https://doi.org/10.62753/ctp.2004.13.9.9

Jolanta Niedbała[1], **Joanna Panek**[2], **Antoni Budniok**[3], **Eugeniusz Łągiewka**[4]
Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

OTRZYMYWANIE I STRUKTURA ELEKTROLITYCZNYCH POWŁOK ZAWIERAJĄCYCH WANAD JAKO SKŁADNIK KOMPOZYTU W OSNOWIE STOPOWEJ Ni-Mo

Elektrolityczne warstwy kompozytowe na osnowie stopu Ni-Mo zawierające wbudowany wanad uzyskano na drodze osadzania z kąpieli galwanicznej. Proces prowadzono w warunkach galwanostatycznych z kąpieli cytrynianowej zawierającej jony niklowe i molibdenianowe oraz zawiesinę pyłu V. Badania porównawcze przeprowadzono dla warstw stopowych Ni-Mo, otrzymanych w analogicznych warunkach prądowych, z kąpieli niezawierającej proszku metalu, oraz na warstwach kompozytowych Ni+V. Wykonano badania morfologii powierzchni otrzymanych materiałów. Określono skład chemiczny i fazowy wytworzonych warstw stopowych i kompozytowych. Analizę składu chemicznego otrzymanych materiałów wykonano metodą fluorescencji rentgenowskiej. Stwierdzono, że w zakresie j = 100÷300 mA/cm^2 uzyskuje się warstwy Ni-Mo+V zawierające min. około 6%, a maks. około 36% V oraz 16÷20% Mo. Badania składu fazowego wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Analizie poddano warstwy stopowe Ni-Mo oraz warstwy kompozytowe Ni-Mo+V i Ni+V. Stwierdzono, że otrzymane na drodze elektroosadzania warstwy stopowe Ni-Mo mają strukturę nanokrystaliczną, warstwy kompozytowe Ni-Mo+V mają wbudowany krystaliczny wanad do nanokrystalicznej osnowy stopowej Ni-Mo, natomiast warstwy Ni+V składają się z krystalicznych faz niklu i wanadu.

Słowa kluczowe: **warstwy kompozytowe, wanad, osnowa stopowa**

PRODUCTION AND STRUCTURE ELECTROLYTIC OBTAINED COMPOSITE LAYERS CONTAINING VANADIUM IN Ni-Mo ALLOY MATRIX

The composite layers on a base of Ni-Mo alloy containing vanadium were obtained by electrodeposition from the citrate bath containing nickel and molybdenum ions and a suspension of vanadium powder. The process was carried out under galvanostatic conditions. Comparative tests were conducted on Ni-Mo alloys obtained under the same conditions from the citrate solution without V powder as well as on the Ni+V composite layers. Surface morphology of obtained materials was determined by stereoscopic microscopy. The chemical composition was determined using X-ray fluorescence spectroscopy method. It was stated that Ni-Mo+V composite layers deposited in the range of j = 100÷300 mA/cm^2 contain from 6 to 36% of V and from 16 to 20% of Mo. Structural investigations were conducted by X-ray diffraction method. The phase composition of Ni-Mo+V and Ni+V composite layers as well as Ni-Mo alloys was determined. It was ascertained that electrodeposited Ni-Mo alloys are characterized by nanocrystalline strucure whereas Ni-Mo+V composite layers have an crystalline V phase built into the nanocrystalline Ni-Mo matrix. Ni+V composite layers consist in crystalline phases of nickel and vanadium.

Key words: **composite coatings, vanadium, alloys matrix**

WSTĘP

Materiały kompozytowe ze względu na specyficzne własności fizykochemiczne wynikające z różnorodności składu chemicznego i fazowego oraz efektów wzajemnego oddziaływania składników osnowy, a także dużego rozwinięcia powierzchni posiadają zdolność katalizowania reakcji, m.in. wydzielania tlenu, wodoru, lub utleniania np. związków organicznych [1]. Zróżnicowa-ny 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 [1] oraz materiały kompozytowe autodomieszkowane o stwierdzonej szczególnie dużej aktywności elektrokatalitycznej [2]. Materiały kompozytowe są na ogół mieszaniną metalicznej osnowy z nieorganicznymi aktywatorami procesu elektrochemicznego [1, 3-5]. W dotychczasowych publikacjach materiał osnowy to metal najczęściej z grupy żelazowców. Stopy Ni-Mo stanowiły osnowę materiałów kompozytowych zawierających wbudowany sproszkowany molibden i tytan [6-8].

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 [9-12]. Wyka-

[1] dr, [2] mgr, [3, 4] prof. dr hab.

zano, że stopy niklu z molibdenem są doskonałymi materiałami elektrodowymi w procesie wydzielania wo-doru, a zawartość molibdenu w stopie decyduje o parametrach procesu [13]. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości molibdenu w stopie wzrasta zdolność do katalizowania procesu wydzielania wodoru [13].

Obecnie materiały elektrolityczne Ni-Mo uzyskuje się z kąpieli winianowych i cytrynianowych [5-14]. Z kąpieli winianowych w warunkach galwanostatycznych otrzymano stopy zawierające do 25% Mo. Wprowadzenie podfosforynu sodowego do takich kąpieli pozwoliło na otrzymanie warstw zawierających około 38% Mo z kilkuprocentową zawartością fosforu w powłoce. Z kąpieli cytrynianowych uzyskano warstwy stopowe Ni-Mo zawierające około 30% Mo [5, 14].

Biorąc pod uwagę własności stopu Ni-Mo, można przypuszczać, że materiał ten zachowa swe własności katalityczne, stanowiąc osnowę kompozytu.

Wyboru składnika kompozytu dokonano w oparciu o doniesienia literaturowe dotyczące dużej zdolności kumulowania wodoru, wysokiej aktywności w procesie jego wydzielania oraz wysokiej pojemności rozładowania [15-17].

Dlatego celem niniejszej pracy było elektrochemiczne otrzymanie warstw kompozytowych na osnowie stopu Ni-Mo z wbudowanym proszkiem wanadu, określenie optymalnych warunków procesu elektroosadzania tych warstw oraz przeprowadzenie charakterystyki składu chemicznego i fazowego uzyskanych materiałów. Ponadto dokonano porównania otrzymanych warstw kompozytowych Ni-Mo+V z warstwami Ni+V oraz warstwami stopowymi Ni-Mo.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do osadzania stopu Ni-Mo przygotowano kąpiel cytrynianową o następującej zawartości składników (mol/dm^3): Na_2MoO_4 0,035; $NiSO_4$ 0,75; $Na_3C_6H_5O_7$ 0,45. Do osadzania warstw kompozytowych Ni-Mo+V przygotowano kąpiel o analogicznym składzie, zawierającą ponadto proszek wanadu (99,5%V firmy Aldrich) o wielkości ziaren około 45 μm w ilości 10 g/dm^3 kąpieli. Do elektroosadzania warstw Ni+V sporządzono kąpiel zawiesinową, której skład był następujący (mol/dm^3): 0,075 $NiSO_4$, 0,50 NH_4Cl i 0,45 $C_6H_5O_7Na_3$. Do kąpieli tej dodano proszku wanadu (Aldrich, 99,5%) o wielkości ziaren około 45 μm w ilości 10 g/dm^3. Kąpiele przygotowano z odczynników wyprodukowanych przez POCh Gliwice (stopień czystości cz.d.a.). W przypadku kąpieli do osadzania warstw stopowych Ni-Mo każdy składnik kąpieli rozpuszczano oddzielnie w niewielkiej ilości wody podwójnie destylowanej. Następnie mieszano roztwory, zlewając je 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 dm^3. W przypadku kąpieli do osadzania warstw Ni-Mo+V postępowano analogicznie, dodając pyłu wanadowego. Po 24 godzinach roztwory przeznaczano do elektrolitycznego otrzymywania warstw. Każdorazowo przed osadzaniem określano pH roztworu, utrzymując je w przedziale 6,0÷7,0.

Elektroosadzanie powłok prowadzono na podłożu stalowym (stal węglowa St3S). Powierzchnia płytek, na których prowadzono proces osadzania, wynosiła 4 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. Proces elektroosadzania prowadzono w temperaturze 323 K. W celu utrzymania proszku metalu w postaci zawiesiny kąpiel mieszano z szybkością 150 obr/min.

Elektroosadzanie wszystkich warstw prowadzono w warunkach kulostatycznych, określając szybkość osadzania warstwy kompozytowej i porównawczo warstwy stopowej. Wartości gęstości prądowych galwanostatycznego osadzania wynosiły: 100, 150, 200, 250, 300 mA/cm^2. Grubość warstw określono w oparciu o przyrosty mas elektrod oraz skład chemiczny warstw.

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

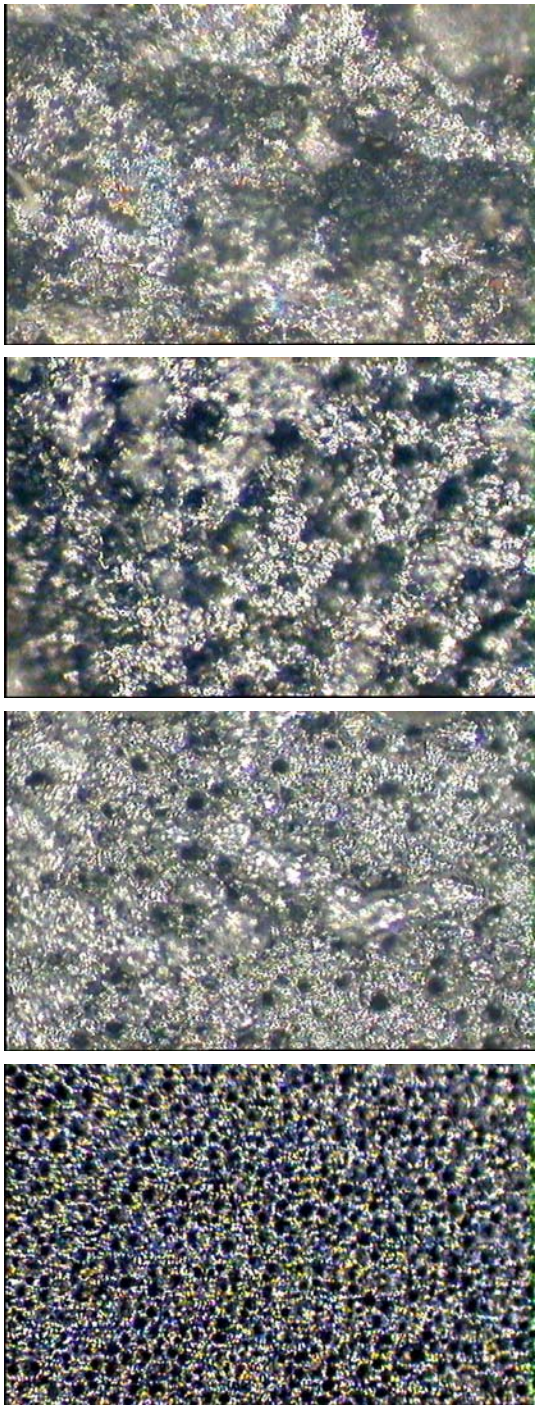
Badania strukturalne otrzymanych warstw wykonano metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr firmy Philips oraz promieniowanie lampy $Cu_{K\alpha}$. Warunki pracy lampy: $U = 40$ kV, $J = 20$ mA. Graficzną rejestrację refleksów dyfrakcyjnych prowadzono w następujących warunkach: zakres kątowy $20° < 2\Theta < 100°$, szybkość licznika 2^o/min, szybkość przesuwu taśmy 20 mm/min, stała czasowa 1 s, zakres gęstości impulsów $2 \cdot 10^3$ imp./s. Otrzymane dyfraktogramy były podstawą do przeprowadzenia identyfikacji fazowej przy wykorzystaniu kart ICDD.

Morfologię powierzchni warstw badano przy użyciu mikroskopu stereoskopowego NIKON SMZ 2T.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Warstwy kompozytowe Ni-Mo+V wykazują dobrą przyczepność do podłoża. Charakteryzują się niezależnie od stosowanych warunków prądowych ich otrzymywania matową, porowatą, niepopękaną powierzchnią (rys.1a, b, c). Na powierzchni warstw wyraźnie widoczne są skupiska wbudowanych cząstek pyłu wanadowego, których wielkość oraz ilość rośnie wraz ze wzrostem

zawartości wanadu w warstwie. Ponadto można stwierdzić, że ze wzrostem ilości wbudowanego wanadu wzrasta rozwinięcie powierzchni kompozytu. Warstwy stopowe Ni-Mo charakteryszują się matową, aksa-mitną, jasnoszarą powierzchnią, nie odwarstwiają się od podłoża i nie pękają (rys. 1d). Ich powierzchnia jest znacznie bardziej jednorodna oraz znacznie mniej rozwinięta w porównaniu z powierzchnią warstw kompozytowych Ni-Mo+V.



Rys. 1. Zależność morfologii powierzchni od zawartości wanadu w warstwie Ni-Mo+V: a) 36,30% V, j = 250 mA/cm^2, b) 17,15% V, j = 150 mA/cm^2, c) 6,48% V, j = 100 mA/cm^2, d) 0% V, j = = 300 mA/cm^2 (pow. 200x)

Fig. 1. Surface morfology of Ni-Mo+V layers in dependence on V content in the layer: a) 36.30% V, j = 250 mA/cm^2, b) 17.15% V, j = 150 mA/cm^2, c) 6.48% V, j = 100 mA/cm^2, d) 0% V, j = = 300 mA/cm^2 (magn. 200x)

Na podstawie przeprowadzonej analizy fluorescencyjnej stwierdzono, że zawartość molibdenu w warstwach stopowych Ni-Mo mieści się w przedziale od 20,7 (j = 100 mA/cm^2) do 30,5% (j = 250 mA/cm^2). Wzrost gęstości prądowej do j = 300 mA/cm^2 powoduje nieznaczny spadek zawartości Mo w warstwach do 28,1%. Należy przypuszczać, że przyczyną tego faktu jest wydzielający się stosunkowo intensywnie przy tej gęstości prądowej wodór, który utrudnia dostęp jonów do powierzchni elektrody (tab. 1).

W przypadku warstw kompozytowych Ni-Mo+V zawartość molibdenu w warstwach wynosi od około 16,66 (j = 300 mA/cm^2) do 19,20% (j = 100 mA/cm^2). Należy zatem stwierdzić, że dodatek pyłu wanadowego do kąpieli galwanicznej powoduje spadek zawartości molibdenu w osnowie stopowej. Sądzić więc można, że obecność pyłu wanadowego ogranicza proces indukowanego elektroosadzania molibdenu z niklem. Zatem proces zabudowania proszku wanadowego jest procesem konkurencyjnym dla procesu indukowanego osadzania molibdenu. Przyczyną zabudowywania się proszku wanadu do struktury warstwy jest adsorpcja jonów niklowych na powierzchni proszku. Proces ten powoduje ograniczenie ilości hydratowanych jonów niklowych, które mogą brać udział w procesie indukowanego rozładowania się jonów molibdenianowych. Naładowane ładunkiem dodatnim cząstki proszku wanadu przemieszczają się w kierunku katody, utrudniając efekty indukowanego rozładowania się jonów molibdenianowych. Następuje zatem ograniczenie szybkości tego procesu. Wyznaczona zawartość wanadu w warstwach kompozytowych Ni-Mo+V wynosi od 6,48 do 36,30%. Minimalną zawartość wanadu w warstwach uzyskuje się dla gęstości prądu osadzania j = 100 mA/cm^2, maksymalną zawartość uzyskano w warstwach otrzymanych dla gęstości prądowej j = 250 mA/cm^2 (tab. 2).

TABELA 1. **Skład chemiczny warstw stopowych Ni-Mo**
TABLE 1. **The chemical composition of Ni-Mo alloys coatings**

Gęstość prądu osadzania mA/cm^2	Zawartość Ni %	Zawartość Mo %
100	79,30	20,70
150	76,80	23,20
200	73,85	26,15
250	69,50	30,50
300	71,90	28,10

TABELA 2. **Skład chemiczny warstw kompozytowych Ni-Mo+V**
TABLE 2. **The chemical composition of Ni-Mo+V composite coatings**

Gęstość prądu osadzania mA/cm^2	Zawartość Ni %	Zawartość Mo %	Zawartość V %

100	74,32	19,20	6,48
150	64,17	18,68	17,15
200	47,44	17,65	34,91
250	45,90	17,80	36,30
300	57,94	16,66	25,40

TABELA 3. **Skład chemiczny warstw kompozytowych Ni+V**
TABLE 3. **The chemical composition of Ni+V composite coatings**

Gęstość prądu osadzania mA/cm^2	Zawartość Ni %	Zawartość V %
100	52,52	47,48
150	54,50	45,50
200	65,25	34,75
250	69,85	30,15
300	73,80	26,20

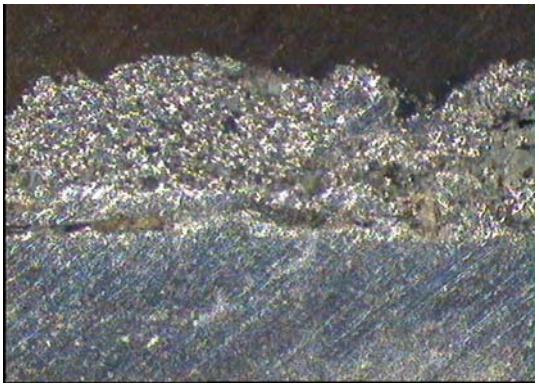
Wzrost gęstości prądu osadzania powoduje początkowo wzrost zawartości wanadu w warstwie od 6,48 (j = 100 mA/cm^2) do 36,30% dla wartości gęstości prądu osadzania prądowej j = 250 mA/cm^2. Dalszy wzrost gęstości prądu osadzania powoduje spadek zawartości wanadu w warstwie do 25,40% (j = 300 mA/cm^2). Można zatem przypuszczać, że i tutaj przyczyną jest intensywnie wydzielający się przy tej gęstości prądowej wodór, który utrudnia dostęp innych składników do powierzchni elektrody (tab. 2).

W przypadku warstw Ni+V zawartość wanadu jest większa niż w warstwach Ni-Mo+V. Minimalna zawartość wanadu wynosi dla warstw Ni+V około 26%, natomiast maksymalna około 48% (tab. 3). Dane te potwierdzają fakt występowania konkurencyjności procesu indukowanego osadzania molibdenu oraz zabudowywania proszku wanadu podczas elektroosadzania warstw Ni-Mo+V, gdyż w przypadku osadzania warstw Ni+V nieobecność jonów molibdenianowych w kąpieli pozwala na uzyskanie materiałów o większej zawartości wanadu (tab. 3).

Grubość warstw kompozytowych Ni-Mo+V określona na podstawie przyrostu masy warstwy i jej przekroju poprzecznego mieści się w przedziale od około 160 do około 375 μm i zależy od warunków prądowych osadzania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania maleje grubość warstw Ni-Mo+V. Dla gęstości prądu osadzania j = 100 mA/cm^2 uzyskano warstwę o maksymalnej grubości. Dalszy wzrost wartości gęstości prądu osadzania powoduje stopniowy spadek grubości otrzymanych warstw. Warstwy o najmniejszej grubości uzyskuje się dla j = 300 mA/cm^2. Stwierdzono, że warstwy stopowe Ni-Mo charakteryzują się znacznie mniejszą grubością niż warstwy kompozytowe. Grubość warstw Ni-Mo mieści się w zakresie 40÷60 μm.

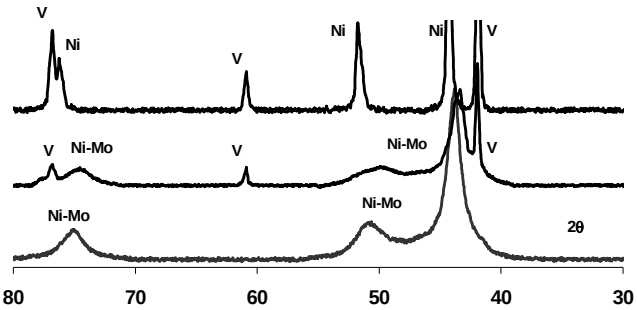
W oparciu o wykonane przekroje poprzeczne warstw kompozytowych Ni-Mo+V (rys. 2) stwierdzono, że wykazują one jednorodną strukturę na całej grubości. Nie stwierdzono obecności wewnętrznych pęknięć lub porów, które mogłyby świadczyć o występowaniu okluzji gazowych.

Analizując skład fazowy warstw stopowych Ni-Mo, zauważono obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych, pochodzących od nanokrystalicznej fazy stopu Ni-Mo (rys. 3). W poprzedniej pracy stwierdzono [17], że otrzymany stop jest roztworem stałym molibdenu w niklu.



Rys. 2. Zgład poprzeczny warstwy kompozytowej Ni45,90%-Mo17,80%+ +V36,30% (j = 250 mA/cm^2) (pow. 200x)

Fig. 2. Cross-sectional image of Ni45.90%-Mo17.80%+V36.30% (j = = 250 mA/cm^2) composite layer (magn. 200x)



Rys. 3. Dyfraktogramy warstw kompozytowych Ni+V, Ni-Mo+V oraz stopowych Ni-Mo: a) Ni+V, b) Ni-Mo+V, c) Ni-Mo

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ni+V and Ni-Mo+V composite layers and Ni-Mo alloys: a) Ni+V, b) Ni-Mo+V, c) Ni-Mo

Analiza składu fazowego warstw kompozytowych Ni-Mo+V wykazała obecność sąsiadujących ze sobą poszerzonych refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od nanokrystalicznej fazy stopu Ni-Mo oraz obecność refleksów pochodzących od krystalicznej fazy - wanadu (rys. 3). Analizując skład fazowy kompozytów Ni+V stwierdzono obecność dwóch faz - krystalicznego niklu oraz krystalicznego wanadu (rys. 3).

WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że:

- Z kąpieli cytrynianowej możliwe jest otrzymanie warstw kompozytowych Ni-Mo+V zwierających maksymalnie około 19% Mo oraz 36% V.
- Proces zabudowywania proszku wanadowego jest procesem hamującym i konkurencyjnym do procesu indukowanego współosadzania molibdenu z niklem.
- Badania morfologii powierzchni wykazały, że powierzchnia warstw kompozytowych Ni-Mo+V jest znacznie bardziej rozwinięta od powierzchni stopowych warstw nanokrystalicznych Ni-Mo, stanowiących osnowę badanego kompozytu.

Praca finansowana ze środków KBN Projekt Nr PBZ32/KBN/-013/T08/10.

LITERATURA

[1] 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.
[2] Nawrat G., Małachowski A., Gonet M., Korczyński A., II Ogólnopolska Konferencja Naukowa Inżynieria Powierzchni'96, Problemy Eksploatacji 1996, 4(23), 213-226.
[3] Crousier J., Eyraud M., Crousier J.-P., Roman J.-M., J. Appl. Electrochem. 1992, 22, 749.
[4] Podhala E.J., Landolt D., Proc. Electrochemical Soc. 1994, 94-31, 71.
[5] Niedbała J., Wykpis K., Budniok A., Łągiewka E., Arch. Mater. Sci. 2002, 23, 2, 123-136.
[6] Niedbała J., Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 53-57.
[7] Niedbała J., Kompozyty (Composites) 2002, 2, 5, 369-373.
[8] Niedbała J., Electrochemical production of nanocrystalline layers containing molybdenum, TNT 2003 (Trends in Nanotechnology), Salamanca, 15-19 September 2003.
[9] Bełtowska-Lehman E., Chassaing E., J. App. Electrochem. 1997, 5, 27, 568-572.
[10] Zeng Y., Yao S.W., Cao X.Q., Huang X.H., Zhong Z.Y., Guo H.T., Chinese J. Chem. 1997, 3, 15, 193-200.
[11] Shervedani R.K., Lasia A., J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 7, 2219-2225.
[12] Landolt D., Podlaha E.J., Zech N., Zeitschrift für Physikalische Chemie 1999, 208, 1-2, 167-182.
[13] Jakšic J.M., Vojnovic M.V., Krstajic N.V., Electrochim. Acta 2002, 45, 4151.
[14] Łągiewka E., Budniok A., Niedbała J., Struktura stopów Ni-Mo otrzymanych elektrolitycznie, Arch. Mater. Sci. 2002, 23, 2, 137-150.
[15] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuryiama N., Uehara I., J. Alloys Comp. 1995, 231, 616.
[16] Tsukahara M., Takahashi K., Mishima T., Miyamura H., Sakai T., Kuryiama N., Uehara I., J. Alloys Comp. 1995, 224, 162.
[17] Panek J., Budniok A., Kompozyty (Composites) 2003, 3, 6, 12-16.

Recenzent
Mikołaj Szafran