

DEPOSIZIONE AUTOCATALITICA DI COMPOSITI A MATRICE NI-P

E. Pompei, L. Magagnin, P.L. Cavallotti

Nel presente lavoro è stata studiata la deposizione autocatalitica di compositi Ni-P-B₄C, Ni-P-CNT e Ni-P-Al₂O₃ attraverso l'impiego di un elettrolita a base di sodio ipofosfito in cui sono state disperse particelle nanometriche di B₄C, CNT e Al₂O₃. La dimensione delle particelle di Al₂O₃ e B₄C è compresa rispettivamente tra 50-70 nm e 25-30 nm. I nanotubi di carbonio presentano un diametro compreso tra 10-30 nm. Per ciascun tipo di composito, sono state effettuate prove con concentrazioni comprese tra 0 e 4 g/l. Sono stati studiati gli effetti della concentrazione di particelle all'interno del bagno sulla velocità di deposizione, sulle caratteristiche meccaniche e sulle proprietà tribologiche dei depositi.

PAROLE CHIAVE: materiali compositi, nichel e leghe, elettrochimica, rivestimenti, tribologia

INTRODUZIONE

La deposizione autocatalitica (Autocatalytic Chemical Deposition, ACD) è un processo molto utilizzato sia per applicazioni ingegneristiche sia decorative. Oggi molti metalli possono essere depositi mediante tale processo: nichel, argento, rame, oro e cobalto risultano i più importanti per le applicazioni industriali [1].

In particolare, la deposizione autocatalitica di rivestimenti Ni-P è un processo ben conosciuto e con svariate applicazioni nel campo della chimica, della meccanica e dell'elettronica. I rivestimenti vengono applicati principalmente su metalli ferrosi (70%) ma anche su leghe di alluminio (20%), acciai inossidabili, altri metalli non ferrosi (6%) e plastiche (4%). Le caratteristiche più importanti del processo e le proprietà di maggiore interesse dei depositi sono: spessore uniforme anche per forme complesse, elevata resistenza ad usura e corrosione, particolari caratteristiche magnetiche ed elettriche, impiantistica semplice e con ridotti costi di investimento. [2]

Negli ultimi anni i maggiori progressi nel campo della deposizione autocatalitica del nichel hanno riguardato i compositi a matrice Ni-P e le leghe di Ni.

Dal 1960 è stata sviluppata una nuova generazione di depositi autocatalitici Ni-P, basata sulla codeposizione di particelle solide (ceramiche o non metalliche). L'incorporazione di queste particelle può portare a un miglioramento delle proprietà del deposito come la resistenza ad usura e corrosione, durezza e conducibilità termica. Recentemente, la disponibilità di particelle di dimensioni micrometriche e sub-micrometriche ha ampliato le potenzialità applicative dei depositi ottenuti per via autocatalitica. La particelle, il cui uso è riportato in let-

teratura, includono Al₂O₃, B₄C, CNT (nanotubi di carbonio), SiC, BN etc.[4-12]. In aggiunta sono state impiegate anche particelle polimeriche come polietilene e politetrafluoroetilene, con lo scopo di ridurre il coefficiente di attrito e ottenere superfici antiusura.

Nel presente lavoro è stata studiata la deposizione autocatalitica di compositi Ni-P-B₄C, Ni-P-CNT e Ni-P-Al₂O₃ attraverso l'impiego di un elettrolita a base di sodio ipofosfito in cui sono state disperse particelle nanometriche di B₄C, CNT e Al₂O₃. Sono stati studiati gli effetti della concentrazione di particelle all'interno del bagno sulla velocità di deposizione, sulle caratteristiche meccaniche e sulle proprietà tribologiche dei depositi.

METODI SPERIMENTALI

Come substrati per la deposizione autocatalitica sono state impiegate lamine di rame (99.9%) e ottone (CZ₂₁M). Come elettrolita è stato utilizzato un bagno standard a base di sodio ipofosfito. La composizione del bagno e le condizioni operative sono riassunte nella Tab. 1.

Temperatura	85 °C
pH	4.7
Tempo di deposizione	30'
Agitazione	400 rpm (magnetica)
Ni(CH ₃ CO ₂) ₂ •4H ₂ O	0.12 M
NaH ₂ PO ₂	0.32 M
CH ₃ CH(OH)CO ₂ H	0.50 M

▲
Tab. 1

Condizioni operative e composizione del bagno.
Operational parameters and bath composition.

E. Pompei, L. Magagnin, P.L. Cavallotti
Dip. Chimica, Materiali e Ing. Chimica G. Natta
Politecnico di Milano

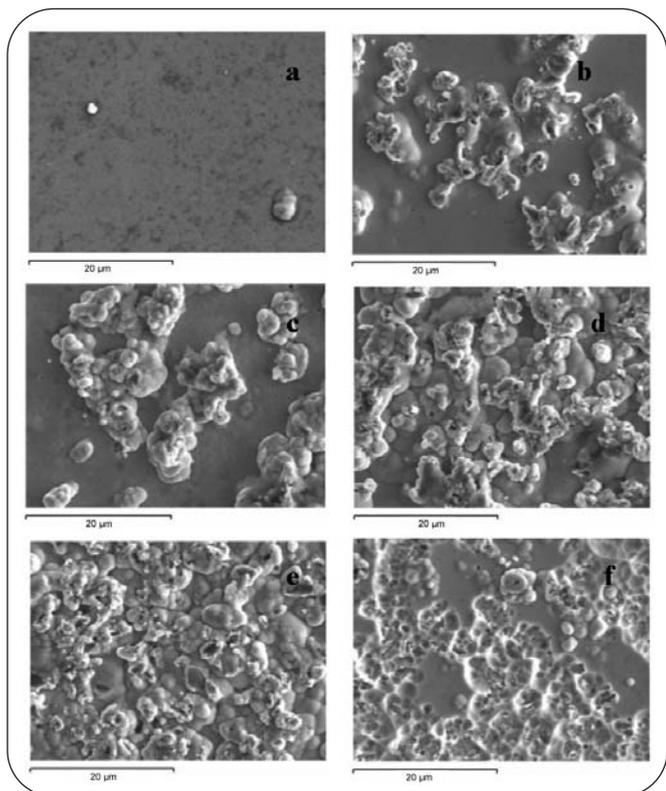


Fig. 1 Micrografia SEM della superficie di un deposito Ni-P (a), e di un deposito Ni-P-B₄C ottenuto con 0,5 g/l (b), 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f) di particelle disperse. SEM images of the surface for Ni-P (a) and for Ni-P-B₄C with 0,5 g/l (b), 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f) of particles in the bath.

È stata, inoltre, effettuata un'attivazione con palladio dei substrati, mediante soluzioni commerciali. La dimensione delle particelle di Al₂O₃ e B₄C è compresa rispettivamente tra 50-70 nm e 25-30 nm. I nanotubi di carbonio (Sun Nanotech Co. Ltd.) presentano un diametro compreso tra 10-30 nm. Per ciascun tipo di particella sono state effettuate prove con concentrazioni comprese tra 0 e 4 g/l.

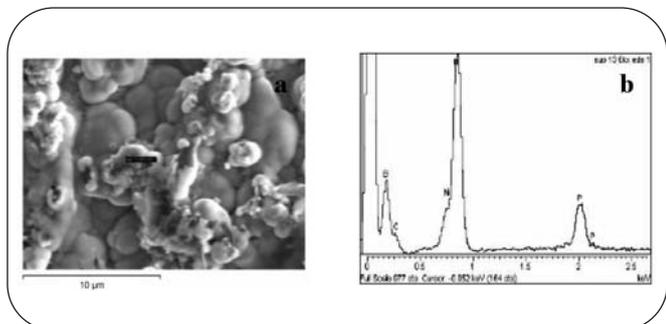


Fig. 2 Micrografia SEM di un deposito Ni-P-B₄C 2 g/l con il corrispondente spettro EDS (b). SEM image for composite Ni-P-B₄C 2 g/l with EDS analysis (b).

Lo sgrassaggio dei substrati è stato effettuato mediante immersione in acetone con ultrasuoni seguito da un lavaggio con acqua distillata. I substrati sono stati quindi lasciati asciugare all'aria. Prima della deposizione le lamine sono state immerse nella soluzione di palladio per 3 min per attivare la superficie. Durante la deposizione, il bagno è stato mantenuto in agitazione utilizzando una barretta magnetica. Terminata la deposizione, il deposito è stato lavato con acqua distillata e asciugato con aria a temperatura ambiente. La morfologia superficiale e la sezione dei rivestimenti sono state esaminate attraverso un microscopio elettronico a scansione (SEM). Le prove di microdurezza sono state condotte mediante un microindentometro Helmut Fischer con carico di 10 mN applicato per 10 s. Le prove tribologiche sono state condotte con antagonista circolare rotante, carico 53.43 N e velocità di rotazione 50 rpm.

RISULTATI SPERIMENTALI

La Fig. 1 mostra la superficie di un deposito Ni-P-B₄C con differenti concentrazioni di carburo di boro nella soluzione. I depositi di solo Ni-P presentano una superficie liscia e uniforme.

L'aggiunta di particelle di B₄C porta alla formazione sulla superficie del deposito di agglomerati irregolari. La quantità e la dimensione di questi aggregati aumenta all'aumentare della concentrazione di particelle nel bagno. Per una concentrazione di particelle di B₄C in soluzione pari a 4 g/l, l'aspetto degli agglomerati cambia, suggerendo l'ipotesi di un distacco di questi ultimi dalla superficie. La morfologia superficiale dei depositi ottenuti si presenta estremamente simile a quella ottenuta da altri autori [3].

Nella Fig. 2 è riportata la micrografia SEM di un deposito Ni-P-B₄C 2 g/l con il corrispondente spettro EDS.

La presenza in quest'ultimo dei picchi del boro e del carbonio dimostra l'effettiva incorporazione delle particelle

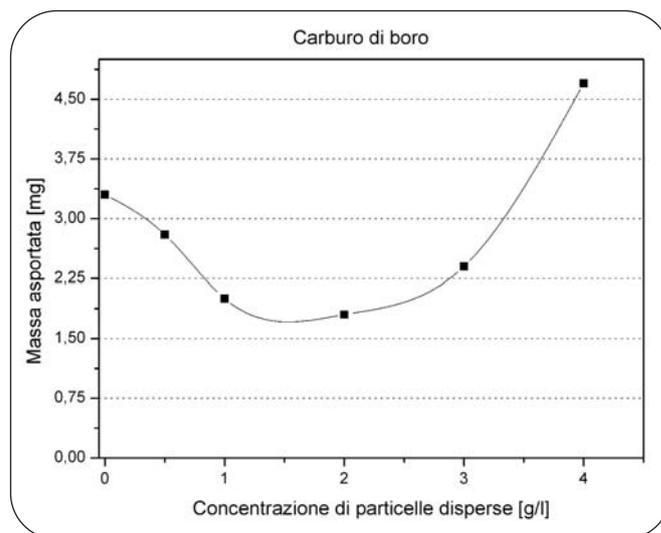


Fig. 3 Variazione della massa asportata in funzione della concentrazione di particelle disperse in soluzione. Wear of Ni-P-B₄C composite as a function of particles content in the bath.

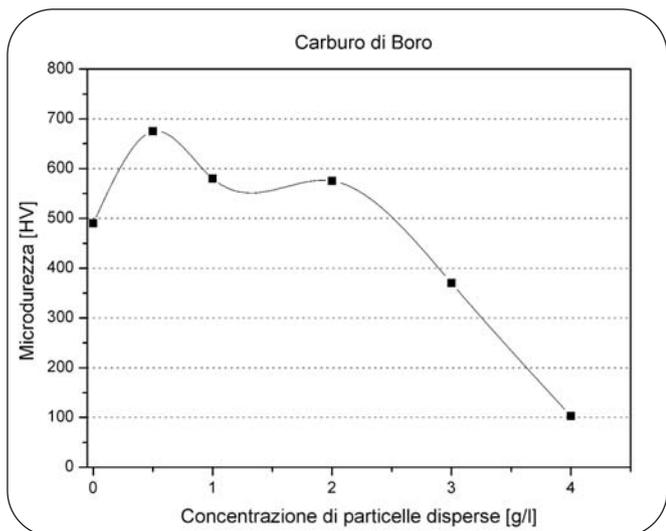


Fig. 4 Microdurezza del composito al variare della concentrazione di particelle di B₄C disperse in soluzione. Microhardness of Ni-P-B₄C composite as a function of particles content in the bath.

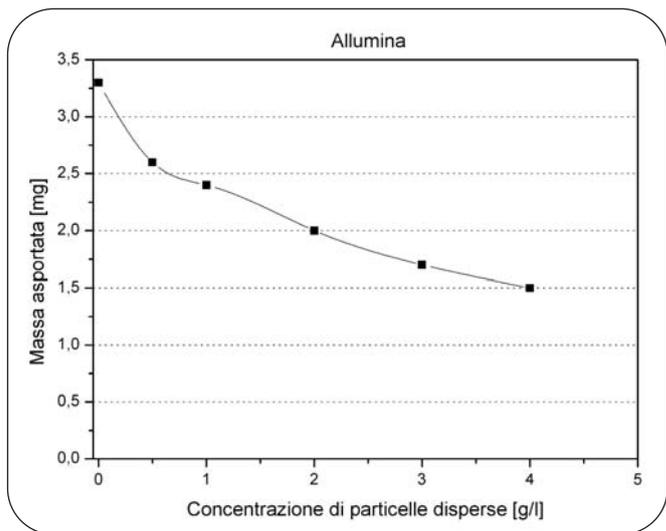


Fig. 6 Influenza della concentrazione di particelle di allumina disperse in soluzione sulla massa asportata. Wear of Ni-P- Al₂O₃ composite as a function of particles content in the bath.

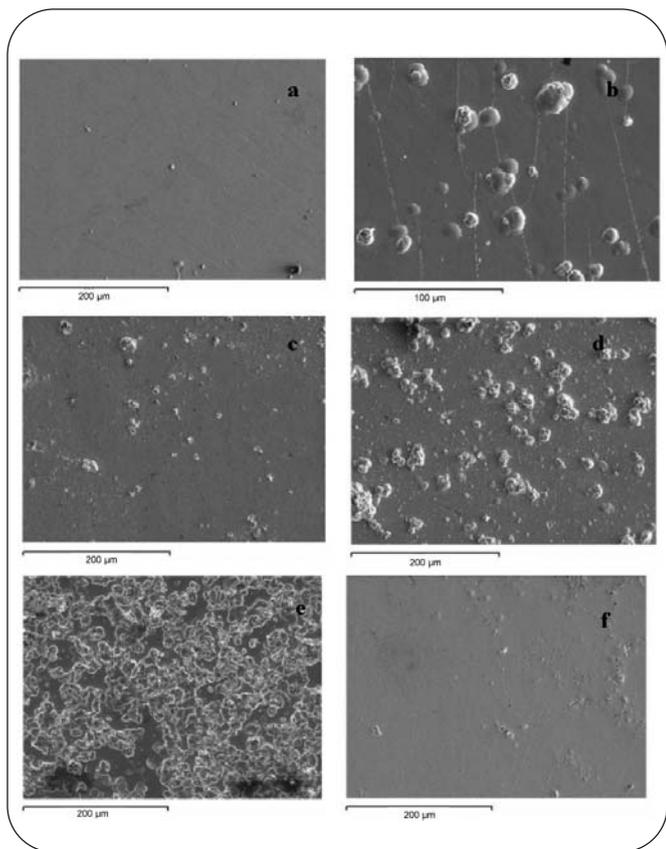


Fig. 5 Micrografia SEM della superficie di Ni-P e Ni-P-Al₂O₃ ottenuti con concentrazioni di particelle disperse di 0,5 g/l (b), 1g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f). SEM images of the surface for Ni-P (a) and for Ni-P-Al₂O₃ with 0,5 g/l (b), 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f) of particles in the bath.

di B₄C all'interno della matrice Ni-P. La velocità di deposizione in funzione della concentrazione di B₄C nella soluzione inizialmente decresce arrivando a un minimo, pari a circa 10 μm/h, per 0,7 g/l di particelle di B₄C. Quantità maggiori di particelle disperse nella soluzione causano un aumento della velocità di deposizione che presenta un massimo, pari a 25 μm/h, per una concentrazione di polveri pari a 2 g/l. Contenuti superiori di B₄C causano una diminuzione della velocità di deposizione, probabilmente in relazione all'agglomerazione delle particelle sulla superficie del deposito. La presenza delle nanopolveri sembra non avere effetti significativi sulla composizione e sulla struttura della matrice di Ni-P che risulta amorfa con un contenuto di P compreso tra 9-10 % in peso indipendentemente dalla contenuto di polvere nel bagno. La presenza di nanoparticelle all'interno della matrice di Ni-P contribuisce a modificare le proprietà meccaniche e tribologiche dei depositi. La massa asportata, Fig. 3, diminuisce all'aumentare della concentrazione di B₄C in soluzione: la curva presenta un minimo per un contenuto di polveri in soluzione pari a 2g/l. Le nanopolveri presenti nel deposito producono effetti sulla microdurezza, come riportato in Fig. 4. Il composito presente un massimo di 675 HV di microdurezza per una concentrazione di polveri nel bagno pari a 0,5 g/l. La Fig. 5 mostra la superficie dei compositi Ni-P-Al₂O₃ ottenuti con concentrazioni di allumina nel bagno comprese tra 0 e 4 g/l. Per concentrazioni di allumina fino a 3 g/l, sulla superficie dei depositi sono presenti degli agglomerati che diventano via via più evidenti al crescere della quantità di polveri disperse nel bagno. Ad un'analisi più attenta appare evidente sulla superficie dei depositi la presenza di fessure e cavità probabilmente dovute all'incorporazione delle particelle di allumina che sembra favorire la formazione di tunnelling all'interno dei depositi. Le par-

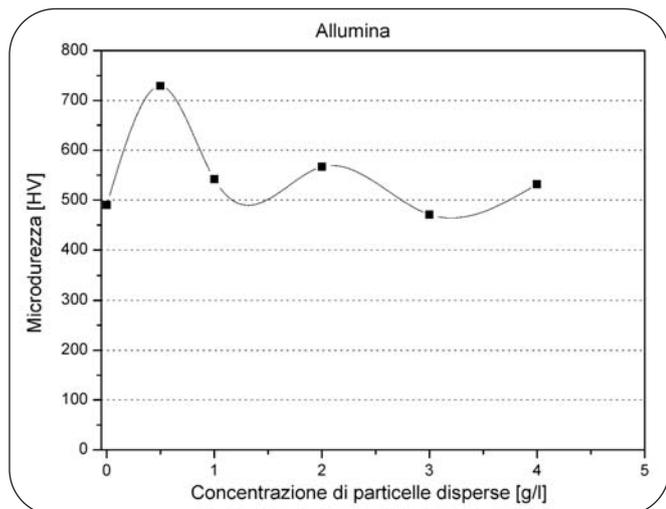


Fig. 7

Influenza della concentrazione di particelle di allumina disperse in soluzione sulla microdurezza.
Microhardness of Ni-P- Al₂O₃ composite as a function of particles content in the bath.

ticelle di allumina in soluzione hanno scarsa influenza sulla velocità di deposizione.

Le Fig. 6, 7 mostrano l'influenza della concentrazione di particelle di allumina disperse nel bagno sulle proprietà meccaniche dei depositi.

La massa asportata decresce in maniera quasi lineare all'aumentare della quantità di Al₂O₃ dispersa nel bagno, raggiungendo un minimo di 2 mg per un contenuto di allumina pari a 4 g/l.

La durezza presenta un massimo di 700 HV in corrispondenza di una concentrazione di particelle nel bagno pari a 0,5 g/l, quindi decresce leggermente portandosi ad un valore quasi costante di circa 600 HV per concentrazioni di Al₂O₃ superiori.

In Fig. 8 sono riportate le micrografie SEM di un composito Ni-P-SWNT (nanotubi a parete singola) ottenuti con concentrazioni crescenti di CNT dispersi nel bagno.

Per concentrazioni comprese tra 0,5 ed 2 g/l di CNT, sulla superficie del deposito sono presenti agglomerati e fessure. All'aumentare della quantità di nanotubi introdotti nel bagno, i depositi presentano una superficie liscia senza fessure.

La velocità di deposizione diminuisce leggermente con un minimo di 8 μm/h per una concentrazione di CNT pari a 2 g/l. La matrice presenta una struttura amorfa con un contenuto di P in peso compreso tra 9-10 %.

La presenza dei nanotubi di carbonio influenza notevolmente la resistenza ad usura del deposito. La massa asportata, Fig. 9, diminuisce da 3,5 mg a 0,5 mg per un incremento della concentrazione di CNT da 0 a 0,5 g/l. Quantità maggiori di nanotubi dispersi nel bagno incrementano ulteriormente la resistenza ad usura del deposito con un minimo nella curva di massa asportata pari a 0,25 mg per una concentrazione di CNT nel bagno pari a 2g/l.

La Fig. 10 mostra l'influenza della concentrazione di CNT sulla microdurezza. La curva presenta un massimo di 707 HV per una quantità di CNT in soluzione pari a 3 g/l.

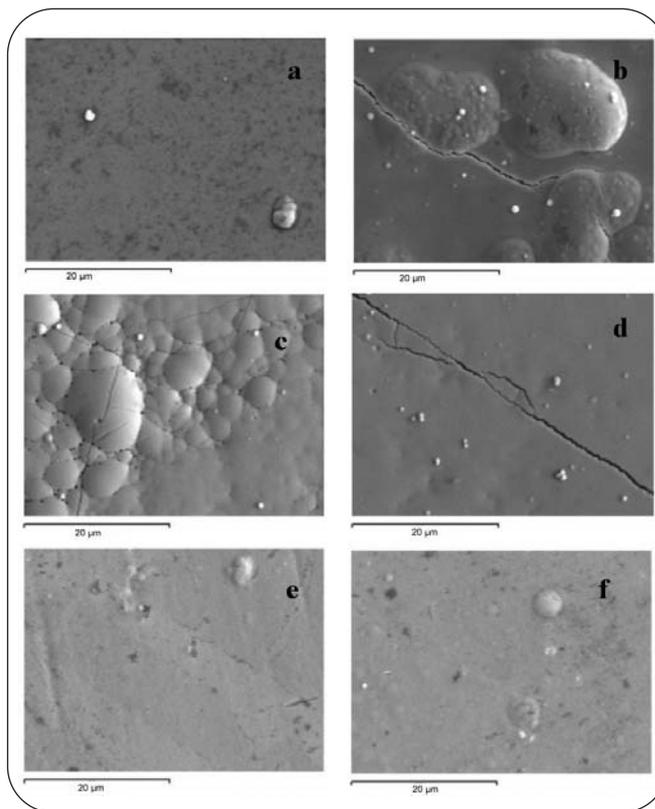


Fig. 8

Micrografia SEM della superficie di un deposito Ni-P (a), e di un deposito Ni-P-CNT ottenuto con 0,5 g/l (b), 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4 g/l (f) di particelle disperse.

SEM images of the surface for Ni-P (a) and for Ni-P-CNT with 0,5 g/l (b), 1 g/l (c), 2 g/l (d), 3 g/l (e), 4

CONCLUSIONI

Particelle nanometriche di B₄C, CNT e Al₂O₃ possono essere codepositate da un bagno di Ni-P autocatalitico per dar luogo a un rivestimento composito. In generale, l'incorporazione delle particelle nella matrice Ni-P contribuisce al miglioramento delle proprietà meccaniche e tribologiche, quali durezza e resistenza ad usura. L'incorporazione delle particelle all'interno della matrice non influenza la percentuale di fosforo nel deposito e la velocità di deposizione.

Nel caso di compositi Ni-P-CNT si è riscontrato un marcato aumento della resistenza ad usura dei rivestimenti sin dalle concentrazioni più basse di nanotubi dispersi. Nel caso di compositi Ni-P-B₄C e Ni-P-Al₂O₃ la presenza di particelle altera in maniera notevole la morfologia superficiale dei depositi portando alla formazione di aggregati, fessure e cavità che tuttavia non pregiudicano le caratteristiche meccaniche dei rivestimenti, che risultano comunque incrementate.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, "Electroless plating: fundamentals and application", AESF 1990

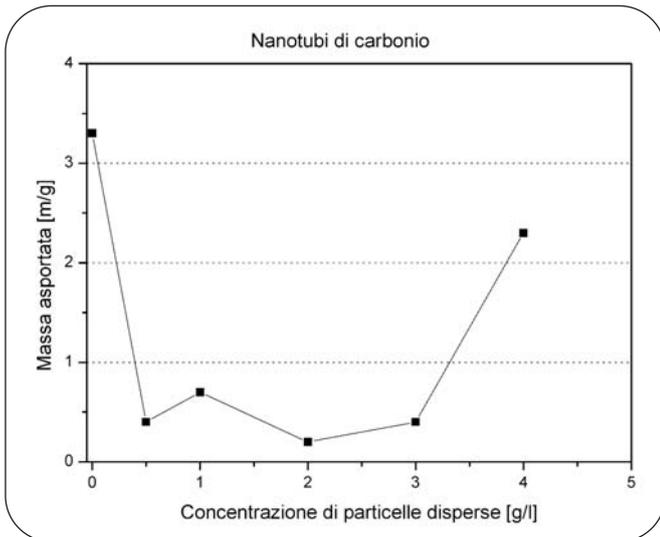


Fig. 9

Influenza della concentrazione di particelle disperse sulla massa asportata.

Wear of Ni-P-CNT composite as a function of particles content in the bath.

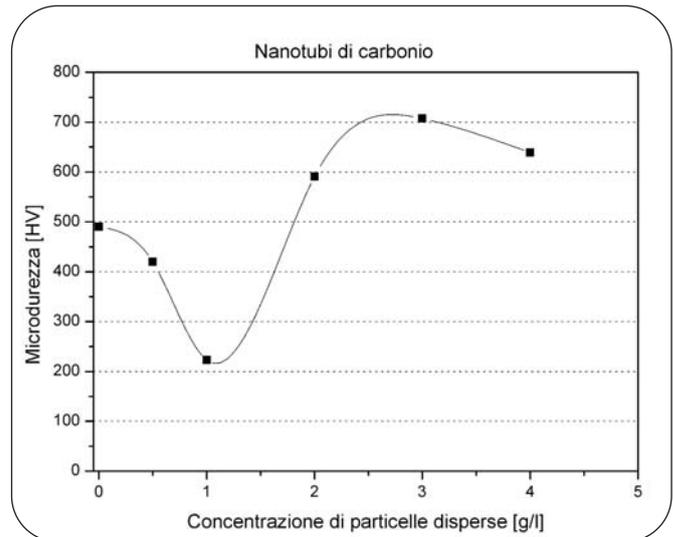


Fig. 10

Influenza della concentrazione di polveri disperse in soluzione sulla microdurezza dei compositi.

Microhardness of Ni-P-CNT composite as a function of particles content in the bath.

- [2] B. Bozzini, P.L. Cavallotti, A. Buratti, F. Kruger, *Oberflächentechnologie im Europa der 90er Jahre* 78, EAST 1990.
- [3] M. Ebrahimian-Hosseiniabadi, K. Azari-Dorcheh, S.M. Moonir Vanghefi, *Wear* 260 (2006) 123-127.
- [4] Okumira M., Tsunekawa Y., Saida T., Ichino R., *Surface and Coatings Technology* 169-170(2003) 112-115.
- [5] Monir Vanghefi S.M., Saatchi A., Ebrahimian-Hosseiniabadi M., *Surface and Coatings Technology* 168 (2003), 259-262.
- [6] Bozzini B., Martini C., Cavallotti P.L., Lanzoni E. *Wear* 225-229(1999), 806-813.

- [7] Bozzini B, Sidorov V.E., Dovgopool A.S., Bikurov J.P., *International Journal of Inorganic Materials*, 2(2000), 437-442.
- [8] Alirezaei S.H., Monir Vanghefi S.M., Salehi M., Saatchi A., *Surface and Coatings Technology* 184 (2004), 170-175.
- [9] Dai H., *Surface Science*, 500 (2002) 218-241.
- [10] Zhi Yang, Hui Xu, Meng-Ke Li, Yan-Li Shi, Yi Huang, Hu-Lin Li, *Thin Solid Films*, 466 (2004) 86-91.
- [11] Chen W.X., Tu J.P., Xu Z.D., Chen W.L., Zhang X.B., Cheng D.H., *Materials Letters*, 57 (2003) 1256-1260.
- [12] Zhi Yang, Hui Xu, Meng-Ke Li, Yan-Li Shi, Yi Huang, Hu-Lin Li, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 1001-1009.

ABSTRACT

ELECTROLESS DEPOSITION OF NI-P COMPOSITES

Keywords: composite, nickel, wear, coating

Autocatalytic deposition of nickel-phosphorus composites is carried out from a sodium hypophosphite bath containing up to 4 g/l of dispersed B₄C, CNT e Al₂O₃ particles with size 25-30 nm, 50-70 nm and with a diameter of 10-30 nm respectively. Morphology of the coatings is greatly affected by the codeposition of the particles. Entrapment of B₄C and Al₂O₃ particles within the Ni-P matrix induces the formation of agglomerates at the surface, which results

very rough (Figure 1 and 5). Addition of carbon nanotubes contributes to a levelling action during the growth of the deposit, Fig. 8. Deposition rate can be slightly affected by the dispersion of the particles in the bath; the phosphorus content in the Ni-P matrix is not influenced by the particles codeposition, with a concentration by weight of 10%, resulting in an amorphous structure of the matrix. Microhardness and wear resistance of the composites are investigated: both properties are highly influenced by the volume fraction of incorporated particles. It was observed a significant decrease of the worn mass in the tribological test for the Ni-P-CNT composite, Fig. 9.