże się z potrzebą zdefiniowania następujących elementów: proszku współosadzanego z metalem, kąpeli galwanicznej i materiału podłoża. W odniesieniu do proszku najważniejsze jest podanie jego uziarnienia, klasy czystości i struktury krystalicznej, a do kąpeli – składu, stężenia poszczególnych składników, zastosowanych dodatków oraz sposobu jej przygotowania. Procesy zachodzące podczas elektrolizy w dużej mierze mogą zależeć od materiału katody.

### 4.1. Proszek węgla krzemu

Substancją współosadzaną z niklem była odmiana  $\beta$  węgla krzemu (typ diamentu). W badaniach używano SiC dwóch różnych producentów: Zakładów „Korund” w Kole (oznaczanego: „S”) i importowanego z Austrii („N”, firma Treigacher).

Ze względu na duży rozmiar ziarna węgiel krzemu „S” zmielono w młynach strumieniowych. Po mieleniu rozdzielano go na frakcje w separatorze. Proszek „N”, znacznie drobniejszy, był od razu rozdzielany na frakcje. Ustalono następujące przedziały wielkości ziarna: 0–4  $\mu\text{m}$ , 2–7  $\mu\text{m}$ , 5–10  $\mu\text{m}$  i pozostałość.

Oba rodzaje SiC stosowano w postaci proszku bezpośrednio od producenta („no”) i po wstępnym oczyszczeniu („o”). Oczyszczanie prowadzono w  $\text{HNO}_3$  (1:1) w temperaturze 70 °C przez 15 minut. Używano 20 ml kwasu do oczyszczenia 1 g SiC. Na-



stępnie węglík odsączano i płukano wodą redestylowaną do uzyskania obojętnego odczynu wody.

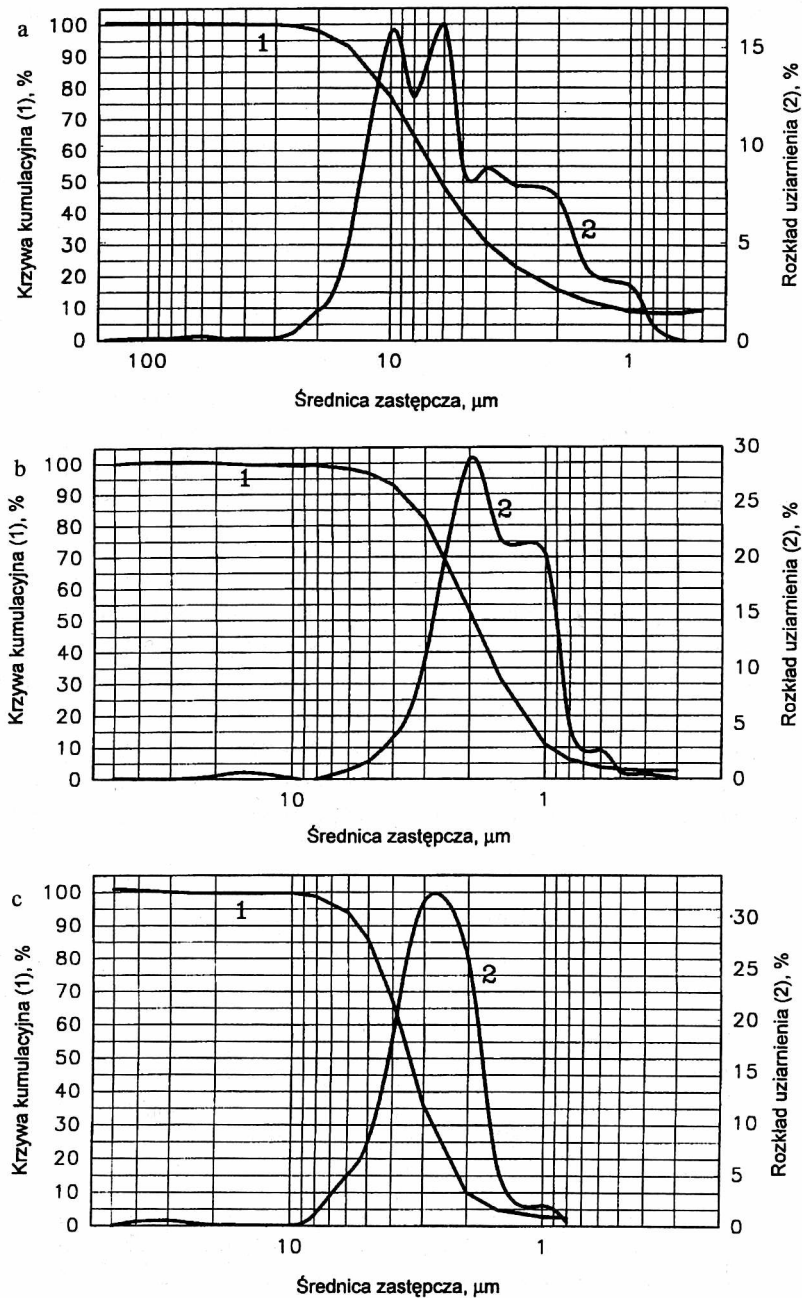
#### 4.1.1. Uziarnienie i powierzchnia właściwa proszku

Węglík krzemu używany do otrzymywania warstw dyspersyjnych powinien odznaczać się niewielkim przedziałem wielkości ziarna. Proszek SiC przed rozdzieleniem na frakcje oraz poszczególne frakcje uzyskane w separatorze poddano analizie granulometrycznej (rys. 1). Przeprowadzone analizy wykazują, że w materiale wyjściowym dla proszku „N” dominuje ziarno o średnicy od 2 do 10  $\mu\text{m}$ . W przedziale 0–10  $\mu\text{m}$  mieści się 77% wag. całego węglíka krzemu. Uzyskana po rozdzieleniu frakcja 0–4  $\mu\text{m}$  zawiera około 93% wag. ziaren (zarówno „no” jak i „o”) w tym przedziale (rys. 1b), a frakcja 2–7  $\mu\text{m}$  około 87% wag. węglíka krzemu odpowiadającego tym rozmiarom (rys. 1c). W tym ostatnim wypadku tylko 1% wag. ziarna ma średnicę większą niż 8  $\mu\text{m}$ . Proszek SiC z frakcji 5–10  $\mu\text{m}$ , używany w badaniach sporadycznie, zawiera około 75% wag. ziaren z tego przedziału. Reszta to przede wszystkim proszek drobniejszy, głównie o wielkości 3–5  $\mu\text{m}$ . Rozkład uziarnienia w poszczególnych frakcjach proszku „S” jest bardzo podobny do rozkładu uziarnienia proszku „N”.

Powierzchnię właściwą proszku SiC określano metodą termodesorpcji azotu za pomocą urządzenia „Gemini 2360”. Zwraca uwagę duża różnica między powierzchniami właściwymi proszku „S” i „N”, świadcząca o znacznie większej porowatości SiC „N”. Większą powierzchnię właściwą wykazują proszki, które oczyszczano w  $\text{HNO}_3$ , a zwłaszcza dotyczy to proszku „S”. Wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Powierzchnia właściwa proszku SiC  
Table 3. The specific surface area of SiC powder

SiC		Powierzchnia właściwa, $\text{m}^2/\text{g}$	
Rodzaj	Frakcja, $\mu\text{m}$	BET wielopunktowa	Izoterma Langmuira
„N no”	0–4	72,4	108,6
„N o”	0–4	78,7	110,0
„N no”	2–7	34,9	52,4
„N o”	2–7	31,0	48,7
„S no”	0–4	4,8	7,3
„S o”	0–4	7,9	11,1
„S no”	2–7	1,9	3,0
„S o”	2–7	3,5	4,9



Rys. 1. Rozkład granulometryczny SiC „N no”: a) przed rozdzieleniem na frakcje, b) dla frakcji 0–4 μm, c) dla frakcji 2–7 μm (c)  
 Fig. 1. Granulometric distribution of the „N no” SiC: a) before separation into fractions, b) for the 0–4 μm fraction, c) for the 2–7 μm fraction

## 4.1.2. Zawartość domieszek

Ponieważ w przeprowadzonych badaniach stosowano proszek techniczny, należało oznaczyć zawartość znajdujących się w nim domieszek. Ważnym zadaniem było też oznaczenie zmian składu proszku podczas jego wstępnego oczyszczania w kwasie.

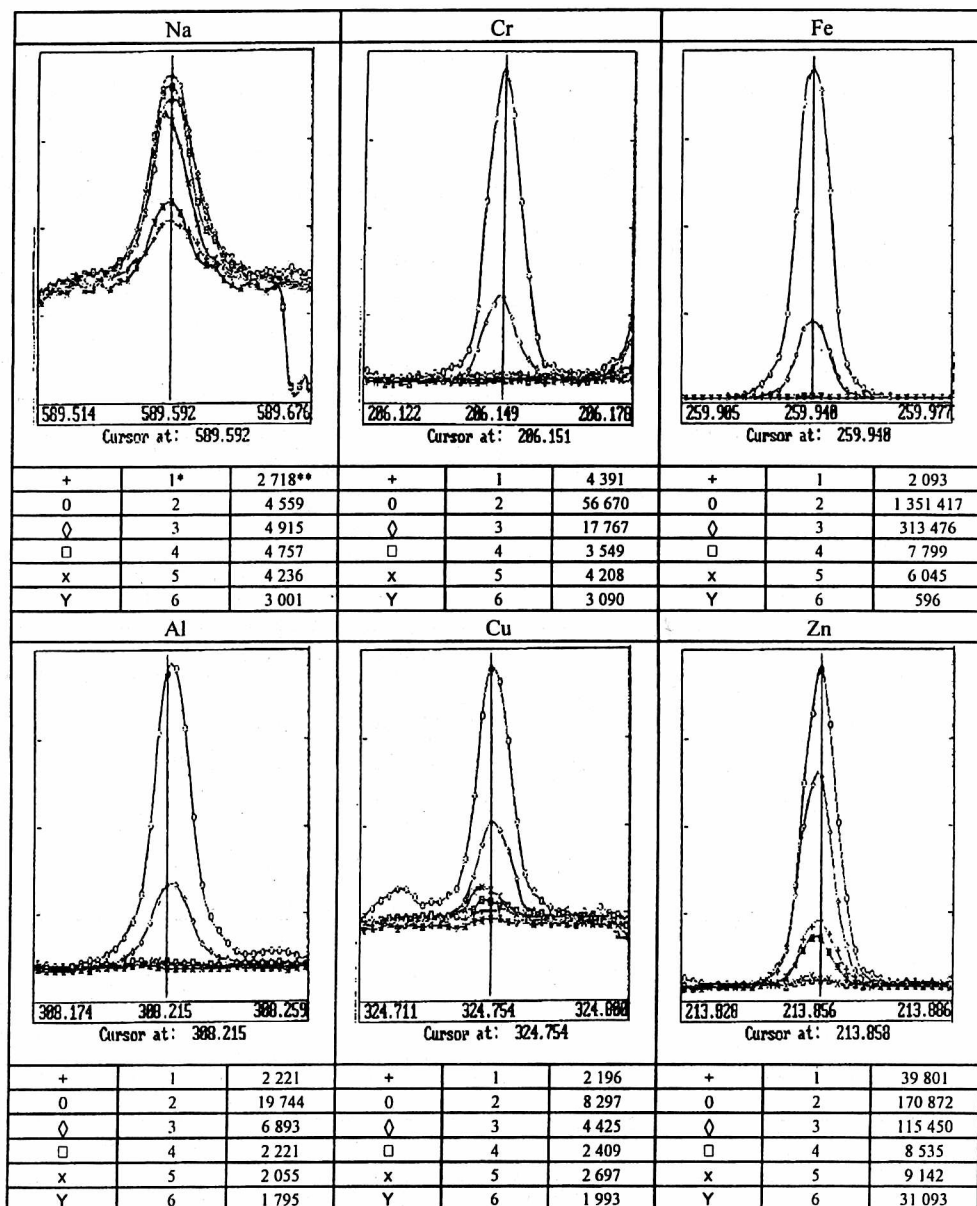
Domieszki znajdujące się w proszku węgla krzemu oznaczano głównie przez analizę  $\text{HNO}_3$  stosowanego do jego oczyszczania. Domieszki przechodzące do kąpieli (roztwory  $\text{NiSO}_4$  o różnym pH) oznaczano analizując te kąpiele przed i po umieszczeniu w nich proszku. Sposób przygotowania próbek opisano w tabeli 4. Badania wykonano za pomocą spektrometru plazmowego Philips Analytical PU 7000. Przeprowadzono analizę ilościową na zawartość Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Fe i Ni oraz analizę jakościową na obecność Ti, V, Sc, Sr, Pt, Si, P, Pb, Na, Mn, Mo, Ca, Mg, Cu, Co, B, Ag i Zn. Na rysunku 2 przedstawiono fragmenty widm odpowiadające maksimum absorpcji oznaczanych pierwiastków. Wielkość maksimum pozwala ocenić ilość zanieczyszczeń w obu rodzajach proszków oraz określić, w jakim stopniu przechodzą one do kąpieli. W tabeli 5 umieszczono wyniki oznaczeń analitycznych wybranych metali.

Tabela 4. Sposób przygotowania próbek do analizy za pomocą spektrometru plazmowego  
Table 4. The method of preparation of the samples analysed using a plasma spectrometer

Nr próbki	Opis próbki poddanej analizie
1	$\text{HNO}_3$ (1:1) po rozcieńczeniu $10\times$ – tło
2	$\text{HNO}_3$ (1:1), którym oczyszczano 1 g SiC („N”, frakcja 0–4) i rozcieńczano do $50\text{ cm}^3$
3	$\text{HNO}_3$ (1:1), którym oczyszczano 1 g SiC („S”, frakcja 0–4) i rozcieńczano do $50\text{ cm}^3$
4	roztwór $\text{NiSO}_4$ ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ ) – tło
5	roztwór $\text{NiSO}_4$ ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ , pH = 4), w którym przez 24 h znajdował się SiC („N no”, $c_{\text{SiC}} = 10\text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4)
6	roztwór $\text{NiSO}_4$ ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}\text{ mol/dm}^3$ , pH = 6), w którym przez 24 h znajdował się SiC („N no”, $c_{\text{SiC}} = 10\text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4)

Tabela 5. Zawartość wybranych metali w próbkach opisanych w tabeli 4  
Table 5. The content of selected metals in the samples described in Table 4

Nr próbki	Zawartość metalu w roztworze, ppm ( $\text{mol/dm}^3$ )						
	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Fe	Ni
1	0,26 ( $9,60 \cdot 10^{-5}$ )	0,03 –	0,48 ( $1,19 \cdot 10^{-5}$ )	0,00 –	0,02 –	0,21 ( $3,79 \cdot 10^{-6}$ )	0,02 –
2	18,73 ( $6,94 \cdot 10^{-4}$ )	1,04 ( $7,59 \cdot 10^{-6}$ )	114,7 ( $2,86 \cdot 10^{-3}$ )	0,00 –	1,41 ( $2,71 \cdot 10^{-5}$ )	223,7 ( $4,00 \cdot 10^{-3}$ )	5,16 ( $8,79 \cdot 10^{-5}$ )
3	5,11 ( $1,89 \cdot 10^{-4}$ )	0,22 ( $1,60 \cdot 10^{-6}$ )	11,50 ( $2,87 \cdot 10^{-4}$ )	0,44 ( $3,91 \cdot 10^{-6}$ )	0,25 ( $4,80 \cdot 10^{-6}$ )	57,13 ( $1,02 \cdot 10^{-3}$ )	1,56 ( $2,66 \cdot 10^{-5}$ )
4	0,00 –	0,01 –	0,04 –	0,00 –	0,00 –	0,00 –	0,00 –
5	0,38 ( $1,41 \cdot 10^{-5}$ )	0,19 ( $1,41 \cdot 10^{-6}$ )	8,98 ( $2,24 \cdot 10^{-4}$ )	0,00 –	0,01 –	0,96 ( $1,73 \cdot 10^{-5}$ )	0,00 –
6	0,14 ( $5,22 \cdot 10^{-6}$ )	0,03 –	10,30 ( $2,57 \cdot 10^{-4}$ )	0,00 –	0,00 –	0,62 ( $1,12 \cdot 10^{-5}$ )	0,00 –



Rys. 2. Widma próbek opisanych w tabeli 4, uzyskane na spektrometrze plazmowym w zakresach długości fal odpowiadających wybranym pierwiastkom (\* – numer próbki, \*\* – wysokość pików)  
 Fig. 2. Spectra for the samples described in Table 4, obtained in a plasma spectrometer in the ranges of wave lengths corresponding to selected elements (\* – sample number, \*\* – peak height)

Podczas oczyszczania proszku w roztworze kwasu azotowego (V) przechodzą do niego jony żelaza, glinu i wapnia oraz znacznie mniejsze ilości jonów niklu, chromu

i baru. Zawartość pozostałych analizowanych pierwiastków mieści się w granicach tła. Proszek przed i po oczyszczeniu różni się składem. Proszek „N” zawiera kilkakrotnie więcej domieszek w porównaniu z proszkiem „S”. Szacunkowe zawartości domieszek metali znajdujących się w proszku SiC, obliczone z ich ilości przechodzących do HNO<sub>3</sub> podczas oczyszczania, przedstawiono w tabeli 6. Domieszki obecne w proszku „N no” przechodzą do roztworu NiSO<sub>4</sub> o pH = 4 i pH = 6 w niewielkiej ilości. Można założyć, że zanieczyszczenie kąpieli przy stosowaniu proszku „S no” będzie zdecydowanie mniejsze niż przy „N no”, a z proszków „N o” i „S o” do kąpieli mogą dostawać się jedynie śladowe ilości poszczególnych pierwiastków.

Tabela 6. Szacunkowa zawartość wybranych metali w proszku SiC „N no” obliczona z analizy HNO<sub>3</sub> służącego do oczyszczania  
Table 6. Estimated content of selected metals in the SiC „N no” powder evaluated from the analysis of HNO<sub>3</sub> used in purification

Rodzaj proszku	Domieszki, % wag.						
	Al	Ba	Ca	Cd	Cr	Fe	Ni
„N”	$9,4 \cdot 10^{-2}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	0,57	–	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1,12	$2,6 \cdot 10^{-2}$
„S”	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,29	$7,8 \cdot 10^{-3}$

#### 4.2. Zawiesinowa kąpiel galwaniczna

W badaniach stosowano kąpiel typu Wattsa o składzie (g/dm<sup>3</sup>): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 300, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 35, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 35 i pH = 3,8 ± 0,3. W znacznej części pomiarów użyto roztworów siarczanu niklu i chlorku niklu. W niektórych doświadczeniach do roztworów dodawano substancje organiczne: sól sodową siarczanu dodecyłu (SDS – 98%, Aldrich), 2-butyn-1,4-diol („But” – 99%, Aldrich) oraz sacharynę („Sach” – 98%, Aldrich oraz Spółdzielnia Pracy Galenus, Warszawa), powszechnie używane w kąpielach do galwanicznego niklowania

Kąpiel zawiesinową przygotowano przez dodanie do roztworu Wattsa odpowiedniej ilości proszku w postaci papki, w której węgiel krzemu był zmieszany wstępnie z niewielką ilością kąpieli Wattsa lub roztworu NiSO<sub>4</sub>.

#### 4.3. Katoda. Materiał podłoża

Jako materiał katodowy stosowano najczęściej odlewniczy stop aluminium AK12 o składzie (% wag.): Si – 11,5–13, Cu – 0,8–1,5, Mg – 0,8–1,5, Ni – 0,3–1,3, reszta Al [212], stosowany na odlewy tłoków silników spalinowych. Dyspersyjne warstwy niklowe osadzano również na innych stopach aluminium (np. AK11) oraz, w nielicznych doświadczeniach, na stali węglowej i niklu. W części doświadczeń użyto elektrod z węgla szklatego produkcji firmy Hadis z Lublina.

Anody niklowe umieszczano w kąpielach bez worków ochronnych.

#### 4.4. Aparatura pomiarowa

Proszek SiC mielono w młynie strumieniowym typu 100FSG firmy Alpine, w którym cząstki zawieszane w strumieniu przepływającego gazu zderzają się ze sobą i wskutek wzajemnego tarcia ulegają rozdrobnieniu. Rozdzielanie na frakcje prowadzono w separatorze tej samej firmy. Powierzchnię właściwą proszku SiC określano metodą termodesorpcji azotu na urządzeniu „Gemini 2360” z firmy Micromeritics (USA). Zawartość domieszek w węgliku krzemu oznaczano za pomocą spektrometru plazmowego Philips Analytical PU 7000. Urządzenie to stosowano również do analizy składu kąpieli w badaniach adsorpcji na proszku. Analizę kąpieli prowadzono ponadto metodą izotachoforezy kapilarnej na analizatorze EA 100 produkcji słowackiej firmy Villa Labeco [197]. pH kąpieli po wprowadzeniu do niej SiC mierzono w sposób ciągły za pomocą pehametru będącego modulem EMU (elektrochemiczny miernik uniwersalny, wykonany w Zakładzie Fizykochemicznych Metod Analizy Politechniki Wrocławskiej) oraz pehametru cyfrowego typu N517 (MERA TRONIK).

Ładunek cząstek SiC oraz potencjał elektrokinetyczny oznaczano metodą ultramikroskopową. W obserwacjach ruchu cząstek posługiwano się mikroskopem lunetkowym. Do badania rozkładu temperatury w naczynku elektroforetycznym wykorzystano aparaturę termograficzną THV-680, w której detektorem promieniowania podczerwonego jest element zbudowany na antymonku indu, chłodzony ciekłym azotem, o widmowym zakresie czułości od 2 do 5,6  $\mu\text{m}$  [171].

W badaniach woltamperometrycznych stosowano potencjostat z generatorem PG 30/1 wykonany przez Akademicką Spółdzielnię Pracy na licencji Instytutu Chemii Uniwersytetu Łódzkiego, z rejestratorem XY o symbolu KP6801A oraz potencjostat PJT24-1 firmy Tacussel z wirującą elektrodą dyskową typu EDI-101T i komputerowym zapisem wyników.

Aby zbadać wpływ warunków hydrodynamicznych na proces otrzymywania warstw dyspersyjnych metodą elektroosadzania zastosowano wirującą elektrodę dyskową z płynną regulacją prędkości obrotowej.

Powierzchnię warstwy oraz zgłady poprzeczne badano za pomocą mikroskopu elektronowego Stereoscan 180 firmy Cambridge Instruments zaopatrzonego w układ do mikroanalizy rentgenowskiej typu EDS (Link Systems) z detektorem półprzewodnikowym (KeveX), umożliwiającym identyfikację pierwiastków o liczbie atomowej większej od 10. Stosowano powiększenia od 100 do 3000 razy. Do obserwacji powierzchni i oceny przyczepności warstw do podłoża używano mikroskopu metalograficznego (C. Zeiss Jena) z przystawką fotograficzną (powiększenie: 50 $\times$ ).

Pomiary rentgenowskie wykonano za pomocą dyfraktometru proszkowego DRON-2; użyto promieniowania  $\text{CoK}\alpha$  (filtr Fe) (por. p. 10.1).

Mikrotwardość warstw niklowych i dyspersyjnych warstw Ni/SiC oznaczano metodą Vickersa za pomocą mikrotwardościomierza Hanemanna zgodnie z PN-79/H-04361, przy obciążeniu 0,49 N. Badania trybologiczne odporności na ścieranie wykonano na urządzeniu, w którym badana próbka stykała się roboczą powierzchnią z wi-

rującym kontrolnym z żeliwa standardowego. Pomiar prowadzono w reżimie tarcia suchego.

Obróbkę cieplną próbek przeprowadzono w atmosferze powietrza w piecu komorowym FCF 3.5, wykonanym w Zakładzie Elektromechanicznym F. Czyłok w Jastrzębiu Zdroju, z mikroprocesorowym regulatorem temperatury MRT10.

## 5. Adsorpcja jonów niklu i wodoru na cząstkach stałych w zawiesinie

Zgodnie z obecnym stanem wiedzy można przyjąć, że adsorpcja jonów na cząstkach stałych znajdujących się w roztworze odgrywa jeżeli nie dominującą, to bardzo istotną rolę w tworzeniu warstw dyspersyjnych. W roztworach do osadzania niklu na powierzchni cząstek stałych zachodzi adsorpcja jonów metalu osadzanego, jonów wodoru, jonów innych metali znajdujących się w kąpieli oraz innych jonów i cząsteczek.

### 5.1. Metodyka pomiarowa

Do badania adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na powierzchni cząstek SiC użyto roztworu  $NiSO_4$ , który jest podstawowym składnikiem kąpieli Wattsa. Dla porównania użyto również roztworów  $NiCl_2$  oraz kąpieli typu Wattsa. Analizowano ponadto zmianę pH kąpieli po wprowadzeniu do niej proszku SiC. Z powodu ograniczeń analitycznych stosowano roztwory rozcieńczone, o stężeniu jonów niklu  $c_p = 1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  [161], ponieważ analiza ilości zaadsorbowanych jonów  $Ni^{2+}$  nie była wówczas obarczona dużym błędem pomiarowym. Stężenie jonów  $Ni^{2+}$  oznaczano za pomocą spektrometru plazmowego Philips Analytical PU7000.

Pomiary składały się z następujących etapów:

- przygotowanie roztworu elektrolitu przez rozpuszczenie soli niklu w wodzie,
- korekta pH do żądanej wartości za pomocą roztworu  $H_2SO_4$  ( $pH_0$ ),
- pomiar stężenia jonów  $Ni^{2+}$  ( $c_p$ ),
- dodanie do roztworu substancji organicznych i mieszanie roztworu (w części doświadczeń),
- dodanie SiC w postaci papki dla uzyskania określonej zawartości proszku w zawiesinie ( $c_{SiC}$ ),
- intensywne mieszanie przez 30 minut i pomiar pH zawiesiny ( $pH_1$ ),
- pomiar pH zawiesiny po 2 h od momentu dodania SiC ( $pH_2$ ),
- ustalanie równowagi przez okres 24 h i pomiar pH zawiesiny ( $pH_3$ ),
- dodanie do roztworu substancji organicznych i mieszanie roztworu (w części doświadczeń),
- pomiar stężenia jonów  $Ni^{2+}$  ( $c_k$ ),
- obliczenie ilości zaadsorbowanych jonów  $Ni^{2+}$  na powierzchni SiC ( $n_{Ni^{2+}}$  oraz  $n_{\%Ni^{2+}}$ ).

Aby sprawdzić, czy w trakcie pomiarów ustala się stan równowagi adsorpcji na powierzchni proszku SiC, przeprowadzono wstępną serię badań, podczas których dla jednego składu zawiesiny zmieniano czas jej mieszania od 0,5 do 100 godzin.

Tabela 7. Wpływ czasu mieszania roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 8,91 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 4,00$ ) zawierającego SiC („N o”,  $c_{\text{SiC}} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) na ilość zaadsorbowanych jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na proszku węgla krzemu

Table 7. The influence of a stirring time of the  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 8,91 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 4,00$ ) containing SiC („N o”,  $c_{\text{SiC}} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) on the amount of  $\text{Ni}^{2+}$  ions adsorbed on silicon carbide powder

Czas mieszania zawiesiny, h	$c_k^*$		$n_{\text{Ni}^{2+}}^{**}$	
	ppm	mol/dm <sup>3</sup>	%	$\mu\text{mol/g}$
0,5	2,81	$4,79 \cdot 10^{-5}$	46,3	2,06
2	2,83	$4,82 \cdot 10^{-5}$	45,9	2,05
7	2,87	$4,89 \cdot 10^{-5}$	45,2	2,01
25	2,83	$4,82 \cdot 10^{-5}$	45,9	2,05
100	2,85	$4,85 \cdot 10^{-5}$	45,5	2,03

\*  $c_k$  – stężenie końcowe jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w kąpeli zawiesinowej.

\*\*  $n_{\text{Ni}^{2+}}$  – jony  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowane na SiC.

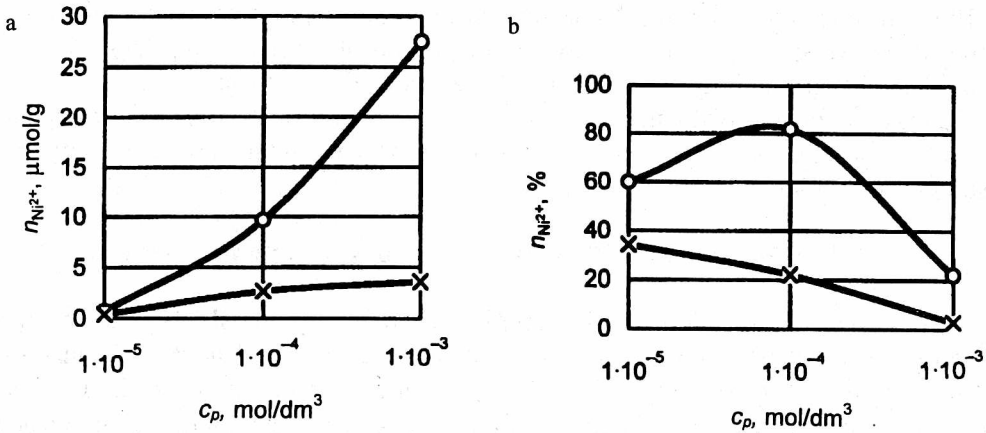
Badano wpływ następujących czynników na adsorpcję jonów niklu na SiC:  $c_p$  (od  $1 \cdot 10^{-5}$  do  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>),  $\text{pH}_0$  (2–6,5),  $c_{\text{SiC}}$  (do 100 g/dm<sup>3</sup>), frakcji SiC (0–4, 2–7, 5–10  $\mu\text{m}$ ), rodzaju SiC i jego wstępnej obróbki w  $\text{HNO}_3$ . W pierwszej fazie do badań używano proszku „S no”.

## 5.2. Zależność adsorpcji jonów $\text{Ni}^{2+}$ od ich stężenia początkowego ( $c_p$ )

Ilość zaadsorbowanych jonów  $\text{Ni}^{2+}$  przypadających na jednostkę masy SiC ( $n_{\text{Ni}^{2+}}$  wyrażona w mikromolach na 1 g SiC) w roztworze  $\text{NiSO}_4$  ( $\text{pH}_0 = 3,8$ ) rośnie wraz ze wzrostem ich stężenia początkowego (od  $1 \cdot 10^{-5}$  do  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup>) (rys. 3a). Więcej jonów adsorbuje się na SiC o drobniejszym ziarnie. Ze wzrostem  $c_p$  maleje natomiast ilość jonów niklu, które zostały zaadsorbowane na SiC o frakcji 2–7  $\mu\text{m}$ , wyrażona w procentach ilości początkowej ( $n_{\% \text{Ni}^{2+}}$ , rys. 3b). Dla frakcji 0–4  $\mu\text{m}$  pojawia się maksimum dla  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, które wynika ze zmiany stosunku stężeń jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  i  $\text{Ni}^{2+}$  w zawieszynie. Dla  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> stężenia obu jonów są zbliżone. Jony wodoro-we osłabiają siły adsorpcji między jonami  $\text{Ni}^{2+}$  i powierzchnią SiC.

Uzyskane wyniki świadczą o ustalaniu się stanu równowagi między jonami  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanymi i pozostającymi w roztworze.

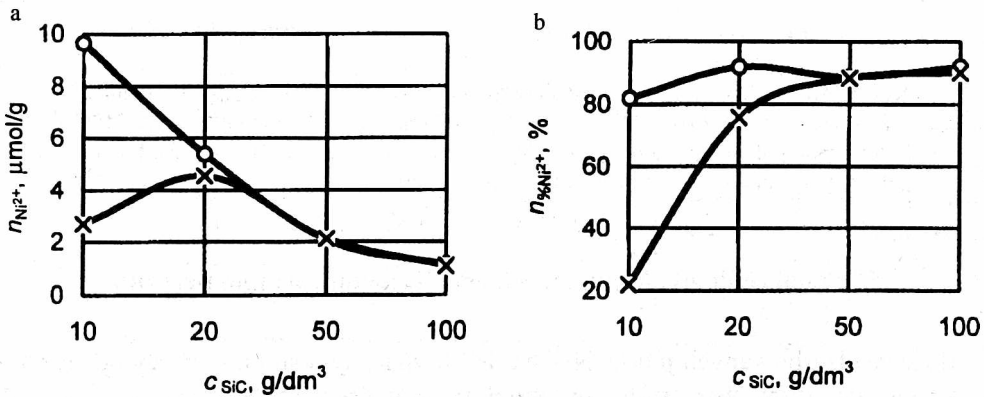




Rys. 3. Adsorpcja jonów Ni<sup>2+</sup> na SiC (SiC – „S no”,  $c_{SiC} = 10 \text{ g/dm}^3$ ) w μmolach na 1 g SiC (a) oraz w % ilości początkowej (b) w zależności od stężenia NiSO<sub>4</sub> ( $pH_0 = 3,8$ ); o – frakcja 0–4 μm, x – frakcja 2–7 μm  
 Fig. 3. Adsorption of Ni<sup>2+</sup> ions on SiC („S no”,  $c_{SiC} = 10 \text{ g/dm}^3$ ) in μmole on 1 g of SiC (a) and in % of the initial amount (b) depending on the NiSO<sub>4</sub> concentration ( $pH_0 = 3,8$ ); o – fraction 0–4 μm, x – fraction 2–7 μm

### 5.3. Wpływ zawartości SiC w zawiesinie ( $c_{SiC}$ ) na adsorpcję jonów Ni<sup>2+</sup> na proszku

Gdy zwiększa się zawartość proszku w zawiesinie, maleje ilość jonów Ni<sup>2+</sup> zaadsorbowanych na jednostce masy SiC (rys. 4a), lecz rośnie sumaryczna ilość jonów niklu zaadsorbowanych na węgluku krzemu (rys. 4b). Widoczne na rysunku 4b niewielkie nachylenie krzywej dla frakcji 0–4 μm wiąże się z tym, że już dla  $c_{SiC}$



Rys. 4. Adsorpcja jonów Ni<sup>2+</sup> na SiC („S no”) (a –  $n_{Ni^{2+}}$ , b –  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) w zależności od zawartości proszku ( $c_{SiC}$ ) w roztworze NiSO<sub>4</sub> ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ); o – frakcja 0–4 μm, x – frakcja 2–7 μm  
 Fig. 4. Adsorption of Ni<sup>2+</sup> ions on SiC („S no”) (a –  $n_{Ni^{2+}}$ , b –  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) depending on SiC concentration ( $c_{SiC}$ ) in the NiSO<sub>4</sub> solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ); o – fraction 0–4 μm, x – fraction 2–7 μm

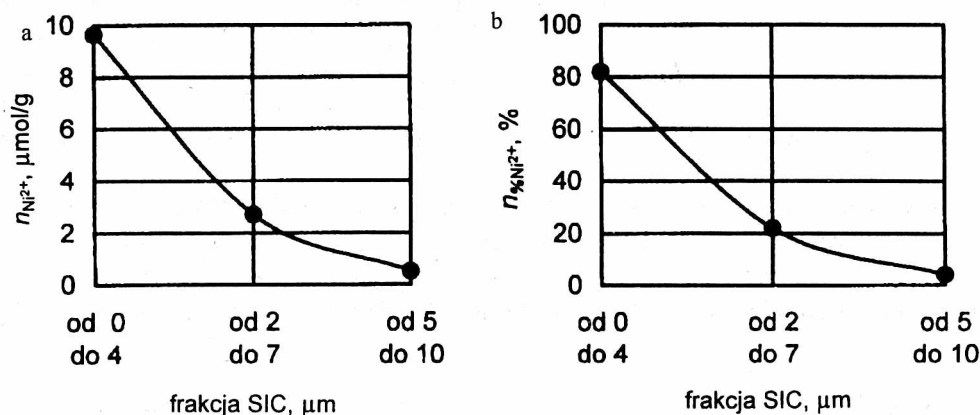
= 10 g/dm<sup>3</sup> ponad 80% jonów Ni<sup>2+</sup> adsorbuje się na proszku o tym uziarnieniu, a stężenie końcowe jonów niklu w roztworze maleje do około 1·10<sup>-6</sup> mol/dm<sup>3</sup>. W tych warunkach błędy pomiarowe znacząco wpływają na zmierzone wielkości.

Uzyskane wyniki, podobnie jak opisane w poprzednim rozdziale, świadczą o tym, że między jonami Ni<sup>2+</sup> zaadsorbowanymi na proszku i pozostającymi w roztworze ustala się stan równowagi.

#### 5.4. Wielkość cząstek SiC a adsorpcja jonów metalu na proszku

Im drobniejsze jest ziarno, tym więcej jonów Ni<sup>2+</sup> adsorbuje się na jednostce masy proszku węgliku krzemu (rys. 5). W wypadku, gdy w przedstawionej zależności masę proszku zastąpi się jego powierzchnią, krzywa na rysunku 5a uzyskuje zdecydowanie mniejsze nachylenie. Dla frakcji 0–4 μm adsorpcja jonów niklu wynosi około 2 μmol/m<sup>2</sup>, a dla 2–7 μm około 1,5 μmol/m<sup>2</sup>.

Ilość jonów Ni<sup>2+</sup> zaadsorbowanych na SiC zależy od wielkości powierzchni proszku.

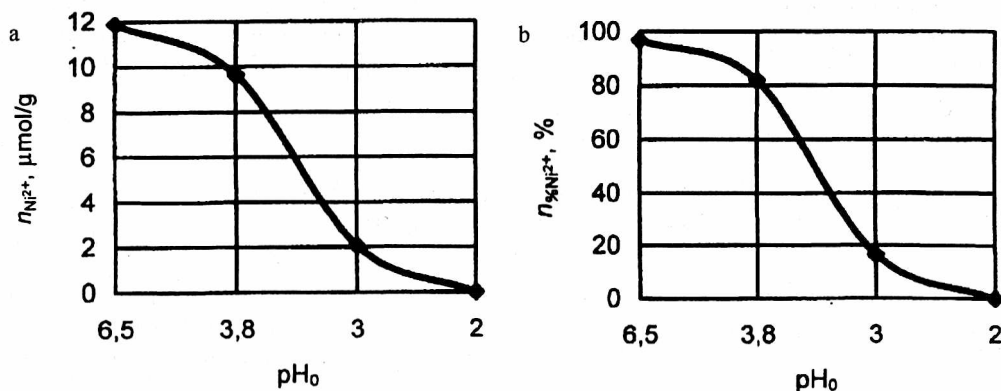


Rys. 5. Adsorpcja jonów Ni<sup>2+</sup> na powierzchni proszku (SiC - „S no”,  $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup>) (a -  $n_{Ni^{2+}}$ , b -  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) w roztworze NiSO<sub>4</sub> ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>0</sub> = 3,8) w zależności od frakcji SiC  
Fig. 5. Adsorption of Ni<sup>2+</sup> ions on powder (SiC - „S no”,  $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup>) (a -  $n_{Ni^{2+}}$ , b -  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) in the NiSO<sub>4</sub> solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, pH<sub>0</sub> = 3,8) depending on the fraction of SiC

#### 5.5. Znaczenie pH kąpieli w adsorpcji zachodzącej na proszku

Ilość zaadsorbowanych jonów Ni<sup>2+</sup> na SiC w znacznym stopniu zależy od stężenia początkowego jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> w kąpiel (przed dodaniem proszku SiC) (rys. 6). Ze zmianą pH<sub>0</sub> zmienia się stosunek ilości jonów H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> i Ni<sup>2+</sup> w zawiesinie. Uzyskane wyniki wykazują, że im mniejsza jest wartość pH<sub>0</sub> kąpieli, tym mniej jonów niklu adsorbuje się na SiC (tutaj: „S no”). Gdy pH<sub>0</sub> = 6,5, wówczas ponad 90% jonów Ni<sup>2+</sup> adsorbuje

się na proszku węgla krzemowego, gdy zaś  $\text{pH}_0 = 3,8$ , adsorpcja pozostaje duża – około 80%, co jest bardzo istotne, gdyż taką wartość pH ma kąpiel Wattsa. Dalsze zmniejszenie pH pociąga za sobą wyraźny spadek adsorpcji – aż do 0 dla  $\text{pH}_0 = 2$ .



Rys. 6. Adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na SiC („S no”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4 μm); (a –  $n_{\text{Ni}^{2+}}$ , b –  $n_{\% \text{Ni}^{2+}}$ ) w roztworze  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) w zależności od  $\text{pH}_0$   
 Fig. 6. Adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions on SiC („S no”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4 μm) (a –  $n_{\text{Ni}^{2+}}$ , b –  $n_{\% \text{Ni}^{2+}}$ ) in  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) depending on  $\text{pH}_0$

Tabela 8. Adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  na proszku SiC („S no”, frakcja 0–4 μm) w zależności od  $\text{pH}_0$  roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ )

Table 8. Adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{H}^+$  ions on SiC powder („S no”, fraction 0–4 μm) depending on  $\text{pH}_0$  of  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ )

$c_{\text{SiC}}$ $\text{g/dm}^3$	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_3$	$n_{\text{H}^+}$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\text{Ni}^{2+}}$ $\mu\text{mol/g}$	$n_{\% \text{Ni}^{2+}}$ %
10	6,55	7,85	0,027	11,87	96,8
10	3,81	7,69	15,49	9,64	81,9
10	3,01	6,65	97,72	2,04	16,6
10	2,07	2,46	504,4	0,00	0,0
20	3,78	7,97	8,80	5,40	91,8
20*	3,78*	7,38*	8,80*	3,63*	61,6*

\* Dla tej próbki przeprowadzono korektę pH za pomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  do wartości  $\text{pH}_0 = 3,8$ , dodano SiC i po 24 h:  $\text{pH}_3 = 8,0$ , ponownie korygowano pH do wartości 3,8 i po kolejnych 24 h:  $\text{pH} = 7,38$  i dopiero wówczas określono końcowe stężenie jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w kąpieli.

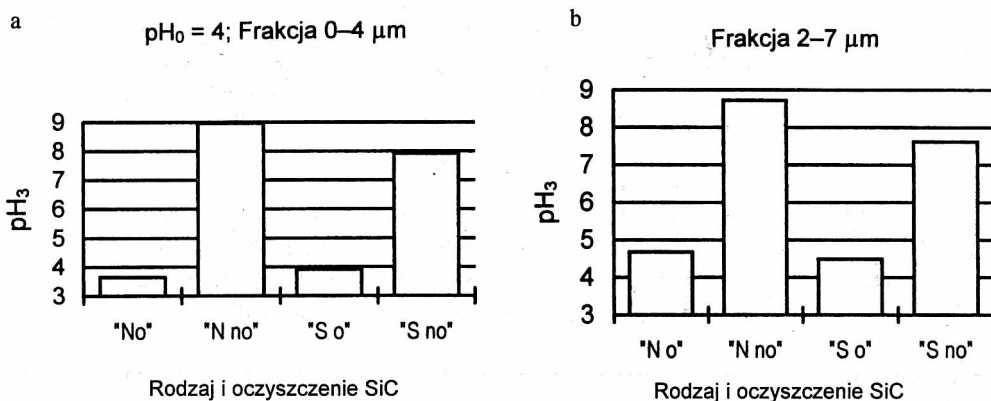
Równocześnie z oznaczaniem stężenia  $\text{Ni}^{2+}$  prowadzono pomiary stężenia jonów hydroniowych w zawiesinie. Wprowadzenie proszku SiC („S no”) do kąpeli powo-

duje jej alkalizację (tab. 8). Można to tłumaczyć adsorpcją jonów  $H^+$  zachodzącą oprócz adsorpcji jonów niklu. Im mniejsze jest  $pH_0$ , tym więcej jonów wodorowych adsorbuje się, a jednocześnie mniejsza jest adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$ .

Adsorpcja obu jonów, tzn. jonów niklu i wodoru, ma charakter konkurencyjny. Po zakwaszeniu kąpieli do wartości  $pH = 3,8$  i dodaniu proszku SiC „S no” następuje jej alkalizacja do  $pH_3 = 8,0$ , a następnie, po powtórным zakwaszeniu zawiesiny do  $pH = 3,8$ , ponownie rośnie wartość  $pH$  oraz następuje desorpcja jonów  $Ni^{2+}$  (tab. 8). Potwierdza to konkurencyjny charakter adsorpcji obu jonów.

### 5.6. Wpływ rodzaju i wstępnej obróbki proszku na ilość zaadsorbowanych jonów niklu

Po zmianie rodzaju węgla krzemu z proszku SiC „S” na SiC „N” (por. rozdz. 4) obserwowano zmianę wartości adsorpcji jonów  $H^+$  i  $Ni^{2+}$  na jego powierzchni, wynikającą z odmiennych właściwości obu rodzajów proszku (ilość domieszek, powierzchnia właściwa).



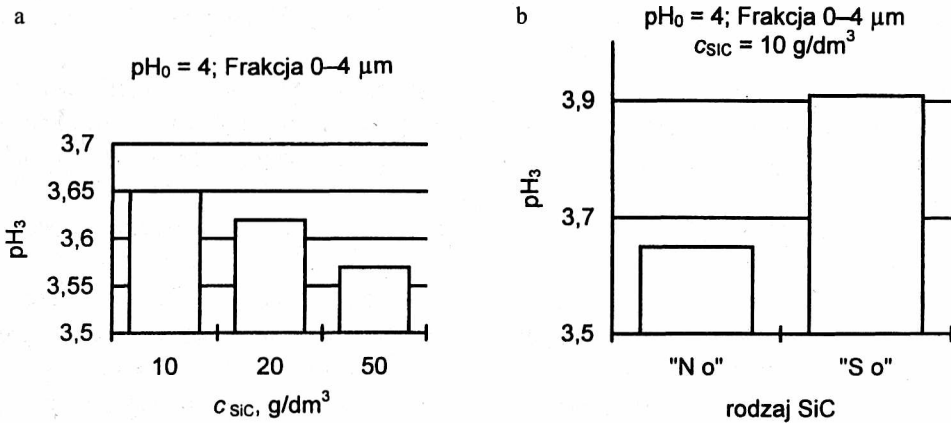
Rys. 7. pH roztworu  $NiSO_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $pH_0 = 4$ ) po dodaniu SiC ( $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup>) wstępnie oczyszczonego („o”) i stosowanego bez oczyszczenia („no”) dla frakcji:

a) 0–4 μm i b) 2–7 μm

Fig. 7. pH of  $NiSO_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $pH_0 = 4$ ) after addition SiC ( $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup>) purified in a preliminary treatment („o”) and applied in a technical state („no”) for fractions: a) 0–4 μm and b) 2–7 μm

Wprowadzenie proszku SiC do roztworu  $NiSO_4$  powoduje zmianę pH kąpieli. Występuje więc adsorpcja jonów  $H^+$  bądź (i)  $OH^-$  w stopniu zależnym od rodzaju, frakcji i zawartości proszku węgla krzemu w kąpieli, ale głównie od jego wstępnego przygotowania przez oczyszczenie w kwasie (rys. 7). Proszek „no” powoduje znaczną alkalizację roztworu  $NiSO_4$  o  $pH_0 = 4$ , co świadczy o adsorbowaniu się na nim dużej ilości jonów  $H^+$  (rys. 7, tab. 8). Dodanie SiC „o” (oczyszczonego w  $HNO_3$ ) do kąpieli o wartości  $pH > 4$ , prowadzi do efektu przeciwnego, czyli zmniejszenia pH (tab. 9), tym znacniejszego, im większa jest

zawartość SiC w zawiesinie (rys. 8a) i większego dla „N” niż „S” (rys. 8b). Oznacza to, że zależy ono od wielkości powierzchni, na której mogą zachodzić procesy adsorpcyjne. Oczyszczenie proszku oprócz zmniejszenia adsorpcji jonów  $H^+$  powoduje dodatkowo znaczne zmniejszenie ilości zaadsorbowanych na nim jonów  $Ni^{2+}$  (rys. 9). Bardzo duże różnice w ilości adsorbowanych jonów  $Ni^{2+}$  i  $H^+$  na SiC „no” i SiC „o” świadczą o zmianie ilości i charakteru centrów aktywnych na węglu krzemu.



Rys. 8. pH roztworu  $NiSO_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/ $dm^3$ ,  $pH_0 = 4,00$ ) po dodaniu proszku SiC „o”:  
a) w funkcji zawartości SiC w kąpieli (SiC „N”), b) w funkcji rodzaju SiC

Fig. 8. pH of the  $NiSO_4$  solution after addition SiC „o”:

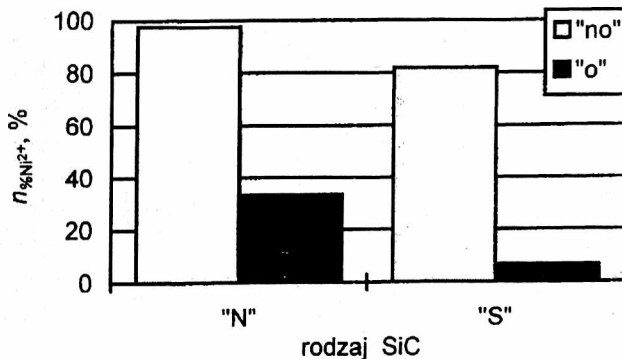
a) as a function of SiC concentration, b) as a function of SiC type

Tabela 9. pH roztworu  $NiSO_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/ $dm^3$ ) po wprowadzeniu do niego proszku SiC „o”  
(SiC „N”,  $c_{SiC} = 10$  g/ $dm^3$ , frakcja  $0-4 \mu m$ ) w funkcji  $pH_0$

Table 9. pH of the  $NiSO_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/ $dm^3$ ) occurring after addition SiC „o” powder  
(SiC „N”,  $c_{SiC} = 10$  g/ $dm^3$ , frakcja  $0-4 \mu m$ ) for different  $pH_0$

$pH_0$	6,06	5,08	3,99	3,06
$pH_3$	4,15	4,13	3,65	3,07

Rys. 9. Adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$   
( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/ $dm^3$ ,  $pH_0 = 4$ ,  
 $c_{SiC} = 10$  g/ $dm^3$ , frakcja  $0-4 \mu m$ )  
w zależności od rodzaju SiC  
Fig. 9. Adsorption of  $Ni^{2+}$  ions  
( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/ $dm^3$ ,  $pH_0 = 4$ ,  
 $c_{SiC} = 10$  g/ $dm^3$ , fraction  $0-4 \mu m$ )  
depending on the SiC type



### 5.7. Próba ilościowego opisu adsorpcji jonów $Ni^{2+}$ na proszku SiC w roztworze $NiSO_4$

Do ilościowego opisu adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na powierzchni proszku SiC wykonano trzy serie badań, w których:

- zmieniano zawartość proszku (dla SiC „N o” i „N no”) w zawiesinie ( $c_{SiC}$ ), utrzymując stałe stężenie jonów niklu ( $c_p$ ) (I seria),
- zmieniano stężenie jonów niklu ( $c_p$ ), utrzymując stałe stężenie SiC (dla SiC „N o” i „N no”) (II seria)
- równocześnie zmieniano  $c_{SiC}$  i  $c_p$ , utrzymując stały stosunek  $c_p/c_{SiC}$  (III seria).

Na rysunkach 10 i 11 oraz w tabeli 10 przedstawiono ilość jonów niklu zaadsorbowanych na proszku SiC w zależności od zawartości proszku w roztworze i stężenia początkowego jonów niklu.

Doświadczenia, w których zmieniano  $c_p$  lub  $c_{SiC}$  potwierdzają wcześniej uzyskane wyniki, a mianowicie:

- ze zwiększeniem zawartości proszku w zawiesinie ( $c_{SiC}$ ) maleje ilość zaadsorbowanych jonów niklu przypadających na jednostkę masy (powierzchni) SiC (rys. 10a, 11a, krzywa A), lecz rośnie ich sumaryczna adsorpcja (rys. 10b, krzywa A),
- ze zwiększeniem stężenia początkowego jonów  $Ni^{2+}$  w kąpieli ( $c_p$ ) rośnie ilość tych jonów zaadsorbowanych na jednostce masy (powierzchni) SiC (rys. 10a, 11a, krzywa B),
- obserwowane zależności mają podobny charakter dla proszku „N o” i dla „N no”, jednak adsorpcja na SiC wstępnie oczyszczonym w  $HNO_3$  jest znacznie mniejsza niż adsorpcja na proszku bez obróbki w kwasie.

Tabela 10. Adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$  na proszku SiC (frakcja 0–4  $\mu m$ ) w roztworze  $NiSO_4$  ( $pH_0 = 4$ ) przy równoczesnej zmianie zawartości SiC ( $c_{SiC}$ ) i stężenia początkowego  $Ni^{2+}$  ( $c_p$ ) z zachowaniem stałego stosunku  $c_p/c_{SiC}$  (III seria)

Table 10. Adsorption of  $Ni^{2+}$  ions on SiC powder (fraction 0–4  $\mu m$ ) in a solution of  $NiSO_4$  at simultaneous change in the SiC concentration ( $c_{SiC}$ ) and the initial  $Ni^{2+}$  concentration ( $c_p$ ) at the constant value of  $c_p/c_{SiC}$  ratio

Rodzaj SiC	$c_{SiC}$ g/dm <sup>3</sup>	$c_p$ mol/dm <sup>3</sup>	$c_k$ mol/dm <sup>3</sup>	$n_{Ni^{2+}}$	
				%	$\mu mol/g$
1	2	3	4	5	6
„N o”	80	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	52,6	3,19
„N o”	40	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	52,8	3,05
„N o”	20	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	43,3	2,41
„N o”	10	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	40,0	2,28
„N o”	5	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	38,7	2,10
„N o”	2,5	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$9,54 \cdot 10^{-6}$	31,5	1,75

cd. tabeli 10

1	2	3	4	5	6
„N no”	80	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	99,4	6,04
„N no”	40	$2,31 \cdot 10^{-4}$	$2,45 \cdot 10^{-6}$	98,9	5,72
„N no”	20	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	98,1	5,46
„N no”	10	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$1,61 \cdot 10^{-6}$	97,2	5,55
„N no”	5	$2,71 \cdot 10^{-5}$	$6,93 \cdot 10^{-7}$	97,5	5,29
„N no”	2,5	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-7}$	96,2	5,36

Stopień pokrycia powierzchni SiC ( $\Theta$ ) warstwą jonów niklu rośnie ze zwiększeniem stężenia soli niklu oraz ze zmniejszeniem zawartości proszku w zawiesinie. Wartość  $\Theta$  obliczano ze wzoru:

$$\Theta = \frac{N_A \pi r_{Ni^{2+}}^2 n_{Ni^{2+}}}{S} \cdot 100\%, \quad (1)$$

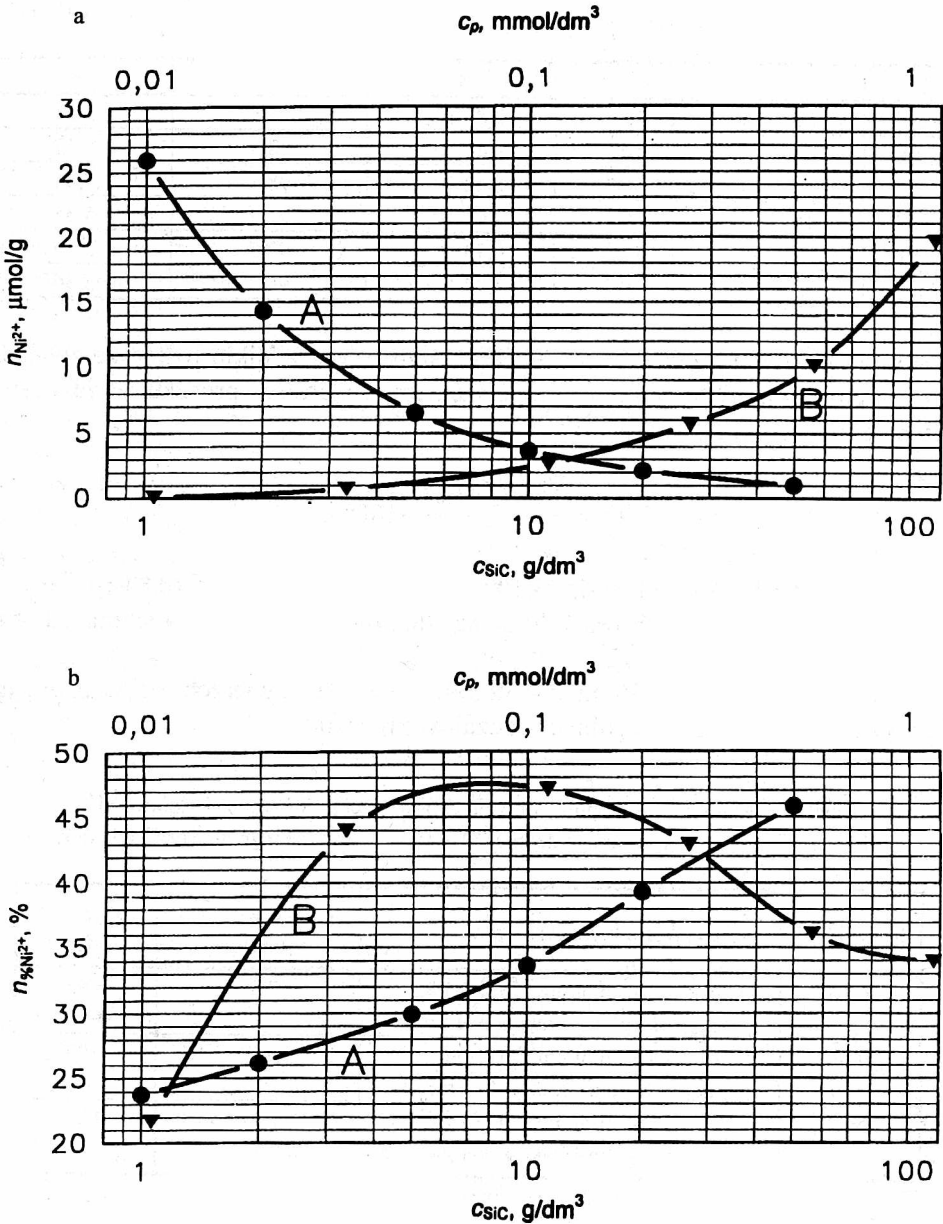
w którym:  $N_A$  – liczba Avogadra ( $6,023 \cdot 10^{23}$ ),  $r_{Ni^{2+}}$  – promień jonu  $Ni^{2+}$  ( $0,83 \cdot 10^{-10}$  m),  $n_{Ni^{2+}}$  – ilość jonów  $Ni^{2+}$  zaadsorbowanych na 1g SiC, mol/g,  $S$  – powierzchnia właściwa proszku (zgodnie z tab. 3),  $m^2/g$ .

W tabeli 11 podano maksymalne stopnie pokrycia powierzchni SiC przez jony  $Ni^{2+}$ , wyznaczone dla poszczególnych rodzajów proszku.

Tabela 11. Maksymalne stopnie pokrycia  $\Theta$  powierzchni SiC warstwą jonów  $Ni^{2+}$   
Table 11. The maximum coverage degrees  $\Theta$  of the SiC surface with a layer of  $Ni^{2+}$  ions

Rodzaj SiC	Warunki doświadczenia	$n_{Ni^{2+}}$ $\mu\text{mol/g}$	$\Theta$ %
„S no”	$c_p = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm <sup>3</sup> , pH <sub>0</sub> = 3,8, $c_{SiC} = 10$ g/dm <sup>3</sup> , frakcja 0–4 $\mu\text{m}$	27,5	6,93
„N no”	$c_p = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> , pH <sub>0</sub> = 4,0, $c_{SiC} = 1$ g/dm <sup>3</sup> , frakcja 0–4 $\mu\text{m}$	107	1,92
„N o”	$c_p = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm <sup>3</sup> , pH <sub>0</sub> = 4,0, $c_{SiC} = 1$ g/dm <sup>3</sup> , frakcja 0–4 $\mu\text{m}$	26,0	0,34

Dla wyników przedstawionych na rysunkach 10 i 11 oraz w tabeli 10 dokonano próby matematycznego opisu adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na SiC w roztworze  $NiSO_4$ . Założono, że w badanym układzie ustala się stan równowagi między jonami  $Ni^{2+}$  pozostającymi w roztworze a jonami  $Ni^{2+}$  zaadsorbowanymi na powierzchni proszku i sprawdzono, czy adsorpcję jonów  $Ni^{2+}$  na SiC można opisać za pomocą izotermy Freundlicha oraz izotermy Langmuira. Przyjęto następujące równanie izotermy Freundlicha:



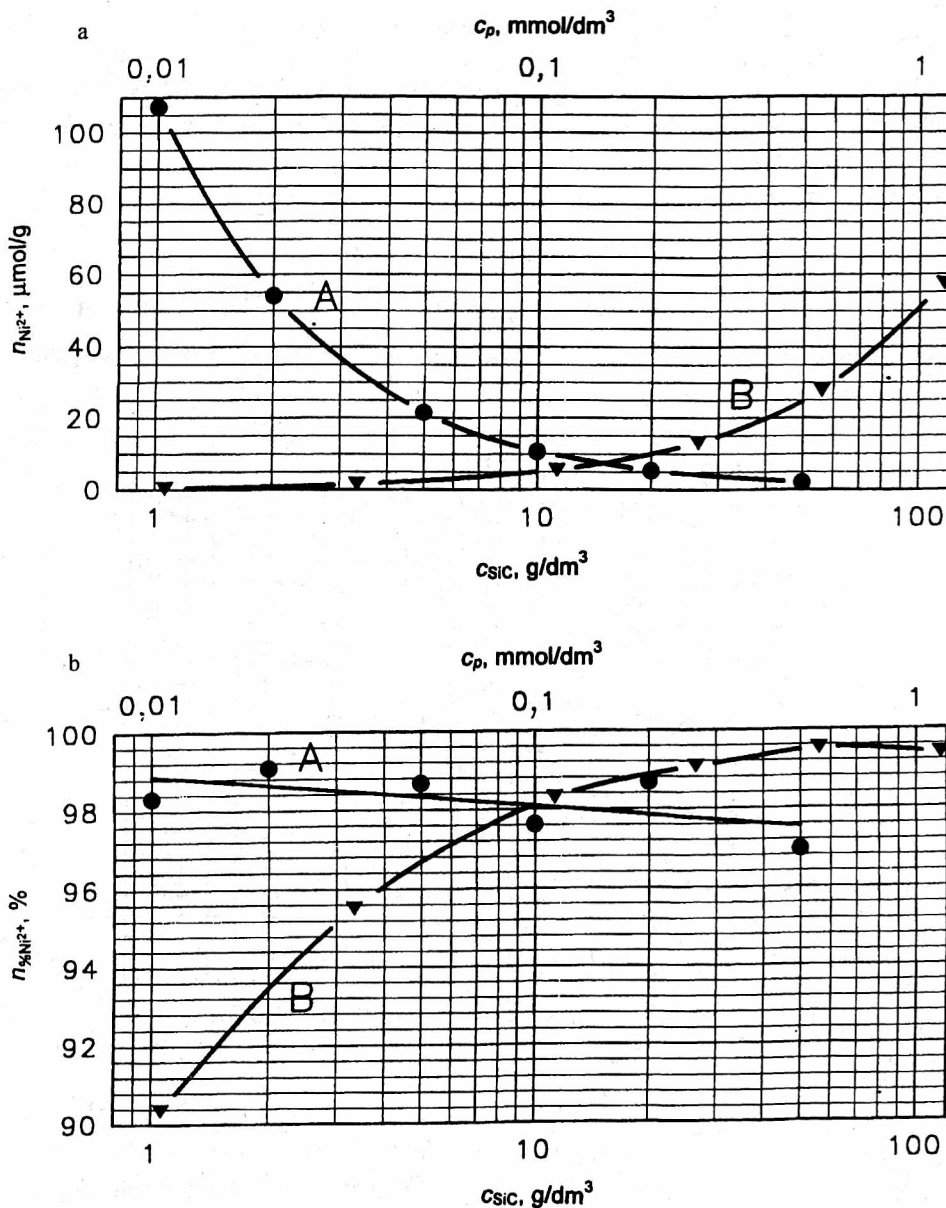
Rys. 10. Adsorpcja jonów niklu na SiC (a –  $n_{Ni^{2+}}$ , b –  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) w roztworze  $NiSO_4$  w zależności od zawartości proszku SiC „N o” w kąpeli (krzywa A, dolna skala) oraz stężenia jonów  $Ni^{2+}$  (krzywa B, górna skala),

A –  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, B –  $c_{SiC} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, A, B –  $pH_0 = 4$ , frakcja 0–4 μm

Fig. 10. Adsorption of nickel ions on SiC powder in  $NiSO_4$  solution (a –  $n_{Ni^{2+}}$ , b –  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) depending on the concentration of the „N o” SiC (curve A) and of  $Ni^{2+}$  ions (curve B),

A –  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, B –  $c_{SiC} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, A, B –  $pH_0 = 4$ , fraction 0–4 μm





Rys. 11. Adsorpcja jonów niklu na SiC (a -  $n_{Ni^{2+}}$ , b -  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) w roztworze  $NiSO_4$  w zależności od zawartości proszku SiC „N no” w kąpeli (krzywa A, dolna skala) oraz stężenia jonów  $Ni^{2+}$  (krzywa B, górna skala), A -  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, B -  $c_{SiC} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, A, B -  $pH_0 = 4$ , frakcja 0-4  $\mu m$

Fig. 11. Adsorption of nickel ions on SiC powder in  $NiSO_4$  solution (a -  $n_{Ni^{2+}}$ , b -  $n_{\%Ni^{2+}}$ ) depending on the concentration of the „N no” SiC (curve A) and of  $Ni^{2+}$  ions (curve B), A -  $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, B -  $c_{SiC} = 20$  g/dm<sup>3</sup>, A, B -  $pH_0 = 4$ , fraction 0-4  $\mu m$

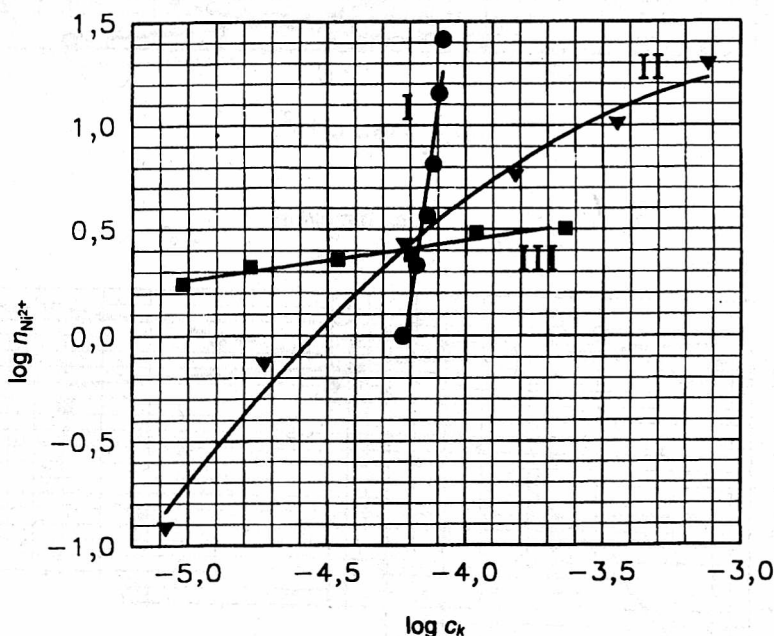
$$n_{\text{Ni}^{2+}} = \alpha c_k^\beta, \quad (2)$$

w którym:  $n_{\text{Ni}^{2+}}$  – ilość jonów  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanych na SiC w stanie równowagi,  $\mu\text{mol/g}$ ,  $c_k$  – stężenie jonów  $\text{Ni}^{2+}$  pozostających w roztworze w stanie równowagi,  $\text{mol/dm}^3$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – stałe.

Po zlogarytmowaniu otrzymujemy

$$\log n_{\text{Ni}^{2+}} = \log \alpha + \beta \log c_k. \quad (3)$$

Wykres zależności  $\log n_{\text{Ni}^{2+}} = f(c_k)$  dla proszku „N o” i „N no” dla trzech serii badań przedstawiono na rysunkach 12 i 13 (I seria – zmienne  $c_{\text{SiC}}$ , II – zmienne  $c_p$ , III – zmienne  $c_{\text{SiC}}$  i  $c_p$ ).

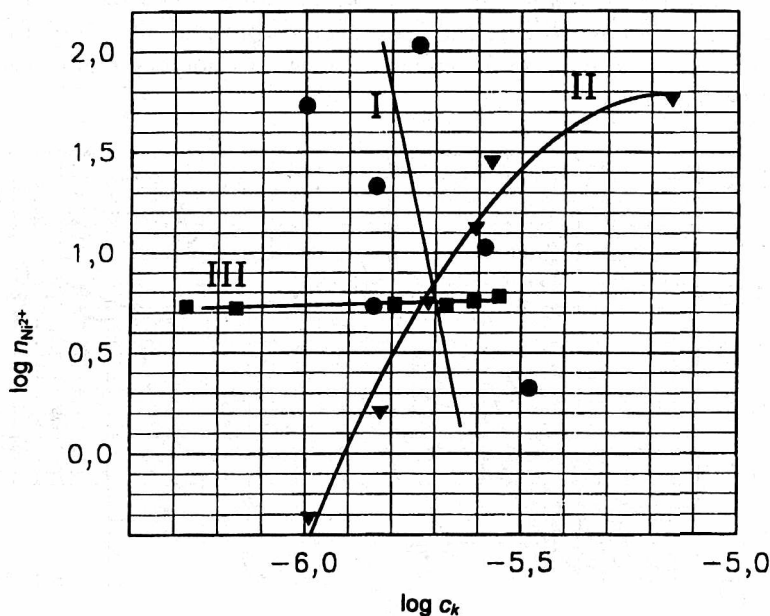


Rys. 12. Wykres zależności  $\log n_{\text{Ni}^{2+}} = f(c_k)$  dla adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na proszku SiC „N o” w roztworze  $\text{NiSO}_4$  (I seria – zmienne  $c_{\text{SiC}}$ ,  $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , II seria – zmienne  $c_p$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , III seria – równoczesna zmiana  $c_{\text{SiC}}$  oraz  $c_p$ )

Fig. 12. The plot of  $\log n_{\text{Ni}^{2+}} = f(c_k)$  for the adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions on the „N o” SiC powder in the  $\text{NiSO}_4$  solution (I series – varying  $c_{\text{SiC}}$ ,  $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , II series – varying  $c_p$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , III series – simultaneous change of both  $c_{\text{SiC}}$  and  $c_p$ )

Rozpatrując oddzielnie każdą z 3 serii badań dla SiC „N o” otrzymano 3 linie proste przecinające się w jednym punkcie (rys. 12). Punkt ten każdorazowo otrzymano został dla następujących warunków:  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Odchylenie

od zależności prostoliniowej wystąpiło jedynie dla najmniejszych stężeń jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w zawieszinie w serii badań ze zmienną  $c_p$ . Mniejsza adsorpcja jonów niklu w tym wypadku to wynik przewagi stężenia jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  nad  $\text{Ni}^{2+}$ . Trzy proste dla trzech serii badań mają różny stopień nachylenia. Podobne zależności otrzymano dla proszku „no” (rys. 13).



Rys. 13. Wykres zależności  $\log n_{\text{Ni}^{2+}} = f(c_k)$  dla adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na proszku SiC „N no” w roztworze  $\text{NiSO}_4$  (I seria – zmienne  $c_{\text{SiC}}$ ,  $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , II seria – zmienne  $c_p$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , III seria – równoczesna zmiana  $c_{\text{SiC}}$  oraz  $c_p$ )

Fig. 13. The plot of  $\log n_{\text{Ni}^{2+}} = f(c_k)$  for the adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions on the „N no” SiC powder in the  $\text{NiSO}_4$  solution (I series – varying  $c_{\text{SiC}}$ ,  $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ , II series – varying  $c_p$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , III series – simultaneous change of both  $c_{\text{SiC}}$  and  $c_p$ )

Krzywe określające adsorpcję jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na SiC „N o” w roztworze  $\text{NiSO}_4$  (rys. 12) można opisać następującymi równaniami:

- I – dla zmiennego  $c_{\text{SiC}}$ ,  $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$

$$\log n_{\text{Ni}^{2+}} = 42,2 + 10,0 \log c_k \quad (4)$$

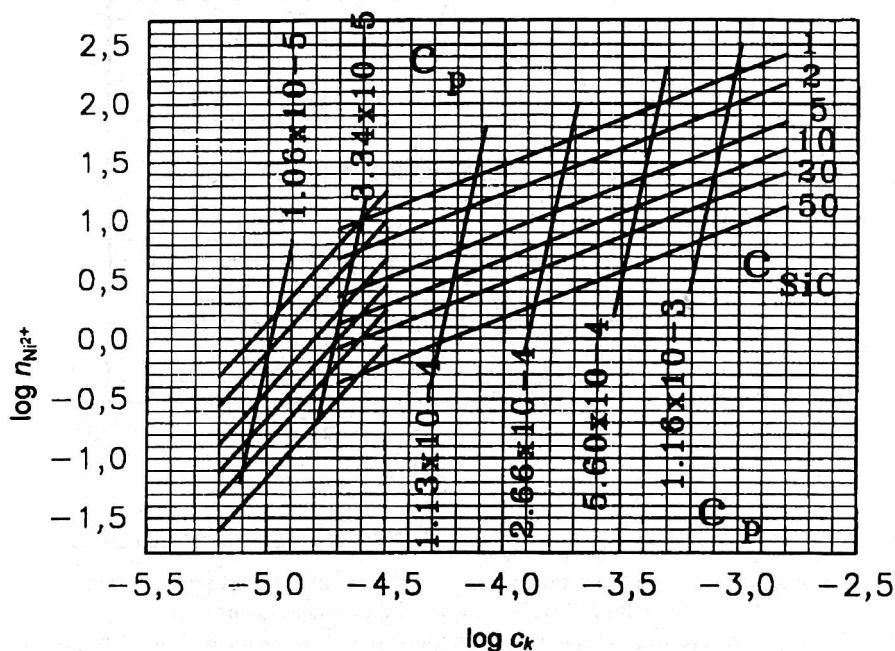
- II – dla zmiennego  $c_p$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$

$$\log n_{\text{Ni}^{2+}} = 3,91 + 0,84 \log c_k \quad (5)$$

- III – dla stałego  $c_p / c_{\text{SiC}}$

$$\log n_{\text{Ni}^{2+}} = 1,17 + 0,18 \log c_k \quad (6)$$

Przeprowadzając kolejne serie badań dla stałych wartości  $c_p$ , innych niż w I serii, i zmieniając  $c_{\text{SiC}}$ , uzyskano zależności opisywane liniami równoległymi do krzywej I na rysunku 12. Podobnie dla stałych wartości  $c_{\text{SiC}}$ , gdy zmieniano  $c_p$ , uzyskano krzywe o nachyleniu zbliżonym do krzywej II, lecz różniące się wartością  $\log \alpha$  z izotermy Freundlicha. W rezultacie skonstruowano diagram pozwalający, dla wybranego stężenia początkowego jonów niklu ( $c_p$ ) i wybranej zawartości proszku SiC w zawiesinie ( $c_{\text{SiC}}$ ), określić ilość jonów  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanych na proszku SiC „N o” i ilość jonów  $\text{Ni}^{2+}$  pozostających w roztworze. Diagram ten (rys. 14) dotyczy rozcieńczonych roztworów  $\text{NiSO}_4$  o  $\text{pH}_0 = 4$ .



Rys. 14. Równowaga między jonami  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanymi na SiC i pozostającymi w roztworze  $\text{NiSO}_4$  o  $\text{pH}_0 = 4$

Fig. 14. The equilibrium between  $\text{Ni}^{2+}$  ions remaining in a solution and those adsorbed on SiC in the  $\text{NiSO}_4$  solution at  $\text{pH}_0 = 4$

Dla części diagramu dotyczącej roztworów najbardziej rozcieńczonych ( $c_p \approx 1 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup>), gdzie stężenie jonów  $\text{H}_3\text{O}^+$  jest większe od stężenia jonów  $\text{Ni}^{2+}$ , obserwuje się zwiększenie nachylenia krzywych. Wyjaśnienie tego faktu można uzyskać, analizując zmiany adsorpcji jonów  $\text{H}^+$  i  $\text{Ni}^{2+}$  na SiC w III serii pomiarów (tab. 12). Dla stałego stosunku  $c_p/c_{\text{SiC}}$ , w miarę przechodzenia do roztworów bardziej rozcieńczonych, czyli przy zmianie wartości  $c_p/c_{\text{H}_3\text{O}^+}$ , maleje ilość zaadsorbowanych jonów niklu, a rośnie adsorpcja  $\text{H}^+$ , w wyniku czego przewagę uzyskuje jon  $\text{H}^+$ .

Tabela 12. Adsorpcja jonów  $H^+$  lub (i)  $OH^-$  (zmiana pH kąpieli) oraz jonów  $Ni^{2+}$  na SiC „N o” (frakcja 0–4  $\mu m$ ) w roztworze  $NiSO_4$  dla zbliżonej wartości  $c_p/c_{SiC}$  (III seria)

Table 12. Adsorption of  $H^+$  ions and/or  $OH^-$  ions (a change in pH of a bath) and  $Ni^{2+}$  ions on the „N o” SiC (fraction 0–4  $\mu m$ ) in  $NiSO_4$  solution for a nearing  $c_p/c_{SiC}$  value

$c_{SiC}$ , g/dm <sup>3</sup>	$c_p$ , mol/dm <sup>3</sup>	pH <sub>0</sub>	pH <sub>3</sub>	$n_{Ni^{2+}}$ $\mu mol/g$
80	$4,86 \cdot 10^{-4}$	4,04	3,82	3,19
40	$2,31 \cdot 10^{-4}$	3,99	3,92	3,05
20	$1,11 \cdot 10^{-4}$	4,02	4,02	2,41
10	$5,71 \cdot 10^{-5}$	4,02	4,08	2,28
5	$2,71 \cdot 10^{-5}$	4,03	4,12	2,10
2,5	$1,39 \cdot 10^{-5}$	4,01	4,19	1,70

Krzywe przedstawione na rysunku 13 dla proszku „N no” opisują następujące równania:

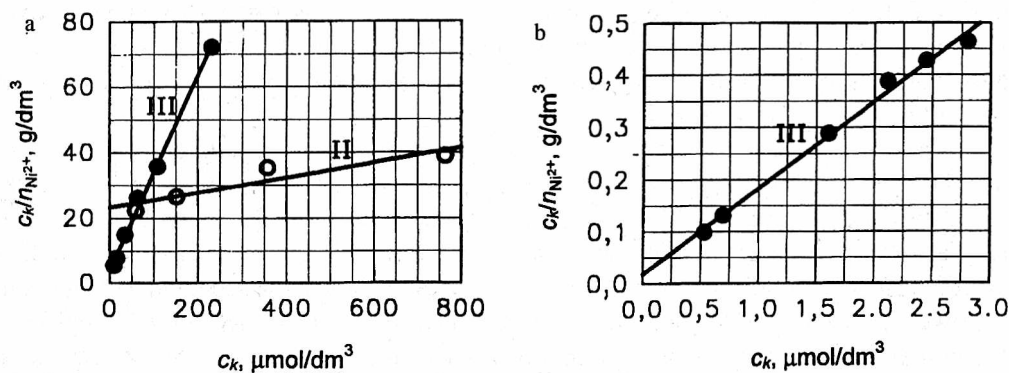
- II – dla zmiennego  $c_p$ ,  $c_{SiC} = 20$  g/dm<sup>3</sup>

$$\log n_{Ni^{2+}} = 24,6 + 4,17 \log c_k \quad (7)$$

- III – dla stałego  $c_p/c_{SiC}$

$$\log n_{Ni^{2+}} = 1,04 + 0,05 \log c_k \quad (8)$$

Ze względu na nieco większy rozrzut wyników nie przedstawiono podobnego równania dla I serii. Wynika to z bardzo dużej adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$ , a tym samym bardzo małego stężenia jonów niklu pozostających w kąpieli i większych błędów pomiarów analitycznych.



Rys. 15. Wykres zależności  $c_k/n_{Ni^{2+}} = f(c_k)$  dla adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na proszku SiC „N o”(a) i „N no”(b) w roztworze  $NiSO_4$  (II – zmienna  $c_p$ , III – zmienne  $c_{SiC}$  oraz  $c_p$ )

Fig. 15. The plot of  $c_k/n_{Ni^{2+}} = f(c_k)$  for the adsorption of  $Ni^{2+}$  ions on the „N o”(a) and „N no” SiC (b) powder in the  $NiSO_4$  solution (II series – varying  $c_p$ , III series – simultaneous change of both  $c_{SiC}$  and  $c_p$ )

Oprócz sprawdzenia możliwości zastosowania izotermy Freundlicha wykonano również obliczenia dla izotermy Langmuira. Przyjęto równanie w postaci:

$$\frac{c_k}{n_{\text{Ni}^{2+}}} = \frac{1}{a_m k} + \frac{1}{a_m} c_k, \quad (9)$$

gdzie:  $a_m$  – stała przedstawiająca ilość adsorbentu pokrywająca 1 g adsorbenta warstwą monomolekularną (pojemność monowarstwy), mol/dm<sup>3</sup>,  $k$  – stała równowagi procesu adsorpcji. Na rysunku 15 przedstawiono fragment prostoliniowej zależności:  $c_k/n_{\text{Ni}^{2+}}$  w funkcji  $c_k$ .

### 5.8. Wpływ składu kąpieli na adsorpcję jonów na SiC

Aby określić wpływ zmiany składu kąpieli na adsorpcję jonów Ni<sup>2+</sup> na powierzchni proszku SiC wykonano pomiary, w których w miejsce roztworu NiSO<sub>4</sub> użyto roztworu NiCl<sub>2</sub> oraz kąpieli zawierającej te same składniki co kąpiel typu Watta, lecz o znacznie mniejszym stężeniu soli niklu. Skład tej kąpieli (kąpiel „Watta 2”) był następujący: NiSO<sub>4</sub> – 1·10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, NiCl<sub>2</sub> – 1·10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 30 g/dm<sup>3</sup>, pH = 3,93. Do kąpieli dodawano również stosowane w praktyce przemysłowej zwilżające i blaskotwórcze dodatki organiczne: sól sodową siarczanu dodecyłu (SDS,  $c_{\text{SDS}} = 0,2$  g/dm<sup>3</sup> czyli 0,69·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>), 2-butyn-1,4-diol (But,  $c_{\text{But}} = 0,5$  g/dm<sup>3</sup> czyli 5,81·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>) oraz sacharynę (Sach,  $c_{\text{Sach}} = 0,25$  g/dm<sup>3</sup> czyli 1,22·10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>).

Zastąpienie jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jonami Cl<sup>-</sup> nie wpływa na zmianę adsorpcji na SiC zarówno jonów Ni<sup>2+</sup>, jak i H<sup>+</sup>. Duże zmiany pojawiają się dla kąpieli „Watta 2”. Przede wszystkim znacznie zmniejsza się adsorpcja jonów niklu (tab. 13). Po dodaniu proszku SiC zmienia się pH, lecz ocena ilości adsorbujących się jonów H<sup>+</sup> w roztworze zawierającym H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> jest trudna z powodu buforującego działania kwasu borowego. Zmniejszeniu adsorpcji jonów Ni<sup>2+</sup> towarzyszy mniejszy wzrost pH, co nie wyklucza jednak w tym wypadku większej adsorpcji H<sup>+</sup>.

Wpływ dodatków organicznych na adsorpcję jonów Ni<sup>2+</sup> na SiC oceniano zarówno dla roztworu NiSO<sub>4</sub> ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>), jak i dla kąpieli „Watta 2”. Wyniki przedstawione w tabelach 14 i 15 oraz na rysunku 16 wykazują, że na ten etap tworzenia warstw dyspersyjnych wywierają one niewielki wpływ. Obserwowano zmniejszenie adsorpcji jonów niklu na SiC w roztworze NiSO<sub>4</sub> zawierającym dodatek soli sodowej siarczanu dodecyłu, gdy SDS wprowadzano do kąpieli przed węglikiem krzemu (tab. 14 i 15). Ze wzrostem zawartości proszku w zawieszynie zależność ta ulega wyraźnemu osłabieniu (tab. 15).

W kąpiel „Watta 2” zawierającej substancje organiczne, niezależnie od rodzaju i ilości użytych dodatków, adsorpcja jonów Ni<sup>2+</sup> na SiC jest podobna, lecz nieco większa od adsorpcji w kąpiel bez dodatków (rys. 16). Dla SiC „N no” ( $c_{\text{SiC}} = 10$  g/dm<sup>3</sup>, frakcja 2–7 μm) wynosi ona około 3,5 μmol/g, a dla „N o” około 1,6 μmol/g. Moment

wprowadzenia substancji organicznej do kąpieli, tzn. przed lub po dodaniu SiC, nie ma większego znaczenia. Zastosowane dodatki nie zmieniają wartości  $pH_3$  zarówno dla proszków wstępnie oczyszczonych w  $HNO_3$ , jak i bez tej obróbki.

Tabela 13. Adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$  na SiC ( $c_{SiC} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ) w kąpieli „Watts 2”  
Table 13. Adsorption of  $Ni^{2+}$  ions on the SiC ( $c_{SiC} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ) in a „Watts 2” bath

Rodzaj	$pH_0$	$pH_3$	$n_{Ni^{2+}}$	
			%	$\mu\text{mol/g}$
SiC				
„N no”	3,93	6,02	31,9	3,97
„N o”	3,93	4,12	8,16	0,93

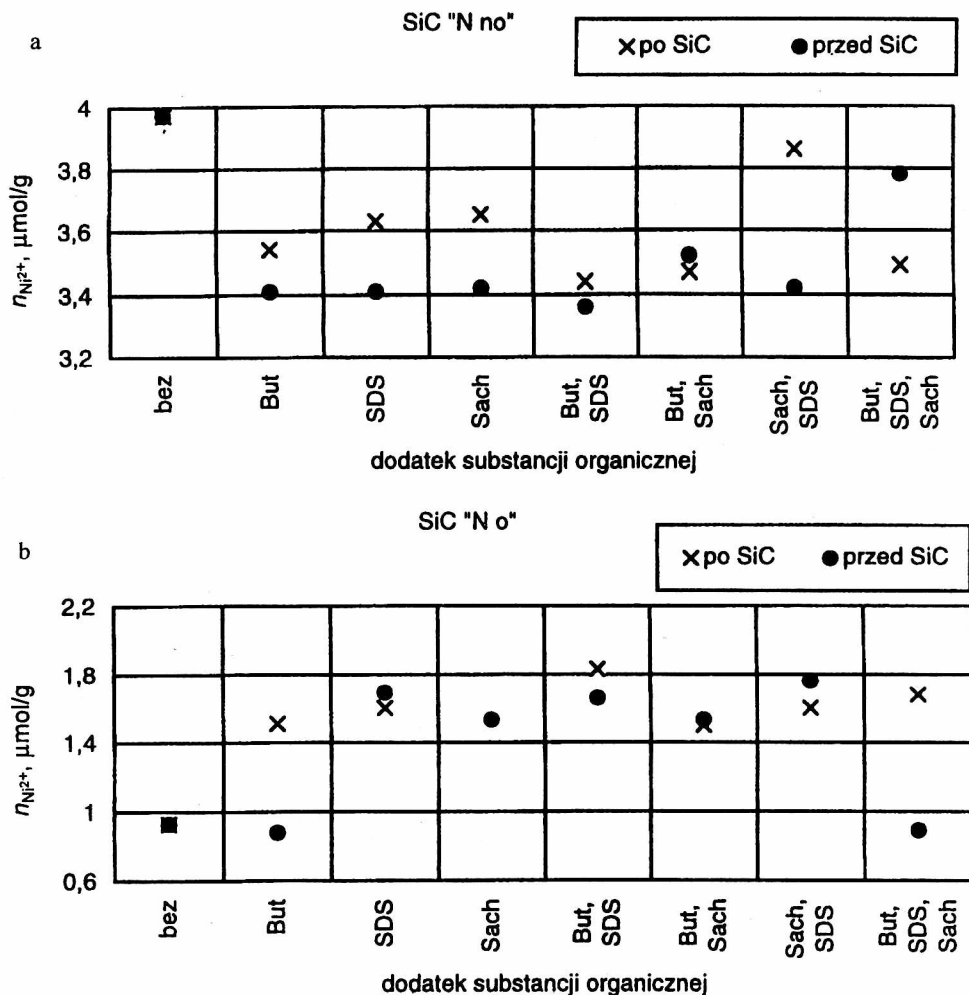
Tabela 14. Adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$  na SiC („S no”,  $c_{SiC} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) w roztworze  $NiSO_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ) zawierającym zwilżające i blaskotwórcze dodatki organiczne  
Table 14. Adsorption of  $Ni^{2+}$  ions on the SiC („S no”,  $c_{SiC} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) in  $NiSO_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ) containing additions of organic substances

Dodatek organiczny	Substancje organiczne wprowadzone do kąpieli po wprowadzeniu SiC		Substancje organiczne wprowadzone do kąpieli przed wprowadzeniem SiC	
	$n_{Ni^{2+}}$		$n_{Ni^{2+}}$	
	%	$\mu\text{mol/g}$	%	$\mu\text{mol/g}$
But	56,2	3,31	84,4	4,97
SDS	97,0	5,71	59,0	3,47
Sach	90,5	5,33	86,0	5,06
SDS + But	95,3	5,61	59,4	3,50
But + Sach	81,8	4,82	80,7	4,75

Tabela 15. Adsorpcja jonów  $Ni^{2+}$  na SiC („S no”, frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) w roztworze  $NiSO_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ) zawierającym SDS i But  
Table 15. Adsorption of  $Ni^{2+}$  ions on the SiC („S no”, fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) in  $NiSO_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH_0 = 3,8$ ) containing addition of SDS and But

$c_{SiC}$ $\text{g/dm}^3$	SDS i But wprowadzone do kąpieli po wprowadzeniu SiC		SDS i But wprowadzone do kąpieli przed wprowadzeniem SiC		Zawiesina bez substancji organicznej	
	$n_{Ni^{2+}}$		$n_{Ni^{2+}}$		$n_{Ni^{2+}}$	
	%	$\mu\text{mol/g}$	%	$\mu\text{mol/g}$	%	$\mu\text{mol/g}$
10	86,7	10,6	47,2	5,55	81,9	9,64
20	95,3	5,61	59,4	3,50	91,8	5,40
	93,6*	5,53*	57,2*	3,38*	83,0*	4,91*
50	88,5	2,08	76,4	1,80	88,6	2,09

\*W roztworze  $NiCl_2$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ).



Rys. 16. Adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na proszku SiC ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ) w kąpeli „Watts 2” zawierającej dodatki substancji organicznych wprowadzone do roztworu przed SiC i po SiC: a) dla SiC „N o”, b) dla SiC „N o”  
 Fig. 16. Adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions on SiC powder ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ) in the „Watts 2” bath containing additions of organic substances introduced to solution before and after SiC: a) SiC „N o”, b) SiC „N o”

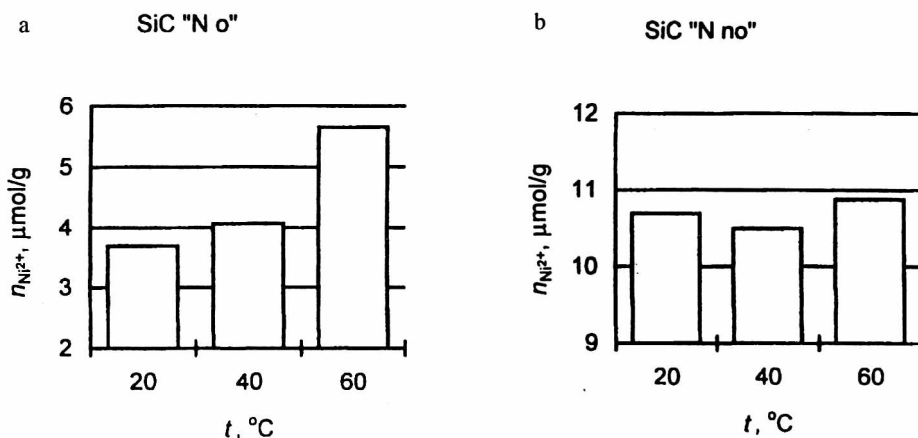
Zastosowane dodatki organiczne adsorbują się na powierzchni proszku SiC, a przy odpowiednio dużych stężeniach mogą pokrywać całą jego powierzchnię. Biorąc pod uwagę dużą różnicę między wielkością jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  a wielkością cząsteczek substancji organicznych oraz znaczne rozwinięcie powierzchni SiC, można uważać, że nie stanowi to przeszkody w adsorbowaniu się jonów niklu i wodoru. Wiele porów w proszku SiC jest zapewne niedostępnych dla związków organicznych, a do-



stępnych dla  $\text{Ni}^{2+}$ , które w badanych roztworach pokrywają jedynie kilka procent powierzchni węgla krzemku. Dodatki organiczne nie usuwają również jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  z powierzchni proszku. Sugerujące taką możliwość wyniki, otrzymane dla SDS wprowadzonego do roztworu  $\text{NiSO}_4$  przed SiC, nie potwierdziły się dla kąpieli „Wattsa 2”.

### 5.9. Adsorpcja jonów $\text{Ni}^{2+}$ na SiC w funkcji temperatury zawiesiny

Wpływ temperatury na adsorpcję jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na SiC („N”, frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) badano w roztworze  $\text{NiSO}_4$  o  $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  i  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$  (rys. 17). Temperatura zawiesiny wynosiła 20, 40 i 60  $^\circ\text{C}$ .

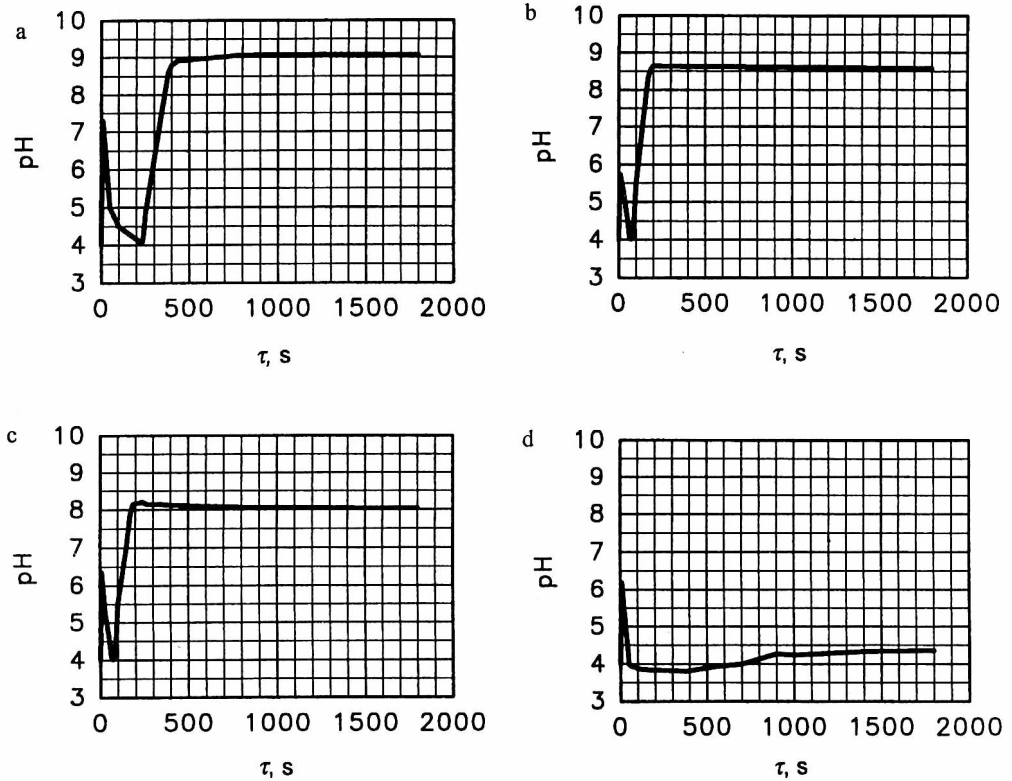


Rys. 17. Adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na proszku SiC ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) w zależności od temperatury roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 4$ ): a) SiC „N o”, b) SiC „N no”

Fig. 17. Adsorption of  $\text{Ni}^{2+}$  ions on the SiC ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$  fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) depending on the temperature of a  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1,09 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 4$ ): a) SiC „N o”, b) SiC „N no”

Ze wzrostem temperatury od 20 do 60  $^\circ\text{C}$  występuje wyraźne zwiększenie ilości jonów niklu zaadsorbowanych na SiC „N o”. W wypadku SiC „N no” już w 20  $^\circ\text{C}$  adsorbuje się około 98% jonów  $\text{Ni}^{2+}$ . Z tej przyczyny, mimo że w wyższych temperaturach adsorpcja jest również bardzo duża, nie obserwuje się tak jednoznacznej zależności, co spowodowane jest wielkością błędów analizy ilościowej dla bardzo małych stężeń. Zwiększenie ilości jonów  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanych na powierzchni SiC ze wzrostem temperatury może świadczyć o chemicznym charakterze adsorpcji.

Zwiększeniu adsorpcji jonów niklu towarzyszy zmniejszenie adsorpcji jonów  $\text{H}^+$ . W poszczególnych eksperymentach ustalały się tym niższe wartości pH, im wyższa była temperatura zawiesiny (rys. 18). Zależność taka występuje zarówno dla proszku poddanego oczyszczeniu w  $\text{HNO}_3$ , jak i bez oczyszczania.



Rys. 18. pH roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 4,00$ ) w funkcji czasu

po dodaniu proszku SiC ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja  $0-4 \mu\text{m}$ ), dla różnych wartości temperatur:

- a) SiC „N no”,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) SiC „N no”,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , c) SiC „N no”,  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , d) SiC „N o”,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

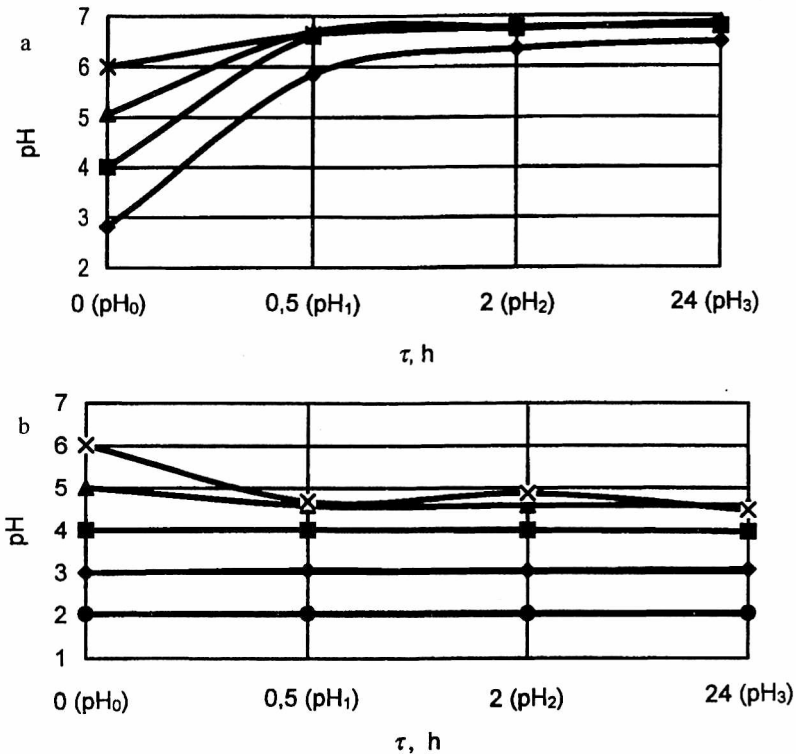
Fig. 18. pH of the  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 4,00$ ) as a function of time,

after addition of SiC powder ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction  $0-4 \mu\text{m}$ ), at various temperatures:

- a) SiC „N no”,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , b) SiC „N no”,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , c) SiC „N no”,  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , d) SiC „N o”,  $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.10. Adsorpcja jonów $\text{H}^+$ na SiC w kąpeli zawiesinowej

Badania adsorpcji jonów na proszku SiC w roztworze  $\text{NiSO}_4$  o stężeniu  $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$  w porównaniu z badaniami w roztworze o  $c_p = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  stanowią znaczne przybliżenie do warunków w praktyce. Określenie ilości zaadsorbowanych jonów  $\text{Ni}^{2+}$  w konwencjonalnych kąpielach galwanicznych oraz roztworach stężonych jest jednak trudne ze względów analitycznych. Można natomiast oznaczać adsorpcję jonów  $\text{H}^+$  i z porównania z wynikami uzyskanymi dla roztworów rozcieńczonych określać kierunki zmian występujące ze wzrostem stężenia soli niklu [164].



Rys. 19. pH roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ) w funkcji czasu po dodaniu proszku  $\text{SiC}$  „N no”(a) i „N o”(b) ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ), dla różnych wartości  $\text{pH}_0$  roztworu:

a)  $\blacklozenge$  –  $\text{pH}_0 = 2,81$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{pH}_0 = 4,01$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{pH}_0 = 5,07$ ,  $\times$  –  $\text{pH}_0 = 6,00$

b)  $\bullet$  –  $\text{pH}_0 = 2,03$ ,  $\blacklozenge$  –  $\text{pH}_0 = 3,01$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{pH}_0 = 4,02$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{pH}_0 = 5,01$ ,  $\times$  –  $\text{pH}_0 = 6,02$

Fig. 19. pH of  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ) as a function of time after addition of  $\text{SiC}$  „N no”(a) i „N o”(b) ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ), at varies  $\text{pH}_0$

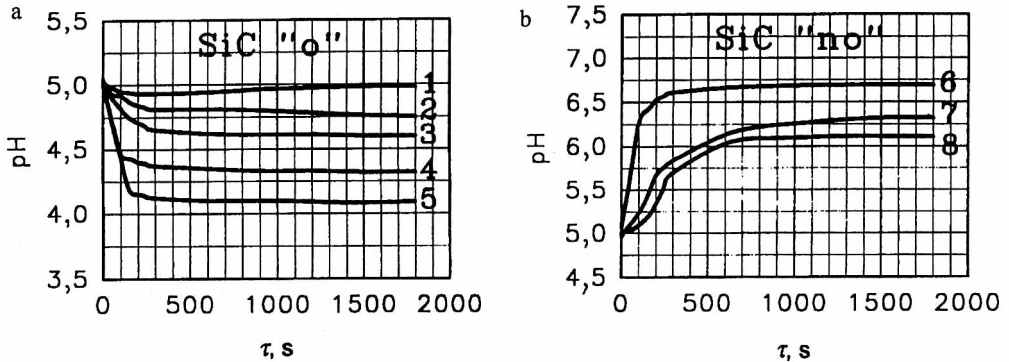
a)  $\blacklozenge$  –  $\text{pH}_0 = 2,81$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{pH}_0 = 4,01$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{pH}_0 = 5,07$ ,  $\times$  –  $\text{pH}_0 = 6,00$

b)  $\bullet$  –  $\text{pH}_0 = 2,03$ ,  $\blacklozenge$  –  $\text{pH}_0 = 3,01$ ,  $\blacksquare$  –  $\text{pH}_0 = 4,02$ ,  $\blacktriangle$  –  $\text{pH}_0 = 5,01$ ,  $\times$  –  $\text{pH}_0 = 6,02$

Badania adsorpcji jonów  $\text{H}^+$  na  $\text{SiC}$  w roztworze  $\text{NiSO}_4$  o stężeniu  $c_p = 1, 0,1$  i  $0,01 \text{ mol/dm}^3$  prowadzono metodą opisaną w p. 5.1, lecz nie oznaczano zmian stężenia jonów  $\text{Ni}^{2+}$ . Analizowano zmiany wartości pH po zmianie tych samych parametrów co w roztworach bardziej rozcieńczonych.

Decydująca zmiana pH kąpieli następuje po 0,5 h od wprowadzenia do niej proszku  $\text{SiC}$ , gdy roztwór jest intensywnie mieszany. W tym czasie prowadzono ciągłą rejestrację pH kąpieli. Otrzymane wyniki wykazują, że w roztworze  $\text{NiSO}_4$  o  $c_p = 0,1$ – $1 \text{ mol/dm}^3$ , charakter zmian pH jest taki sam jak w roztworach rozcieńczonych, lecz same zmiany są mniejsze. Podobnie jak poprzednio bardzo duży wpływ na adsorpcję jonów  $\text{H}^+$  lub  $\text{OH}^-$  na powierzchni  $\text{SiC}$  ma wstępne oczyszczenie proszku w  $\text{HNO}_3$ .  $\text{SiC}$  „no” alkalizuje, a  $\text{SiC}$  „o” zakwasza kąpiel (bądź nie zmienia pH) w stopniu zależnym od wartości  $\text{pH}_0$  (rys. 19).

Zmiana pH (zwiększenie lub zmniejszenie) jest tym większa, im większa jest zawartość (całkowita powierzchnia) proszku w zawieszynie (krzywe 3, 4, 5 na rys. 20a). Świadczy o tym porównanie wyników uzyskanych dla różnych frakcji proszku i różnych rodzajów SiC o innej powierzchni właściwej (rys. 20).



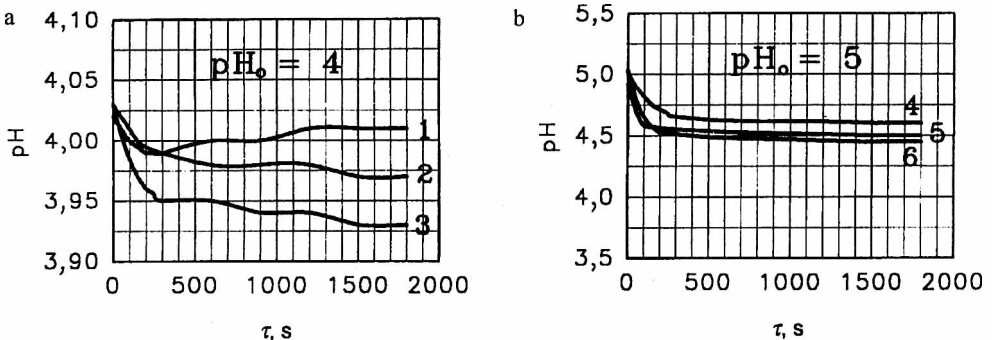
Rys. 20. pH roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 5$ ) w funkcji czasu, po wprowadzeniu proszku SiC o różnej powierzchni sumarycznej; krzywa 1 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4,

2 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7, 3 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4,

4 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4, 5 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4, 6 – SiC „N”,

$c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7, 7 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4, 8 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7

Fig. 20. pH of  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 5$ ) as a function of time, after addition of the SiC with various summary surface area: curve 1 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4, 2 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7, 3 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4, 4 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4, 5 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4, 6 – SiC „N”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7, 7 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4, 8 – SiC „S”,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7



Rys. 21. pH roztworu  $\text{NiSO}_4$  w funkcji czasu po wprowadzeniu do niego proszku SiC („N o”, frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ ), przy różnym stężeniu kąpieli ( $c_p$ ):

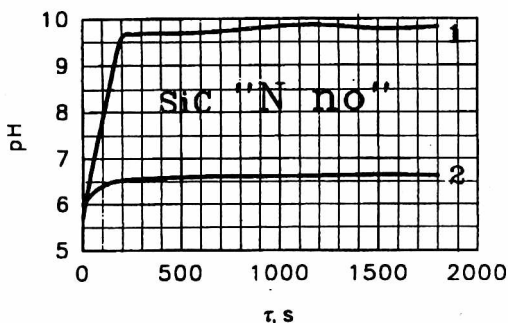
krzywe 1, 4 –  $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ , 2, 5 –  $c_p = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , 3, 6 –  $c_p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Fig. 21. pH of  $\text{NiSO}_4$  solution as a function of time, after addition of the SiC powder („N o”, fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ ), at various concentration of  $\text{Ni}^{2+}$  ions ( $c_p$ ):

curve 1, 4 –  $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ , 2, 5 –  $c_p = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ , 3, 6 –  $c_p = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

Przy zmniejszeniu stężenia jonów  $\text{Ni}^{2+}$  od 1 do  $1 \cdot 10^{-2}$  mol/dm<sup>3</sup> rosną zmiany pH kąpieli (rys. 21). Występujące różnice są jednak stosunkowo niewielkie. Dla porównania oznaczano również zmiany pH wody destylowanej po wprowadzeniu do niej różnych rodzajów proszku SiC. Ta sama ilość SiC „N no” dodana do roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1$  mol/dm<sup>3</sup>) i do wody destylowanej o zbliżonych wartościach  $\text{pH}_0 \approx 6$ , w obu wypadkach powoduje podwyższenie pH po 0,5 h odpowiednio do 6,8 i 9,8 (rys. 22), co jest kolejnym dowodem, że adsorpcja jonów  $\text{H}^+$  i adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  są procesami konkurującymi.

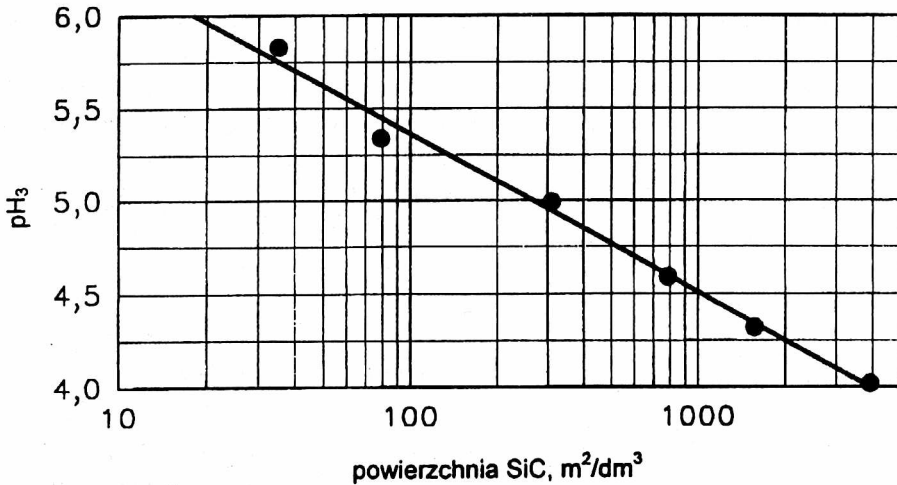
Rys. 22. pH roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 6$ ) i wody destylowanej w funkcji czasu po wprowadzeniu do nich proszku SiC („N no”, frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10$  g/dm<sup>3</sup>): krzywa 1 – woda destylowana, 2 – roztwór  $\text{NiSO}_4$   
 Fig. 22. pH of the  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 6$ ) and distilled water as a function of time, after introduction of SiC powder („N no”, fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10$  g/dm<sup>3</sup>): curve 1 – distilled water, 2 –  $\text{NiSO}_4$  solution



Sumaryczną wartość powierzchni proszku SiC znajdującego się w kąpieli określają: rodzaj proszku, frakcja oraz jego zawartość w zawieszynie (tab. 16). Na rysunku 23 przedstawiono w skali logarytmicznej zależność między wartością pH ustaloną po 24 h przebywania proszku w kąpieli ( $\text{pH}_3$ ) a powierzchnią SiC „o”. Zależność ta jest linią prostą. Jej nachylenie zależy od wartości  $\text{pH}_0$ . Ze zwiększeniem powierzchni węgla krzemowego zmniejsza się wartość  $\text{pH}_3$ . Wyniki otrzymane dla proszku poddanego obróbce w  $\text{HNO}_3$  nie dają takiej zależności, gdyż zmiany pH dla małych wartości  $\text{pH}_0$  są w tym wypadku bardzo niewielkie.

Tabela 16. Wpływ rodzaju, zawartości w kąpieli i frakcji SiC na wartość  $\text{pH}_3$  roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 5$ )  
 Table 16. The influence of a type, concentration and fraction of SiC on the final  $\text{pH}_3$  value of the  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1$  mol/dm<sup>3</sup>,  $\text{pH}_0 = 5$ )

Rodzaj SiC	Frakcja SiC $\mu\text{m}$	$c_{\text{SiC}}$ g/dm <sup>3</sup>	Powierzchnia SiC m <sup>2</sup> /dm <sup>3</sup>	$\text{pH}_3$	$\Delta\text{pH}$ ( $\text{pH}_3 - \text{pH}_0$ )
„N o”	0–4	10	787	4,59	-0,42
„S o”	0–4	10	79	5,34	0,33
„N o”	0–4	20	1574	4,32	-0,70
„N o”	0–4	50	3935	4,02	-0,99
„N o”	2–7	10	310	4,99	-0,05
„S o”	2–7	10	35	5,83	0,80



Rys. 23. Zależność między  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_3 - \text{pH}_0$ ) roztworu  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 5$ ) a powierzchnią znajdującego się w nim proszku SiC („o”)

Fig. 23. Relation between  $\Delta\text{pH}$  ( $\text{pH}_3 - \text{pH}_0$ ) of  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$ ,  $\text{pH}_0 = 5$ ) and the surface area of the SiC („o”) powder contained in it

Dla standardowej kąpieli Watta z SiC „no” wzrost pH jest znacznie mniejszy niż w roztworze  $\text{NiSO}_4$ , co wynika oczywiście z obecności  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . Dla proszku „o” zmiany pH powodowane przez węgiel krzemu są niewielkie i porównywalne w obu kąpielach.

### 5.11. Ładunek elektryczny cząstek SiC w zawieszynie

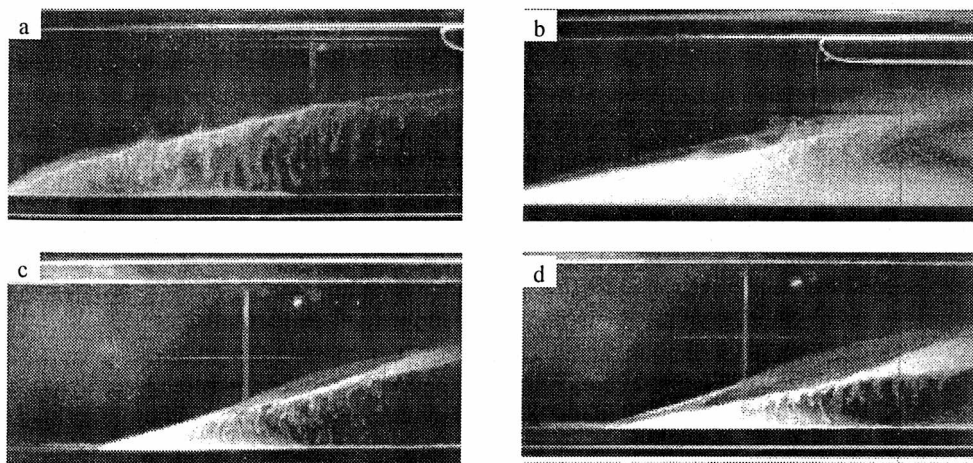
Aby określić znak ładunku elektrycznego cząstek SiC oraz potencjał elektrokinetyczny, badano metodą ultramikroskopową ruch cząstek w polu elektrycznym o stałym natężeniu. W metodzie tej nie stosuje się dodatkowego roztworu, gdyż niepotrzebna jest powierzchnia graniczna między roztworami, a cząstki stałe pozostają w swoim roboczym środowisku.

Do badań używano roztworu  $\text{NiSO}_4$  o stężeniu  $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ . Gdy stężenia soli są duże, rośnie przewodnictwo i przez roztwór przepływa prąd o dużym natężeniu. Następuje wydzielanie wodoru i dużych ilości ciepła. Wodór, wypełniając niewielką przestrzeń komory, ekranuje powierzchnię, a oprócz tego, mieszając roztwór, powoduje zakłócanie pomiaru. Zawartość proszku SiC w kąpielach w większości eksperymentów wynosiło  $0,2 \text{ g/dm}^3$ . Dla większych wartości zawieszyny staje się mało przezroczysta, co utrudnia lub wręcz uniemożliwia wykonanie oznaczenia. Napełnianie komory badaną zawieszyną wykonywano bardzo powoli, aby maksymalnie ograniczyć poruszanie się w jedną stronę cząstek jeszcze przed przyłożeniem napięcia zewnętrznego. W trakcie pomiarów „dryf” cząstek eliminowano przez zmiany kierunku przepływu prądu w kolejnych pomiarach.

Mikroskop umieszczono z boku komory pomiarowej o wymiarach  $90 \times 20 \times 1,1$  mm. Obraz w mikroskopie był pokryty siatką o powierzchni  $20 \times 20$  mm, podzieloną na kratki długości 0,02 mm. Dla łatwiejszej obserwacji układ oświetlano lampą. W większości doświadczeń do elektrod przykładano napięcie około 40 V. Pomiar polegał na pomiarze czasu, w którym cząstka pokonywała drogę długości od kilku do kilkunastu kretek („czas przelotu”). Obserwowano cząstki znajdujące się w roztworze w takiej odległości od ścianek, gdzie przepływ elektroosmotyczny wynosi zero.

Wszystkie rodzaje stosowanego proszku SiC migrują w polu elektrycznym w kierunku anody. Świadczy to o tym, że cząstki mają ujemny ładunek. Po kilkunastu minutach pracy w kąpeli ustala się charakterystyczny rozkład proszku. W wyniku równoczesnego występowania elektroforezy i sedymentacji gromadzi się on wzdłuż linii ukośnej. W pobliżu katody węgiel krzemu znajduje się jedynie przy dnie komory, gdyż cząstki większe w dużej części opadają na dno, a mniejsze przesuwały się w kierunku anody (rys. 24).

Badane cząstki wykazują małe prędkości elektroforezy, najczęściej od  $5 \cdot 10^{-6}$  do  $40 \cdot 10^{-6}$  m/s, a ich potencjał elektrokinetyczny ( $\zeta$ ) w roztworze  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>) wynosi od 10 do 80 mV. Przyczyn szerokiego przedziału wartości  $\zeta$  wyznaczonych dla podobnych warunków doświadczalnych jest wiele, ale do najważniejszych można zaliczyć: „dryf” cząstek po napełnieniu komory, stosunkowo szeroki przedział wielkości ziarna i wzajemne oddziaływanie cząstek SiC, szczególnie w miejscach ich dużego nagromadzenia. Potencjał elektrokinetyczny cząstek SiC wyznaczony w wodzie destylowanej wynosi około 10 mV.



Rys. 24. Rozkład proszku SiC ( $c_{\text{SiC}} = 0,2$  g/dm<sup>3</sup>) w roztworze  $\text{NiSO}_4$  ( $c_p = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>)

w komorze do badania elektroforezy ( $U = 40$  V): a) SiC „N o”,  $\tau = 23$  min,

b) SiC „N o”,  $\tau = 45$  min, c) SiC „N no”,  $\tau = 30$  min, d) SiC „N no”,  $\tau = 45$  min

Fig. 24. SiC powder ( $c_{\text{SiC}} = 0,2$  g/dm<sup>3</sup>) in the  $\text{NiSO}_4$  solution ( $c_p = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>)

in a chamber for electrophoretic studies ( $U = 40$  V): a) SiC „N o”,  $\tau = 23$  min.,

b) SiC „N o”,  $\tau = 45$  min., c) SiC „N no”,  $\tau = 30$  min., d) SiC „N no”,  $\tau = 45$  min

### 5.12. Konkurencyjność adsorpcji jonów $H^+$ i $Ni^{2+}$ na powierzchni proszku SiC. Podsumowanie

Według opinii większości badaczy zajmujących się tematyką warstw dyspersyjnych, aby cząstka mogła współosadzić się z metalem w procesie katodowym, na jej powierzchni w zawieszynie muszą wcześniej zaadsorbować się jony tego metalu.

Adsorpcję jonów na powierzchni proszku SiC badano, określając zmianę stężenia jonów metalu i stężenia jonów  $H_3O^+$  w kąpeli. W pierwszym wypadku zastosowano roztwory silnie rozcieńczone w porównaniu z tymi, jakich używa się w procesie galwanicznym. Do wyznaczania zmian pH kąpeli spowodowanych obecnością proszku tworzącego zawieszinę używano roztworów o uproszczonym składzie (np. z pominięciem dodatków buforujących), lecz o stężeniu jonów metalu jak w standardowym procesie. Obie metody, mimo pewnych wad, częściowo się uzupełniają i mogą ułatwić poznanie procesów adsorpcji zachodzących podczas tworzenia warstw dyspersyjnych. Badania roztworów rozcieńczonych i roztworów o większym stężeniu umożliwiają określenie, jak zmienia się adsorpcja ze wzrostem stężenia, co pozwala na ekstrapolację wyników do warunków procesu galwanicznego realizowanego w praktyce.

W rozdziałach od 5.1 do 5.11 przedstawiono wyniki badań ilościowych adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na proszku SiC w roztworze  $NiSO_4$ , soli stanowiącej główny składnik kąpeli Watta. Wykazano, jak ważnym czynnikiem, niedostrzeganym w innych pracach, jest rodzaj proszku, a więc jego rozdrobnienie, powierzchnia właściwa, a przede wszystkim znajdujące się w nim domieszki i stan powierzchni. Proszek bez wstępnego oczyszczania („no”) oraz oczyszczony („o”) w  $HNO_3$  (1:1) adsorbuje różne ilości jonów niklu. Zwiększenie adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  ze wzrostem temperatury może świadczyć o jej chemicznym charakterze.

Pokazano, że adsorpcję jonów niklu można opisać z dobrym przybliżeniem za pomocą izotermy Freundlicha. Na tej podstawie sporządzono diagram umożliwiający przewidywanie ilości jonów adsorbowanych z roztworu o określonym pH i jonów pozostających w zawieszynie dla określonych stężeń początkowych soli niklu i zawartości proszku w kąpeli.

Zamiana w kąpeli siarczanu niklu na chlorek niklu nie powoduje zmiany adsorpcji jonów  $Ni^{2+}$  na SiC. Dodawane do roztworu substancje organiczne, mające na celu nadanie połysku warstwie i zwiększenie zwilżalności powierzchni elementu pokrywanego, rutynowo stosowane w procesach otrzymywania warstw niklowych, nie ograniczają adsorpcji jonów niklu.

Obliczono, że w roztworach rozcieńczonych maksymalny stopień pokrycia powierzchni SiC jonami  $Ni^{2+}$  wynosił około 2,4% dla SiC „S no” i 0,18% dla „N no”. Wraz ze wzrostem stężenia soli niklu wartości te ulegają zwiększeniu, lecz nawet dla  $c_p = 1 \text{ mol/dm}^3$  nie powinny przekroczyć 10% dla SiC „S”. Należy przyjąć, że część porów proszku pozostaje niedostępna dla jonów niklu.

Na cząstkach stałych SiC w zawieszynie oprócz jonów metalu osadzanego adsorbują się również jony  $H^+$ . Bardzo duża adsorpcja  $H^+$  w porównaniu do adsorpcji  $Ni^{2+}$  może stanowić przeszkodę we współosadzaniu cząstek stałych z metalem. Głównym



czynnikiem zwiększającym adsorpcję jonów wodorowych jest zmniejszenie pH kąpieli. Duże znaczenie ma ponadto zmniejszenie stężenia jonów metalu.

W pracy przedstawiono wiele dowodów świadczących o konkurencyjnym charakterze adsorpcji obu jonów. Wskazują na nią między innymi:

- charakter zależności adsorpcji obu jonów od ich stężenia początkowego,
- zwiększenie adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i zmniejszenie adsorpcji jonów  $\text{H}^+$  ze wzrostem stężenia początkowego jonów niklu w zawiesinie,
- zmniejszenie adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i zwiększenie adsorpcji jonów  $\text{H}^+$  dla roztworów o mniejszym pH,
- zmniejszenie adsorpcji jonów  $\text{H}^+$ , gdy roztwory rozcieńczone zastąpi się roztworami o stężeniach rutynowo stosowanych w galwanotechnice (zwiększenie wartości  $c_p/c_{\text{SiC}}$ ),
- desorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  z powierzchni proszku SiC po zakwaszeniu zawiesiny,
- większa adsorpcja  $\text{H}^+$  na SiC w wodzie destylowanej niż w roztworze  $\text{NiSO}_4$ .

Tabela 17. Funkcja kwasowa i zasadowa proszku SiC o frakcji 0–4  $\mu\text{m}$

Table 17. Acidic and basic functions of SiC powder (0–4  $\mu\text{m}$  fraction)

Rodzaj SiC	Funkcja kwasowa (adsorpcja <i>n</i> -butyloaminy)		Funkcja zasadowa (adsorpcja kwasu benzooesowego)	
	mmol/g	mol/m <sup>2</sup>	mmol/g	mol/m <sup>2</sup>
„S no”	0,07	$14,58 \cdot 10^{-6}$	0,00	–
„S o”	0,06	$7,59 \cdot 10^{-6}$	0,02	$2,53 \cdot 10^{-6}$
„N no”	0,31	$4,28 \cdot 10^{-6}$	0,23	$3,18 \cdot 10^{-6}$
„N o”	0,41	$5,21 \cdot 10^{-6}$	0,11	$1,40 \cdot 10^{-6}$

Prowadzone badania oraz analiza otrzymanych wyników wykazują znaczną adsorpcję jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  na powierzchni proszku SiC. Z pomiarów elektroforezy wynika jednak, że cząstki poruszają się w polu elektrycznym w kierunku anody. Zatem mimo adsorpcji dodatnich jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  sumaryczny ładunek cząstek jest ujemny, co nie może pozostać bez wpływu na dalsze etapy tworzenia warstw dyspersyjnych. Ujemny ładunek cząstek SiC sugeruje możliwość adsorpcji jonów  $\text{OH}^-$  na powierzchni proszku. Mimo że adsorpcja tych jonów na węglu krzemu w elektrolicie do niklowania, zwłaszcza w obszarze kąpieli silnie kwaśnych; wydaje się w pierwszej chwili mało prawdopodobna, to jednak można również znaleźć doniesienia literaturowe na temat dużej ich roli przy tworzeniu warstw dyspersyjnych w procesach zachodzących na powierzchni substancji zdyspergowanej. Wyjaśnienia problemu mogą dostarczyć wyniki badań centrów aktywnych na proszku SiC w funkcji rodzaju proszku i stopnia oczyszczenia. Ilość centrów aktywnych na powierzchni proszku SiC określano przez badanie jego właściwości kwasowo-zasadowych za pomocą benzenowych roztworów *n*-butyloaminy i kwasu benzooesowego [189, 190]. Rezultaty wykazują, że oczyszczanie proszku powoduje zwiększenie jego funkcji kwasowej i zmniejszenie

funkcji zasadowej (dla SiC „S”, ze względu na małą powierzchnię właściwą, zmiany są niewielkie) (tab. 17). Zgodnie z tym efektem oczyszczenia jest zmniejszenie adsorpcji jonów  $H^+$  i zwiększenie adsorpcji czynnika zasadowego, czyli jonów  $OH^-$ , co wyznaczono w pomiarach pH zawiesiny. Przewaga centrów kwasowych tłumaczy wyznaczony w badaniach elektroforezy ujemny ładunek cząstek węgla krzemu, występujący dla obu rodzajów proszku, zarówno nieoczyszczonych, jak i oczyszczonych w  $HNO_3$ . Ujemny ładunek cząstek może znacznie osłabiać zależność między ilością jonów  $Ni^{2+}$  zaadsorbowanych na SiC a ilością SiC wbudowanego w warstwę niklu.

## 6. Redukcja jonów $Ni^{2+}$ w kąpeli Wattsa z dodatkiem SiC

W wyniku mieszania kąpeli cząstki stałe SiC z zaadsorbowanymi jonami zostają dostarczone do powierzchni elektrody, na której następuje redukcja jonów niklu. Na proces elektrodowy może oddziaływać proszek węgla krzemu. Może on ponadto zakłócać działanie zastosowanych dodatków substancji organicznych. W celu określenia wpływu obecności SiC w kąpeli na reakcje przebiegające na katodzie przeprowadzono badania woltamperometryczne.

### 6.1. Badania woltamperometryczne

Proces redukcji jonów  $Ni^{2+}$  z zawiesiny zawierającej cząstki SiC badano metodą woltamperometryczną. Krzywe polaryzacji katodowej rejestrowano w dwóch układach pomiarowych dla warunków przedstawionych w tabeli 18 [163, 165].

W pierwszej części badań używano elektrody stacjonarnej, wykonanej z węgla szklatego, produkcji firmy Hadis. Potencjał katody zmieniano za pomocą potencjostatu z generatorem. Roztwór mieszano mieszadłem magnetycznym (5 obr/s). Temperatura kąpeli wynosiła 20 °C. Katodowe krzywe woltamperometryczne rejestrowano w zakresie od -0,8 do -1,65 V (NEK) (względem nasyconej elektrody kalomelowej). Szybkość zmian potencjału wynosiła 50 mV/s. Badano wpływ mieszania kąpeli, obecności proszku SiC oraz dodatku substancji wyblyszczających i zwilżającej na kinetykę redukcji jonów niklu.

Drugą część badań prowadzono na zestawie pomiarowym z wirującą elektrodą dyskową (WED), wykonaną ze stopu aluminium. Prędkość obrotowa katody wynosiła 10 obr/s. Krzywe rejestrowano za pomocą komputera w układzie: potencjał–logarytm gęstości prądu. Przed każdym pomiarem powierzchnię katody trawiono i aktywowano [157]. Stosowano kąpiel Wattsa o pH = 3,8 w temperaturze 20 °C. Krzywe polaryzacyjne rejestrowano w zakresie od -0,65 do -2,0 V (NEK). Szybkość zmian potencjału wynosiła 10 mV/s.

Szybkość zmian potencjału ustalano dla obu serii na drodze badań wstępnych. Różne szybkości zmian potencjału i różny zakres pomiarowy wynika z wielu przyczyn, z których najważniejsze to: skład kąpeli, typ elektrod, materiał elektrodowy oraz odmienny sposób rejestracji wyników.

Tabela 18. Warunki prowadzenia badań woltamperometrycznych redukcji jonów  $Ni^{2+}$   
 Table 18. The conditions for the voltammetric studies of  $Ni^{2+}$  ion reduction

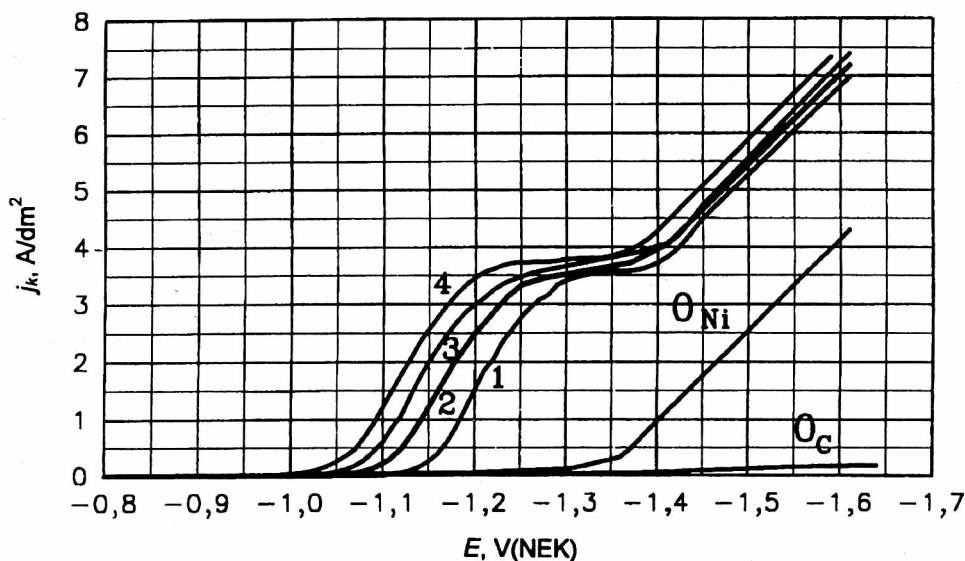
Charakterystyka układu badawczego	I seria badań	II seria badań
Katoda		
Rodzaj	elektroda nieruchoma	wirująca elektroda dyskowa (WED)
Materiał	węgiel szklisty	stop aluminium (AK12)
Kształt	dysk z powierzchnią boczną izolowaną teflonem	dysk z powierzchnią boczną izolowaną teflonem (typ EDI-101T, Tacussel)
Powierzchnia, $mm^2$	12,6	28,2
Średnica, mm	4,0	6,0 (11,0 z obudową z PTFE)
Przygotowanie powierzchni	szlifowanie papierem (1200)	szlifowanie, trawienie chemiczne
Urządzenia pomiarowe		
Potencjostat	PG 30/1 – produkcji polskiej	PJT24-1, Tacussel
Sterowanie i rejestracja	generator, rejestrator XY (symbol KP6801A)	program obliczeniowy IMT-1, komputer
Naczynie pomiarowe	celka szklana, $V = 0,3 \text{ dm}^3$	celka szklana, $V = 0,1 \text{ dm}^3$
Roztwór ( $g/dm^3$ )	Kąpiel „B1”	Kąpiel typu Wattsa
$Na_2SO_4$	71	
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	30	300
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	3,5	35
$H_3BO_3$	35	35
pH	3,7	3,8
Dodatki substancji organicznych		
SDS	0,034–0,44 $g/dm^3$ $1,2 \cdot 10^{-4}$ – $15,3 \cdot 10^{-4}$ $mol/dm^3$	0,17 $g/dm^3$ $5,9 \cdot 10^{-4}$ $mol/dm^3$
2-Butyn-1,4-diol (But)	0,05–1,5 $g/dm^3$ $5,8 \cdot 10^{-4}$ – $17,4 \cdot 10^{-3}$ $mol/dm^3$	0,5 $g/dm^3$ $5,8 \cdot 10^{-3}$ $mol/dm^3$
Sacharyna (Sach)	0,10 – 0,85 $g/dm^3$ $4,88 \cdot 10^{-4}$ – $4,15 \cdot 10^{-3}$ $mol/dm^3$	
PROSZEK SiC		
Rodzaj i frakcja, $\mu m$	„S no”, 2–7 i 0–4	„N o”, „N no”, „S o”, „S no”, 0–4
Zawartość w kąpieli, $g/dm^3$	do 50	10 i 30

### 6.1.1. Pomiary za pomocą elektrody stacjonarnej

Aby ocenić udział redukcji jonów  $H^+$  w procesie katodowym, prowadzono pomiary woltamperometryczne w roztworze  $Na_2SO_4$  z użyciem katody węglowej i niklowej (rys. 25 – krzywe  $\theta$ ). Adsorpcja jonów wodorowych i ich redukcja na katodzie wę-

glowej zachodzi z bardzo małą szybkością, nawet gdy  $E = -1,65$  V (NEK) (rys. 25 – krzywa  $O_C$ ). Na elektrodzie pokrytej warstwą niklu wydzielanie wodoru rozpoczyna się, gdy  $E = -1,33$  V (NEK) i szybkość procesu gwałtownie wzrasta wraz z obniżaniem potencjału (rys. 25, krzywa  $O_{Ni}$ ).

Wydzielanie niklu na elektrodzie węglowej w kąpieli niemieszanej rozpoczyna się od potencjału  $-1,09$  V (NEK). Wartość prądu granicznego uzyskuje się, gdy  $E \approx -1,30$  V (NEK), a następnie wraz z elektrokryształizacją niklu przebiega wydzielanie wodoru (rys. 25, krzywa 1). Dla roztworu mieszanego redukcja jonów  $Ni^{2+}$  rozpoczyna się już od  $-1,02$  V (NEK), a cała krzywa zostaje przesunięta ku wyższym potencjałom (rys. 25, krzywa 2).



Rys. 25. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na elektrodzie węglowej z kąpieli „B1” (tab. 18) (SiC: „S no”, frakcja 2-7): 1 – kąpiel niemieszana, 2 – kąpiel mieszana, 3 –  $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup> SiC, 4 –  $c_{SiC} = 50$  g/dm<sup>3</sup>,  $O_C$  – roztwór  $Na_2SO_4$ ,  $c = 0,5$  mol/dm<sup>3</sup>, pH = 2,38, katoda węglowa,  $O_{Ni}$  – jak dla  $O_C$ , katoda z warstwą niklu  
 Fig. 25. Cathodic polarisation curves obtained on a carbon electrode from the „B1” bath (Table 18) (SiC: „S no”, fraction 2-7): 1 – unstirred bath, 2 – stirred bath, 3 –  $c_{SiC} = 10$  g/dm<sup>3</sup> SiC, 4 –  $c_{SiC} = 50$  g/dm<sup>3</sup>,  $O_C$  –  $Na_2SO_4$  solution,  $c = 0.5$  mol/dm<sup>3</sup>, pH = 2.38, graphite cathode,  $O_{Ni}$  – cathode with a nickel layer

Gdy potencjał  $E = -1,3$  V (NEK), sumaryczny prąd katodowy redukcji jonów  $Ni^{2+}$  i  $H_3O^+$  wynosi około 3,5 A/dm<sup>2</sup>, a prąd wydzielania wodoru na niklu nie przekracza 0,2 A/dm<sup>2</sup>. W warunkach doświadczenia jest on prawdopodobnie znacznie mniejszy, gdyż węglowa katoda jest tylko w pewnej części pokryta warstwą niklu, a nadpotencjał wydzielania wodoru na węglu jest większy niż na niklu. Wydajność prądowa redukcji jonów niklu w tych warunkach w roztworze, w którym stężenie jonów  $Ni^{2+}$  jest dziesięciokrotnie mniejsze od stężenia w kąpieli typu Wattsa, przekra-

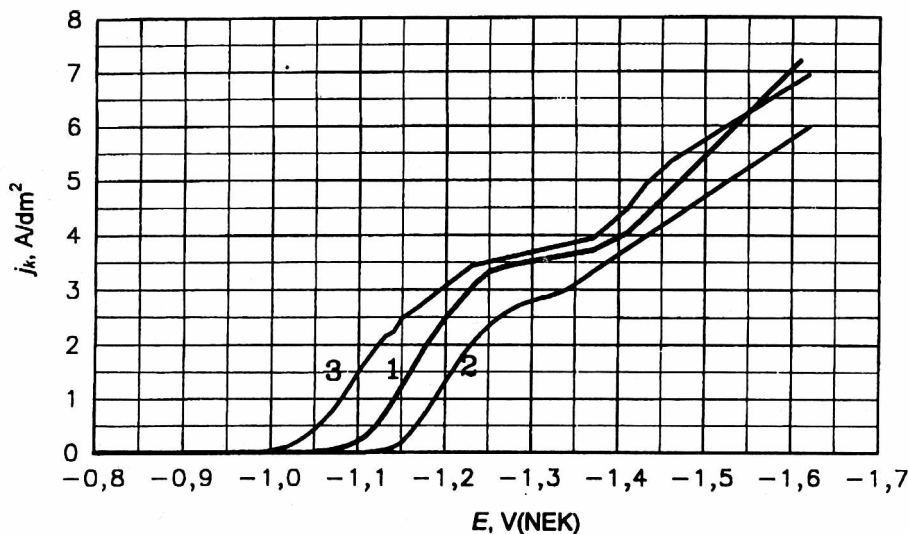
cza 95%. Gdy potencjał jest o 0,1 V niższy, sumaryczny prąd katodowy wzrasta praktycznie w tym samym stopniu co prąd redukcji jonów hydroniowych. Wiąże się to z osiągnięciem prądu granicznego redukcji jonów  $Ni^{2+}$  i ze wzrostem stopnia pokrycia powierzchni węgla przez nikiel. W efekcie następuje zmniejszenie wydajności prądowej procesu wydzielania niklu wraz z zmniejszeniem potencjału, czyli ze zwiększeniem gęstości prądu elektrolizy.

Wprowadzenie proszku SiC do roztworu powoduje zmiany przebiegu krzywej voltamperometrycznej podobne jak mieszanie, a przesunięcie krzywej zwiększa się ze wzrostem stężenia węgla krzemu w zawiesinie (rys. 25 – krzywe 3 i 4). Dla  $E = -1,170$  V (NEK) sumaryczna gęstość prądu katodowego wynosi  $2,0$  A/dm<sup>2</sup>, a po wprowadzeniu do kąpeli 10 lub 50 g/dm<sup>3</sup> SiC zmienia się do 2,6 oraz 3,2 A/dm<sup>2</sup>. Działanie SiC można tłumaczyć zwiększeniem intensywności mieszania kąpeli oraz tworzeniem nowych centrów aktywnych wytwarzanych na powierzchni katody wskutek jej ścierania przez twarde cząstki.

SDS powoduje przesunięcie krzywej katodowej o około 50 mV w stronę potencjałów bardziej ujemnych (rys. 26, krzywa 2). Zwiększenie stężenia SDS od 0,034 do 0,44 g/dm<sup>3</sup> nie wpływa praktycznie na wartość potencjału reakcji dla poszczególnych wartości prądu, powoduje natomiast systematyczne zmniejszenie wartości prądu granicznego [163]. Gdy do kąpeli z SDS wprowadza się następnie proszek SiC, wówczas w wyniku działania obu tych składników uzyskana krzywa wygląda podobnie jak dla kąpeli bez SDS, lecz z SiC (rys. 25 i 26). Z powierzchni katody zostały usunięte zaadsorbowane cząsteczki soli sodowej siarczanu dodecyłu przez proszek węgla krzemu. Dla kąpeli zawierającej 0,44 g/dm<sup>3</sup> SDS, dla  $E = -1,230$  V (NEK), obecność SiC powoduje zmianę prądu reakcji katodowej z 2,0 do 3,4 A/dm<sup>2</sup>.

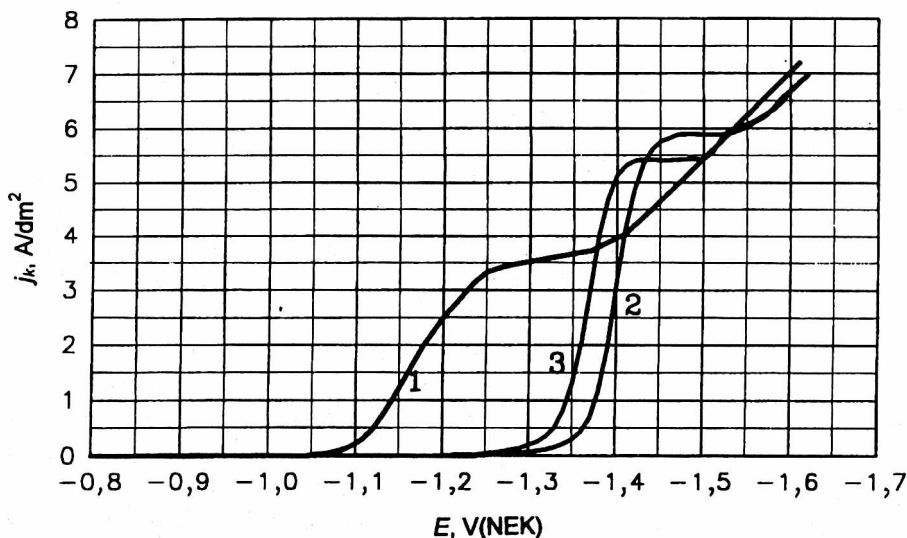
Dodatek 2-butyn-1,4-diolu (But) bardzo wyraźnie zwiększa nadpotencjał redukcji jonów  $Ni^{2+}$  (rys. 27, krzywa 2). Gdy  $c_{But} = 0,1$  g/dm<sup>3</sup>, wydzielanie niklu rozpoczyna się przy potencjale o około 200 mV niższym niż z kąpeli Watta bez tego dodatku. Nadpotencjał reakcji rośnie ze zwiększeniem stężenia But i jego adsorpcji na katodzie [163]. Po dodaniu od 0,1 do 0,5 g/dm<sup>3</sup> 2-butyn-1,4-diolu następuje również systematyczne zwiększanie wartości prądu granicznego procesu katodowego, lecz dla większych stężeń tendencja ta nie występuje. Węgiel krzemu (20 g/dm<sup>3</sup>) wprowadzony do kąpeli z But w małym stopniu zmienia przebieg krzywej polaryzacji katodowej (rys. 27, krzywa 3). Jeśli do kąpeli doda się najpierw SiC, a potem But, to krzywa polaryzacji ma taki sam przebieg jak przy odwrotnej kolejności dodawania obu substancji [163]. Obecność proszku SiC w intensywnie mieszanej kąpeli nie przeszkadza adsorpcji But na powierzchni katody. Uzupełnienie kąpeli zawierającej SiC i But drugim dodatkiem organicznym – SDS – nieznacznie zmienia nachylenie krzywej katodowej, nie wpływa natomiast na potencjał wydzielania niklu.

Dodanie sacharyny (Sach) do kąpeli powoduje obniżenie potencjału wydzielania niklu oraz niewielką zmianę nachylenia krzywej katodowej. Dodanie proszku węgla krzemu do roztworu z sacharyną ma nieznaczny wpływ na otrzymaną zależność prąd–potencjał.



Rys. 26. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na elektrodzie węglowej z kąpieli „B1” (mieszana, SiC: „S no”, frakcja 2–7): 1 – bez dodatków, 2 –  $c_{\text{SDS}} = 0,44 \text{ g/dm}^3$ , 3 –  $c_{\text{SDS}} = 0,44 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$

Fig. 26. Cathodic polarisation curves obtained on a carbon electrode from the „B1” bath (stirred bath, SiC: „S no”, fraction 2–7): 1 – without any addition, 2 –  $c_{\text{SDS}} = 0,44 \text{ g/dm}^3$ , 3 –  $c_{\text{SDS}} = 0,44 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$



Rys. 27. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na elektrodzie węglowej z kąpieli „B1” (mieszana, SiC: „S no”, frakcja 2–7): 1 – bez dodatków, 2 –  $c_{\text{But}} = 0,5 \text{ g/dm}^3$ , 3 –  $c_{\text{But}} = 0,5 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$

Fig. 27. Cathodic polarisation curves obtained on a carbon electrode from the „B1” bath (stirred bath, SiC: „S no”, fraction 2–7): 1 – without any addition, 2 –  $c_{\text{But}} = 0,5 \text{ g/dm}^3$ , 3 –  $c_{\text{But}} = 0,5 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$

## 6.1.2. Pomiary za pomocą wirującej elektrody dyskowej

W przeprowadzonych badaniach określano najpierw wpływ obecności w kąpielii proszku SiC i jego ilości na kształt krzywych polaryzacyjnych (rys. 28). Następnie do kąpielii dodawano SDS i But, oddzielnie bądź jednocześnie do jednej porcji roztworu (rys. 29, 30). W tabeli 19 podano wybrane parametry charakteryzujące otrzymane krzywe polaryzacji katodowej.

Tabela 19. Warunki pomiarów oraz charakterystyka polaryzacji katodowej dla redukcji jonów  $Ni^{2+}$  na aluminiowej WED w roztworze Wattsa (pH = 3,8,  $m = 10$  obr/s)

Table 19. The measurement conditions and description of cathodic polarisation curves of  $Ni^{2+}$  ions reduction on the aluminium RDE from the Watts bath (pH = 3,8,  $m = 600$  rev/min)

Nr krzywej (nr rysunku)	Dodatek substancji organicznej	SiC		Nachylenie odcinka Tafela* mV/dekada	E, mV (NEK) *		
		$c_{SiC}$ g/dm <sup>3</sup>	Rodzaj		$j_k = 0,1$ A/dm <sup>2</sup>	$j_k = 1$ A/dm <sup>2</sup>	$j_k = 3$ A/dm <sup>2</sup>
1** (28)	–	–	–	87	–1050	–1211	–1295
2 (28)	–	30	„N o”	95	–906	–1020	–1141
–	SDS	30	„N o”	151	–959	–1131	–1330
3 (30)	SDS+But	30	„N o”	170	–1041	–1266	–1490
–***	SDS+But	30	„N o”	176	–898	–1148	–1324
–	SDS	–	–	126	–1006	–1139	–1251
1 (30)	SDS+But	–	–	189	–1135	–1396	–1483
3 (28)	–	–	–	97	–1004	–1126	–1244
4 (28), 1 (29)	–	10	„N o”	113	–940	–1077	–1208
–	But	10	„N o”	220	–1160	–1372	–1500
–	But+SDS	10	„N o”	208	–1107	–1404	–1512
2 (29)	SDS	10	„N o”	172	–926	–1089	–1201
3 (29), 2 (30)	SDS+But	10	„N o”	195	–1092	–1353	–1421
–****	–	10	„N no”	90	–998	–1113	–1233
5 (28)	–	10	„N no”	103	–1017	–1137	–1248
–	SDS	10	„N no”	114	–995	–1112	–1218
–	SDS+But	10	„N no”	216	–1119	–1382	–1486
–	–	10	„S o”	110	–951	–1076	–1219
–	–	10	„S no”	126	–966	–1092	–1213
6***** (28)	–	–	–	122	–1675	–1809	–1905

\* Nachylenie krzywej dla odcinka prostoliniowego w obszarze  $j_k = 0,1-1$  A/dm<sup>2</sup>.

\*\* Szybkość obrotowa elektrody  $m = 0$  (elektroda nieruchoma).

\*\*\* Katoda z warstwą niklu.

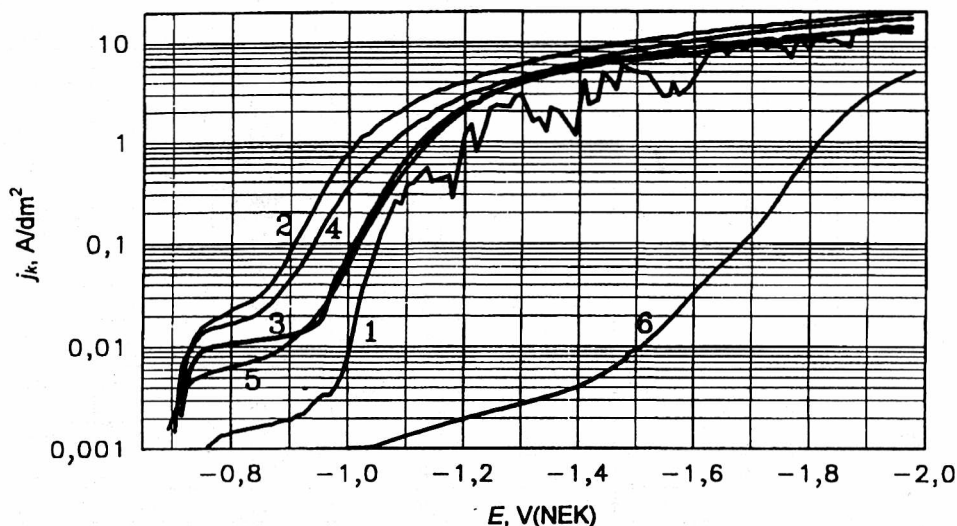
\*\*\*\* pH<sub>0</sub> = 4,72.

\*\*\*\*\* Dla roztworu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stężeniu  $c = 1,57$  mol/dm<sup>3</sup>.

Krzywe polaryzacji katodowej uzyskane dla kąpielii niemieszanej są bardzo nieregularne, co jest wynikiem ekranowania powierzchni elektrody przez gromadzące się

pęcherzyki wydzielającego się gazu (rys. 28, krzywa 1). Po wprowadzeniu w ruch elektrody dyskowej pęcherzyki gazu są usuwane z powierzchni, pracująca powierzchnia katody zwiększa się i tym samym rośnie natężenie prądu.

Wprowadzenie do roztworu Wattsa proszku węglika krzemu w ilości  $10 \text{ g/dm}^3$  powoduje obniżenie potencjału redukcji  $\text{Ni}^{2+}$  i zwiększenie nachylenia odcinka prostoliniowego przeciętnie o około  $15 \text{ mV}$  na dekadę w porównaniu z krzywą otrzymaną w kąpeli nie zawierającej SiC (tab. 19, rys. 28). Potencjały katodowe zmierzone dla  $j_k = 3 \text{ A/dm}^2$  i kąpeli bez SiC oraz z SiC różnią się o około  $30 \text{ mV}$ . Krzywe polaryzacyjne uzyskane dla roztworów zawierających SiC o różnej powierzchni właściwej i różnym stopniu czystości („N o”, „S o”, „S no”) pokrywają się ze sobą (tab. 19). Nieco inny przebieg otrzymano jedynie dla zawiesiny zawierającej proszek o dużej powierzchni właściwej, ze znaczną ilością domieszek, który nie był wstępnie oczyszczony w roztworze  $\text{HNO}_3$  (SiC „N no”, rys. 28, krzywa 5).



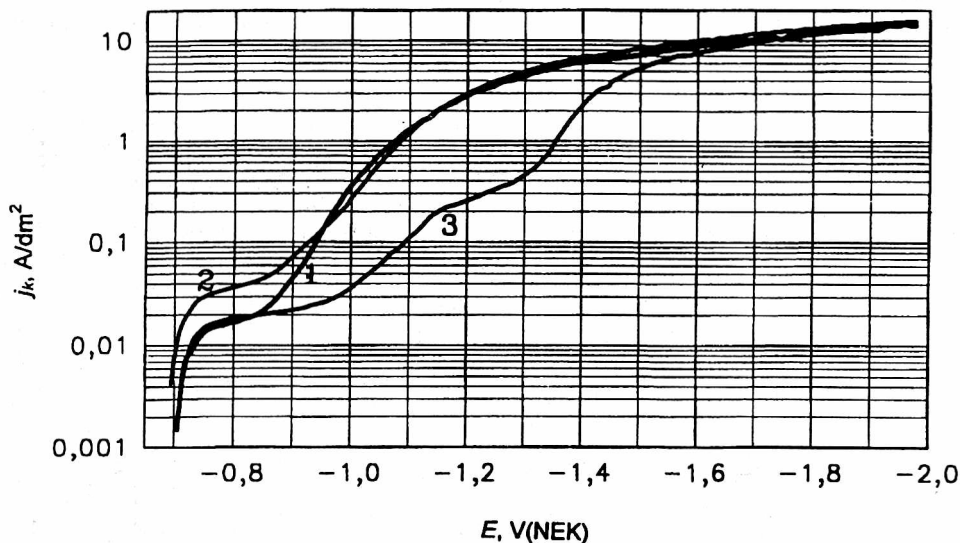
Rys. 28. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na aluminiowej WED w zależności od mieszania kąpeli Wattsa (krzywe 1 i 3) oraz wprowadzenia do niej proszku SiC różnego rodzaju (4, 5) i o różnym stężeniu (2, 4): 1 –  $m = 0$ , bez SiC, 2 –  $m = 10 \text{ obr/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , „N o”, 3 –  $m = 10 \text{ obr/s}$ , bez SiC, 4 –  $m = 10 \text{ obr/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , „N o”, 5 –  $m = 10 \text{ obr/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , „N no”, 6 – dla roztworu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $c = 1,57 \text{ mol/dm}^3$ ),  $m = 10 \text{ obr/s}$

Fig. 28. Cathodic polarisation curves obtained at an aluminium RDE depending on the stirring of the Watts bath (curves 1 and 3) and the introduction of the SiC powder of different types (4, 5) and of varying concentration (2, 4): 1 –  $m = 0$ , without SiC, 2 –  $m = 10 \text{ rev/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , „N o”, 3 –  $m = 10 \text{ rev/s}$ , without SiC, 4 –  $m = 10 \text{ rev/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , „N o”, 5 –  $m = 10 \text{ rev/s}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , „N no”, 6 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution ( $c = 1,57 \text{ mol/dm}^3$ ),  $m = 10 \text{ rev/s}$

Przeprowadzone obserwacje świadczą o tym, że skutek działania proszku SiC, gdy do kąpeli nie dodawano substancji organicznych, jest podobny jak wprowadzenia w ruch elektrody dyskowej. Polega on na zwiększeniu szybkości procesów transportu



wskutek zmniejszenia ograniczeń dyfuzyjnych. Zwiększenie zawartości proszku węgla krzemu w zawiesinie z 10 do 30  $g/dm^3$  powoduje kolejne obniżenie potencjału reakcji redukcji jonów  $Ni^{2+}$  (tab. 19, rys. 28).



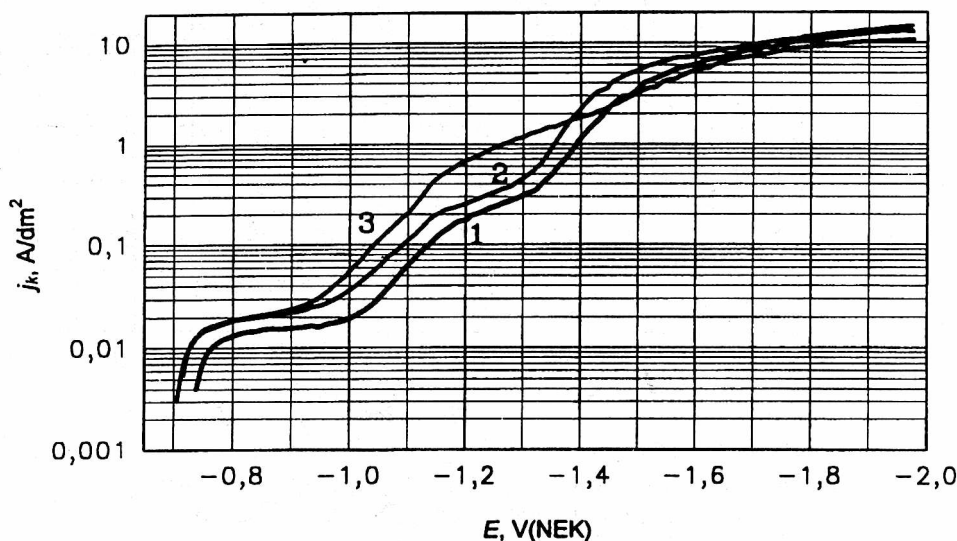
Rys. 29. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na WED w kąpielii Wattsa, zawierającej 10  $g/dm^3$  SiC („N o”), oraz dodatki organiczne:

1 – kąpiel Wattsa, 2 – po dodaniu SDS, 3 – w obecności SDS i But

Fig. 29. Cathodic polarisation curves obtained on an aluminium RDE in the Watts bath containing 10  $g/dm^3$  of the „N o” SiC and organic additions: curve 1 – the Watts bath, 2 – after addition of SDS, 3 – at presence of SDS and But

Znane jest inhibitujące działanie wielu substancji organicznych na proces redukcji jonów niklu. W przeprowadzonych badaniach silnym inhibitorem okazał się 2-butyn-1,4-diol, a znacznie słabszym SDS (tab. 19, rys. 29, 30). Dla  $c_{But} = 0,5 g/dm^3$  nachylenie odcinka prostoliniowego wynosi aż 220 mV na dekadę, co świadczy o jego bardzo dużym wpływie na kinetykę redukcji  $Ni^{2+}$ , a przesunięcie krzywej voltamperometrycznej dla  $j_k = 3 A/dm^2$  dochodzi do 300 mV w kierunku wartości ujemnych ( $c_{SiC} = 10 g/dm^3$ ). Ze względu na adsorpcję But wydzielanie niklu rozpoczyna się przy niższych potencjałach niż w kąpielii bez dodatków. Obserwowany kształt krzywych z dwoma przebiegami to sumaryczny wynik adsorpcji But na katodzie i związanego z tym ograniczenia kinetyki redukcji  $Ni^{2+}$ , redukcji  $H^+$  oraz uwodorniania 2-butyn-1,4-diolu. Szybki wzrost gęstości prądu w zakresie potencjałów od  $-1,3$  do  $-1,5 V$  (NEK) jest związany z desorpcją But z powierzchni katody. Obecność SDS powoduje znacznie mniejsze zmiany w nachyleniu odcinka prostoliniowego w obszarze między 0,1 i 1  $A/dm^2$ , a działanie inhibitujące SDS okazuje się znikome. Wpływ obu substancji nie zmienia się niezależnie od tego, czy dodaje się je do czystej kąpielii Wattsa, czy

też do kąpeli, która zawiera już proszek SiC. Jeśli w kąpeli znajdują się zarówno But, jak i SDS to działanie But jest dominujące, a przebieg katodowej krzywej polaryzacyjnej jest zbliżony niezależnie od kolejności ich dodawania. Wprowadzenie proszku SiC do kąpeli Wattsa, w której znajdują się dodatki organiczne, nieznacznie zmniejsza nadpotencjał procesu i przesuwa krzywą voltamperometryczną ku wyższym potencjałom.



Rys. 30. Krzywe polaryzacji katodowej otrzymane na aluminiowej WED w kąpeli Wattsa zawierającej substancje organiczne SDS i But w zależności od stężenia proszku SiC („N o<sup>o</sup>“): 1 – bez SiC, 2 –  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ ; 3 –  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$   
 Fig. 30. Cathodic polarisation curves obtained at the aluminium RDE in the Watts bath, containing SDS and But depending on the concentration of the „N o<sup>o</sup>” SiC powder:  
 1 – without SiC, 2 –  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ ; 3 –  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$

Krzywe polaryzacji katodowej na katodzie aluminiowej pokrytej warstwą niklu różnią się od krzywych polaryzacji na elektrodzie aluminiowej dla małych i średnich gęstości prądu. Nadpotencjał redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na aluminium jest znacznie większy od nadpotencjału redukcji na niklu, na co dodatkowy wpływ ma skłonność aluminium do pasywacji. Dla dużych gęstości prądu obie krzywe pokrywają się, gdyż redukcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  odbywa się na świeżo naniesionej warstwie niklu.

## 6.2. Wpływ obecności proszku SiC na redukcję jonów niklu

Interpretacja otrzymanych krzywych polaryzacji katodowej redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  jest utrudniona z powodu zmian powierzchni katody zachodzących podczas pomiaru. Począwszy od czystego węgla lub aluminium poprzez ich stopniowe pokrywanie ni-

klem uzyskuje się katodę niklową lub niklową z wtrąceniami dyspersyjnymi. Początkowo procesy redukcji  $Ni^{2+}$  na tych materiałach zachodzą równocześnie, z różną szybkością i przy stale zmieniającym się stosunku ich powierzchni, a zmierzona wartość prądu odpowiada sumie tych procesów. Podobnie redukcja jonów  $H^+$  zachodzi na węglu, aluminium i na niklu z różnym nadpotencjałem wydzielania. W wypadku tworzenia warstw dyspersyjnych dochodzą procesy zachodzące na cząstkach wbudowywanych, głównie redukcja jonów niklu i jonów wodorowych oraz adsorpcja dodatków organicznych i ich redukcja. Równie skomplikowany układ powstaje, gdy proces przebiega na elektrodzie węglowej.

Proszek węgla krzemu dodany do kąpieli Watta zmienia przebieg krzywej polaryzacji dla redukcji jonów  $Ni^{2+}$  oraz  $H^+$ . Wpływ substancji stałej nie jest duży, jednakże został zaobserwowany w obu seriach przeprowadzonych badań z użyciem różnego materiału katodowego (węgiel, nikiel, aluminium). Po wprowadzeniu do kąpieli SiC krzywa woltamperometryczna otrzymana dla katody węglowej zostaje przesunięta w obszarze aktywnym redukcji jonów niklu w kierunku wyższych potencjałów (dodatnich). Podobnie potencjały na elektrodzie aluminiowej odpowiadające przepływowi prądu o gęstości 0,1, 1 i 3 A/dm<sup>2</sup> są większe od 40 do 60 mV. Proszek SiC wprowadzony do roztworu powoduje obniżenie potencjału procesu redukcji  $Ni^{2+}$ . Ponieważ obniżenie potencjału redukcji jonów niklu, średnio o 40 mV dla gęstości prądu 0,1–3 A/dm<sup>2</sup>, obserwuje się również po wprowadzeniu elektrolitu w ruch (za pomocą mieszadła magnetycznego bądź przez ruch obrotowy mieszadła), więc działanie SiC w kąpieli można tłumaczyć zmianą warunków hydrodynamicznych wynikających ze zwiększenia intensywności mieszania. Z powierzchni katody usuwane są cząsteczki gazu, co zapobiega ekranowaniu elektrody. Następuje również mechaniczne ścieranie warstw powierzchniowych łatwo pasywowującego się aluminium, co również sprzyja zmniejszeniu nadpotencjału.

Stosowano kilka rodzajów proszku SiC o różnej powierzchni właściwej i zawartości domieszek. Adsorbują się na nim różne ilości jonów niklu oraz jonów wodoru. Największy nadpotencjał wydzielania niklu wystąpił w wypadku stosowania proszku „N no”. Proszek ten charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą i największą ilością domieszek spośród proszków użytych do badań, a także adsorbuje największą ilość jonów  $Ni^{2+}$ . Różnice w wartościach potencjału dla gęstości prądu między 0,1 a 3 A/dm<sup>2</sup> dla pozostałych rodzajów proszku SiC mieszczą się w granicach błędów pomiarowych, natomiast dla „N no” wartość potencjału jest niższa o 30–50 mV. Większa polaryzacja wynika częściowo ze zmniejszenia stężenia jonów  $Ni^{2+}$  pozostających w kąpieli, ale może być również rezultatem zwiększonej adsorpcji cząstek SiC na powierzchni katody z zaadsorbowanymi na nich jonami niklu.

Zwiększenie zawartości SiC w kąpieli z 10 do 30 lub 50 g/dm<sup>3</sup> powoduje dalsze równoległe przesunięcie aktywacyjnej części krzywej woltamperometrycznej oraz zwiększenie prądu granicznego. Podczas pomiarów na katodzie aluminiowej zaobserwowano, że ze zmianą zawartości w kąpieli węgla krzemu od 10 do 30 g/dm<sup>3</sup> (proszek „N o”) potencjał zmniejsza się o ponad 50 mV dla zakresu gęstości prądu od 0,1 do 3 A/dm<sup>2</sup> wskutek zmniejszenia ograniczeń dyfuzyjnych wynikających ze zwiększenia intensywności mieszania.

Bardzo znaczne zmiany w kinetyce redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  powodują dodatki substancji organicznych. Po wprowadzeniu 2-butyn-1,4-diolu do kąpieli nie zawierającej SiC nadpotencjał redukcji jonów niklu wzrasta o ponad 200 mV. Zmienia się ponadto kinetyka procesu. Adsorpcja But na powierzchni katody powoduje przesunięcie potencjału wydzielania wodoru w kierunku wartości bardziej ujemnych. Zwiększenie nadpotencjału redukcji  $\text{Ni}^{2+}$  następuje ze wzrostem stężenia But w całym badanym zakresie do  $1,5 \text{ g/dm}^3$ . Działanie inhibitujące sacharyny jest znacznie słabsze od działania 2-butyn-1,4-diolu. Również SDS powoduje przesunięcie w kierunku potencjałów ujemnych krzywej woltamperometrycznej otrzymanej na katodzie węglowej. Zwiększenie nadpotencjału redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  jest praktycznie takie samo zarówno gdy stężenie SDS wynosi  $0,034 \text{ g/dm}^3$  ( $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ), jak i gdy jest ono o rząd większe. Oznacza to, że SDS pokrywa całą powierzchnię katody już przy zawartości  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ . Wpływ tej substancji na redukcję jonów niklu w kąpieli Watta na elektrodzie aluminiowej jest jednak niewielki.

Wprowadzenie proszku SiC do kąpieli zawierającej jeden z omawianych dodatków organicznych, powoduje zmniejszenie nadpotencjału redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$ , ale kształt krzywych woltamperometrycznych nie zmienia się. Zmniejszenie nadpotencjału to wynik zmniejszenia ograniczeń dyfuzyjnych oraz częściowego usuwania zaadsorbowanych substancji organicznych z powierzchni katody. Dodatki organiczne, a szczególnie 2-butyn-1,4-diol, silniej wpływają na proces redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  niż proszek węgla krzemu. Przy jednoczesnej obecności dwóch dodatków organicznych, jeśli jednym z nich jest But, to jego wpływ jest całkowicie dominujący. Przy But i SDS, kolejność wprowadzania dodatków do kąpieli nie wpływa na uzyskany wynik, co świadczy, że adsorpcja SDS na obu stosowanych materiałach katodowych nie jest trwałą.

## 7. Wpływ warunków hydrodynamicznych na równomierność składu warstw dyspersyjnych

Doniesienia literaturowe na temat roli warunków hydrodynamicznych w tworzeniu warstw dyspersyjnych są bardzo skąpe. Dotyczą one głównie zależności między intensywnością mieszania a ilością cząstek wbudowanych w warstwę. Wpływ warunków mieszania zawiesiny na równomierność składu warstw dyspersyjnych jest pomijany. Z kolei liczni badacze potwierdzają zależność, zgodnie z którą ilość cząstek wbudowanych w warstwę metalu zależy od zawartości tych cząstek w zawieszynie. Można zatem przypuszczać, że wszelkie nierównomierności w rozmieszczeniu cząstek w objętości kąpieli, a głównie w miejscach, w których zawieszyna styka się z pokrywającym elementem, spowodują wystąpienie niejednorodności składu warstwy.

W badanym układzie: kąpiel Watta-SiC cząstki stałe są naładowane ujemnie (rozdział 5.11), zatem w wyniku elektroforezy nie będą migrować w kierunku katody. Za transport cząstek w kierunku powierzchni katody i za ich jednorodne rozmieszcze-

nie w całej objętości zawiesiny odpowiedzialne jest mieszanie kąpeli. Mieszanie zawiesiny jest więc tym elementem, który pośrednio ma zapewnić równomierność składu warstwy dyspersyjnej. Jednolite rozmieszczenie cząstek fazy rozproszonej w całej objętości warstwy jest jednym z najważniejszych parametrów i decyduje o jej praktycznej przydatności. Tylko wtedy, gdy warunek ten jest spełniony, można oczekiwać, że nastąpi znaczne przedłużenie okresu eksploatacji w porównaniu z czasem pracy elementów pokrytych zwykłymi warstwami metalowymi.

### 7.1. Układy pomiarowe i zastosowane sposoby mieszania

Zależność między warunkami mieszania kąpeli a równomiernością składu warstwy oraz jej topografią badano w dwóch układach pomiarowych [160]:

- z płaską, nieruchomą katodą umieszczoną pionowo w kąpeli z mieszadłem mechanicznym; odpowiada to układowi stosowanemu w warunkach rzeczywistego otrzymywania warstw galwanicznych,
- z wirującą elektrodą dyskową (WED) – dla zapewnienia odtwarzalności transportu jonów i cząstek, jednakowych warunków hydrodynamicznych na powierzchni katody, większej stabilności układu i możliwości jego opisu za pomocą liczby Reynoldsa.

Stosowano kąpiel Wattsa bez dodatków organicznych oraz z dodatkiem soli sodowej siarczanu dodecyłu (SDS), 2-butyn-1,4-diolu (But) i sacharyny („Sach”). Katody ze stopu AK12 przygotowywano przed osadzaniem metodą opisaną w rozdziale 9 [157]. Gęstość prądu wynosiła od 2 do 15 A/dm<sup>2</sup>, a temperatura kąpeli od 20 do 60 °C. Szklane elektrolizery termostatowano podczas pomiaru.

W układzie z nieruchomą katodą dwie anody niklowe umieszczono w równej odległości po obu jej stronach. Katoda znajdowała się w środku elektrolizera. Powierzchnia każdej anody była prawie dwukrotnie większa od powierzchni katody. W części eksperymentów elektrody umieszczone były w pobliżu ścianek naczynia.

W drugiej części badań użyto WED ze stopu aluminium oraz platynowej anody.

#### 7.1.1. Układ z płaską nieruchomą elektrodą

Celem mieszania zawiesiny, oprócz dostarczania cząstek do powierzchni katody, jest zapobieganie ich sedymentacji. Przy zbyt słabym mieszaniu cząstki opadają na dno elektrolizera, a zmniejszenie się ich zawartości w kąpeli wpływa na zmianę składu warstwy. Wystarczająca szybkość mieszania, tak aby nie zachodziła sedymentacja, zależy od wielu parametrów, takich jak frakcja proszku, jego gęstość, lepkość roztworu.

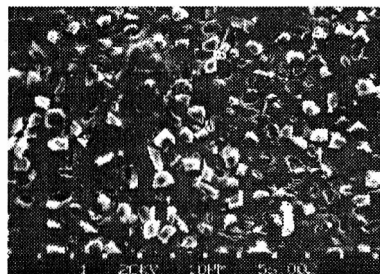
Stosując stosunkowo duże zawartości proszku SiC w kąpeli Wattsa ( $c_{SiC} \geq 50$  g/dm<sup>3</sup>), uzyskano w warunkach bardzo słabego mieszania (prędkość obrotów mieszadła: 2–4 obr/s) cienkie warstwy niklu o wzrastającej zawartości SiC w dolnych częściach

płaskiej katody. Zaobserwowano również, że warstwy osadzone na katodzie bliżej dna elektrolizera zawierają większą liczbę dużych cząstek, niż wynikałoby to z rozkładu uziarnienia SiC. Zależność ta po kilku minutach elektroosadzania staje się coraz słabsza, aż wreszcie zanika. Cząstki większe opadają bowiem na dno, a pozostałe utrzymywane są w miarę równomiernie w objętości kąpiel. Dla małych zawartości SiC w zawieszynie, gdy niewiele cząstek wbudowuje się w warstwę, podobnej zależności nie zaobserwowano.

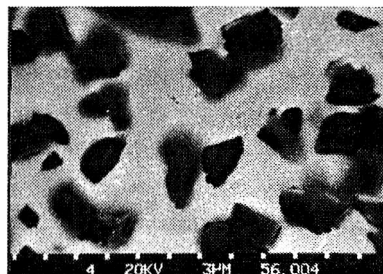
W tabeli 20 opisano, jak zmienia się zawartość węgla krzemu w warstwie niklu w zależności od szybkości mieszania (mieszadłem mechanicznym).

Gdy właściwie dobierze się szybkość mieszania kąpiel Wattsza zawierającej SiC, warstwy niklu charakteryzują się dość równomiernym rozmieszczeniem cząstek. Przykład takiej warstwy przedstawiono na rysunku 31. Dla katod o dużej powierzchni mogą jednak występować miejsca bogatsze lub uboższe w SiC. Nierównomierności takie występują głównie wtedy, gdy katoda podczas osadzania nie jest umieszczona centralnie w elektrolizerze. W warstwach zawierających kilka procent cząstek węgla krzemu nierównomierność ta objawia się różnym połyskiem powierzchni. Jeśli ilość wbudowanych cząstek nie przekracza 1% wag., to różnice są niewidoczne okiem nieuzbrojonym.

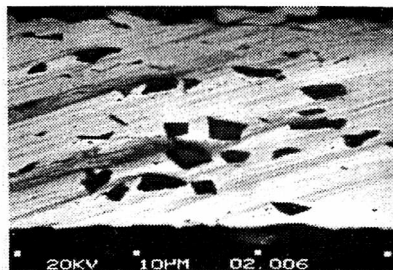
a



b



c



Rys. 31. Powierzchnia (a, b) oraz zgład poprzeczny (c) warstwy Ni/SiC otrzymanej na aluminiowej katodzie stacjonarnej. Warunki elektrolizy: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja SiC 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$

Fig. 31. The surface (a, b) and a transverse surface polish (c) of the Ni/SiC layer obtained on an stationary aluminium cathode. Electrolysis conditions: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , fraction = 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$

Szczególnie niekorzystny rozkład cząstek SiC na powierzchni warstwy osadzanego niklu występuje dla układu, w którym podczas elektrolizy szybkość mieszania jest bardzo duża, a próbka nie jest całkowicie zanurzona w zawieszynie. W tych warunkach, głównie na skutek działania siły odśrodkowej, wyjątkowo duża ilość proszku groma-

Tabela 20. Wpływ szybkości mieszania zawiesiny na skład warstw Ni/SiC  
 Table 20. The effect of a suspension stirring rate on the composition of Ni/SiC layers

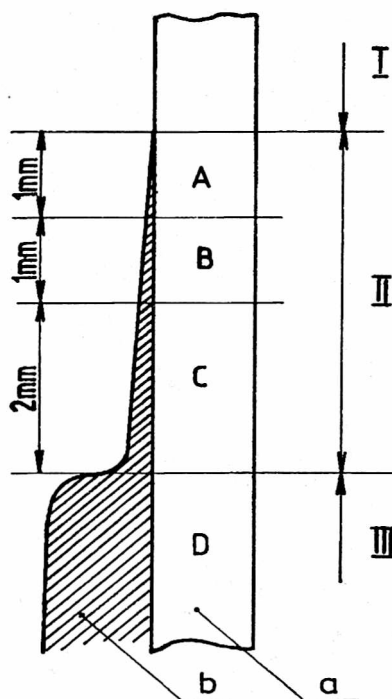
Szybkość mieszania	Skład warstwy
Bardzo mała (nie zapobiegająca sedimentacji proszku)	niewielka zawartość cząstek w warstwie, zmiana ilości cząstek wzdłuż katody, sedimentacja proszku w zawieszynie
Zwiększenie szybkości mieszania	wzrasta ilość cząstek w warstwie, warstwy równomierne
Bardzo szybkie mieszanie małe $c_{SiC}$	zmniejsza się ilość współosadzonego z niklem SiC, duże nagromadzenie SiC na powierzchni kąpeli
Bardzo szybkie mieszanie, elektroda częściowo zanurzona w kąpeli	bardzo duże zróżnicowanie zawartości proszku SiC w górnej części katody

Rys. 32. Schemat miejsc obserwacji warstwy Ni/SiC na nieruchomej, pionowo umieszczonej w kąpeli elektrodzie ze stopu aluminium:

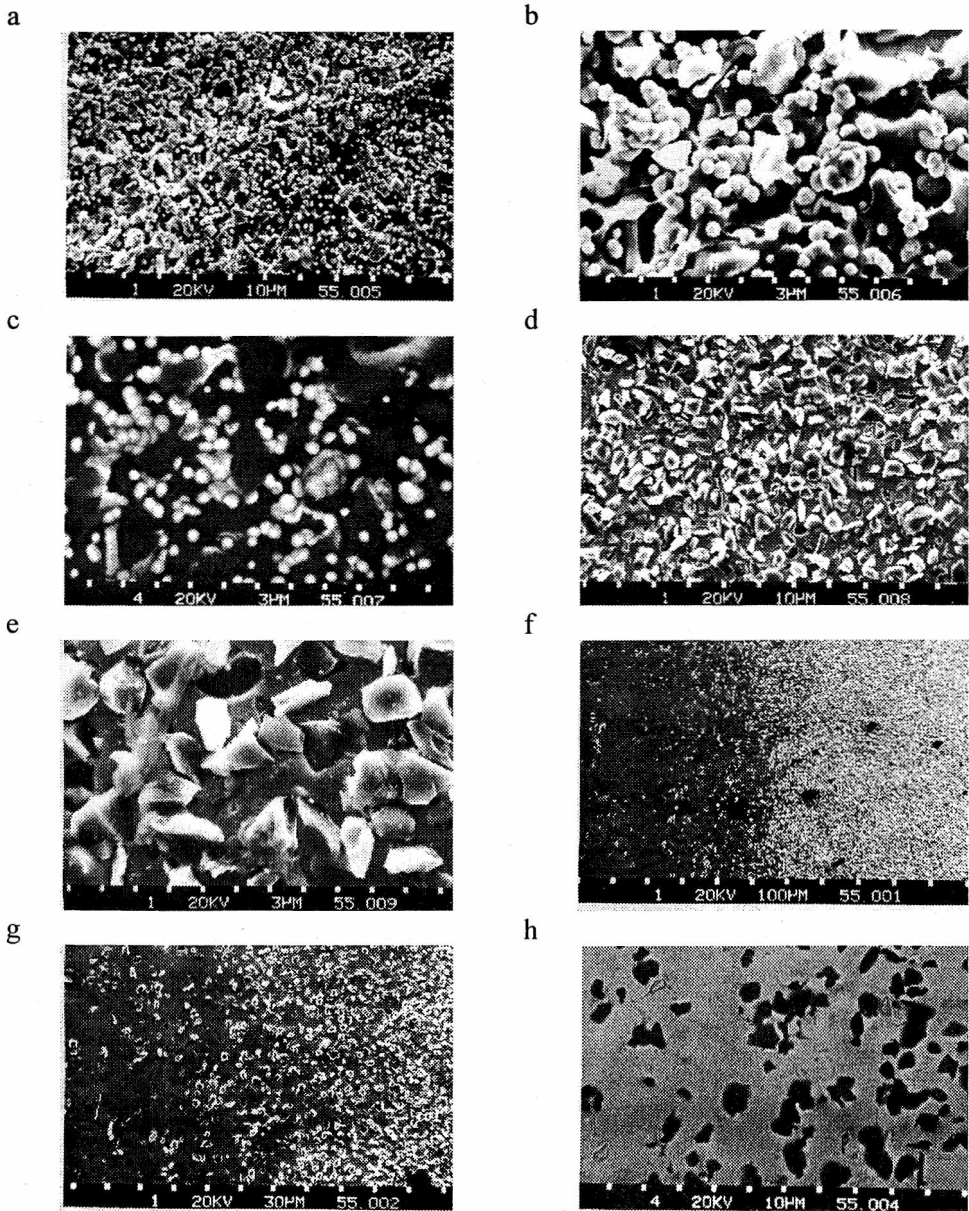
a) katoda ze stopu AK12, b) warstwa dyspersyjna Ni/SiC; I – część katody znajdująca się nad roztworem, II – obszar zmiany poziomu kąpeli w czasie elektrolizy, III – część katody zanurzona w elektrolicie przez cały okres elektrolizy

Fig. 32. The scheme of the observation points of the Ni/SiC layer on an immovable, vertically placed in a bath electrode made of aluminium alloy:

a) cathode of the AK12 alloy, b) the composite coating; I – cathode part above the solution, II – the region of the bath level changes during the electrolysis, III – cathode part immersed in an electrolyte during the whole electrolysis



dzi się na powierzchni kąpeli. Na rysunku 32 przedstawiono warstwę niklu otrzymaną dla omawianego wypadku z podziałem na strefy o znacznym zróżnicowaniu grubości i zawartości cząstek SiC, a na rysunku 33 fotografii powierzchni warstwy wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego. Na tej części powierzchni elektrody, która po umieszczeniu w roztworze znajduje się nad jego lustrem (od 0 do około 4 mm nad poziomem roztworu), a podczas elektrolizy mieszana kąpiel styka się z nią tylko okresowo, osadza się bardzo cienka warstwa niklu o bardzo dużej chropowatości, z wyjątkowo dużą ilością proszku SiC. Proszek, tylko częściowo wbudowany w warstwę, łatwo wykrusza się. We fragmencie leżącym najwyżej (część A na rys. 32)



Rys. 33. Wygląd powierzchni warstwy Ni/SiC (SiC: „S no”, frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ), otrzymanej w pobliżu lustra kąpieli na nieruchomej, pionowej elektrodzie aluminiowej. Warunki elektrolizy:  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ : a, b) obszar A (z rys. 32), c) obszar A, fotografia z kontrastem materiałowym,

d, e) dolna część obszaru B, f–h) granica obszarów C i D

Fig. 33. The appearance of the Ni/SiC (SiC: „S no”, fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ) layer surface obtained close to the bath–level on an immovable vertical aluminium electrode:  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ :

a, b) the region A (from Fig. 32), c) the region A, the picture with a material contrast, d, e) lower part of the region B, f–h) a border of the regions C and D



na powierzchni proszku SiC „no” wydziela się nikiel w postaci „kulek” (rys. 33 a–c). Osadzania niklu metalicznego nie obserwuje się natomiast, w tych samych warunkach elektrolizy, na proszku SiC „o”. Jest to związane z większą przewodnością elektryczną proszku „no” i może mieć znaczenie w procesie wbudowania i zarastania cząstek w warstwie metalu. Na wysokości lustra roztworu, oprócz gwałtownej zmiany grubości, występuje równie wyraźna zmiana zawartości SiC w warstwie (rys. 33 f–h).

Uzyskane wyniki wykazują, że niewłaściwie prowadzone mieszanie prowadzi do znacznych nierównomierności współosadzania cząstek z metalem. Mieszanie zbyt intensywne lub zbyt słabe pociąga za sobą zmniejszenie ilości wbudowanych cząstek. Miejsce i sposób umieszczenia katody w elektrolizerze, także jej wielkość i kształt, powodują zaburzenia w jednorodności warunków hydrodynamicznych i w efekcie zmienny rozkład proszku w kąpieli oraz w powstałej warstwie. Częstotliwość występowania defektów, polegających na miejscowych nierównomiernościach składu dyspersyjnej warstwy niklu, rośnie ze zwiększeniem gęstości prądu i pozostaje bez wyraźnego związku z typem proszku SiC [172].

#### 7.1.2. Układ z wirującą elektrodą dyskową

W badaniach stosowano wirującą elektrodę dyskową (WED) o średnicy 4,5 mm, a wraz z osłoną teflonową – 22,8 mm. Prędkość obrotową elektrody zmieniano w sposób ciągły za pomocą autotransformatora. W poszczególnych doświadczeniach wynosiła ona od 5 do 60 obr/s. Liczby Reynoldsa ( $Re$ ) dla stosowanych szybkości przedstawiono w tabeli 21. Wartości liczby  $Re$  obliczano ze wzoru:

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} = \frac{2\pi m r^2}{\nu}, \quad (10)$$

gdzie:  $\omega$  – prędkość kątowna, rad/s,  $r$  – promień elektrody z osłoną izolującą, m,  $\nu$  – lepkość kinematyczna,  $m^2/s$ ,  $m$  – prędkość obrotowa,  $s^{-1}$ .

Tabela 21. Liczba Reynoldsa dla różnych prędkości obrotowych WED

Table 21. Reynolds number for various rotation rates of the RDE

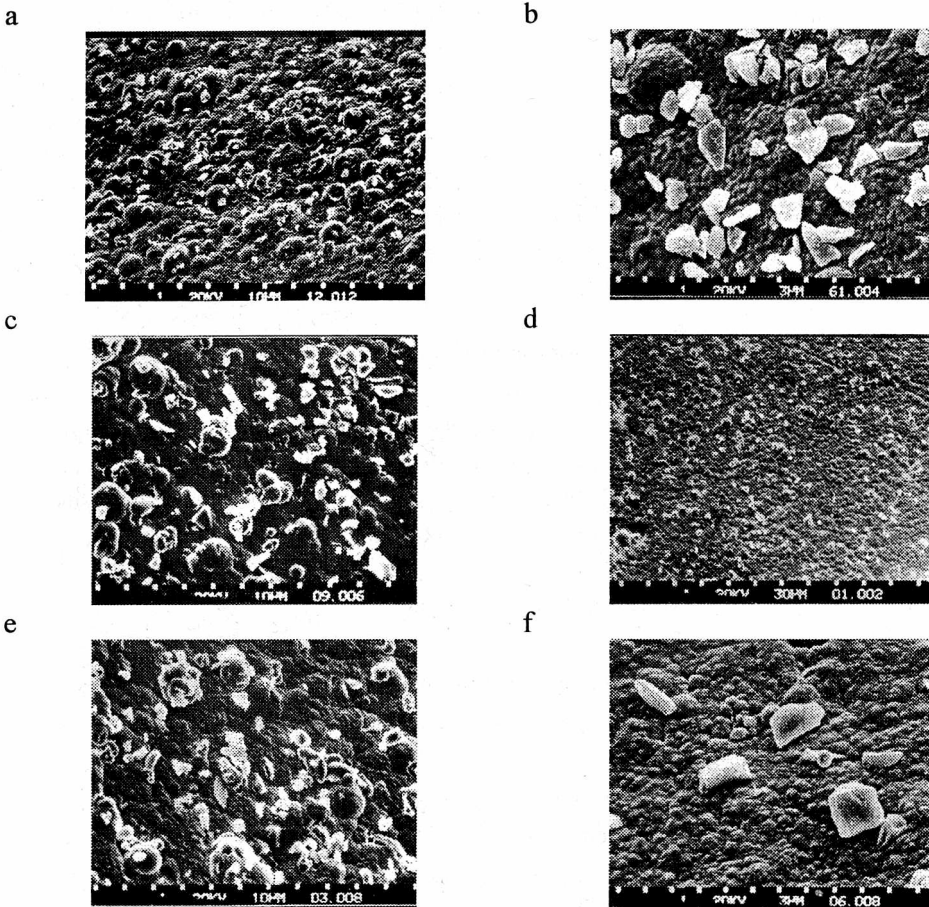
$m$ , obr/s	5	10	20	30	40	60
$Re \cdot 10^{-4}$	0,408	0,816	1,63	2,45	3,26	4,90

Po uwzględnieniu poprawek wynikających z geometrii zastosowanego układu przyjęto, że  $Re_{trans}$  (przejście z ruchu laminarnego w przejściowy) wynosi  $1,7 \cdot 10^4$ , a  $Re_{kryt}$  (osiągnięcie ruchu turbulentnego na całej powierzchni) wynosi  $3,8 \cdot 10^4$ . Zgodnie z tym wartości 21 obr/s i 46 obr/s odpowiadają kolejno prędkościom obrotowym elektrody dla wejścia w obszar przejściowy oraz w obszar turbulentny.

Proces redukcji jonów  $Ni^{2+}$  prowadzono w warunkach potencjostatycznych, przy potencjale aluminiowej katody wynoszącym od  $-950$  do  $-1200$  mV (NEK), co odpowiada gęstości prądu od 1 do 20 A/dm<sup>2</sup>. Mimo stałości potencjału w części doświadczeń

obserwowano znaczne skoki natężenia prądu [173]. Czas procesu ustalono tak, by powstająca warstwa metalu uzyskała grubość co najmniej 10  $\mu\text{m}$ .

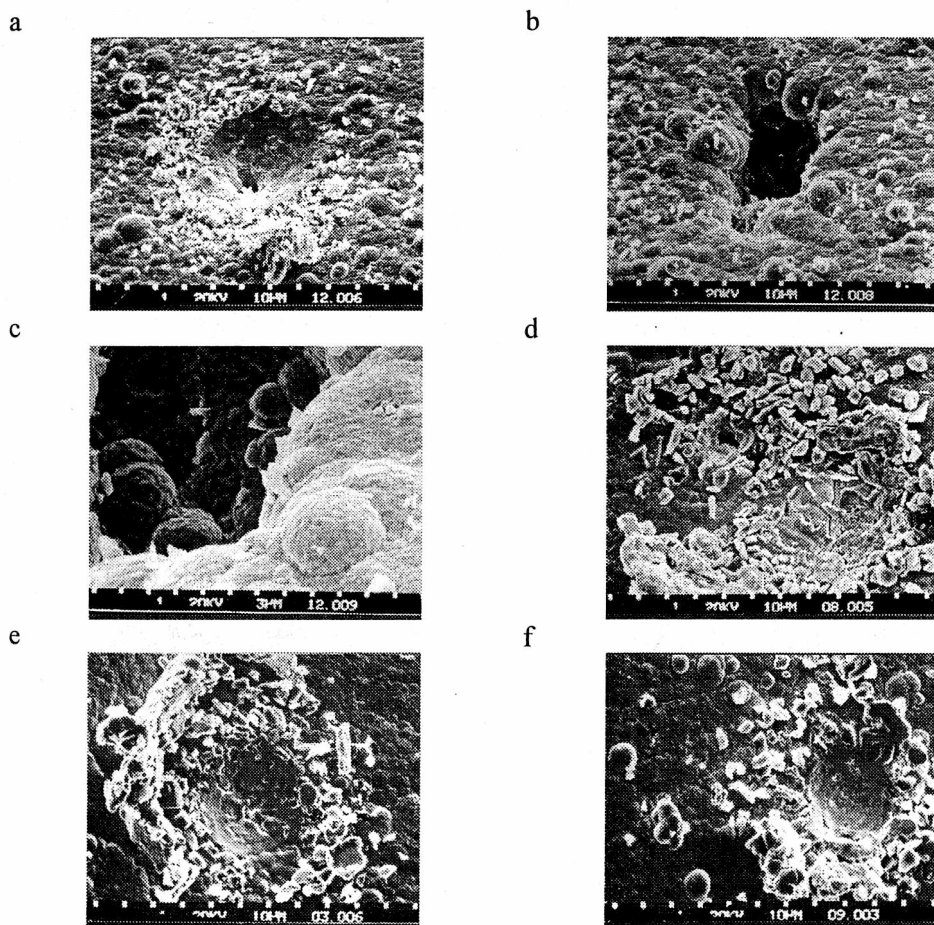
W wypadku laminarnego ruchu kąpieli Watta oraz w początkowej fazie obszaru przejściowego dla  $m = 5, 10$  i  $20$  obr/s uzyskuje się warstwy niklu z równomiernie rozmieszczonymi cząstkami SiC. Przykłady takich warstw osadzonych w różnych



Rys. 34. Powierzchnia warstw Ni/SiC (SiC: „S no”) otrzymanych na WED w obszarze laminarnym. Warunki elektrolizy: a)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , b)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 12 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 5 \text{ obr/s}$ , c)  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , d)  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 8 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , e)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , f)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 2 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$

Fig. 34. The surface of Ni/SiC (SiC: „S no”) layers obtained on the RDE in a laminar region. Electrolysis conditions: a)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , b)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 12 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 5 \text{ rev/s}$ , c)  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , d)  $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 8 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , e)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , f)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 2 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$

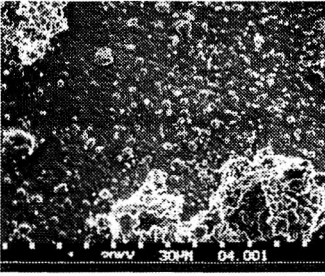
warunkach elektrolizy przedstawiono na rysunku 34. Mimo że w zawieszynie nie tworzą się aglomeraty cząstek SiC, na powierzchni warstwy obserwuje się defekty, którym zazwyczaj towarzyszy zwiększona koncentracja węgla krzemu (rys. 35). Defekty te przyjmują najczęściej postać „kraterów” i dziur. Dla dużych gęstości prądu ( $j_k > 10 \text{ A/dm}^2$ ) i w miarę wzrostu prędkości obrotowej elektrody powstają także dendryty i nieregularne narosty. Dla procesu prowadzonego z płaską nieruchomą katodą



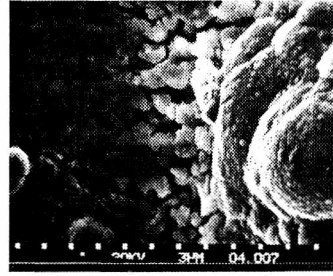
Rys. 35. Przykłady defektów warstwy Ni/SiC (SiC: „S no”) otrzymanych na WED w obszarze laminarnym. Warunki elektrolizy: a, b, c)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , d)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , e)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ , f)  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$

Fig. 35. Examples of defects of the Ni/SiC (SiC: „S no”) layer obtained on the RDE in laminar region. Electrolysis conditions: a, b, c)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 9 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , d)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , e)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ , f)  $c_{\text{SiC}} = 50 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$

a

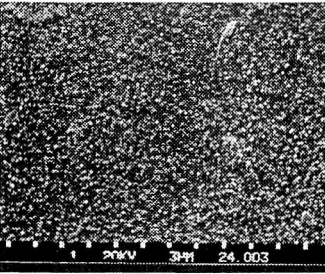


b

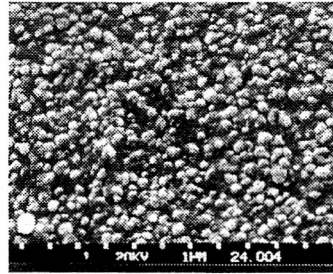


Rys. 36. Warstwa Ni/SiC (SiC: „S no”) otrzymana na WED w obszarze przejściowym ( $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 13 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 40 \text{ obr/s}$ ): a) środek elektrody, b) krawędź elektrody  
 Fig. 36. The Ni/SiC (SiC: „S no”) layer obtained on the RDE in a transition region ( $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 13 \text{ A/dm}^2$ ,  $m = 40 \text{ rev/s}$ ): a) the electrode centre, b) the electrode edge

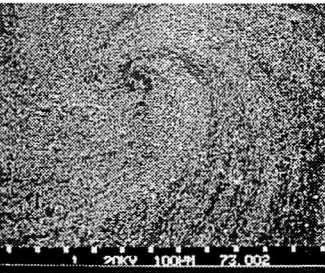
a



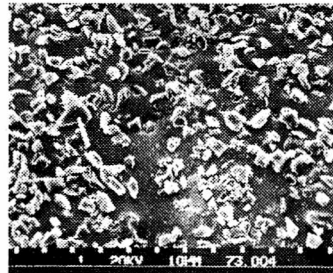
b



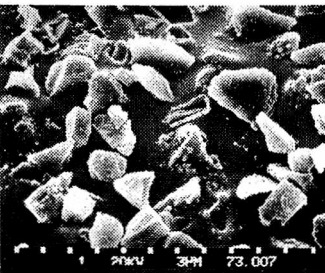
c



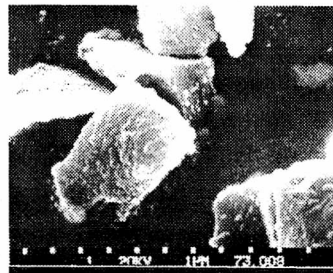
d



e



f



Rys. 37. Warstwa Ni/SiC (SiC: „S no”) otrzymana na WED z kąpieli Wattsa zawierającej dodatki organiczne: a, b)  $c_{\text{SiC}} = 0$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ ,  $j_k = 8 \text{ A/dm}^2$ , c–f)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $m = 10 \text{ obr/s}$ ,  $j_k = 1,5 \text{ A/dm}^2$   
 Fig. 37. Ni/SiC (SiC: „S no”) layer obtained on RDE from a Watts' bath containing additions of organic substances: a, b)  $c_{\text{SiC}} = 0$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ ,  $j_k = 8 \text{ A/dm}^2$ , c–f)  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $m = 10 \text{ rev/s}$ ,  $j_k = 1,5 \text{ A/dm}^2$

opisane defekty praktycznie nie występują. Pojawiają się one natomiast na WED dla elektrolizy z kąpeli Watta nie zawierającej proszku SiC. Wszystkie warstwy uzyskane dla prędkości obrotowych  $m = 5\text{--}20$  obr/s z kąpeli nie zawierających żadnych dodatków organicznych, mają strukturę składającą się z mikrosferoidów o średnicy od kilku do kilkunastu mikrometrów.

Zwiększenie prędkości obrotowej elektrody do 40 obr/s powoduje zmniejszenie ilości wbudowanego SiC. Dla  $j_k > 12$  A/dm<sup>2</sup> powstają dendryty. Warstwa w pobliżu krawędzi staje się popękana i nieprzyczepna do podłoża (rys. 36). Wynika to z tego, że w obszarze przejściowym turbulencja rozpoczyna się na krawędzi dysku i ze wzrostem prędkości obrotowej rozprzestrzenia się stopniowo na resztę elektrody.

Dla  $m = 60$  obr/s, a zatem w obszarze turbulentnym, powstająca warstwa jest bardzo mocno spękana i całkowicie nieprzyczepna do aluminiowego podłoża. Pojawiają się rozległe niedokrycia.

Wprowadzenie do kąpeli dodatków 2-butyln-1,4-diolu, sacharyny i soli sodowej siarczanu dodecyłu powoduje zmianę wyglądu warstwy. Staje się ona gładka, półbłyszcząca i ma strukturę wysepkową (rys. 37 a, b). Zanikają defekty powierzchni. W roztworze wzrasta sedymentacja węgla krzemu. W celu utrzymania całej ilości proszku w objętości roztworu należy stosować prędkość obrotową nie mniejszą niż 8 obr/s. Przy tej minimalnej prędkości najwięcej węgla krzemu współosadza się z niklem w centralnej części dysku, a najmniej przy jego krawędzi. Na powierzchni widoczne są charakterystyczne wiry związane z obrotem katody (rys. 37 c–f).

## 7.2. Znaczenie warunków mieszania podczas otrzymywania warstw dyspersyjnych

Ilość substancji stałej współosadzonej z metalem zależy od wielu czynników, takich jak gęstość prądu, zawartość proszku w zawieszynie i jego właściwości fizyczne, warunki hydrodynamiczne, skład kąpeli. Za równomierność rozmieszczenia cząstek w warstwie dyspersyjnej odpowiadają natomiast głównie warunki hydrodynamiczne w elektrolizerze. W kąpeli Watta cząstki SiC mają ujemny ładunek powierzchniowy, mieszanie jest zatem decydującym czynnikiem odpowiedzialnym za dostarczenie węgla krzemu do powierzchni katody.

Gdy jest ono zbyt słabe lub zbyt intensywne, zawieszyna nie jest jednorodna pod względem zawartości substancji zdyspergowanej. Cząstki sedymentują lub na skutek działania siły odśrodkowej gromadzą się na powierzchni kąpeli. Ich efektywna zawartość w zawieszynie zmniejsza się znacznie i otrzymana warstwa zawiera mniejszą ilość cząstek współosadzanych. W układach rzeczywistych pokrywane elementy często mają duże rozmiary, nie jest również możliwe ich centralne umieszczenie w elektrolizerze lub są tylko częściowo zanurzone w kąpeli, a wszystko to znacznie zwiększa prawdopodobieństwo wystąpienia dużych nierównomierności w rozmieszczeniu SiC w warstwie niklu. Pojawiają się miejsca o różnym połysku. Im więcej SiC w danym fragmencie, tym gorszy połysk warstwy. Te obserwacje wskazują na problemy, które mogą pojawić się przy pokrywaniu elementów o złożonym kształcie.

Warstwy Ni/SiC otrzymane na WED, także w obszarze laminarnym, mają defekty powierzchni głównie w postaci „kraterów” i dziur. Podobne wady występują również dla warstw niklu osadzonych z kąpeli Watta nie zawierającej substancji proszkowej. Mechanizm ich powstania nie jest zatem związany z obecnością węgla krzemu, lecz SiC gromadząc się w tych miejscach powiększa rozmiary defektów.

Najlepsze warstwy dyspersyjne, z równomiernie rozmieszczonym SiC, można uzyskać w obszarze laminarnym oraz na początku obszaru przejściowego. Przy zwiększeniu prędkości obrotowej elektrody następuje zmniejszenie ilości węgla krzemu początkowo na krawędzi, a następnie na całej powierzchni. Nie zaleca się osadzać dyspersyjnych warstw niklu, gdy ruch kąpeli Watta jest burzliwy, gdyż obserwuje się wówczas brak przyczepności cząstek do aluminiowego podłoża. Duże fragmenty katody pozostają nie pokryte warstwą niklu.

Wprowadzenie do kąpeli dodatków substancji organicznych, głównie SDS, powoduje zwiększenie sedymentacji proszku. Konieczne staje się zatem zwiększenie szybkości mieszania. Obserwuje się ponadto zawężenie obszaru warunków elektrolizy, dla których następuje współosadzenie SiC z niklem. Zanikają te defekty warstwy, których przyczyną może być aglomeracja cząstek w zawieszynie.

Procesy adsorpcyjne zachodzące w kąpeli na powierzchni cząstek SiC nie wpływają na rozmieszczenie cząstek w warstwie oraz liczbę powstających defektów.

## 8. Warstwy Ni/SiC nanoszone na elektrody o złożonym profilu

W praktyce warstwy dyspersyjne nanosi się najczęściej na elementy płaskie bądź na wewnętrzne powierzchnie tulei lub pierścieni. W pierwszym wypadku podczas elektroosadzania anoda umieszczona jest równoległe do katody, w drugim – anoda w postaci pręta znajduje się koncentrycznie w środku pokrywanego detalu. Przy pokrywaniu elementów o innym kształcie problemem staje się nierównomierny rozdział prądu i metalu na powierzchni katody. Zmienna grubość warstwy metalu na poszczególnych jej fragmentach występuje głównie wtedy, gdy polaryzacja elektrody jest mała, a przewodność elektryczna roztworu elektrolitu – duża. Ze wzrostem nadpotencjału redukcji jonów metalu rozkład gęstości prądu i rozkład metalu na powierzchni katody w większym stopniu odbiegają od rozkładu pierwotnego (tzn. od proporcjonalnej zależności pomiędzy gęstością prądu a odległością od anody) i następuje wyrównywanie grubości warstwy na całej powierzchni. Duża polaryzacja elektrod – korzystna podczas elektroosadzania – dla warstw dyspersyjnych nabiera dodatkowego znaczenia ze względu na zależność pomiędzy gęstością prądu a ilością substancji stałej współosadzanej z metalem. Przy intensywnym mieszaniu, które jest konieczne dla utrzymania substancji proszkowej w całej objętości zawieszyny, złożony profil elementu pokrywanego powoduje miejscowe zaburzenia warunków hydrodynamicznych. Zawartość proszku nie jest jednakowa w różnych częściach roztworu, co może powodować nierównomierności w składzie warstwy dyspersyjnej.

### 8.1. Układ badawczy

Aby ocenić możliwość uzyskiwania dyspersyjnych warstw Ni/SiC o zbliżonej grubości i z równomiernie rozmieszczonym proszkiem węgla krzemu na całej powierzchni katody, prowadzono badania, w których użyto katod ze stopów AK 12 i AK 11 umieszczonych ukośnie w stosunku do anody oraz katod ze stopu AK12 w kształcie wycinka tulei z dodatkowo wyciętymi na powierzchni rowkami szerokości i głębokości około 2 mm.

Stosowano kąpiel Wattsa, również z dodatkami substancji organicznych, zawierającą proszek SiC „N o” o frakcji 0–4  $\mu\text{m}$ . Inne rodzaje węgla krzemu używano dla celów porównawczych.

Powierzchnie oraz zglądy poprzeczne otrzymanych warstw badano za pomocą mikroskopu elektronowego. Do analizy zawartości proszku SiC w poszczególnych jej fragmentach użyto sondy rentgenowskiej. Oceniano wpływ gęstości prądu elektrolizy oraz warunków hydrodynamicznych na skład warstwy.

#### 8.1.1. Osadzanie warstw Ni/SiC na katodzie umieszczonej ukośnie względem anody

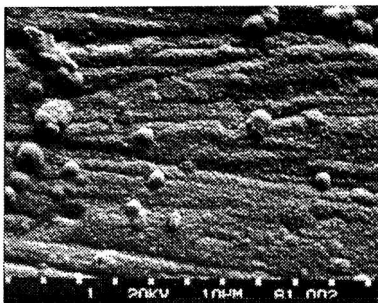
Do badań użyto elektrolizera, w którym warstwę dyspersyjną osadzano na katodzie długości 100 mm (do wysokości 50 mm), umieszczonej pod kątem  $51^\circ$  względem anody (celka Hulla). W badaniach wstępnych, w których w miejsce jednej katody zastosowano szereg wąskich elektrod połączonych równolegle w obwodzie elektrycznym, określono zależność pomiędzy odległością od pionowej krawędzi katody skrajnej a gęstością prądu dla różnych wartości natężenia prądu. Opis cyklu badawczego osadzania warstw Ni/SiC na katodzie umieszczonej ukośnie względem anody z uwzględnieniem warunków mieszania kąpeli, gęstości prądu, obecności SiC w kąpeli oraz kierunku mieszania przedstawiono w tabeli 22 [166,168,175].

W warstwach niklu otrzymanych z kąpeli Wattsa bez mieszania kąpeli występują pory w ilości zmieniającej się wraz z gęstością prądu. Dużo porów pojawia się, gdy gęstość prądu jest mniejsza niż  $4 \text{ A/dm}^2$ . Dla  $j_k > 5 \text{ A/dm}^2$  obserwuje się je w niewielkiej ilości. Obszar warstw półbłyszczących odpowiada zazwyczaj  $3\text{--}6 \text{ A/dm}^2$ . Poza tym zakresem otrzymuje się nikiel matowy. Powyżej  $15 \text{ A/dm}^2$  warstwa staje się chropowata i ciemniejsza.

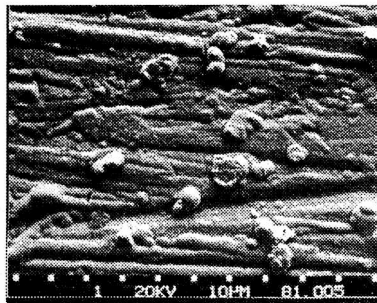
Mieszanie roztworu Wattsa powoduje praktycznie całkowity zanik porowatości. Dla małej gęstości prądu warstwy są matowe, lecz w przedziale od 4 do kilkunastu  $\text{A/dm}^2$  stają w półbłyszczące, a nawet błyszczące.

Dodanie proszku SiC do kąpeli zmienia wygląd otrzymanych warstw, które stają się bardziej chropowate. W tym wypadku połysk pojawia się przy mniejszych gęstościach prądu, poniżej  $3,5 \text{ A/dm}^2$ , prawdopodobnie z powodu niewielkiej zawartości SiC w warstwie. Ze wzrostem gęstości prądu warstwa staje się matowa, a wreszcie – chropowata. Przykład opisu uzyskanej warstwy Ni/SiC w funkcji gęstości prądu przedstawiono w tabeli 23.

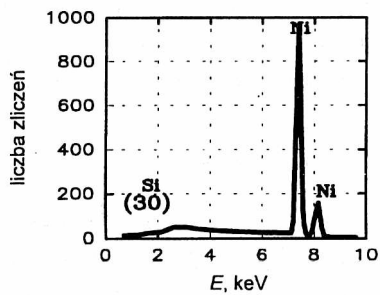
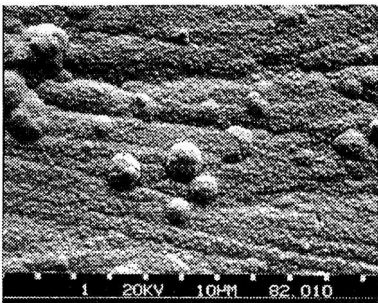
a



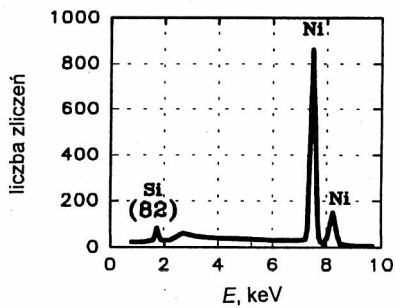
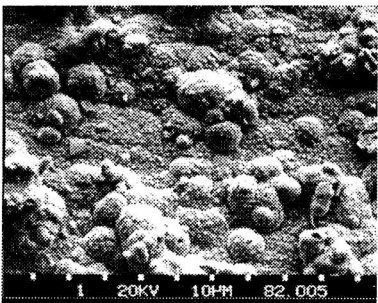
b



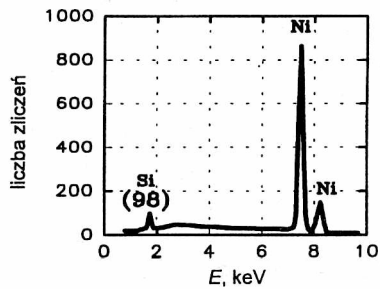
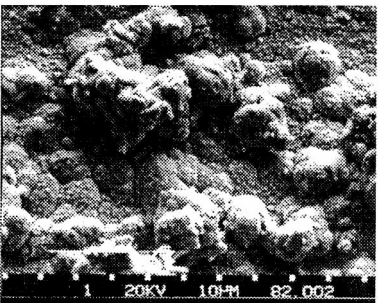
c



d

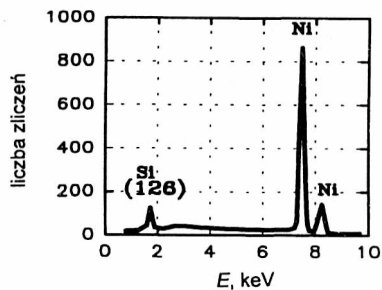
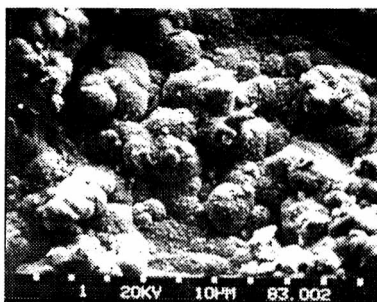


e

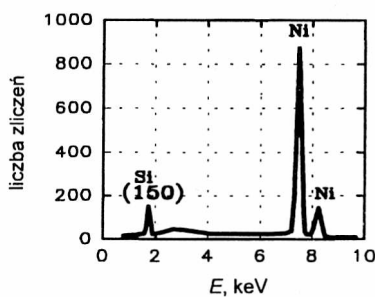
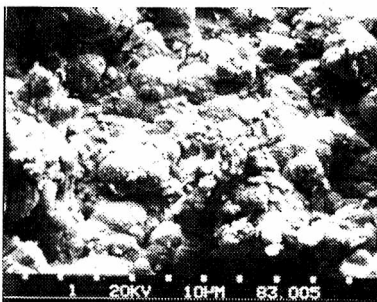




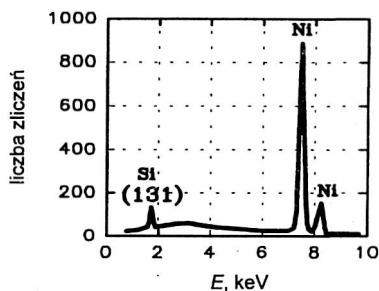
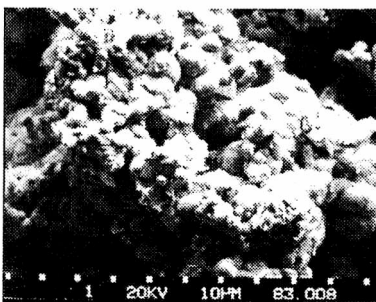
f



g



h



Rys. 38. Warstwa Ni/SiC (SiC: „N o”) uzyskana w kąpeli Watta na katodzie ustawionej ukośnie względem anody w miejscach o różnej gęstości prądu oraz odpowiadające jej widma promieniowania rentgenowskiego (dla obszarów przedstawionych na fotografiach);

$j_k$  (A/dm<sup>2</sup>): a) 1, b) 2, c) 3 d) 4,5, e) 6, f) 8,5 g) 13, h) > 15

Fig. 38. The Ni/SiC (SiC: „N o”) layers obtained from the Watts bath at different points of a cathode, placed diagonally in relation to an anode: and a corresponding X-ray spectrum;

$j_k$  (A/dm<sup>2</sup>): a) 1, b) 2, c) 3, d) 4.5, e) 6, f) 8.5 g) 13, h) > 15

Warstwa Ni/SiC otrzymana dla gęstości prądu od 0,7 do 2,5 A/dm<sup>2</sup> jest bardzo cienka (redukcja jonów Ni<sup>2+</sup> przebiega z małą wydajnością prądową) i ma charakter

„supelkowaty”. Zawiera bardzo małą ilość węgla krzemu. Dla  $j_k \approx 5 \text{ A/dm}^2$  otrzymane warstwy mają strukturę mikrosferoidów (kalafiora). Można zauważyć cząstki proszku SiC częściowo wbudowane w warstwę. Ich obecność została potwierdzona za pomocą sondy rentgenowskiej. Ze zwiększeniem gęstości prądu powyżej  $5 \text{ A/dm}^2$  rośnie niejednorodność i szorstkość warstwy, a cząstki SiC zaczynają występować w większej ilości, co przedstawiają rentgenogramy na rysunku 38. Kierunek mieszania nie wywiera wpływu na wygląd warstwy. Fotografie powierzchni warstwy otrzymanej na poszczególnych fragmentach katody przedstawiono na rysunku 38.

Tabela 22. Warunki osadzania warstw Ni i Ni/SiC (SiC – „N o”,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ) z kąpieli Watts’a ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) na katodzie umieszczonej ukośnie względem anody

Table 22. Conditions for deposition of the nickel and Ni/SiC layers (SiC – „N o”,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) from the Watts bath ( $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) on a cathode placed diagonally with respect to an anode

Obecność SiC	pH	Kierunek mieszania	$I$ , A	$\tau$ , min
–	4,45	–	1	30
–	3,80	–	1	30
–	3,80	–	3	10
–	3,80	–	4	7,5
–	3,85	→	1	30
–	3,85	→	3	10
+	3,81	→	1	30
+	3,77	→	3	10
+	3,81	←	3	10

Tabela 23. Charakterystyka wyglądu warstwy dyspersyjnej Ni/SiC osadzonej z kąpieli Watts’a w funkcji gęstości prądu ( $I = 3 \text{ A}$ ,  $\tau = 10 \text{ min}$ )

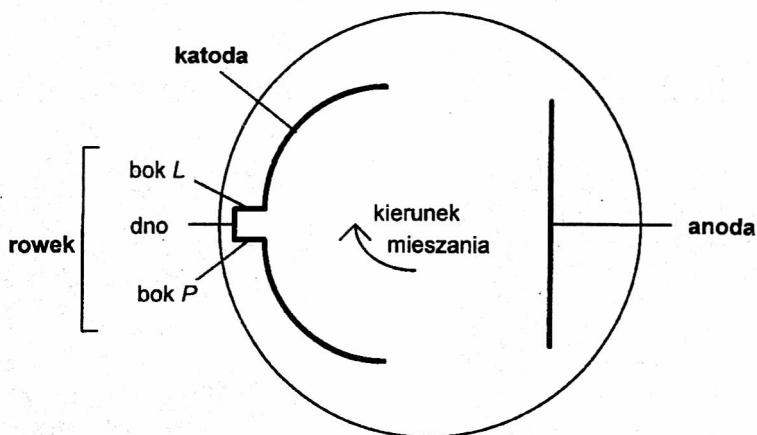
Table 23. The appearance of the Ni/SiC composite coating deposited from the Watts bath in a function of the current density ( $I = 3 \text{ A}$ ,  $\tau = 10 \text{ min}$ )

Gęstość prądu $j_k$ , $\text{A/dm}^2$	
1,1–3,7	3,7–15
Dla $j_k \approx 1,1 \text{ A/dm}^2$ – warstwa matowa, ze zwiększeniem gęstości prądu do $3,7 \text{ A/dm}^2$ staje się półbłyszcząca i gładka	dla $j_k > 3,7 \text{ A/dm}^2$ osadza się warstwa matowa, chropowatość zmienia się stopniowo od bardzo małej dla $j_k = 4 \text{ A/dm}^2$ do bardzo dużej przy najwyższej gęstości prądu w tym zakresie, ze wzrostem gęstości prądu warstwa staje się coraz ciemniejsza

### 8.1.2. Warstwy Ni/SiC osadzone na wycinku aluminiowej tulei

Proces osadzania warstw Ni/SiC prowadzono w elektrolizerze, w którym naprzeciwko aluminiowej katody w kształcie połowy tulei (o średnicy około 70 mm)

umieszczono płaską anodę niklową. Przy takim ustawieniu elektrod odległość między anodą a poszczególnymi częściami katody nie jest stała (por. rys. 39). Dodatkowym elementem zwiększającym stopień skomplikowania układu są rowki (od 1 do 3) znajdujące się na katodzie. Elektrolizę prowadzono w elektrolizie Wattsa w temperaturze 40 °C; gęstość prądu wynosiła 10 A/dm<sup>2</sup>, a dla kąpeli zawierającej dodatki zwilżające i wyblyszczające również 2 A/dm<sup>2</sup>.

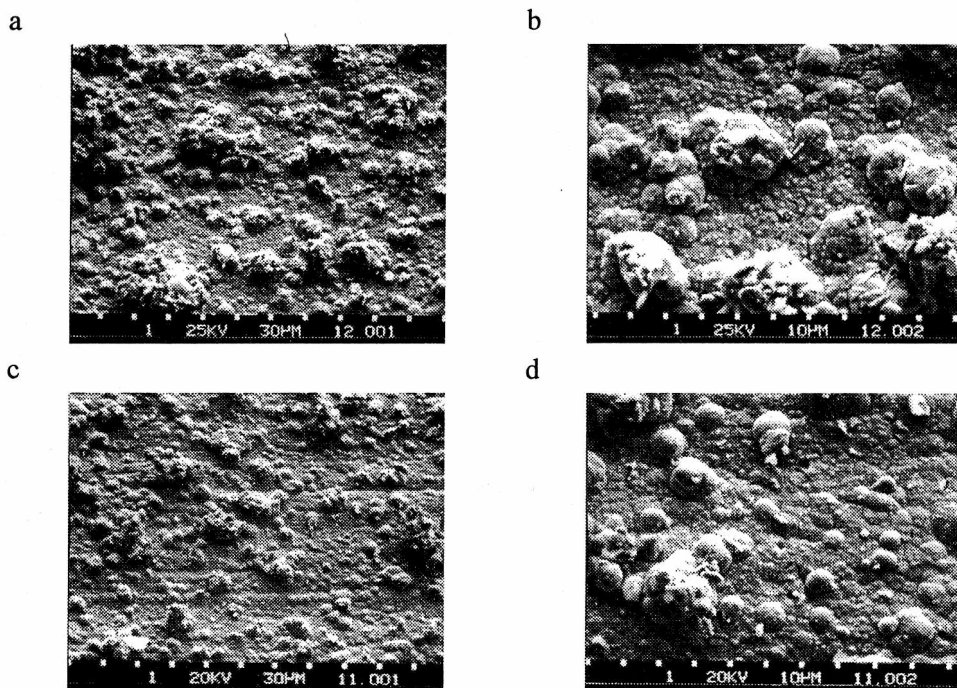


Rys. 39. Schemat rozmieszczenia elektrod w elektrolizerze podczas osadzania warstw dyspersyjnych Ni/SiC na powierzchni połowy tulei (widok z góry)

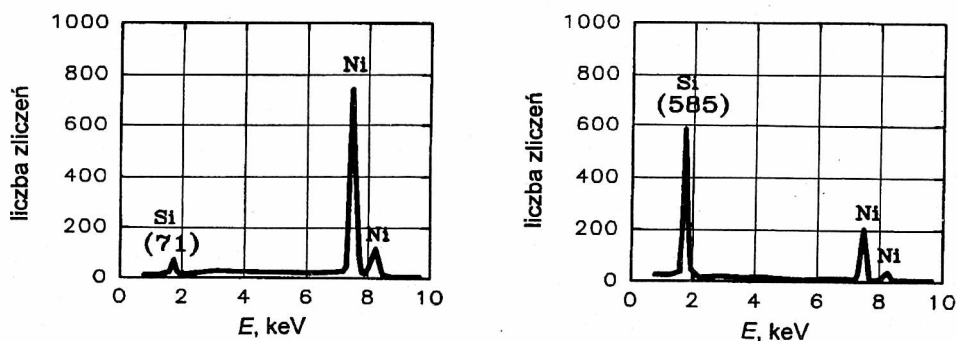
Fig. 39. A scheme of the electrodes placement in an electrolyser during deposition of Ni/SiC layers on the surface of half a muff (a top view)

Warstwa Ni/SiC osadzona na aluminiowym podłożu z kąpeli Wattsa nie zawierającej dodatków organicznych jest szara, matowa, o częściowo mikrosferoidalnej strukturze (rys. 40). Na częściach tulei leżących bliżej anody powstaje warstwa z bardziej rozwiniętą powierzchnią. Tuż przy krawędziach bocznych warstwa jest ciemniejsza i pojawia się więcej dendrytów. Podczas obserwacji mikroskopowych widoczne są cząstki węgla krzemu, których obecność potwierdzono za pomocą sondy rentgenowskiej w czasie analizy powierzchni próbki (rys. 41a) i analizy punktowej obecnych tam ziaren (rys. 41b). Znaczne rozwinięcie powierzchni oraz obecność w warstwie cząstek SiC można obserwować również na zglądach poprzecznych. Zwraca uwagę duża ilość węgla krzemu w dendrytach [168].

Warstwa osadzona w pionowych rowkach znajdujących się na katodzie jest niejednorodna. Najbardziej gładka, z typową mikrosferoidalną strukturą powstaje na dnie rowka (rys. 42a). Warstwy na obu bokach rowków (boki: *P* i *L* zgodnie z rys. 39) również różnią się między sobą w zależności od kierunku mieszania i warunków hydrodynamicznych w poszczególnych miejscach. Bok *L* pokrywa warstwa ze znacznie rozwiniętą powierzchnią, czemu towarzyszy duża ilość wbudowanych cząstek SiC (rys. 42b). W miarę zbliżania się do dna rowka warstwa staje się gładsza. Najbardziej



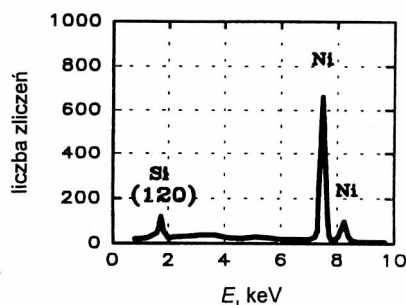
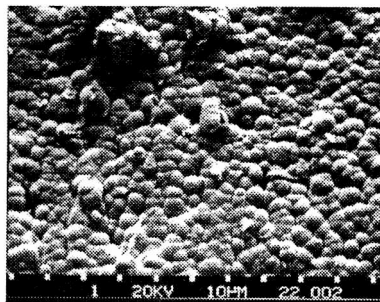
Rys. 40. Warstwa Ni/SiC otrzymana na wycinku aluminiowej tulei dla  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$  (z kąpieli Wattsa bez dodatków organicznych): a, b) mała odległość od anody (z większą gęstością prądu), c, d) duża odległość od anody (mniejszą gęstością prądu)  
 Fig. 40. The Ni/SiC layer obtained on a segment of aluminium muff (from a Watts bath without organic additions) ( $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ): a, b) a small distance from an anode, c, d) a large distance from an anode



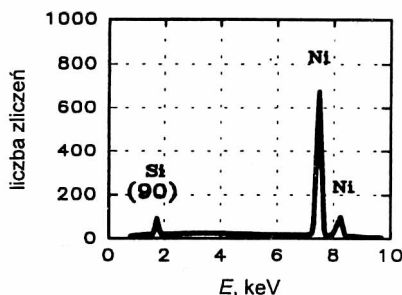
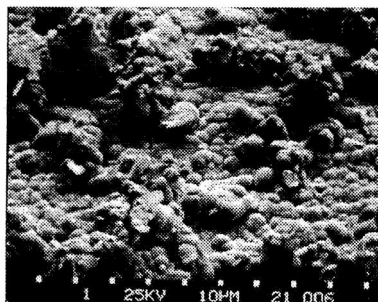
Rys. 41. Widma promieniowania rentgenowskiego, w zakresie energii charakterystycznej dla krzemu i niklu, dla warstwy Ni/SiC na tulei aluminiowej: a) dla obszaru, b) dla punktu na cząstce SiC  
 Fig. 41. X-ray spectra in the characteristic for silicon and nickel energy range, registered for the Ni/SiC layer on an aluminium muff: a) for the area, b) for a point on SiC particle

chropowata część warstwy to górna krawędź rowków. Analiza rentgenowska wykazuje, że przeciętna zawartość węgla krzemu w warstwie niklu w rowkach jest zbliżona do przeciętnej jego zawartości w warstwie na powierzchni. W rowkach węgiel krzemu występuje jednak jedynie w warstwie na dnie i na boku *L* (rys. 42), natomiast na boku *P* praktycznie nie współosadza się z niklem [166, 175].

a



b



Rys. 42. Warstwa Ni/SiC osadzona z kąpieli Watts'a na dnie (a) oraz na boku *L* (b) rowków naciętych na powierzchni aluminiowej katody (według rys. 39)

oraz odpowiadające jej widma rentgenowskie (dla obszarów przedstawionych na fotografiach)

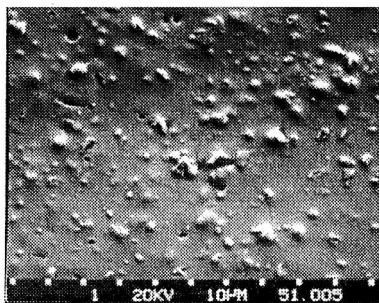
Fig. 42. The Ni/SiC layer deposited from a Watts bath at the bottom (a) and on the side *L* (according to Fig. 39) (b) grooves cut on an aluminium cathode and corresponding X-ray spectra

Po dodaniu do kąpieli SDS powstaje warstwa jednakowej grubości, gładka i półbłyszcząca na całej powierzchni, w tym również w rowkach. Jedynie na krawędziach jest ona proszkowa i podczas cięcia ulega w tych miejscach niewielkiemu łuszczeniu. Na boku „P” rowka węgiel nie osadza się z niklem.

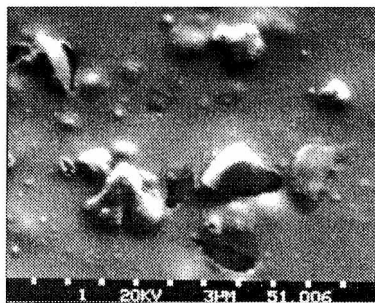
Warstwy błyszczące, jasne i z równomiernie rozmieszczonym SiC, lecz słabo przyczepne do aluminiowego podłoża, otrzymano dla  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ , gdy roztwór oprócz SDS zawierał 2-butyn-1,4-diol. Po zmniejszeniu gęstości prądu do  $2 \text{ A/dm}^2$  znacznie zwiększa się przyczepność, a połysk i równomierność składu pozostają niezmienione. Warstwy nie mają struktury mikrosferoidalnej, charakterystycznej dla kąpieli bez dodatków organicznych. Fotografie powierzchni przedstawione na rysunku 43 poka-

zują równomiernie rozmieszczone cząstki SiC, które częściowo są pokryte warstwą niklu. Obserwacje zglądów poprzecznych potwierdzają gładkość i jednorodność warstw na całej powierzchni katody [108]. W rowkach grubość warstwy zmniejsza się w miarę zbliżania się do jego dna. Zawartość i rozkład węgla krzemu są podobne jak w kąpielach bez dodatków organicznych.

a



b



Rys. 43. Dyspersyjna warstwa niklu osadzona na fragmencie aluminiowej tulei z kąpeli Watts'a zawierającej dodatek SDS i 2-butyne-1,4-diolu

Fig. 43. The nickel composite coating deposited on a fragment of aluminium muff from a Watts bath containing additions of sodium laurylsulphate (SDS) and 2-butine-1,4-diol (But)

## 8.2. Ocena rozkładu grubości i równomierności składu warstw dyspersyjnych na elementach o złożonym profilu

Badania z zastosowaniem katody umieszczonej ukośnie względem anody wykazują, że na jej fragmentach znajdujących się w różnej odległości od anody, płynie prąd o różnej gęstości i powstaje warstwa niklu o zmiennej grubości. Ilość SiC współosadzonego z metalem zwiększa się ze wzrostem gęstości prądu. Przy osadzaniu warstw Ni/SiC na wycinku aluminiowej tulei z zastosowaniem płaskiej anody również obserwuje się nierównomierność rozdziału prądu i metalu. Największa gęstość prądu występuje na krawędziach katody, gdyż znajdują się one najbliżej anody. Różnice w rozdziale prądu ulegają zmniejszeniu w wypadku znacznej polaryzacji elektrod, co ma miejsce po dodaniu do kąpeli substancji organicznych, szczególnie z grupy blaskotwórczych.

Warstwa Ni/SiC osadzona dla  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$  z kąpeli Watts'a bez dodatków organicznych jest chropowata i złej jakości. Jest to rezultat zarówno dużej zawartości SiC, jak i dużej gęstości prądu. Ze względu na znaczne rozwinięcie powierzchni trudno jest obserwować za pomocą mikroskopu skaningowego ilość współosadzonego SiC i jego rozmieszczenie. Badania rentgenowskie wykazują jednak obecność węgla krzemu równomiernie rozmieszczonego na całej powierzchni. Wykonane obserwacje zglądów poprzecznych świadczą natomiast o zwiększonej obecności węgla w powstałych dendrytach. Dotyczy to wszystkich stosowanych rodzajów SiC.

Porównanie warstwy na powierzchni tulei i w wykonanych rowkach wykazuje, że warstwa na boku *L* rowka, szczególnie w pobliżu krawędzi, jest dendrytyczna i zawiera dużą ilość wbudowanego SiC. Na dnie staje się bardziej gładka, przyjmując strukturę mikrosferoidalną. Także tutaj obecny jest węgiel krzemu. Z kolei warstwa na boku „P” nacięcia, często półbłyszcząca i stosunkowo gładka, jest w zasadzie całkowicie pozbawiona SiC. Brak współosadzania proszku węgla krzemu z niklem w pewnych fragmentach niewielkich wgłębień można tłumaczyć panującymi w tych miejscach odmiennymi warunkami hydrodynamicznymi. Przy intensywnym mieszaniu do jednej strony rowków, która zależy od kierunku mieszania, albo nie docierają znajdujące się w zawiesinie cząstki, albo, co wydaje się bardziej prawdopodobne, z powodu szybkiego przepływu nie przebywają w pobliżu katody dostatecznie długo, by zaadsorbowały się na powierzchni i wbudowały w osadzany metal.

Po wprowadzeniu do kąpeli Wattsa (z SiC) dodatku zwilżającego, w postaci SDS, zanikają dendryty i warstwa staje się półbłyszcząca. Jej grubość niezależnie od odległości między anodą i katodą jest praktycznie stała. Dotyczy to również kilkumilimetrycznych rowków na powierzchni pokrywanego detalu. Podobnie jak w wypadku poprzedniej kąpeli warstwa na boku *P* rowka nie zawiera wtrąceń węgla krzemu.

Kąpiel Wattsa z SDS i 2-butyn-1,4-diolem daje warstwę błyszcząca i gładką. Zawartość węgla krzemu w osadzonym niklu jest taka sama na całej powierzchni, o czym świadczą wyniki badań rentgenowskich. W wypadku kąpeli z obydwojma dodatkami organicznymi występuje gorsza przyczepność do podłoża, jeśli proces elektroosadzania prowadzi się przy dużej gęstości prądu (około 10 A/dm<sup>2</sup>).

W świetle przeprowadzonych badań widać, że możliwe jest otrzymanie na katodzie w kształcie wycinka tulei warstwy dyspersyjnej Ni/SiC równej grubości. Dodatki substancji organicznych do kąpeli znacznie poprawiają jakość warstwy, zmniejszają jej chropowatość, jednak wyraźnie nie zwiększają ilości cząstek współosadzonych z niklem i równomierności rozmieszczenia SiC.

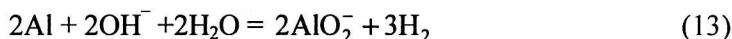
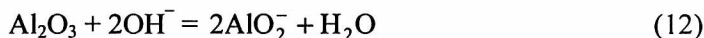
Przy pokrywaniu warstwą dyspersyjną Ni/SiC detalu wykonanego z aluminium z niewielkimi, kilkumilimetrycznymi, nierównościami na powierzchni, w nierównościach tych powstaje warstwa o zbliżonej grubości i podobnej jakości w porównaniu z warstwą na powierzchni. Intensywne mieszanie, konieczne do utrzymania substancji rozproszonej w objętości zawiesiny, jest jednak przyczyną nierównomiernego współosadzania SiC we wgłębieniach. Pojawiają się miejsca wzbogacone w węgiel i nie zawierające go w ogóle. Sterowanie ilością wbudowanych cząstek i ich rozmieszczeniem na powierzchni katody staje się możliwe w wyniku okresowej zmiany kierunku mieszania oraz, w pewnym stopniu, przez nadanie odpowiedniego kształtu i ustawienia anod.

## 9. Przyczepność dyspersyjnych warstw niklu do aluminiowego podłoża

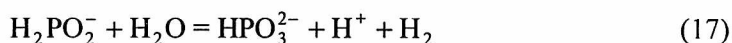
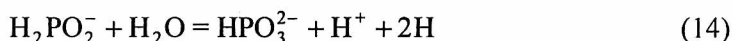
Przygotowując podłoża aluminiowe pod warstwy niklu i warstwy dyspersyjne Ni/SiC, po obróbce mechanicznej i odtłuszczeniu stosowano trzy rodzaje procesów:

- Trawienie w roztworach kwaśnych i alkalicznych. Zadaniem trawienia jest usunięcie warstwy zewnętrznej, wygładzenie i aktywowanie powierzchni. Uzyskany efekt zależy od składu roztworu, jego temperatury i czasu trwania procesu.

- Cynkowanie. Proces prowadzony w roztworze cynkanu sodu polega na nakładaniu cynkowej warstwy w reakcji chemicznej wymiany. Przebiega ona z rozpuszczaniem zewnętrznej warstwy aluminium. Jego mechanizm jest następujący:



- Niklowanie chemiczne. Nakładanie podwarstwy z niklu jest procesem często stosowanym dla zwiększenia przyczepności zewnętrznej warstwy metalu. W wypadku stosowania  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  jako reduktora reakcja przebiega według następującego schematu:



Na przygotowane podłoże ze stopu AK12 (dla porównania stosowano stop AK11), także z podwarstwami cynku i niklu, nakładano elektrochemicznie warstwę niklu lub warstwę Ni/SiC z kąpeli Wattsa z dodatkami substancji organicznych. Przy otrzymywaniu warstw dyspersyjnych w większości eksperymentów używano węglika krzemu SiC „S no” o frakcji 2–7  $\mu\text{m}$  i zawartości w zawieszynie  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ . W szklanym elektrolizerze po obu stronach katody o wymiarach 20×70 mm umieszczono dwie anody niklowe. Roztwór mieszano mieszadłem magnetycznym (około 10 obr/s), albo sprężonym powietrzem (6  $\text{dm}^3/\text{min}$ ).

### 9.1. Metody wyznaczania przyczepności warstwy do podłoża

Do wyznaczania przyczepności warstw zastosowano metodę szybkich zmian temperatury i metodę piłowania pilnikami [16]. Przeprowadzono również obserwacje zglądów poprzecznych próbek za pomocą mikroskopu metalograficznego.

Metoda szybkich zmian temperatury opiera się na różnicach współczynników rozszerzalności liniowej warstwy i podłoża. Polega ona na kilkakrotnym ogrzaniu i szybkim oziębieniu próbki. Metoda nie pozwala na ocenę rzeczywistej siły wiążącej warstwę z podłożem. Zalecana jest do badania warstw, które w czasie eksploatacji są poddawane szybkim zmianom temperatury, jak np. warstwy dyspersyjne Ni/SiC prze-



znaczone do pracy w warunkach tarcia. Współczynniki rozszerzalności cieplnej liniowej aluminium i niklu w temperaturze od 20 do 100 °C wynoszą odpowiednio:  $24 \cdot 10^{-6}$  i  $13,7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Przyczepność warstw niklu naniesionych na stop aluminium uznaje się za dobrą, jeżeli po dwukrotnym ogrzaniu do 200 °C i ochłodzeniu przez zanurzenie w zimnej wodzie nie powstanie na powierzchni ani jeden pęcherzyk.

Metoda piłowania jest metodą niszczącą, obecnie rzadko stosowaną, pozwalającą wychwycić wady warstw metalowych wynikające z ich słabej przyczepności do podłoża. Polega ona na zamocowaniu próbki w imadle i piłowaniu prostopadle do warstwy pilnikami o różnej wielkości zębów. Odrywanie warstwy w trakcie badania dyskwalifikuje ją.

Aby udokumentować badania przyczepności warstw, prowadzono obserwacje za pomocą mikroskopu metalograficznego oraz fotografowano zgięty poprzeczne fragmentów próbek.

## 9.2. Przygotowanie podłoża aluminiowego a przyczepność warstwy niklu

Po przeprowadzeniu badań z użyciem różnych kąpieli trawiących za najlepsze uznano trawienie wieloetapowe w następujących roztworach: 5% NaOH ( $t = 70 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20 \text{ s}$ ), 5% HF ( $t = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10 \text{ s}$ ), mieszanina HF i HNO<sub>3</sub> w stosunku objętościowym 1:3 ( $t = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 10 \text{ s}$ ) oraz HNO<sub>3</sub> (1:1) ( $t = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 20 \text{ s}$ ) [169,174].

Cynkowanie prowadzono w dwóch roztworach, różniących się stężeniem składników:

- roztwór „A1” ( $\text{g/dm}^3$ ): ZnO 30, NaOH 300,
- roztwór „A2” ( $\text{g/dm}^3$ ): ZnO 100, NaOH 500.

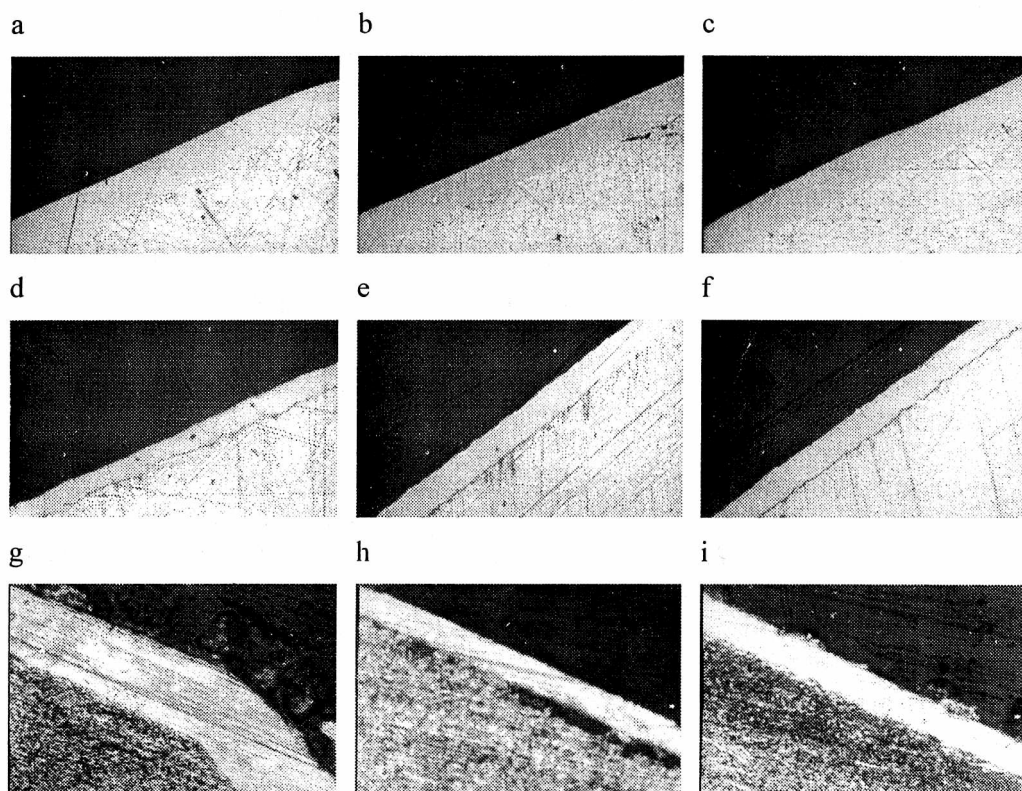
Zmieniano również temperaturę kąpieli (20 i 40 °C) oraz czas trwania procesu (od 20 do 180 s). W części doświadczeń cynkowanie powierzchni prowadzono bezpośrednio po odtłuszczeniu i obróbce mechanicznej, a dla reszty poprzedzono je trawieniem [157,169,174].

Do niklowania chemicznego stosowano dwa roztwory. Skład pierwszego był następujący ( $\text{g/dm}^3$ ): NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 80, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> – 24, kwas cytrynowy – 5, tiomocznik – 4, NH<sub>4</sub>OH – 6, pH = 4,5,  $t = 85 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Korektę pH prowadzono za pomocą H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub NH<sub>4</sub>OH. Czas trwania procesu wynosił od 30 do 60 minut. Drugi roztwór oprócz NiSO<sub>4</sub> i NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> zawierał ( $\text{g/dm}^3$ ): CH<sub>3</sub>COONa – 12, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 8, NH<sub>4</sub>Cl – 6, pH = 4,8–5,8. Warunki niklowania:  $t = 94 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 5\text{--}30 \text{ min}$ .

Po przygotowaniu powierzchni aluminium pokrywano ją elektrochemicznie niklem w kąpeli Wattsa, której temperatura wynosiła 40 °C,  $j_k = 2\text{--}10 \text{ A/dm}^2$ , w czasie umożliwiającym powstanie warstwy grubości 20 μm.

Przeprowadzone badania przyczepności warstw niklu do aluminium pozwalają ocenić poszczególne etapy obróbki wstępnej podłoża. Oględziny wzrokowe wykazują, że warstwy uzyskane z pominięciem trawienia mają wady przyczepności. W wielu wypadkach następuje ich łuszczenie w pobliżu krawędzi. Ocena przyczepności meto-

dą szybkich zmian temperatury, a także piłowania pilnikami, dla próbek trawionych i cynkowanych przed elektrolitycznym niklowaniem wypadła we wszystkich



Rys. 44. Zgłady metalograficzne warstw niklu osadzonych na stopie aluminium z zastosowaniem różnych metod obróbki wstępnej po trawieniu (powiększenie 50 $\times$ ): a) cynkowanie chemiczne (CCh) („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , b) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , c) CCh („A2”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 5\text{ A/dm}^2$ , d) niklowanie chemiczne (NCh) ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , e) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), NCh ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , f) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), NCh ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , g) CCh („A2”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 180\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , h) CCh („A1”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 180\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , i) CCh („A1”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 20\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$

Fig) 44. Metallographic surface polishes of nickel layers deposited on aluminium alloy with application, after etching, of different methods of preliminary treatment (zoom 50 $\times$ ): a) chemical zinc plating (CZP) (solution „A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , b) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , c) CZP („A2”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 5\text{ A/dm}^2$ , d) chemical nickel plating (CNP) ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , e) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), CNP ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 30\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , f) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), CNP ( $t = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ , g) CZP („A2”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 180\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , h) CZP („A1”,  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 180\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ , i) CZP („A1”,  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 20\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A/dm}^2$ .

wypadkach pozytywnie. Cięcie piłką do metalu w celu wykonania zgłądów poprzecznych powodowało dla części próbek odrywanie niewielkich fragmentów warstwy.

Dotyczy to jednakże tylko tych warstw, które były cynkowane w kąpeli o mniejszym stężeniu (kąpiel „A1”). Próbki z kąpeli „A2” nie wykazywały śladów odrywania warstwy niklu. Osadzanie niklu na drodze chemicznej przebiega lepiej w wypadku wcześniejszego naniesienia na aluminium warstwy cynku. Wówczas po 30 minutach trwania procesu niklowania chemicznego jasna warstwa metalu o żółtym odcieniu pokrywa równomiernie całą próbkę, a nikiel osadzony elektrochemicznie nie wykazuje wad świadczących o złej przyczepności. Dla części próbek obserwowano jednak odrywanie małych fragmentów warstwy podczas cięcia piłką do metalu. Przykłady zglądów poprzecznych próbek aluminiowych z warstwą niklu dla różnego sposobu przygotowania podłoża przedstawiono na rysunku 44.

Wykonane próby przyczepności [157, 169, 174] pozwalają określić wstępne warunki przygotowania podłoża aluminiowego pod dyspersyjne warstwy Ni/SiC:

- Konieczne jest wstępne trawienie powierzchni aluminium.
- Korzystne jest cynkowanie podłoża. Lepszą gwarancję dobrej przyczepności daje kąpiel o większym stężeniu składników (kąpiel „A2”). Przedłużenie czasu trwania tego procesu powyżej 60 s jest niecelowe. Zmiana temperatury od 20 do 40 °C nie ma wpływu na wynik.
- Otrzymanie w reakcji chemicznej podwarstwy niklu z zaproponowanych kąpeli nie daje pełnej gwarancji uzyskania dobrej przyczepności właściwych warstw niklu. W wypadku stosowania niklowania chemicznego celowe jest wcześniejsze osadzenie podwarstwy cynku.

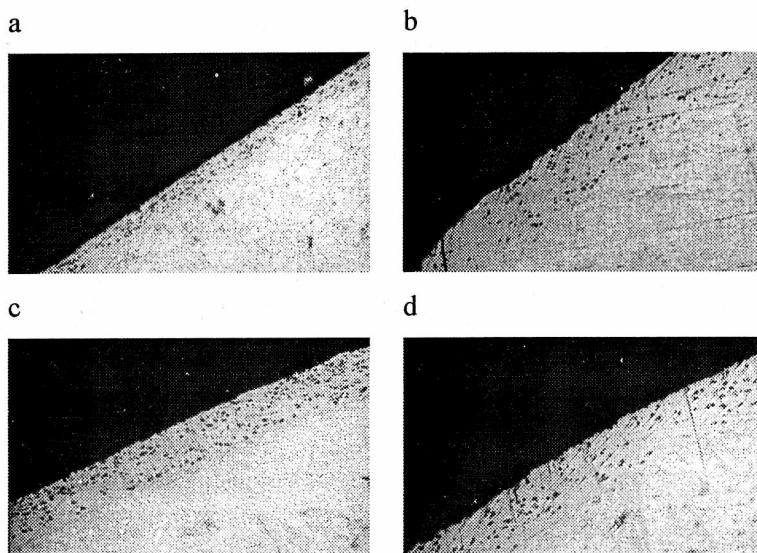
### 9.3. Przyczepność dyspersyjnych warstw Ni/SiC do stopu aluminium

Przygotowanie aluminiowego podłoża pod warstwy dyspersyjne Ni/SiC prowadzono podobnie jak w wypadku standardowych warstw niklu. Pierwszym etapem obróbki było zawsze trawienie według wcześniej przedstawionego schematu. Następnie, z uwzględnieniem ustalonych we wstępnych próbach warunków, aluminium cynkowano i niklowano chemicznie lub wytwarzano tylko jedną z tych podwarstw. Przykłady zglądów poprzecznych dyspersyjnych warstw niklu z wyraźnie widocznymi cząstkami SiC przedstawiono na rysunku 45.

Metoda szybkich zmian temperatury, piłowanie pilnikami i obserwacje mikroskopowe zglądów poprzecznych wykazują, że obecność węgla krzemu w kąpeli i w warstwie nie wpływa niekorzystnie na przyczepność warstw do podłoża. Piłowanie pilnikami i cięcie piłką próbek, które w procesie obróbki były cynkowane, nie powoduje odwarstwiania od podłoża. Słabszą przyczepność warstw w trakcie tych oznaczeń zaobserwowano natomiast w próbkach niklowanych bądź cynkowanych i niklowanych chemicznie.

- Obróbka wstępna powierzchni składająca się z kilkietapowego trawienia oraz cynkowania zapewnia najlepszą przyczepność warstw niklu i dyspersyjnych warstw Ni/SiC do podłoża ze stopu aluminium AK12. Po takim przygotowaniu aluminium warstwa niklu nie wykazuje żadnych wad przyczepności ani gdy stosuje się metodę

szybkich zmian temperatury, ani podczas piłowania pilnikami i cięcia piłką. Zaleca się prowadzenie cynkowania przez okres od 20 do 40 s w roztworze o składzie ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ): ZnO – 100, NaOH – 500. Pominięcie wstępnego trawienia jest niewskazane, gdyż znacznie zmniejsza się przyczepność.



Rys. 45. Zglądy metalograficzne dyspersyjnych warstw niklu osadzonych na stopie aluminium z zastosowaniem różnych metod obróbki wstępnej po trawieniu (powiększenie 50 $\times$ ): a) cynkowanie chemiczne (CCh) (roztwór „A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A}/\text{dm}^2$ , b) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A}/\text{dm}^2$ , c) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), niklowanie chemiczne (NCh) ( $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A}/\text{dm}^2$ , d) CCh („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), NCh ( $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 10\text{ A}/\text{dm}^2$

Fig. 45. Metallographic surface polishes of nickel composite coatings deposited on aluminium alloy with application, after etching, of different methods of preliminary treatment (zoom 50 $\times$ ): a) chemical zink plating (CZP) (solution „A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 2\text{ A}/\text{dm}^2$ , b) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ),  $j_k = 10\text{ A}/\text{dm}^2$ , c) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), chemical nickel plating (CNP) ( $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 2\text{ A}/\text{dm}^2$ , d) CZP („A2”,  $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 40\text{ s}$ ), CNP ( $t = 85\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 60\text{ min}$ ),  $j_k = 10\text{ A}/\text{dm}^2$

- Niklowanie chemiczne aluminium w opisanych roztworach – również poprzedzone cynkowaniem – nie daje pełnej gwarancji uzyskania dobrej przyczepności dyspersyjnej warstwy niklu do podłoża aluminium. Warstwa Ni/SiC naniesiona na podwarstwę niklu otrzymaną w wyniku reakcji chemicznej dobrze wytrzymuje dwukrotną szybką zmianę temperatury od  $200\text{ }^\circ\text{C}$  do temperatury otoczenia, jednak w wypadku piłowania pilnikami i podczas cięcia piłką do metalu następuje miejscowe odrywanie fragmentów warstwy od podłoża aluminium.

- Parametry elektrolizy oraz skład roztworu wpływają na przyczepność warstw Ni/SiC do aluminium. Niekorzystne jest przekroczenie temperatury  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Im większa jest gęstość prądu elektroosadzania, tym większe znaczenie odgrywa zawartość SiC w zawieszynie. Dla  $j_k = 5\text{ A}/\text{dm}^2$  w całym zakresie zawartości SiC w kąpeli (od 10 do  $120\text{ g}/\text{dm}^3$ ) warstwy są dobrze przyczepne do aluminium: dla  $j_k = 10\text{ A}/\text{dm}^2$  i najwięk-

szej ze stosowanych zawartości SiC w kąpieli ( $120 \text{ g/dm}^3$ ) przyczepność można ocenić jako słabą; dla  $j_k = 15 \text{ A/dm}^2$  warstwy odznaczają się jeszcze gorszą przyczepnością, i dla  $c_{\text{SiC}} = 120 \text{ g/dm}^3$  są często nieprzyczepne (duże odpryski warstwy przy piłowaniu). Rozmiar proszku (frakcje: 0–4, 2–7, 5–10  $\mu\text{m}$ ) nie wpływa na przyczepność warstw Ni/SiC do podłoża.

## 10. Struktura warstw Ni/SiC

Struktura warstw metalowych w znacznym stopniu wpływa na ich właściwości fizykomechaniczne, takie jak odporność na ścieranie, twardość i naprężenia wewnętrzne. Warstwy amorficzne często mają korzystniejsze właściwości niż warstwy krystaliczne [39]. Ponieważ w wypadku warstw dyspersyjnych zależność między strukturą a właściwościami może być znacznie silniejsza, ważnym zagadnieniem jest określenie zależności między strukturą otrzymanych warstw Ni/SiC a parametrami elektrolizy.

Tabela 24. Warunki otrzymywania warstw Ni/SiC (SiC: „S no”, 0–4  $\mu\text{m}$ )  
poddanych badaniom rentgenowskim

Table 24. Conditions for obtaining of the Ni/SiC (SiC: „S no”, 0–4  $\mu\text{m}$ )  
layers subjected to X-ray examination

Nr próbki	$c_{\text{SiC}}$ $\text{g/dm}^3$	Dodatki organiczne*	$m$ obr/s	$j_k$ $\text{A/dm}^2$
1	–	–	10	5
2	20	–	10	6
3	20	–	30	7
4	–	But + Sach	10	5
11	10	–	5	6
12	10	–	10	6
13	10	–	20	6,5
14	10	–	30	6,5
15	10	–	40	7
16	10	–	10	3
17	10	–	10	9
18	10	–	10	15,5
19	10	But + Sach	10	2
20	10	But + Sach	10	7
21	10	But + SDS	10	12,5
22	10	But + SDS	30	8,5

\*  $c_{\text{But}} = 0,5 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{Sach}} = 0,25 \text{ g/dm}^3$ ,  $c_{\text{SDS}} = 0,2 \text{ g/dm}^3$ .

Warstwy Ni/SiC przeznaczone do badań rentgenograficznych otrzymywano z kąpieli Wattsa; zawartość proszku SiC w zawiesinie  $c_{\text{SiC}}$  wynosiła 10 i 20  $\text{g/dm}^3$

(w większości doświadczeń używano SiC „S no”). Katodą była wirująca elektroda dyskowa (WED) o średnicy 9,95 mm, a wraz z osłoną teflonową – 22,5 mm. Zmieniało zawartość SiC w zawieszynie ( $c_{\text{SiC}}$ ), prędkość obrotową elektrody dyskowej ( $m$ ) oraz gęstość prądu katodowego ( $j_k$ ). Do zawiesziny dodawano substancje organiczne: sól sodową siarczanu dodecylu (SDS), 2-butyn-1,4-diol (But) i sacharynę (Sach). Duży wpływ tych dodatków, obserwowany w procesie elektrokryształizacji niklu, może być zakłócony przez obecność proszku SiC w zawieszynie. Warunki otrzymywania próbek poddanych badaniom rentgenograficznym przedstawiono w tabeli 24.

### 10.1. Badania rentgenograficzne

Pomiary rentgenograficzne wykonano na dyfraktometrze proszkowym DRON-2, stosując promieniowanie  $\text{CoK}\alpha$  (filtr Fe). Na podstawie otrzymanych rentgenogramów przeprowadzono analizę jakościową i ilościową warstw Ni/SiC. Oceniano wpływ obecności proszku węgla krzemu w kąpeli i w warstwie oraz wpływ parametrów elektroosadzania na: rodzaj tekstury niklu, jej stopień uporządkowania, wielkość krystalitów i stałą sieciową komórki elementarnej.

**Analiza jakościowa.** Do analizy jakościowej składu fazowego wykonano dyfraktogramy metodą rejestracji ciągłej dla  $10^\circ \leq 2\theta \leq 162^\circ$  i szybkości przesuwu licznika  $2^\circ/\text{min}$ . Z położenia kątowych maksimum refleksów obliczono wartości odległości międzypłaszczyznowych  $d$ . W celu identyfikacji wartości te oraz intensywność refleksów porównywano z danymi wzorcowymi kartoteki PDF.

**Analiza ilościowa.** Pomiary ilościowe intensywności całkowitej wybranych refleksów wykonano metodą krokową z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$  i czasem zliczeń 3 s na każdym kroku.

**Tekstura próbki.** Obliczenia stopnia uporządkowania tekstury niklu w warstwie Ni/SiC wykonano dwiema metodami. Pierwsza z nich polegała na porównaniu intensywności refleksów o tym samym wskaźniku  $hkl$ , wykazujących ten sam typ tekstury. Druga metoda opierała się na porównaniu intensywności refleksu bez tekstury o  $d = 2,033 \text{ \AA}$  lub  $d = 1,761 \text{ \AA}$  z intensywnością refleksu proszkowej próbki niklu. Zastosowana metoda obliczania stopnia uporządkowania tekstury dała dla części próbek wartości sumaryczne inne niż 100%. Uzyskane wyniki należy traktować jako orientacyjne.

**Wielkość krystalitów.** Wielkość krystalitów obliczano ze wzoru Debye'a-Scherrera

$$D = \frac{1,7902k}{\beta \cos \theta}, \quad (18)$$

w którym:  $\beta$  – szerokość integralna refleksu (powierzchnia/wysokość) z poprawkami na poszerzenie aparaturowe i dyfrakcyjne, rad,  $\theta$  – kąt dyfrakcji,  $k$  – stała,  $D$  – wielkość krystalitów,  $\text{\AA}$ .

**Stała sieciowa.** Pomiary położenia maksimum refleksów wykonano metodą krokową z krokiem  $\Delta 2\theta = 0,01^\circ$ , aproksymując wielomianem położenie maksimum. Do

pomiarów wybrano refleksy o wskaźnikach  $hkl$ : 111, 002, 022, 113, 222. Wielkość stałej sieciowej  $a$  dla poszczególnych refleksów obliczano ze wzoru:

$$a^2 = d^2 (h^2 + k^2 + l^2), \quad (19)$$

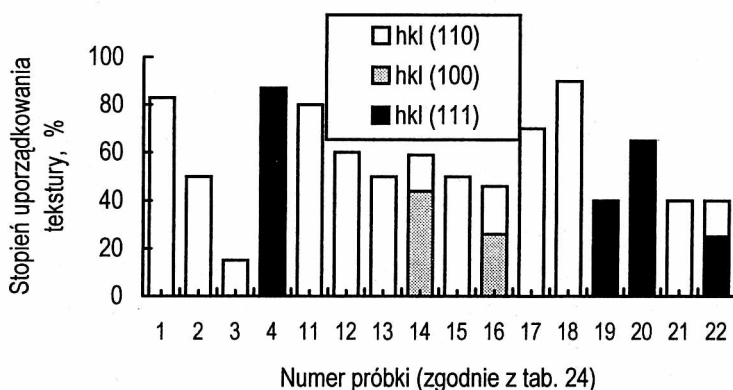
a następnie aproksymowano liniowo metodą najmniejszych kwadratów do  $\theta = 90^\circ$  według funkcji (Międzynarodowe tablice krystalograficzne):

$$\frac{\cos^2 \theta}{2 \sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{2\theta}. \quad (20)$$

## 10.2. Zmiany struktury warstwy niklu wskutek obecności SiC w kąpeli i w warstwie

Na otrzymanych dyfraktogramach zidentyfikowano refleksy pochodzące od Ni, Al (podłoże) i SiC. Dla próbek osadzonych z kąpeli Watta z dodatkiem substancji organicznych wystąpiły dodatkowe refleksy, których źródłem były wbudowywane w warstwę produkty rozkładu tych substancji oraz składniki stopu aluminium. Obecność substancji organicznych w roztworze powoduje zwiększenie nadpotencjału redukcji jonów  $Ni^{2+}$  i zmniejszenie wydajności prądowej tego procesu. Uzyskane warstwy niklu są wówczas cieńsze dla stałego czasu osadzania, co wzbogaca dyfraktogramy o refleksy pochodzące od innych niż aluminium składników podłoża.

Z intensywności refleksów dla odległości międzypłaszczyznowych charakterystycznych dla niklu, z uwzględnieniem intensywności refleksów dla niklowej próbki proszkowej, szacowano stopień uporządkowania tekstury warstwy w zależności od warunków elektrolizy [158,159]. Uzyskane na aluminiowej WED warstwy dyspersyjne Ni/SiC mają głównie teksturę (110), a stopień jej uporządkowania wynosi od 15 do 90%. Rodzaj i stopień uporządkowania tekstury badanych próbek przedstawiono na rysunku 46.



Rys. 46. Rodzaj i stopień uporządkowania tekstury dla warstw Ni/SiC otrzymanych na WED

Fig. 46. Type of texture and the degree of texture orientation of Ni/SiC composite coatings obtained on the RDE

Dodatek SiC do kąpeli zmniejsza stopień uporządkowania tekstury warstwy. Dla próbki 1, otrzymanej z kąpeli nie zawierającej węgliku krzemu, jest on bardzo duży i wynosi 83%. Dla podobnych warunków elektrolizy i kąpeli z  $10 \text{ g/dm}^3$  SiC (próbka 12) stopień uporządkowania tekstury warstwy maleje do 60%, a przy  $20 \text{ g/dm}^3$  SiC (próbka 2) do 50%.

W miarę wzrostu prędkości obrotowej WED i przejścia z obszaru laminarnego w przejściowy, zmniejsza się stopień uporządkowania tekstury (110). Dla próbek 2 i 3 ( $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja  $0\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $j_k = 7 \text{ A/dm}^2$ ) dla  $m = 10$  i  $30$  obr/s wynosi on odpowiednio 50 i 15%. Podobnie dla próbek 11, 12, 13 i 14 ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja  $0\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $j_k = 6\text{--}6,5 \text{ A/dm}^2$ ), które otrzymywano stopniowo zwiększając  $m$  od 5 do 30 obr/s, udział tekstury (110) wynosi: 80, 60, 50 i 15% (rys. 47). Dla próbki 14 pojawia się dodatkowo tekstura (100).

Stopień uporządkowania tekstury rośnie wraz z gęstością prądu. Ze wzrostem  $j_k$  od 3 do 9, a następnie do  $15 \text{ A/dm}^2$  ( $c_{\text{SiC}} = 10 \text{ g/dm}^3$ , frakcja  $0\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $m = 10$  obr/s) wynosi on kolejno 20, 70 i 90%.

Wyraźna zmiana tekstury następuje dla warstw osadzonych z roztworu Wattsa zawierającego dodatkowo substancje organiczne. W tym wypadku dominuje tekstura (111). Kąpiel z dodatkami blaskotwórczymi: 2-butyn-1,4-diolem i sacharyną, zapewnia wysoki stopień uporządkowania tekstury wynoszący od 40 do 90%. W obecności 2-butyn-1,4-diolu i SDS jako substancji zwilżającej udział tekstury (111) zmniejsza się do 30%, lecz pojawiają się dodatkowo refleksy charakterystyczne dla tekstury (110). Tekstura (110) w tym wypadku może pojawić się wskutek zastosowania dużej gęstości prądu (próbki 21 i 22).

Wielkość krystalitów niklu ( $D$ ), dla warstw dyspersyjnych osadzonych na WED z kąpeli bez dodatków organicznych, dla  $j_k$  około  $6 \text{ A/dm}^2$ , waha się od 220 do  $230 \text{ \AA}$  dla różnych prędkości obrotowych elektrody i jest nieco mniejsza niż dla zwykłych warstw niklu otrzymanych w tych samych warunkach (próbka 1:  $D = 258 \text{ \AA}$  dla  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ). Zmniejszenie gęstości prądu osadzania do  $3 \text{ A/dm}^2$  powoduje zwiększenie  $D$  (próbka 16:  $D = 285 \text{ \AA}$ ), a zwiększenie gęstości prądu do  $15,5 \text{ A/dm}^2$  pociąga za sobą zmniejszenie rozmiarów krystalitów (próbka 18:  $D = 207 \text{ \AA}$ ). Zastosowane dodatki do kąpeli, a zwłaszcza jednoczesne użycie obu substancji blaskotwórczych, powodują znaczne zmniejszenie wielkości krystalitów niklu w warstwie Ni/SiC. Z takiej zawiesiny otrzymuje się krystality o wielkości około  $140 \text{ \AA}$ . Wielkość krystalitów badanych próbek przedstawiono w tabeli 25.

Zmierzona stała sieciowa  $a$  dla niklu osadzonego na WED wynosi  $3,521 \text{ \AA}$ . Wprowadzenie do kąpeli  $10 \text{ g/dm}^3$  węgliku krzemu powoduje zwiększenie wartości  $a$  o  $0,001 \text{ \AA}$  (dla  $m = 10$  obr/s,  $j_k = 6 \text{ A/dm}^2$ ). Dalsza zmiana warunków elektrolizy polegająca na zwiększeniu  $m$  do 30 obr/s lub  $j_k$  do  $15 \text{ A/dm}^2$  lub wprowadzenie do kąpeli dodatków organicznych powoduje dodatkowy wzrost  $a$  o  $0,001 \text{ \AA}$  do wartości  $3,523 \text{ \AA}$  (tab. 26). Wartości te są bardzo małe i bliskie błędowi pomiarowemu, jednak przedstawiona tendencja występuje dla wszystkich badanych próbek. Uzyskane wartości są nieco mniejsze od wartości tablicowych ( $3,524 \text{ \AA}$ ) i od tych dla badanego wzorca proszkowego ( $3,527 \text{ \AA}$ ). Wyniki



pomiarów stałych sieciowych dla poszczególnych refleksów charakteryzują się jednak znacznymi odchyleniami od funkcji aproksymującej.

Tabela 25. Wielkość krystalitów ( $D$ ) niklu dla warstw Ni i Ni/SiC otrzymanych na WED w zależności od warunków elektrolizy (zgodnie z tabelą 24)

Table 25. Dimensions of nickel crystallites ( $D$ ) in layers of nickel and Ni/SiC for selected samples obtained on the RDE depending on the electrolysis conditions (according to Table 24)

Nr próbki	1	2	3	4	11	12	13	14
$D, \text{Å}$	258	230	227	–	224	229	222	257
Nr próbki	15	16	17	18	19	20	21	
$D, \text{Å}$	218	285	231	207	143	142	187	

Tabela 26. Wartości stałych sieciowych  $a$  w warstwach niklu i dyspersyjnych warstwach Ni/SiC dla wybranych próbek

Table 26. Values of the cell constants ( $a$ ) for nickel in the Ni and Ni/SiC layers for selected samples

Nr próbki	Stałe sieciowe $a, \text{Å}$					Wartości aproksymowane
	$f_a^* = 1,80$ $\Sigma^{**} = 3$	$f_a = 1,429$ $\Sigma = 4$	$f_a = 0,635$ $\Sigma = 8$	$f_a = 0,317$ $\Sigma = 11$	$f_a = 0,234$ $\Sigma = 12$	
Wzorzec	3,5184	3,5232	3,5245	3,5248	3,5258	3,5267
1	3,5229	3,5181	3,5192	3,5198	3,5231	3,5206
12	3,5234	3,5187	3,5192	3,5213	3,5249	3,5220
14	3,5254	3,5207	3,5225	3,5222	3,5255	3,5232
18	3,5366	3,5231	3,5206	3,5236	3,5254	3,5228
20	3,5249	3,5288	3,5189	3,5250	3,5253	3,5231

\* $f_a$  – wartość funkcji aproksymującej.

\*\* $\Sigma = h^2 + k^2 + l^2$ .

### 10.3. Wpływ obróbki cieplnej na strukturę warstw Ni/SiC

Wyrzeczanie warstw metalowych wpływa na ich twardość i odporność na ścieranie. Zmiana właściwości mechanicznych po obróbce cieplnej w niezbyt wysokiej temperaturze, gdy nie zachodzą przemiany fazowe, to w dużej części efekt zmiany struktury. W wypadku warstw znajdujących się na elementach wykonanych ze stopów aluminium wartość temperatury obróbki cieplnej z powodu niskiej temperatury topnienia materiału podłoża, nie może przekroczyć 300 °C.

Badano zmiany struktury warstw dyspersyjnych Ni/SiC naniesionych na stop aluminium, zachodzące w wyniku obróbki cieplnej w temperaturze  $t = 250 \text{ °C}$  w czasie  $\tau = 12 \text{ h}$  [176]. Chłodzenie próbek odbywało się powoli w miarę ostygnięcia pieca.

Obróbka cieplna nie powoduje wyraźnych zmian w stopniu uporządkowania tekstury (tab. 27). Warstwy Ni/SiC uzyskane z kąpieli Watta, także po wygrzewaniu, wykazują teksturę (110), a w wypadku kąpieli z dodatkami organicznymi teksturę (111).

Tabela 27. Tekstura warstw dyspersyjnych Ni/SiC przed i po obróbce cieplnej ( $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 12\text{ h}$ )

Table 27. The texture of Ni/SiC composite coatings before and after thermal treatment ( $t = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 12\text{ h}$ )

Nr próbki (tab. 24)	Rodzaj tekstury <i>hkl</i> , %			
	(111)	(100)	(110)	niesteksturowana
1	–	–	82 (83)*	18 (14)*
2	–	–	44 (50)	66 (61)
3	–	–	20 (15)	80 (67)
4	82 (87)	–	–	18 (13)
12	–	–	55 (60)	50 (40)
14	–	34 (44)	10 (15)	60 (55)
17	–	–	50 (70)	50 (45)
18	–	–	70 (90)	40 (30)
20	55 (65)	–	–	50 (40)
22	30 (25)	–	– (15)	70 (65)

\* W nawiasach podano wyniki uzyskane przed obróbką cieplną.

W wyniku obróbki cieplnej zwiększa się wielkość krystalitów niklu w warstwach Ni/SiC. Po wygrzewaniu mają one wymiary powyżej 300 Å, a krystality otrzymane z elektrolitu Watta zawierającego dodatek 2-butyln-1,4-diolu i sacharynę – nawet 400 Å. Wyniki przedstawiono w tabeli 28.

Tabela 28. Wielkość krystalitów niklu ( $D$ ), przed i po obróbce cieplnej dla warstw Ni i Ni/SiC otrzymanych na podłożu aluminiowym

Table 28. Dimensions of nickel crystallites ( $D$ ) before and after thermal treatment for the nickel and Ni/SiC layers obtained on an aluminium bed

Nr próbki		1	2	3	12	14	17	18	20
$D$ , Å	przed obróbką	258	230	227	229	257	231	207	142
	po obróbce	321	300	310	368	361	335	318	403

Po wygrzewaniu obserwuje się niewielkie (0,001–0,003 Å) zwiększenie rozmiarów komórki elementarnej, co prawdopodobnie spowodowane jest zanikiem szczątkowych naprężeń wewnętrznych.

#### 10.4. Struktura dyspersyjnych warstw Ni/SiC uzyskanych z kąpieli Wattsa

Warstwy Ni/SiC uzyskane z kąpieli Wattsa na podłożu aluminiowym mają teksturę (110). Taką teksturę uzyskiwano dla czystego niklu również w pracach prowadzonych w innych laboratoriach. Dla gęstości prądu poniżej  $1,5 \text{ A/dm}^2$  może jednak dominować orientacja (100) lub (210) [19].

Przeprowadzone badania wykazują, że stopień uporządkowania tekstury i wielkość krystalitów niklu osadzonego na aluminium zmniejszają się po wprowadzeniu do kąpieli proszku SiC. Stopień uporządkowania tekstury niklu dla warstw Ni/SiC wynosi od 15 do 90% i jest szczególnie duży dla większych gęstości prądu elektroosadzania oraz małych prędkości obrotowych katody (około 10 obr/s, co odpowiada obszarowi laminarnemu). Wielkość krystalitów wyraźnie maleje w miarę zwiększania gęstości prądu i praktycznie nie zależy od prędkości obrotowej WED w zakresie od 5 do 40 obr/s.

Wprowadzenie do kąpieli Wattsa dodatków organicznych (substancje blaskotwórcze i zwilżające) powoduje zmianę orientacji krystalograficznej oraz znaczne zmniejszenie wielkości krystalitów. Warstwy Ni/SiC osadzone z roztworu zawierającego sacharynę i 2-butyn-1,4-diol wykazują teksturę (111). Występowanie tej orientacji można tłumaczyć skłonnością sacharyny do adsorpcji na płaszczyźnie (110) i blokowaniem jej wzrostu [182]. W obecności sacharyny uprzywilejowany staje się wzrrost (100) [177] lub (111) [19]. Chemisorpcja 2-butyn-1,4-diolu obydwoma orbitalami  $\pi$  może występować tylko na płaszczyźnie (110), a jednym orbitalem  $\pi$  na (100) [177]. Zgodnie z tym płaszczyzna (110) jest blokowana przez obydwa użyte dodatki organiczne, co znajduje odzwierciedlenie w uzyskanych wynikach. Brak udziału tekstury (100) to wynik obecności 2-butyn-1,4-diolu. Dla omawianego składu kąpieli tekstura (111) występuje zarówno dla warstw niklu, jak i niklowych warstw dyspersyjnych. Nie zaobserwowano, jak w innych pracach [201], przejścia od orientacji (111) dla czystych warstw niklu do orientacji (200) dla warstw dyspersyjnych. W wypadku kąpieli Wattsa z dodatkiem 2-butyn-1,4-diolu i SDS oprócz tekstury (111) pojawia się tekstura (110). Ponieważ w tej kąpieli nie ma sacharyny, więc nie działa ona inhibitująco i nie hamuje rozwoju płaszczyzny (110). Tekstura nie zależy od rodzaju użytego węgla krzemu. Nie wpływają na nią również procesy adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  na SiC.

Wartości stałych sieciowych niklu dla warstw Ni i Ni/SiC są praktycznie stałe w całym zakresie przeprowadzonych badań.

Wyrzewanie przez  $\tau = 12 \text{ h}$  w  $t = 250 \text{ }^\circ\text{C}$  powoduje zwiększenie wielkości krystalitów niklu warstw dyspersyjnych Ni/SiC nałożonych na podłoże ze stopu aluminium. Krystality niklu w warstwach uzyskanych z kąpieli Wattsa mają rozmiary od 200 do 260 Å w zależności od gęstości prądu, warunków hydrodynamicznych i zawartości SiC w zawieszynie, a po obróbce cieplnej ich rozmiary wynoszą od 300 do 370 Å. Jeszcze większy wzrost krystalitów, od 140 Å do 400 Å, występuje dla warstw uzyskanych z roztworu Wattsa zawierającego substancje organiczne: 2-butyn-1,4-diol i sacharynę. Obróbka cieplna prowadzona w opisanych warunkach nie powoduje

zmiany rodzaju i stopnia uporządkowania tekstury niklu, a nieznaczne zwiększenie wielkości komórki elementarnej może być wynikiem zaniku szczątkowych naprężeń wewnętrznych.

## 11. Właściwości fizykomechaniczne warstw dyspersyjnych Ni/SiC

Głównym celem pokrywania powierzchni warstwami dyspersyjnymi niklu z cząstkami tlenków, azotków lub węglików jest zwiększenie ich odporności na ścieranie. W niektórych zastosowaniach ważna jest również zmiana twardości, jednak poglądy na możliwości metody w tym wypadku wyrażane przez różnych badaczy są podzielone, a przedstawiane rezultaty często sprzeczne.

Odporność na ścieranie oraz twardość standardowych warstw niklu można w pewnym zakresie regulować przez zmianę rodzaju i składu elektrolitu oraz warunków elektrolizy. Podczas elektroosadzania z zawiesiny parametry te wpływają również na ilość substancji stałej współosadzonej z metalem, co powoduje dodatkowe zmiany właściwości warstwy. Ponadto wyraźną zmianę właściwości warstw można osiągnąć stosując obróbkę cieplną. Elementy wykonane ze stopu aluminium można wygrzewać tylko do 300 °C, co znacznie zmniejsza możliwości pełnego wykorzystania tej operacji.

Podczas elektroosadzania warstw dyspersyjnych Ni/SiC w poszczególnych doświadczeniach zmieniano: rodzaj proszku (w dużej części badań użyto SiC „S no”), jego frakcje (0–4, 2–7 i 5–10  $\mu\text{m}$ ) i zawartość proszku w kąpieli  $c_{\text{SiC}}$  (od 0 do 50  $\text{g}/\text{dm}^3$ ), temperaturę zawiesiny  $t$  (od 40 do 60 °C), gęstość prądu  $j_k$  (od 5 do 15  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) oraz dodatki substancji organicznych [162, 170]. Warstwy osadzano na aluminiowe katody o wymiarach 20×70 mm. Anody niklowe umieszczono w równej odległości po obu stronach katody. Elektrody przeznaczone do wyznaczania odporności na ścieranie, ze względu na zastosowaną do badań maszynę tarcia, miały kształt walca o średnicy 6 mm; nikiel osadzano na ich powierzchni czołowej. Elektrolizę prowadzono w termostатовanym szklanym naczyniu pojemności około 1  $\text{dm}^3$  w czasie potrzebnym do uzyskania warstwy grubości około 40  $\mu\text{m}$ .

### 11.1. Wpływ warunków elektrolizy na zawartość węgla krzemu w warstwie niklu

W czasie elektroosadzania rejestrowano natężenie prądu i czas procesu, a następnie obliczano przepływający ładunek elektryczny. W części badań używano kulometru miedziowego, a w wypadku dużych gęstości prądu – kulometru i dzielnika prądu.

Dla każdego punktu pomiarowego określano zawartość SiC w warstwie dla minimum trzech próbek. Warstwę roztwarzano w  $\text{HNO}_3$  (1:1), a następnie w przesączu oznaczano nikiel. Z masy osadu określano zawartość węgla krzemu wyrażoną w % wagowych, a po uwzględnieniu gęstości niklu i SiC, również w % objętości-

wych. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabeli 29. Znając masę i skład warstwy, obliczano wydajność prądową ( $W_p$ ) osadzania niklu.

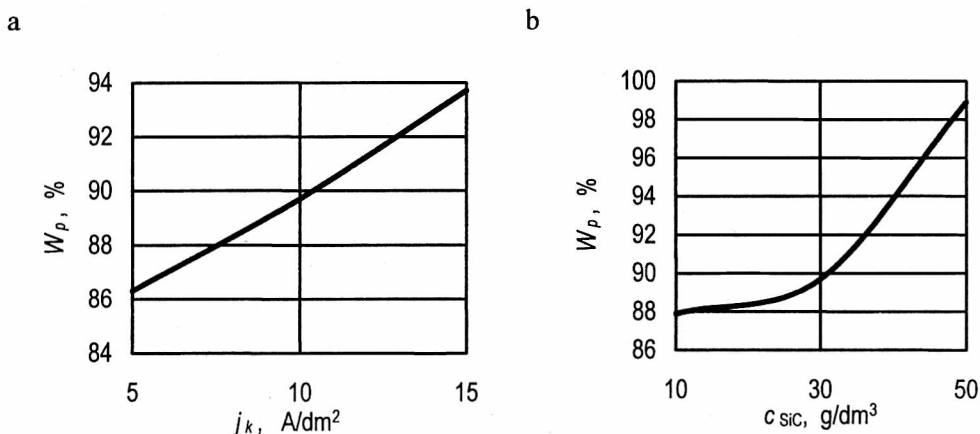
Tabela 29. Zawartość węgla krzemu w warstwach Ni/SiC (SiC „S no”) w zależności od warunków elektroosadzania  
Table 29. The content of silicon carbide in the Ni/SiC (SiC „S no”) layers depending on the electrolysis conditions

Warunki elektrolizy				Zawartość SiC w warstwie	
frakcja SiC $\mu\text{m}$	$c_{\text{SiC}}$ $\text{g}/\text{dm}^3$	$t$ $^{\circ}\text{C}$	$j_k$ $\text{A}/\text{dm}^2$	% wag.	% obj.
2-7	10	40	10	0,48	1,32
2-7	30	40	5	3,75	9,78
2-7	30	40	10	1,08	2,95
2-7	30	40	15	0,38	1,05
2-7	30	50	5	1,91	5,14
2-7	30	50	10	1,17	3,19
2-7	30	50	15	0,94	2,57
2-7	30	60	5	1,84	4,95
2-7	30	60	10	1,68	4,53
2-7	30	60	15	1,72	4,64
2-7	50	40	10	1,19	3,24
0-4	10	40	10	0,17	0,47
0-4	30	40	5	0,32	0,88
0-4	30	40	10	0,32	0,88
0-4	30	40	15	0,39	1,08
0-4	50	40	10	1,60	4,32
5-10	10	40	10	0,43	1,19
5-10	30	40	5	0,60	1,65
5-10	30	40	10	0,51	1,41
5-10	50	40	5	0,99	2,71
5-10	50	40	10	1,10	3,00
5-10	50	40	15	0,82	2,25
5-10	50	60	10	0,87	2,38

W całym badanym zakresie gęstości prądu oraz temperatury kąpeli wydajność prądowa procesu mieści się w granicach 86–98%. Najsilniej zależy ona od gęstości prądu oraz zawartości SiC w zawieszynie. Przykłady tych zależności przedstawiono na rysunku 47.

Otrzymane w badanym zakresie warstwy są gładkie, bez porów. Nie obserwowano ich łuszczenia, odwarstwiania ani tzw. przypalania. Warstwy dyspersyjne niklu uzyskane dla  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$  są błyszczące, ale w miarę zwiększania gęstości prądu stają się przydymione lub półmatowe. Przypadki miejscowego pogorszenia połysku obserwowano również dla niektórych próbek niklowanych dla  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ .

Obserwacje powierzchni oraz zglądów poprzecznych warstw, prowadzone za pomocą mikroskopu elektronowego Stereoscan 180, wykazały równomierne rozmieszczenie cząstek w ich objętości [170]. Na niektórych warstwach, głównie otrzymanych dla większych gęstości prądu, pojawiają się miejscowe skupiska SiC. Właśnie te miejsca wykazują mniejszy połysk w porównaniu z resztą warstwy. Efekt nierównomiernego osadzenia cząstek to zapewne wynik lokalnie zmiennych warunków hydrodynamicznych w elektrolizerze.

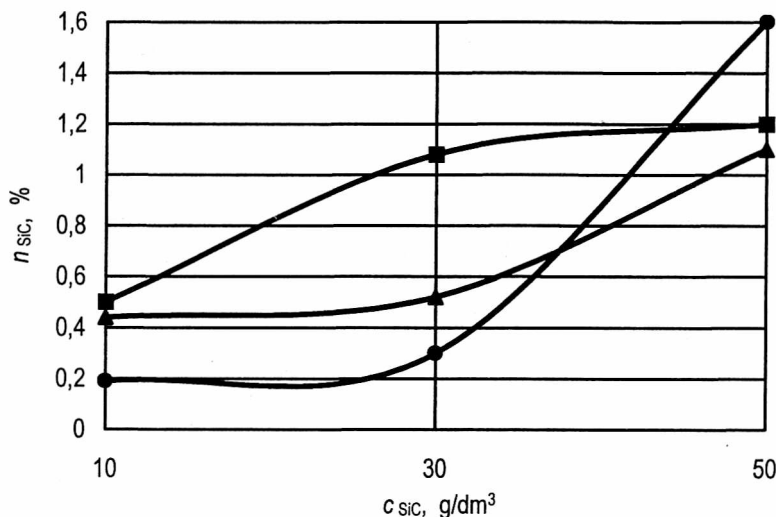


Rys. 47. Zależność wydajności prądowej ( $W_p$ ) redukcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  od gęstości prądu (a) i zawartości proszku SiC w zawiesinie (b); SiC „S no”, frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$

Fig. 47. The dependence of current efficiency ( $W_p$ ) of  $\text{Ni}^{2+}$  ions reduction upon a current density (a) and concentration of SiC powder in suspension (b); (SiC „S no”, fraction 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ )

Najwyraźniejszy wpływ na ilość węgla krzemu w warstwie wywiera jego zawartość w kąpieli (rys. 48). Obserwowana tendencja do zwiększania zawartości SiC w warstwie ze wzrostem jego zawartości w zawiesinie jest zgodna z doniesieniami literaturowymi, natomiast nie można jednoznacznie określić, jak na zawartość SiC wpływa wielkość ziarna w zawiesinie. Najtrudniejszy do zdefiniowania jest jednak wpływ gęstości prądu i temperatury kąpieli na skład warstwy. W zależności od pozostałych czynników oraz składu elektrolitu zmiana tych parametrów powoduje odmienne skutki. Dla frakcji 2–7  $\mu\text{m}$  i  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$  zarówno dla  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ , jak i  $15 \text{ A/dm}^2$  podwyższenie temperatury kąpieli od 40 do 50  $^\circ\text{C}$ , a następnie do 60  $^\circ\text{C}$  powoduje na przykład systematyczne zwiększanie zawartości SiC w warstwie. Dla  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$

więcej węgla krzemu współosadza się w 40 °C niż w 50 i 60 °C, chociaż i wówczas w warstwie znajduje się około 2% wag. SiC. Zmiana gęstości prądu od 5 do 15 A/dm<sup>2</sup> wywiera największy wpływ na skład warstwy w wypadku cząstek o rozmiarach 2–7 μm i w temperaturze 40 °C.



Rys. 48. Wpływ zawartości SiC w kąpeli ( $c_{SiC}$ ) na jego zawartość w warstwie niklu

( $n_{SiC}$ ) dla różnych frakcji proszku; ● – frakcja 0–4 μm, ■ – frakcja 2–7 μm, ▲ – frakcja 5–10 μm

Fig. 48. The influence of SiC concentration in a Watts bath on its content in a nickel layer for different powder fractions; ● – fraction 0–4 μm, ■ – fraction 2–7 μm, ▲ – fraction 5–10 μm

Największą średnią zawartość SiC w warstwie, wynoszącą 3,75% wag., osiągnięto dla następujących warunków elektrolizy: frakcja SiC 2–7 μm,  $c_{SiC} = 30$  g/dm<sup>3</sup>,  $t = 40$  °C,  $j_k = 5$  A/dm<sup>2</sup>. Zawartość węgla krzemu w niektórych próbkach sięgała nawet 5% wag. Rozszerzenie zakresu pomiarowego, a zwłaszcza zwiększenie zawartości węgla krzemu w zawieszynie, spowodowałoby zapewne uzyskanie wartości jeszcze większych, lecz prawdopodobnie kosztem jakości warstwy (wyglądu zewnętrznego, przyczepności itp.). W literaturze opisano badania, w których zawartość proszku w zawieszynie przekracza 100 g/dm<sup>3</sup> oraz zalecono zmniejszenie gęstości prądu poniżej 2 A/dm<sup>2</sup> lub zwiększenie powyżej 15 A/dm<sup>2</sup>.

## 11.2. Odporność na ścieranie warstw Ni/SiC w zależności od warunków osadzania

Odporność na ścieranie oznaczano za pomocą urządzenia, w którym badana próbka stykała się roboczą powierzchnią z wirującym kontrciałem, wykonanym z żeliwa. Prędkość wirowania ustalono na 8,3 obr/s, co odpowiada szybkości liniowej przesuwu tarczy względem próbki równej 5,2 m/s. Stosowano nacisk na próbkę wynoszący

5,73 N. Po 5, 10 i 15 minutach pracy w warunkach tarcia suchego oznaczano ubytek masy warstwy dyspersyjnej. Przykładowe wyniki badań odporności na ścieranie przedstawiono w tabeli 30. Wskazują one jednoznacznie, że warstwy dyspersyjne Ni/SiC odznaczają się nawet trzykrotnie większą odpornością na ścieranie od standardowych warstw niklu. Ubytek masy warstwy jest tym mniejszy, im większa jest zawartość SiC w zawieszynie, co najczęściej odpowiada większej ilości węgla krzemu w warstwie. Zależność taka jest jednak obserwowana dla wąskich zakresów zmian parametrów elektroosadzania, gdy warstwy dyspersyjne są dobrze przyczepne do podłoża, a ich struktura oraz wygląd są podobne.

Tabela 30. Przykłady oznaczeń odporności na ścieranie w warunkach suchego tarcia warstw Ni/SiC otrzymanych z kąpieli Watta w  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  i dla  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$

Table 30. Examples of determination of resistance to abrasion under dry friction condition of the Ni/SiC composite coatings obtained from a Watts bath ( $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $j_k = 10\text{ A/dm}^2$ )

SiC w zawieszynie		Zawartość SiC w warstwie, % wag.	Ubytek masy pokryć, $\text{mg/cm}^2$		
frakcja, $\mu\text{m}$	$c_{\text{SiC}}$ , $\text{g/dm}^3$		czas tarcia, min		
			5	10	15
0-4	10	0,17	2,8	4,6	6,7
0-4	30	0,32	2,1	4,2	6,0
0-4	50	1,60	1,4	2,5	3,9
2-7	10	0,48	2,1	4,2	6,4
2-7	30	1,08	1,4	2,8	3,9
2-7	50	1,19	1,4	2,5	3,9
5-10	10	0,43	2,8	5,0	7,8
5-10	30	0,51	2,8	5,0	7,4
5-10	50	1,10	2,1	4,2	6,4
-	0	0	3,2	6,4	10,3

### 11.3. Mikrotwardość warstw Ni/SiC w porównaniu z warstwami niklowymi i chromowymi

Wprawdzie bardzo twarde warstwy metalowe odznaczają się często dużą odpornością na ścieranie, ale nie jest to regułą. Twardość warstw niklu podobnie jak odporność na ścieranie zależy w dużym stopniu od rodzaju zastosowanej kąpieli oraz warunków elektrolizy. Wpływa na nią również obecność dodatków organicznych wprowadzonych do kąpieli, których fragmenty wbudowują się w sieć krystaliczną niklu w procesie elektrodowym [17, 18, 31, 112, 178-181]. W tabeli 31 przedstawiono porównanie twardości warstw niklowych i chromowych warstw technicznych [7, 29, 57, 76].



Tabela 31. Mikrotwardość warstw: niklu, Ni/SiC i chromu [29]  
 Table 31. Microhardnees of nickel, Ni/SiC and chrome coatings

$\mu\text{HV}_{50}$ , GPa		
Ni	Ni/SiC	Cr
1,4–4,5 (140–450 kG/mm <sup>2</sup> )	2,8–6,5 (280–650 kG/mm <sup>2</sup> )	4,3–12,0 (430–1200 kG/mm <sup>2</sup> )

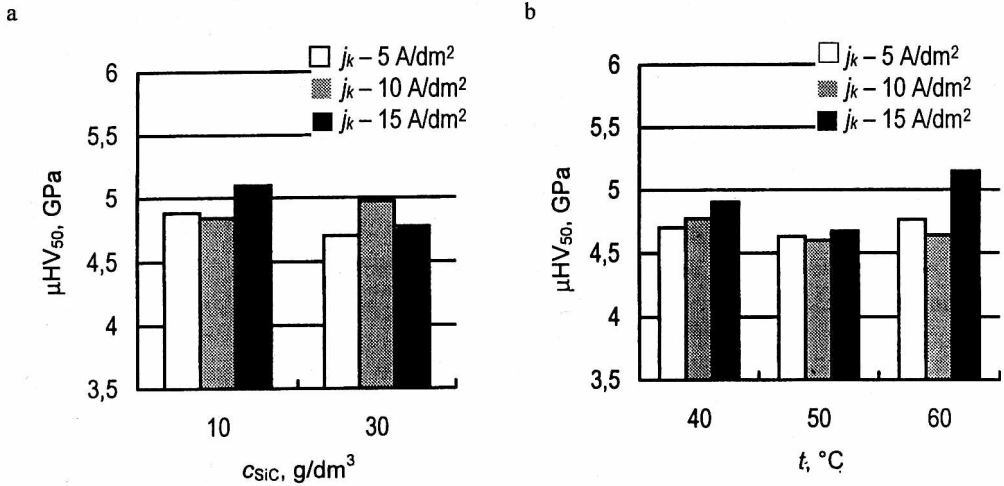
Mikrotwardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC oznaczano metodą Vickersa za pomocą mikrotwardościomierza Hanemanna zgodnie z PN-79/H-04361. W badaniach stosowano obciążenie 0,490 N. Pomiar prowadzono na zgładach poprzecznych. W tabeli 32 przedstawiono średnie wartości mikrotwardości uzyskane dla warstw niklu i dyspersyjnych warstw Ni/SiC.

Tabela 32. Mikrotwardość według Vickersa warstw niklu i Ni/SiC na podłożu aluminiowym  
 Table 32. Microhardnees of nickel and Ni/SiC coatings obtained on an aluminium substrate

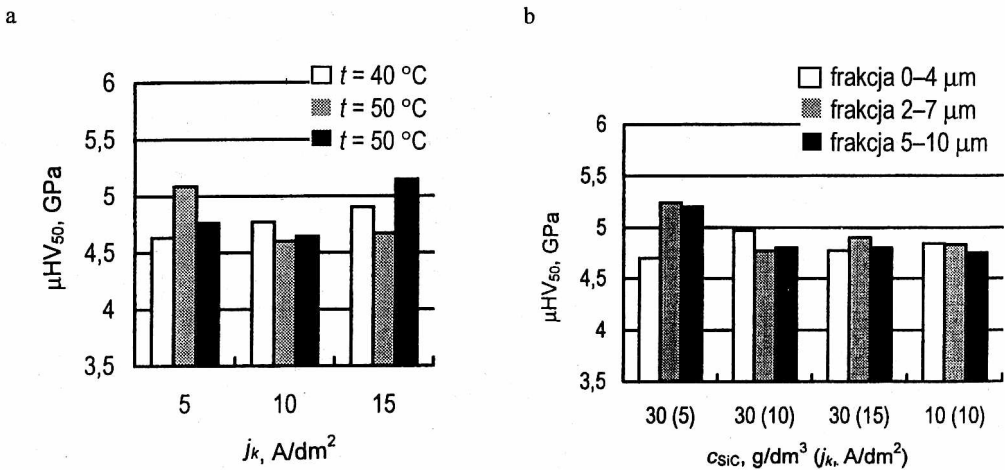
Warstwa	Kąpiel Wattsa				Kąpiel Wattsa + dodatki organiczne			
	Warunki osadzania			$\mu\text{HV}_{50}$ , GPa	Warunki osadzania			$\mu\text{HV}_{50}$ , GPa
	$c_{\text{SiC}}$ g/dm <sup>3</sup>	$j_k$ A/dm <sup>2</sup>	$t$ °C		$c_{\text{SiC}}$ g/dm <sup>3</sup>	$j_k$ A/dm <sup>2</sup>	$t$ °C	
Ni	–	10	40	ok. 3,4	–	10	40	ok. 4,5
Ni/SiC	20	10	40	3,4–3,7	10–50	5–15	40–60	3,5–5,1

Przykłady zależności między twardością warstw otrzymanych z kąpeli Wattsa z dodatkami substancji organicznych a parametrami osadzania przedstawiono na rysunkach 49 i 50. Najczęściej warstwy o znacznej zawartości SiC odznaczają się dużą twardością, jednakże pod warunkiem równomiernego rozmieszczenia węgla krzemu w całej objętości niklu. I tak np. dla warstwy otrzymanej w następujących warunkach: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , zawierającej 3,75% wag. SiC, mikrotwardość  $\mu\text{HV}_{50} = 5,24 \text{ GPa}$ ; dla warstwy: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , z 1,91% wag. SiC –  $\mu\text{HV}_{50} = 5,09 \text{ GPa}$ , a dla: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 15 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 60 \text{ }^\circ\text{C}$ , z 1,84% wag. SiC –  $\mu\text{HV}_{50} = 5,68 \text{ GPa}$ . Otrzymano jednak warstwy o dużej twardości, zawierające znacznie mniej węgla krzemu, np. dla warunków: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 5–10  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ , z 0,60% wag. SiC –  $\mu\text{HV}_{50} = 5,26 \text{ GPa}$ , lub dla: SiC „S no”,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 5–10  $\mu\text{m}$ ,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$  z 0,51% wag. SiC –  $\mu\text{HV}_{50} = 5,06 \text{ GPa}$ .

Ze zwiększeniem gęstości prądu w procesie osadzania nieznacznie rośnie twardość warstw. Wpływ temperatury kąpeli w zależności od pozostałych parametrów jest różnorodny, ale czasami znaczny. Wzrost zawartości proszku w zawiesinie często powoduje zwiększenie twardości, lecz uzyskane zależności dotyczą wąskich zakresów pomiarowych.



Rys. 49. Mikrotwardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC w funkcji gęstości prądu osadzania (kąpiel Wattsa z dodatkami substancji organicznych): a) frakcja SiC 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ , b) frakcja SiC 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$   
 Fig. 49. The microhardnees of Ni/SiC composite coatings as a function of current density (a Watts bath with organic additives): a) fraction SiC 0–4  $\mu\text{m}$ ,  $t = 40^\circ\text{C}$ , b) fraction SiC 2–7  $\mu\text{m}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$



Rys. 50. Mikrotwardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC w funkcji warunków elektrolizy (kąpiel Wattsa z dodatkami substancji organicznych): a) wpływ temperatury ( $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , frakcja SiC 2–7  $\mu\text{m}$ ), b) wpływ frakcji proszku ( $t = 40^\circ\text{C}$ )  
 Fig. 50. The microhardnees of Ni/SiC composite coatings as a function of electrolysis conditions (Watts bath with organic additives): a) effect of temperature ( $c_{\text{SiC}} = 30 \text{ g/dm}^3$ , fraction SiC 2–7  $\mu\text{m}$ ), b) effect of SiC fraction ( $t = 40^\circ\text{C}$ )

Na podstawie otrzymanych rezultatów można stwierdzić, że nie należy oczekiwać istotnego zwiększenia twardości po wprowadzeniu SiC do warstwy niklu. Wynik zależy od miejsca dokonania pomiaru, o czym świadczy znaczny rozrzut wyników, który dla jednej próbki wynosi czasami nawet 10%. Obserwowane różne wartości mikro-twardości dla serii próbek otrzymanych w tych samych warunkach mogą być częściowo wynikiem niewielkich zmian warunków elektrolizy w poszczególnych eksperymentach.

#### 11.4. Wpływ obróbki cieplnej na właściwości warstw niklu

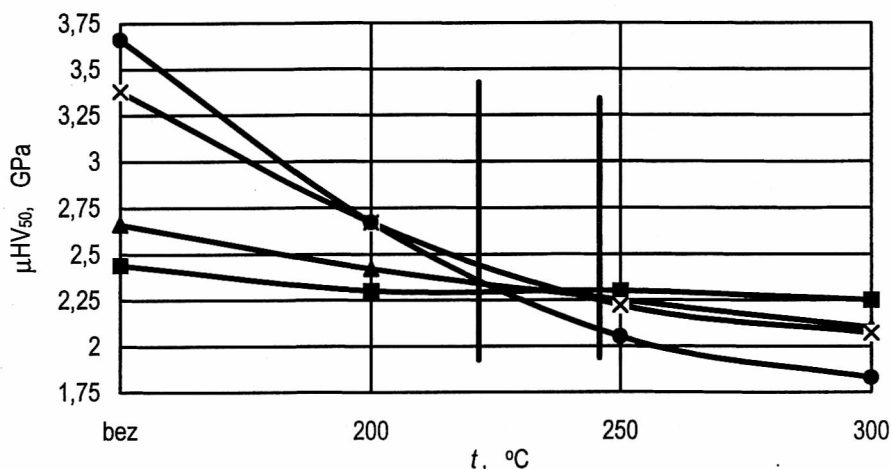
Obróbkę cieplną warstw dyspersyjnych Ni/SiC naniesionych na aluminiowe podłoże prowadzono w trzech temperaturach: 200, 250 i 300 °C. Niska temperatura wygrzewania jest związana z materiałem podłoża. Przekroczenie temperatury 300 °C powoduje odkształcenia materiału i zmiany strukturalne stopu aluminium oraz oddzielanie się warstwy niklu od podłoża. Próbki wstawiano do zimnego pieca, gdzie podczas nagrzewania osiągały wymaganą temperaturę (około 15 minut). Czas wygrzewania ustalono na 12 godzin. Po zakończeniu wygrzewania próbki stygły w piecu. Dla porównania z warstwami dyspersyjnymi niklu badano mikro-twardość warstw niklu (kapiel Wattsa bez dodatków organicznych). Do badań użyto warstw osadzanych dla czterech wartości gęstości prądu  $j_k = 2, 5, 10$  i  $15 \text{ A/dm}^2$ .

Mikro-twardość otrzymanych warstw niklu wynosi 2,5–3,7 GPa. Jest ona zatem znacznie mniejsza od mikro-twardości zmierzonej dla warstw otrzymanych z kąpieli Wattsa zawierającej dodatki substancji organicznych (około 4,5 GPa dla  $t = 40 \text{ °C}$  i  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ). W miarę zwiększania gęstości prądu osadzania od 2 do  $15 \text{ A/dm}^2$  systematycznie rośnie twardość niklu (por. rys. 51). Efekt ten, ogólnie znany, może być wynikiem różnej struktury oraz zwiększania nawodorowania niklu ze wzrostem gęstości prądu. Obróbka cieplna w temperaturze od 200 do 300 °C powoduje natomiast zmniejszenie mikro-twardości, tym większe, im większa była twardość początkowa warstwy i wyższa temperatura wygrzewania. Następuje więc wyrównywanie twardości warstw dla całego zakresu gęstości prądu. Po wygrzewaniu w temperaturze 225–245 °C przez 12 h twardość wszystkich próbek była zbliżona niezależnie od gęstości prądu elektrolizy (rys. 51).

Warstwy Ni/SiC przeznaczone do obróbki cieplnej osadzano z kąpieli Wattsa nie zawierającej dodatków organicznych. Warunki elektroosadzania były następujące: intensywne mieszanie,  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ °C}$ . Analizowano również czas przechowywania kąpieli. Używano roztworu Wattsa świeżo przygotowanego („Św”) oraz po czterech miesiącach przechowywania („St”). Zawartość węgla krzemu w warstwach niklu poddanych wygrzewaniu wynosiła ok. 1% wag. i tylko w niewielkim stopniu zależała od rodzaju proszku SiC. Wartości przedstawione w tabeli 33 są średnią arytmetyczną twardości warstw po obu stronach aluminiowego podłoża.

Mikro-twardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC naniesionych z kąpieli Wattsa ( $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ ) na podłoże z odlewniczego stopu aluminium jest zbliżona do twardości czystego niklu uzyskanego w podobnych warunkach i zazwyczaj mieści się

w przedziale między 3,38 a 3,60 GPa. Wyrzewanie warstwy dyspersyjnej niklu, podobnie jak zwykłej warstwy niklu, powoduje znaczne zmniejszenie twardości, które jest tym większe, im wyższa była temperatura obróbki cieplnej (rys. 52).



Rys. 51. Mikrotwardość warstw niklu otrzymanych z kąpieli Wattsa ( $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dla różnych gęstości prądu, ■  $-j_k = 2 \text{ A/dm}^2$ , ▲  $-j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ , ×  $-j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ , ●  $-j_k = 15 \text{ A/dm}^2$

Fig. 51. Microhardness of nickel layers obtained from a Watts bath ( $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) at various current densities; ■  $-j_k = 2 \text{ A/dm}^2$ , ▲  $-j_k = 5 \text{ A/dm}^2$ , ×  $-j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ , ●  $-j_k = 15 \text{ A/dm}^2$

Tabela 33. Wpływ obróbki cieplnej na mikrotwardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC otrzymanych z kąpieli Wattsa ( $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ )

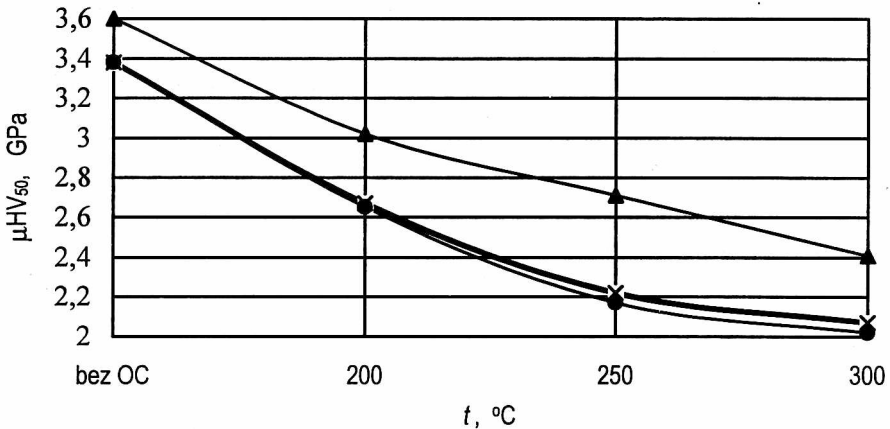
Table 33. The influence of thermal treatment on microhardness of Ni/SiC composite coatings obtained from a Watts bath ( $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Okres starzenia kąpieli*	Rodzaj SiC**	Zawartość SiC w warstwie, % wag.	μHV <sub>50</sub> , GPa			
			Temperatura obróbki cieplnej, °C			
			–	200	250	300
Św	S o	0,74–0,79	3,38	2,93	2,71	2,41
Św	S no	0,95–1,40	3,52	3,02	2,62	2,29
Św	N o	0,86–1,14	3,70	3,19	2,96	2,69
Św	N no	0,56–0,98	3,55	2,94	2,60	2,34
St	S o	0,97–1,06	3,40	2,65	2,17	2,02
St	S no	1,94–2,71	3,41	2,92	2,43	2,27
St	N o	1,07–1,60	3,60	2,99	2,58	2,24
St	N no	0,93–1,31	3,58	3,16	2,85	2,61

\* Św – kąpiel świeżo przygotowana, St – kąpiel przechowywana 4 miesiące.

\*\* Zawartość SiC w kąpieli wynosiła  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja proszku SiC 0–4 μm.

Różnicy między twardościami poszczególnych warstw Ni/SiC nie można łączyć z rodzajem proszku, jego wstępną obróbką oraz okresem starzenia kąpeli. Zapewne czynniki te w pewnym stopniu wpływają na ilość węgla krzemu współosadzanego z niklem, jednakże dla ustalonych warunków doświadczalnych zawartość SiC w badanych warstwach wynosi około 1% wag. dla wszystkich próbek. Przedstawione w tabeli 33 przedziały składu warstw to wynik oznaczeń dla co najmniej pięciu warstw uzyskanych w podobnych warunkach. Przeprowadzone badania świadczą o tym, że niewielkie zmiany zawartości proszku w warstwie niklu nie wpływają w zauważalnym stopniu na jej mikroztwardość. Otrzymane warstwy dyspersyjne odznaczają się twardością od 3,38 do 3,70 GPa, a więc o ponad 1,0 GPa mniejszą od twardości warstw uzyskanych z kąpeli Watta zawierającej dodatki organiczne (podobnie jak w wypadku warstw niklu).



Rys. 52. Mikroztwardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC otrzymanych z kąpeli Watta ( $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$ ,  $t = 40 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , frakcja 0–4  $\mu\text{m}$ ): x – Ni, ▲ – maks. Ni/SiC, ● – min. Ni/SiC

Fig. 52. The influence of thermal treatment on microhardness of Ni/SiC composite coatings obtained from a Watts bath ( $t = 40 \text{ °C}$ ,  $c_{\text{SiC}} = 20 \text{ g/dm}^3$ , fraction 0–4  $\mu\text{m}$ ) at  $j_k = 10 \text{ A/dm}^2$

x – Ni, ▲ – max. Ni/SiC, ● – min. Ni/SiC

### 11.5. Zmiana właściwości warstw niklowych po wprowadzeniu do nich cząstek SiC

Opisane rezultaty badań własnych pozwalają przedstawić kilka ogólnych stwierdzeń o wpływie poszczególnych parametrów osadzania na zawartość SiC w warstwie i następnie na właściwości warstwy. Obserwowane zależności nie mają charakteru prostoliniowego, a czasami dla ich przedstawienia konieczne jest zdefiniowanie pozostałych parametrów.

Zawartość węgla krzemu w warstwie Ni/SiC zwykle zwiększa się ze wzrostem jego zawartości w zawieszynie. Mimo znacznej adsorpcji jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na powierzchni SiC rodzaj proszku nie wpływa w większym stopniu na skład warstw dyspersyjnych,

co może wynikać z ujemnego ładunku wszystkich stosowanych gatunków karborundu. Wpływ gęstości prądu oraz temperatury kąpieli na ilość wbudowanego w warstwę węgla krzemu jest mniejszy od wpływu zawartości SiC w kąpieli i zmienia się w zależności od pozostałych warunków elektrolizy.

Wprowadzenie SiC do warstwy niklu zwiększa jej odporność na ścieranie. Zużycie materiału w warunkach tarcia może być nawet trzykrotnie mniejsze. Nie ma jednak ścisłej zależności między ilością substancji współosadzonej w warstwie a odpornością na ścieranie lub twardością. Właściwości te zależą bowiem również od struktury i przyczepności do podłoża. Rodzaj proszku SiC nie wywiera zauważalnego wpływu na te właściwości warstw.

Twardość warstw dyspersyjnych Ni/SiC jest w nieznacznie większa od twardości standardowych warstw niklu. Wyraźniejsze zwiększenie twardości warstw Ni i Ni/SiC następuje natomiast po wprowadzeniu do kąpieli dodatków organicznych (2-butyne-1,4-diolu, sacharyny), co wiąże się z wbudowywaniem fragmentów tych związków w sieć krystaliczną niklu.

Obróbka cieplna warstw Ni/SiC oraz warstw niklu polegająca na ich wygrzewaniu przez  $\tau = 12$  h w  $t = 200, 250$  lub  $300$  °C powoduje zmniejszenie twardości. Może to być spowodowane zmianami strukturalnymi oraz usuwaniem wodoru wchodzącego w procesie osadzania w sieć krystaliczną metalu. Ze wzrostem temperatury efekt ten staje się coraz wyraźniejszy (dla badanego zakresu temperatury). Warstwy dyspersyjne Ni/SiC po obróbce cieplnej odznaczają się twardością przeciętnie o 0,20 GPa większą od twardości warstw niklu. Równocześnie o około 20% wzrasta odporność na ścieranie.

## 12. Podsumowanie

W trakcie prowadzonych prac nad tworzeniem warstw dyspersyjnych Ni/SiC zwrócono szczególną uwagę na zagadnienia, na temat których brak doniesień literaturowych bądź niesłusznie autorzy pomijają je jako nieistotne. Przedstawiono własną interpretację zjawisk, co do których istnieją sprzeczne opinie. Określono warunki otrzymywania warstw dyspersyjnych o dobrej przyczepności do podłoża aluminiowego, dużej równomierności składu i lepszych właściwościach mechanicznych, co zapewni dłuższy okres eksploatacji urządzeń. Używano proszków czystych technicznie, co niewątpliwie utrudniało interpretację wyników, lecz takie właśnie związki stosuje się powszechnie w praktyce przemysłowej.

### 12.1. Przebieg procesu tworzenia warstw dyspersyjnych Ni/SiC

Na podstawie przeprowadzonych badań można zaproponować następujący przebieg procesu tworzenia warstw dyspersyjnych Ni/SiC z kąpieli typu Watta:

- Na proszku SiC zachodzi adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$ , co stanowi pierwszy etap, a zarazem konieczny warunek wbudowania cząstek w warstwę niklu. Ustala się stan równowagi między ilością zaadsorbowanych jonów niklu a ich stężeniem w kąpiel. Procesem konkurencyjnym do adsorpcji  $\text{Ni}^{2+}$  jest adsorpcja  $\text{H}^+$ . W zawiesinie ustala się również stan równowagi między ilością jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  zaadsorbowanych na SiC. Po zakwaszeniu kąpiel maleje ilość zaadsorbowanych jonów niklu do  $n_{\text{Ni}^{2+}} = 0$  dla  $\text{pH} = 2$ , co jest równoznaczne z brakiem możliwości wbudowania cząstek w warstwę osadzanego metalu. Ilość jonów  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanych na SiC zależy również od powierzchni właściwej proszku i obecnych w nim domieszek. Parametry te decydują o ilości i rodzaju centrów aktywnych na proszku. Wstępne oczyszczenie SiC (np. w  $\text{HNO}_3$ ) wyraźnie wpływa na centra aktywne, powodując wzrost funkcji kwasowej oraz zmniejszenie funkcji zasadowej. Rodzaj występujących centrów aktywnych świadczy o tym, że oprócz jonów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{H}^+$  na SiC adsorbują się również inne jony i cząsteczki, np. jony  $\text{OH}^-$ . Adsorpcja anionów tłumaczy ujemny ładunek powierzchniowy wszystkich stosowanych rodzajów proszku SiC w kąpiel Watts. Obecne w zawiesinie dodatki substancji organicznych: sól sodowa siarczanu dodecyłu, 2-butyln-1,4-diol i sacharyna, adsorbują się na węglu krzem, nie zmniejszając jednak adsorpcji innych jonów, np.  $\text{Ni}^{2+}$ .

- Ujemny ładunek cząstek SiC powoduje, że w polu elektrycznym migrują one w kierunku anody. Elektroforeza nie sprzyja wbudowaniu węgla krzem w elektrokryształizujący nikiel, a ilość jonów  $\text{Ni}^{2+}$  zaadsorbowanych na proszku nie wiąże się bezpośrednio z ilością SiC w warstwie dyspersyjnej. Za transport cząstek do powierzchni katody jest odpowiedzialna konwekcja wymuszona, zachodząca w wyniku mieszania zawiesiny. Aby uzyskać maksymalną zawartość cząstek węgla krzem w warstwie niklowej, elektroosadzanie należy prowadzić na granicy obszaru laminarnego i przejściowego ruchu elektrolitu. W tym wypadku cząstki są dostarczane do powierzchni katody w dużej ilości, a ponieważ siły ścinające są małe, więc cząstki mogą przebywać tam wystarczająco długo, by mogła ulec redukcji znaczna część jonów niklu zaadsorbowanych na SiC, a następnie nastąpiła pierwsza faza wbudowania cząstki w warstwę niklu.

- Obecność węgla krzem w kąpiel Watts nie zmienia kinetyki osadzania niklu, powoduje jednak przesunięcie krzywej voltamperometrycznej redukcji jonów niklu w obszarze aktywacyjnym o 40–60 mV ku wyższym potencjałom. Oddziaływanie proszku SiC można traktować głównie jako wynik wzrostu intensywności mieszania. Ponadto małe cząstki stałe obecne w zawiesinie powodują mechaniczne usunięcie warstwy pasywnej z metalu, co jest szczególnie istotne przy aluminiowym podłożu, a następnie – usunięcie pęcherzyków wydzielającego się gazu, co z kolei zapobiega ekranowaniu elektrody. Największy nadpotencjał redukcji jonów niklu występuje w wypadku stosowania proszku „N no”. Proszek ten charakteryzuje się największą powierzchnią właściwą spośród proszków użytych do badań i największą ilością domieszek, a także adsorbuje się na nim największa ilość jonów niklu. Większy nadpotencjał można częściowo tłumaczyć zwiększoną adsorpcją na powierzchni katody cząstek SiC z zaadsorbowanymi na nich jonami niklu i w efekcie również dużym

ekranowaniem powierzchni pokrywanej. Stosowane dodatki organiczne, a w największym stopniu 2-butyn-1,4-diol, zwiększają nadpotencjał redukcji jonów niklu w wyniku adsorpcji na powierzchni katody. To działanie substancji organicznych nie ulega zmianie po dodaniu SiC do kąpeli Watta. Efektem procesów adsorpcyjnych zachodzących na powierzchni katody są zmiany struktury warstw niklowych.

## 12.2. Właściwości otrzymanych warstw dyspersyjnych Ni/SiC

Proszek SiC współosadzony z niklem zmienia właściwości warstwy niklu. Przy odpowiednio dobranych procedurach przygotowania podłoża uzyskuje się dobrą przyczepność warstwy do aluminium, a stosując optymalne warunki elektroosadzania, zapewnia się równomierny skład chemiczny warstwy w całej jej objętości.

- Wbudowanie cząstek SiC w warstwę niklu powoduje zmniejszenie rozmiarów powstających krystalitów i stopnia uporządkowania tekstury. Jednak zarówno warstwy niklu, jak i warstwy dyspersyjne Ni/SiC otrzymane z kąpeli Watta mają tę samą teksturę (110). Zmiany struktury warstwy niklu zależą od ilości wbudowanego SiC, a o składzie warstwy Ni/SiC decydują warunki procesu elektroosadzania i skład zawiesiny. Ze zwiększeniem zawartości proszku w zawieszynie rośnie jego zawartość w warstwie. Do wbudowania większej liczby cząstek w warstwę korzystne jest stosowanie gęstości prądu mniejszej niż  $10 \text{ A/dm}^2$ . Gdy gęstość prądu jest większa, jakość warstwy może ulec pogorszeniu; powstają dendryty, zmniejsza się przyczepność, zmienia barwa itp. Temperatura kąpeli ma mniejsze znaczenie i jej działanie zależy od pozostałych parametrów procesu.

- Konsekwencją zmian strukturalnych niklu wynikających z obecności SiC w warstwie jest zmiana jej właściwości użytkowych. Odporność na ścieranie warstw Ni/SiC zawierających około 1% węgla krzemu wzrasta nawet trzykrotnie w porównaniu do warstw niklowych otrzymanych w tych samych warunkach. Twardość rośnie o około 0,2 GPa.

- Obróbka cieplna elementów aluminiowych z warstwą Ni/SiC w temperaturze do  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  przynosi dodatkowe zmiany struktury, polegające głównie na zwiększeniu wielkości krystalitów. Obserwuje się wówczas zwiększenie odporności na ścieranie o kilkadziesiąt procent. Maleje natomiast twardość, co wynika zarówno ze zmian strukturalnych, jak i z usuwania wodoru znajdującego się między węzłami sieci krystalicznej niklu.

- Warunkiem przedłużenia czasu eksploatacji elementów pokrytych warstwą Ni/SiC jest zapewnienie równomiernego składu chemicznego na całej powierzchni katody. W tym celu zawiesina podczas elektroosadzania powinna znajdować się w ruchu w warunkach odpowiadających granicy między obszarem laminarnym i przejściowym. Dla tych warunków proszek SiC (o średnicy do  $7 \mu\text{m}$ ) nie sedymentuje i jest równomiernie rozmieszczony w kąpeli. Warstwy o równomiernym składzie trudniej jest uzyskać na dużych elementach o złożonym profilu. Oprócz nierównomierności rozkładu prądu typowych dla konwencjonalnego elektroosadzania i roz-



mieszczania metalu pojawia się zależność między ilością substancji współosadzonej a gęstością prądu. W związku z tym na katodach o złożonym profilu uzyskuje się warstwy, które w częściach leżących bliżej anody są grubsze i zawierają więcej substancji rozproszonej, a w innych cieńsze i uboższe w drugą fazę. Zaburzenia w jednorodności warunków hydrodynamicznych prowadzą do zróżnicowanego rozkładu cząstek stałych w objętości zawiesiny. W tych miejscach katody, gdzie turbulencja jest zbyt duża, węglík krzemu w ogóle nie współosadza się z niklem. Jest to efekt występowania zbyt dużych sił ścinających, powodujących usuwanie cząstek z powierzchni, i tym samym zbyt krótkiego czasu przebywania cząstek przy powierzchni katody, niewystarczającego do jej pokrycia osadzonym metalem. Dla zwykłych warstw metalowych usunięcie bądź znaczne zmniejszenie nierównomierności rozkładu prądu i metalu można uzyskać poprzez profilowanie anod, lecz w wypadku warstw dyspersyjnych takie postępowanie prowadzi do wzrostu zaburzeń warunków hydrodynamicznych. Częściowe ograniczenie tego zjawiska można uzyskać natomiast w wyniku okresowej zmiany kierunku mieszania kąpieli i zmiany ustawienia anod.

- Dodatki organiczne obecne w zawieszynie wpływają na równomierność składu warstwy dyspersyjnej. Obecność soli sodowej siarczanu dodecyłu zapobiega aglomeracji proszku i powoduje usunięcie defektów warstwy związanych z występowaniem dużych skupisk cząstek węgla krzemu na powierzchni. Podczas osadzania warstw dyspersyjnych na elementy o złożonym profilu dodatki zwilżające i blaskotwórcze powodują wyrównanie grubości warstwy ze względu na zwiększenie nadpotencjału redukcji jonów niklu, lecz tylko w niewielkim stopniu poprawiają równomierność rozmieszczenia SiC w warstwie. Dzięki obecności substancji organicznych w kąpieli, biorących udział w procesie elektrolitycznym i modyfikujących strukturę niklu, uzyskuje się bardzo twarde warstwy. Odporność na ścieranie zależy natomiast przede wszystkim od obecności SiC.

### 13. Wnioski

- Opracowano technologię elektrolitycznego pokrywania podłoża aluminiowego warstwą dyspersyjną Ni/SiC z kąpieli Wattsa i wykazano, że dodane do kąpieli substancje organiczne: sól sodowa siarczanu dodecyłu ( $0,2 \text{ g/dm}^3$ ), 2-butyn-1,4-diol ( $0,5 \text{ g/dm}^3$ ) i sacharyna ( $0,25 \text{ g/dm}^3$ ), korzystnie wpływają na właściwości użytkowe warstw.

- Mechanizm powstawania warstw Ni/SiC oparty jest na modelu adsorpcyjno-kinetycznym, którego główne założenia są następujące:

- adsorpcja jonów  $\text{Ni}^{2+}$  na SiC jest pierwszym etapem tworzenia warstw dyspersyjnych Ni/SiC,

- w dostarczaniu cząstek do powierzchni katody główną rolę odgrywa konwekcja wymuszona,

- na powierzchni katody zachodzi adsorpcja cząstek SiC z zaadsorbowanymi na nich jonami,

– aby cząstka SiC mogła wbudować się w sieć krystaliczną niklu, konieczna jest redukcja na katodzie części zaadsorbowanych na niej jonów  $Ni^{2+}$ .

- Rodzaj i ilość jonów zaadsorbowanych na cząstce SiC zależy od składu kąpieli i rodzaju SiC (producenta), a w szczególności od powierzchni właściwej proszku oraz obecnych w nim zanieczyszczeń określających charakter centrów aktywnych.

- Ujemny ładunek elektryczny cząstek SiC nie zapobiega ich wbudowywaniu w warstwę niklu, jednak powoduje, że nie ma silnej zależności między ilością jonów  $Ni^{2+}$  zaadsorbowanych na proszku a ilością węgla krzemu wbudowanego w warstwę.

- Osiągnięcie ruchu zawieszony w warunkach odpowiadających granicy między obszarem laminarnym i przejściowym wskazano jako kryterium wyboru warunków hydrodynamicznych zapewniających otrzymywanie warstw dyspersyjnych Ni/SiC charakteryzujących się dużą jednorodnością składu chemicznego.

- Wpływ blaskotwórczych i zwilżających dodatków substancji organicznych na proces elektroosadzania niklu tylko w niewielkim stopniu zmienia się wskutek obecności proszku SiC w kąpieli galwanicznej.

- Węgiel krzemu obecny w warstwie niklowej powoduje zmiany jej struktury oraz wpływa na poprawę właściwości trybologicznych.

### Piśmiennictwo cytowane

- [1] ABDULLIN I.A., SAJFULLIN R.S., *Chimiko-termičeskaja modifikacija kompozicionnych elektrochimičeskich pokrytij s železnoj matriciej*, Zaščita metallov, 1995, 31, 5, 541-543.
- [2] ABDULLIN I.A., SAJFULLIN R.S., *Vlanie prirody elektrolita na strukturu i svoistva KEP s matriciej iz medi*, Zaščita metallov, 1997, 33 2, 222-224.
- [3] ABDULLIN I.A., SAJFULLIN R.S., KASIMOWA A.B., *Kompozicionnyje pokrytia na osnovie nikela dla nakonečnikov zubovračebnogo instrumenta*, Prikl. Elektrochimia, 1977, 6, 16–18.
- [4] ANTROPOV L.I., BYKOVA M.I., ŠKLANAJA I.V., *O nekotorych osobiennostach elektroosaždenia pokrytij na osnovie nikela*, Zaščita metallov, 1981, 17 4, 420–424.
- [5] BALATHANDAN S., SESHEDRI S.K., *Polarization Behavior of Nickel-Based Electrocomposites*, Met. Fin., 1994, 922, 49–50.
- [6] BAZZARD R., BODEN P.J., *Nickel-Chromium Alloys by Codeposition. II. Diffusion Heat Treatment of Codeposited Composites*, Trans. IMF, 1972, 50 5, 207–210.
- [7] BĄDZYŃSKI M., BUKOWSKI C., MALINOWSKA., WIELUŃSKI J., *Badania nad wytwarzaniem dyspersyjnych galwanicznych powłok niklowych z węglikiem krzemu*, Powłoki ochronne, 1978, 6 6, 32–36.
- [8] BENEÀ L., *Some Aspects of Corrosion Behaviour of Copper and Copper Zirconia Composite Coatings*, International Symposium „Electrochemistry at the turn of XX Century Industry, Bio-, and Surface Science”, 24–27. 05.1998, Kraków, mater. konf., 28.
- [9] BENEÀ L., *Electrochemical Aspects of Zirconia Particles Codeposition in the Nickel Matrix*, International Symposium „Electrochemistry at the turn of XX Century Industry, Bio-, and Surface Science”, 24–27. 05.1998, Kraków, mater. konf., 30.
- [10] BEKKERMAN L.I., ŠARONOV G.J., *Sorbcaja iona alumina poverchnostju pigmentnogo dioksida titana*, Kołloidnyj Žurnal, 1984, 46 5, 1005–1008.
- [11] BERKH O., BODNEVAS A., ZAHAVI J., *Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings*, Plat. Surf. Fin., 1995, 82 11, 62–66.

- [12] BERKH O., ESKIN S., ZAHAVI J., *Properties of Electrodeposited NiP-SiC Composite Coatings*, Met. Fin., 1996, 94, 3, 35–40.
- [13] BHAGWAT M.J., CELIS J.P., ROOS J.R., *Adsorption of Cations on Alumina in Relation to Codeposition with Nickel*, Trans.IMF, 1983, 61, 2, 72–79.
- [14] BIELIŃSKI J., GLUSZEWSKI W., PRZYŁUSKI J., *Bezprądowe osadzanie powłok kompozycyjnych Ni-P- $\alpha$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Powłoki ochronne, 1987, 5 3/4, 17–20.
- [15] BIELIŃSKI J., GLUSZEWSKI W., STOKARSKI W., PRZYŁUSKI J., *Aussenstromlos abgeschiedene Nickel-Korund-Dispersionsschichten – Abscheidungs- und Korrosionsverhalten*, Galvanotechnik, 1995, 86 1, 81–86.
- [16] BIESTEK T., SĘKOWSKI S., *Metody badań powłok metalowych*, 1973, Warszawa, WNT.
- [17] BINKAUSKENE E., *Issledovania uslovij regulirivania povedenia z-butindiola-1,4 pri elektroosazdenii nikela*, Chimija, 1996, 2, 33–36.
- [18] BODNEVAS A., ZAHAVI J., *Some Peculiarities of Cathode Behavior of Brightener Additives in Nickel Plating*, Plat. Surf. Fin., 1993, 80, 7, 53–56.
- [19] BOLMUSKIN A.V., TOČICKIJ T.A., *Tekstura rosta i uporadočennoe raspoločenie kristallitov v elektrolitičeskich osadkach nikela*, Elektrochimija, 26, 1990, 4, 486–490.
- [20] BOOSE C.A., *Reinforced Electroless Nickel Coatings for the Substitution of Hard Chromium Platings*, Eur. Res. Mater. Substitut., Proc. Final Contr. Meet., Brussels, 9–11 Dec., 1986, London, New York, 1988, 253–258.
- [21] BORODIN I.N., *Kompozicii nikela s tverdymi časticami, Zacčita metallov*, 1979, 15, 5, 622–626.
- [22] BORODIN I.N., *Upročnenie detalij kompozicionnymi pokrytiami*, Mašinostroenie, 1982, Moskva.
- [23] BORODIN I.N., ZAKIROV N.N., *Opređenje koncentraciji poroška v vanne dla połučenia kompozicionnych pokrytij, Zaščita metallov*, 1990, 263, 486–491.
- [24] BROSZEIT E., *Dispersionsüberzüge – Galvanisch und chemisch abgeschiedene Nickelschichten mit und ohne Hartstoffeinlagerungen – Teil I*, Galvanotechnik, 1984, 75, 1, 2–13.
- [25] BROSZEIT E., *Dispersionsüberzüge – Galvanisch und chemisch abgeschiedene Nickelschichten mit und ohne Hartstoffeinlagerungen – Teil II*, Galvanotechnik, 1984, 75, 164–173.
- [26] BRYŁKA J., KOSTRZEWA J., *Metody nakładania elektrochemicznych powłok kompozytowych (EPK i PEPK do regeneracji części maszyn*, Powłoki ochronne, 1994, 22, 1/2, 35–39.
- [27] BUELENS C., CELIS J.P., ROOS J.R., *Electrochemical Aspects of the Plating of Gold and Composite Gold-Alumina*, J. Appl. Electrochem., 1983, 13, 541–548.
- [28] BUELENS C., FRANSAER J., CELIS J.P., ROOS J.R., *Stand der Kenntnisse über den Bildungsmechanismus elektrolytisch abgeschiedener Dispersionsüberzüge*, Galvanotechnik, 1995, 86, 3, 746–750.
- [29] BUKOWSKI C., MALINOWSKA A., RÓŻYŃSKA J., *Dyspersyjne niklowe powłoki galwaniczne*, Powłoki ochronne, 1978, 6, 6, 37–41.
- [30] BURAKOWSKI T., WIERZCHOŃ T., *Inżynieria powierzchni metali*, 1995, Warszawa, WNT.
- [31] BUTKENE R., MOCKUTE D., *Povedenie sacharina, N-metilsacharina i N-etanolisacharina na nikeljevych katodach i vo vremia elektroosazdenia nikela*, Chimija, 1996, 1, 65–70.
- [32] CELIS J.P., ROOS J.R., *Kinetics of the Deposition of Alumina Particles from Copper Sulfate Plating Baths*, Electrochem. Soc., 1977, 124 10, 1508–1511.
- [33] CELIS J.P., ROOS J.R., *Les perspectives d'avenir des depots composites*, Oberflache Surface, 1983, 24, 10, 352–357.
- [34] CELIS J.P., ROOS J.R., BUELENS C., *A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix*, J. Electrochem. Soc., 1987, 1476, 1402–1408.
- [35] CHANG Y.S., LEE J.Y., *Wear Resistant Nickel Composite Coating from Bright Nickel Baths with Suspended Very Low Concentration Alumina*, Mat. Chem. Phys., 1988, 20, 309–321.
- [36] CHANGGENG X., XINMIN H., ZONGGANG D., YANWEN W., *The Properties of Electroless Ni-P and Ni-P-SiC Coatings*, Plat. Surf. Fin., 1989, 76, 6, 90–93.

- [37] CHANGGENG X., ZONGGENG D., LIJUN Z., *The Properties of Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings*, Plat. Surf. Fin., 1988, 75, 10, 54–57.
- [38] CHEN E.S., SAUTTER F.K., *Porosity in Electrodeposited Gold-Alumina Alloys*, J. Electrochem. Soc., 1970, 117, 5, 726–728.
- [39] CHENG D.H., XU W.Y., HUA L.Q., ZHANG Z.Y., WAN X.J., *Electrochemical Preparation & Mechanical Properties of Amorphous Nickel-SiC Composites*, Plat. Surf. Fin., 85, 1998, 2, 61–63.
- [40] COWIESON D.R., SADOWSKA-MAZUR J., WARWICK M.E., *Codeposition of non-metallic particles with tin and tin-nickel alloys*, Oberflächentechn. Vortr. 3 SURTEC – Kongr. Gemeinsam INTERFINISH Eur., Berlin, Okt, 1985, Berlin, Offenbach 1985, 589–595.
- [41] CUPAK T.E., DACHOV V.N., VALEEV N.N., ANDREEV I.N., *O zaščitnih svojstvach kompozicionnych galvaničeskich pokrytij na osnovie nikela*, Zaščita metallov, 1986, 22, 2, 271–273.
- [42] CUPAK T.E., VALEEV N.N., DACHOV V.N., ANDREEV I.N., *Vlanie tehnologii elektroosaždenia Ni i Ni-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokrytij na zaščitnye svojstva*, Zaščita metallov, 1987, 23 4, 684–686.
- [43] DANIELS U., HAMER B., *Beschichtung erhöht Standzeit und Produktqualität in der Kunststoffverarbeitung*, Metalloberfläche, 1993, 47, 12, 590–593.
- [44] DENNIS J.K., SAGOO K.S., *Wear Behavior of Engineering Coating and Surface Treatments*, Met. Fin., 1991, 89, 6, 111–122.
- [45] DONAKOWSKI W.A., MORGAN J.R., *Zinc/Graphite – A Potential Substitute for Anti-Galling Cadmium*, Plat. Surf. Fin., 70, 1983, 11, 48–51.
- [46] DUNCAN R.N., *Hardness and wear resistance of electroless nickel- teflon composite coatings*, Met. Fin., 1989, 87, 9, 33–34.
- [47] DUNCAN R.N., *The effect of Heat Treatment Upon the Hardness and Abrasion Resistance of EN Coatings*, Met. Fin., 1990, 88, 3, 11–12.
- [48] EARDLEY J., *Niflor – Autocatalytic Nickel-PTFE Composite Coating*, Surface Eng., 1986, 2, 1, 16–18.
- [49] EBDON P.R., *The Niflor process – a growth phenomenon*, Prod. Fin., 1986, 39, 11, 8–12.
- [50] EBDON P.R., *Composite Electroless Nickel/PTFE Coatings Combining Low Friction with Wear and Corrosion Resistance*, Surface Eng., 1987, 3 2, 114–116.
- [51] EHRHARDT J., GRÜNTHALER K.H., *Electrodeposited Protective Coatings from Particle and Fiber Composite Materials*, Galvanotechnik, 1987, 7810, 2806–2810.
- [52] EHRHARDT J., *Abscheidung von Dispersionsschichten in Hohlteilen nach dem Tamponverfahren*, Metalloberfläche, 1989, 432, 51–54.
- [53] EKILIK G.N., *Zavisimost zaščitnych svojstv nikel-oksidnych kompozicionnych pokrytij ot sposoba połučenia*, Zaščita metallov, 1994, 30, 3, 325–327.
- [54] FELDSTEIN N., *Electroless Composite Plating*, Met. Fin., 1984, 821, 417–420.
- [55] FOSTER J., CAMERON B., *The Effect of Current Density and Agitation on the Formation of Electrodeposited Composite Coatings*, Trans. IMF, 1976, 544, 178–183.
- [56] FOSTER J., KARIAPPER A.M.J., *A Study of the Mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings*, Trans. IMF, 1973, 511, 27–31.
- [57] GAWNE D.T., MA U., *Engineering Properties of Chromium Plating and Electroless and Electroplated Nickel*, Surface Eng., 4 1988, 3, 239–249.
- [58] GAWRILOV G., CHRISTOV S., *Hochwertige chemische Nickelüberzüge auf Al.-Si-Legierungen*, Oberfläche Surface, 1986, 11, 27–32.
- [59] GHOUSE M., *Wear Characteristics of Sediment Co-deposited Nickel-SiC Composite Coatings*, Met. Fin., 1984, 82, 3, 33–37.
- [60] GŁUSZEK J., *Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel*, 1998, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [61] GNASS E.V., *Galvanoformung mit Dispersionsschichten für verschleissfeste Formen*, Galvanotechnik, 78, 1987, 4, 960–963.
- [62] GÖKTEPE M., RIEDEL W., *Vorbehandlung von Aluminiumwerkstoffen vor dem chemischen Vernickeln*, Galvanotechnik, 1989, 80, 7, 2283–2287.

- [63] GOŁOVAČEVA I.P., PUSKAREVA S.A., DMITEVA V.S., *Vlianie tehnologičeskich parametrov na osażdenie pokrytij chrom–korund iz elektrolita chromirovania*, *Zaščita metallov*, 1984, 20, 3, 489–492.
- [64] GOULD A.J., *Electroless Nickel – a Wear Resistant Coating*, *Trans. IMF*, 1988, 66, 2, 58–62.
- [65] GRECO V.P., *Electrocomposites and Their Benefits*, *Plat. Surf. Fin.*, 1989, 767, 62–67.
- [66] GRECO V.P., *A review of fabrication and properties of electrocomposites*, *Plat. Surf. Fin.*, 1989, 76, 10, 68–72.
- [67] GUGLIELMI N., *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, *Electrochem. Soc.*, 1972, 1198, 1009–1012.
- [68] GURIANOV G.V., SAFRANOV V.I., *Trudy Kisziniewskiego Sielskochozajstwiennogo Instituta*, 1968, Nr 54, 87.
- [69] GURYLEV V.V., MOISEEVA O.V., SAVAREC A.J., HALIPOV K.V., *Nov. technol. funkc. galwan. pokrytij, Mater. krotkosroč. sem.*, *Znanie RSFSR*, Lening. dom nauč–techn. pro, Leningrad, 1990, 78–79.
- [70] HABIBULLIN I.G., KULJABINA Z.G., *Okislenie kompozicjonnych nikelvych pokrytij v srede vlašnych oksidov ugleroda*, *Zaščita metallov*, 1984, 20, 1, 144–145.
- [71] HABIBULLIN I.G., USMANOV R.A., *Elektrochimičeskie metałłoneorganopolimernyje pokrytia*, *Elektrochimija*, 1983, 19, 7, 949–950.
- [72] HANSEN W., *Oberflächentechn. Vortr. 3 SURTEC – Kongr. Gemeinsam INTERFINISH Eur.*, Berlin, Okt, 1985, Berlin, Offenbach 1985, 1–26.
- [73] HENRY J., *A new fluorinated electroless nickel codeposit*, *Met. Fin.*, 1990, 88 10, 15–18.
- [74] HORKOV V.P., HABIBULLIN I.G., JARULLINA A.A., *Chimičeskoje osażdenie kompozicjonnych pokrytij iz rostvovorov nikelirovania soderžaščich iony Cr(III)*, *Zaščita metallov*, 1986, 22, 1, 101–104.
- [75] JAYAPPA R., RAMESH BABU G.N.K., DEVARAJ G., GURUVIAH S., *Electrodeposition of Zinc-Titanium Composites*, *Bull. Electrochem.*, 1989, 5, 5, 340–342.
- [76] JEURISSEN C., KELCHTERMANS M., KANIGEN N.V., *Reiforced Electroless Nickel Coatings for the Substitution of Hard Chromium Platings*, *Eur. Res. Mater. Substitut., Proc. Final Contr. Meet.*, Brussels, 9–11 Dec., 1986, London, New York, 1988, 259–263.
- [77] JIAONING T., YOUNG X., *Electroless Ni–Cu/PTFE Composite Coatings*, *Trans. IMF*, 1996, 74, 3, 99–102.
- [78] KACZMAR J.W., *Spiekane materiały kompozytowe uzyskiwane w procesie mechanicznego wytwarzania stopów i wyciskania*, 1997, Wrocław, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
- [79] KACZOROWSKI M., KWIATKOWSKI Z., SZMIDT K., *Niklowe powłoki kompozytowe ochronno-dekoracyjne i techniczne*, *Powłoki ochronne*, 1987, 15, 5/6, 52–58.
- [80] KARIAPPER A.M.J., FOSTER J., *Futher Studies on the Mechanism of Formation of Electrodeposited Composite Coatings*, *Trans. IMF*, 1974, 523, 87–91.
- [81] KEDWARD E.C., ADDISON C., TENNETT A.A.B., *The Development of a Wear Resistant Electrodeposited Coating for Use on Aero Engines*, *Trans. IMF*, 1976, 54, 1, 8–15.
- [82] KENTON D.J., *Particle Enhanced Electroless Coatings*, *Int. J. Powder Met. and Powder Technol.*, 1983, 19, 3, 185–195.
- [83] KEPING H., JINGLI F., *Trans. IMF*, 1996, 74, 2, 59–61.
- [84] KLOOS K.H., WAGNER E., BROSZEIT E., *Nickel-Siliciumkarbid-Dispersionsschichten, Metaloberfläche*, Teil I, 32 1978 8, 321–328, Teil II, 32, 1978, 9, 384–388.
- [85] KOSMYNINA M., *Odporność korozyjna powłok kompozytowych Zn–Co–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, *Korozja '90*, Wrocław 30.01–1.02. 1990, Wrocław, 1990, t. 2, 37–40.
- [86] KUBICKI J., SZCZYGIEL B., *Kompozytowe pokrycia elektrolityczne cynku z TiO<sub>2</sub>*, *Powłoki ochronne*, 1983, 11, 1/2, 27–32.
- [87] KURTINAJTENE M.B., ŽITKAVIČUTE I.I., ROZOVSKIJ G.I., *Osażdenie kompozicjonnych chimičeskich pokrytij Ni–P s elektroprovodaščimi i neelektroprovodaščimi časticami*, *Zaščita metallov*, 1987, 23, 2, 259–263.

- [88] LACOURCELLE L., *L'evolution des depots chimiques*, Galvano-Organo-Trait. Surface, 1986, 55, 785–787.
- [89] LASHMORE D.S., *Plating on Aluminium, A Review*, Plat. Surf. Fin., 1985, 726, 36–39.
- [90] LAWROWSKI Z., *Tribologia – tarcie, zużywanie, smarowanie*, 1993, Warszawa, PWN.
- [91] LELE M.B., SESHADRI S.K., *Electro Co-deposition of Lead – Graphite Composite*, Trans. SAEST, 1989, 24, 1, 51–54.
- [92] MALLORY G.O., *The Relationship Between Stress And Adhesion Of Electroless Nickel–Phosphorus Deposits On Zincated Aluminium*, Plat. Surf. Fin., 1985, 72, 6, 86–89.
- [93] MASUI K., J. Surface Finish. Soc. Jap., 40, 1989, 3, 440–443.
- [94] MASUKO N., MUSHIAKE K., J. Met. Finish. Soc. Japan, 1977, 2810, 534–538.
- [95] MATSUMURA M., OTAKA T., *Metals and Technol.*, 1987, 57, 3, 34–39.
- [96] MATSUMURA M., OTAKA T., *Mechanische Eigenschaften von PTFE-haltigen Chemisch-Nickel-Dispersionsüberzügen*, Galvanotechnik, 1996, 87, 6, 1810–1814.
- [97] MAURIN G., LAVANANT A., *Electrodeposition of nickel/silicon carbide composite coatings on a rotating disc electrode*, J. Appl. Electrochem., 1995, 241, 113–1121.
- [98] MEDALENE V.V., LEJNARTAS K.K., JUZALJUNAS E.E., *Osobennosti korrozii kompozicjonnych nikelowych pokrytjij v sernokistoj srede*, Zaščita metallov, 1995, 311, 98–100.
- [99] MENZIES G.D.H., *Electroless nickel plating*, „Why and How”, Prod. Fin., 1987, 40, 2, 10–13.
- [100] MISSEL L., *Ultrasonic Cleaning Process Avoids Damage To Aluminium Surfaces*, Plat. Surf. Fin., 1977, 64, 2, 42–45.
- [101] MISSEL L., *Safe, Tolerant Strike for Plating on Aluminium*, Plat. Surf. Fin., 1977, 64, 7, 32–35.
- [102] MONEV M., POPOV D., UZUNOVA I., RASCHKOV S., *Nickeldispersionschichten aus Suspensions elektrolyten mit verbesserter Sedimentationsbeständigkeit*, Galvanotechnik, 1995, 86, 4, 1073–1075.
- [103] MONTEIRO F.J., BARBOSA M.A., GABE D.R., *Surface Pretreatments of Aluminium for Electroplating*, Surf. and Coat. Technol., 1988, 35, 3/4, 321–331.
- [104] NADEEVA F.I., *9 Vses. nauč-techn. konf. po elektrochim. technol.*, Galvanotech.-87, Kazan, 22–24 sent. 1987, Tez. dokł., Kazan, 1987, 57–59.
- [105] NADEEVA F.I., ANDREEV I.N., SAJFULLIN R.S., *Korrozionno-elektrochimičeskije charakteristiki kompozicjonnych slojev s nikelovej matriciej*, Zaščita metallov, 1984, 20, 3, 476–479.
- [106] NISHIRA M., YAMAGISHI K., MATSUDA H., SUZUKI M., TAKANO O., *Uniform Dispersibility of PTFE Particles in Electroless Composite Plating*, Trans. IMF, 1996, 74, 2, 62–64.
- [107] OMI T., YAMAMOTO H., J. Met. Finish. Soc. Jap., 1983, 34, 8, 416–421.
- [108] PERIENE N.S., *Trudy AN LitSSR*, 1989, Nr 2, 9–16.
- [109] PERIENE N.S., ČESUNIENE A., TAICAS L., *Nickel Electrodeposits With Improved Hot Oxidation and Corrosion Resistance By Codeposition of Submicron Powders*, Plat. Surf. Fin., 1993, 8010, 73–76.
- [110] PERIENE N.S., TAICAS L.I., *Skorost osażdenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> s nikielom v protekajuščich elektrolitach*, *Trudy AN LitSSR*, 1987, Nr 6, 17–25.
- [111] POCHMURSKI W., DOWGUNYK W., *Wieloskładnikowe elektrochemiczne powłoki kompozytowe miedź-grafit-krzemionka*, Inżynieria powierzchni, 1997, 2, 2/3, 26–32.
- [112] POPOV D., MONEV M., *Einfluss des Saccharins auf die Eigenschaften galvanisch abgeschiedener Nickeldispersionschichten*, Galvanotechnik, 1995, 86 5, 1417–1420.
- [113] POPOV O.G., ANDREEV I.N., NADEEVA F.I., *Elektroosażdenie i nekotoryje svoistva kompoziciji cynk–korund i cynk–dioksid cirkonia*, *Trudy Lenniigiprochima*, 1976, Nr 26, 23–25.
- [114] PRZYBYLSKA D., *Powłoki kompozytowe Ni–P–SiC*, *Powłoki ochronne*, 1985, 13, 2/3, 50–53.
- [115] PRZYBYLSKA D., *International Symposium Technologies and Equipment for Corrosion Protection by Metallic and Nonmetallic Coatings*, 138th Event of the European Federation of Corrosion, Albena, Bulgaria, 5–7.06.1986, Papers 1, 236–239.
- [116] PRZYBYLSKA D., RACZYŃSKA J., *Twarde powłoki kompozytowe o właściwościach smarnych*, *Powłoki ochronne*, 1994, 22, 5/6, 59–62.

- [117] PRZYBYLSKA D., RACZYŃSKA J., KRÓL J., *Nowa generacja powłok kompozytowych – chemicznie nakładany nikiel z PTFE*, Powłoki ochronne, 1987, 15, 5/6, 27–29.
- [118] PRZYŁUSKI J., GŁUSZEWSKI W., BIELIŃSKI J., *Abscheidung von Dispersionsschichten*, 6<sup>th</sup> Symposium on Electroplating, Budapest, 16–19 April, 1985, 237–242.
- [119] PRZYŁUSKI J., STĘPNIAK W., JURKOWSKI W., BIELIŃSKI J., *Pokrycia kompozycyjne Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Warunki otrzymywania i właściwości*, Powłoki ochronne, 1989, 171/2, 30–34.
- [120] PUSKAREVA S.A., GOŁOVAČEVA I.P., *Svoistva kompozycyjnych chromowych powłok z małym содержанием vnedrennych častic korunda, Zaščita metallov*, 1979, 15 5, 619–622.
- [121] PUSHPAVANAM M., ARIVALAGAN N., SRINIVASAN N., *Electrodeposited Ni–PTFE Dry Lubricant Coating*, Plat. Surf. Fin., 1996, 83, 1, 72–76.
- [122] PUSHPAVANAM M., ARIVALAGAN N., SRINIVASAN N., SANTHAKUMAR P., SURESH S., Plat. Surf. Fin., 1996, 83, 3, 56–63.
- [123] PUSHPAVANAM M., NATARAJAN S.R., BALAKRISHNAN K., SHARMA L.R., *Nickel–Silicon Carbide Composites for Increased Wear Resistance*, Bull. Electrochem., 1989, 59, 694–699.
- [124] RAMESH BABU G.N.K., DEVARAJ G., AYYAPPARAJU J., GURUVIAH S., *Direct nickel plating on aluminium*, Trans. SAEST, 1989, 24, 2, 161–164.
- [125] RAMESH BABU G.N.K., MOHAN S., *Electrodeposition of Nickel–Polytetrafluoroethylene Polymer Composites*, Plat. Surf. Fin., 1995, 824, 86–88.
- [126] RAMESH BABU G.N.K., MURALIDHARAN V.S., VASU K.I., *Mechanism of the Codeposition of Titania Particles with Nickel from Fluoborate Baths*, Plat. Surf. Fin., 1991, 785, 126–133.
- [127] RIEDEL W., *Galvano–Organo–Trait. Surface*, 1989, 58 399–401.
- [128] ROOS J.R., CELIS J.P., *Zukunftsperspektiven für Compositsschichten*, Metalloberfläche, 1982, 36, 11, 557–560.
- [129] ROOS J.R., CELIS J.P., HELSEN J.A., *Codeposition of Alpha and Gamma Alumina with Copper from Copper Sulphate Baths*, Trans. IMF, 1977, 55, 3, 113–116.
- [130] SAJFULLIN R.S., *Kombinirovannyje elektrochimičeskije pokrytija i materialy*, 1972, Moskva, Chimija.
- [131] SAJFULLIN R.S., *Kompozicjonnyje pokrytija i materialy*, 1977, Moskva, Chimija.
- [132] SAJFULLIN R.S., *Žurn. Vsesojuz. chim. o-va im. D.I. Mendeleeva*, 1980, 25, 2, 169–174.
- [133] SAJFULLIN R.S., *Antikorozionnyje pokrytija*, 1983, Leningrad, Nauka, 275–280.
- [134] SAJFULLIN R.S., *Noerganičeskije kompozicjonnyje materialy*, 1983, Moskva, Chimija.
- [135] SAJFULLIN R.S., *Fizikochimija neorganičeckich polimernych i kompozicjonnych materialow*, 1990, Moskva, Chimija.
- [136] SAJFULLIN R.S., *Physical Chemistry of Inorganic Polymeric and Composite Materials*, 1992, London, Ellis Horwood Ltd.
- [137] SAJFULLIN R.S., EKKERT I., BORTUNOV N.V., *Potučenie i svoistva kompozicjonnych pokrytij akuminij–korund, Zaščita metallov*, 1982, 18, 5, 792–795.
- [138] SAJFULLIN R.S., FOMINA R.E., SAJFULLIN A.R., *Ob ingibitorach i stimulatorach obrazovania kompozicjonnych elektrochimičeskich pokrytij, Zaščita metallov*, 1986, 224, 611–615.
- [139] SAJFULLIN R.S., FOMINA R.E., SAJFULLIN A.R., GALIMOVA L.I., *Razvitie i problemy v oblasti kompozicjonnych elektrochimičeskich pokrytij*, Trudy Mosk. Chim.-Technol. Instituta, 1983, Nr 129, 117–123.
- [140] SAJFULLIN R.S., FOMINA R.E., SAJFULLIN A.R., SADREEVA G.G., *Adsorbicija i miezionoe vzaimodejstvie pri obrazovanii kompozicjonnych elektrochimičeskich pokrytij*, Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti, 1994, 3, 1, 8–11.
- [141] SAJFULLIN R.S., NADEEVA F.I., DRIAZGOVA E.A., *Blestašče i kombinirovannyje metalličeskije pokrytija*, Nr 1, MDNTP, 1967, 55–62.
- [142] SAJFULLIN R.S., SALACHIEV R.N., KURAMSIN R.C., *Absopcionnyje i elektrokinetičeskije svoistva dispierсных častic oksidov v elektrolitach dla elektroosaždenia nikiela*, Kołloidnyj Žurnał, 1988, 50, 2, 293–300.

- [143] SAJFULLIN R.S., ZENCOVA E.P., *Kombinirovannyje elektrochimičeskije pokrytia serebro–korund, Zaščita metallov*, 1967, 3 5, 594–598.
- [144] SAJFULLIN R.S., ZENCOVA E.P., *Kompozicjonnye pokrytia s matricej iz splava chrom–molibden, Zaščita metallov*, 1995, 313, 315–316.
- [145] SAJFULLIN R.S., ZENCOVA E.P., BAGAUDINOVA S.G., GORSKAJA L.M., *Fiziko–mechaničeskije svoistva KEP serebro–korund*, Trudy Kazanskogo Chimiko–Technologičeskogo Instituta, 1969, Nr 40, 61–70.
- [146] SCHMELING E.L., KERPEN D., *Verschleissbeständigkeit und Duktilität von Chemisch–Nickel–Schichten*, Galvanotechnik, 1987, 7810, 2821–2826.
- [147] SCHMELING E.L., *Electroless Nickel Coating of Aluminium Alloys*, Prod. Fin., 1991, 44, 3, 47–52.
- [148] SHARMA A.K., *Gold Plating on Aluminium Alloys for Space Applications*, Trans. IMF, 1989, 67, 3, 87–88.
- [149] SIEGERT W., *Die Abscheidung von Funktionsschichten aus Ni–PTFE Dispersion*, 31 int. Wiss. Kolloq., Ilmenau 27–31 Okt, 1986, Heft 2, Vortragsr. Ilmenau, 1986, 187–188.
- [150] SILMAN H., *The Influence of Pretreatment on Electroless Nickel Plating*, Eurocorr 1982, Budapest 18–22 Oct., 1982, Section 1, 225–231.
- [151] SOCHA R.P., NOWAK P., CELIS J.P., KAISHEVA M., *Electrochemical investigation of Ni/SiC composite coatings*, International Symposium „Electrochemistry at the turn of XX Century Industry, Bio-, and Surface Science”, 24–27. 05.1998, Kraków, mater. konf., 29.
- [152] STAROVAJTOV V.N., TOLPIN E.S., KOBZAR T.M., *Ekonomija met. v galvanotech., Mater. kratkosroč. semin., Znanije RSFSR, Leningr. dom nauč.–techn. pro*, 1989, 44–49.
- [153] STEINHÄUSER S., *Die elektrolytische Abscheidung von Dispersionsschichten*, Die Technik, 1977, 32, 4, 222–229.
- [154] SZCZYGIEL B., *Powłoki kompozytowe – własności i zastosowanie*, Eksploatacja maszyn, 1985, 14, 7, 15–16.
- [155] SZCZYGIEL B., *Kompozytowe powłoki samosmarujące*, Eksploatacja maszyn, 1985, 149, 19.
- [156] SZCZYGIEL B., *Eigenschaften einbauen Nickel–Siliciumkarbid–Dispersionsschichten, Metalloberfläche*, 1992, 46, 12, 553–555.
- [157] SZCZYGIEL B., *Haftfestigkeit von Nickelschichten auf Aluminium*, Metalloberfläche, 1993, 47, 3, 136–139.
- [158] SZCZYGIEL B., *Struktura krystalograficzna dyspersyjnych powłok Ni–SiC na podłożu aluminiowym*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 30/93, Wrocław, 1993.
- [159] SZCZYGIEL B., *Ni–SiC–Dispersionsschichten auf Aluminium*, Metalloberfläche, 1994, 48 4, 239–244.
- [160] SZCZYGIEL B., *Abscheidung von Ni–SiC–Dispersionsschichten, Einfluss der hydrodynamischen Bedingungen auf der Elektroabscheidungsprozess von Ni–SiC–Dispersionsschichten auf Aluminiumsubstraten*, Oberflächen Werkstoffe, 1994, 35, 5, 11–16.
- [161] SZCZYGIEL B., *Adsorption of Ni(II) Ions on the Surface of SiC Powder in the Formation of Dispersion Coatings*, Trans. IMF, 73 1995, 4, 142–146.
- [162] SZCZYGIEL B., *Beeinflussung der Härte von Ni–SiC–Dispersionsschichten auf Aluminiumsubstraten durch Wärmebehandlung*, Galvanotechnik., 1995, 86, 4, 1070–1072.
- [163] SZCZYGIEL B., *Proces redukcji jonów niklu Ni(II) z zawiesiny z węglikiem krzemu w badaniach woltamperometrycznych*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 8/95, Wrocław, 1995.
- [164] SZCZYGIEL B., *Adsorption of Hydrogen Ions on the Surface of SiC Powder in Solution of Nickel Sulfate during Composite Coating*, Plat. Surf. Fin., 1997, 84, 2, 62–66.
- [165] SZCZYGIEL B., *Influence of Dispersion Particles Present in the Solution on Kinetics of Deposition of Ni–SiC Coating*, Trans. IMF, 1997, 75, 2, 59–64.
- [166] SZCZYGIEL B., *Abscheidung von Ni–SiC–Dispersionsschichten auf Elektroden mit kompliziertem Profil*, Galvanotechnik., 1997, 88, 6, 1856–1862.



- [167] SZCZYGIEL B., *Elektrochemiczne i chemiczne powłoki kompozytowe, Materiały kompozytowe – właściwości, wytwarzanie, zastosowanie*, Prace Naukowe Instytutu Budownictwa Politechniki Wrocławskiej, Nr 69, 1997, str. 197–204, Wrocław, 1997.
- [168] SZCZYGIEL B., *Nanoszenie powłok dyspersyjnych Ni-SiC na aluminiowe elementy o złożonym kształcie*, II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 15–18 września 1997, w druku.
- [169] SZCZYGIEL B., CHOMIUK J., *Otrzymywanie przyczepnych powłok dyspersyjnych Ni-SiC na podłożu aluminiowym z wytworzeniem warstw pośrednich*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 28/93, Wrocław, 1993.
- [170] SZCZYGIEL B., DĄBROWIECKI K., WALIGÓRA A., *Nickel-Siliciumcarbid-Dispersionsschichten auf Aluminium*, Metalloberfläche, 1993, 47, 4, 186–191.
- [171] SZCZYGIEL B., ŚLIWIŃSKA E., NIEWODNICZAŃSKI M., *Pomiary termowizyjne komory do badania elektroforezy przy tworzeniu powłok dyspersyjnych*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 16/97, Wrocław, 1997.
- [172] SZCZYGIEL B., WALIGÓRA A., *Rozmieszczenie cząstek stałych w osadzie niklowym na płaskiej nieruchomej katodzie*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 3/93, Wrocław, 1993.
- [173] SZCZYGIEL B., WALIGÓRA A., *Rozmieszczenie cząstek węgla krzemu w osadzie niklowym na wirującej elektrodzie dyskowej*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 9/93, Wrocław, 1993.
- [174] SZCZYGIEL B., WALIGÓRA A., *Wpływ sposobu przygotowania powierzchni ze stopu aluminium na przyczepność osadzonych na niej powłok niklowych i dyspersyjnych powłok niklowych*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR, nr 29/93, Wrocław, 1993.
- [175] SZCZYGIEL B., WALIGÓRA A., *Elektroosadzania powłok Ni-SiC na podłożu aluminiowym przy nierównomiernym rozdziale prądu*, Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej, Ser. SPR nr 5/95, Wrocław, 1995.
- [176] SZCZYGIEL B., WALIGÓRA A., *Wpływ obróbki cieplnej na teksturę powłok dyspersyjnych Ni-SiC na podłożu aluminiowym*, II Kongres Technologii Chemicznej, Wrocław, 15–18 września 1997, w druku.
- [177] SZEPTYCKA B., *Vlanie nekotorych organičeskich coedinienij na elektrokrySTALLUZACJU nikelia*, International Symposium Technologies and Equipment for Corrosion Protection by Metallic and Nonmetallic Coatings, 138th Event of the European Federation of Corrosion, Albena, Bulgaria, 5–7.06.1986, Paper 1, 240–245.
- [178] SZEPTYCKA B., *Wpływ związków organicznych na proces elektroredukcji jonu niklawego*, Powłoki ochronne, 1993, 121–122, 26–31.
- [179] SZEPTYCKA B., *Wpływ budowy związków organicznych na właściwości galwanicznych powłok niklowych – cz. I*, Powłoki ochronne, 1994, 127–128, 27–32.
- [180] SZEPTYCKA B., *Wpływ budowy związków organicznych na właściwości galwanicznych powłok niklowych – cz. II*, Powłoki ochronne, 1994, 129–130, 35–50.
- [181] SZEPTYCKA B., *Wpływ budowy związków organicznych na właściwości galwanicznych powłok niklowych – cz. III*, Powłoki ochronne, 1994, 129–130, 51–58.
- [182] SZEPTYCKA B., *Wpływ budowy związków organicznych na właściwości galwanicznych powłok niklowych – cz. IV*, Inżynieria powierzchni, 1996, 1, 1, 85–93.
- [183] SZEPTYCKA B., *Nowe kompozytowe powłoki elektrochemiczne*, Inżynieria powierzchni, 1997, 2, 4, 45–58.
- [184] SZEPTYCKA B., PRZYBYLSKA D., RACZYŃSKA J., *Elektrochemiczne kompozytowe powłoki niklo-fluoropolimerowe*, Inżynieria powierzchni, 1997, 2, 1, 13–23.
- [185] SZMIDT K., KWIATKOWSKI Z., *Powłoki niklowe z mikronieciągłościami nakładane z kąpieli KG-76ms i KG-mp jako czynnik podwyższający odporność korozyjną układów Cu-Ni-Cr*, Powłoki ochronne, 1976, 4, 3, 2–8.
- [186] TAKAYA M., MATSUNAGA M., OTAKA T., J. Met. Finish. Soc. Jap., 1986, 37, 11, 671–673.

- [187] TAKAYA M., MATSUNAGA M., OTAKA T., *J. Met. Finish. Soc. Jap.*, 1987, 383, 97–101.
- [188] TAKAYA M., MATSUNAGA M., OTAKA T., *Trivalent Chromium Composite Coatings Containing Silicon Carbide or Diamond Powder*, *Plat. Surf. Fin.*, 1987, 74, 9, 70–72.
- [189] TANABE K., *Solid Acids and Bases*, Kadausha, Tokyo, 1970.
- [190] TANABE K., MISONO M., ONO Y., HOTTORU H., *New Solid Acids and Bases*, Kadausha, Tokyo, 1989.
- [191] THOMA M., BÜNGER P., *Verschleusschutz für temperaturbelastete Bauteile durch Dispersionsschichten*, *Galvanotechnik*, 1984, 75, 4, 425–430.
- [192] THURLOW K.P., *Electroless nickel plating on aluminium connectors*, *Trans. IMF*, 67 1989, 3, 82–86.
- [193] TICHONOV A.P., KIRILLOVA E.G., *Połučenije kompozicionnykh elektrokhimičeskikh pokrytij iz ustoičivnykh sistem*, *Koľloidnyj Žurnaľ*, 1984, 46, 3, 594–597.
- [194] TIMOSHKOV J.V., MOLCHAN I.S., ORECHOVSKAYA T.I., KURMASHEV V.I., CELIS J.P., *Mechanism of the Electrolytic Codeposition of Metals with Ultra-fine Particles*, *International Symposium „Electrochemistry at the turn of XX Century Industry, Bio-, and Surface Science”*, 24–27. 05.1998, Kraków, mater. konf., 32.
- [195] TOMASZEWSKI T.W., TOMASZEWSKI L.C., BROWN H., *Codeposition of Finely Dispersed Particles with Metals*, *Plating*, 1969, 56, 11, 1234–1239.
- [196] TUTSI S. S., *Electroless Nickel-PTFE Composite Coatings*, *Trans. IMF*, 1983, 61, 4, 147–149
- [197] WALIGÓRA A., SZCZYGIEL B., *Opracowanie metodyki oznaczania jonów niklu w kąpielach do nikiowania przy zastosowaniu izotachoforezy kapilarnej*, *Raporty Inst. Technol. Nieorg. Politechniki Wrocławskiej*, Ser. SPR nr 3/98, Wrocław, 1998.
- [198] WAŻ W., KWIATKOWSKI Z., *Zastąpienie w procesie nikiowania licencyjnych składników DNS-1, DNS-2, DNS-3 składnikami krajowymi*, *Powłoki ochronne*, 1980, 8, 4/5, 65–68.
- [199] WOŹNIAK K., *Materiały ściernie – wytwarzanie i własności*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1982.
- [200] VALDES J.L., CHEH H.Y., *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 134, 4, 223C–225C.
- [201] VALEEV I.M., ABDULLIN I.A., SAJFULLIN R.S., LIBERMAN A.B., GIMATDINOV I.G., *O strukture kompozicionnykh elektrokhimičeskikh pokrytij połučennykh pri nestacionarnykh režimach elektroliza*, *Zaščita metallov*, 1981, 17, 5, 603–605.
- [202] VAŠKELIS A., *Möglichkeiten der aussenstromlosen Abscheidung von Schichten mit guten korrosionsschützenden und mechanischen Eigenschaften*, *Galvanotechnik*, 87, 1996, 2, 412–417.
- [203] YEH S.H., WAN C.C., *Codeposition of SiC powders with nickel in a Watts bath*, *J. Appl. Electrochem.*, 1994, 24, 993–1000.
- [204] ZENCOVA E.P., HABIBULLIN I.G., KRAVCEVIČ V.S., ALIULLIN I.A., SELDUKOVA N.G., *Svojstva KEP s chromovoj matricej*, *Zaščita metallov*, 1989, 25, 6, 977–979.
- [205] Patent USA, *Electroplating method*, Nr 3996114, 1976.
- [206] Patent polski, *Sposób elektrolitycznego nakładania zestawu powłok ochronnych*, Nr 93709, 1978.
- [207] Patent polski, Nr 94415, 1978.
- [208] Patent niemiecki, Nr 2634128, 1978.
- [209] Patent niemiecki, Nr 3716116, 1988, *Embedding of whiskers in metal coatings*, Ehrhardt J., Gruenthaler K.H., Poeschel E., Walter G.
- [210] Patent niemiecki, Nr 3716117, 1988, *Process for embedding whiskers in a metal matrix*, Ehrhardt J., Gruenthaler K.H., Poeschel E., Walter G.
- [211] Patent polski, *Sposób wytwarzania satynowych powłok galwanicznych*, 147993, 1990.
- [212] PN-76/H-88027, *Odlewnicze stopy aluminium – Gatunki*.

## **A study on obtaining and properties of electrochemical dispersion layers of nickel with silicon carbide**

Dispersion nickel layers containing particles of carbides and oxides are promising materials, regarding their high hardness, significant resistance to abrasion and high temperature and can replace chromium layers in the industrial practice. Deposition of nickel dispersion layers on aluminium constructions provides, when exploited, their high reliability at a low weight.

Factors influencing the first step of dispersion layers formation and, thus, a process of ion adsorption on the surface of particles present in suspension, have been analysed particularly in the presented paper on the example of the Ni/SiC layer. The evidence has been given of a very essential role of the surface magnitude, the admixtures content and the powder fraction. Silicon carbide, present in solution, increases the intensity of bath stirring. It removes evolving hydrogen from the cathode surface and activates the surface through mechanical removal of passive layer. The hydrodynamic conditions in an electrolytic cell have been related to the homogeneity of the layer composition. The possibility of obtaining of steady layers on elements having a complicated shape has been discussed. The codeposition of SiC powder with metal influences the magnitude of crystallites and a degree of nickel textural. A change in properties of Ni/SiC dispersion layers, especially an increase in resistance to abrasion is the consequence of it. Further changes in texture and properties of layers have been obtained by thermal treatment. Dispersion Ni/SiC layers obtained during these studies show the resistance to abrasion about three times as high as standard nickel layers deposited at the same electrolysis condition.