

Julian Kubisztal¹, Antoni Budniok², Jolanta Niedbała³
 Uniwersytet Śląski, Instytut Nauki o Materiałach, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

WPŁYW AMPLITUDY I SEKWENCJI PRĄDOWEJ NA INDUKOWANE ELEKTROOSADZANIE WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE STOPU Ni-Mo

Otrzymywano elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-Mo+Mo przez jednoczesne elektroosadzanie niklu z molibdenem i metalicznym proszkiem molibdenu. Proces przeprowadzono na podłożu stalowym (St3S) z elektrolitu, w którym proszek molibdenu utrzymywano w zawiesinie, stosując ciągłe mieszanie. Elektroosadzanie prowadzono metodą pulsowego osadzania, stosując model katodowo-katodowy. Dokonano charakterystyki morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu stereoskopowego. Stwierdzono, że porowatość i rozwinięcie powierzchni warstw Ni-Mo+Mo zależy od gęstości prądu pulsowego i ilości molibdenu w warstwie. Metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej określono skład chemiczny. Stwierdzono, że zawartość molibdenu w warstwie Ni-Mo+Mo zależy od stosowanych warunków prądowych. Otrzymane warstwy Ni-Mo+Mo zawierały od 42 do 54% wag. molibdenu. Grubość obliczona w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy warstw mieści się w przedziale 68,7+83,7 μm i zależy od szybkości procesu osadzania i doboru gęstości prądów katodowych. Badanie składu fazowego otrzymanych warstw wykazało, że w nanokrystaliczną osnowę stopową Ni-Mo wbudowany jest krystaliczny molibden.

Słowa kluczowe: nikiel, molibden, elektrolityczne warstwy kompozytowe, metoda pulsowego elektroosadzania

THE INFLUENCE OF AMPLITUDE AND CURRENT SEQUENCE ON INDUCED ELECTRODEPOSITION OF COMPOSITE LAYERS ON BASE OF Ni-Mo ALLOY

Ni-Mo+Mo composite coatings were prepared by co-deposition of nickel with molybdenum and molybdenum powder on a carbon steel substrate (St3S) from a citrate solution in which Mo particles were suspended by stirring. In order to obtain composite Ni-Mo+Mo layers the following plating bath was prepared: 0.035 mol/dm³ Na₂MoO₄, 0.75 mol/dm³ NiSO₄, 0.45 mol/dm³ Na₃C₆H₅O₇ with addition of: Mo powder (150 μm, 99.9% Mo, 10 g/dm³). The suspension had a pH of 5.6+6.0. Pulse deposition method was applied at a temperature of 293 K. The surface of composite Ni-Mo+Mo coatings was mat, porous and light-grey, irrespective of deposition current conditions. The Ni-Mo+Mo coatings exhibit good adhesion to the substrate and no internal stresses causing their cracking were observed. Surface morphology was investigated by stereoscopic microscopy. It was stated, that the porosity and development of Ni-Mo+Mo surface coatings depends on current density and the quantity of molybdenum in the coating (Figs. 2 and 3). Their chemical composition, determined by X-ray fluorescence spectroscopy method, depends on the galvanic conditions under which the coatings were obtained. Generally all Ni-Mo+Mo coatings contained from 42 to 54% wt. molybdenum (Fig. 5).

The calculated thickness of the Ni-Mo+Mo coatings was about 68.7+83.7 μm and it depends on deposition rate and the current density (Fig. 6a). The investigation of phase composition of obtained coatings shows, the presence of crystalline Mo phases built into nanocrystalline Ni-Mo matrix (Fig. 4).

Key words: nickel, molybdenum, electrolytic composite coatings, pulse deposition

WSTĘP

Żeby uzyskać takie właściwości powierzchni, jak np. odporność korozyjna czy żaroodporność, stosuje się pokrywanie powierzchni różnego rodzaju powłokami. Powłoki te nakładają się, najczęściej wykorzystując proces elektrolitycznego wydzielania metali. Przy zastosowaniu tej metody można ponadto zmieniać właściwości powłok, odpowiednio dobierając warunki przebiegu procesu elektrodowego. Sterowanie procesem elektroosadzania odbywa się przez: kontrolę składu kąpieli, jej pH, temperatury, gęstości prądowej oraz przepływającego ładunku.

Stopy niklu z dodatkiem molibdenu charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami katalitycznymi w procesie wydzielania wodoru, a zawartość molibdenu w tym stopie decyduje o parametrach procesu. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości molibdenu wzrasta zdolność do katalizowania procesu wydzielania wodoru [1, 2]. Obecnie stop Ni-Mo otrzymuje się z kąpieli winianowych i cytrynianowych [3, 5-7]. Z kąpieli winianowych w warunkach galwanostatycznych otrzymano stopy zawierające do 25% Mo. Wprowadzenie podfosforynu sodowego do takich kąpieli pozwoliło na otrzymanie

¹ mgr, ² prof. dr hab., ³ dr

nie warstw zawierających około 38% Mo z kilkuprocentową zawartością fosforu w powłoce. Wadą tych elektrolitów jest fakt, że mogą pracować jedynie w wąskim zakresie stężenia składników i łatwo zmieniają postacie skompleksowanych jonów, z niewielką zmianą temperatury, obniżając stabilność pracy kąpeli. Z kąpeli cytrynianowych otrzymano warstwy o zawartości molibdenu do około 30%. Stop Ni-Mo do tej pory nie był stosowany jako osnowa materiałów kompozytowych, ale można przypuszczać, że zachowa on swoje bardzo dobre właściwości elektrokatalityczne, stanowiąc składnik kompozytu.

Ze względu na wysokie temperatury topnienia (Ni - około 1500°C, Mo - ponad 2600°C) otrzymywanie stopu Ni-Mo klasyczną metodą metalurgiczną jest utrudnione i kosztowne. Alternatywną metodą otrzymywania stopu jest elektrolityczne osadzanie z wodnych kąpeli galwanicznych. Szczególnie dużo możliwości daje zastosowanie metody pulsowego osadzania, która stanowi modyfikację metody stałoprądowej.

W przypadku metody pulsowej własności warstw stopowych lub kompozytowych zależą dodatkowo od wybranego modelu pulsowego osadzania oraz parametrów tej metody, tj. prądu pulsu, częstotliwości, czasu redukcji, spoczynku lub utleniania [3, 4]. Celem pracy jest zatem otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo z zastosowaniem wybranego modelu prądu pulsowego oraz określenie wpływu amplitudy i sekwencji prądowej na skład chemiczny, fazowy, morfologię, grubość i szybkość procesu osadzania warstw Ni-Mo+Mo.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

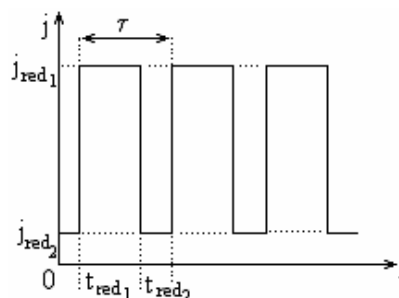
Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-Mo+Mo otrzymywano z kąpeli cytrynianowej o składzie: 0,035 mol/dm³ Na₂MoO₄, 0,75 mol/dm³ NiSO₄, 0,45 mol/dm³ Na₃C₆H₅O₇.

Do kąpeli dodano proszku molibdenowego (150 μm, 99,9% Mo firmy Aldrich) w ilości 10 g/dm³ kąpeli. Kąpiel przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.). Odważone składniki rozpuszczano oddzielnie w wodzie destylowanej, starannie mieszając. Następnie zlewano je razem w następującej kolejności: do roztworu cytrynianu sodowego dolewano roztworu siarczanu niklowego, a później dodawano molibdenianu sodowego. Następnie dodawano proszku molibdenowego. Elektrolityczne otrzymywanie warstw kompozytowych rozpoczynano po 24 godzinach. Temperatura pracy kąpeli wynosiła 293 K. Każdorazowo przed osadzeniem określano i regulowano pH roztworu, utrzymując je w przedziale 5,6÷6,0.

Elektroosadzanie powłok kompozytowych Ni-Mo+Mo prowadzono na podłożu z blachy stalowej (stal węglowa St3S zawierająca około 0,3% C). Powierzchnia płytki, na której prowadzono proces osadzania, wy-

nosiła 4 cm², warstwy osadzano jednostronnie, drugą stronę izolowano odpornym chemicznie klejem typu DISTAL. Podłoże wstępnie czyszczono mechanicznie za pomocą papieru ściernego oraz chemicznie poprzez zanurzenie w stężonym kwasie solnym i płukanie w wodzie destylowanej. Po wytrawieniu próbki dokładnie suszono, a następnie ważono.

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-Mo+Mo otrzymywano metodą pulsową. Stosowano katodowo-katodowy puls osadzania z zastosowaniem dwóch różnych wartości gęstości prądowych (i_{red1} - i_{red2} , $t_{red1} > t_{red2}$).



Rys. 1. Model katodowo-katodowego pulsu osadzania z zastosowaniem dwóch różnych wartości gęstości prądowych (i_{red1} - i_{red2} , $t_{red1} > t_{red2}$)

Fig. 1. The scheme of pulse deposition process

W metodzie tej przyjęto $t_{red1} = 70\% \tau$, a $t_{red2} = 30\% \tau$. Osadzanie prowadzono dla gęstości prądowych 250 i 300 mA/cm² oraz częstotliwości 25 Hz, natomiast druga wartość gęstości prądu katodowego wynosiła 10, 30, 50, 70 i 90 mA/cm². Czas trwania osadzania warstw był wyznaczany tak, by $Q = \text{const} = 360 \text{ C/cm}^2$. Odległość katody od anody wynosiła około 5 cm. Elektroosadzanie przeprowadzono z użyciem małowabarytowego agregatu galwanizatorskiego MAG-5N.

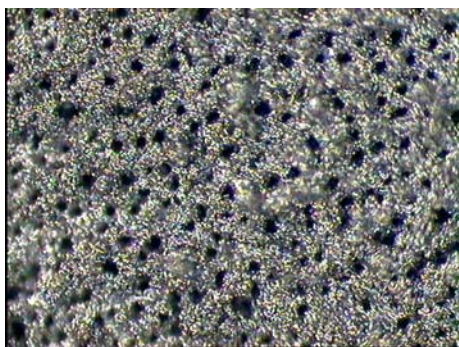
Ilościową analizę chemiczną otrzymanych warstw przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej za pomocą dyfraktometru zaopatrzonego w przystawkę typu TUR-M-62 z płaskim kryształem LiF oraz wzorce wykonane ze sprasowanych i ujednorodnionych proszków niklu i molibdenu. Skład fazowy warstw Ni-Mo+Mo określono metodą rentgenowskiej jakościowej analizy fazowej za pomocą dyfraktometru firmy Philips i lampy CuK_α. Otrzymane dyfraktoqramy posłużyły do identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD. Do scharakteryzowania morfologii powierzchni warstw kompozytowych zastosowano mikroskop stereoskopowy firmy NIKON SMZ-2T. Stosowano powiększenie 200x.

Grubość warstw kompozytowych obliczono w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy warstw.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wszystkie warstwy kompozytowe Ni-Mo+Mo otrzymane w wybranym zakresie wartości gęstości prądo-

wych charakteryzowały się matową szarą powierzchnią. Warstwy otrzymane z zastosowaniem pulsu katodowo-katodowego charakteryzowały się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazywały pęknięć. Ponadto wszystkie próbki cechowała dość duża chropowatość (rys. 2 i 3). Stwierdzono, że porowatość i rozwinięcie powierzchni ni warstw Ni-Mo+Mo rośnie ze wzrostem gęstości prądu i ilości molibdenu w warstwie (rys. 2 i 3).

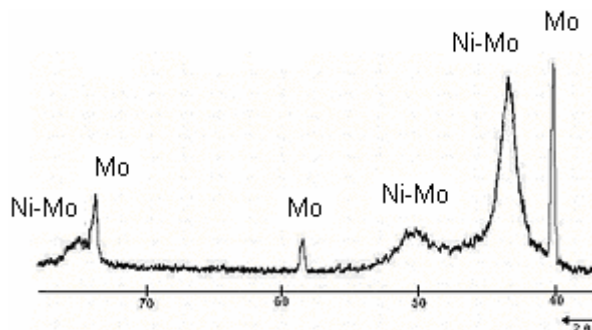


Rys. 2. Morfologia powierzchni warstwy Ni-Mo+Mo o największej zawartości molibdenu (53,79% Mo), $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 50 \text{ mA/cm}^2$, pow. 200x

Fig. 2. Surface morphology of Ni-Mo+Mo coating (53.79% Mo), $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 50 \text{ mA/cm}^2$, magn. 200x

Skład fazowy wszystkich otrzymanych warstw Ni-Mo+Mo jest identyczny i nie zależy od stosowanych warunków osadzania. Na wszystkich dyfraktogramach występują refleksy dyfrakcyjne pochodzące od nanokryształicznej fazy osnowy Ni-Mo o położeniach kątowych

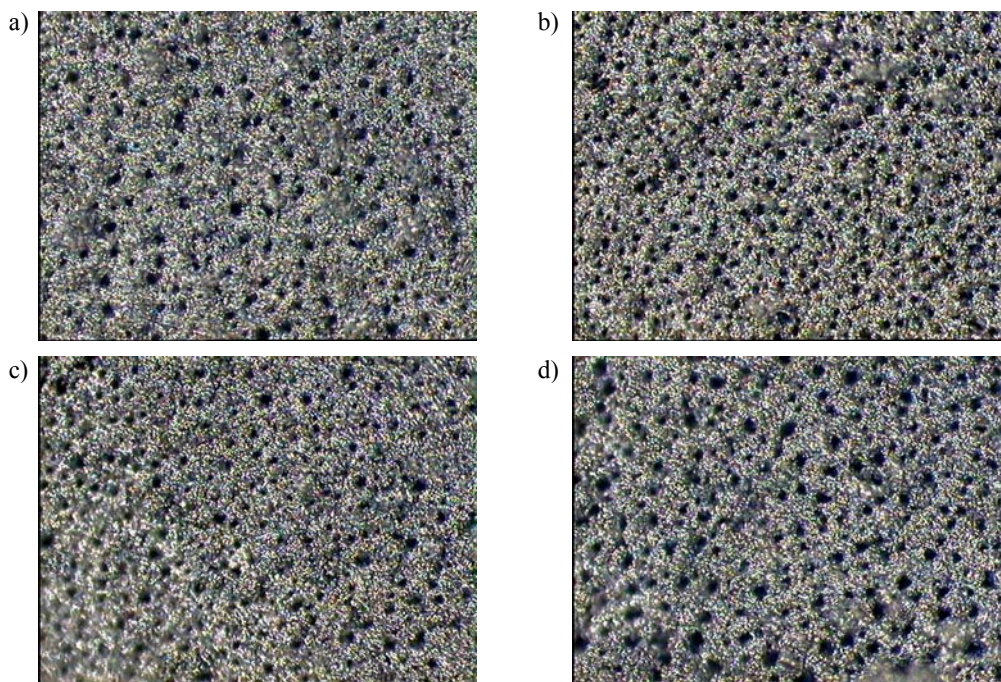
zbliżonych do położenia refleksów krystalicznego niklu. Oprócz refleksów pochodzących od fazy osnowy Ni-Mo stwierdzono także obecność ostrych pików dyfrakcyjnych, charakterystycznych dla występowania fazy krystalicznego molibdenu (rys. 4). Taki skład fazowy potwierdza kompozytowy charakter tych warstw.



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski warstwy kompozytowej Ni-Mo+Mo otrzymanej metodą pulsu katodowo-katodowego

Fig. 4. X-ray diffraction pattern of Ni-Mo+Mo coating

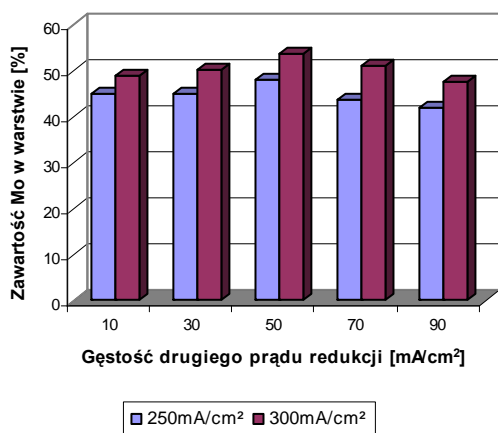
Zawartość molibdenu w warstwach Ni-Mo+Mo otrzymanych przy katodowo-katodowym pulsie osadzania mieści się od około 42 do 54%. Przy zastosowaniu katodowo-katodowego modelu pulsu zawartość molibdenu w warstwach rośnie ze wzrostem gęstości drugiego prądu redukcji, osiągając wartość maksymalną dla $j_{red2} = 50 \text{ mA/cm}^2$, podczas dalszego wzrostu gęstości drugiego prądu redukcji zawartość molibdenu w warstwie maleje. Powodem tego może być częściowa desorpcja jonów niklowych z powierzchni cząstek molibdenu pod wpływem silniejszego pola elektrycznego wywołanego przez



Rys. 3. Zależność morfologii powierzchni warstw Ni-Mo+Mo od gęstości prądu redukcji: a) $j_{red1} = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 10 \text{ mA/cm}^2$, b) $j_{red1} = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 90 \text{ mA/cm}^2$, c) $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 10 \text{ mA/cm}^2$, d) $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 90 \text{ mA/cm}^2$, pow. 200x

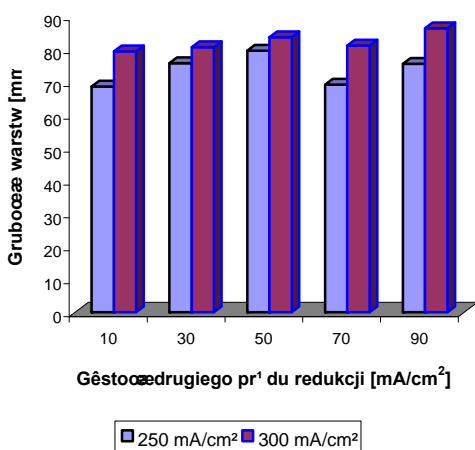
Fig. 3. Surface morphology of the coatings Ni-Mo+Mo in dependence on current deposition: a) $j_{red1} = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 10 \text{ mA/cm}^2$, b) $j_{red1} = 250 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 90 \text{ mA/cm}^2$, c) $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 10 \text{ mA/cm}^2$, d) $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$, $j_{red2} = 90 \text{ mA/cm}^2$, magn. 200x

wzrost gęstości prądu katodowego. Zastosowanie pulsu o gęstościach prądów redukcji $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$ i $j_{red2} = 50 \text{ mA/cm}^2$ w modelu red_1-red_2 prowadziło do otrzymania warstwy o największej zawartości molibdenu (53,79%) (rys. 5).

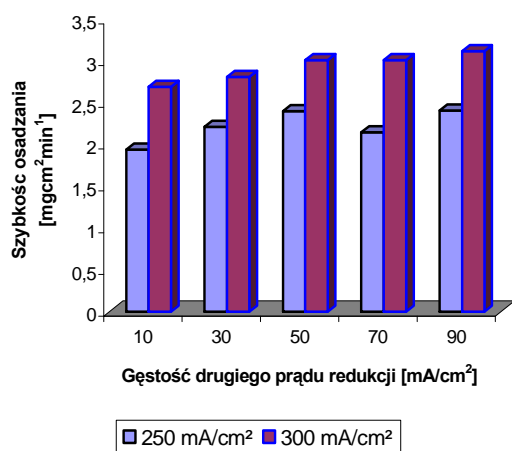


a) Rys. 5. Zawartość molibdenu w warstwach Ni-Mo+Mo w funkcji gęstości drugiego prądu redukcji j_{red2}

Fig. 5. The percentage of molybdenum in the Ni-Mo+Mo composite coatings in dependence on second current deposition j_{red2}



b)



Rys. 6. a) Grubość warstw Ni-Mo+Mo w funkcji gęstości drugiego prądu redukcji, b) szybkość osadzania warstw Ni-Mo+Mo w funkcji gęstości drugiego prądu redukcji j_{red2}

Fig. 6. a) Thickness of Ni-Mo+Mo composite coatings in dependence on second current deposition, b) rate of Ni-Mo+Mo composite coatings electrodeposition in dependence on second current deposition j_{red2}

Przyrost masy warstwy w jednostce czasu na jednostkę powierzchni podłoża jest miarą szybkości elektroosadzania warstw Ni-Mo+Mo. Stwierdzono, że szybkość procesu osadzania warstw Ni-Mo+Mo zależy od doboru warunków prądowych. Wartości szybkości procesu osadzania dla pulsu katodowo-katodowego mieściły się w granicach $1,94 \div 3,12 \text{ mg/cm}^2/\text{min}$ (rys. 6b). Stosując katodowo-katodowy model pulsu osadzania przy wzroście szybkości procesu osadzania wzrastała także grubość warstw Ni-Mo+Mo, gdy natomiast szybkość procesu osadzania malała, malała także grubość warstw. Grubość obliczona w oparciu o skład chemiczny i przyrost masy warstw mieści się w przedziale $68,7 \div 83,7 \text{ µm}$ i zależy od szybkości procesu osadzania i doboru gęstości prądów katodowych (rys. 6a). Maksymalną grubość uzyskano dla warstwy Ni-Mo+Mo otrzymanej przy najwyższych stosowanych gęstościach prądów katodowych dla $j_{red1} = 300 \text{ mA/cm}^2$ i $j_{red2} = 90 \text{ mA/cm}^2$, najmniejszą grubość dla warstwy otrzymanej przy $j_{red1} = 250 \text{ mA/cm}^2$ i $j_{red2} = 10 \text{ mA/cm}^2$.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- Stosując metodę pulsowego osadzania w zakresie $\text{pH} = 5,6 \div 6,0$, z kąpeli cytrynianowej możliwe jest otrzymanie warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo o składzie chemicznym i grubości zależnym od doboru amplitudy i sekwencji prądowej. Metodą pulsu katodowo-katodowego otrzymano warstwy o maksymalnej zawartości molibdenu wynoszącej około 54%.
- Morfologia warstw zależy od stosowanej gęstości prądu pulsowego i zawartości molibdenu. Porowatość i rozwinięcie powierzchni rośnie ze wzrostem ilości molibdenu w warstwie.
- Stwierdzono, że wszystkie otrzymane warstwy kompozytowe mają identyczny skład fazowy, w nanokryształiczną osnowę stopową Ni-Mo jest wbudowany krystaliczny molibden.

LITERATURA

- [1] Łągiewka E., Budniok A., Niedbała J., Structure of electrolytically obtained Ni-Mo alloys, Instytut Fizyki i Chemii Metali, UŚ, Katowice 2002.
- [2] Niedbała J., Wykpis K., Budniok A., Łągiewka E., Production of electrolytic Ni-Mo alloys, Instytut Fizyki i Chemii Metali, UŚ, Katowice 2002.
- [3] Kostin N.A., Kublanovskij V.S., Impulsnyj elektroliz splavov, Kiev, Naukova Dumka 1996.
- [4] Beltowska-Lehman E., Chassing E., Journal of Applied Electrochemistry 1997, 27, 568.

- [5] Zeng Y., Yao S.W., Cao X.Q., Huang H.X., Zhong Z.Y., Guo H.T., Chinese Journal of Chemistry 1997, 3, 15, 193-200.
- [6] Landolt D., Podhala E.J., Zech N., Zeitschrift für Physikalische Chemie 1999, 208, 1-2, 167-182.
- [7] Shervedani R.K., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 7, 2219-2225.

Recenzent
Mikołaj Szafran