

Iwona Napłoszek-Bilnik<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>  
 Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

## WPŁYW OBRÓBKI CIEPLNEJ NA WŁASNOŚCI ELEKTROCHEMICZNE POWŁOK Ni+Ti W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Powłoki kompozytowe Ni+(55% at.)Ti i Ni+(25% at.)Al+(25% at.)Ti były otrzymywane przez współosadzanie Ni z kąpieli Watta zawierającej zawieszinę proszków Ti i Al. Powłoki były osadzone na podłożu stalowym w warunkach galwanostatycznych. W przypadku powłoki Ni+Al+Ti wylugowano Al w roztworze 5M KOH. Elektroosadzone powłoki wygrzano w temperaturze 1100°C w argonie. W wyniku obróbki cieplnej utworzone zostały fazy międzymetaliczne (Ni<sub>3</sub>Ti dla powłoki Ni+Ti i Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiTi<sub>2</sub> dla powłoki Ni+Al+Ti(-Al) (rys. 3). Przeprowadzono charakterystykę elektrochemiczną powłok przed i po obróbce cieplnej. Elektrochemiczna charakterystyka powłok dotyczyła badań odporności korozyjnej w roztworze 5M KOH. Na podstawie wyników otrzymanych klasycznymi metodami elektrochemicznymi wyznaczone zostały potencjał korozyjny  $E_{kor}$  i gęstość prądu korozyjnego  $j_{kor}$  (tab. 1). Do badań własności elektrochemicznych warstw zastosowano również metodę elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (ESI). Widma impedancyjne rejestrowano przy wartościach  $E_{kor}$ , a następnie dokonano aproksymacji doświadczalnych danych ESI, stosując różne elektryczne modele zastępcze (CPE1, POR) (rys. 4). Warstwa NiTi charakteryzuje się wartością  $E_{kor} = -365$  mV,  $j_{kor} = 5,25$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>; dobra odporność korozyjna tej warstwy wynika z pasywacji Ti w roztworze alkalicznym. Obróbka cieplna powłoki Ni+Ti poprawia jej własności korozyjne ( $E_{kor} = 141$  mV,  $j_{kor} = 1,079$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>) w wyniku utworzenia stabilnych faz międzymetalicznych (tab. 1).

Słowa kluczowe: elektrolityczne warstwy kompozytowe, elektroosadzanie, tytan

## EFFECT OF HEAT TREATMENT ON ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE Ni+Ti LAYERS IN AN ALKALINE SOLUTION

The composite Ni+(55% at.)Ti and Ni+(25% at.)Al+(25% at.)Ti layers were obtained by electrolytic co-deposition of Ni as well as Ti and Al powder suspended in the Watts bath. The layers were deposited on a steel substrate under galvanostatic conditions. In case of the Ni+Al+Ti layer, aluminium was leached out in 5M KOH solution. The as-received layers were heated at 1100°C in argon and the intermetallic phases (Ni<sub>3</sub>Ti for the Ni+Ti layer, and Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, NiTi<sub>2</sub> for the Ni+Al+Ti(-Al) layer) were created (Fig. 3). Chemical and physical characteristics of the as-received and heated layers were examined.

Electrochemical characteristics of the layers concerned the investigation of their corrosion resistance in 5M KOH solution. Based on the results obtained using classical electrochemical methods, a corrosion potential,  $E_{cor}$ , and a corrosion current density,  $j_{cor}$ , for each layer was determined.

As-received Ni+Ti layer was characterized by  $E_{kor} = -365$  mV,  $j_{kor} = 5,25$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>; its good corrosion resistance resulted from passivation of Ti in an alkaline solution (Tab. 1). Heat treatment of the Ni+Ti layers caused an improvement of the corrosion resistance ( $E_{kor} = 141$  mV,  $j_{kor} = 1,079$   $\mu$ A cm<sup>-2</sup>). The reason of that was the formation of stable intermetallic phases. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was also applied to study the electrochemical properties of the layers. The impedance spectra were registered at the value of  $E_{kor}$ , and then, approximation of experimental EIS data using different electrical equivalent models (CPE1 and POR model) have been done (Fig. 4).

Key words: electrolytic composite layers, electrodeposition, titanium

### WSTĘP

Elektrochemiczne właściwości powłok niklowych, jak również stopów na osnowie niklu są powszechnie znane [1-5]. Ich szerokie zastosowanie jako powłoki ochronne czy materiały elektrodowe wynika ze szczególnych 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 [6-8]. W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych niklowych materiałów elektrodowych wprowadza się odpowiednie mo-

dyfikatory umożliwiające otrzymanie elektrod o bardzo rozwiniętej, porowatej powierzchni. Innym sposobem poprawy właściwości jest wprowadzenie do osnowy niklowej związków międzymetalicznych niklu z takimi pierwiastkami, które są szczególnie odporne na korozję i dodatkowo charakteryzują się podwyższoną aktywnością w procesach elektrochemicznych.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie elektrolitycznych powłok kompozytowych na osnowie niklu, zawierających tytan oraz określenie własności elektro-

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

chemicznych przed i po obróbce cieplnej. Przyjęto, że tak przeprowadzona obróbka cieplna pozwoli otrzymać nowy materiał zawierający fazy międzymetaliczne, które poprawią odporność korozyjną w porównaniu do materiału wyjściowego.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Powłoki otrzymano metodą elektrolitycznego współosadzania niklu z galwanicznej kąpeli Watta zawierającej proszek tytanu oraz proszek aluminium. Powłoki osadzano na podłożu stalowym St3S w warunkach galwanostacyjnych. Sposób przygotowania kąpeli, jej skład i warunki prowadzenia procesu oraz skład chemiczny powłok opisano w pracy [9]. Otrzymano dwa rodzaje powłok: Ni+(55% at.)Ti oraz Ni+(25% at.)Al+(25% at.)Ti, z których wyługowano Al w środowisku 5M KOH w celu zwiększenia stopnia rozwinięcia powierzchni powłoki Ni+Ti.

Badania składu fazowego powłok kompozytowych przed i po obróbce cieplnej przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy PHILIPS oraz promieniowanie lampy  $\text{CuK}\alpha$ .

Analizę składu chemicznego powłok przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Podstawą obliczenia procentowej zawartości danego pierwiastka w badanym materiale była ilość impulsów mierzona w stałym przedziale czasu, odnoszona do ilości impulsów wzorca. Obróbkę cieplną przeprowadzono w piecu rurowym w atmosferze argonu w temperaturze 1100°C przez 1 h.

Charakterystyka elektrochemiczna powłok kompozytowych obejmowała przeprowadzenie oceny korozyjnego zachowania się powłok w 5M roztworze KOH przed, jak i po obróbce cieplnej. Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Badania korozyjne powłok 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 [8].

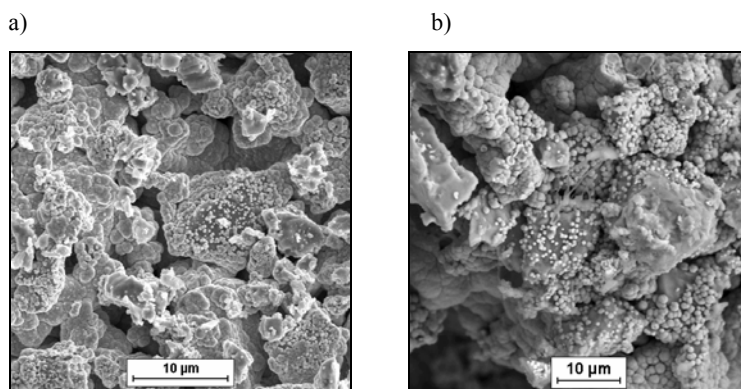
Na podstawie wyników otrzymanych elektrochemicznymi metodami klasycznymi wybrano wyznaczoną dla danego materiału wartość potencjału korozyjnego  $E_{kor}$  do dalszej charakterystyki powłok za pomocą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej. Badania impedancyjne poprzedzone były 15-minutowym przetrzymywaniem elektrod przy potencjale korozyjnym. Następnie w każdym przypadku zarejestrowano widma impedancyjne

w zakresie częstotliwości od 10 kHz do 0,1 Hz. Amplituda sygnału pomiarowego wynosiła 5 mV. Widma impedancyjne rejestrowano przy potencjałach korozji. Wyniki pomiarów impedancyjnych przedstawiono w układzie Nyquista i Bode [4].

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

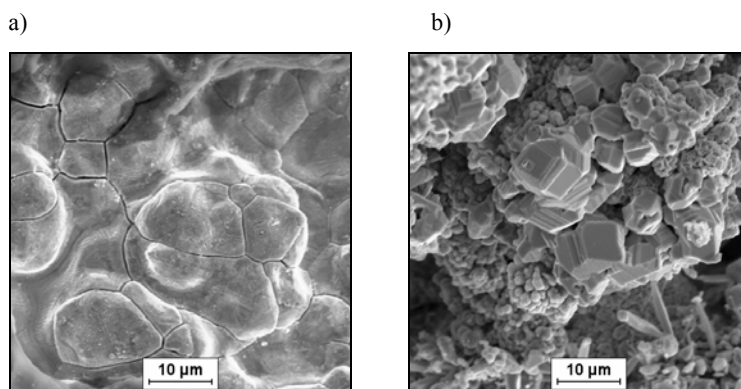
Elektrolitycznie otrzymane powłoki kompozytowe Ni+Ti charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują pęknięć i odwarstwień od podłoża. W powłokach Ni+Ti osnowa niklowa charakteryzuje się strukturą wysepkowo-kopulastą, a ponadto występuje w postaci oddzielnych skupisk na ziarnach tytanu. Powłoki Ni+Ti+Al z wyekstrahowanym z warstwy powierzchniowej aluminium cechuje większe rozwinięcie powierzchni, które jest spowodowane pierwotnym zabudowaniem ziaren dwóch różnych proszków metalu do osnowy niklowej (rys. 1).

Obróbka cieplna w temp. 1100°C zmienia morfologię powierzchni, która na skutek przereagowania poszczególnych składników kompozytu staje się bardziej jednorodna (Ni+Ti), a w przypadku powłok Ni+Ti+Al(-Al)



Rys. 1. Morfologia powierzchni powłok: a) Ni+Ti, b) Ni+Ti+Al(-Al) ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 1. Surface morphology of the: a) Ni+Ti, b) Ni+Ti+Al(-Al) composite layers ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )



Rys. 2. Morfologia powierzchni powłoki: a) Ni+Ti, b) Ni+Ti+Al(-Al) po obróbce cieplnej ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 2. Surface morphology of the: a) Ni+Ti, b) Ni+Ti+Al(-Al) after heat treatment ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )

tworzą się charakterystyczne krystality o regularnych kształtach (rys. 2).

Rentgenowska analiza fazowa powłok Ni+Ti oraz Ni+Ti+Al(-Al) wykazała obecność dwu faz: niklu i tytanu. Pod wpływem obróbki cieplnej w temperaturze 1100°C/1 h obok fazy Ni powstają fazy międzymetaliczne: dla powłoki Ni+Ti powstaje faza Ni<sub>3</sub>Ti, a dla powłoki Ni+Ti+Al(-Al) powstają fazy: Ni<sub>3</sub>Ti, Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, NiTi<sub>2</sub>. Obecność fazy Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> sugeruje, że w warstwie Ni+Ti+Al aluminium zostało wylugowane tylko z warstwy powierzchniowej; na skutek obróbki cieplnej nastąpiło przereagowanie wszystkich składników kompozytu z całej objętości powłoki i utworzenie fazy Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>.

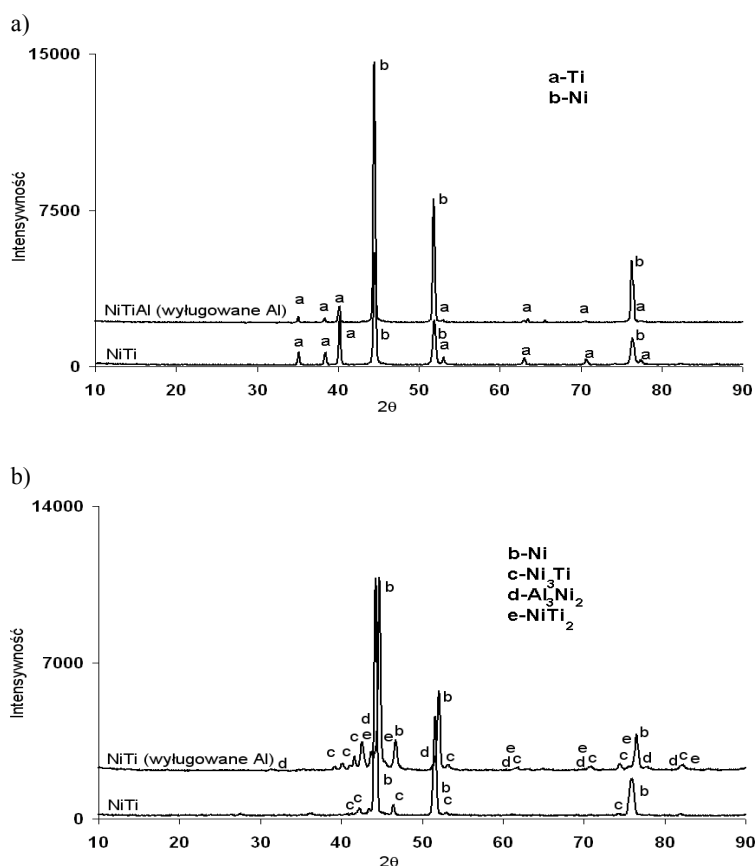
Wartości prądu i potencjału korozji oraz szybkości korozji, a także współczynniki reakcji przejścia (katodowy i anodowy) wyznaczono metodą Sterna, ekstrapolując proste Tafela dla anodowej i katodowej części krzywej  $j = f(E)$  do ich przecięcia otrzymano punkt, którego współrzędne na wykresie wyznaczają potencjał korozyjny  $E_{kor}$  i prąd korozyjny  $j_{kor}$ . Korzystając z oprogramowania AUTOLAB-a, można dodatkowo otrzymać takie parametry, jak: współczynniki (anodowy i katodowy) nachylenia prostych Tafela -  $\beta_a$  i  $\beta_{cp}$ , a także szybkość korozji (w mm/rok). Podstawą do obliczenia szybkości korozji jest wyznaczony prąd korozyjny, a także gęstość prądu korozyjnego, jego masa równoważnikowa i powierzchnia ekspozycji próbki (tab. 1).

TABELA 1. Wartości anodowych i katodowych współczynników Tafela w zależności od rodzaju materiału  
TABLE 1. The values of corrosion potential and Tafel cathodic and anodic slopes for various materials

Rodzaj warstwy	$E_k$ mV	$j_{kor}$ $\mu\text{A cm}^{-2}$	$\beta_a$ mV/dec	$\beta_{cp}$ mV/dec	Corr. mm/rok
NiTi	-365	5,25	240	-95	0,559
NiTi 1100°C	141	1,079	48	-20,15	0,115
NiTiAl (-Al)	-310	4,441	490	-157	0,473
NiTiAl (-Al) 1100°C	-387	9,33	1216	-362	0,994

Stwierdzono, że powłoka Ni+Al+Ti(-Al) poddana obróbce cieplnej posiada największą wartość prądu korozji i najbardziej ujemną wartość  $E_k$ , co wskazuje na najmniejszą odporność korozyjną materiału. Powłoka Ni+Ti poddana obróbce termicznej wskazuje najmniejszą wartość prądu korozji i największą dodatnią wartość potencjału korozyjnego. Wyraźne zmniejszenie prądu korozyjnego po obróbce cieplnej spowodowane jest związaniem się niklu w fazę międzymetaliczną Ni<sub>3</sub>Ti. Ogranicza się w ten sposób jego zdolność korodowania w środowisku alkalicznym. Przyczyną podwyższenia odporności korozyjnej powłoki jest jej pasywacja i obecność w strukturze powłoki fazy międzymetalicznej niklu i tytanu synergetycznie oddziałujących na osnowę niklową. Porównując wartości katodowych i anodowych współczynników Tafela, można stwierdzić, że w każdym przypadku anodowe współczynniki są większe od katodowych współczynników Tafela. Oznacza to, że im mniejszy nadpotencjał reakcji katodowych, tym lepsza ochrona przed agresywnym działaniem środowiska. Najmniejszą różnicę współczynnika anodowego i katodowego można wskazać dla powłoki Ni+Ti po obróbce cieplnej, która jest najbardziej odporną powłoką na agresywne działanie środowiska korozyjnego. 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 mniejszy opór reakcji przejścia, tym mniejsza siła elektromotoryczna ogniwa lokalnego i tym mniejszy jest prąd korozyjny. Wtedy odporność korozyjna materiału jest bardzo dobra.

Przeprowadzone metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS) badania powłok kompozytowych w zależności od zastosowanej obróbki cieplnej potwierdziły jej wpływ na wartości impedancji granicy faz zachowania się tych powłok w środowisku

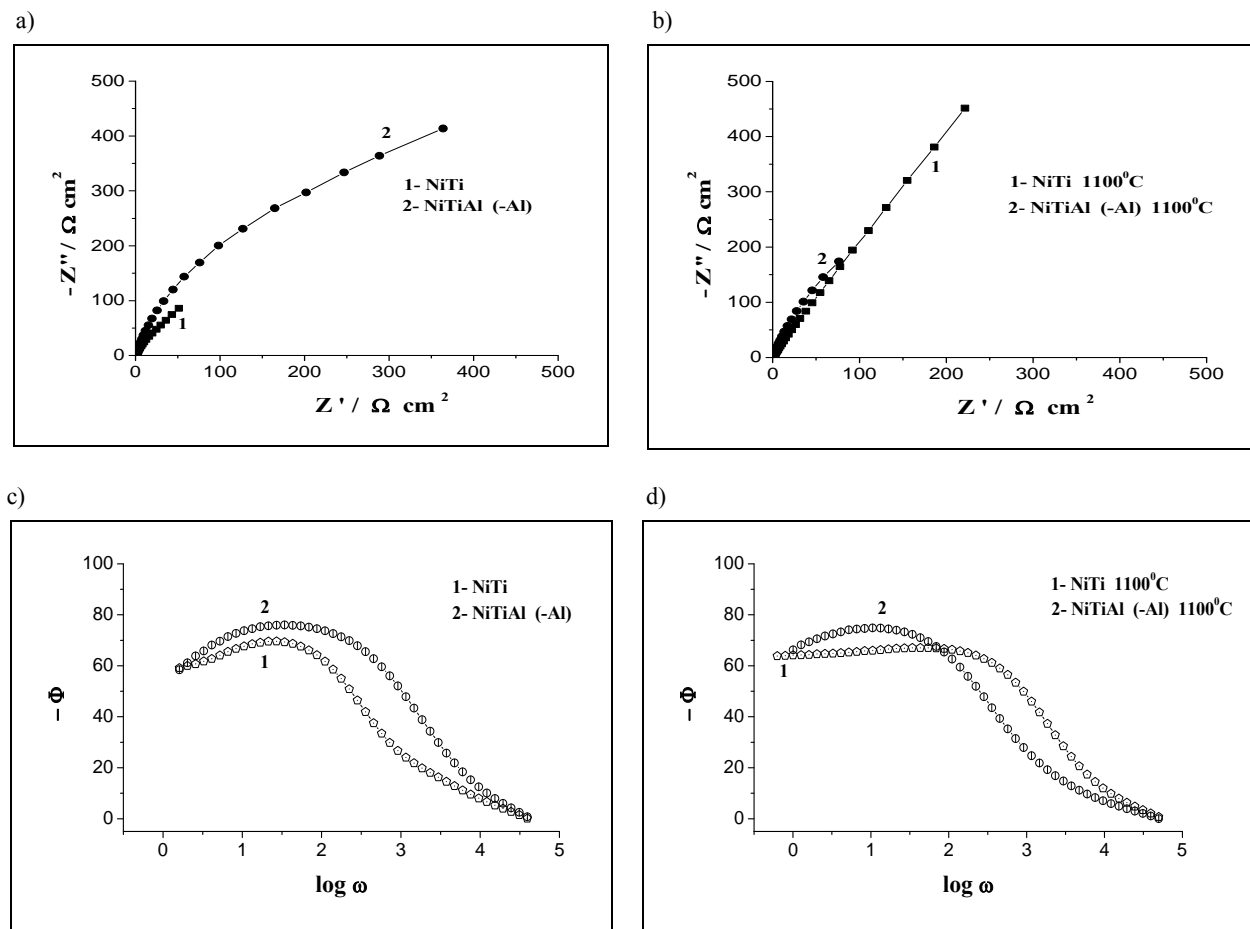


Rys. 3. Dyfraktogramy warstw kompozytowych: a) Ni+Ti i Ni+Ti+Al(-Al), b) Ni+Ti i Ni+Ti+Al(-Al) po obróbce cieplnej ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of composite layers: a) Ni+Ti i Ni+Ti+Al(-Al), b) Ni+Ti i Ni+Ti+Al(-Al) after heat treatment ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ )

alkalicznym. Wyniki pomiarów impedancji przedstawiono dla powłok przed i po obróbce cieplnej w formie diagramów Nyquista i Bode'go (rys. 4).

dla powłoki po obróbce cieplnej. Obróbka cieplna nie poprawia zatem odporności korozyjnej powłok Ni+Ti+Al(-Al) w porównaniu do powłoki w stanie wyj-



Rys. 4. Widma Nyquista (a, b) i Bode'go (c, d) dla powłok: a, c) Ni+Ti, Ni+Al+Ti(-Al) przed obróbką cieplną; b, d) Ni+Ti, Ni+Al+Ti(-Al) po obróbce cieplnej 1100°C/1 h w atmosferze argonu

Fig. 4. Impedance spectra Nyquist (a, b) and Bode (c, d) for composite layers: a, c) Ni+Ti, Ni+Al+Ti(-Al) before heat treatment; b, d) Ni+Ti, Ni+Al+Ti(-Al) after heat treatment in 1100°C/1 h in argon atmosphere

Prawie liniowy charakter widm impedancyjnych Nyquista dla powłok Ni+Ti wskazuje na dyfuzyjną kontrolę procesów korozji. W przypadku powłoki Ni+Al+Ti(-Al) obserwuje się tworzenie charakterystycznych półkoli. Wskazuje to na aktywacyjną kontrolę procesu korozji. Dla powłoki Ni+Ti+Al(-Al) wartości urojonej składowej impedancji  $Z''$  przed obróbką cieplną są większe niż dla powłoki po obróbce cieplnej. Wskazuje to na występowanie większych efektów hamujących proces korozji na powierzchni powłoki Ni+Ti+Al(-Al) niepoddanej obróbce cieplnej.

Z widma impedancyjnego Bode'go dla powłoki Ni+Ti poddanej obróbce cieplnej widać, że zakres niezależności wartości kąta przesunięcia fazowego od logarytmu częstotliwości jest szerszy w porównaniu do powłoki „surowej”. Dla powłoki Ni+Ti+Al(-Al) zakres niezależności maksymalnej wartości kąta przesunięcia fazowego od logarytmu częstotliwości jest większy niż

ściowy, co potwierdza wyniki otrzymane klasyczną metodą badania korozji.

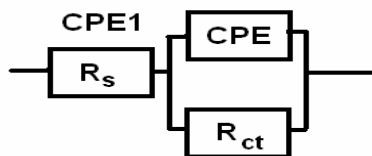
W przeprowadzonych badaniach EIS otrzymane zależności składowych impedancji od częstotliwości przybliżono modelami obwodów zastępczych, dla których uzyskano najlepsze dopasowanie danych doświadczalnych z modelową krzywą generowaną programowo dla proponowanych składowych odpowiednich obwodów zastępczych.

W modelu POR składającym się z szeregowego połączenia oporu elektrolitu  $R_s$  i impedancji faradayowskiej  $Z$  najlepsze dopasowanie uzyskano tylko dla warstwy Ni+Ti



Obwód zastępczy POR jest charakterystyczny dla materiału posiadającego zróżnicowaną morfologię powierzchni, która wykazuje obecność na powierzchni cylindrycznych porów o skończonej długości.

Pozostałe powłoki opisano za pomocą obwodu CPE1 złożonego z oporu elektrolitu  $R_s$  i równolegle połączonego elementu stałofazowego CPE z oporem przejścia  $R_{ct}$



Obwód zastępczy CPE1 jest charakterystyczny dla materiału posiadającego płaskie powierzchniowe pory na powierzchni.

W wyniku dokonanych aproksymacji otrzymano parametry dopasowania obwodów zastępczych:  $\Phi$  - kąt przesunięcia fazowego,  $T$  - parametr pojemnościowy,  $R_{ct}$  - opór przeniesienia ładunku,  $R_s$  - opór elektrolitu, na podstawie których obliczono pojemność elektryczną warstwy podwójnej  $C_{dl}$  [ $F\text{ cm}^{-2}$ ] [4].

Wartości oporu przejścia  $R_{ct}$  dla powłoki Ni+Ti po obróbce cieplnej wyraźnie wzrastają, a dla powłok Ni+Ti+Al(-Al) maleją w porównaniu do wartości  $R_{ct}$  dla powłok niepoddanych obróbce cieplnej. Największą wartość oporu przejścia  $R_{ct}$  osiągają powłoki Ni+Ti po obróbce cieplnej, co oznacza zwiększenie odporności korozyjnej tej powłoki wskutek obecności w strukturze powłoki fazy międzymetalicznej  $Ni_3Ti$  i potwierdza wyniki uzyskane metodą Sterna.

TABELA 2. Parametry obwodu zastępczego wyznaczone dla potencjału korozyjnego

TABLE 2. Equivalent circuit parameters determined at the corrosion potential

Rodzaj warstwy	$E_k$ mV	$R_{ct}$ $\Omega\text{ cm}^2$	$T$ $F\text{ cm}^{-2}\text{ s}^{\Phi-1}$	$\Phi$
NiTi	-365	413	0,0069	0,827
NiTi 1100°C	141	12898	0,0027	0,730
NiTiAl (-Al)	-310	1109	0,0073	0,861
NiTiAl (-Al) 1100°C	-387	961	0,0019	0,832

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonej charakterystyki elektrochemicznej warstw kompozytowych Ni+Ti oraz Ni+Ti+Al, po wylugowaniu Al, poddanych obróbce cieplnej w atmosferze argonu, stwierdzono, że odporność korozyjna jest funkcją obróbki cieplnej. W przypadku powłok Ni+Ti+Al(-Al) obróbka cieplna pogarsza odporność korozyjną, a w przypadku powłok Ni+Ti poprawia odporność korozyjną. Największą odporność na działanie środowiska 5M KOH posiadają warstwy Ni+Ti po obróbce w temperaturze 1100°C. Przyczyną takiego zachowania powłok po obróbce cieplnej jest utworzenie w nich fazy międzymetalicznej  $Ni_3Ti$ , która jest bardzo odporna na działanie środowisk agresywnych. Powłoka Ni+Ti po obróbce cieplnej w temperaturze 1100°C charakteryzuje się najmniejszą wartością prądu korozyjnego i szybkości korozji oraz największą wartością oporu polaryzacji. Przyczyną zwiększonej odporności korozyjnej powłoki Ni+Ti poddanej obróbce cieplnej jest obecność fazy międzymetalicznej niklu z tytanem wbudowanej do nanokrystalicznej osnowy niklowej.

*Praca finansowana ze środków projektu Komitetu Badań Naukowych (3T/08/C/02527).*

## LITERATURA

- [1] Paseka I., *Electrochim. Acta* 1995, 40, 1633.
- [2] Paseka I., Velicka J., *Electrochim. Acta* 1997, 42, 237.
- [3] Popczyk M., Bajdur W., *Galvanotechnik* 1999, 3(90), 662.
- [4] Lasia A., (in:) B.E. Conway, R.E. White, (eds) *Modern Aspects of Electrochemistry* 2002, 35, 1.
- [5] Popczyk M., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1998, 19, 9.
- [6] Popczyk M., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 2001, 22, 261.
- [7] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., *Abstract 1209, The Electrochemical Society, Toronto* 2000.
- [8] Serek A., Budniok A., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 58-63.
- [9] Napłoszek-Bilnik I., Budniok A., Dercz G., Pająk L., Łągiewka E., *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 6, 47-52.

Recenzent  
Janusz Flis