

Joanna Panek¹, Antoni Budniok²

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

WPŁYW OBRÓBKI CIEPLNEJ NA ODPORNOŚĆ KOROZYJNĄ ELEKTROLITYCZNYCH POWŁOK NIKLU Z TYTANEM, MOLIBDENEM LUB WANADEM

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Me (Me = Ti, Mo, V) otrzymano drogą osadzania niklu z elektrolitu zawierającego zawieszinę proszku molibdenu, tytanu lub wanadu. Warstwy osadzano na podłożu stalowym (St3S) w warunkach galwanostatycznych. Do badań korozyjnych wybrano warstwy zawierające porównywalną ilość składnika proszkowego: około 20% at. Badania składu fazowego osadzonych warstw Ni+Me, przeprowadzone metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, wykazały, że składają się one z krystalicznej fazy niklu i wbudowanego molibdenu, tytanu lub wanadu (rys. 1a-c). Charakterystykę morfologii powierzchni oraz zglądów poprzecznych warstw, przed i po obróbce cieplnej, przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego (rys. rys. 2 i 3). Stwierdzono, że wprowadzenie proszku molibdenu, tytanu lub wanadu do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstw charakteryzujących się dużym rozwinięciem i bogatą topografią powierzchni. Obecność skupisk elektrolitycznego niklu osadzonych na powierzchni wbudowanych cząstek proszku metalicznego potwierdza adsorpcyjny mechanizm osadzania tych warstw. Obróbkę cieplną warstw kompozytowych prowadzono w próżni w zakresie temperatur 800+950°C w zależności od rodzaju warstwy. Obróbka ta prowadzi do zmian morfologii powierzchni i składu fazowego warstw. W wyniku zachodzącej reakcji w stanie stałym w warstwie Ni+Ti powstaje faza międzymetaliczna Ni₃Ti, w warstwie Ni+Mo tworzy się związek Ni₃Mo oraz roztwór stały molibdenu w niklu, a w warstwie Ni+V - jedynie roztwór stały wanadu w niklu (rys. 1d-f). Badania korozyjne warstw kompozytowych prowadzono w środowisku alkalicznym (5M KOH). Miarą odporności korozyjnej warstw były wartości potencjału i prądu korozyjnego - E_{kor} i j_{kor} , wyznaczone metodą Stern, a także wartość oporu polaryzacji - R_p i zużycia korozyjnego w mm/rok (tab. 1). Wyznaczone wartości tych parametrów porównywano z wartościami uzyskanymi dla osnowy niklowej. Stwierdzono, iż zmiany składu fazowego i morfologii powierzchni powstałe w wyniku obróbki cieplnej warstw powodują wzrost odporności korozyjnej, czego dowodem są niższe wartości prądu i zużycia korozyjnego, a także wzrost wartości potencjału korozyjnego i oporu polaryzacji. Najwyższą odporność korozyjną wykazywała warstwa Ni+Ti.

Słowa kluczowe: nikiel, molibden, tytan, wanad, elektrolityczne warstwy kompozytowe, związki międzymetaliczne, odporność korozyjna

THE INFLUENCE OF THERMAL TREATMENT ON THE CORROSION RESISTANCE OF ELECTROLYTICAL NICKEL COATINGS CONTAINING MOLYBDENUM, TITANIUM OR VANADIUM

Electrolytic composite layers Ni+Me (Me = Mo, Ti, V) were obtained by electrolytic deposition of nickel from an electrolyte containing Mo, Ti or V powder suspension. The layers were plated on steel base (St3S) under galvanostatic conditions. Corrosion tests were conducted on the layers containing comparable amount of incorporated metallic powder: about 20 at.%. The results of structural investigation of the obtained layers by the X-ray diffraction method show, that they consist in crystalline phase of nickel and incorporated Mo, Ti or V (Fig. 1a-c). Surface morphology of obtained layers as well as the cross-sectional images of obtained layers, before and after thermal treatment, were investigated by scanning microscope (Figs 2, 3). It was stated, that incorporation of metallic powder into the electrolytic nickel matrix causes the obtaining of layers characterized by great, developed surface area. The presence of electrolytical nickel nano-agglomerates plated on metallic powder particles confirms the adsorption mechanism of layers' deposition. Thermal treatment of Ni+Me composite layers was conducted in vacuum, at a temperature of 800+950°C, depending on the kind of layer. Thermal treatment changes the surface morphology and phase composition of the layers. As a result of solid-state reaction in Ni+Ti layer Ni₃Ti intermetallic compound is arising. Thermal treatment of Ni+Mo layer leads to obtaining Ni₃Mo phase and Mo(Ni) solid solution, whereas in Ni+V layer only V(Ni) solid solution is formed (Fig. 1d-f).

Corrosion tests of Ni+Me composite layers were conducted in alkaline environment (5M KOH). As a measure of corrosion resistance served the corrosion potential and current values - E_{kor} and j_{kor} , determined by Stern method, as well as the polarization resistance - R_p and the corrosion rate in mm/year (Tab. 1). The values of these parameters were compared to the values determined for nickel matrix. It was stated, that the changes of surface morphology and phase composition arising as a result of thermal treatment of the layers improved their corrosion resistance, what is confirmed by their lower corrosion current density and the corrosion rate, and by the higher values of corrosion potential and polarization resistance (Tab. 1). The highest corrosion resistance exhibits Ni+Ti layer.

Key words: nickel, titanium, molybdenum, vanadium, electrolytic composite layers, intermetallic compounds, corrosion resistance

¹ mgr, ² prof. dr hab.

WSTĘP

Elektrolityczne powłoki niklowe zawierające proszki metali d-elektronowych, zwłaszcza takich jak tytan, molibden czy wanad, stanowią nową, interesującą klasę materiałów elektrodowych w elektrochemii. W literaturze można spotkać wiele prac dotyczących elektrochemicznych właściwości stopów niklu z wymienionymi metalami oraz ich związków międzymetalicznych. Stosowane są one głównie jako materiały elektrodowe do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym lub też do jego akumulacji [1-18]. Natomiast warstwy zawierające proszek tytanu, molibdenu czy wanadu jako składnik kompozytu zabudowany do osnowy niklowej są rzadko spotykane w literaturze, a zatem charakterystyka ich właściwości wymaga przeprowadzenia szczegółowych badań. Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Ti, Ni+Mo i Ni+V były już badane pod kątem ich przydatności jako materiałów katodowych do wydzielania wodoru w środowisku alkalicznym, a wyniki tych badań przedstawiono w naszych poprzednich pracach [19-21]. Stwierdzono, że warstwy te charakteryzują się wyższą aktywnością w procesie wydzielania wodoru w stosunku do elektrody niklowej, co wynika zarówno z synergetycznego oddziaływania osnowy niklowej z zabudowanymi metalami d-elektronowymi, jak również z bardzo rozwiniętej, chropowatej powierzchni tych warstw.

Stopy niklu z molibdenem, wanadem i tytanem często wykazują stosunkowo niską trwałość podczas pracy w silnie alkalicznym środowisku. Jako przyczynę tego zjawiska autorzy podają częściowe roztwarzanie się aktywnego składnika jak molibden czy wanad w silnie alkalicznym środowisku oraz podatność tych materiałów na utlenianie. Jako sposób poprawy trwałości i odporności korozyjnej proponuje się obróbkę cieplną [22-25]. Stąd też w badaniach nowych materiałów elektrodowych, jakimi są warstwy kompozytowe zawierające proszki Ti, Mo i V, konieczne jest określenie ich odporności korozyjnej oraz zbadanie wpływu obróbki cieplnej na tę odporność.

Celem niniejszej pracy było zatem przeprowadzenie charakterystyki fizykochemicznej elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni+Me (Me = Ti, Mo, V) o porównywalnej zawartości proszku metalicznego (20% at.), obejmującej badania morfologii powierzchni i składu fazowego tych warstw, a także określenie ich odporności korozyjnej przed i po przeprowadzonej obróbce cieplnej.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy kompozytowe Ni+Me otrzymywano z kąpieli o składzie: 0,5M NiSO₄·7H₂O, 0,5M NH₄Cl i 0,1M C₆H₅O₇Na₃·2H₂O, do której dodawano odpowiedniego proszku metalicznego. Stosowano następujące proszki metaliczne: molibden (Aldrich, 99% Mo,

100 mesh, maksymalna średnica ziarna około 150 μm), tytan (Aldrich, 99,98% Ti, 325 mesh, maksymalna średnica ziarna około 45 μm) i wanad (Aldrich, 99,5% V, 325 mesh, maksymalna średnica ziarna około 45 μm). W celu określenia wpływu ilości proszku metalicznego w kąpieli galwanicznej na skład chemiczny warstw Ni+Mo, Ni+Ti oraz Ni+V zastosowano dwa rodzaje kąpieli (A i B), różniące się zawartością dyspergowanego proszku. W przypadku warstw Ni+Mo i Ni+Ti ilości te wynosiły odpowiednio: 6 i 3 g·dm⁻³, a dla warstw Ni+V: 10 i 5 g·dm⁻³. Wszystkie warstwy osadzano na podłożu stalowym St3S, w warunkach galwanostatycznych w zakresie gęstości prądu osadzania 150÷300 mA/cm² przy zachowaniu stałej wartości przepływającego ładunku Q = 360°C. Temperatura pracy kąpieli wynosiła 50°C, zaś pH utrzymywano w granicach 3,5÷4,5. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszanemu mechanicznemu (150 obr/min), zapewniając utrzymanie proszku tytanu w postaci zawiesiny. W celu wykonania badań porównawczych otrzymano również warstwy niklowe z kąpieli niezawierającej proszku tytanu.

Analizę składu chemicznego warstw prowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej przy wykorzystaniu przystawki do aparatu rentgenowskiego typu TUR-M 62 oraz wzorców przygotowanych we własnym zakresie. Zawartość wbudowanego składnika kompozytu zależała zarówno od zawartości proszku metalicznego w kąpieli, jak i od gęstości prądu osadzania. Szczegółowe omówienie zależności składu chemicznego tych warstw od warunków ich elektrolitycznego otrzymywania zostało przedstawione w poprzednich pracach [20-21, 26]. Dla celów niniejszej pracy wybrano warstwy zawierające porównywalną ilość wbudowanego składnika metalicznego, wynoszącą około 20% at.

Otrzymane warstwy poddano obróbce cieplnej w celu otrzymania nowych materiałów zawierających roztwory stałe lub związki międzymetaliczne, powstające w wyniku zachodzącej reakcji w stanie stałym. Obróbki cieplnej dokonywano w próżni, czas wygrzewania wynosił 3 godziny. Temperatura obróbki warstw wynosiła: 800°C dla Ni+Mo, 950°C dla Ni+Ti, a 900°C dla Ni+V.

Badania składu fazowego warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr Philips oraz promieniowanie lampy CuK_α. Warunki pracy lampy: U = 40 kV, I = 20 mA. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового 20° < 2θ < 90°, przy szybkości przesuwu licznika 2°·min⁻¹. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej z wykorzystaniem kart ICDD. Obliczono również wielkości krystalitów niklu przy użyciu metody Halla oraz wielkość naprężeń sieciowych drugiego rodzaju (<da/a>).

Badania morfologii powierzchni oraz zglądów poprzecznych warstw przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Hitachi S-4200(4), wyposażonego w system do mikroanalizy rentgenowskiej typu EDS firmy Noran.

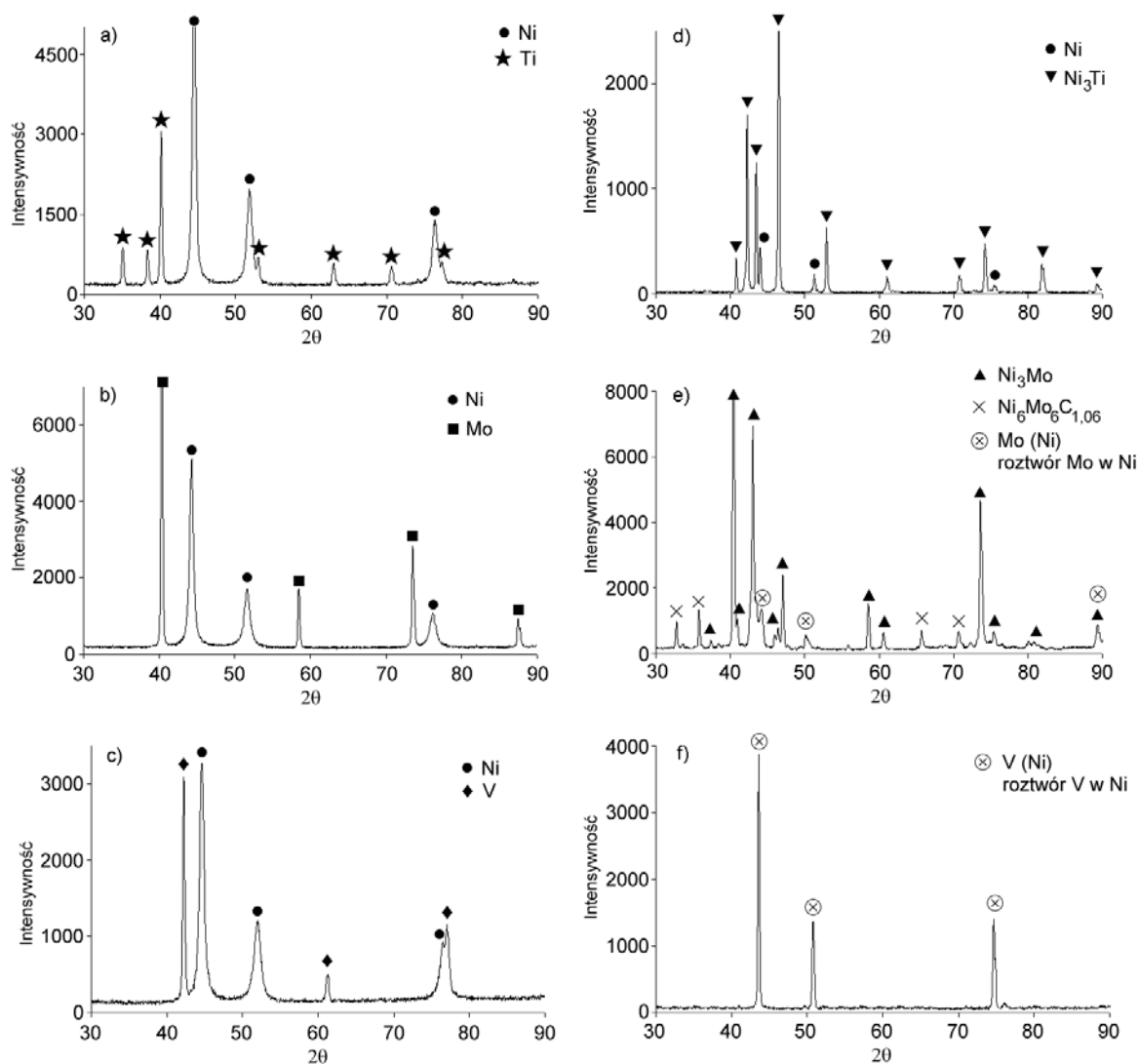
Badania odporności korozyjnej prowadzono w środowisku alkalicznym (5M KOH), w trójelektrodeowym naczynku, przy wykorzystaniu zestawu elektrochemicznego AUTOLAB. Elektrode roboczą stanowiła badana warstwa Ni+Me, elektrodą odniesienia była elektroda tlenkowo-ręciowa, a elektrodą pomocniczą - siatka platynowa. Pomiarów prowadzono w temperaturze pokojowej. Badania korozyjne warstw przeprowadzono klasycznymi metodami, obejmującymi pomiar potencjału obwodu otwartego i zarejestrowanie zależności $j = f(E)$ w zakresie $\pm 0,15$ V w stosunku do zmierzonego potencjału obwodu otwartego, przy szybkości narastania potencjału 0,001 V/s. Zależność ta była podstawą do wyznaczenia metodą Sterna wartości gęstości prądu korozyjnego i potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacji jako miary odporności korozyjnej. Dodatkowo, okreś-

lono współczynniki nachylenia prostych Tafela - b_a i b_k oraz szybkość korozji badanych powłok (w mm/rok).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

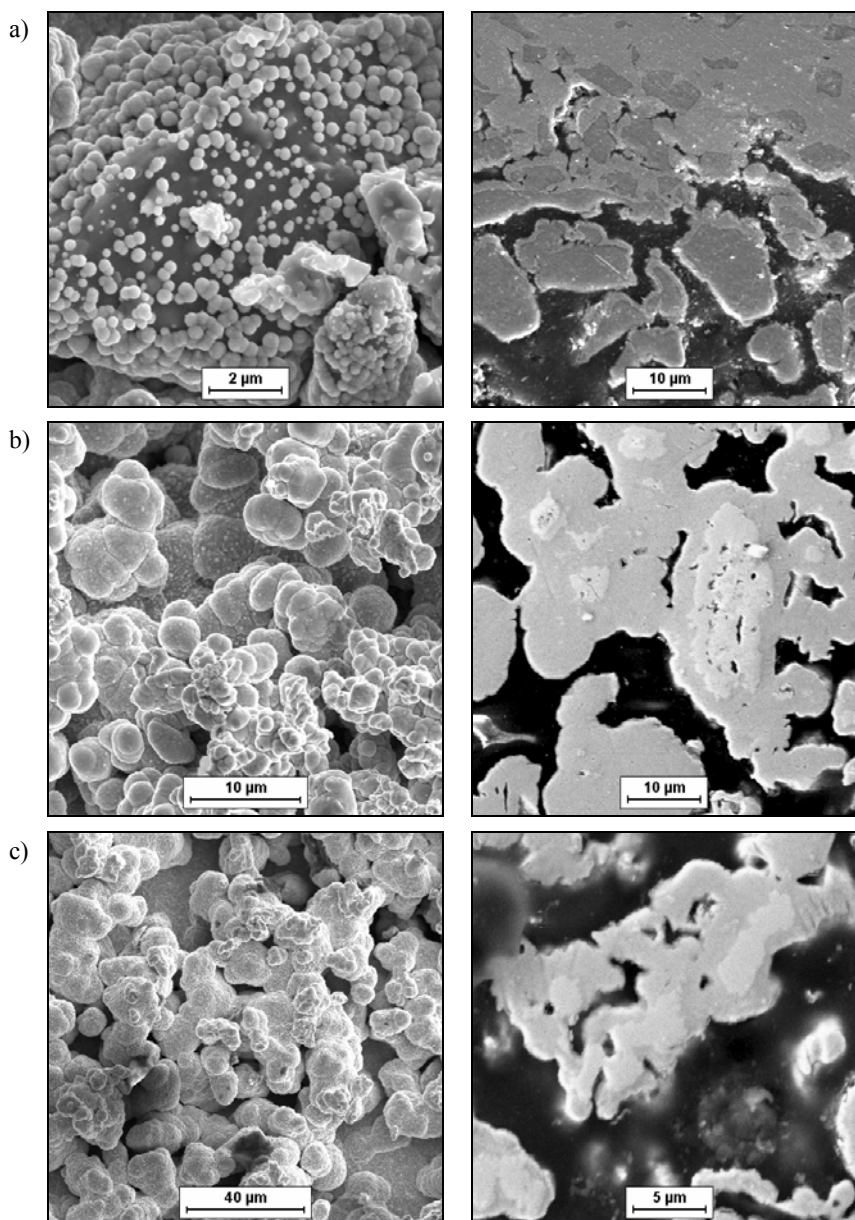
Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+Ti, Ni+Mo i Ni+V bezpośrednio po ich elektrolitycznym otrzymaniu wykazała, że składają się one z krystalicznego nikiel i krystalicznej fazy metalu d-elektrowego (rys. 1a-c). Oznacza to, że ziarna proszku metalicznego zostały wbudowane do osnowy nikielowej w procesie jej osadzania, co potwierdza kompozytową budowę tych warstw. Taki skład fazowy jest niezależny od warunków prądowych osadzania i zawartości proszku metalu w kąpieli, które decydowały o składzie chemicznym powłoki [20-21, 26].

Wielkość krystalitów nikiel dla warstw kompozytowych obliczona metodą Halla [28] mieści się w granicach od 23 do 46 nm i jest mniejsza od wielkości krystalitów warstwy nikielowej (62 nm). Oznacza to, że osadzając nikiel z kąpieli zawierającej zdyspergowany



Rys. 1. Dyfraktogramy warstw Ni+Ti, Ni+Mo i Ni+V przed obróbką cieplną (a-c) oraz po obróbce cieplnej (d-f)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Ni+Ti, Ni+Mo and Ni+V layers before (a-c) and after (d-f) thermal treatment



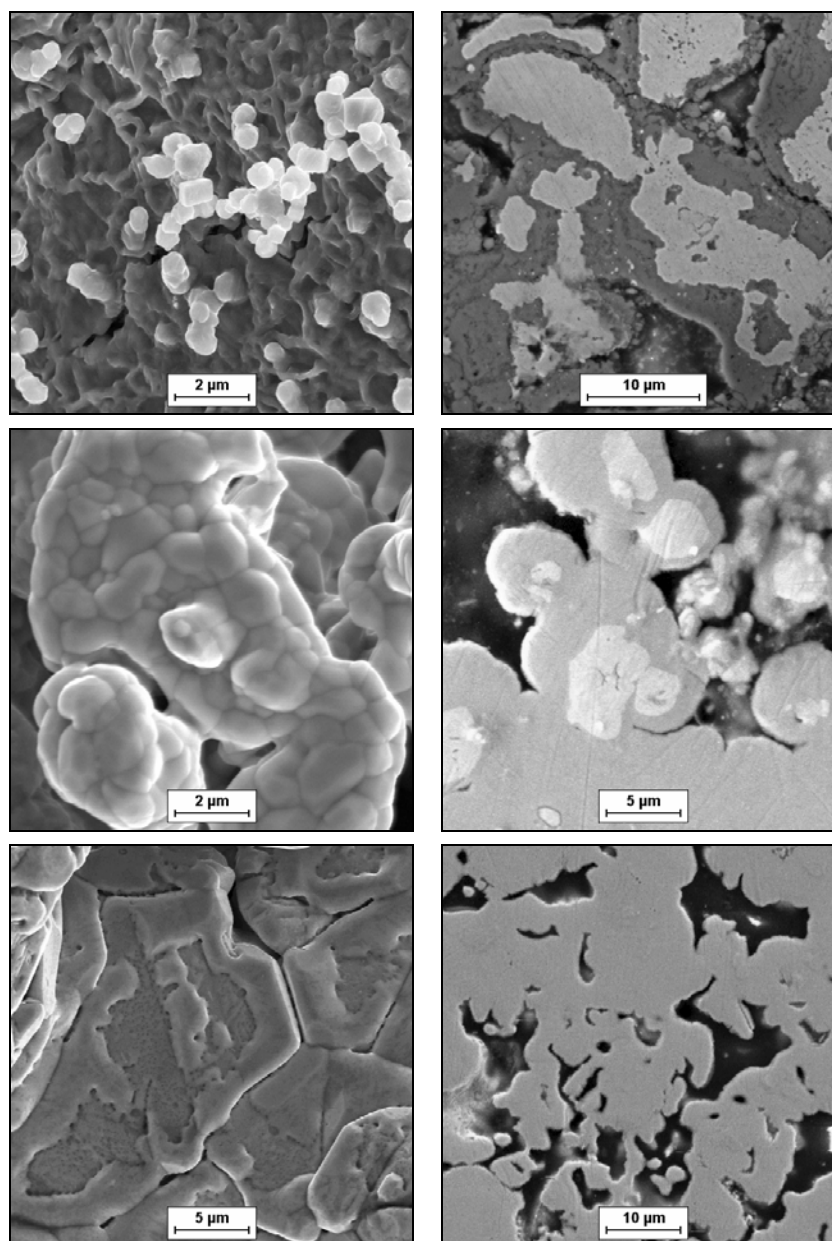
Rys. 2. Morfologia powierzchni i zgląd poprzeczny warstw: a) Ni+Ti, b) Ni+Mo, c) Ni+V
 Fig. 2. Surface morphology and cross-sectional image of: a) Ni+Ti, b) Ni+Mo, c) Ni+V

proszek metalu, otrzymuje się warstwy kompozytowe zawierające ziarna proszku tego metalu wbudowane do nanokrystalicznej osnowy niklowej. Ponadto, wprowadzenie do warstwy składnika kompozytu przyczynia się do większego rozdrobnienia tej osnowy. Wielkość naprężeń sieciowych drugiego rodzaju ($\langle da/a \rangle$) wynosi od około $1,1 \cdot 10^{-3}$ do $3,0 \cdot 10^{-3}$ i jest porównywalna z wartością określoną dla warstwy niklowej, a zatem wbudowanie składnika kompozytu nie zmienia naprężeń sieciowych w osnowie niklowej.

Przeprowadzona obróbka cieplna powoduje zmianę składu fazowego warstw (rys. 1d-f). W wyniku zachodzącej reakcji pomiędzy niklem i tytanem powstaje związek międzymetaliczny Ni_3Ti oraz Ni (rys. 1d). W przypadku warstwy Ni+Mo w wyniku reakcji osnowy niklowej

z wbudowanym proszkiem molibdenu tworzy się związek międzymetaliczny Ni_3Mo i roztwór stały molibdenu w niklu (rys. 1e). Ponadto powstaje faza $Ni_6Mo_6C_{1,06}$, której obecność może świadczyć o dyfuzji węgla z podłoża do powłoki. Ten proces przyczynia się do poprawy przyczepności warstwy do podłoża. Obróbka cieplna warstwy Ni+V powoduje otrzymanie roztworu stałego wanadu w niklu, o czym na dyfraktogramie świadczą linie niklu przesunięte w stronę niższych wartości kątowych (rys. 1f). Przesunięcie położenia linii niklu w stronę mniejszych wartości kąta 2θ świadczy o wzroście stałej sieciowej komórki elementarnej niklu, jako że promień atomowy rozpuszczonego w nim wanadu jest większy od promienia atomowego niklu [28].

Wszystkie otrzymane warstwy kompozytowe Ni+Ti, Ni+Mo i Ni+V posiadają szarą, matową barwę i chro-



Rys. 3. Morfologia powierzchni i zgląd poprzeczny warstw: a) Ni+Ti, b) Ni+Mo, c) Ni+V po obróbce cieplnej
 Fig. 3. Surface morphology and cross-sectional image of: a) Ni+Ti, b) Ni+Mo, c) Ni+V after thermal treatment

powatą jednorodną powierzchnię. Charakteryzuje się ona dużym rozwinięciem i bogatą topografią (rys. 2).

W morfologii^a powierzchni wszystkich przedstawionych warstw kompozytowych odróżniają się wbudowane ziarna proszku metalicznego „oblepione” osnową niklową. W miarę wzrostu powłoki ziarna niklu zrastają się i nakładają na siebie, umacniając strukturę powłoki wraz z wbudowanymi cząstkami proszków metali. Charakterystyczną cechą powierzchni warstw Ni+Ti jest obecność nanoskupisk elektrolitycznego niklu osadzonych na powierzchni cząstek tytanu, obok znacznie większych skupisk niklu osnowy (rys. 2a). W miarę wzrostu krystalitów niklu następuje ich wzajemne nakładanie i „otulanie” ziaren proszku tytanu w powłoce. Wzrost utworzonych zarodków następuje równoległe do procesu ich dal-

szego zarodkowania na nowo wbudowywanych cząstkach proszku metalicznego. Stąd obserwuje się różnice w wielkościach skupisk niklu na powierzchni powłoki. Również na powierzchni warstw Ni+Mo oraz Ni+V widać ziarna proszku metalicznego pokryte osadzonym na nich niklem (rys. 2b i c).

Na przekrojach poprzecznych warstw zaobserwować można obecność obu składników kompozytu (rys. 2). Po- twierdza się wniosek „oblepania” ziarna proszku metalicznego przez elektrolitycznie osadzony na nim nikiel. Uwidacznia się również porowata struktura tych warstw. Występujące w nich liczne pustki są wynikiem wprowadzenia cząstek proszku metalicznego do osnowy niklowej, a także intensywnego współwydzielania się

wodoru, które towarzyszy procesowi osadzania tych warstw.

Obróbka cieplna powoduje również zmiany w morfologii powierzchni warstw kompozytowych (rys. 3). Powierzchnia warstw jest bardziej jednorodna, granice ziaren bardziej wygładzone w porównaniu do stanu przed obróbką cieplną. Na powierzchni warstw Ni+Ti zauważyć można utworzone ośrodki nowej fazy, posiadające charakterystyczne kształty i wyraźnie odróżniające się od osnowy niklowej (rys. 3a). Morfologia powierzchni warstwy Ni+Mo jest bardziej jednorodna z mniejszą ilością kopulasto-wysepkowych skupisk na powierzchni w porównaniu do stanu przed obróbką cieplną (rys. 3b). Najbardziej jednorodną powierzchnię stanowi warstwa Ni+V, a cechą w jej morfologii powierzchni jest utworzenie nieforemnych krystalitów charakterystycznie obudowanych na krawędziach osnową niklową (rys. 3c).

Na przekrojach poprzecznych powłok poddanych obróbce cieplnej również można zauważyć zmiany wskazujące na przereagowanie obu składników kompozytu (rys. 3). Na zdjęciach przekroju poprzecznego warstw Ni+Ti i Ni+Mo widać zachowaną kompozytową budowę powłoki (rys. 3a i b). Charakteryzuje się ona występowaniem faz międzymetalicznych w osnowie niklowej. Obraz przekroju poprzecznego warstwy Ni+V jest najbardziej jednolity i nie obserwuje się na nim obecności oddzielnych faz osnowy lub składników kompozytu (rys. 3c). Przeprowadzona obróbka cieplna nie usuwa całkowicie występujących w warstwach pustek i porów.

Procesy korozyjne warstw kompozytowych zawierających w osnowie niklowej tytan, molibden czy wanad jako oddzielną fazę mogą być rozpatrywane jako korozja dwóch metali w kontakcie. Kontakt dwu różnych metali znajdujących się pod działaniem danego środowiska korozyjnego wpływa na szybkość korozji każdego z nich, jako że w układzie tym szybkość korozji metalu aktywniejszego wzrasta, podczas gdy szybkość korozji metalu szlachetniejszego ulega istotnemu zmniejszeniu [27]. Zatem odporność korozyjna tych warstw zależy od rodzaju wbudowanego metalu d-elektronowego, jego właściwości, zdolności do pasywacji, a także rozmiarów cząstek proszku metalicznego wpływających na rozwinięcie i stan powierzchni elektrody itp.

Na podstawie zależności potencjodynamicznych zarejestrowanych w zakresie $\pm 0,15$ V w stosunku do zmierzonego potencjału obwodu otwartego wyznaczono metodą Sterna wartości gęstości prądu i potencjału korozyjnego oraz oporu polaryzacji R_p , a także współczynników reakcji przejścia (katodowego i anodowego) dla warstw Ni+Ti, Ni+Mo i Ni+V i porównawczo dla warstwy niklowej w 5M KOH (tab. 1). Wyznaczono również wartości zużycia korozyjnego badanych warstw w milimetrach na rok, w przeliczeniu na czysty nikiel.

Podstawą do obliczenia szybkości korozji jest wyznaczony prąd korozyjny, a także gęstość korodującego materiału, jego masa równoważnikowa i powierzchnia ekspozycji próbki. Biorąc pod uwagę niejednorodny, kompozytowy charakter badanych warstw, ich wielofazową strukturę i zróżnicowaną morfologię powierzchni niemożliwe jest wyznaczenie ich gęstości i masy równoważnikowej, zatem w obliczeniach szybkości korozji posłużono się gęstością i masą równoważnikową niklu. Obliczone w ten sposób wartości szybkości korozji miały więc charakter szacunkowy i względny, ale ponieważ wszystkie odnosiły się do niklu jako osnowy kompozytu, mogły służyć do porównania odporności korozyjnej poszczególnych warstw w środowisku alkalicznym, podobnie jak to już robiono we wcześniejszych pracach [29-32].

TABELA 1. Parametry korozyjne warstw Ni+Ti, Ni+Mo, Ni+V oraz warstwy niklowej wyznaczone metodą Sterna
TABLE 1. Corrosion parameters for Ni+Ti, Ni+Mo, Ni+V and Ni layers determined by Stern method

Rodzaj warstwy	E_{kor} V	j_{kor} A/cm ²	R_p Ω	b_a	b_k	Szybkość korozji mm/rok
Ni	-0,284	$5,466 \cdot 10^{-6}$	$1,90 \cdot 10^4$	0,380	0,645	0,0583
Ni+Ti	-0,267	$3,096 \cdot 10^{-6}$	$3,27 \cdot 10^3$	0,071	0,035	0,0330
Ni+Mo	-0,651	$3,997 \cdot 10^{-5}$	$7,00 \cdot 10^2$	0,210	0,630	0,4262
Ni+V	-0,672	$1,793 \cdot 10^{-6}$	$5,69 \cdot 10^3$	0,221	0,086	0,0191
Ni+Ti po obróbce cieplnej	-0,408	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$2,26 \cdot 10^4$	0,130	0,110	0,0123
Ni+Mo po obróbce cieplnej	-0,566	$3,11 \cdot 10^{-6}$	$9,23 \cdot 10^3$	0,183	0,104	0,0332
Ni+V po obróbce cieplnej	-0,437	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$1,51 \cdot 10^4$	0,037	0,023	0,0117

Spośród warstw kompozytowych najwyższą wartość potencjału korozyjnego wykazuje warstwa Ni+Ti, dla pozostałych warstw wartości te są niższe (bardziej ujemne) w porównaniu do potencjału korozyjnego niklu. Wartości gęstości prądu korozyjnego i szybkości korozji dla warstw Ni+Ti oraz Ni+V są nieco niższe w porównaniu do warstwy niklowej. Z kolei opór polaryzacji osiąga największą wartość dla elektrody niklowej (rzędu $10^4 \Omega$), natomiast dla warstw kompozytowych jest dużo niższy ($10^3 \div 10^2 \Omega$). Wartości współczynników nachylenia prostych Tafela również określają odporność korozyjną badanego materiału. Najmniejszą różnicę współczynnika anodowego i katodowego zachodzących procesów korozyjnych można wskazać dla warstw będących najbardziej odpornymi na agresywne działanie środowiska korozyjnego. Natomiast w przypadku najmniej odpornej warstwy różnica ta jest największa. Fakt ten można wyjaśnić pracą galwanicznych mikroogniw lokalnych, spiętych oporem reakcji przejścia zachodzących w nim procesów elektrochemicznych. Siła

elektromotoryczna takiego ogniwa jest równa różnicy nadpotencjałów obu procesów elektrochemicznych, zachodzących na anodzie i katodzie w czasie przebiegu korozji. Im mniejsza siła elektromotoryczna ogniwa lokalnego, tym mniejszy prąd korozyjny i większa odporność korozyjna materiału.

Ogólnie można stwierdzić, że warstwy kompozytowe charakteryzują się niezbyt dobrą odpornością korozyjną w alkalicznym środowisku. Przyczyną takiego stanu jest bezpośredni kontakt dwu różnych metali o znacznej różnicy potencjałów normalnych. To jest przyczyną utworzenia i pracy ogniwa lokalnych o różnej wartości kontaktowej siły elektromotorycznej. Ponadto, na ich podatność na korozję ma wpływ porowatość warstw, charakteryzująca się występowaniem obszarów nieciągłości wokół wbudowanych ziaren proszków metalicznych. Najmniejszą odpornością korozyjną cechuje się warstwa Ni+Mo, o czym świadczą najwyższe wartości prądu korozyjnego i szybkości korozji, największa różnica wartości współczynników b_a i b_k , a także najniższa spośród badanych warstw, wartość oporu polaryzacji. Fakt ten można tłumaczyć stosunkowo dużą podatnością molibdenu na utlenianie i największą spośród stosowanych proszków granulacją, powodującą duże rozwinięcie powierzchni elektrody i zwiększające przez to jej podatność na korozję. Z kolei wyższa odporność warstw Ni+Ti i Ni+V może być spowodowana obecnością tytanu i wanadu, które wykazują zdolność do pasywacji, a zatem zwiększają odporność warstw na działanie środowiska agresywnego.

Przeprowadzona obróbka cieplna poprawia odporność korozyjną warstw kompozytowych (tab. 1). Wskazują na to niższe wartości prądu i zużycia korozyjnego oraz około 10-krotnie wyższe wartości oporu polaryzacji warstw po obróbce cieplnej w stosunku do warstw surowych. Mniejsza jest również różnica wartości współczynników b_a i b_k . W przypadku warstw Ni+Mo i Ni+V obróbka cieplna powoduje też przesunięcie wartości potencjału korozyjnego w stronę wartości dodatnich. Oznacza to związanie składników kompozytu w fazy zachowujące się bardziej odpornie na agresywne środowisko korozyjne. Spośród warstw poddanych obróbce cieplnej najwyższą odporność wykazuje warstwa Ni+Ti, w której obecna jest faza Ni_3Ti , oraz warstwa Ni+V, stanowiąca roztwór stały wanadu w niklu.

Wzrost odporności korozyjnej warstw po obróbce cieplnej może być związany ze zmianą ilości osnowy niklowej w warstwach wskutek powstania faz międzymetalicznych, takich jak Ni_3Ti czy Ni_3Mo , a także z obecnością roztworów stałych (molibdenu w niklu i wanadu w niklu). Pozytywny wpływ obróbki cieplnej na odporność korozyjną warstw może być również związany z większym ujednorodnieniem powierzchni warstw wskutek przereagowania składników kompozytu. Zmiany składu fazowego i zmniejszenie niehomogenicz-

ności powierzchni warstw sprawiają, że procesy korozyjne doznają efektów hamujących.

WNIOSKI

W wyniku elektrolitycznego osadzania niklu z kąpeli zawierającej zdyspergowany proszek tytanu, molibdenu czy wanadu można uzyskać warstwy kompozytowe zawierające te metale jako składniki kompozytu. Otrzymane warstwy charakteryzują się dwufazową strukturą i składają się z krystalicznych faz niklu i wprowadzonego metalu.

Wprowadzenie proszku metalicznego do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstw charakteryzujących się dużym rozwinięciem i bogatą topografią powierzchni. Obecność skupisk elektrolitycznego niklu osadzonych na powierzchni cząstek proszku metalicznego potwierdza adsorpcyjny mechanizm wbudowywania się składnika proszkowego do osnowy niklowej.

Obróbka cieplna warstw Ni+Me prowadzi do zmian ich składu fazowego i morfologii powierzchni wskutek zachodzącej reakcji w stanie stałym i powstawania związków międzymetalicznych, takich jak Ni_3Ti , lub Ni_3Mo oraz roztworów stałych.

Zmiany składu fazowego oraz morfologii powierzchni wywołane obróbką cieplną powodują wzrost odporności korozyjnej badanych warstw kompozytowych.

LITERATURA

- [1] Fan Ch., Piron D.L., Sleb A., Paradis P., J. Electrochem. Soc. 1994, 141, (2), 382-387.
- [2] Fan Ch., Piron D.L., Paradis P., Electrochim. Acta 1994, 39, (18), 2715-2722.
- [3] Hu W., Zhang Y., Song D., Zhou Z., Wang Y., Mater. Chem. Phys. 1995, 41, 141-145.
- [4] Niedbała J., Popczyk M., Panek J., Budniok A., Łągiewka E., Inżynieria Materiałowa, w druku.
- [5] Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V., Electrochim. Acta 2000, 45, 4151-4158.
- [6] Karimi Shervadani R., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1998, 145, (7), 2219-2225.
- [7] Kędzierzawski P., Oleszak D., Janik-Czachor M., Mater. Sci. Eng. 2001, A 300, 105-112.
- [8] Birry L., Lasia A., J. Appl. Electrochem. 2004, 34, (7), 735-749.
- [9] Krstajić N.V., Grgur B.N., Mladenović N.S., Vojnović M.V., Jakšić M.M., Electrochim. Acta 1997, 42, (2), 323-330.
- [10] Krstajić N.V., Grgur B.N., Zdujić M., Vojnović M.V., Jakšić M.M., J. Alloys Comp. 1997, 257, 245-252.
- [11] Hu W., Cao X., Wang F., Zhang Y., Int. J. Hydrogen Energy 1997, 22, (6), 621-623.
- [12] Hu W., Lee J-Y., Int. J. Hydrogen Energy 1998, 23, (4), 253-257.
- [13] Hu W., Int. J. Hydrogen Energy 2000, 25, 111-118.

- [14] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Sakai T., Miyamura H., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 224, 162-167.
- [15] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Sakai T., Miyamura H., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 226, 203-207.
- [16] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 231, 616-620.
- [17] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Isomura A., Sakai T., *J. Alloys Comp.* 1996, 243, 133-138.
- [18] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Isomura A., Sakai T., *J. Alloys Comp.* 1997, 253-254, 583-586.
- [19] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *Int. J. Hydrogen Energy* 2003, 28, 169-175.
- [20] Budniok A., Panek J., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 30-34.
- [21] Panek J., Budniok A., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 12-16.
- [22] Choi W.K., Tanaka T., Miyauchi R., Morikawa T., Inoue H., Iwakura Ch., *J. Alloys Comp.* 2000, 299, 141-147.
- [23] Choi W.K., Tanaka T., Morikawa T., Inoue H., Iwakura Ch., *J. Alloys Comp.* 2000, 302, 82-86.
- [24] Inoue H., Miyauchi R., Tanaka T., Choi W.K., Shin-ya R., Murayama J., Iwakura Ch., *J. Alloys Comp.* 2001, 325, 299-303.
- [25] Inoue H., Miyauchi R., Shin-ya R., Choi W.K., Iwakura Ch., *J. Alloys Comp.* 2002, 330-332, 597-600.
- [26] Panek J., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *Kompozyty (Composites)* 2004, 4, 9, 88-93.
- [27] Bala H., *Korozja materiałów - teoria i praktyka*, Wydawnictwo Wydziału Inżynierii Procesowej, Materiałowej i Fizyki Stosowanej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2002.
- [28] Bojarski Z., Łągiewka E., *Rentgenowska analiza strukturalna*, PWN, Warszawa 1988.
- [29] Niedbała J., Popczyk M., Budniok A., Łągiewka E., *Archiwum Nauki o Materiałach* 2004, 25, (3), 211-225.
- [30] Serek A., Budniok A., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 58-63.
- [31] Popczyk M., Budniok A., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 17-22.
- [32] Popczyk M., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 2003, 24, (2), 155-168.

Recenzent
Barbara Surowska