

Joanna Panek<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>, Edward Rówiński<sup>3</sup>, Eugeniusz Łągiewka<sup>4</sup>  
 Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

## WŁASNOŚCI ELEKTROLITYCZNYCH WARSTW KOMPOZYTOWYCH NIKLU Z TYTANEM

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Ti otrzymano drogą osadzania niklu z elektrolitu zawierającego zawieszinę proszku tytanu. Warstwy osadzano na podłożu stalowym (St3S) w warunkach galwanostatycznych. Skład chemiczny otrzymanych warstw, określony metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej, zależy od ilości proszku tytanu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej oraz od warunków prądowych otrzymywania warstw (tab. 1). Generalnie otrzymane warstwy Ni+Ti zawierały od 14 do 53% wag. tytanu.

Analiza profilu zmian składu chemicznego warstw wykazała, że zawierają one oprócz niklu i tytanu także tlen i węgiel (rys. 1). Analizując profil linii spektralnej Augera tytanu LMV, stwierdzono obecność fazy NiTi i tlenku  $Ti_4O_3$  (rys. 2).

Charakterystykę morfologii powierzchni oraz zglądów poprzecznych uzyskanych warstw przeprowadzono za pomocą mikroskopu skaningowego. Stwierdzono, że wprowadzenie proszku tytanu do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstw charakteryzujących się dużym rozwinięciem i bogatą topografią powierzchni. Obecność skupisk elektrolitycznego niklu osadzonych na powierzchni cząstek tytanu potwierdza adsorpcyjny mechanizm osadzania tych warstw (rys. rys. 3, 5a, b).

Badania strukturalne otrzymanych warstw przeprowadzone metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich wykazały, iż składają się one z krystalicznych faz niklu i tytanu (rys. 6a). Przeprowadzona obróbka cieplna warstw Ni+Ti dokonana w próżni, w temperaturze 950°C przez 3 godziny, prowadzi do zmian w morfologii powierzchni i składzie fazowym warstw (rys. rys. 4 i 5b, c). W wyniku zachodzącej reakcji w cieple stałym powstaje związek międzymetaliczny  $Ni_3Ti$  (rys. 6b).

**Słowa kluczowe:** nikiel, tytan, elektrolityczne warstwy kompozytowe, związki międzymetaliczne

## THE PROPERTIES OF ELECTROLYTICAL NICKEL-TITANIUM COMPOSITE LAYERS

Ni+Ti composite layers were obtained by electrolytic deposition of nickel from an electrolyte containing Ti powder suspension. The layers were plated on steel substrate (St3S) under galvanostatic conditions. Their chemical composition, determined by X-ray fluorescence spectroscopy method, depends on amount of titanium powder dispersed in galvanic bath as well as on the galvanic conditions under which the layers were obtained (Tab. 1). Generally, the obtained Ni+Ti composite layers contained from 14 to 53% wt. of titanium.

From the analysis of the Auger lines it was found that besides nickel and titanium the layers contain oxygen and carbon (Fig. 1). From the analysis of the Auger spectra line profile of Ti (LMV) the presence of NiTi and  $Ti_4O_3$  was found (Fig. 2).

Surface morphology of obtained layers as well as the cross-sectional images of obtained layers were tested by scanning microscope. It was stated, that incorporation of titanium powder into the electrolytic nickel matrix causes the obtaining of layers characterized by great, developed real surface area. The presence of electrolytical nickel nano-agglomerates plated on titanium particles confirms the adsorption mechanism of layers' deposition (Figs. 3, 5a, b).

The results of structural investigation of the obtained layers by the X-ray diffraction method show, that they consist in crystalline phases of nickel and titanium (Fig. 6a). Thermal treatment of Ni+Ti composite layers conducted in vacuum, at a temperature of 950°C for 3 hours changes the surface morphology and phase composition of the layers (Figs. 4, 5b, c). As a result of solid-state reaction  $Ni_3Ti$  intermetallic compound is arising (Fig. 6b).

**Key words:** nickel, titanium, electrolytic composite layers, intermetallic compounds

## WSTĘP

Wśród warstw kompozytowych otrzymywanych metodą elektrolityczną szczególną rolę mogą odgrywać takie warstwy, w których jednym ze składników jest metal niemający zdolności bezpośredniego wydzielenia się z wodnego roztworu. Do takich metali należą: tytan, molibden, wolfram, niob, cyrkon, wanad. Istnieje jednak możliwość wprowadzania takich metali w postaci proszku do warstwy innego, galwanicznie osadzanego metalu. Wprowadzenie do osnowy metalicznej składnika w postaci proszku i jego zabudowanie w strukturę warstwy

zezwała na otrzymanie nowego rodzaju materiału kompozytowego. Jako bazę kompozytu często stosuje się metale z grupy żelazowców, zwłaszcza nikiel, którego właściwości elektrochemiczne, takie jak dobra odporność korozyjna podczas pracy w agresywnych środowiskach, a także wysoka aktywność katalityczna w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie elektrowydzielania wodoru, są dobrze znane [1-7]. Właśnie elektrolityczne powłoki niklowe zawierające takie metale, jak Ti, Mo, W, Al itp. stanowią nową,

<sup>1</sup> mgr, <sup>2,4</sup> prof. dr hab., <sup>3</sup> dr

interesującą klasę materiałów elektrodowych w elektrochemii.

Wśród wymienionych metali na szczególną uwagę zasługuje tytan ze względu na swoje właściwości elektrochemiczne. Tytan w środowiskach utleniających pokrywa się warstwą tlenków, przez co posiada zdolność katalizowania reakcji chemicznych i elektrochemicznych. Jako materiał katodowy, tytan charakteryzuje się dużym powinowactwem do wodoru i zdolnością do tworzenia wodorków [8, 9]. Stopy niklu i tytanu, jak np. NiTi, są również interesującym materiałem katodowym z uwagi na ich zdolność do kumulacji wodoru [10, 11] czy właściwości katalityczne w procesie jego elektrowydzielania [12]. Fakty te mogą mieć istotne znaczenie z uwagi na możliwość zastosowania materiałów na bazie niklu i tytanu w bateriach wodorkowych i ogniwach paliwowych.

Otrzymany materiał kompozytowy może charakteryzować się właściwościami wynikającymi nie tylko z indywidualnych cech składników kompozytu, ale również takimi, które będą rezultatem ich wzajemnych oddziaływań, mających swój początek w procesie powstawania kompozytu poprzez pojawienie się nowych właściwości na granicach faz składników. Powinien też charakteryzować się bardzo rozwiniętą powierzchnią, co ma wielkie znaczenie przy zastosowaniu go jako materiału elektrodowego. Ponadto materiał ten może stanowić substrat do otrzymywania związków międzymetalicznych lub roztworów stałych na drodze jego obróbki cieplnej.

Celem tej pracy było więc otrzymanie warstw kompozytowych Ni+Ti różniących się zawartością tytanu, przeprowadzenie ich charakterystyki fizykochemicznej, obejmującej badania morfologii powierzchni, składu fazowego i chemicznego, a także wykazanie możliwości otrzymania związków międzymetalicznych drogą obróbki cieplnej tych warstw.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Warstwy kompozytowe Ni+Ti otrzymywano z kąpielii o składzie: 0,5M NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,5M NH<sub>4</sub>Cl i 0,1M C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Na<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O (cytrynian sodu), zawierającej proszek tytanu (Aldrich, 99,98%) o wielkości ziaren około 45 μm, w ilości 6 i 3 g/dm<sup>3</sup> (kąpiele A i B odpowiednio). Wszystkie warstwy osadzano w warunkach galwanostatycznych przy gęstościach prądu osadzania: 150, 225 i 300 mA/cm<sup>2</sup>, przy zachowaniu stałej wartości przepływającego ładunku  $Q = 360$  C. Temperatura pracy kąpielii wynosiła 323 K, zaś pH utrzymywano w granicach 3,5÷4,5. Podczas procesu osadzania kąpielii poddawano mieszanemu mechanicznemu (150 obr/min), aby utrzymać proszek tytanu w postaci zawiesiny. W celu wykonania badań porównawczych otrzymano również warstwy niklowe z kąpielii niezawierającej pro-

szku tytanu. Proces elektroosadzania przeprowadzono na podłożu stalowym St3S. Przygotowanie podłoża stalowego polegało na oczyszczeniu mechanicznym i trawieniu w roztworze HCl (1:1) przez 5 min.

Analizę składu chemicznego warstw prowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej z wykorzystaniem przystawki do aparatu rentgenowskiego typu TUR-M 62 oraz wzorców przygotowanych we własnym zakresie.

Spektrometr elektronów Augera SEA02 zastosowano do wyznaczenia profilu zmian składu chemicznego prostopadle do powierzchni warstwy oraz analizy kształtu linii spektralnych pierwiastków w celu ustalenia tworzonych przez nich związków. Dla otrzymania profilu zmian składu chemicznego warstwy stosowano trawienie jej za pomocą działła jonowego o energii  $E_j = 4$  keV i natężeniu wiązki argonowej  $J_j = 0,72$  mA/mm.

Otrzymane warstwy poddano obróbce cieplnej w celu uzyskania nowych materiałów zawierających roztwory stałe lub związki międzymetaliczne, powstające w wyniku zachodzącej reakcji w ciele stałym. Obróbki cieplnej dokonywano w próżni, w temperaturze 950°C przez 3 godziny.

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 strukturalne przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy Cu<sub>Kα</sub>. Warunki pracy lampy:  $U = 40$  kV,  $I = 20$  mA. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового  $20^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , przy szybkości przesuwu licznika 2°/min. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Analiza składu chemicznego warstw Ni+Ti wykazała, iż zależy on od ilości proszku tytanu w kąpielii galwanicznej, jak również od gęstości prądu osadzania warstw (tab. 1). Porównując zawartość Ti w warstwach otrzymanych przy tych samych gęstościach prądowych, można stwierdzić, że większa zawartość proszku tytanu w kąpielii oznacza większą zawartość procentową tytanu w warstwie. Przyczyną takich zmian składu chemicznego warstwy kompozytowej mogą być zjawiska adsorpcji jonów niklowych na metalicznym proszku tytanu. Wzrost jego zawartości w kąpielii ułatwia elektrochemiczną reakcję rozładowania częściowo zhydratowanych, a zaadsorbowanych jonów niklowych niż prostych, całkowicie zhydratowanych jonów niklowych w roztworze.

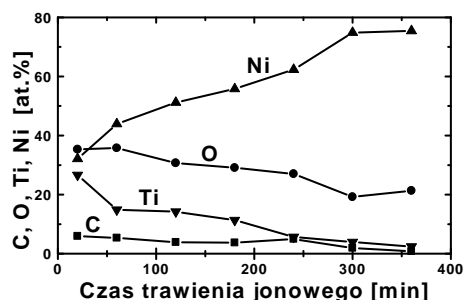
TABELA 1. Procentowa zawartość tytanu w warstwach kompozytowych Ni+Ti w zależności od warunków ich otrzymywania

TABLE 1. The percentage of titanium in the Ni+Ti composite layers in dependence on conditions of their production

Prąd osadzania mA/cm <sup>2</sup>	6 gTi/dm <sup>3</sup> kąpeli % wag. Ti	3 gTi/dm <sup>3</sup> kąpeli % wag. Ti
150	43±3%	20+3%
225	53±4%	30+2%
300	36+2%	14+3%

Z kolei, porównując zawartość Ti w warstwach otrzymanych z kąpeli o tej samej zawartości proszku Ti, ale przy różnych gęstościach prądowych, można zauważyć, że wzrost gęstości prądu do 225 mA/cm<sup>2</sup> powoduje otrzymanie warstw o maksymalnej zawartości tytanu (około 53% z kąpeli A i 30% z kąpeli B). Dalszy wzrost gęstości prądu powoduje obniżenie zawartości tytanu w warstwach do odpowiednio 36 i 14%. Oznacza to, że w tym przypadku pomimo wzrostu gęstości prądu osadzania warstwy nie ma możliwości zabudowania do niej większej ilości tytanu. Przyczyną tego może być częściowa desorpcja jonów niklowych z powierzchni cząstek tytanu wskutek oddziaływania coraz silniejszego pola elektrycznego, wywołanego wzrostem gęstości prądu osadzania. Wynikiem tego jest zmniejszenie ilości przemieszczającej się zawiesziny proszku w kierunku katody oraz wzrost szybkości rozładowania jonów niklowych. Przy większej gęstości prądu, powyżej 225 mA/cm<sup>2</sup>, efekt ten wraz ze wzrostem szybkości elektrochemicznego rozładowania jonów niklu znajdujących się w roztworze prowadzi do zwiększenia zawartości niklu w warstwie, a do zmniejszenia zawartości tytanu.

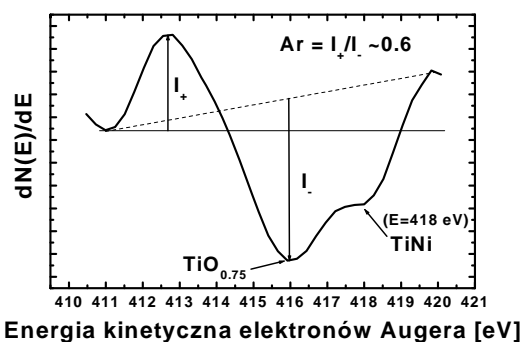
Analiza profilu zmian składu chemicznego warstw (rys. 1) wykazała, że zawierają one oprócz niklu i tytanu także tlen i węgiel. Ilość tlenu i tytanu na powierzchni jest większa niż w głębi warstwy, natomiast zawartość niklu jest przy powierzchni mniejsza niż w głębi, zawartość węgla jest prawie stała. Po trawieniu warstwy wiązką jonów argonu przez ponad 300 minut (15 Å minuta<sup>-1</sup>) skład chemiczny warstwy nie ulega już dalszym zmianom. Na tej podstawie można stwierdzić, że warstwa posiada stały skład chemiczny na głębokość powyżej 0,45 μm.



Rys. 1. Profirowa analiza chemiczna warstwy Ni+Ti

Fig. 1. Depth profile of chemical analysis of composite Ni+Ti layer

Analizując profil linii spektralnej Augera tytanu LMV (rys. 2), stwierdzono, że jej kształt nie odpowiada profilowi linii czystego tytanu ani profilowi linii tytanu w tlenkach TiO i TiO<sub>2</sub> [13, 14]. Przyjmując zgodnie z pracą [14] wartość współczynnika asymetrii linii tytanu w TiO równą  $Ar = 0,65$  oraz w TiO<sub>2</sub> równą  $Ar = 0,84$  oraz zakładając liniową zmianę współczynnika asymetrii linii tytanu w tlenkach tytanu Ti<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, wykazano, że linia tytanu w badanych warstwach kompozytowych ma wartość współczynnika asymetrii  $Ar = 0,60$ , co odpowiada niestechiometrycznemu tlenkowi tytanu TiO<sub>0,75</sub> (Ti<sub>4</sub>O<sub>3</sub>). Obecność dodatkowego załamania w dolnej części różniczkowej linii spektralnej tytanu przy wartości  $E = 418$  eV (rys. 2) wskazuje zgodnie z pracą [13], że jest ono charakterystyczne dla fazy TiNi. Załamanie to dla linii tytanu wskazuje na obecność tej fazy w warstwie kompozytowej. Zatem z analizy linii spektralnej tytanu w warstwie kompozytowej wynika, że tytan występuje w niej w postaci tlenku niestechiometrycznego Ti<sub>4</sub>O<sub>3</sub> i związku TiNi. Brak potwierdzenia istnienia tych faz metodą rentgenowskiej analizy fazowej sugeruje, że ich ilość jest niewielka w objętości warstwy i może dotyczyć występowania ich w postaci kilku cienkich molekularnych warstw bezpośrednio na powierzchni proszku tytanu (tlenki) lub powierzchni styku proszku z osnową niklową (granica faz nikiel-tytan).

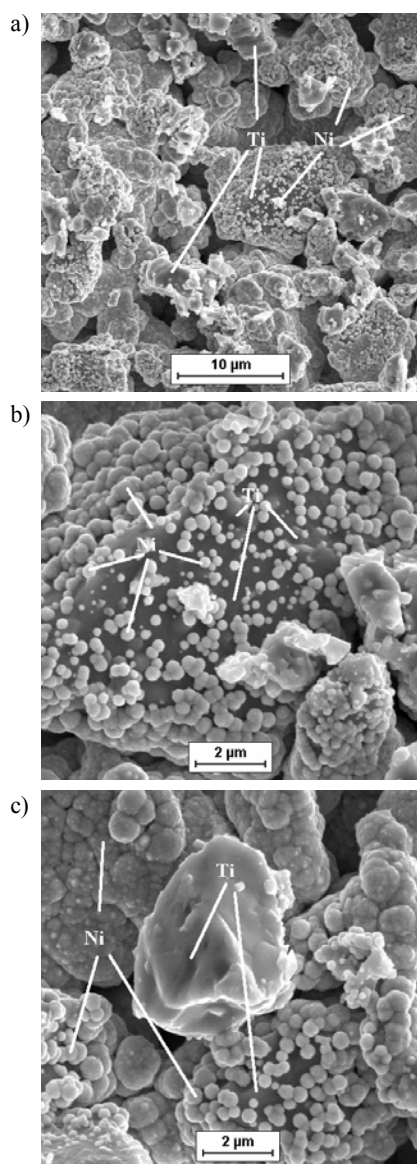


Rys. 2. Różniczkowa linia Augera LMV tytanu

Fig. 2. Differential line shape of the Auger LMV titanium from the surface of Ni+Ti composite layer

W odróżnieniu od gładkich i błyszczących warstw niklowych wszystkie otrzymane elektrolitycznie warstwy kompozytowe Ni+Ti posiadają szarą matową barwę i chropowatą jednorodną powierzchnię. Powierzchnia powłok bezpośrednio po ich elektrolitycznym osadzeniu charakteryzuje się dużym rozwinięciem i bogatą topografią (rys. 3). Charakterystyczną cechą powierzchni jest obecność nanoskupisk elektrolitycznego niklu osadzonych na powierzchni cząstek tytanu obok znacznie większych ziarn niklu (rys. 3b, c). W miarę postępu procesu elektroosadzania i wzrostu krystalitów niklu nastę-

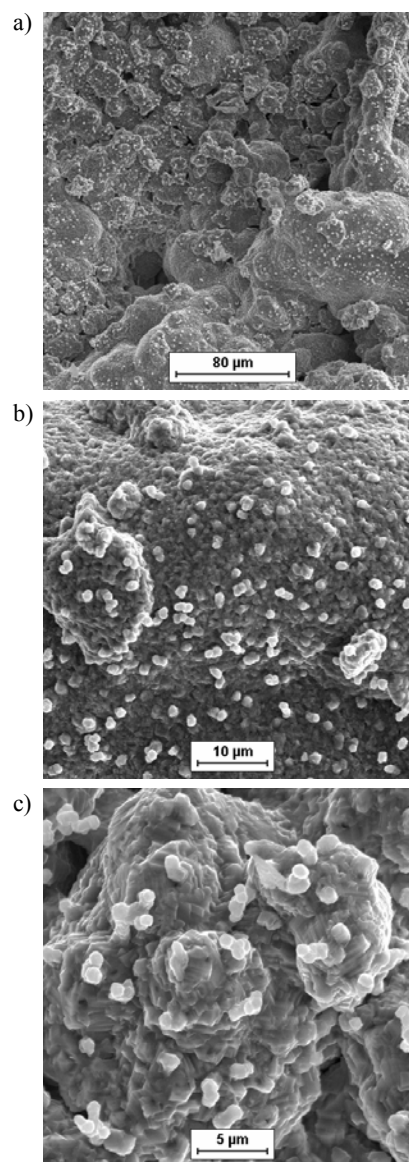
puje bowiem ich wzajemne nakładanie i „otulanie” cząstek proszku tytanu w powłoce. Taka struktura powłoki powstaje dzięki uprzedniej adsorpcji jonów niklu na powierzchni cząstek tytanu. W momencie zetknięcia się z katodą następuje znaczne przesylenie atomów niklu i natychmiastowa, szybka jego krystalizacja na powierzchni tytanu. Dalej następuje wzrost utworzonych zarodków równoległe do procesu ich zarodkowania. Stąd obserwuje się różnice w wielkościach ziarn niklu na powierzchni powłoki.



Rys. 3. Morfologia powierzchni warstwy Ni+Ti(50% wag.)  
Fig. 3. Surface morphology of Ni+Ti(50% wt.) layer

Obróbka cieplna powoduje zmiany w morfologii powierzchni powłok Ni+Ti. Wynikiem oddziaływania niklu i tytanu jest tworzenie się faz międzymetalicznych. Utworzone ośrodki nowej fazy posiadają charakterystyczne kształty wyraźnie odróżniające je od osnowy niklowej (rys. 4).

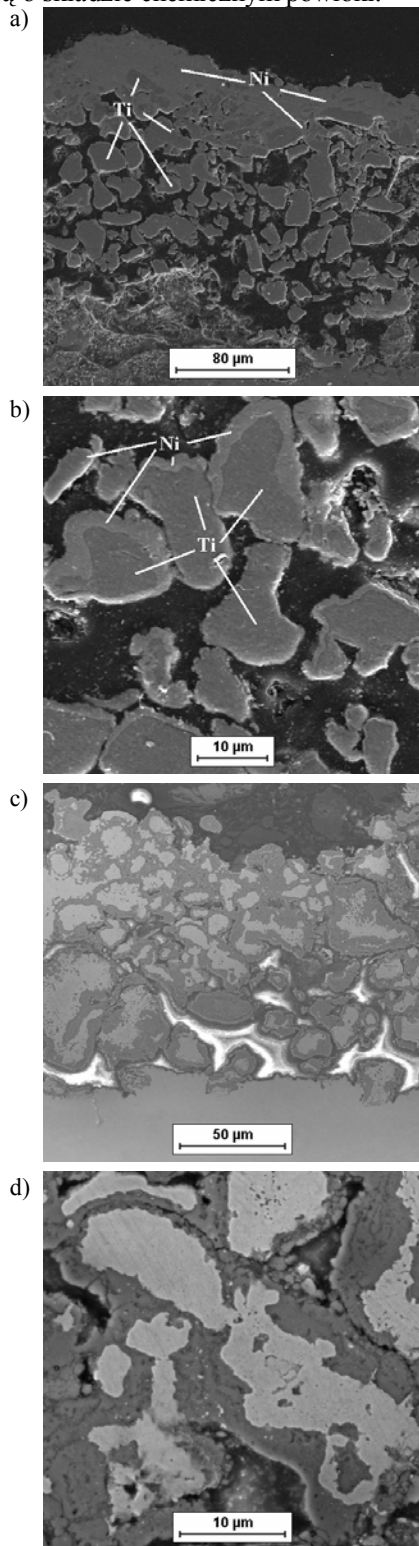
Na zglądach poprzecznych warstw przed obróbką cieplną można zaobserwować wyraźnie obecność obu składników (rys. 5a, b). Potwierdza się wniosek „oblepiania” cząstki tytanu przez elektrolitycznie osadzony na nim nikiel. Taka struktura powłoki kompozytowej umożliwia podczas obróbki cieplnej reakcje chemiczne pomiędzy niklem i tytanem. Na zglądach poprzecznych powłok poddanych obróbce cieplnej zauważyć można zmiany wskazujące na przereagowanie obu składników (rys. 5c, d). W zależności od wielkości cząstki tytanu tworzą się rdzenie faz międzymetalicznych wkomponowane w osnowę niklową. W ten sposób zachowana zostaje kompozytowa budowa powłoki.



Rys. 4. Morfologia powierzchni warstwy Ni+Ti(50% wag.) po obróbce cieplnej  
Fig. 4. Surface morphology of Ni+Ti(50% wt.) layer after thermal treatment

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstw Ni+Ti bezpośrednio po ich otrzymaniu wykazała, że posiadają one dwufazową strukturę i składają się z

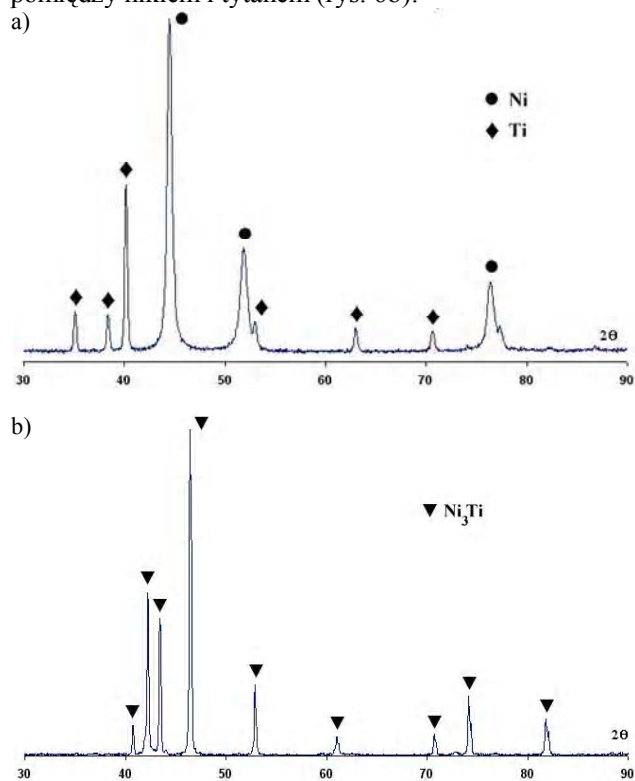
krystalicznych faz niklu i tytanu (rys. 6a). Oznacza to, że ziarna proszku tytanu zostały wbudowane do krystalicznej osnowy niklowej w procesie jej osadzania, co potwierdza kompozytową budowę tych warstw. Taki skład fazowy jest niezależny od warunków prądowych osadzania i zawartości proszku tytanu w kąpeli, które decydują o składzie chemicznym powłoki.



Rys. 5. Zgląd poprzeczny warstwy Ni+Ti(50% wag.) przed (a, b) i po (c, d) obróbce cieplnej

Fig. 5. Cross-sectional images of Ni+Ti(50% wt.) layer before (a, b) and after (c, d) thermal treatment

Obróbka cieplna powoduje zmiany składu fazowego powłoki. Dyfraktogram warstwy Ni+Ti(50% wag.) poddanej obróbce cieplnej w opisanych wyżej warunkach wskazuje, iż składa się ona z jednej fazy - związku międzymetalicznego  $Ni_3Ti$ , tworzącego się w wyniku reakcji pomiędzy niklem i tytanem (rys. 6b).



Rys. 6. Dyfraktogram warstwy Ni+Ti(50% wag.) przed (a) i po obróbce cieplnej (b)

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Ni+Ti(50% wt.) layer before (a) and after (b) thermal treatment

## WNIOSKI

W wyniku elektrolitycznego osadzania niklu z kąpeli zawierającej zdyspergowany proszek tytanu można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tytan jako składnik kompozytu. Zawartość tytanu w warstwie zależy od ilości proszku tytanu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej oraz od gęstości prądu osadzania. Uzyskane w opisanych w pracy warunkach warstwy Ni+Ti zawierają od 14 do 53% wag. tytanu.

Otrzymane warstwy charakteryzują się dwufazową strukturą i składają się z krystalicznych faz niklu i tytanu. Analiza powłok metodą Augera wykazała, iż na granicach faz pomiędzy wbudowanym składnikiem kompozytu - Ti a osnową niklową występują oddziaływania, prowadzące do utworzenia takich związków, jak NiTi i  $Ti_4O_3$ .

Wprowadzenie proszku tytanu do elektrolitycznej osnowy niklowej powoduje otrzymanie warstw charakteryzujących się dużym rozwinięciem i bogatą topografią powierzchni. Obecność skupisk elektrolitycznego niklu

osadzonych na powierzchni cząstek tytanu potwierdza adsorpcyjny mechanizm osadzania tych warstw.

Obróbka cieplna warstw Ni+Ti prowadzi do zmian ich morfologii powierzchni i składu fazowego wskutek zachodzącej reakcji w fazie stałej i powstawania związku międzymetalicznego Ni<sub>3</sub>Ti.

## LITERATURA

- [1] Paseka I., *Electrochim. Acta* 1995, 40, 11, 1633-1640.
- [2] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 2, 511-519.
- [3] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219-2225.
- [4] Jaksić M.M., Krstajić N.V., Grgur B.N., Vojnović M.V., Zdujić M., *J. Alloy Comp.* 1997, 257, 245-252.
- [5] Fan C., Piron D.L., Sleb A., Paradis P., *J. Electrochem. Soc.* 1994, 141, 2, 382-387.
- [6] Chen L., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 9, 2564-2473.
- [7] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 1349-1354.
- [8] Takasaki A., Furuya Y., Ojima K., Taneda Y., *J. Alloy Comp.* 1995, 224, 269-273.
- [9] Mizuno T., Enyo M., *Denki Kagaku* 1995, 63, 8, 719-725.
- [10] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 231, 616.
- [11] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuriyama N., Uehara I., *J. Alloys Comp.* 1995, 226, 203.
- [12] Panek J., Serek A., Budniok A., Rówiński E., Łągiewka E., *Internat. J. Hydrogen Energy* 2003, 28, 169-175.
- [13] McBreen P.H., Polak M., *Sur. Sci.* 1987, 179, 483.
- [14] Rówiński E., *Sur. Sci.* 1998, 411, 316.

Recenzent  
Gabriel Rokicki