

Magdalena Popczyk¹, Antoni Budniok²

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

ELEKTROLITYCZNE OTRZYMYWANIE I CHARAKTERYSTYKA WARSTW KOMPOZYTOWYCH Ni-P+W I Ni-P+NiO+W W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W otrzymano w warunkach galwanostaticznych ($j = 0,200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$), w temperaturze 298 K, z elektrolitu do nikielowania zawierającego: $28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$, $9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$, $29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ proszku W (Ni-P+W) i $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ proszku NiO (Ni-P+NiO+W). Dla celów porównawczych otrzymano również warstwę Ni-P, którą poddano identycznym badaniom jak pozostałe. Do sporządzenia roztworów użyto odczynników o stopniu czystości „cz.d.a” oraz wody destylowanej. Analiza składu fazowego otrzymanych warstw została przeprowadzona na dyfraktometrze Philips, a analiza składu chemicznego - metodą atomowej absorpcji za pomocą spektrofotometru Perkin-Elmer. Mikroskop stereoskopowy i skaningowy oraz mikroanalizator rentgenowski zastosowano w celu scharakteryzowania powierzchni otrzymanych warstw. Elektrochemiczne badania korozyjne warstw prowadzono w 5 M roztworze KOH, stosując metodę woltamperometrii.

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża. W odróżnieniu od gładkiej warstwy Ni-P warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W charakteryzują się matową i chropowatą powierzchnią, z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku. Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+W i Ni-P+NiO+W są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P (rys. 1A). Zmiany morfologii powierzchni warstw po badaniach odporności korozyjnej wskazują na znaczną korozję w 5 M roztworze KOH. Szczególnie jest to widoczne w przypadku warstwy Ni-P (rys. 1B). Powierzchniowa i liniowa analiza rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwach kompozytowych Ni-P+W i Ni-P+NiO+W wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego tych pierwiastków. W miejscach gdzie obserwuje się minimum zawartości niklu, występuje maksimum zawartości wolframu i odwrotnie (rys. rys. 2 i 3).

Na podstawie przeprowadzonych badań odporności korozyjnej stwierdzono, że warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W są bardziej odporne na agresywne działanie środowiska alkalicznego w porównaniu do warstwy Ni-P. Najbardziej odporna na korozję jest warstwa kompozytowa Ni-P+W. Wynika to z najmniejszej wartości prądu i szybkości korozji oraz największej wartości potencjału korozji i oporu polaryzacji (tab. 1). Przyczyną tego jest najprawdopodobniej obecność wolframu jako składnika kompozytu, powodującego duże rozwinięcie powierzchni tej warstwy.

Słowa kluczowe: amorficzna osnowa niklowa, wolfram, tlenek niklu, warstwy kompozytowe, odporność korozyjna

ELECTROLYTICAL OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITE LAYERS Ni-P+W AND Ni-P+NiO+W IN AN ALKALINE ENVIRONMENT

Electrodeposited Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers were obtained in the galvanostatic conditions at the current density $j_{dep} = 0.200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ with the following electrolyte: $28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$, $9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$, $8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa}$, $29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ powder of W (Ni-P+W) and $100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ powder of NiO (Ni-P+NiO+W). For comparison the Ni-P layer was also obtained and investigated in the same manner. Reagents of analytical purity and distilled water were used for preparation of electrolytes. The phase composition of the layers was performed using a Philips diffractometer and the chemical composition - by the atomic absorption method using a Perkin-Elmer spectrometer. Stereoscopic and scanning microscope, and X-ray microanalyser were used for surface characterisation of the layers. Electrochemical corrosion investigations were carried out in the 5 M KOH, using voltammetry method.

All Ni-P, Ni-P+W and Ni-P+NiO+W layers, show good adhesion to the substrate. In contradistinction from smooth Ni-P layer, Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers to characterize of a mat and rough surface, with visible grains of embedded powder. The surfaces of Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers are more developed in comparison to Ni-P layer, with proportionate of distribution grains of nickel oxide and tungsten (Fig. 1A). Changes of surface morphology of the layers after corrosion resistance researches to show considerably of corrosion in 5M KOH. Particularly, this is visible in the case of Ni-P layer (Fig. 1B). Surface and linear analysis of distribution of nickel and tungsten in the Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers, show a local differentiation of chemical composition of the elements. In the places, where to observe a minimum of capacity of nickel, to observe maximum of capacity of tungsten and inversely (Figs. 2, 3).

On the base of carry corrosion resistance researches it was found, that Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers are more resistible on aggressive activity an alkaline environment in comparison to the Ni-P layer. The most resistible on corrosion is Ni-P+W composite layer. Results of this with least value of corrosion current and rate, and greatest value of corrosion potential and polarization resistance (Tab. 1). The reason of this is probably presence of tungsten as composite component, which to cause large development real surface of this layer.

Key words: amorphous nickel matrix, tungsten, nickel oxide, composite layers, corrosion resistance

¹ dr, ² prof. dr hab.

WSTĘP

W procesach elektrochemicznych zasadniczą rolę odgrywa właściwy dobór materiałów elektrodowych, które powinny charakteryzować się niskim kosztem ich otrzymania, wysoką aktywnością w danym procesie, pozwalającą na obniżenie zużycia energii elektrycznej, oraz dobrą odpornością korozyjną. Elektrochemiczne właściwości krystalicznych i amorficznych warstw niklowych, jak również stopów i warstw kompozytowych 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 [6-10]. W celu poprawy właściwości eksploatacyjnych materiałów elektrodowych często stosuje się stopy i kompozyty zamiast czystych składników, wprowadza się odpowiednie modyfikatory umożliwiające otrzymanie elektrod o bardzo rozwiniętej, porowatej powierzchni.

Elektrolityczne warstwy kompozytowe zawierające w amorficznej osnowie metalicznej proszek metalu lub proszek metalu i tlenek metalu jako składniki kompozytu stanowią w nauce o materiałach bardzo interesującą grupę nowych materiałów. O szczególnych cechach tych materiałów decydują własności zarówno amorficznej osnowy, jak i własności wbudowanego składnika w postaci oddzielnej fazy.

Celem niniejszej pracy jest otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych na osnowie amorficznego niklu, zawierających wolfram w jednym przypadku oraz tlenek niklu i wolfram w drugim przypadku, a także określenie ich struktury i odporności na korozję w 5 M roztworze KOH.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W celu otrzymania warstw Ni-P sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+W sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ proszku W.

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie: $28 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + 32 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 9 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$

$\text{CH}_3\text{COONa} + 29 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 100 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ proszku NiO + $40 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ proszku W.

Do sporządzenia roztworów użyto odczynników o stopniu czystości „cz.d.a” oraz wody destylowanej. Ponieważ morfologia powierzchni warstw uzyskiwanych elektrolitycznie zależy od warunków prądowych ich otrzymywania, wszystkie warstwy osadzano w identycznych warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądu $j_{dep} = 0,200 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ przez 30 minut. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszanemu (150 obr/min) w celu utrzymania proszku w postaci zawiesiny. Temperatura pracy kąpeli wynosiła 298 K. Podłoże do elektroosadzania warstw stanowiła płytka miedziana o powierzchni geometrycznej równej 1 cm^2 . Przygotowanie podłoża polegało na oczyszczeniu mechanicznym i trawieniu w roztworze HCl (1:1) przez 5 min.

Otrzymane warstwy poddano charakterystyce morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ - 2T, wyposażonego w system do cyfrowej rejestracji obrazów.

Powierzchniowy rozkład niklu i wolframu w otrzymanych warstwach określono za pomocą mikroskopu skaningowego SEM JXA-50A, z przystawką do mikroanalizatora rentgenowskiego JEOL typ JXA-50 A (25 kV). Obserwacje prowadzono przy powiększeniach 1000x. Uzyskanie obrazów było możliwe, gdy stężenie danego pierwiastka przekraczało 1%. Rejestrowano również profile sygnałów pochodzących od niklu i wolframu wbudowanych do warstw kompozytowych, z użyciem mikroanalizatora rentgenowskiego JEOL typ JXA-50 A (25 kV) produkcji japońskiej. Obserwacje prowadzono przy powiększeniach 1000x.

Badania strukturalne otrzymanych warstw przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy CuK_α . Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового $20 < 2\theta < 90$. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD. Analizę ilościowego składu chemicznego prowadzono metodą atomowej absorpcji, stosując spektrofotometr firmy Perkin-Elmer. Przygotowanie próbek do tych oznaczeń polegało na ich roztworzeniu, dokonaniu odpowiednich rozcieńczeń i przeprowadzeniu oznaczenia. Zawartość tlenku niklu w warstwie kompozytovej Ni-P+NiO+W oznaczono po chemicznej ekstrakcji tego składnika w 1-molowym CH_3COOH .

Badania odporności korozyjnej warstw przeprowadzono metodą woltamperometrii, stosując zestaw do badań elektrochemicznych VoltaLab™21. Pomiary prowadzono w trójelektrodowym naczyniu elektrolitycznym, zawierającym 5 M roztwór KOH. Powierzchnia badanej elektrody wynosiła 1 cm^2 . Elektrode odniesienia stanowiła elektroda tlenkowo-rtęciowa Hg/HgO/6 M KOH, elektrodę pomocniczą - siatka platynowa o powierzchni

1 dm². Pomiary prowadzono w temperaturze pokojowej. Badania elektrochemiczne obejmowały polaryzację warstw cyklem anodowo-katodowym od potencjału $E = -0,700$ V do potencjału $E = 0,700$ V, z szybkością $v = 0,050$ V · min⁻¹. Na podstawie otrzymanych zależności wybrano zakres $\pm 0,150$ V od wartości $j = 0$ i rejestrowano krzywą potencjodynamiczną z szybkością $v = 0,050$ V · min⁻¹. Tak otrzymana zależność $j = f(E)$ była podstawą do wyznaczenia parametrów korozji, stosując metodę Sterna.

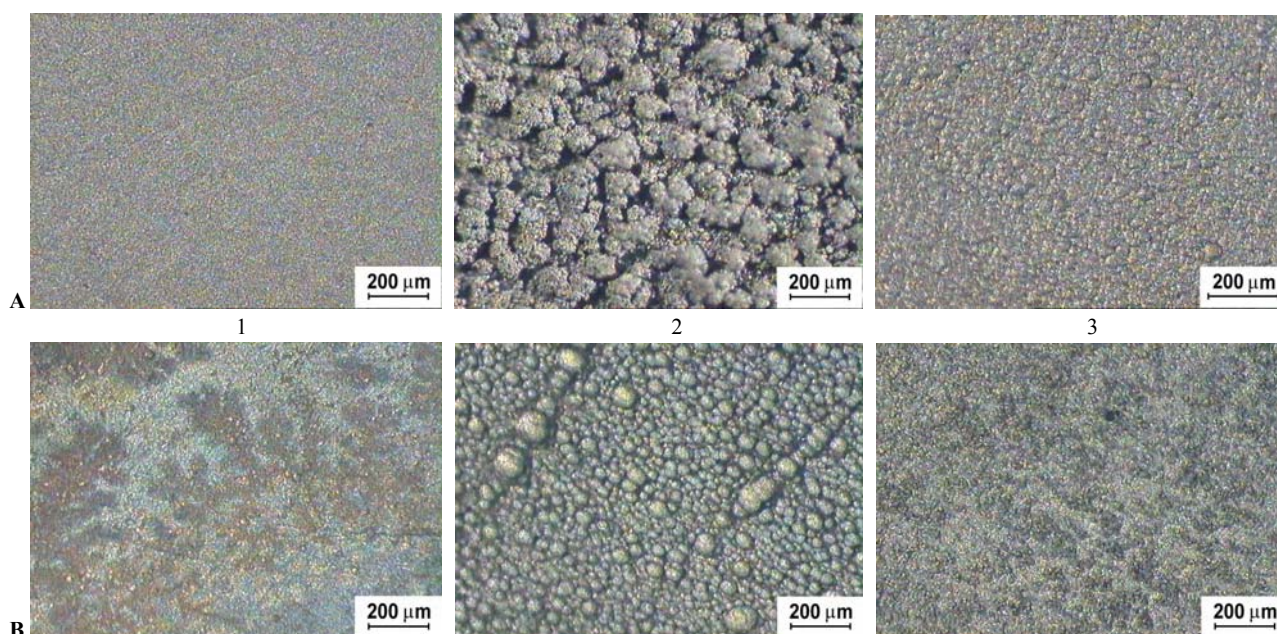
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się

dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych. W odróżnieniu od gładkiej i błyszczącej warstwy Ni-P, warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W charakteryzują się matową i chropowatą powierzchnią, z widocznymi ziarnami zabudowanego proszku. Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+W i Ni-P+NiO+W (rys. 1A2 i 1A3) są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P (rys. 1A1).

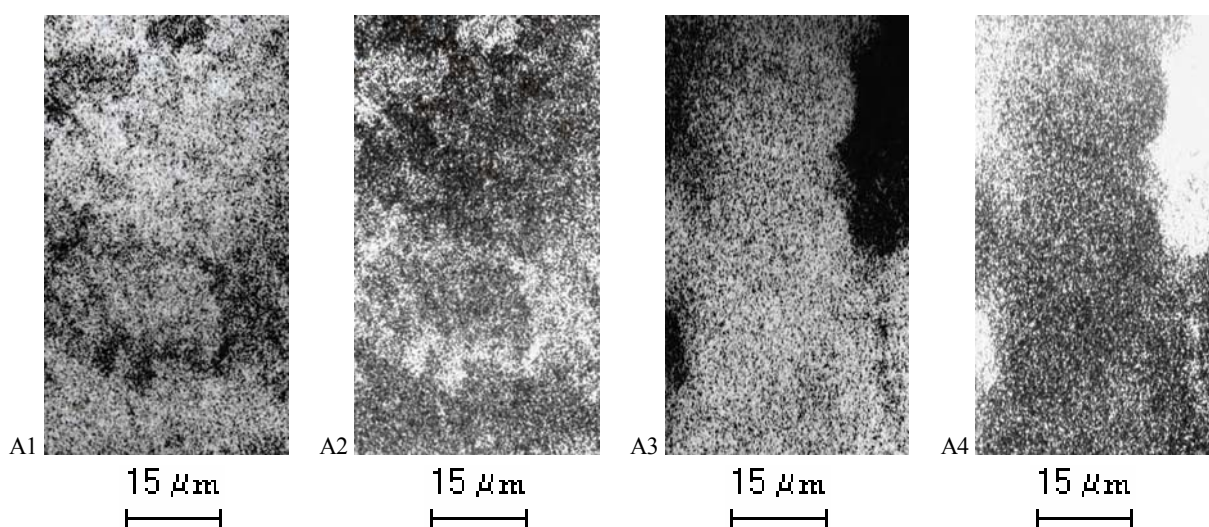
Zmiany morfologii powierzchni, będące wynikiem oddziaływania 5 M roztworu KOH, wskazują na znaczną korozję, której towarzyszy powstawanie szarego nalotu na powierzchni warstw (rys. rys. 1B2 i 1B3). Szczególnie jest to widoczne w przypadku warstwy Ni-P (rys. 1B1).

Przeprowadzona analiza chemiczna wykazała 80%



Rys. 1. Morfologia powierzchni przed (A) i po badaniu odporności korozyjnej (B): 1) Ni-P, 2) Ni-P+W, 3) Ni-P+NiO+W

Fig. 1. Surface morphology before (A) and after corrosion resistance research (B): 1) Ni-P, 2) Ni-P+W, 3) Ni-P+NiO+W



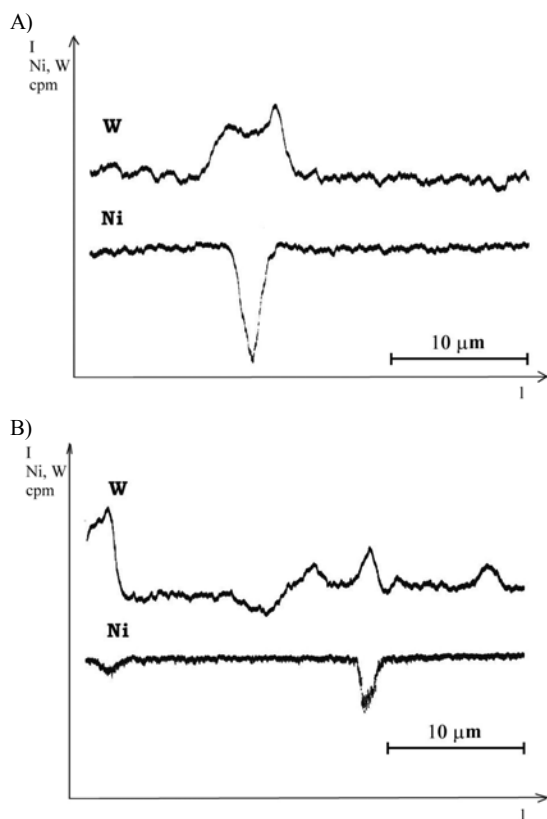
Rys. 2. Analiza powierzchniowa rozmieszczenia niklu (1) i wolframu (2) dla warstw kompozytowych: A) Ni-P+W, B) Ni-P+NiO+W

Fig. 2. Surface analysis of distribution of nickel (1) and tungsten (2) for the composite layers: A) Ni-P+W, B) Ni-P+NiO+W

zawartości niklu i 20% fosforu w warstwie Ni-P.

Warstwa kompozytowa Ni-P+W zawiera 71% niklu, 14% fosforu i 15% wolframu. Analiza powierzchniowego rozmieszczenia niklu i wolframu w mikroobszarach przeprowadzona dla tej warstwy wykazała miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego tych pierwiastków (rys. rys. 2A1, 2A2). Warstwa Ni-P+NiO+W zawiera 74% niklu, 13% fosforu, 5% tlenku niklu i 8% wolframu. Analiza powierzchniowego rozmieszczenia niklu i wolframu w mikroobszarach przeprowadzona dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W wykazała także miejscowe zróżnicowanie składu chemicznego na powierzchni (rys. rys. 2B1, 2B2).

Analiza liniowa rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwach kompozytowych potwierdziła wyniki z przeprowadzonej analizy powierzchniowego rozmieszczenia tych pierwiastków. W miejscach gdzie obserwuje się minimum zawartości niklu, występuje maksimum zawartości wolframu i odwrotnie (rys. rys. 3A i 3B).



Rys. 3. Analiza liniowa rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwach kompozytowych: A) Ni-P+W, B) Ni-P+NiO+W

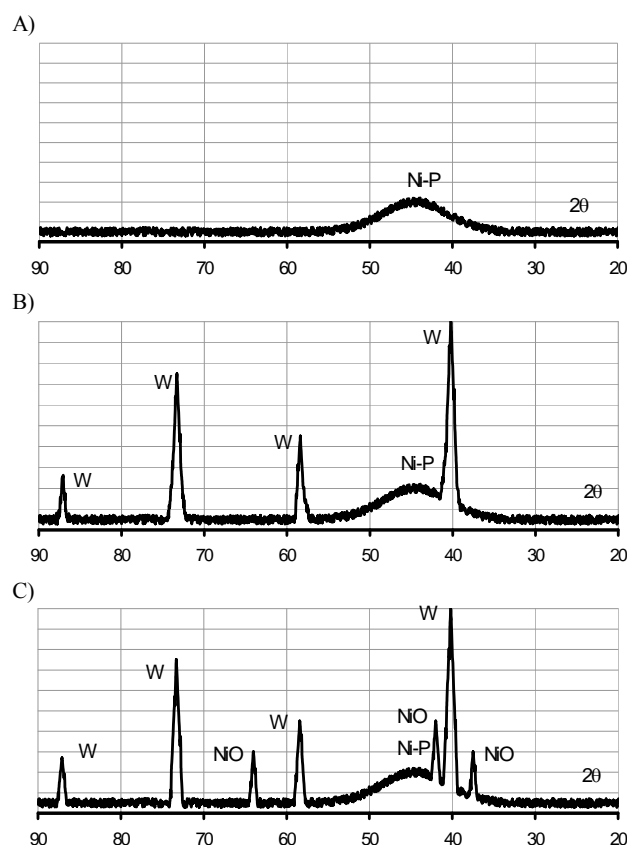
Fig. 3. Linear analysis of distribution of nickel and tungsten in the composite layers: A) Ni-P+W, B) Ni-P+NiO+W

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P wykazała jej amorficzność, czego dowodem jest obecność na dyfraktogramie szerokiego refleksu pochodzącego od amorficznego niklu (rys. 4A).

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P+W wykazała strukturę dwufazową. Ostre

refleksy na dyfraktogramie świadczą o obecności krystalicznego wolframu w amorficznej osnowie Ni-P (rys. 4B). Oznacza to, że ziarna proszku wolframu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada kompozytową budowę.

Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla warstwy Ni-P+NiO+W wykazała obecność amorficznej struktury, z zabudowanymi cząstkami tlenku niklu i wolframu (rys. 4C). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu i wolframu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwa ta posiada również kompozytową budowę.



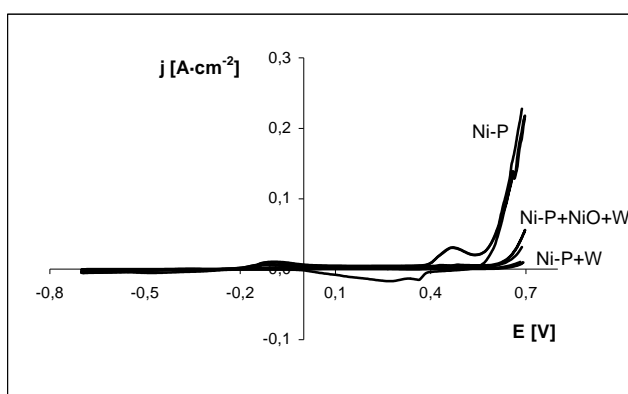
Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski warstw: A) Ni-P, B) Ni-P+W, C) Ni-P+NiO+W

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the layers: A) Ni-P, B) Ni-P+W, C) Ni-P+NiO+W

Na podstawie otrzymanych zależności $j = f(E)$ w 5 M roztworze KOH stwierdzono, że przy porównywalnych potencjałach elektrody wartość prądu anodowego dla warstwy Ni-P jest znacznie większa od odpowiednich wartości prądów anodowych dla warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W i Ni-P+W (rys. 5). Sugeruje to, że warstwy kompozytowe są bardziej odporne na agresywne działanie środowiska alkalicznego od warstwy Ni-P. Najmniejszą wartość prądu anodowego wykazuje warstwa kompozytowa Ni-P+W.

Biorąc pod uwagę zależności $j = f(E)$ otrzymane dla zakresu $\pm 0,150$ V od wartości $j = 0$ określono metodą

Sterna wartości prądu i potencjału korozji, oporu polaryzacji, szybkości korozji, a także współczynniki (katodowy i anodowy) dla otrzymanych warstw. Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie do amorficznej osnowy Ni-P metalicznego wolframu i otrzymanie warstwy Ni-P+W oraz wprowadzenie dodatkowo proszku tlenku niklu i otrzymanie warstwy Ni-P+NiO+W wyraźnie obniża gęstość prądu korozji, powoduje wzrost potencjału korozji oraz oporu polaryzacji i tym samym zmniejsza szybkość korozji warstw kompozytowych w porównaniu do warstwy Ni-P (tab. 1). Najwyższą odporność korozyjną wykazuje warstwa kompozytowa Ni-P+W. Przyczyną tego jest najprawdopodobniej obecność wolframu jako składnika kompozytu, powodującego duże rozwinięcie powierzchni tej warstwy. Dodatkowe wprowadzenie tlenku niklu powoduje częściowe wyrównanie powierzchni, a także obniżenie odporności korozyjnej warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W.



Rys. 5. Zależność $j = f(E)$ dla otrzymanych warstw
Fig. 5. Dependence of $j = f(E)$ for the obtained layers

TABELA 1. Wartości parametrów korozji, w zależności od rodzaju warstwy

TABLE 1. Values of parameters corrosion, in dependence of kind of layer

Rodzaj warstwy	Gęstość prądu korozji $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	Potencjał korozji mV	Opór polaryzacji $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$	Szybkość korozji mm/rok
Ni-P	0,056	-218	140	0,602
Ni-P+W	0,007	-340	1250	0,071
Ni-P+NiO+W	0,012	-251	1050	0,132

TABELA 2. Wartości anodowych i katodowych współczynników prostych Tafela, w zależności od rodzaju warstwy

TABLE 2. Values of anodic and cathodic coefficients curves of Tafel, in dependence of kind of layer

Rodzaj warstwy	Katodowy współczynnik Tafela mV	Anodowy współczynnik Tafela mV
Ni-P	-50,6	53,9
Ni-P+W	-23,9	162,7

Ni-P+NiO+W	-41,0	86,7
------------	-------	------

Analizując wartości anodowych współczynników linii Tafela można stwierdzić, że są one większe od wartości katodowych współczynników Tafela (tab. 2). Oznacza to, że na otrzymanych warstwach łatwiej mogłyby zachodzić procesy katodowe niż anodowa destrukcja materiału. Różnice w wartościach tych współczynników wynoszą odpowiednio: 104,5 mV dla warstwy Ni-P, 127,7 mV dla warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W i 186,6 mV dla warstwy kompozytowej Ni-P+W. Wzrost różnicy wartości tych współczynników odpowiada wzrostowi odporności korozyjnej warstw.

WNIOSKI

W wyniku współosadzania jonów niklowych i proszku wolframowego można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą wolfram jako składnik kompozytu. Podobnie w wyniku współosadzania jonów niklowych, proszku tlenku niklu i proszku wolframowego można otrzymać warstwę kompozytową zawierającą tlenek niklu i wolfram jako składniki kompozytu.

Powierzchnie warstw kompozytowych Ni-P+W i Ni-P+NiO+W są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P. Zmiany morfologii powierzchni, będące wynikiem oddziaływania 5 M roztworu KOH, wskazują na znaczną korozję, której towarzyszy powstanie szarego nalotu na powierzchni warstw. Szczególnie jest to widoczne w przypadku warstwy Ni-P.

Warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W są bardziej odporne na agresywne działanie środowiska alkalicznego w porównaniu do warstwy Ni-P, co wynika z mniejszych wartości prądu anodowego na krzywej $j = f(E)$.

Najwyższą odporność korozyjną wykazuje warstwa kompozytowa Ni-P+W, co wynika z najmniejszej wartości prądu i szybkości korozji oraz największej wartości potencjału korozji i oporu polaryzacji. Obecność wolframu na powierzchni tej warstwy powoduje jej duże rozwinięcie, a także bardzo różnicuje powierzchniowe potencjały katodowej i anodowej reakcji elektrochemicznej w taki sposób, że nadpotencjał reakcji anodowej jest znacznie większy niż reakcji katodowej. Stwierdzono, że ze wzrostem różnicy wartości tych współczynników rośnie odporność korozyjna otrzymanych warstw. Dodatkowe wprowadzenie tlenku niklu, powoduje częściowe wyrównanie powierzchni, a także obniżenie odporności korozyjnej warstwy kompozytowej Ni-P+NiO+W w porównaniu do warstwy kompozytowej Ni-P+W.

LITERATURA

- [1] Paseka I., Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni-P(x) electrodes, *Electrochim. Acta* 1995, 40, 1633.
- [2] Paseka I., Velicka J., Hydrogen evolution and hydrogen sorption on amorphous Me-P(x) (Me = Ni, Co and Fe-Ni) electrodes, *Electrochim. Acta* 1997, 42, 237.
- [3] Popczyk M., Bajdur W., Elektrolytische Metallabscheidung und Charakteristik von amorphen Ni-Co-P-Legierungen, *Galvanotechnik* 1999, 3(90), 662.
- [4] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Studies of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-P Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 511.
- [5] Popczyk M., Budniok A., Electrolytic composite Ni-P-NiO and Ni-P-Ni(OH)₂ layers for the hydrogen electroevolution, *Archiwum Nauki o Materiałach* 1998, 19, 9.
- [6] Popczyk M., Budniok A., Electrochemical properties of Ni-P electrode materials modified with tungsten, *Archiwum Nauki o Materiałach* 2001, 22, 261.
- [7] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., Production and structure of new electrode materials based on Ni-P amorphous matrix, *The Electrochemical Society, Toronto* 2000, 1209.
- [8] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Kinetics of Hydrogen Evolution Reaction on Nickel-Zinc-Phosphorous Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 1997, 144, 2652.
- [9] Karimi-Shervedani R., Lasia A., Study of the Hydrogen Evolution Reaction on Ni-Mo-P Electrodes in Alkaline Solution, *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 2219.
- [10] Popczyk M., Budniok A., Structure of electrode materials based on Ni-P amorphous matrix, *International Conference Materials 2001, University of Coimbra* 2001, A236.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg