

Iwona Napłoszek-Bilnik<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>, Grzegorz Dercz<sup>3</sup>, Lucjan Pająk<sup>4</sup>, Eugeniusz Łągiewka<sup>5</sup>  
 Uniwersytet Śląski, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

## CHARAKTERYSTYKA WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE NIKLU ZAWIERAJĄCYCH TYTAN I ALUMINIUM

Badano wpływ zawartości proszku glinu i proszku tytanu w kąpeli galwanicznej na skład chemiczny warstw kompozytowych Ni+Al, Ni+Ti, Ni+Al+Ti, otrzymywanych w warunkach galwanostatycznych (dla Ni+Al  $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ , dla Ni+Ti  $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ , dla Ni+Al+Ti  $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ ) na podłożu stalowym. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości Al i Ti w warstwach Ni+Al i Ni+Ti zawartość Al osiąga 44% (rys. 2), a Ti 75% (rys. 5). Skład chemiczny warstwy Ni+Al+Ti zależy od stosunku mas zawiesiny proszków Ti/Al i waha się w granicach od 4÷25% dla Al i od 12÷60% dla Ti (rys. 7). Dla optymalnego składu kąpeli galwanicznej zapewniającego otrzymanie warstw o największej zawartości wybranych składników kompozytu określono wpływ wartości gęstości prądowej na ilość wbudowanego Al, Ti i Al+Ti do warstw. Badania składu fazowego przeprowadzono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej (rys. rys. 3, 6, 9), a analizę składu chemicznego przeprowadzono metodą atomowej absorpcji. Grubość warstw wyznaczono z przekrojów poprzecznych warstw metodą mikroskopową (rys. rys. 1, 4, 7). Z wartości szerokości połówek linii dyfrakcyjnych niklu wyznaczono również wielkości krystalitów niklu dla poszczególnych warstw. Wyjaśniono mechanizm zabudowania cząstek stałych do struktury warstwy, opierając się na zjawisku adsorpcji i desorpcji jonów niklowych na powierzchni proszku metalu zdyspergowanego w kąpeli galwanicznej.

**Słowa kluczowe:** warstwy kompozytowe, związki międzymetaliczne, tytan, aluminium

### CHARACTERISTIC OF ELECTROLYTIC COMPOSITE LAYERS CONTAINING TITANIUM AND ALUMINIUM IN NICKEL MATRIX

The influence of the presence of Ti and Al powder in the galvanic bath on the chemical composition of Ni+Al, Ni+Ti, Ni+Al+Ti layers was investigated. The layers were obtained on a steel substrate under galvanostatic conditions; for Ni+Al layers  $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ , for Ni+Ti  $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ , for Ni+Al+Ti  $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ . It was stated, that Al and Ti percentages increase with an increase in the amount of Al and Ti powders in the bath and reach the value of 44% for Al (Fig. 2) and 75% for Ti (Fig. 5). Chemical composition of Ni+Al+Ti depends on the ratio of the mass of Ti and Al powders in the bath and varies from 4 to 25% for Al and 12 to 60% for Ti (Fig. 7). The influence of deposition current density on the percentage of incorporated Al, Ti and Al+Ti was ascertained for the layer obtained from the bath of optimal composition. The phase composition of the layers was investigated by the X-ray diffraction method (Figs. 3, 6, 9). Atomic absorption spectroscopy was used for chemical characterization of the layers. The thickness of the layers was estimated using microscope method on the base of cross-sectional images of the layers (Figs. 1, 4, 7). The size of the nickel crystallites has been determined from the half-width of the diffraction lines. The mechanism of incorporation of solid particles into the layers' structure was explained basing on  $\text{Ni}^{2+}$  adsorption/desorption processes on the metal powder.

**Key words:** composite layers, intermetallic phase, aluminium, titanium

### WSTĘP

Szczególne właściwości niklu, takie jak dobra odporność korozyjna podczas pracy w agresywnych środowiskach, a także aktywność katalityczna w wielu procesach elektrochemicznych, zwłaszcza w procesie wydzielania wodoru spowodowała zastosowanie warstw niklowych jako nowej klasy materiałów elektrodowych.

Stwierdzono, że właściwości tych warstw można poprawić poprzez współosadzanie niklu z kąpeli zawierających zawiesiny tlenków metali, węglików lub PTFE [1-6]. Wprowadzenie do osnowy metalicznej metalu w postaci proszku i jego tam zabudowanie zezwala na otrzymanie nowego rodzaju materiału kompozytowego, który dotychczas nie był otrzymywany na drodze galwanicznej, a znalazł w niektórych przypadkach zastosowa-

nie jako materiał elektrodowy [6]. W rezultacie otrzy-

muje się warstwy kompozytowe, które w zależności od rodzaju składnika kompozytu mogą znaleźć różnorodne zastosowanie [7-9]. Kompozytowe warstwy elektrolityczne na osnowie niklu, zawierające cząstki metalicznego tytanu lub aluminium, stanowiąc mogą interesujące nowe materiały otrzymywane technologią elektrochemiczną [9-12]. Mogą znaleźć zastosowanie przy otrzymywaniu niklu Raneya, służącego jako materiał elektrodowy do elektrolitycznego wydzielania wodoru po chemicznej ekstrakcji aluminium względnie jako materiał elektrodowy do akumulacji wodoru.

<sup>1,3</sup> mgr, <sup>2,4,5</sup> prof. dr hab.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni+Al, Ni+Ti, Ni+Al+Ti, określenie wpływu zawartości proszku metalu w kąpeli oraz gęstości prądu osadzania, na skład chemiczny i strukturę warstw.

## CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Al otrzymywano z elektrolitu o składzie:  $56 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_4\text{N}_2\text{NiO}_6\text{S}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $15 \text{ g/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $9 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $15 \text{ g/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONa}$ . Do kąpeli dodawano proszku glinu w ilości  $20 \div 140 \text{ g/dm}^3$ , wielkość proszku Al wynosiła 200 mesh. Dla zawartości Al równej  $120 \text{ g/dm}^3$  badano wpływ gęstości prądu osadzania na skład chemiczny warstwy. Elektroosadzanie prowadzono w warunkach galwanostatycznych w zakresie gęstości prądowej  $j = 200 \div 450 \text{ mA/cm}^2$  w temperaturze 323 K, przepuszczając ładunek elektryczny  $810 \text{ C/cm}^2$ .

W przypadku warstw kompozytowych Ni+Ti skład kąpeli przedstawiał się następująco: ( $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 51 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl} - 10,7 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3 - 8 \text{ g/dm}^3$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa} - 10 \text{ g/dm}^3$ ), a proszku tytanu dodawano w ilościach:  $2,5 \div 20 \text{ g/dm}^3$ , wielkość proszku Ti wynosiła 325 mesh. Dla zawartości Ti równej  $10 \text{ g/dm}^3$  badano wpływ gęstości prądu osadzania na skład chemiczny warstwy. Elektroosadzanie prowadzono w warunkach galwanostatycznych w zakresie gęstości prądowej  $j = 100 \div 300 \text{ mA/cm}^2$  w temperaturze 323 K, przepuszczając ładunek elektryczny  $180 \text{ C/cm}^2$ .

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Al+Ti otrzymywano z kąpeli do niklowania o składzie:  $56 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_4\text{N}_2\text{NiO}_6\text{S}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $15 \text{ g/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $9 \text{ g/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $15 \text{ g/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COONa} + \text{Al}$  proszek + Ti proszek. Substancją współosadzaną z niklem był proszek Ti zdyspergowany w kąpeli w ilości  $20 \text{ g/dm}^3$  oraz proszek Al w ilości  $2 \div 48 \text{ g/dm}^3$ . Dla zawartości Al równej  $28 \text{ g/dm}^3$  i Ti równej  $20 \text{ g/dm}^3$  badano wpływ gęstości prądu osadzania na skład chemiczny warstwy. Elektroosadzanie prowadzono w warunkach galwanostatycznych w zakresie gęstości prądowej  $j = 150 \div 300 \text{ mA/cm}^2$

w temperaturze 323 K, przepuszczając ładunek elektryczny  $480 \text{ C/cm}^2$ . Do sporządzenia kąpeli użyto wody podwójnie destylowanej oraz odczynników chemicznych o stopniu czystości „cz.d.a.”. Zasadowość roztworu regulowano poprzez dodawanie kilku kropli stężonego NaOH; pH roztworów wynosiło  $3,5 \div 4,5$ .

Proces elektroosadzania prowadzono na podłożu stalowym St3S o powierzchni  $4 \text{ cm}^2$ . Przed rozpoczęciem elektroosadzania podłoże było czyszczone mechanicznie za pomocą papieru ściernego, a następnie odtłuszczone i trawione w roztworach standardowych dla stali. Po wytrawieniu podłoża, przepłukaniu i dokładnym wysuszeniu płytki wazono w celu późniejszego określenia masy uzyskanej warstwy.

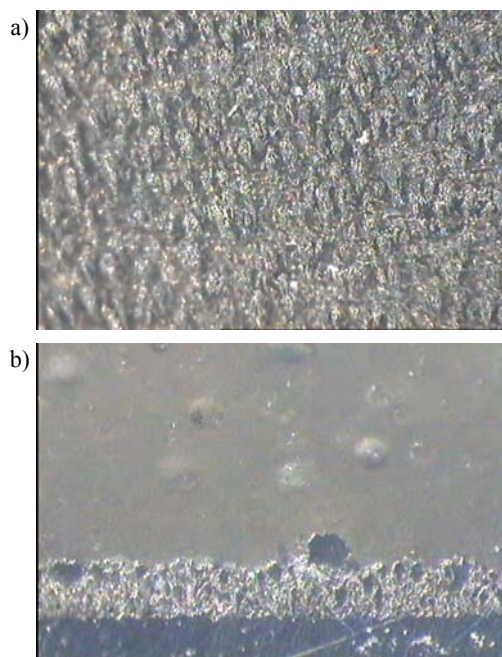
Warstwy osadzano jednostronnie na powierzchni płytki, której druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu DISTAL. Podczas prowadzenia procesu elektroosadzania kąpiel mieszano za pomocą mieszadła mechanicznego ( $150 \text{ obr/min}$ ). Przeciwelektrodę stanowiła siatka platynowa o powierzchni około  $1 \text{ dm}^2$ , umieszczona równolegle do powierzchni osadzanej warstwy.

Badania morfologii powierzchni realizowano za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ 2T i komputerowego programu VidCap do cyfrowej rejestracji i obróbki zdjęć. Jakościową analizę fazową otrzymanych warstw przeprowadzono, stosując dyfraktometr rentgenowski firmy Philips model X-Pert. Źródłem promieniowania była lampa o anodzie miedzianej  $\text{CuK}_\alpha$ .

Analizę składu chemicznego warstw przeprowadzono metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Wyniki tych oznaczeń weryfikowano metodą spektrometrii atomowej absorpcji na spektrometrze Perkin-Elmer. Wielkość krystalitów niklu wyznaczono przy użyciu metody Halla na podstawie wartości poszerzeń linii dyfrakcyjnych niklu.

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Morfologia powierzchni warstw Ni+Al jest zależna od warunków prądowych ich otrzymywania. Ze wzrostem gęstości prądowej osadzania warstwy obserwuje się zmianę powierzchniowej struktury warstwy, co przejawia się tendencją do tworzenia struktury wysepkowej i jest przyczyną rozwinięcia topografii powierzchni (rys. 1a). Przekrój poprzeczny warstwy potwierdza obecność zabudowanych cząstek proszku Al do warstwy (rys. 1b).



Rys. 1. Morfologia powierzchni warstw Ni+Al (a) oraz przekrój poprzeczny warstwy Ni+Al ( $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ ,  $120 \text{ g Al/dm}^3$ ) (b), pow. 70x  
 Fig. 1. Surface morphology of the layers Ni+Al (a), cross-sectional image of the layers Ni+Al ( $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ ,  $120 \text{ g Al/dm}^3$ ) (b), magn. 70x

Grubość warstw Ni+Al wyznaczono z przekrojów poprzecznych warstw metodą mikroskopową, a także oszacowano na podstawie składu chemicznego i masy osadzonych warstw. Wyznaczone grubości są porównywalne w zakresie błędów  $5 \div 10\%$ . Grubość warstwy kompozytowej mieści się w zakresie  $150 \div 320 \mu\text{m}$  (rys. 1) w miarę zwiększania się zawartości Al w kąpeli.

Warstwy kompozytowe Ni+Al charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń własnych, powodujących pękanie lub odwarstwianie się powłok od podłoża. Oznacza to brak naprężeń charakterystycznych dla warstw galwanicznych, powodujących zmniejszanie adhezji do podłoża.

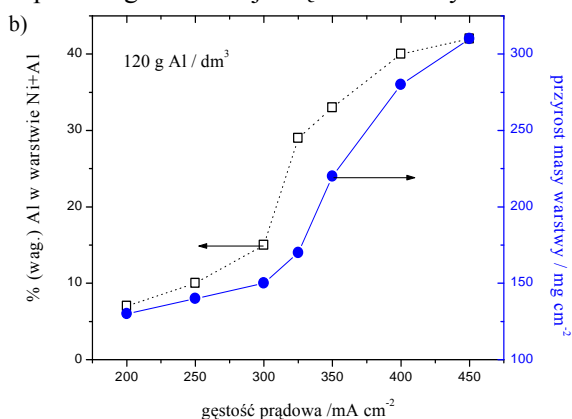
Stwierdzono, że morfologia powierzchni warstw Ni+Al zależy również od stężenia proszku Al w kąpeli galwanicznej. Ze wzrostem zawartości proszku Al w kąpeli od  $20$  do  $140 \text{ g/dm}^3$  obserwuje się wzrost rozwinięcia powierzchni z tendencją do aglomeracji wbudowanego proszku Al, a także wzrost zawartości Al w warstwie. Ze wzrostem zawartości proszku Al w kąpeli od  $20$  do  $140 \text{ g/dm}^3$  obserwuje się wzrost zawartości Al w warstwie w zakresie od  $5$  do  $44\%$ .

a)

Rys. 2. Wpływ: a) zawiesiny Al w kąpeli na przyrost masy i zawartość Al w warstwie, b) gęstości prądu osadzania na procentową zawartość Al i przyrost masy warstwy

Fig. 2. The influence of suspension Al in the bath on the mass increase and content Al in the layer (a), influence of current density deposition on the % content Al and mass layer (b)

Oprócz tego obserwuje się wzrost masy warstw osadzanych w tych samych warunkach prądowych (rys. 2a).

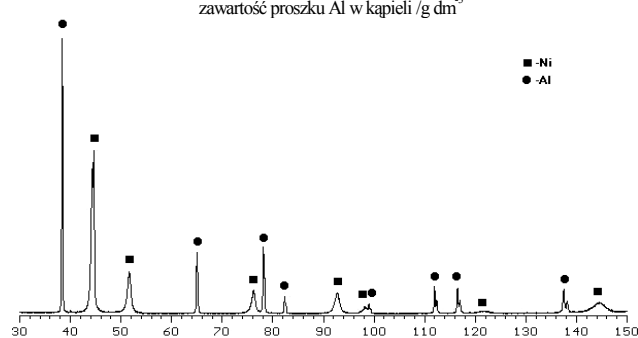
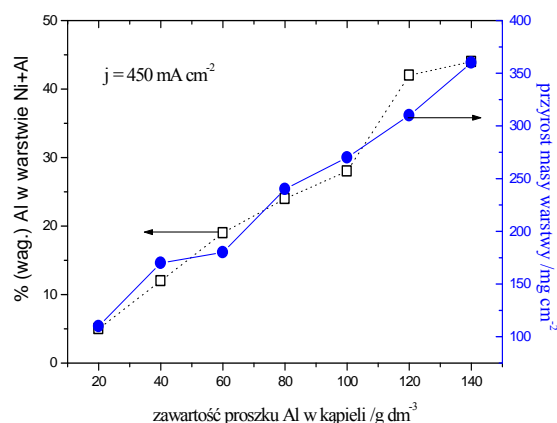


Oznacza to, że przepuszczenie tego samego ładunku elektrycznego przez kąpiel galwaniczną umożliwia otrzymanie grubszej warstwy z kąpeli o większej zawartości proszku Al. Skład chemiczny warstw otrzymanych z kąpeli o stałej zawartości proszku Al ( $120 \text{ g/dm}^3$ ) zależy od warunków prądowych ich otrzymywania. Wzrost gęstości prądu powoduje zwiększenie ilości

zabudowanego Al w warstwie i wzrost masy warstwy (rys. 2b). W zakresie gęstości prądowej  $200 \div 450 \text{ mA/cm}^2$  można otrzymać warstwy zawierające od  $7$  do  $42\%$  Al (rys. 2b).

Badania składu fazowego warstw wykazały strukturę dwufazową. W osnowie niklowej zabudowane są cząstki aluminium. Dyfraktogramy warstw kompozytowych Ni+Al uwiadcniają występowanie ostrych refleksów pochodzących od Ni i Al.

Taki skład fazowy warstw jest niezależny od warunków prądowych ich otrzymywania oraz zawartości aluminium w kąpeli zawiesinowej i wskazuje na kompozytowy charakter otrzymanych warstw (rys. 3). Z wartości szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych niklu oszacowano wielkość krystalitów niklu na około  $35 \text{ nm}$ , a wielkość zniekształceń II rodzaju  $\langle \Delta a/a \rangle$  wynosi  $1,6 \cdot 10^{-3}$ .



Rys. 3. Dyfraktogram warstwy kompozytowej Ni+Al ( $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ ,  $120 \text{ g Al/dm}^3$ )

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of composite layers Ni+Al ( $j = 450 \text{ mA/cm}^2$ ,  $120 \text{ g Al/dm}^3$ )

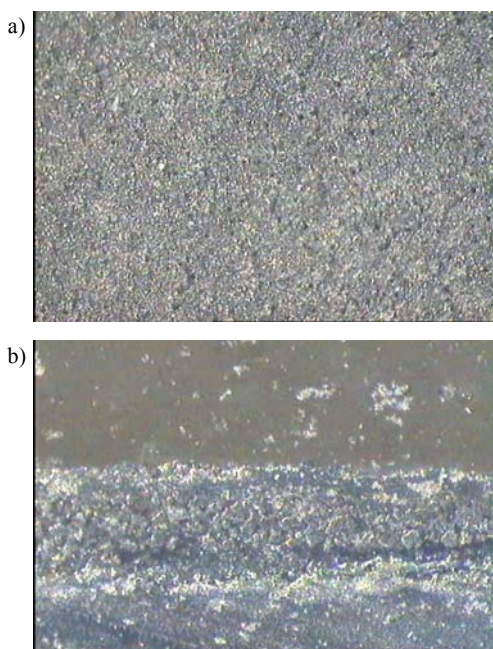
Morfologia powierzchni warstw Ni+Ti w małym stopniu zależy od gęstości prądowej ich otrzymywania. Charakteryzuje się ona jednorodnie rozwiniętą powierzchnią z widocznymi zabudowanymi do osnowy niklowej cząstkami proszku tytanu.

Efekt ten potwierdza przekrój poprzeczny warstwy zezwalający także na oszacowanie jej grubości (rys. 4).

Wyznaczone grubości warstw są porównywalne w zakresie błędu 6÷9%. Grubość warstwy kompozytovej mieści się w zakresie 140÷250  $\mu\text{m}$  w miarę zwiększania się zawartości Ti w kąpielu.

Morfologia powierzchni warstw Ni+Ti jest natomiast zależna od zawartości tytanu w kąpielu. Obserwuje się wtedy wzrost jego zawartości w warstwie i tendencję do aglomeracji poszczególnych cząstek tytanu, co sprzyja większemu rozwinięciu powierzchni w porównaniu do powierzchni warstw zawierających mniejszą zawartość tytanu. Ze wzrostem zawartości tytanu w kąpielu wzrasta jego zawartość w warstwie (rys. 5a).

Skład chemiczny warstw Ni+Ti otrzymanych z kąpielu o stałej zawartości proszku Ti ( $10 \text{ g/dm}^3$ ) zależy od warunków prądowych ich otrzymywania. Wzrost gęstości prądu do około 200÷225  $\text{mA/cm}^2$  powoduje osiągnięcie maksymalnej zawartości tytanu w warstwie (około 70% wag.), przy czym masa osadzonej warstwy jest również maksymalna i wynosi 58  $\text{mg/cm}^2$ . Dalszy wzrost gęstości prądowej powoduje obniżenie zawartości tytanu w warstwie do około 58% Ti i zmniejszenie jej masy do około 20  $\text{mg/cm}^2$  (rys. 5b).



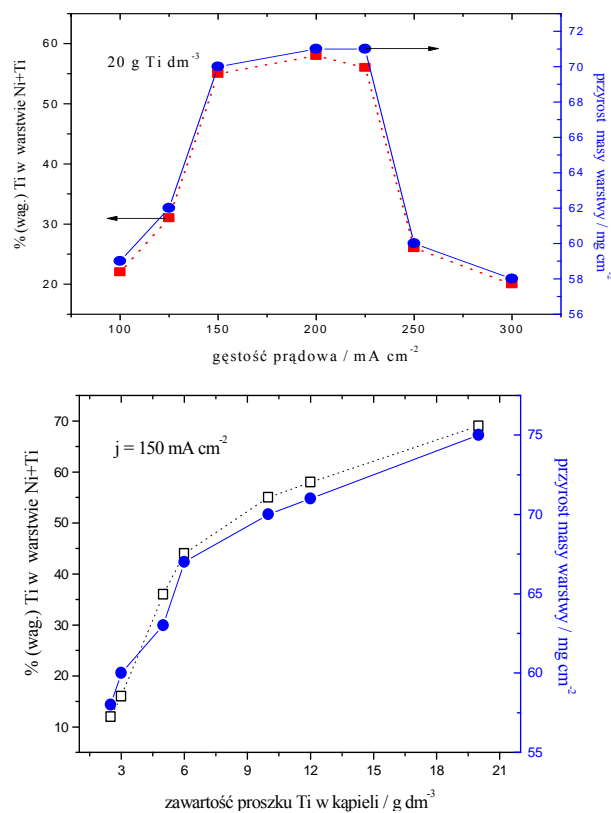
Rys. 4. Morfologia powierzchni warstw Ni+Ti (a) oraz przekrój poprzeczny warstwy Ni+Ti ( $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ g Ti/dm}^3$ ) (b), pow. 70x

Fig. 4. Surface morphology of the layers Ni+Ti (a), cross-sectional image of the layers Ni+Ti ( $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ g Al/dm}^3$ ) (b), magn. 70x

Niezależnie od ilości wbudowanego tytanu, warstwy posiadają strukturę dwufazową. W strukturze warstwy wyraźnie można wyróżnić osnowę krystalicznego niklu, do której wbudowane są krystaliczne cząstki tytanu. Na dyfraktogramach warstw kompozytowych Ni+Ti występują ostre linie dyfrakcyjne pochodzące od Ni i Ti. Taki skład fazowy warstw jest niezależny od warunków prądowych ich otrzymywania oraz zawartości tytanu

w kąpielu zawieszinowej i wskazuje na kompozytowy charakter otrzymanych warstw (rys. 6).

Z wartości poszerzenia linii dyfrakcyjnych niklu oszacowano wielkość krystalitów niklu na około 19 nm,



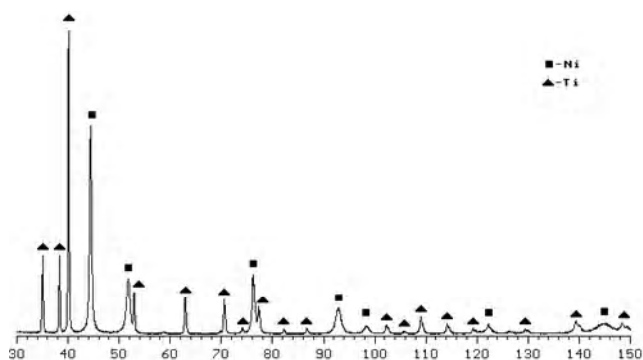
a wielkość zniekształceń II rodzaju  $\langle \Delta a/a \rangle$  wynosi  $1,2 \cdot 10^{-3}$ .

W przypadku warstw Ni+Al+Ti morfologia powierzchni warstw jest zależna od stosunku mas zawiesziny proszków metali w kąpielu galwanicznej (rys. 7). Charakteryzuje się ona występowaniem typowej struktury wysepkowej o poszerzonych jednostronnie konturach. Na przekrojach poprzecznych warstwy widać wyraźnie zabudowane cząstki proszków metali, co wskazuje na kompozytową budowę warstwy i zezwala na oszacowanie jej grubości (rys. 7). Grubość warstwy kompozytovej Ni+Al+Ti mieści się w zakresie 180÷250  $\mu\text{m}$  w zależności od warunków prądowych otrzymywania i wartości stosunku mas Ti:Al.

a)

Rys. 5. Wpływ: a) gęstości prądu osadzania na procentową zawartość Ti i przyrost masy warstwy, b) Ti w kąpielu na przyrost masy i zawartość Ti w warstwie

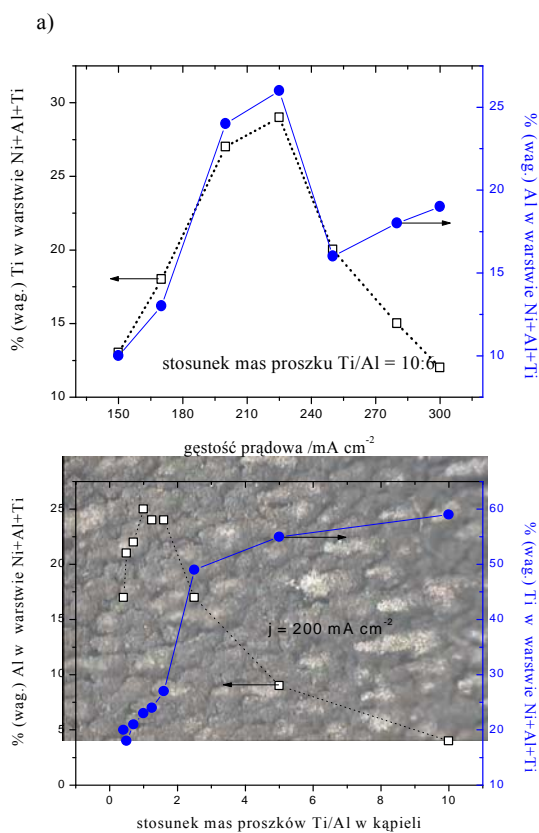
Fig. 5. Influence of current density deposition on the % content Ti in the layer (a), the influence of Ti in the bath on the mass increase and content Ti in the layer (b)



Rys. 6. Dyfraktogram warstwy kompozytywnej Ni+Ti ( $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ g Ti/dm}^3$ )

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of composite layers Ni+Ti ( $j = 175 \text{ mA/cm}^2$ ,  $10 \text{ g Ti/dm}^3$ )

Skład chemiczny warstw zależy od warunków prądowych ich otrzymywania. Dla stosunku mas Ti/Al = 1,6 określono wpływ gęstości prądu osadzania na skład chemiczny warstwy (rys. 8a). Stwierdzono, że ze wzrostem gęstości prądu do około  $200\div 225 \text{ mA/cm}^2$  następuje zwiększenie zawartości tytanu i aluminium w warstwie. Przy wyższych gęstościach prądowych zawartość obu składników ulega zmniejszeniu. Maksymalną zawartość obu składników (29% Ti i 26% Al) uzyskuje się przy gęstości prądu około  $225 \text{ mA/cm}^2$  (rys. 8a).



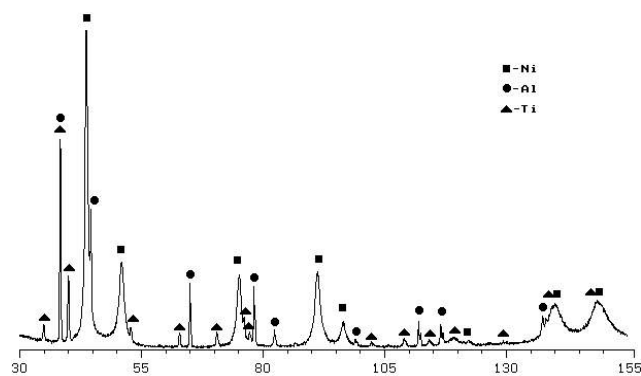
Rys. 7. Morfologia powierzchni warstwy Ni+Al+Ti (a) oraz przekrój poprzeczny warstwy kompozytywnej Ni+Al+Ti ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ g Ti/dm}^3$ ,  $28 \text{ g Al/dm}^3$ ) (b), pow. 70x

Fig. 7. Surface morphology of the layers Ni+Al+Ti (a) and cross-sectional image of the layers Ni+Al+Ti ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ g Ti/dm}^3$ ,  $28 \text{ g Al/dm}^3$ ) (b), magn. 70x

a)  
Rys. 8. Wpływ: a) gęstości prądu osadzania na procentową zawartość Al i Ti, b) stosunku mas proszków tytanu i aluminium (mTi/mAl) na skład chemiczny warstwy Ni+Al+Ti

Fig. 8. The influence of current density deposition on the % content Ti and Al in the layer (a), the influence of the mass of Ti and Al powders (mTi/mAl) ratio in the bath on the chemical composition of Ni+Al+Ti layer (a)

Ze wzrostem stosunku mas Ti:Al w kąpielii obserwuje się wyraźny wzrost zawartości tytanu i początkowo wzrost, a następnie obniżenie zawartości aluminium w warstwie. Maksymalną zawartość aluminium około 25% otrzymuje się z kąpielii zawierającej  $20 \text{ g Al/dm}^3$  oraz  $20 \text{ g Ti/dm}^3$ . Dalsze podwyższanie tego stosunku do Ti/Al = 10 powoduje obniżenie zawartości aluminium do około 4%, przy czym zawartość tytanu wynosi około 59%, a dla stosunku Ti/Al = 0,41 warstwa zawiera około 20% Ti i 17% Al (rys. 8b).



Rys. 9. Dyfraktogram warstwy kompozytywnej Ni+Al+Ti ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ g Ti/dm}^3$ ,  $28 \text{ g Al/dm}^3$ )

Fig. 9. X-ray diffraction pattern of composite layers Ni+Al+Ti ( $j = 200 \text{ mA/cm}^2$ ,  $20 \text{ g Ti/dm}^3$ ,  $28 \text{ g Al/dm}^3$ )

Badania składu fazowego warstw Ni+Al+Ti wykazały, że posiadają one budowę trójfazową. W osnowie krystalicznego niklu zabudowane są krystaliczne cząstki aluminium i tytanu (rys. 9). Dyfraktogramy warstw kompozytowych Ni+Al+Ti uwiadcniają występowanie ostrych refleksów pochodzących od Ni, Al i Ti. Taki skład fazowy warstw jest niezależny od warunków prądowych ich otrzymywania oraz zawartości aluminium w kąpielii zawiesinowej. Oprócz tego oznacza to, że w kry-

stalicznej osnowie niklowej zdyspergowane są krystaliczne cząstki tytanu i aluminium, nadając warstwie charakter kompozytowy. Z wartości szerokości połówkowej linii dyfrakcyjnych niklu oszacowano wielkość krystalitów niklu na około 10 nm, a wielkość zniekształceń II rodzaju  $\langle \Delta a/a \rangle$  wynosi  $1,5 \cdot 10^{-3}$ .

W każdym przypadku otrzymywania warstw kompozytowych rozładowywujące się jony tworzyły krystaliczną osnowę, do której wbudowywany był składnik kompozytu. Takie warstwy stanowią mogą dogodny substrat do przeprowadzenia reakcji w ciele stałym i otrzymania związków międzymetalicznych [13-17]. Wbudowanie metalicznej cząstki powoduje zniekształcenia sieci krystalicznej osnowy. Wielkość tych zniekształceń jest największa w przypadku zabudowania dwu składników i jest przyczyną zmniejszenia średniej wielkości krystalitów niklu w porównaniu do ich wielkości w warstwach dwuskładnikowych. Taki efekt był sygnalizowany w pracy [18], gdzie wskazano na uprzywilejowaną orientację krystalitów niklu wokół wbudowanej cząstki ciała stałego.

W miarę wzrostu ilości zawiesiny proszku w kąpielii obserwuje się wzrost ilości zabudowanego tytanu lub aluminium do osnowy niklowej. W każdym takim przypadku przy niezbyt wysokich gęstościach prądowych stwierdzano przyrost masy warstwy.

Mechanizm tego zjawiska może być związany ze zdolnością adsorbowania jonów niklowych na powierzchni metalicznego proszku tytanu lub aluminium. Zaadsorbowane jony niklowe podlegają oddziaływaniu pola elektrycznego między elektrodami, czego wynikiem jest transport masy proszku w kierunku katody. Te jony niklowe, które pozbawione są już częściowo swojej otoczki hydratacyjnej wskutek adsorpcji na powierzchni proszku, łatwiej niż w pełni zhydratowane jony niklowe w kąpielii ulegają elektrolitycznemu osadzeniu na katodzie, wbudowując do struktury warstwy proszek tytanu lub aluminium. Takie wyjaśnienie zjawiska odnosi się w pełni do przypadku osadzania warstwy Ni+Al.

Wzrost gęstości prądu osadzania warstwy powoduje wzrost natężenia pola elektrycznego, czego wynikiem może być desorpcja jonów niklowych z powierzchni proszku metalu w kąpielii. Obserwuje się wtedy także zmniejszenie zawartości wbudowanego składnika i masy osadzanej warstwy. Takie wyjaśnienie zjawiska odnosi się do przypadku osadzania warstwy Ni+Ti.

## WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że istnieje możliwość elektrolitycznego otrzymywania warstw kompozytowych na osnowie Ni zawierających wbudowany Al, Ti oraz Al+Ti. Mechanizm otrzymywania warstw kompozytowych jest oparty na zjawisku adsorpcji jonów ni-

klowych na powierzchni proszków - składników zawiesiny w kąpielii galwanicznej. Stwierdzono, że wszystkie warstwy posiadają bardzo rozwiniętą topografię powierzchni. Zależy ona od ilości zabudowanego proszku metalu i gęstości prądowej otrzymywania warstw.

Warstwy są dobrze przylegające do podłoża, nie odwarstwiają się i nie wykazują naprężeń własnych. Zawartość poszczególnych proszków w kąpielii galwanicznej i gęstość prądowa ich otrzymywania wpływają na skład chemiczny warstwy. Maksymalną zawartość Al w warstwie Ni+Al (około 44%) uzyskuje się z kąpielii zawierającej 140 g Al/dm<sup>3</sup> i  $j = 450$  mA/cm<sup>2</sup>, maksymalną zawartość Ti w warstwie Ni+Ti (około 69%) uzyskuje się z kąpielii zawierającej 20 g Ti/dm<sup>3</sup> i  $j = 150$  mA/cm<sup>2</sup>.

Stwierdzono, że dla warstw Ni+Al+Ti skład chemiczny zależy od zawartości zawiesiny poszczególnych proszków i od stosunku ich mas w kąpielii galwanicznej, a także od stosowanej gęstości prądowej. Przy stosunku mas Ti/Al = 1,6 i  $j = 225$  mA/cm<sup>2</sup> warstwy zawierają maksymalnie 29% Ti i 26% Al. Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że warstwy Ni+Al, Ni+Ti i Ni+Al+Ti posiadają budowę kompozytową niezależnie od warunków elektrolitycznego otrzymywania i składu kąpielii zawiesinowej. W krystalicznej osnowie niklowej wbudowane są cząstki oddzielnej krystalicznej fazy Al, Ti i Al+Ti. Skład fazowy nie jest niezależny od ilości poszczególnych proszków w kąpielii galwanicznej.

Wielkości krystalitów niklu poszczególnych warstw wynoszą: Ni+Al 35 nm, Ni+Ti 19 nm, Ni+Al+Ti 10 nm.

*Praca finansowana ze środków KBN nr PBZ/KBN-041/T08/20-12.*

## LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113-118.
- [2] Gierlotka D., Rówiński A., Budniok E., Łągiewka J., *Appl. Electrochem.* 1997, 27, 12, 1324.
- [3] Popczyk M., Gierlotka D., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1998, 19, 1, 9-20.
- [4] Gruszka A., Budniok A., *Advanced Performance Materials* 1999, 6, 2, 141.
- [5] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [6] Budniok A., Łosiewicz B., Popczyk M., Serek A., *Proc. 197-th Meeting of The Electrochemical Society, Toronto September 2000*, Abstract No. 1209.
- [7] Budniok A., *Proc. VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001 AE-O1*, 186.
- [8] Serek A., Budniok A., *Proc. VII International Symposium FORUM, Warsaw 2001 AE-P-13*.
- [9] Budniok A., Serek A., Abstract No. A237, *1<sup>st</sup> International Materials Symposium Materials 2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001*.

- [10] Popczyk M., Budniok A., Abstract No. A236, 1<sup>st</sup> International Materials Symposium Materials 2001, Coimbra University, Mechanical Engineering Department, Coimbra, Portugal, April 9-11, 2001.
- [11] Serek A., Budniok A., Current Applied Physics 2002, 2, 193-199.
- [12] Serek A., Budniok A., Advanced Materials Forum I 2002, 230-232, 213-218.
- [13] Kopit Y., Intermetallics 2001, 9, 5, May, 387-393.
- [14] Massalski T.B., Materials Park, ASM International, 1990B.
- [15] Huneau P., Rogl K., Zeng R., Schmid-Fetzer M., Bohn J., Bauer, Intermetallics & 1999, 1337-1345.
- [16] Hibino A., Matsuoka S., Kiuchi, Journal of Materials Processing Technology 2001, 112, 1, 127-135.
- [17] Zhang H.F., Wang A.M., Li H., Song Q.H., Ding B.Z., Hu Z.Q., 2001, 48, 6, 347-350.
- [18] Zell C.A., Freyland W., Chemical Physics Letters 2001, 337, 4-6, 293-298.
- [19] Susan D.F., Barmak K., Marder A.R., Thin Sol. Films 1997, 307, 133-140.

Recenzent  
Tadeusz Wierzchoń