

SiC mikro-szemcsék bevonása adszorbeált nano-szemcsékkel

Gyökér Zoltán^{1*}, Gergely Gréta², Koncz-Horváth Dániel³, Gácsi Zoltán⁴

^{1,2,4}Fémteni, Képlékenyalakítási és Nanotechnológiai Intézet, Miskolci Egyetem, Miskolc

³Felsőoktatási és Ipari Együttműködési Központ, Miskolci Egyetem, Miskolc

*Kapcsolattartó szerző: femzoltan@uni-miskolc.hu

Absztrakt

A modern anyagok világában egyre nagyobb teret hódít a kompozitok csoportja, mely fontos alapanyag az elektronika és az autóipar számára. Kutatómunkánk során fémmátrixú kompozitokhoz használt SiC kerámia részecskékkel dolgoztunk. A kutatás célja a kerámia részecskék felületének módosítása volt.

A részecskék felületére autokatalitikus elven választottuk le a fémes bevonatot. Különböző eljárásokat hasonlítottunk össze és optimalizáltuk a paramétereiket. Az előállított bevonatot pásztázó elektromnikroszkóppal és energiadiszperzív spektrométerrel vizsgáltuk. A kísérletek során vizsgáltuk a koncentráció, keverés, különböző felületaktiváló eljárások hatását mikro-, illetve nanoméretű kerámia részecskék esetén.

Kulcsszavak: kompozit; bevonat, SiC

1. Bevezetés

A modern szerkezeti anyagok között a fémmátrixú kompozitok szerepe jelentősen nőtt. A fémmátrixú kompozitok (amelyek esetén egy képlékeny mátrixban kemény kerámia részecskéket diszpergálunk) olyan kiváló tulajdonság-kombinációval rendelkeznek, mint például nagy rugalmassági modulus, nagy fajlagos szilárdság, kiváló hőtágulási együttható és nagy kopásállóság [1–3].

A fémes bevonat előállításának egyik fő célja a mátrix és a kerámia második fázis közötti adhézió kialakítása[4].

Az ólommentes forrasanyag kompozit tématerülete szintén erősen kutatott az Európai Unió szabályozásának köszönhetően. Ólommentes forrasanyag esetén kedvezően módosíthatjuk a mátrix tulajdonságait kerámia részecske hozzáadásával [5]. Az adhézió javítása céljából a kerámia fázis felületére fémes bevonatot választanak le. A leggyakrabban autokatalitikus Ni-P leválasztást alkalmaznak [6–9].

Wang és munkatársai nikkellel bevont többfalú karbon nanocsövet adtak ólommentes SAC305 forrasanyaghoz. Az így előállított

kompozitnak nőtt a keménysége, a nyírószilárdsága, csökkent az olvadáspontja, valamint sikerült lecsökkenteni a vegyületfázisok durvulásának és a vegyültreteg öregítés hatására bekövetkező növekedésének mértékét is [10].

G. Mohammed és társa SiC erősítésű Sn–Zn–Ag forraszkompozitot hozott létre, mely esetén szintén finomabb vegyületfázisokat eredményezett a SiC hozzáadása [11].

Kerámia részecske erősítésű forraszanyag kompozit esetén a Ni-P bevonat alkalmazása kedvező lehet, hiszen a nikkelt a modern forraszanyagok gyakran alkalmazott ötvözője [12].

Az autokatalitikus Ni-P bevonat előállításához alkalmazott fürdő két legfontosabb komponense a Ni forrás, amely valamilyen Ni-só (Ni-klorid, Ni-szulfát, Ni-acetát), valamint a redukálószer [13].

A bevonat összetétele (és típusa) a redukálószer anyagától függ. A leggyakrabban alkalmazott szer a nátrium-hipofoszfát, mely esetben a bevonat tartalmazni fog a nikkelt mellett foszfort is. Ekkor beszélünk Ni-P bevonatról. Emellett létezik Ni-B, vagy akár hidrazin felhasználásával tiszta Ni bevonat is. Többet alkalmaznak lúgos és savas közegű Ni leválasztási eljárást is [14,15].

A savas közegű eljárások általában pH4-6 közötti tartományban működnek. Szélesebb körben használják, mint a lúgos fürdőket, mivel stabilabb, könnyebben szabályozható és nagyobb a leválás sebessége is [13,16].

Fontos komponense a fürdőnek a komplexképző, mely megakadályozza a Ni-foszfát kicsapódását, valamint pufferként is szolgál. Szükség van még stabilizátorra, mely az oldat idő előtti szétesését akadályozza meg, pH szabályzásra, valamint alkalmazhatunk további

adalékokat is például a nedvesítés javítása céljából [21], [22].

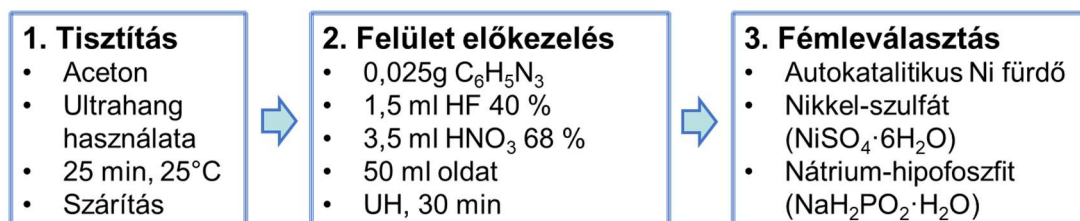
Kutatómunkánk során különböző módszerekkel SiC kerámia részecske felületére Ni-P leválasztását tűztük ki célul, miközben vizsgálatuk a különböző paraméterek hatásait is. Kerestük továbbá arra a kérdésre is a választ, hogy le lehet-e választani egyenletes, homogén réteget/ bevonatot és ha igen, akkor az milyen technológiai paraméterek mellett lehetséges.

2. Kísérleti rész: Autokatalitikus Ni-P leválasztás

A kutatómunka során SiC (2-4 μm) kerámia részecskéket alkalmaztunk (Saint-Gobain Ceramic Materials AS).

A SiC kerámia részecske felületére autokatalitikus úton Ni-P részecskéket választottunk le. A leválasztási eljárás 3 fő lépésből állt (1. ábra):

1. Ultrahangos tisztítás: A lépés során a kerámia részecskék zsírtalanítása volt a cél. A folyamatot acetonban végeztük ultrahangos fürdő alkalmazásával, 25 percen keresztül, szobahőmérsékleten. A részfolyamatot szárítással zártuk.
2. Savas előkezelés: A kezelés célja a részecske felületi oxidréteg eltávolítása és felületének aktiválása volt. A fürdő komponensei: 1,5 ml HF (40 $\text{m}/\text{m}\%$), 3,0 ml HNO_3 (68 $\text{m}/\text{m}\%$), benzotriazol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$) és desztillált víz. A folyamat végén a kerámia részecskéket semleges pH érték eléréséig öblítettük desztillált vízzel.
3. Fémleválasztás: Az alkalmazott fürdő komponensei: Nikkelt szulfát ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); Nátrium hipofoszfát ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); Nátrium-acetát ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$); tejsav ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$, 88%). A nikkelt leválasztást 85°C -on, 35 perces hatásidővel végeztük el. A fürdő összetételét és paramétereit az 1. táblázat tartalmazza. Mindkét esetben 50 ml fürdőt alkalmaztunk.



1.ábra. A SiC kerámia részecske felületére Ni-P bevonat leválasztási folyamata.

A folyamat végén a SiC felületére adszorbeált Ni-P részecskék keletkeztek. A kutatás során a Ni fürdő koncentrációjának hatását is vizsgáltuk.

Az elkészült bevonatot pásztázó elektronmikroszkóppal és energiadiszperzív spektroszkópiával (Helios G4 PFIB CXe Thermo Scientific típusú SEM) elemeztük.

1. Táblázat. Az autokatalitikus Ni fürdő összetétele

Komponens		Ni-01	Ni-02
Nikkel szulfát	NiSO ₄ ·6H ₂ O	30 g/l	60 g/l
Nátrium-hipofoszfít	NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	40 g/l	80 g/l
Nátrium-acetát	C ₂ H ₃ NaO ₂ ·3H ₂ O	35 g/l	70 g/l
Tejsav, 88%	C ₃ H ₆ O ₃	20 ml/l	40 ml/l
Paraméterek	85 °C, 35 min		
pH	4-6		
Oldat térfogata	50 ml		

3. Eredmények

Megvizsgáltuk a SiC kerámia részecskék felületét az autokatalitikus leválasztási folyamat előkezelő lépése után. A 2. ábrán a pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvételek láthatók. A SiC részecskék felülete síklapokkal határolt, szennyeződés, kiválás nem található a rajta.

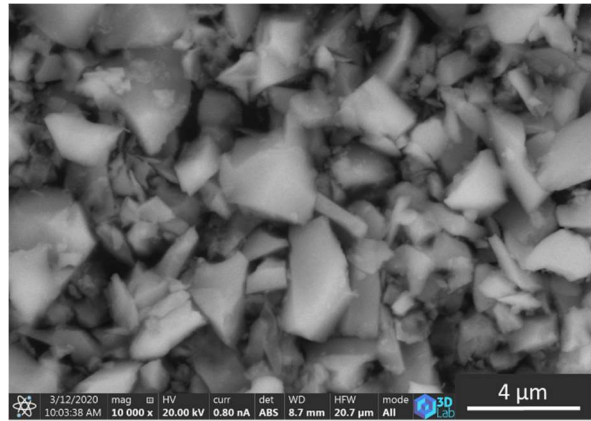
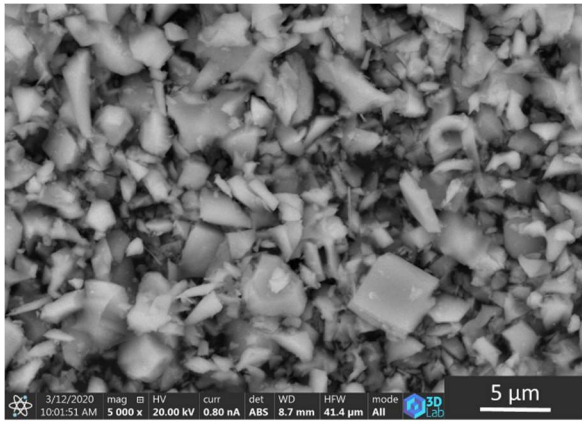
A 3-5. ábrán a NiSO₄ koncentráció hatásának vizsgálati eredményét szemléltettük. A kísérlet során az előkezelés megegyezett a két minta esetén. Az Ni-01 minta készítése során (3. ábra) a fürdő 30 g/l Ni-szulfátot tartalmazott, míg a Ni-02 esetén (4.ábra) a koncentráció 60 g/l

volt. A Fürdő további komponenseit a Ni-só tartalommal arányosan változtattuk. A felvételeken a sötét, sík lapokkal határolt részecskék a SiC, míg a világos gömbszerű kiválások a Ni-P részecskék. A SiC felületére kivált részecskék gömbszerűek.

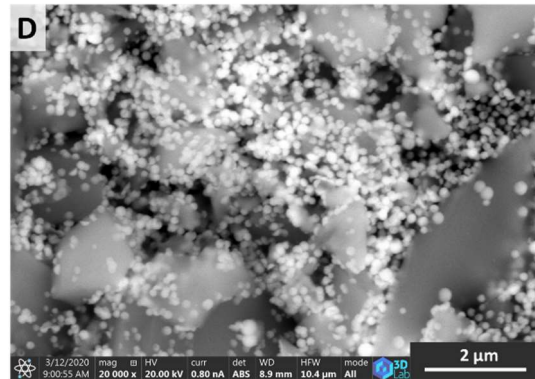
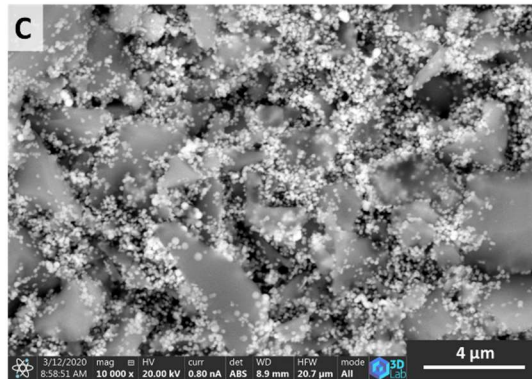
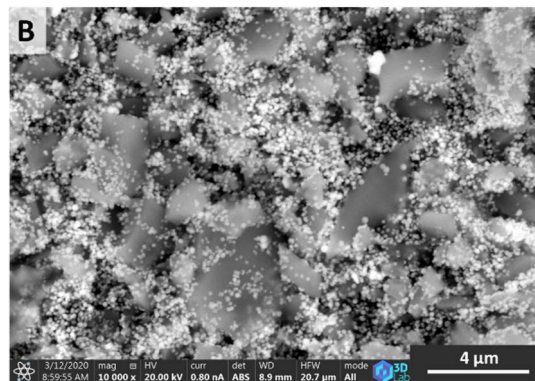
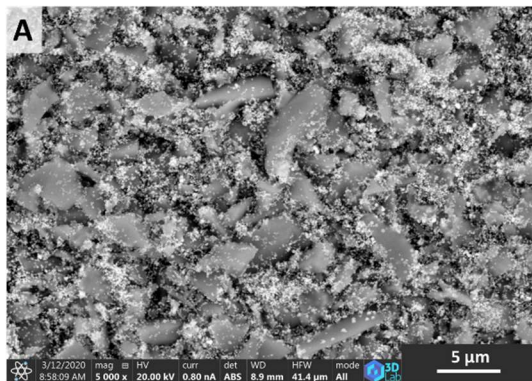
Az alacsonyabb koncentrációjú Ni fürdővel készült minta esetén (3. ábra A-D) a kiválások mérete a nanométeres tartományba esik (~120 nm). A kiválások csoportosulása nem tapasztalható, a kialakult fém részecskék SiC felületén adszorbeálódtak.

A magasabb koncentrációjú fürdővel készült minta esetén (4.ábra A-D) a kiválások mérete kb. 0,5 mikrométer. A kivált gömbszerű Ni-P részecskék csoportosultak, többnyire a SiC részecskék között helyezkednek el és a SiC felületének kis részét borítják.

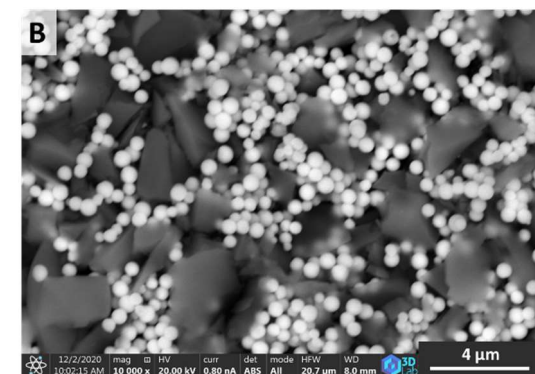
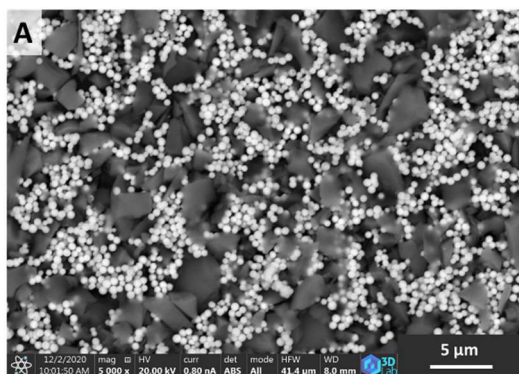
Az energiadiszperzív elemanalízis során (5.ábra A,B) a minták Ni és a P tartalmára kaptunk becslést. A kísérlet során nátrium-hipofoszfítot alkalmaztunk redukálószerként, mely következtében a kiválások nikkel mellett foszfort is tartalmaztak. A 30 g/l NiSO₄ felhasználásával készült minta esetén közel 30 tömeg % nikkelt detektáltunk. A 60 g/l NiSO₄ felhasználásával készült minta esetén a vártnál alacsonyabb Ni tartalmat mértünk (33,7 tömeg %). A becsült P tartalom az alacsonyabb koncentrációjú Ni fürdővel készült minta esetén 4,8 tömeg %, amely magasabb, mint a 60 g/l NiSO₄ felhasználásával készült minta esetén (3,4 tömeg %).

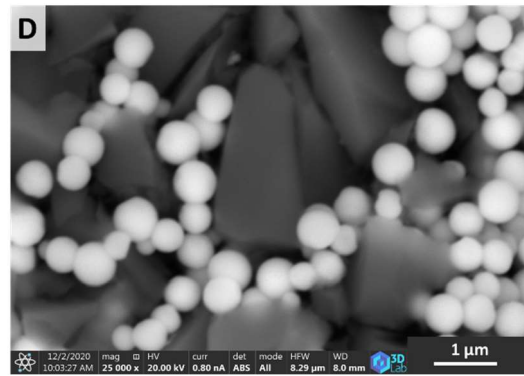
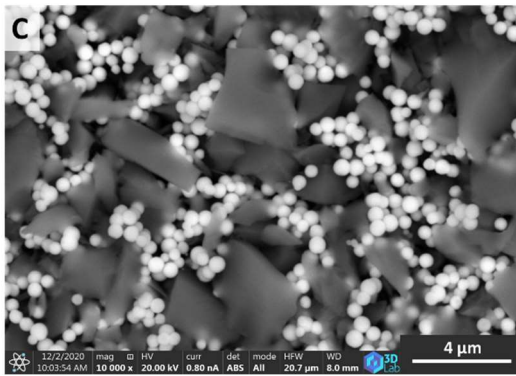


2.ábra. SiC kerámia részecske pásztázó elektronmikroszkópos felvételei az autokatalitikus Ni-P leválasztási kísérlet előkészítő lépését követően.



3.ábra. SiC kerámia részecske felületének SEM vizsgálati eredménye 30 g/l NiSO₄ felhasználásával (készült minták esetében).





4. ábra. SiC kerámia részecske felületének SEM vizsgálati eredménye 60 g/l NiSO₄ felhasználásával készült minták esetén.

Elem	tömeg %	atom %
P K	4,8	3,5
Ni K	29,7	11,2

Elem	tömeg %	atom %
P K	3,4	2,4
Ni K	33,7	13

5. ábra. A SiC kerámia részecske felületére leválasztott Ni-P EDS elemzésének eredménye: A) 30 g/l NiSO₄ fémsóval készült minta, B) 60 g/l NiSO₄ fémsóval készült minta esetén.

4. Összefoglalás

A kutatás során SiC kerámia részecske felületére választottunk le autokatalitikus módon Ni-P-ot, és vizsgáltuk pásztázó elektronmikroszkóppal, valamint energiadisziperzív spektroszkópiával.

Alacsonyabb koncentrációjú sóoldat esetén kevesebb Ni-P redukálódott, de ezek nagy része adszorbeálódott a SiC felületén, így eredményesebb volt a leválasztás. Magasabb NiSO₄ sóoldat alkalmazása során nagyobb méretű a kiválások jöttek létre, amelyek csoportosultak, s nem adszorbeálódtak a SiC felületén.

Köszönetnyilvánítás

A cikkben ismertetett kutató munka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű „Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást

szolgáló intézményi fejlesztése” projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

Felhasznált irodalom

- [1] Murakami, R.; K. Matsui. *Wear* **1996**, *201*, 193.
- [2] Sharma, S. C.; B. M. Satish; B. M. Girish; D. R. Somashekar. In *Journal of Materials Processing Technology*, Elsevier, **2001**, pp. 65–68.
- [3] Geffroy, P. M.; J. F. Silvain; T. Chartier. *Mater. Sci. Forum* **2007**, *534–536*, 881.
- [4] Drzal, L. T.; M. Madhukar. *J. Mater. Sci.* **1993**, *28*, 569.
- [5] Baumli, P. *Mater. Sci. Eng.* **2015**, *40*, 42.

- [6] Czagany, M.; P. Baumli. *J. Min. Metall. Sect. B Metall.* **2017**, *53*, 327.
- [7] Pázmán, J.; T. Ferenczi; T. Török; Z. Gácsi. *Proc. Euro Int. Powder Metall. Congr. Exhib. Euro PM 2008* **2008**, *2*, 179.
- [8] Czagány, M.; P. Baumli. *Surf. Coatings Technol.* **2019**, *361*, 42.
- [9] Czagány, M.; P. Baumli; G. Kaptay. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *423*, 160.
- [10] Wang, H.; X. Hu; X. Jiang. *Mater. Charact.* **2020**, *163*.
- [11] Mohammed, G.; S. El-Gamal. *Mater. Res. Express* **2018**, *5*.
- [12] Péter, B. *Anyagok Világa (Materials Word)* **2015**, *1*, 24.
- [13] Hari Krishnan, K.; S. John; K. N. Srinivasan; J. Praveen; M. Ganesan; P. M. Kavimani. *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* **2006**, *37*, 1917.
- [14] Loto, C. A. *Silicon* **2016**, *8*, 177.
- [15] Balaraju, J. N.; T. S. N. Sankara Narayanan; S. K. Seshadri. *J. Appl. Electrochem.* **2003**, *33*, 807.
- [16] Takács, D.; L. Sziráki; T. I. Török; J. Sólyom; Z. Gácsi; K. Gál-Solymos. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, *201*, 4526.