

Kompozyty 10: 2 (2010) 133-137



#### Maria Trzaska\*, Marta Gostomska

Politechnika Warszawska, Wydział Inżynierii Materiałowej, ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland \* Corresponding author. E-mail: matrz@inmat.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 11.01.2010

# NANOKOMPOZYTOWE WARSTWY NIKIEL/NANORURKI WĘGLOWE WYTWARZANE METODĄ REDUKCJI ELEKTROCHEMICZNEJ

Przedstawiono wyniki badań warstw kompozytowych z nanokrystaliczną osnową niklową i nanorurkami węglowymi (CNTs) jako fazą dyspersyjną. Warstwy wytwarzano metodą redukcji elektrochemicznej na podłożu stalowym w kąpieli o składzie podanym przez Wattsa, zmodyfikowanej dodatkami substancji organicznych. Przedstawiono strukturę warstw nanokompozytowych Ni/CNTs oraz nanokrystalicznych warstw niklowych, a także wyniki ich rentgenowskiej analizy strukturalnej. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że dodanie składników organicznych do kąpieli stosowanej do niklowania elektrochemicznego umożliwiło wytworzenie warstw kompozytowych o nanokrystalicznej osnowie niklowej. Dodatek fazy dyspersyjnej w postaci CNTs umożliwił natomiast wytworzenie warstw nanokompozytowych o korzystnych właściwościach użytkowych.

Słowa kluczowe: nanokompozyt, nanokrystaliczne warstwy niklowe, faza dyspersyjna, nanorurki węglowe

## NICKEL/CARBON NANOTUBES NANOCOMPOSITE LAYERS PRODUCED BY ELECTROCHEMICAL REDUCTION METHOD

Electrochemical method as a one of the process in surface engineering allowed to obtain materials with high useful properties to applications in industrial branches, materials engineering, nanoscience and nanotechnology. This paper presents some results concerning studies of nanocomposite Ni/CNTs coatings. The coatings have been produced by the electrochemical method in Watts bath on carbon steel substrate (St3S). The used Watts bath has been filled with organic substances and contained disperse phase of carbon nanotubes (CNTs). The bath was enriched with 0.2 g/l of CNTs. The electrodeposition process was performed with constant current density 3  $A/dm^2$  at temperature 45°C. Prior to the process beginning the bath was intensively stirred ultrasonically in order to obtain a homogenous CNTs suspension. During the entire deposition process the bath was stirred mechanically at a speed of 400 rev/min. The performed investigations present the influence of the crystalline size and quantity of CNTs addition as disperse phase on microhardness of produced nanocomposite layers.

Structural analysis of produced layers was also performed. On that base the size of crystallites was calculated. The topography and morphology of produced layers are presented. Nanocrystalline structures of nickel coatings were also investigated to have a comparison with composite layers. The structure of CNTs was analyzed by JEOL-1200, JEM-3010 transmission electron microscopes (TEM) and by Raman spectroscopy (Bruker 110S). The morphology and topography of the Ni layers and of the Ni/CNTs composite layers were analyzed by high-resolution scanning electron microscope Hitachi S-3500N. For the sake of comparison purposes, the structures of the Ni layers and the Ni/CNTs composite layers were also analyzed by Raman spectroscopy. The microhardness of the produced layers was determined with a Vickers hardness indenter, under a load of 20G. It was observed that the layers deposited in the bath with organic additives exhibited much higher hardness with respect to layers produced without ones. The performed investigations of the nanocomposite layers have shown that the addition into the Watts bath of an organic components and disperse phase of CNTs gives possibilities for obtaining nanocomposites with the Ni matrix.

Keywords: nanocomposite coatings, nanocrystal nickel coatings, disperse phase, carbon nanotubes

#### WSTĘP

Elektrokrystalizacja jest jedną z głównych metod wytwarzania warstw powierzchniowych metalowych i kompozytowych. Znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle i technice. Warstwy wytwarzane tą metodą charakteryzują się dobrą adhezją do podłoża, dużą twardością oraz korzystnymi właściwościami tribologicznymi. Poprzez wbudowanie w metalową osnowę cząstek fazy dyspersyjnej można kształtować pożądane właściwości użytkowe szerokiej gamy wytwarzanych tą metodą wyrobów.

Najpowszechniej stosowanym w praktyce procesem wytwarzania warstw powierzchniowych metodą reduk-

cji elektrochemicznej jest niklowanie. Otrzymane w ten sposób warstwy charakteryzują się atrakcyjnym wyglądem i korzystnymi właściwościami użytkowymi.

Poprzez rozdrobnienie struktury niklu do wymiarów nanometrycznych możliwe jest zwiększenie twardości materiału, polepszenie właściwości mechanicznych i korozyjnych, a także otrzymanie warstw o jednakowej grubości na całej pokrywanej powierzchni wyrobu. Korzystne właściwości nanokrystalicznych warstw niklowych można dodatkowo polepszyć poprzez wbudowanie nanowymiarowych cząstek innej fazy. Otrzymane w ten sposób nanokompozytowe warstwy znajdują coraz szersze zastosowanie ze względu na ich korzystne właściwości użytkowe, takie jak: tribologiczne, mechaniczne, reologiczne [1-4]. Aktualnie, w przodujących na świecie ośrodkach badawczych, obserwuje się podejmowanie prób wytworzenia nanokrystalicznych kompozytów, w których fazę dyspersyjną stanowią nanorurki węglowe.

Nanorurki węglowe (CNTs) z powodu swoich unikalnych właściwości mechanicznych, chemicznych, elektronowych, magnetycznych i optycznych oraz niepowtarzalnej struktury (duży stosunek długości do średnicy), umożliwiającej traktowanie ich jako obiekty jednowymiarowe, stanowią przedmiot znacznego zainteresowania naukowców i technologów na świecie.

Nanorurki węglowe zastosowane jako faza dyspersyjna materiałów kompozytowych w znaczący sposób modyfikują strukturę i skład warstwy, a tym samym właściwości użytkowe całego pokrywanego nimi wyrobu. Stwarza to możliwości wytwarzania materiałów dla nowych zastosowań.

Z korzystnymi właściwościami nanorurek węglowych związane są perspektywiczne ich zastosowania w wielu gałęziach przemysłu, a przede wszystkim w mikroelektronice, technologii elektronowej i materiałowej.

Połączenie nanokrystalicznego niklu jako materiału o dużej plastyczności, odporności na zużycie oraz wykazującego właściwości ferromagnetyczne z nanorurkami węglowymi otwiera nowe perspektywy dla zastosowań takich nanokompozytowych tworzyw [5-7].

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań warstw kompozytowych Ni/CNTs z osnową nanokrystalicznego niklu i dyspersyjną fazą w postaci nanorurek węglowych oraz w celach porównawczych nanokrystalicznych warstw niklowych (Ni). Warstwy wytwarzane były metodą elektrokrystalizacji, której podstawę stanowią procesy redukcji elektrochemicznej.

### CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Nanokrystaliczne oraz nanokompozytowe warstwy Ni/CNTs wytwarzano na podłożu stalowym (St3S) w kąpieli o składzie podanym przez Wattsa: siarczan(IV) niklu(II), chlorek niklu(II) oraz kwas borowy [8]. Strukturę osadzonego niklu modyfikowano poprzez dodatek do kąpieli substancji organicznych D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub>. Zastosowane dodatki powodowały zmniejszenie krystalitów w osadzonym niklu do wymiarów nanometrycznych, lepszą adhezję warstwy do podłoża oraz zmniejszenie naprężeń w materiale warstwy. W przypadku wytwarzania warstw kompozytowych w celu zapewnienia zwilżalności CTNs, umożliwiającej ich dyspersję w kąpieli, stosowano dodatkowo kationowy środek powierzchniowo czynny D<sub>3</sub>. Proces osadzania warstw niklowych i kompozytowych realizowano w kąpieli o temperaturze 45°C przy gęstości prądu wynoszącej 3 A/dm<sup>2</sup>. Zawartość nanorurek węglowych w kąpieli, w której wytwarzano warstwy kompozytowe, wynosiła 0,2 g/dm<sup>3</sup>. W celu zapewnienia jednorodności zawiesiny CNTs i lepszego ich rozproszenia w kąpieli stosowano mieszanie ultradźwiękami, a podczas procesu osadzania - mieszanie mechaniczne z szybkością 400 obr/min. Charakterystyki fazy dyspersyjnej CNTs dokonano na podstawie wyników badań zrealizowanych za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) JEOL-1200, wysokorozdzielczego transmisyjnego mikroskopu elektronowego JEM 3010 oraz fourierowskiego spektrometru Ramana Broker 110S wzbudzanego laserem Nd: YAG, przystosowanego do pomiarów widm w świetle spolaryzowanym. Wykonano rentgenowska analize strukturalną warstw niklowych mikro- i nanokrystalicznych oraz wyznaczono wielkość krystalitów metodą aproksymacji opartej na analizie profilu linii dyfrakcyjnych oraz zależności Scherrera.

Morfologię wytworzonych warstw niklowych i kompozytowych, ich strukturę, a także rozmieszczenie CNTs oceniono na podstawie analizy zrealizowanej za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI (SEM) S-3500 N oraz analitycznego mikroskopu skaningowego o wysokiej rozdzielczości HITACHI SU-70. Badaniom mikrotwardości poddano warstwy Ni mikrokrystaliczne i nanokrystaliczne oraz kompozytowe Ni/CNTs metodą Vickersa przy obciążeniu 20 G (HV0,02).

#### WYNIKI BADAŃ

Zrealizowane badania koncentrowały się na wytworzeniu warstw kompozytowych Ni/CNTs o nanokrystalicznej strukturze osnowy z dyspersyjną fazą nanorurek węglowych oraz na charakterystyce ich struktury.

Dodatki substancji organicznych  $D_1$  i  $D_2$  do kąpieli Wattsa, w której są wytwarzane warstwy niklowe, miały wpływ na morfologię i topografię powierzchni wytworzonych warstw, a także na ich strukturę (rys. 1). Struktura warstw niklowych wytworzonych w kąpieli podstawowej bez dodatków organicznych charakteryzuje się dużym wymiarem ziaren oraz rozwiniętą powierzchnią (rys. 1a). Powierzchnia tych warstw jest chropowata i matowa. Natomiast powierzchnia warstw niklowych wytworzonych w kąpieli modyfikowanej dodatkami organicznymi jest gładka, błyszcząca i mniej rozwinięta niż w przypadku warstw o mikrokrystalicznych wymiarach ziaren. Wyniki rentgenowskiej analizy strukturalnej wytworzonych warstw niklowych przedstawione są na rysunku 2.



Rys. 1. Morfologia wytworzonych warstw niklowych: a) mikrokrystalicznej, b) nanokrystalicznej

Fig. 1. Morphology of produced nickel layers: a) microcrystaline, b) nanocrystaline layer



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie warstw niklowych: a) mikrokrystalicznej, b) nanokrystalicznej

Fig. 2. Diffraction patterns of nickel layers: a) microcrystalline, b) nanocrystalline Opierając się na przedstawionych wykresach, można stwierdzić, że obie warstwy niklowe mają strukturę krystaliczną. Wielkość krystalitów warstw niklu zależy od składu chemicznego kąpieli, w której są wytwarzane, a także od parametrów procesu, takich jak: gęstość i rodzaj prądu oraz temperatura kąpieli. Dodatki substancji organicznych D<sub>1</sub> i D<sub>2</sub> powodują hamowanie procesów wzrostu kryształów i sprzyjają tworzeniu się nowych zarodków krystalizacji, czego efektem jest struktura krystaliczna o nanometrycznych wymiarach ziaren.

Zróżnicowanie intensywności pików dyfrakcyjnych na poszczególnych dyfraktogramach świadczy o silnym steksturowaniu materiału. Profile linii dyfrakcyjnych wskazują, że warstwy niklowe wytworzone w kąpieli podstawowej charakteryzują się większym wymiarem ziaren oraz uprzywilejowanym kierunkiem krystalograficznym <200>.

W przypadku warstw wytworzonych w kąpieli modyfikowanej dodatkami substancji organicznych uprzywilejowanym kierunkiem wzrostu kryształów jest kierunek <111>, zaś powiększona szerokość refleksów wskazuje na nanometryczny wymiar krystalitów. Z wyznaczonych dyfraktogramów na podstawie poszerzenia refleksów rentgenowskich oraz wykorzystując zależność Scherrera w postaci:

$$\beta_k = K \lambda / D_{\rm hkl} \cos \theta_{\rm hkl}$$

gdzie:  $\beta_k$  - szerokość refleksu zależna od wielkości krystalitów, rad, *K* - stała Scherrera bliska jedności,  $\lambda$  - długość fali promieniowania rentgenowskiego Å,  $D_{hkl}$  - średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzn (hkl),  $\theta_{hkl}$  - kąt odbicia, wyznaczono wielkość krystalitów występujących w wytworzonych warstwach niklowych o nanokrystalicznej strukturze.

Warstwy niklowe wytworzone w podstawowej kąpieli Wattsa charakteryzują się grubokrystaliczną strukturą o zróżnicowanych wymiarach ziaren (rys. 1a). Natomiast warstwy wytworzone w kąpieli Wattsa z dodatkiem substancji organicznych  $D_1$  i  $D_2$  charakteryzują się nanokrystaliczną strukturą o wielkości krystalitów rzędu 25 nm.

Do wytwarzania warstw kompozytowych Ni/CNTs stosowano nanorurki węglowe wykazujące skłonność do tworzenia aglomeratów zarówno w środowisku wodnym, jak i suchym. Obrazy nanorurek stosowanych jako faza dyspersyjna do wytwarzania warstw kompozytowych przedstawiono na rysunku 3. CNTs stosowane do wytwarzania warstw nanokompozytowych Ni/CNTs miały budowę wielościenną i zróżnicowane długości, sięgające kilkudziesięciu µm przy średnicy rzędu 20÷30 nm. Na rysunku 3 widoczne są nanorurki węglowe o wielościennej budowie (MWCNTs) zbudowane z kilku warstw grafenowych oddalonych od siebie o tę samą odległość.

Wytworzone warstwy nanokompozytowe Ni/CNTs (rys. 4) charakteryzują się bardziej rozwiniętą powierzchnią w porównaniu z nanokrystalicznymi warstwami niklowymi (rys. 1b). Na powierzchni warstw kompozytowych widoczne są aglomeraty CNTs, które nie są całkowicie zabudowane przez osadzany nikiel (rys. 4).



Rys. 3. Obrazy nanorurek węglowych Fig. 3. TEM images of CNTs



Rys. 4. Morfologia warstw kompozytowych Ni/CNTs Fig. 4. Morphology of Ni/CNTs composite layers

Wbudowane CNTs w osnowę niklową widoczne są również w przełomie warstw, co pokazano na rysunku 5b. Rozproszone nanorurki węglowe z powodu swych nanometrycznych wymiarów stwarzają pewne trudności w ich identyfikacji w osnowie nanokrystalicznego niklu.

Jedną z najbardziej skutecznych metod identyfikacji i charakterystyki CNTs jest spektroskopia ramanowska. Elementami widm ramanowskich, charakterystycznymi dla nanorurek węglowych, są mody D i G. Mod G pozwala określić czystość CNTs, natomiast mod D informuje o obecności grup funkcyjnych lub defektów na powierzchni nanorurek węglowych.



Rys. 5. Warstwa kompozytowa Ni/CNTs: a) powierzchnia, b) przełom Fig. 5. Ni-P/CNTs composite layer: a) surface, b) cross section

Rysunek 6 przedstawia widma Ramana stosowanych CNTs (rys. 6a), wytworzonych warstw niklowych (rys. 6b) oraz kompozytowych Ni/CNTs (rys. 6c). Porównanie tych widm pozwala stwierdzić, że mody D i G charakterystyczne dla CNTs (rys. 6a) występują także w przypadku wytworzonej warstwy nanokmpozytowej Ni/CNTs (rys. 6c).

Wbudowana faza dyspersyjna CNTs w osnowę niklową oraz stopień rozdrobnienia struktury osnowy niklowej decyduje o twardości materiału warstwy kompozytowej, co przedstawia tabela 1.



Rys. 6. Widma Ramana: a) nanorurek węglowych, b) warstwy Ni, c) warstwy kompozytowej Ni/CNTs

Fig. 6. Raman plots of: a) CNTs, b) Ni layer, c) Ni/CNTs composite layer

TABELA 1. Mikrotwardość warstw niklowych i kompozytowych Ni/CNTs



Warstwa	Struktura	HV0,02
Ni	mikrokrystaliczna	247
Ni	nanokrystaliczna	340
Ni/CNTs		443

Warstwy niklowe o strukturze nanokrystalicznej wykazują prawie o 50% większą twardość od twardości warstw niklowych o strukturze mikrokrystalicznej. Największą mikrotwardość wykazują warstwy kompozytowe Ni/CNTs o strukturze nanokrystalicznej. Wbudowanie CNTs w osnowę nanokrystalicznego niklu powoduje wzrost twardości tych warstw o ponad 100 jednostek HV.

#### WNIOSKI

Zastosowane w niniejszej pracy metody elektrokrystalizacji umożliwiają wytwarzanie nanokrystalicznych warstw Ni oraz nanokompozytowych Ni/CNTs. Zarówno warstwy niklowe nanokrystaliczne, jak i nanokompozytowe charakteryzują się jednorodną strukturą oraz dobrą adhezją do podłoża. Wbudowanie w warstwę niklową nanorurek węglowych ma wpływ na strukturę, morfologię, topografię warstw, a także poprawia właściwości mechaniczne otrzymanych materiałów.

#### Podziękowania

Przedstawione badania były finansowane z Projektu Rozwojowego IV (NCBiR: 2008-2011) nr 15-0011-04/ 2008 oraz Inicjatywy Technologicznej I (NCBiR: 2008--2013) nr KB/72/13447/IT1-B/U/08).

#### LITERATURA

- Trzaska M., Gostomska M., Warstwy kompozytowe Ni/C<sub>grafit</sub> wytwarzane metodą elektrochemiczną, Kompozyty (Composites) 2009, 9, 1, 84-88.
- [2] Trzaska M., Chemically and electrochemically deposited thinlayer materials, Annales de chimie - Science des materiaux 2007, 32, 325-344.
- [3] Trzaska M., Kowalewska M., Nanokrystaliczne warstwy kompozytowe Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - wytwarzanie i struktura, Kompozyty (Composites) 2004, 4, 9, 99-103.
- [4] Trzaska M., Gostomska M., Nanokrystaliczne warstwy Ni i kompozytowe Ni/CNTs wytwarzane metodą elektrokrystalizacji, Materiały IV Konferencji Naukowej "Nauka i przemysł", Kraków, 27 listopada 2009, 34-40.
- [5] Bright I., Koutsos V., Li Q., Cheung R., Carbon nanotubes for integration into nanocomposite materials, Microelectronic Engineering 2006, 83, 1542-1546.
- [6] Bai-Gang An, Li-Xiang Li, Hong-Xi Li, Electrodeposition in the Ni-plating bath containing multi-walled carbon nanotubes, Materials Chemistry and Physics 2008, 110, 481-485.
- [7] Jeon Y.S., Byun J.Y., Oh T.S., Electrodeposition and mechanical properties of Ni-carbon nanotube nanocomposite coatings, Journal of Physics and Chemistry of Solids 2008, 69, 1391-1394.
- [8] Poradnik galwanotechnika, Praca zbiorowa, Wyd. Naukowo--Techniczne, Warszawa 2003.