

Magdalena Popczyk<sup>1</sup>, Antoni Budniok<sup>2</sup>

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

Jerzy Cybo<sup>3</sup>, Grzegorz Służalek<sup>4</sup>

Uniwersytet Śląski, Katedra Materiałoznawstwa, ul. Śnieżna 2, 41-200 Sosnowiec

## STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE AMORFICZNEGO NIKLU MODYFIKOWANYCH WOLFRAMEM LUB TLENKIEM NIKLU

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-P+W i Ni-P+NiO+W otrzymano w warunkach galwanostatycznych ( $j = 0,200 \text{ A/cm}^2$ ), w temperaturze 298 K, z elektrolitu do niklowania, zawierającego w jednym przypadku proszek wolframu, a w drugim - proszek wolframu i tlenek niklu. Dla celów porównawczych otrzymano również warstwy Ni-P, które poddano identycznym badaniom jak pozostałe. Analiza składu fazowego otrzymanych warstw została przeprowadzona na dyfraktometrze Philips, a analiza składu chemicznego - metodą atomowej absorpcji za pomocą spektrofotometru atomowej absorpcji. Mikroskop metalo-graficzny oraz mikroskop stereoskopowy, profilografometr Form Talysurf i mikroanalizator rentgenowski zastosowano w celu scharakteryzowania zglądów poprzecznych oraz powierzchni otrzymanych warstw. Wprowadzenie proszku wolframu w jednym przypadku oraz proszku wolframu i tlenku niklu w drugim przypadku do elektrolitycznej osnowy Ni-P powoduje otrzymanie warstw o rozwiniętej, chropowatej powierzchni. Warstwy te charakteryzują się miejscowo zróżnicowanym składem chemicznym swoich składników, co może być przydatne podczas ich stosowania jako materiały elektrodowe w elektrochemii.

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF COMPOSITE LAYERS ON THE BASIS OF THE AMORPHOUS NICKEL MODIFIED OF TUNGSTEN AND NICKEL OXIDE

Electrodeposited Ni-P+W and Ni-P+NiO+W composite layers were obtained in the galvanostatic conditions at the current density  $j_{dep} = 0.200 \text{ A/cm}^2$  with the following electrolyte ( $\text{g/dm}^3$ ): 28  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 32  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 9  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 8  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 29  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 40 W in the one case (Ni-P+W) and 100 NiO and 40 W in the other (Ni-P+NiO+W). Twice distilled water and „analytical grade” reagents were used for preparation of electrolytes. For comparison the Ni-P layer was also obtained and investigated in the same manner. The phase composition of the layers was performed by the X-ray diffraction (XRD) method using a Philips diffractometer and the  $\text{CuK}_\alpha$  radiation. The chemical composition of the layers was determined by the atomic absorption method using a Perkin-Elmer spectrometer. Metallographic microscope, stereoscopic microscope, Form Talysurf - type profilograph and X-ray microanalyser were used for cross-section and surface characterisation of the composite layers.

All Ni-P, Ni-P+W and Ni-P+NiO+W layers electrolytically deposited, show good adhesion to the copper substrate. In contrast to smooth Ni-P layers, obtained 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. 1 and Fig. 2).

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 (Fig. 3a and 3b). The Ni-P+W layer contains about 71% of nickel, about 14% of phosphorus and about 15% of tungsten. The Ni-P+NiO+W layer contains about 74% of nickel, about 13% of phosphorus, about 5% of nickel oxide and about 8% of tungsten.

Electrolytic composite Ni-P+W is formed of amorphous matrix and the crystalline tungsten embedded in it, however electrolytic composite Ni-P+NiO+W is formed of amorphous matrix and the crystalline tungsten and nickel oxide embedded in it. Introduction of tungsten powder in the one case, and nickel oxide and tungsten powder in the other to electrolytic Ni-P matrix is a causing of obtaining layers about very rough surface. Thus obtained layers, to characterize a local differentiation of chemical composition of the elements, what maybe useful in application of this layers as electrode materials in electrochemistry.

### WSTĘP

Elektrolityczne warstwy kompozytowe zawierające w amorficznej osnowie metalicznej proszek metalu lub proszek metalu i tlenek metalu jako składnik kompozytu stanowią w nauce o materiałach bardzo interesującą

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

grupę nowych materiałów. O szczególnych cechach tych materiałów decydują własności zarówno amorficznej osnowy, jak i własności wbudowanego składnika w postaci oddzielnej fazy. W niektórych przypadkach takie warstwy kompozytowe mogą znaleźć bezpośrednie zastosowanie jako materiały elektrodowe w elektrochemii [1].

Procesy zachodzące na elektrodach w znacznej mierze zależą od rodzaju podłoża, morfologii powierzchni, obecności defektów oraz składu chemicznego i fazowego. Wartości tych parametrów elektrody w znacznej mierze zależą od warunków przygotowania materiału. Jest to szczególnie ważne, gdy powierzchnia elektrody pokryta jest warstwą elektrolitycznie osadzonego metalu oraz gdy metal ten zostaje wzbogacony dodatkowymi składnikami spełniającymi funkcję aktywatora [2, 3].

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 właściwości.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

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

W celu otrzymania warstw kompozytowych Ni-P+NiO+W sporządzono kąpiel galwaniczną o składzie ( $\text{g}/\text{dm}^3$ ): 28  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 32  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 5  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 9  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 8  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 29  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 100 NiO, 40 W.

Dla porównania otrzymano również warstwy Ni-P z kąpeli niezawierającej proszku wolframu i tlenku niklu oraz prowadzono dla nich badania porównawcze.

Do sporządzenia roztworów użyto odczynników o stopniu czystości cz.d.a oraz wody destylowanej. Ponieważ morfologia powierzchni warstw otrzymywanych elektrolitycznie zależy od warunków prądowych ich otrzymywania, wszystkie warstwy osadzano w identycznych warunkach galwanostatycznych przy gęstości prądu  $j_{dep} = 0,200 \text{ A}/\text{cm}^2$  przez 30 minut. Podczas procesu osadzania kąpiel poddawano mieszanemu mechaniczemu (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  $1 \text{ cm}^2$ . Przygotowanie podłoża polegało na oczyszczeniu mechanicznym i trawieniu w roztworze HCl (1:1) przez 5 min. Przed elektrolitycznym otrzymaniem warstwy zważono podłoże w celu określenia przyrostu masy podłoża i oszacowania grubości warstwy. Wykonano

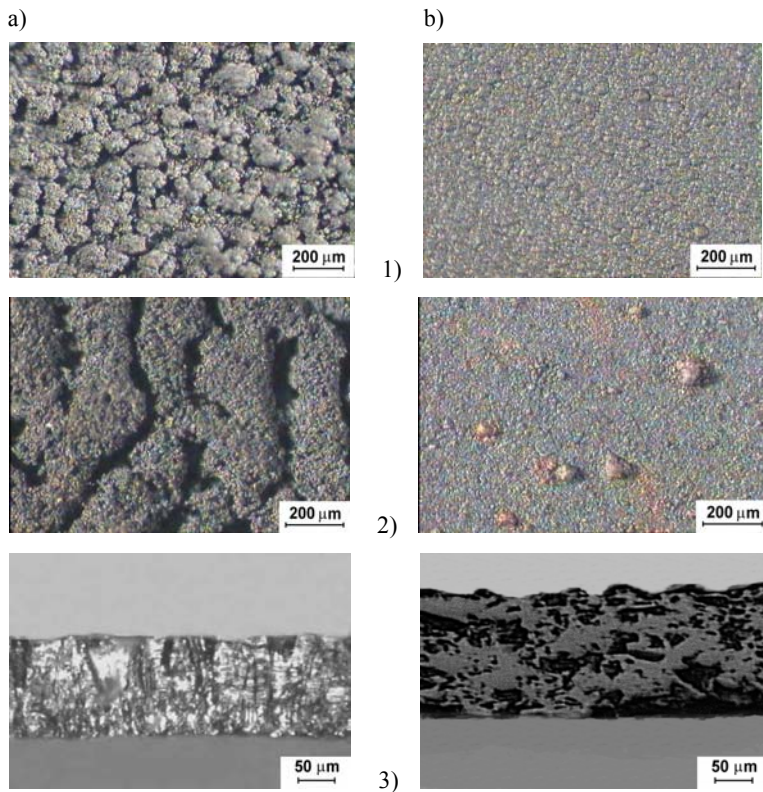
także zglądy poprzeczne warstw dla potwierdzenia oszacowanych wartości grubości warstw.

Otrzymane warstwy poddano charakterystyce morfologii powierzchni za pomocą mikroskopu stereoskopowego Nikon SMZ - 2T, wyposażonego w system do cyfrowej rejestracji obrazów, oraz za pomocą profilografa-fometru Form Talysurf firmy Taylor Hobson, służącego do wyznaczania obrazu izometrycznego 3D powierzchni warstwy. W celu scharakteryzowania zglądów poprzecznych otrzymanych warstw stosowano mikroskop metalograficzny Nikon Alphaphot - 2 YS2. Rejestrowano również profile sygnałów pochodzących od niklu i wolframu wbudowanych do warstw kompozytowych za pomocą 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  $\text{CuK}_\alpha$ . Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono dla zakresu kąтового  $10 < 2\theta < 90$ . Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej z wykorzystaniem kart ASTM. Następnie warstwy wygrzewano w temperaturze  $500^\circ\text{C}$  przez 1 godzinę w atmosferze argonu i ponownie poddano charakterystyce morfologii powierzchni, badaniom profilografometrycznym i badaniom rentgenowskim. Celem takiej aktywacji było przeprowadzenie krystalizacji amorficznej osnowy kompozytu i osiągnięcie przez to bardziej zwartej struktury warstwy.

Analizę ilościowego składu chemicznego prowadzono metodą atomowej absorpcji, stosując spektrofotometr firmy Perkin-Elmer. Przygotowanie próbek do tych oznaczeń polegało na rozтворzeniu, dokonaniu odpowiednich rozcieńczeń i przeprowadzeniu oznaczenia. Zawartość tlenku niklu w warstwie kompozytowej Ni-P+NiO+W oznaczono po chemicznej ekstrakcji tego składnika w 1-molowym  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Wszystkie otrzymane warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością do podłoża i nie wykazują naprężeń wewnętrznych. W odróżnieniu od gładkich warstw 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 Ni-P+W i Ni-P+NiO+W są bardziej rozwinięte w porównaniu do warstwy Ni-P, z równomiernie rozmieszczonymi ziarnami tlenku niklu i wolframu (rys. 1a.1 i 1b.1). Powierzchnia warstwy Ni-P jest jednorodna, gładka, bez widocznych pęknięć.



Rys. 1. Morfologia powierzchni przed (1) i po obróbce termicznej (2) oraz zglądy poprzeczne warstw (3): a) Ni-P+W, b) Ni-P+NiO+W

Fig. 1. Surface morphology before (1) and after heat treatment (2), and cross-section image of the layers (3): a) Ni-P+W, b) Ni-P+NiO+W

Struktura powierzchni warstw kompozytowych Ni-P+W i Ni-P+NiO+W jest bardzo rozwinięta w porównaniu do warstwy Ni-P (rys. 2a.1 i 2b.1). Miara rozwinięcia powierzchni są wartości współczynnika chropowatości powierzchni  $R_a$  (tab. 1), wyznaczone dla tych warstw. Dla warstwy Ni-P przyjmuje on wartość  $R_a = 0,78$ , dla warstwy kompozytowej Ni-P+W wartość  $R_a = 2,37$ , a po modyfikacji osnowy Ni-P tlenkiem niklu i wolframem (warstwa kompozytowa Ni-P+NiO+W) osiąga wartość  $R_a = 3,52$ . Świadczy to o tym, że, modyfikując osnowę Ni-P dodatkowym składnikiem kompozytu, uzyskuje się bardziej zróżnicowaną i rozwiniętą powierzchnię. Grubość warstw oszacowana wagowo i weryfikowana na podstawie zglądów poprzecznych (rys. 1a.3 i 1b.3) wynosi odpowiednio: dla warstwy Ni-P ok. 100  $\mu\text{m}$ , dla warstwy Ni-P+W ok. 100  $\mu\text{m}$ , i dla warstwy Ni-P+NiO+W ok. 150  $\mu\text{m}$ .

TABELA 1. Wartości współczynnika chropowatości  $R_a$  w zależności od rodzaju warstwy  
TABLE 1. Values of roughness factor  $R_a$  in dependence of kind of layer

Rodzaj warstwy	Współczynnik $R_a$ przed obróbką cieplną, $\mu\text{m}$	Współczynnik $R_a$ po obróbce cieplnej, $\mu\text{m}$
Ni-P	0,78	3,15
Ni-P+W	2,37	14,3

Ni-P+NiO+W	3,52	1,30
------------	------	------

Warstwa Ni-P zawiera 80% niklu oraz 20% fosforu. Przeprowadzona rentgenowska analiza fazowa wykazała amorficzność tych warstw, czego dowodem jest obecność na dyfraktogramie szerokiego refleksu Ni-P.

Warstwa Ni-P+W zawiera 71% niklu, 14% fosforu, i 15% wolframu. Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla tych warstw wykazała strukturę dwufazową. Ostre refleksy na dyfraktogramie świadczą o obecności krystalicznego wolframu w amorficznej osnowie Ni-P (rys. 4a.2). Oznacza to, że ziarna proszku wolframu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwy te posiadają kompozytową budowę.

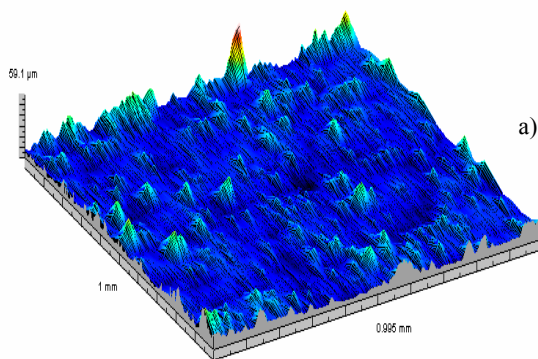
Warstwa Ni-P+NiO+W zawiera 74% niklu, 13% fosforu, 5% tlenku niklu oraz 8% wolframu. Rentgenowska analiza fazowa przeprowadzona dla tych warstw wykazała obecność amorficznej struktury z zabudowanymi cząstkami tlenku niklu i wolframu (rys. 4b.2). Oznacza to, że ziarna proszku tlenku niklu i wolframu zostały wbudowane do amorficznej osnowy niklowej w procesie jej tworzenia i warstwy te posiadają kompozytową budowę.

Mechanizm powstawania warstwy kompozytowej przy elektrolitycznym osadzaniu jej osnowy jest dość złożony i w tym zakresie opisywany różnymi teoriami [4, 5]. W poprzednich pracach wykazano, że szczegól-

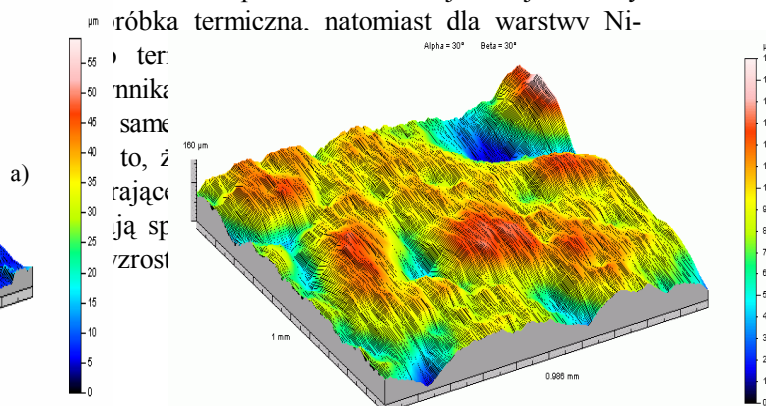
nie dla przypadku zabudowywania do warstwy kompozytowej krystalicznych składników o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej mechanizm powstawania warstwy kompozytowej jest w znacznej mierze oparty na zjawisku adsorpcji. Jony niklowe, adsorbując się na powierzchni ciała stałego zdyspergowanego w kąpieli galwanicznej, migrują wraz z nim w kierunku katody. W wyniku reakcji elektrodowej następuje redukcja zaadsorbowanych jonów niklowych oraz zabudowanie ciała stałego do krystalizującej osnowy kompozytu.

Analiza liniowa rozmieszczenia niklu i wolframu w warstwach chemicznego zawartości n

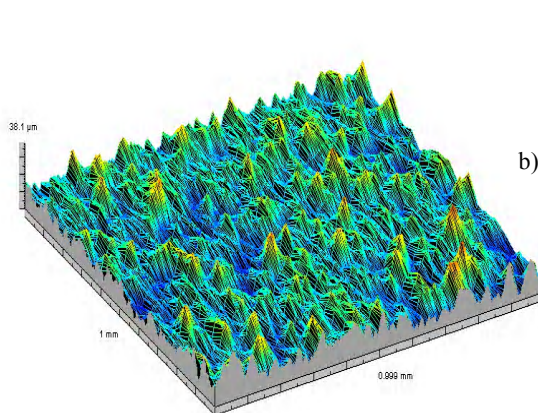
Przeprowi  
wego po ter  
potwierdziła  
do odpowied



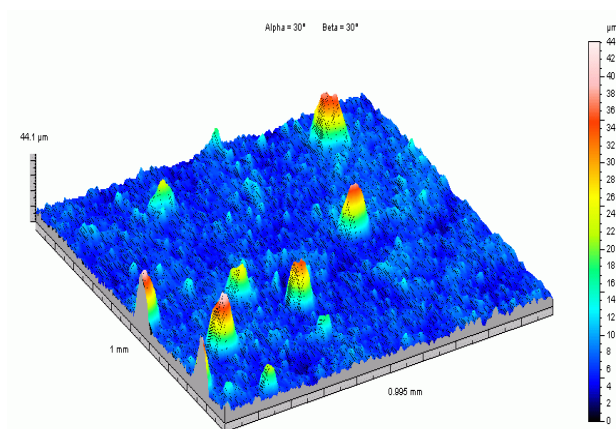
1)



2)

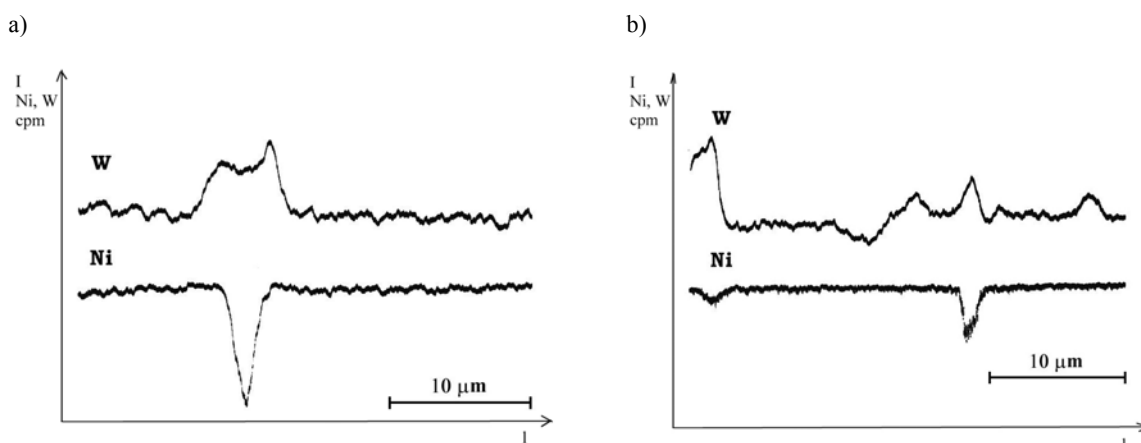


b)



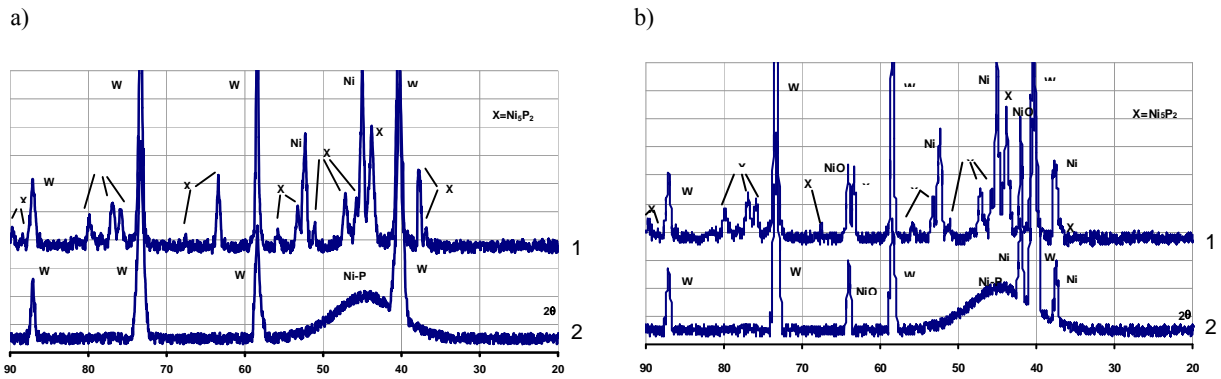
Rys. 2. Obraz izometryczny 3D powierzchni warstw przed (1) i po obróbce termicznej (2): a) Ni-P+W, b) Ni-P+NiO+W

Fig. 2. Isomeric image 3D surface of the layers before (1) and after heat treatment (2): a) Ni-P+W, b) Ni-P+NiO+W



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



Rys. 4. Dyfraktogram rentgenowski warstw: a) Ni-P+W po obróbce termicznej w temp. 500°C (1) i przed obróbką termiczną (2), b) Ni-P+NiO+W po obróbce termicznej w temp. 500°C (1) i przed obróbką termiczną (2)

Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the layers: a) Ni-P+W after heat treatment at the temp. 500°C (1) and before heat treatment (2), b) Ni-P+NiO+W after heat treatment at the temp. 500°C (1) and before heat treatment (2)

## 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. Wprowadzenie proszku wolframu w jednym przypadku oraz proszku tlenku niklu i wolframu w drugim przypadku do elektrolitycznej osnowy Ni-P powoduje otrzymanie warstw o rozwiniętej, chropowatej powierzchni. Tak otrzymane warstwy charakteryzują się miejscowo zróżnicowanym składem chemicznym swoich składników, co może być przydatne przy zastosowaniu tych warstw jako materiałów elektrodowych w elektrochemii. Postulowano także, że mechanizm elektrolitycznego otrzymywania takich warstw kompozytowych jest oparty na zjawiskach adsorpcji jonów niklowych i migracji naładowanych miceli cząstek ciała stałego w kierunku katody, gdzie po redukcji jonów niklowych następuje zabudowanie ich do

powstającej osnowy kompozytu. Obróbka cieplna tych warstw kompozytowych w temperaturze 500°C prowadzi do krystalizacji fosforków niklu z amorficznej osnowy niklowej.

*Praca finansowana ze środków KBN  
(Projekt nr 7 T08A 017 20).*

## LITERATURA

- [1] Scott K., *Electrochem. Processes for Clean Technology*, Univ. of Newcastle, 33, 34.
- [2] Arul I., Vasu K., *J. Appl. Electrochem.* 1990, 20, 32.
- [3] Parsons R., Van der Noot T., *J. Electroanal. Chem.* 1988, 9, 257.
- [4] Fan Ch., Piron D.L., *Sur. and Coat. Tech.* 1995, 73, 91.
- [5] Keddah M., Seyarich S., Takenouti H., *J. Appl. Electrochem.* 1994, 24, 1037.

Recenzent  
Andrzej Wolkenberg

XRD investigations show that the amorphous structure of the Ni-P matrix is retained in the Ni-P+W and Ni-P+NiO+W layers (Fig. 4a.2 and 4b.2). Besides the wide reflex of Ni-P matrix, characteristic for crystalline tungsten in the one case and the crystalline nickel oxide and tungsten in the other built in the matrix are visible. This confirms unequivocally the composite character of the Ni-P+W and Ni-P+NiO+W layers. XRD investigations after heat treatment at the temperature of 500°C show a crystallization of the Ni-P amorphous matrix to the suitable nickel phosphides (Fig. 4a.1 and 4b.1). In this layers, near a new phase of nickel phosphide, are embedded anteriorly composite ingredients, tungsten and nickel oxide. The process of thermal crystallization of the matrix of consolidated their embedde in the layer. The surface image of this layers undergo a change (Fig. 1a.2, 1b.2 and Fig. 2a.2, 2b.2). After heat treatment of the layers undergo a change values of roughness factor  $R_a$  surfaces of the composite layers. For the Ni-P+NiO+W layer after heat treatment, to observe the decrease of the of roughness factor  $R_a$  surface in comparison to the same layer before heat treatment, however for the Ni-P+W layer after heat treatment, to observe the increase of the of roughness factor  $R_a$  surface in comparison to the same layer before heat treatment (Tab. 1). It means, that in results of heat treatment, layers without nickel oxide in the matrix (Ni-P i Ni-P+W) no undergo an agglomeration, and the matrix of crystallize is a causing of increasing development of surface degree.