

Jolanta Niedbała<sup>1</sup>

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 14, 40-007 Katowice

## OTRZYMYWANIE WARSTW KOMPOZYTOWYCH NA OSNOWIE STOPU Ni-Mo O PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI Mo

Otrzymywano warstwy kompozytowe na osnowie stopu Ni-Mo o podwyższonej zawartości molibdenu. Proces prowadzono w warunkach galwanostaticznych z kąpeli cytrynianowej zawierającej zawiesinę pyłu Mo. Badania porównawcze przeprowadzono dla warstw stopowych Ni-Mo otrzymanych w analogicznych warunkach prądowych z kąpeli niezawierającej pyłu molibdenowego. Określono szybkość osadzania i skład chemiczny otrzymanych warstw stopowych i kompozytowych. Badania składu chemicznego wykonano metodą fluorescencji rentgenowskiej. Stwierdzono, że w zakresie  $j = 2,5+300 \text{ mA/cm}^2$  otrzymuje się stopy Ni-Mo zawierające 5,2+30,5% Mo. W analogicznych warunkach prądowych otrzymano warstwy Ni-Mo+Mo zawierające od 57,13+79,6% Mo. Stwierdzono, że szybkość procesu elektroosadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądowej podobnie jak w przypadku warstw Ni-Mo, jednak wartości otrzymane dla kompozytu są znacznie wyższe. Wykazano, że warstwy kompozytowe charakteryzują się znacznie większą grubością (65,6+132,6  $\mu\text{m}$ ) w porównaniu do warstw stopowych Ni-Mo (40+60  $\mu\text{m}$ ).

## PRODUCTION OF COMPOSITE LAYERS ON THE BASE OF Ni-Mo ALLOY WITH LARGER CONTENTS OF Mo

The composite layers on a base of Ni-Mo alloy with larger contents of Mo were electrodeposited in galvanostatic condition. Studies were carried out in an citrate solution containing suspension of Mo powder. In order to compare Ni-Mo layers from the citrate solution not containing of Mo powder were obtained.

The carbon steel (St3S) with a surface  $4 \text{ cm}^2$  was used as a substrate material. The layers were deposited in the current density range of 100 to 300  $\text{mA/cm}^2$ . The two range of kinetic changes of layers formation, distinct in Ni-Mo layers has been observed (Fig. 1). To the potential value of about 1.3V, the current deposition of Ni-Mo+Mo layers are less in comparison with current deposition of Ni-Mo layers. It may be concluded that inhibition effects occur in electrodeposition of Ni-Mo+Mo composite layers (Fig. 1). So the contents of Mo in Ni-Mo layers and Ni-Mo+Mo layers obtained in the potential range is comparable. In the case of potential values above 1.3 V, the current deposition of Ni-Mo+Mo layers is less than the current deposition of Ni-Mo layers (Fig. 1). The surface of composite layers Ni-Mo+Mo was mat, porous and light-grey, irrespective of current condition. The Ni-Mo+Mo layers exhibit good adhesion to the substrate and no internal stresses causing cracking were observed. An increase in current deposition is accompanied by an increase in surface development (Fig. 2). On the X-ray diffractograms of layers obtained at the room temperature beside the wide peaks which indicate of the presence of nanocrystalline Ni-Mo base the peak of crystalline Mo are observed (Fig. 3). In the case of Ni-Mo+Mo layers an increase in the temperature to 800°C the crystallization of the composite base is observed (Fig. 3). The Mo contents in Ni-Mo layers determined by X-ray fluorescence method is in the range of 20.70% ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ) to 30.5% ( $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ ). The increase in current deposition to  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$  is accompanied by a insignificant decrease in Mo contents in the layers to 28.1%. The Mo contents in Ni-Mo+Mo layers is in the range of 57.13% ( $j = 250 \text{ mA/cm}^2$ ) to 79.60% ( $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ). An addition of Mo powder to electrolyte causes considerable increase in Mo contents in Ni-Mo layers. Based on an increase in mass of the electrode and an chemical constitution, a thickness of Ni-Mo+Mo layers has been estimated. The thickness is in the range of 65.6 to 132.6  $\mu\text{m}$  and depends on the current deposition. An increase in current deposition is accompanied by a decrease in the thickness of Ni-Mo+Mo layers. The thickness of Ni-Mo+Mo composite layers is greater than thickness of Ni-Mo layers. The thickness of Ni-Mo layers is in the range of 40 to 60  $\mu\text{m}$ . The rate of the layers electrodeposition depends on current density (Fig. 4). The rate of the layers electrodeposition increases with an increase in current density both in the case of Ni-Mo layers and Ni-Mo+Mo layers but the rate of Ni-Mo+Mo layers electrodeposition is greater. There was ascertained that from citrate solution (pH = 6.5+7.5) Ni-Mo layers containing about 30% Mo and Ni-Mo+Mo layers containing about 80% Mo are obtained. The optimum current density of Ni-Mo layers electrodeposition is in the range of 0.2 to 0.3  $\text{mA/cm}^2$ . In the case of Ni-Mo+Mo layers the optimum current density is in the range of 0.1 to 0.2  $\text{mA/cm}^2$ . The rate of Ni-Mo+Mo layers electrodeposition is greater than the rate of Ni-Mo layers electrodeposition.

### WSTĘP

Stopy niklu z dodatkiem molibdenu charakteryzują się znaczną odpornością korozyjną w środowisku alkalicznym. Ponadto są stosowane jako materiały elektrodowe i charakteryzują się własnościami katalitycznymi w różnych procesach elektrochemicznych [1-4]. Wyka-

zano, że stopy niklu z molibdenem są doskonałymi materiałami elektrodowymi w procesie wydzielania wodoru, a zawartość molibdenu w stopie decyduje o parametrach procesu [5]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości molibdenu w stopie wzrasta

zdolność do katalizowania procesu wydzielania wodoru [5].

Obecnie materiały elektrolityczne Ni-Mo otrzymuje się z kąpeli winianowych i cytrynianowych [2-4, 10, 11]. Z kąpeli winianowych w warunkach galwanostacyjnych otrzymano stopy zawierające do 25% Mo. Wprowadzenie podfosforynu sodowego do takich kąpeli pozwoliło na otrzymanie warstw zawierających około 38% Mo z kilkuprocentową zawartością fosforu w powłoce. Wadą jednak 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. Z kąpeli cytrynianowych otrzymano warstwy stopowe Ni-Mo, zawierające około 30% Mo [10]. W celu zwiększenia zawartości molibdenu w materiale elektrodowym podejmowano także próby zastosowania różnych sekwencji prądowych wspomagających proces elektroosadzania stopu Ni-Mo. Wynikiem tego było uzyskanie wzrostu zawartości molibdenu w warstwie otrzymanej z kąpeli cytrynianowej do około 37%, a dla kąpeli winianowej do około 14%, przy równoczesnym zmniejszeniu szybkości procesu i pogorszeniu stabilności pracy kąpeli [11]. Zatem ciągle aktualny jest problem uzyskania elektrolitycznych warstw niklowo-molibdenowych o dużej zawartości molibdenu.

Materiały kompozytowe ze względu na specyficzne własności fizykochemiczne wynikające z różnorodności składu chemicznego i fazowego oraz efektów wzajemnego oddziaływania składników osnowy oraz dużego rozwinięcia powierzchni posiadają zdolność katalizowania reakcji, m.in. wydzielania tlenu, wodoru, lub utleniania np. związków organicznych [12]. Zróżnicowany skład chemiczny i fazowy materiału kompozytowego może być przyczyną występowania par układów utleniająco-redukujących oraz efektów synergetycznych na powierzchni elektrody. Przykładem tego typu są elektrody kompozytowe [12] oraz materiały kompozytowe autodomieszkowane o stwierdzonej szczególnie dużej aktywności elektrokatalitycznej [13, 14]. Materiały kompozytowe są na ogół mieszaniną metalicznej osnowy z nieorganicznymi aktywatorami procesu elektrochemicznego [12, 15-17]. W dotychczasowych publikacjach materiał osnowy to metal najczęściej z grupy żelazowców. Stopy do tej pory nie były stosowane jako osnowa materiałów kompozytowych. Biorąc pod uwagę omówione wcześniej własności stopu Ni-Mo, można przypuszczać, że materiał ten zachowa swe doskonałe własności katalityczne, stanowiąc osnowę kompozytu.

Dlatego celem niniejszej pracy było elektrochemiczne otrzymanie warstw kompozytowych na osnowie stopu Ni-Mo z wbudowanym proszkiem molibdenu. Dodatek proszku molibdenowego stosowano w celu powiększenia zawartości molibdenu w warstwie. Określono optymalne

warunki elektrochemicznego otrzymywania tych warstw oraz przeprowadzono charakterystykę składu chemicznego i fazowego otrzymanych materiałów. Ponadto dokonano porównania otrzymanych warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo z warstwami stopowymi Ni-Mo.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do osadzania stopu Ni-Mo przygotowano kąpiel cytrynianową o następującej zawartości składników ( $\text{mol/dm}^3$ ): 0,035  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 0,75  $\text{NiSO}_4$ , 0,45  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ . Do osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo przygotowano kąpiel o analogicznym składzie, zawierającą ponadto proszek molibdenowy (100 mesh 99,9% Mo firmy Aldrich) w ilości  $10 \text{ g/dm}^3$  kąpeli. Kąpiele przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.). W przypadku kąpeli do osadzania warstw stopowych Ni-Mo każdy składnik kąpeli rozpuszczano oddzielnie w niewielkiej ilości wody podwójnie destylowanej. Następnie mieszało się roztwory, zlewano ze sobą w ten sposób, że do roztworu zawierającego cytrynian sodowy dolewano roztworu zawierającego siarczan niklowy starannie mieszając, a następnie dodano roztworu soli molibdenu. Otrzymaną objętość roztworu uzupełniano do objętości  $1 \text{ dm}^3$ . W przypadku kąpeli do osadzania warstw Ni-Mo+Mo postępowano analogicznie, dodając pyłu molibdenowego. Po 24 godzinach roztwory przeznaczano do elektrolitycznego otrzymywania warstw. Każdorazowo przed osadzaniem określano pH roztworu, utrzymując je w przedziale  $6,5 \div 7,5$  za pomocą stężonego roztworu NaOH.

Elektroosadzanie powłok prowadzono na podłożu stalowym (stal węglowa St3S). Powierzchnia płytek, na których prowadzono proces osadzania, wynosiła  $4 \text{ cm}^2$ . Podłoże wstępnie oczyszczano mechanicznie przy użyciu papieru ściernego, a następnie chemicznie w stężonym kwasie solnym. Po opłukaniu płytki w wodzie destylowanej, jej osuszeniu, zważeniu, prowadzono proces osadzania. Warstwy osadzano na powierzchnię płytki, której druga strona była izolowana odpornym chemicznie klejem typu DISTAL.

Charakterystykę elektrochemiczną procesu elektroosadzania warstw kompozytowych przeprowadzono metodą potencjodynamiczną, rejestrując zależności  $j-E$  w zakresie potencjału  $0,5 \div 4,0 \text{ V}$ , przy szybkości nakładania potencjału  $v = 1 \text{ mVs}^{-1}$ . Badania takie prowadzono również porównawczo dla procesu osadzania warstw stopowych Ni-Mo. Elektroda pomocniczą w tych badaniach była siatka platynowa o powierzchni  $1 \text{ dm}^2$ . Potencjał określano względem nasyconej elektrody kalomelowej (NEK). Na tej podstawie wybrano warunki galwanostatycznego osadzania warstw kompozytowych. Wartości gęstości prądowych galwanosta-

tycznego osadzania wynosiły: 100, 150, 200, 250, 300 mA/cm<sup>2</sup>.

Elektroosadzanie wszystkich warstw prowadzono w warunkach kulostatycznych, określając szybkość osadzania warstwy kompozytowej i porównawczo warstwy stopowej. Grubość warstw określono biorąc pod uwagę przyrosty mas elektrod oraz skład chemiczny warstw.

Skład chemiczny otrzymanych stopów wyznaczono metodą spektrometrii fluorescencji rentgenowskiej, stosując aparat rentgenowski DRON z odpowiednią przystawką.

Morfologię powierzchni warstw badano z użyciem mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ 2T.

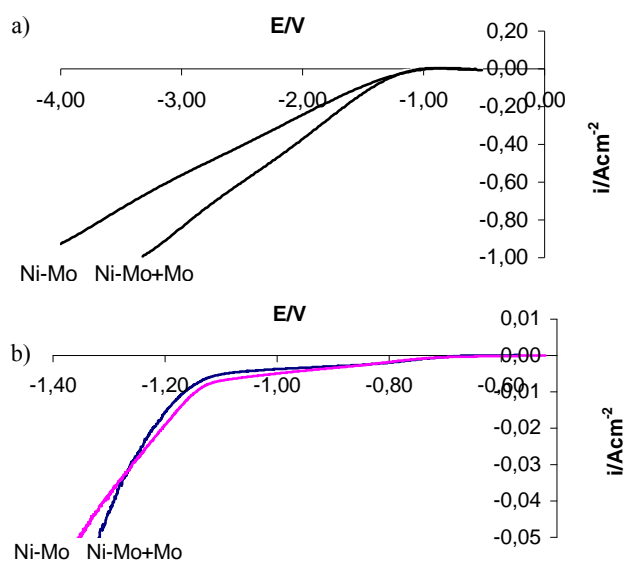
## OMÓWIENIE WYNIKÓW

Przeprowadzona charakterystyka elektrochemiczna procesu elektroosadzania warstw wykazuje dwa obszary zmiany kinetyki tworzenia kompozytu w porównaniu do osadzania stopu (rys. 1). Do wartości potencjału około 1,30 V wartości prądu osadzania kompozytu są nieznacznie mniejsze od odpowiadających im przy tych samych potencjałach wartości prądu osadzania stopu. Można zatem sądzić, że występują efekty hamujące proces wbudowywania pyłu molibdenowego do struktury stopu, czyli hamujące elektroosadzanie kompozytu. A zatem zawartość molibdenu w warstwach kompozytowych będzie w tym przedziale porównywalna do zawartości Mo w stopach. Powyżej wartości tego potencjału wartości prądu osadzania kompozytu Ni-Mo+Mo są większe od porównywalnych wartości prądu osadzania stopu. Można przypuszczać, że powyżej tych wartości obecny w roztworze pył molibdenowy powoduje obniżenie bariery potencjałowej procesu osadzania i z tego względu po przekroczeniu potencjału ok. 1,300 V wzrasta szybkość procesu osadzania kompozytu. Przy dalszym wzroście potencjału obserwuje się już znaczną różnicę pomiędzy procesem osadzania stopu i kompozytu (rys. 1a). Dla tych samych wartości potencjału w procesie osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo zarejestrowano znacznie wyższe wartości prądowe w porównaniu do wartości uzyskanych w procesie osadzania stopu. Na tej podstawie do badań galwanostaticznych wybrano warunki prądowe obejmujące swoim zakresem wartości prądu osadzania kompozytu w zakresie od 100 do 300 mA/cm<sup>2</sup>. Przy wartościach niższych od 100 mA/cm<sup>2</sup> szybkość osadzania warstwy kompozytowej jest niewielka, dla wartości wyższych od 300 mA/cm<sup>2</sup> zbyt intensywnie zachodzi proces wydzielania wodoru, co powoduje niszczenie warstwy; warstwy są mocno porowate, gąbczaste i łatwo pękają.

Warstwy kompozytowe Ni-Mo+Mo otrzymane w wybranym zakresie wartości gęstości prądowych charakteryzują się niezależnie od stosowanych warunków prądowych matową, porowatą, jasnoszarą po-

wierzchnią, nie odwarstwiają się od podłoża i nie pękają. Wraz ze wzrostem gęstości prądowej wzrasta rozwińnięcie powierzchni (rys. 2).

Analizując skład fazowy warstw Ni-Mo+Mo stwierdzono na wszystkich dyfraktogramach wykonanych w temperaturze pokojowej obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od nanokrystalicznej fazy osnowy Ni-Mo (wielkość krystalitów 1÷100 nm [18]) oraz obecność ostrych pików dyfrakcyjnych, charakterystycznych dla występowania fazy krystalicznego molibdenu (rys. 3). Analizując zmiany składu fazowego warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo wraz ze wzrostem temperatury (do 800°C) stwierdzono, że następuje stopniowy rozrost krystalitów osnowy kompozytu.



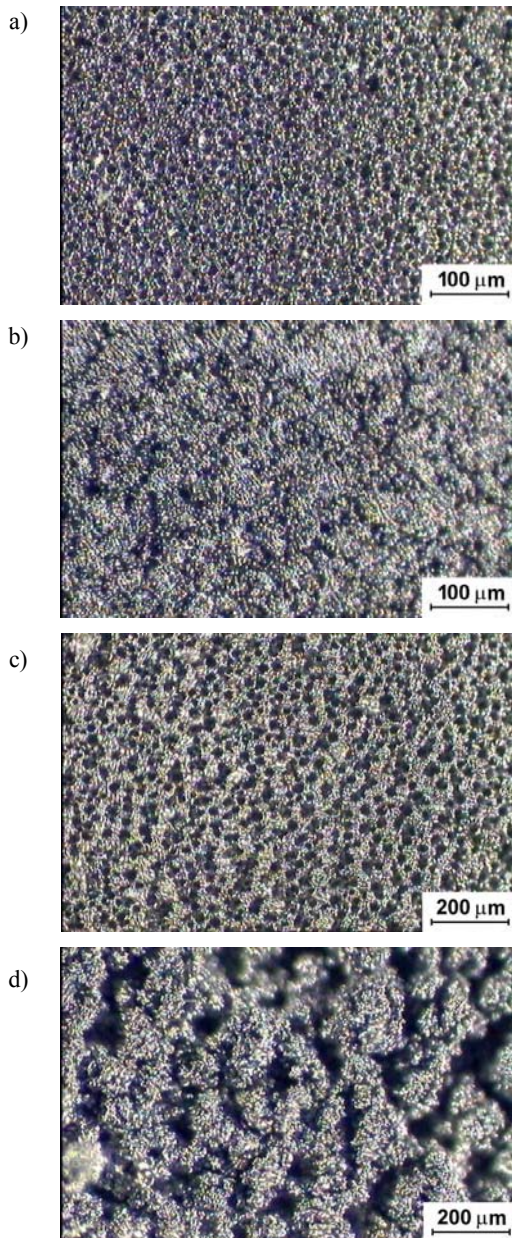
Rys. 1. Zależności  $i = f(E)$  dla procesu elektroosadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo oraz stopowych Ni-Mo: a) krzywa dla całego zakresu pomiarowego, b) krzywa w zakresie małych wartości prądowych

Fig. 1. The  $i-E$  dependencies for Ni-Mo+Mo and Ni-Mo layers electrodeposition: a) curves obtained in full measuring range, b) curves obtained in range of small values of deposition current

Na podstawie przeprowadzonej analizy fluorescencyjnej stwierdzono, że zawartość molibdenu w warstwach stopowych Ni-Mo mieści się w przedziale od 20,70 ( $j = 100$  mA/cm<sup>2</sup>) do 30,5% ( $j = 250$  mA/cm<sup>2</sup>). Wzrost gęstości prądowej do  $j = 300$  mA/cm<sup>2</sup> powoduje nieznaczny spadek zawartości Mo w warstwach do 28,1%.

W przypadku warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo zawartość molibdenu w warstwach wynosi od 57,13 ( $j = 250$  mA/cm<sup>2</sup>) do 79,60% ( $j = 150$  mA/cm<sup>2</sup>). Należy zatem stwierdzić, że dodatek pyłu molibdenowego do kąpeli galwanicznej pozwala na otrzymanie warstw elektrolitycznych o znacznie większej zawartości molibdenu.

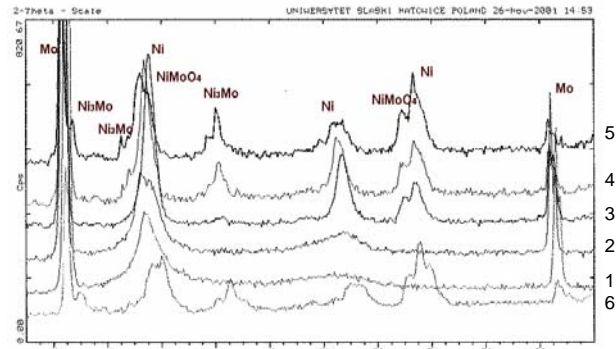
Grubość warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo określona z uwzględnieniem przyrostów mas elektrod oraz składu chemicznego warstw mieści się w przedziale  $65,6 \div 132,6 \mu\text{m}$  i zależy od warunków prądowych osadzania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania maleje grubość warstw Ni-Mo+Mo. Maksymalną grubość uzyskano dla warstwy otrzymanej dla najniższej gęstości prądowej  $100 \text{ mA/cm}^2$ , najmniejszą dla warstwy otrzymanej dla  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ . Stwierdzono, że warstwy stopowe Ni-Mo charakteryzują się mniejszą grubością niż warstwy kompozytowe. Grubość warstw Ni-Mo mieści się w zakresie  $40 \div 60 \mu\text{m}$ .



Rys. 2. Zależność morfologii powierzchni od gęstości prądu osadzania dla warstw stopowych Ni-Mo: a)  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$  oraz kompozytowych Ni-Mo+Mo: c)  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ , d)  $j = 100 \text{ mA/cm}^2$

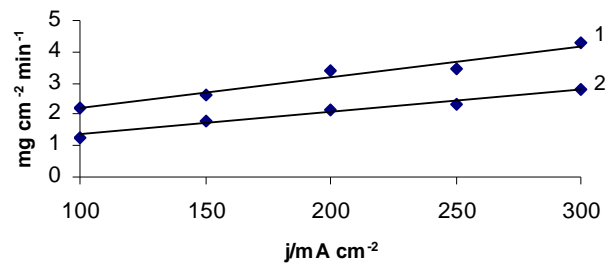
Fig. 2. Morphology of surface of Ni-Mo layers obtained at the current deposition ( $j$ ) equal to: a)  $300 \text{ mA/cm}^2$ , b)  $100 \text{ mA/cm}^2$  and Ni-Mo+Mo composite layers obtained at the current deposition ( $j$ ) equal to: c)  $300 \text{ mA/cm}^2$ , d)  $100 \text{ mA/cm}^2$

Obliczony przyrost masy warstwy w jednostce czasu na jednostkę powierzchni podłoża wskazuje, że szybkość elektroosadzania warstw jest zależna od wartości stosowanej gęstości prądowej (rys. 4). Zarówno w przypadku warstw stopowych, jak i kompozytowych szybkość procesu osadzania rośnie wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania, jednak w przypadku warstw kompozytowych uzyskuje się znacznie wyższe wartości.



Rys. 3. Skład fazowy warstw Ni-Mo+Mo w temperaturze: 1 -  $20^\circ\text{C}$ , 2 -  $500^\circ\text{C}$ , 3 -  $600^\circ\text{C}$ , 4 -  $700^\circ\text{C}$ , 5 -  $800^\circ\text{C}$ , 6 - po ochłodzeniu (pomiar wykonano dzięki uprzejmości prof. Alicji Ratusznej w Zakładzie Fizyki Ciała Stałego, Instytutu Fizyki, Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. UŚL.)

Fig. 3. Dependencies of phase composition of Ni-Mo+Mo layers on temperature: 1 -  $20^\circ\text{C}$ , 2 -  $500^\circ\text{C}$ , 3 -  $600^\circ\text{C}$ , 4 -  $700^\circ\text{C}$ , 5 -  $800^\circ\text{C}$ , 6 -  $20^\circ\text{C}$



Rys. 4. Zależność szybkości procesu osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo (1) oraz warstw stopowych Ni-Mo (2) od gęstości prądu osadzania

Fig. 4. Dependencies of the rate of Ni-Mo+Mo composite layers electrodeposition (1) and Ni-Mo (2) on current deposition

## WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- Z kąpeli cytrynianowej w zakresie pH  $6,5 \div 7,5$  możliwe jest otrzymanie warstw stopowych Ni-Mo zawierających maksymalnie około 30% molibdenu oraz warstw kompozytowych Ni-Mo+Mo zawierających maksymalnie około 80% Mo.
- Optymalna gęstość prądowa galwanostaticznego osadzania stopu wynosi od  $0,200$  do  $0,300 \text{ A/cm}^2$ , zaś kompozytu od  $0,100$  do  $0,200 \text{ A/cm}^2$ .

- W analizowanym zakresie gęstości prądowych szybkość osadzania kompozytu Ni-Mo+Mo jest większa od szybkości osadzania warstw stopowych Ni-Mo.

*Temat realizowany ze środków KBN*

*Projekt nr 013/T08/10.*

## LITERATURA

- [1] Beltowska-Lehman E., Chassaing E., *J. of Applied Electrochemistry* 1997, 5, 27, 568-572.
- [2] 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.
- [3] Landolt D., Podlaha E.J., Zech N., *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1999, 208, 1-2, 167-182.
- [4] Shervedani R.K., Lasia A., *J. Electrochem. Soc.* 1998, 145, 7, 2219-2225.
- [5] Jakšić J.M., Vojnović M.V., Krstajić N.V., *Electrochim. Acta* 2000, 45, 4151.
- [6] Nawrat G., Małachowski M., Gonet M., Korczyński A., II Ogólnopolska Konferencja Naukowa nt. Inżynieria Powierzchni '96, *Problemy Eksploatacji* 1996, 4(23), 213-226.
- [7] Degrez M., Winand R., *Oberfläche-Surface* 1990, 8, 8.
- [8] Crousier J., Eyraud M., Crousier J.P., Roman J.M., *J. Appl. Electrochem.* 1992, 22, 749.
- [9] Podhala E.J., Landolt D., *Proc. Electrochemical Soc.* 1994, 94-31, 71.
- [10] Niedbała J., Wykpis K., Budniok A., Łągiewka E., *Archiwum Nauki o Materiałach* (w druku).
- [11] Kostin N.A., Kublanowskij W.S., *Impulsnyj elektroliz spławow*, Naukowaja Dumka, Kijew 1996.
- [12] Niedbała J., Budniok A., Electrolytic composite Ni-P-MeO layers as anode materials, *Surface Electrochemistry of the metal/electrolyte interface as portrayed by structure sensitive data*, Alicante, 7-10 September 1997.
- [13] Blanger D., Lapperri G., *J. Electrochem. Soc.* 1990, 137, 2355.
- [14] Sundaresan N., Basak S., Pomerantz M., Reynolds J., *J. Chem. Soc., Cem. Comm.* 1987, 627.
- [15] Budniok A., *Materials 2001*, April 9-11, 2001, University of Coimbra, Portugal.
- [16] Popczyk M., Budniok A., Structure of electrode materials based on Ni-P amorphous matrix, *Materials 2001*, April 9-11, 2001, University of Coimbra, Portugal.
- [17] Łosiewicz B., *Materials 2001*, April 9-11, 2001, University of Coimbra, Portugal.

Recenzent  
Marcin Leonowicz