

Julian Kubisztal<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>

Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

## ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE POWŁOK Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub>

Otrzymano elektrolityczne powłoki kompozytowe Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> przez jednoczesne elektroosadzanie niklu z proszkami molibdenu i powierzchniowo chemicznie poniklowanego proszku krzemu. Proces prowadzono na podłożu stalowym (St3S) z elektrolitu, w którym proszek molibdenu i krzemu utrzymywano w zawieszynie, stosując ciągłe mieszanie. Elektroosadzanie prowadzono w warunkach galwanostatycznych. Dla porównania w analogicznych warunkach prądowych otrzymano powłoki kompozytowe Ni+Mo. Metodą rentgenowskiej analizy ilościowej oraz rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej określono skład chemiczny powłok. Stwierdzono, że zawartość molibdenu i krzemu w powłoce Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> zależy od stosowanych warunków prądowych i ilości proszków w kąpeli. Wszystkie otrzymane powłoki zawierały powyżej 10% wag. Si<sub>Ni</sub> i około 30% wag. Mo (rys. 2). Przeprowadzono charakterystykę morfologii powierzchni za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, natomiast do szacunkowej oceny przyczepności powłok do podłoża wykorzystano metodę siatki nacięć. Otrzymane powłoki Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> były dobrze przyczepne do podłoża i nie wykazywały pęknięć. Ponadto cechowały się znacznie rozwiniętą topografią powierzchni (rys. 3). Metodą rentgenowskiej analizy fazowej określono skład jakościowy. Powłoki kompozytowe składają się z osnowy niklowej, w którą wbudowany jest krystaliczny molibden lub molibden i krzem (rys. 4). Grubość powłok mieści się w zakresie 100÷160 μm i zależy od ich rodzaju, gęstości prądu osadzania i ilości proszku zdyspergowanego w kąpeli (rys. 5).

Słowa kluczowe: nikiel, molibden, krzem, elektrolityczne powłoki kompozytowe, galwanostatyczne osadzanie

## THE ELECTROLYTICAL OBTENTION OF Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> LAYERS

Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> composite coatings were prepared by co-deposition of nickel with molybdenum and silicon powders on a carbon steel substrate (St3S) from a nickel solution in which molybdenum and silicon particles were suspended by stirring. The silicon powder was covered with electroless plated nickel. Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> coatings have been electrodeposited under galvanostatic conditions. For comparison Ni+Mo composite coatings were obtained under analogous current conditions. Chemical composition was determined by X-ray fluorescence spectroscopy method, and quantitative X-ray analysis. It was stated, that chemical composition depends on both the galvanic conditions under which the coatings were obtained and the quantity of powders in the bath. All coatings contain above 10 wt.% Si<sub>Ni</sub> and approx 30 wt.% of molybdenum (Fig. 2). Surface morphology was investigated by scanning microscope, additionally incision mesh method was applied to evaluate coatings adhesion to the substrate. It was observed that Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> coatings were of good adhesive to the substrate. No internal stresses causing their cracking were observed. Furthermore, these coatings exhibit large development of the surface (Fig. 3). The phase composition, determined by qualitative X-ray analysis of obtained coatings shows, the presence of crystalline Mo or Mo and Si phases built into Ni matrix (Fig. 4). The thickness of the coatings was about 100÷160 μm and depends on their kind, current density, and quantity of powder in the bath (Fig. 5).

Key words: nickel, molybdenum, silicon, electrolytic composite layers, galvanostatic deposition

## WSTĘP

Istnieje możliwość otrzymywania powłok kompozytowych, wytwarzanych metodą elektrolityczną. Szczególną rolę mogą odgrywać takie powłoki, które obok metalicznej osnowy zawierają metaliczny składnik kompozytu, związek chemiczny bądź fazę międzymetaliczną. Wbudowanie metalicznego proszku w strukturę osnowy pozwala na otrzymanie nowego rodzaju materiału kompozytowego. Zaletą elektrolitycznego sposobu otrzymywania powłok kompozytowych jest prawie jednorodne wymieszanie składnika kompozytu w molekularnie rozdrobionej osnowie metalicznej. Stan taki uzyskuje się stosunkowo niskimi nakładami energii bez konieczności stosowania wysokich temperatur, długotrwałego,

mechanicznego mieszania lub innych procesów ujednorodniających.

Powłoki kompozytowe o osnowie niklowej są powszechnie znane ze względu na szczególne właściwości niklu, który charakteryzuje się dobrą odpornością korozyjną podczas pracy w agresywnych środowiskach, a także wysoką aktywnością katalityczną w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru [1-3].

Krzemki metali przejściowych, np. takie jak: MoSi<sub>2</sub>, Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Mo<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>, wykorzystuje się jako nowe materiały służące do pracy w podwyższonej temperaturze lub środowiskach agresywnych [4-10]. Są zwykle twar-

<sup>1</sup> mgr, <sup>2</sup> prof. dr hab.

de, trudno topliwe, posiadają umiarkowaną gęstość oraz wysoką odporność w środowiskach utleniających. Ponadto posiadają doskonałe własności tribologiczne, tj. przyczepność i odporność na ścieranie, natomiast wadą w zastosowaniach aplikacyjnych jest ich kruchość w temperaturach pokojowych. Krzemki metali otrzymywane są przez konwencjonalne stapianie składników lub metodą metalurgii proszków włącznie ze spiekaniem, prasowaniem na gorąco lub metodą SHS [7, 10]. Jednakże wysoki punkt topnienia pierwiastków wchodzących w skład tych związków i stosunkowo duża ilość powstających zanieczyszczeń w procesie produkcji powoduje ograniczenie ilości uzyskiwanych „czystych” faz międzymetalicznych, ponadto konwencjonalne metody wymagają dostarczenia dużych ilości energii. Dlatego celowe jest szukanie nowych sposobów otrzymywania krzemków metali przejściowych, które ze względu na inny sposób ich wytwarzania mogą mieć jeszcze lepsze własności wytrzymałościowe [4-7]. Metoda elektrolitycznego osadzania nie była dotąd stosowana do uzyskania powłok kompozytowych Ni+Mo+Si, które mogą służyć jako substrat do syntezy krzemków metali w strukturze powłoki.

Celem pracy jest zatem elektrolityczne otrzymanie i określenie wpływu gęstości prądowej oraz rodzaju i ilości proszku krzemu w kąpielu na strukturę i skład chemiczny powłok Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub>.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Elektrolityczne powłoki kompozytowe otrzymywano z podstawowej kąpielu o składzie: 0,3 mol/dm<sup>3</sup> NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O; 0,19 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl; 0,13 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; 0,12 mol/dm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COONa; 0,1 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>, do której dodano odpowiednich ilości proszku Mo lub Si. Kąpiel przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.).

W celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo+Si stosowano dwa rodzaje proszku Si. W pierwszym przypadku do kąpielu dodano 20 g/dm<sup>3</sup> proszku Si (Ø 45 µm, 99,5% Si firmy Aldrich). W celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> stosowano proszek krzemu wstępnie poniklowany Si<sub>Ni</sub> zgodnie z ogólnie przyjętą procedurą [11] w ilości 20, 40, 50 i 60 g/dm<sup>3</sup>. W celu otrzymania powłok kompozytowych Ni+Mo

do kąpielu podstawowej dodano proszku molibdenu (Ø 150 µm, 99,9% Mo firmy Aldrich) w ilości 10 g/dm<sup>3</sup> kąpielu. Temperatura pracy kąpielu wynosiła 293 K. Każdorazowo przed osadzaniem powłok określano i regulowano pH roztworu, utrzymując je w przedziale 5,4÷5,8.

Elektroosadzanie powłok prowadzono na podłożu z blachy stalowej (stal niestopowa St3S zawierająca

około 0,3% C). Powierzchnia płytki, na której prowadzono proces osadzania wynosiła 4 cm<sup>2</sup>. Powłoki osadzano jednostronnie, drugą stronę izolowano odpornym chemicznie klejem typu DISTAL. Powierzchnię podłoża czyszczono mechanicznie za pomocą papieru ściernego, a następnie chemicznie poprzez zanurzenie w stężonym kwasie solnym i płukanie w wodzie destylowanej. W celu dokładnego odfuszczenia i jednoczesnej aktywacji powierzchni podłoża oraz uzyskania dobrej przyczepności powłok płytki dodatkowo poddano czyszczeniu elektrochemicznemu w kąpielu o składzie 170 g/dm<sup>3</sup> NaOH i 170 g/dm<sup>3</sup> C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>Na w temperaturze około 353 K przy  $j = 0,3$  A/cm<sup>2</sup>. Po wytrawieniu próbki dokładnie płukano, suszono, a następnie ważono.

Jako anodę stosowano siatkę platynową o powierzchni 1 dm<sup>2</sup>. Odległość katody od anody wynosiła około 5 cm. Kąpiel mieszało mechanicznie z szybkością 200 obr/min<sup>-1</sup>. Grubość powłok kompozytowych oszacowano w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy powłok. Wszystkie powłoki osadzono, stosując metodę stałoprądową przy gęstości prądu  $j = 100, 150, 200, 250, 300$  mA/cm<sup>2</sup> i ładunku  $Q = 500$  C/cm<sup>2</sup>.

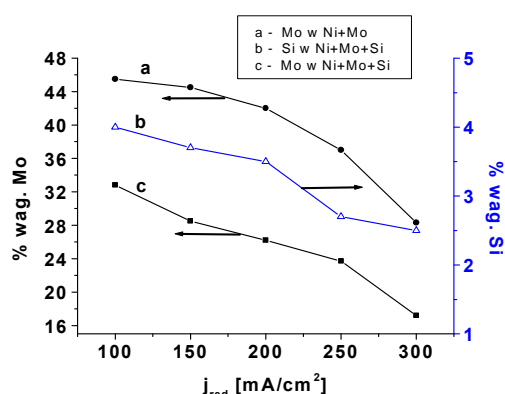
Do scharakteryzowania morfologii powierzchni powłok kompozytowych zastosowano skaningowy mikroskop elektronowy Hitachi S-4200(4). Wykorzystano metodę siatki nacięć PN-EN-ISO 2409; PN-80/C-81531 oraz [12] do szacunkowej oceny przyczepności powłoki do podłoża według zasady dobry/zły.

Ilościową analizę chemiczną powłok Ni+Mo przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej za pomocą dyfraktometru zaopatrzonego w przystawkę typu TUR-M-62 z płaskim kryształem LiF oraz wzorce wykonane ze sprasowanych i ujednorodnionych proszków niklu i molibdenu. Metodą rentgenowskiej analizy fazowej określono skład jakościowy i ilościowy powłok Ni+Mo+Si. Wykorzystując dyfraktometr firmy Philips i promieniowanie lampy CuK<sub>α</sub> ( $U = 40$  kV;  $I = 20$  mA), prowadzono rejestrację dyfraktogramów metodą krokową. Posłużyły one do jakościowej identyfikacji fazowej z wykorzystaniem kart ICDD. Do ilościowej analizy fazowej użyto metody wzorca zewnętrznego i metodę macierzy. Wybrano leżące najbliżej siebie nienakładające się, najsilniejsze refleksy pochodzące od trzech faz, tj.: Si (111), Mo (110), Ni (111) [13-15].

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

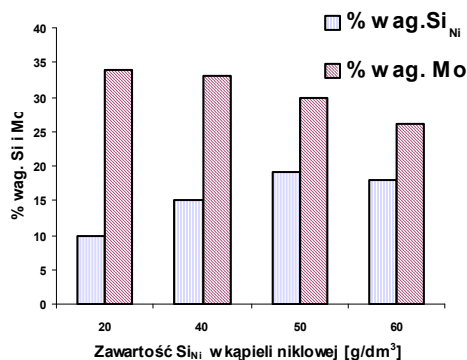
Zawartość molibdenu w powłokach Ni+Mo+Si mieści się w zakresie od 17 do 33% wag. i jest mniejsza niż w powłokach Ni+Mo (od 28 do 46% wag.) (rys. 1). Powodem mniejszej zawartości molibdenu w powłokach Ni+Mo+Si prawdopodobnie jest obecność proszku krzemu w kąpielu, który dodatkowo wbudowuje się do powłoki i ogranicza współosadzanie niklu i wbudowanie

molibdenu do powłoki. Zarówno w powłokach Ni+Mo+Si, jak i Ni+Mo zawartość molibdenu maleje ze wzrostem gęstości prądu osadzania (rys. 1 - krzywe a, c). Powodem spadku zawartości molibdenu w powłokach może być częściowa desorpcja jonów niklowych z powierzchni cząstek zawiesiny molibdenu w kąpeli spowodowana wzrostem gęstości prądu katodowego. Taki pogląd zgodny jest z adsorpcyjnym modelem tworzenia powłoki kompozytowej [16]. Zawartość krzemu w powłokach Ni+Mo+Si otrzymanych metodą stałoprądową z kąpeli zawierającej 20 g/dm<sup>3</sup> krzemu niepoddanego chemicznemu niklowaniu mieści się w zakresie od 2,5 do 4% wag. i także maleje ze wzrostem gęstości prądu (rys. 1 - krzywa b).



Rys. 1. Zależność składu chemicznego powłok od gęstości prądu osadzania  $j$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$

Fig. 1. Chemical composition of the coatings in dependence on deposition current density  $j$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$



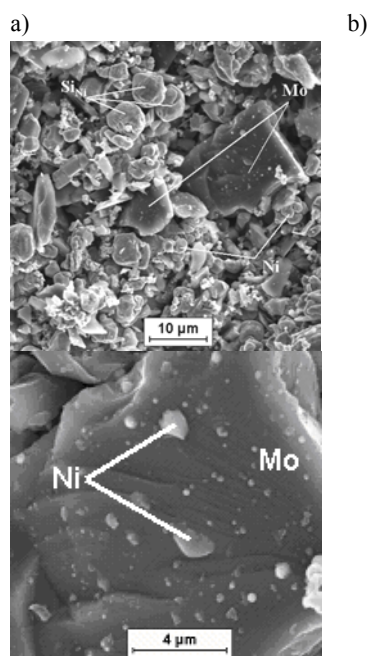
Rys. 2. Zależność składu chemicznego powłok od ilości proszku Si<sub>Ni</sub> w kąpeli  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$

Fig. 2. Chemical composition of the coatings in dependence on quantity of Si<sub>Ni</sub> powder in bath  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$

W celu zwiększenia zawartości Si w powłoce kompozytowej przyjęto, że jony niklowe będą łatwiej adsorbowały się na metalicznej powierzchni chemicznie poniklowanego krzemu. Dodanie do kąpeli takiej samej ilości wstępnie poniklowanego Si<sub>Ni</sub> (20 g/dm<sup>3</sup>) spowodowało podwyższenie zawartości krzemu w powłoce do około 10% wag., przy czym zawartość molibdenu nie uległa zmianie. Wzrost zawartości proszku S<sub>Ni</sub> w kąpeli do 50 g/dm<sup>3</sup> spowodował wzrost zawartości

krzemu w powłoce do około 19% wag. oraz jednocześnie zmniejszenie się zawartości molibdenu do około 29% wag. Stwierdzono, że dalsze zwiększanie zawartości proszku krzemu w kąpeli wpływało już nieznacznie na zmianę zawartości Si w powłoce, natomiast powoduje zmniejszenie zawartości molibdenu. Znaczne podwyższenie zawartości krzemu w powłoce Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> świadczy o tym, że procesy adsorpcji jonów Ni<sup>2+</sup> i migracji zawiesiny proszku Si<sub>Ni</sub> w kierunku katody przebiegają łatwiej na poniklowanym niż na surowym proszku krzemu oraz przy większej jego zawartości w kąpeli.

Powłoki Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> charakteryzowały się szarą matową powierzchnią, były dobrze przyczepne do podłoża i nie wykazywały pęknięć. Analiza zdjęć wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała, że charakterystyczną cechą morfologii powierzchni warstw Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> jest znacznie rozwinięta topografia powierzchni. Obserwuje się obecność zróżnicowanych w swej formie cząstek poniklowanego Si<sub>Ni</sub> obok znacznie większych cząstek molibdenu wbudowanych w osnowę kompozytu. Osnowę kompozytu tworzą krystaliny elektrolitycznie osadzonego niklu zarówno wzrastające na powierzchni wbudowywanych ziaren kompozytu Si<sub>Ni</sub> i Mo (co także potwierdza adsorpcyjny model tworzenia warstw kompozytowych), jak i na samej osnowie. W miarę procesu elektroosadzania następuje wbudowanie i „otulanie” ziaren Si<sub>Ni</sub> i Mo w powłokę kompozytu (rys. 3).



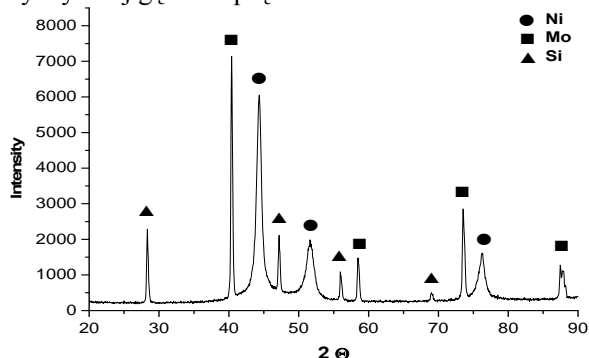
Rys. 3. Morfologia powierzchni powłok Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$ )

Fig. 3. Surface morphology of the Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> coatings ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$ )

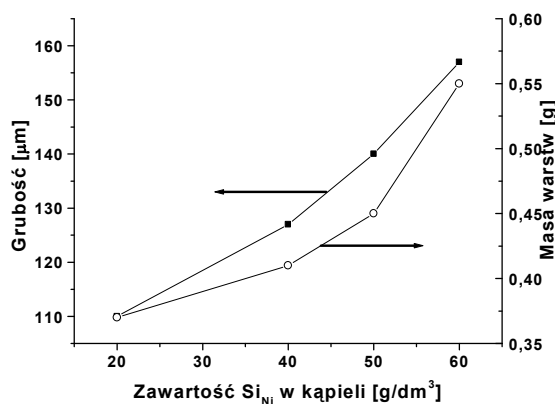
Skład fazowy wszystkich otrzymanych warstw Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> jest identyczny i nie zależy od stosowanych

warunków osadzania. Na wszystkich dyfraktogramach występują refleksy dyfrakcyjne pochodzące od niklu, czyli fazy tworzącej osnowę kompozytu, oraz krystalicznych proszków Mo i Si (rys. 4). Taki skład fazowy potwierdza kompozytowy charakter tych warstw.

Grubość obliczona w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy warstw zależy od gęstości prądu osadzania i wynosi 100÷130 μm dla warstw Ni+Mo, natomiast dla warstw Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> mieści się w przedziale 110÷160 μm. Maksymalną grubość powłok uzyskano przy najniższej gęstości prądu ich otrzymywania, tj.  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ . Spowodowane to może być mniejszą szybkością współwydzielania wodoru przy niższej niż przy wyższej gęstości prądu osadzania.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski warstwy kompozytowej Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub>  
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> coating



Rys. 5. Zależność grubości i mas powłok Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> od ilości proszku Si<sub>Ni</sub> w kąpeli  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$

Fig. 5. Mass and thickness of the coatings in dependence on quantity of Si<sub>Ni</sub> powder in bath  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ,  $Q = 500 \text{ C/cm}^2$

Grubość warstw Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> zależy także od ilości proszku Si<sub>Ni</sub> zdyspergowanego w kąpeli niklowej. Zarówno masa, jak i grubość warstw Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> rośnie wraz ze wzrostem ilości proszku krzemu w kąpeli (rys. 5), spowodowane to jest tym, że wraz ze wzrostem stężenia Si<sub>Ni</sub> w kąpeli pojawia się możliwość łatwiejszego wbudowania większej ilości proszków w osnowę kompozytu.

## WNIOSKI

Powłoki były dobrze przyczepne do podłoża, nie wykazywały pęknięć oraz cechowały się znacznie rozwiniętą topografią powierzchni. Zawartość molibdenu w powłokach jest zależna od gęstości prądu oraz od ilości proszku Si w kąpeli. Wzrost ilości proszku Si<sub>Ni</sub> od 20 do 60 g/dm<sup>3</sup> powoduje obniżenie zawartości molibdenu od 33 do 26% wag. w powłokach Ni+Mo+Si<sub>Ni</sub> (0,100 A cm<sup>-2</sup>). Zawartość krzemu w powłokach jest zależna od gęstości prądu oraz od rodzaju proszku Si tworzącego zawiesinę w kąpeli. Wzrost gęstości prądu od 0,100 do 0,300 A cm<sup>-2</sup> powoduje obniżenie zawartości krzemu od około 4 do 2,5% wag. Powłoki kompozytowe o maksymalnej zawartości krzemu wynoszącej około 19% wag. otrzymano przy gęstości prądu równej 0,100 A cm<sup>-2</sup> po przepuszczeniu ładunku elektrycznego równego 500 C cm<sup>-2</sup> z kąpeli zawierającej 50 g dm<sup>-3</sup> chemicznie poniklowanego proszku krzemu. Stosowanie poniklowanego proszku krzemu powoduje zwiększenie jego ilości w powłokach kompozytowych. Otrzymane powłoki kompozytowe składają się z osnowy niklowej, w którą wbudowany jest krystaliczny molibden lub molibden i krzem. Grubość powłok mieści się w zakresie 100÷160 μm i zależy od ich rodzaju, gęstości prądu osadzania i ilości proszku zdyspergowanego w kąpeli.

*Praca finansowana ze środków KBN Projekt Nr 3T08C 028 26.*

## LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113.
- [2] Budniok A., *Materiały elektrodowe stosowane w organicznej syntezie elektrochemicznej*, Prace Naukowe UŚI. Nr 1352, 1993.
- [3] Łosiewicz B., Stępień A., Gierlotka D., Budniok A., *Thin Solid Films* 1999, 349.
- [4] Lu X.D., Wang H.M., High-temperature slipping wear behaviors of laser clad Mo<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si/NiSi metal silicide composite coatings, *Applied Surface Science* 2003, 214, 190-195.
- [5] Lu X.D., Wang H.M., Microstructure and dry sliding wear properties of laser clad Mo<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>Si/NiSi metal silicide composite coatings, *Journal of Alloys and Compounds* 2003, 359, 287-291.
- [6] Erik Ström, Ji Zhang, Sten Eriksson, Changhai Li, Di Feng, The influence of alloying elements on phase constitution and microstructure of Mo<sub>3</sub>M<sub>2</sub>Si<sub>3</sub> (M = Cr, Ti, Nb, Ni, or Co), *Materials Science and Engineering A* 2002, 329-331, 289-294.
- [7] Pengchao Kang, Zhonga Yin, Phase formation during annealing as milled powders of molybdenum disilicide, *Materials Letters* 2003, 57, 4412-4417.
- [8] Schneibel J.H., Sekhar J.A., Microstructure and properties of MoSi<sub>2</sub>-Mo-B and MoSi<sub>2</sub>-Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> molybdenum silicides, *Materials Science and Engineering* 2003, A 340, 204-211.
- [9] Iizuka T., Kita H., Oxidation mechanism of Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> particle in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> matrix composite at 750°C, *Materials Science and Engineering* 2004, A 366, 10-16.

- [10] Aidang Shan, Hitoshi Hashimoto, Yong-Ho Park, Tailoring the microstructure of molybdenum disilicide matrix composites with Nb additions, *Journal of the European Ceramic Society* 2004, 24, 363-368.
- [11] Bagdach S., Biestek T., Biestekowa T., Czajka K., Gębal-  
ski S., Krokosz A., Paszek T., Rudzki J., Samołyk A.,  
Socha J., Syrek J., Szmidt K., Weber J., Żak T., *Poradnik  
galwano-technika*, PWT, Warszawa 1961.
- [12] Biestek T., Sękowski S., *Metody badań powłok metalo-  
wych*, WNT, Warszawa 1973.
- [13] Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K., *J. Appl. Cryst.*  
1976, 9, 169-74.
- [14] Knudsen T., *X-Ray Spectrometry* 1981, 10 (2), 54-6.
- [15] David Hay, *Quantitative Analysis (QXRD) CSIRO Manu-  
facturing Science and Technology*, Clayton South MDC,  
Clayton 3169.
- [16] Celis J.P., Roos J.R., Buelens C., Fransaer J., *Trans. Inst.  
Metal Finish.* 1991, 69, (4), 133-139.

Recenzent  
Barbara Surowska