

¹UROŠ LAČNJEVAC, ¹VLADIMIR D. JOVIĆ
¹BORKA M. JOVIĆ, ¹ZVEZDANA BAŠČAREVIĆ,
²MIOMIR G. PAVLOVIĆ

Originalni naučni rad
UDC:669.245'28'787.419-492.2:620.18=861

Morfologija prahova Ni-Mo-O legura istaloženih elektrohemijским postupkom iz rastvora amonijum sulfata

Elektrohemijско taloženje prahova Ni-Mo-O legura ispitivano je snimanjem polarizacionih dijagrama u sulfatno-amonijačnim elektrolitima pri različitim odnosima Ni/Mo. Sve polarizacione krive okarakterisane su prisustvom dve prelomne tačke (A i B) na dijagramu. Tačka A odgovara početku taloženja Ni-Mo-O legure, dok tačka B reflektuje momenat kada je ukupna elektrohemijška reakcija kontrolisana brzinom formiranja mehurova gasovitog vodonika pri čemu se sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u elektrolitu potencijal početka taloženja (tačka A) pomera ka negativnijim vrednostima. Morfologija čestica prahova ispitivana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Prahovi istaloženi na staklastom ugljeniku iz elektrolita sa $\text{Ni/Mo} \geq 1/1$ okarakterisani su prisustvom dve vrste čestica: sunderaste čestice veličine 100 – 200 μm relativno glatkih površina sa jasno izraženim rupama i aglomerati sličnih veličina na kojima su prisutne jasno izražene naprsline i rupe, čija površina nije glatka i pokriveni su novo stvorenim grozdovima dendritičnog taloga. Za čestice praha istaloženog iz elektrolita koji sadrži odnos jona $\text{Ni/Mo} = 1/3$ karakteristično je da je udeo kompaktnog taloga značajan u poređenju sa ostalim prahovima, na kome se mogu registrovati dva tipa loptastih izraslina: manje kompaktne izrasline sa jasno definisanim dendritima i znatno kompaktnije izrasline. Kod prahova istaloženih na elektrodi od Ni, pored vrsta čestica koje su registrovane pri taloženju prahova na elektrodi od staklastog ugljenika, može se videti da se deo kompaktnog taloga praktično sastoji iz slojevitih struktura koje su posledica favorizovanog epitaksijalnog rasta taloga na srodnim podlogama.

1. UVOD

Legure Ni-Mo se mogu proizvoditi različitim postupcima, a najnepođodniji od svih je metalurški postupak zbog veoma visoke temperature topljenja molibdena i njegove brze oksidacije na visokim temperaturama. Ni-Mo legure se najčešće proizvode mehaničkim legiranjem i metalurgijom prahova [1,2]. Sve tehnike legiranja Ni i Mo su veoma skupe u poređenju sa elektrohemijским taloženjem legure Ni-Mo. Iako se čist molibden ne može istaložiti iz vodenih rastvora, u prisustvu jona metala grupe gvožđa (Fe, Ni, Co) moguće je elektrohemijški istaložiti legure molibdena sa ovim metalima. Ovaj tip taloženja je prema Brenner-u svrstan u tzv. indukovano taloženje legura [3].

Najveći broj radova vezanih za elektrohemijско taloženje Ni-Mo legura posvećen je mehanizmu taloženja [4-7]. Samo mali broj radova [8-11] bavi se morfološkom i faznom analizom Ni-Mo prevlaka. Karakteristično za ove radove je to

da se u najvećem broju slučajeva dobijaju praktično amorfne, odn. nano-kristalne legure i da analiza njihovog faznog sastava nije pouzdana. U radu Sanches i ostali [8,9] EDS analizom po prvi put je ustanovljeno prisustvo značajne količine kiseonika u talogu legure Ni-Mo, dok je XPS analizom [9] ustanovljeno da se pored metalnog Mo u talogu nalazi smeša molibden oksida, uglavnom u obliku petovalentnog i četvorovalentnog molibdena.

U ovoj, 2007. godini, prvi put je publikovan rad koji tretira elektrohemijско taloženje i karakterizaciju praha Ni-Mo-O legura [12].

U ovom radu prikazani su rezultati elektrohemijskog taloženja Ni-Mo-O prahova različitog sastava iz rastvora amonijum sulfata i ispitivanja morfologije istaloženih prahova u funkciji sastava elektrolita i gustine struje taloženja.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Polarizacione krive za sve ispitivane rastvore taloženja prahova Ni-Mo-O legura snimljene su u standardnoj elektrohemijškoj ćeliji na sobnoj temperaturi. Kao kontra elektroda korišćena je Pt folija, dok je referentna elektroda bila Ag/AgCl

Adrese autora: ¹Institut za Multidisciplinarna istraživanja, Beograd, Kneza Višeslava 1, Srbija, ²Institut za Elektrohemiju IHTM, Beograd, Njegoševa 12

elektroda. Radna elektroda je bio disk prečnika 3 mm zatopljen u epoksi smolu tako da je samo površina diska (0.071 cm^2) bila u kontaktu sa elektrolitom. Pre svakog eksepimenta elektrodna površina je polirana sa abrazivnim papirima 1200, 2400 i 4000. Polarizaciona merenja su ostvarena pomoću kompjuterski kontrolisanog potenciostata PAR M 273A korišćenjem korozionog programa (PAR M352/252, verzija 2.01) pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1} . Sve polarizacione krive korigovane su za omski (IR) pad napona.

Svi prahovi legura taloženi su u cilindričnoj ćeliji (ukupna zaptemina 1 dm^3) u uslovima konstantne gustine struje na elektrodama od staklastog ugljenika i nikla ($d = 3 \text{ mm}$, $h = 20 \text{ mm}$, radna površina 2 cm^2). Odabrane su dve vrednosti gustina struja taloženja prahova i to: gustina struje koja odgovara prelomnoj tački B na polarizacionom dijagramu (slka 1) i gustina struje koja odgovara polovini pomenute gustine struje). U Tabeli 1 dati su sastavi rastvora i vrednosti gustina struja taloženja za sve istaložene uzorke. Rastvori su pravljani od p.a. hemikalija i destilovane vode.

Nakon taloženja prahovi su ispirani destilovanim vodom i alkoholom, a zatim sušeni na $120 \text{ }^\circ\text{C}$ da bi se odstranila zaostala tečnost iz pora prahova.

Morfologija prahova ispitivana je pomoću SEM (Tescan VEGA TS 5130MM).

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanja su obavljena u tri elektrolita sastava $0.1 \text{ M NiSO}_4 + 1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0.7 \text{ M NH}_4\text{OH} + x \text{ M Na}_2\text{MoO}_4$ (pH 9.7), pri čemu je x bilo 0.03 M , 0.1 M i 0.3 M , tako da je odnos koncentracija jona metala Ni/Mo iznosio $1/0.3$, $1/1$ i $1/3$.

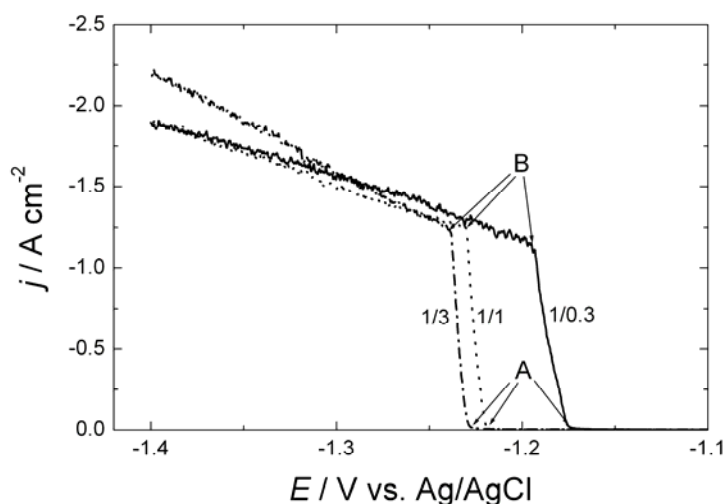
Tabela 1 - Sastav elektrolita i uslovi taloženja Ni-Mo-O prahova*

Uzorak	Ni/Mo	Sastav elektrolita	pH	j / Acm^{-2}
1	1/0.3	0.1M NiSO ₄ 0.03M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	1.16
2	1/1	0.1M NiSO ₄ 0.1M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	1.24
3	1/3	0.1M NiSO ₄ 0.3M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	1.24
4	1/0.3	0.1M NiSO ₄ 0.03M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	0.58
5	1/1	0.1M NiSO ₄ 0.1M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	0.62
6	1/3	0.1M NiSO ₄ 0.3M Na ₂ MoO ₄ 1M (NH ₄) ₂ SO ₄ 0.7M NH ₄ OH	9.7	0.62

*Prahovi su taloženi na elektrodi od staklastog ugljenika.

3.1. Polarizacioni dijagrami

Na slici 1 prikazane su polarizacione krive taloženja (korigovane za IR pad napona) praha Ni-Mo-O legura iz sva tri elektrolita.



Slika 1 - Polarizacione krive taloženja Ni-Mo-O prahova na staklastom ugljeniku. Odnos koncentracija jona metala (Ni/Mo) za ispitivane elektrolite označen je na slici

Vidi se da su sve polarizacione krive istog oblika koji je okarakterisan prisustvom dve prelomne tačke (A i B) na dijagramu. Tačka A odgovara početku taloženja Ni-Mo-O taloga, dok tačka B reflektuje momenat kada je ukupna elektrohemijaska reakcija kontrolisana brzinom formiranja mehurova gasovitog vodonika (koji se izdvaja od samog početka procesa taloženja). Ovaj fenomen je detaljno objašnjen u našim prethodnim radovima [13,14]. U oblasti naglog porasta gustine struje, između tačaka A i B, odigrava se proces taloženja praha Ni-Mo-O, koji je pretežno kontrolisan difuzijom jona metala (odn. jona Ni^{2+} i MoO_4^{2-}). U samom početku (tačka A) formira se kompaktan talog uz izdvajanje vodonika, dok se čestice praha formiraju već pri potencijalima malo negativnijim od potencijala tačke A. Kada se dostigne potencijal tačke B formira se samo prah legure Ni-Mo-O [12]. Iskorišćenje struje taloženja praha u oblasti potencijala negativnijih od potencijala tačke B je vrlo malo i iznosi oko 5%. Iskorišćenje struje taloženja praha određeno je merenjem zapremine izdvojenog vodonika pri datoj gustini struje (ceo postupak je, takođe, detaljno objašnjen u našim prethodnim radovima [13,14]). Nakon odbijanja struje vodonika u oblasti potencijala negativnijih od potencijala tačke B granična difuziona gustina struje taloženja praha iznosila je oko $0.1 A cm^{-2}$ (nije prikazano na slici). Sa slike se takođe vidi da se sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u elektrolitu potencijal početka taloženja (tačka A) pomera ka negativnijim vrednostima, što je u saglasnosti sa teorijom indukovano taloženja [3] (potencijal taloženja molibdena je znatno negativniji od potencijala taloženja Ni). Ovde treba napomenuti da su slične polarizacione krive registrovane na Ni elektrodi, s tim što su vrednosti potencijala taloženja (tačke A) bile nešto pozitivnije, jer je prenapetost taloženja legure manja na Ni (srodna podloga) nego na staklastom ugljeniku.

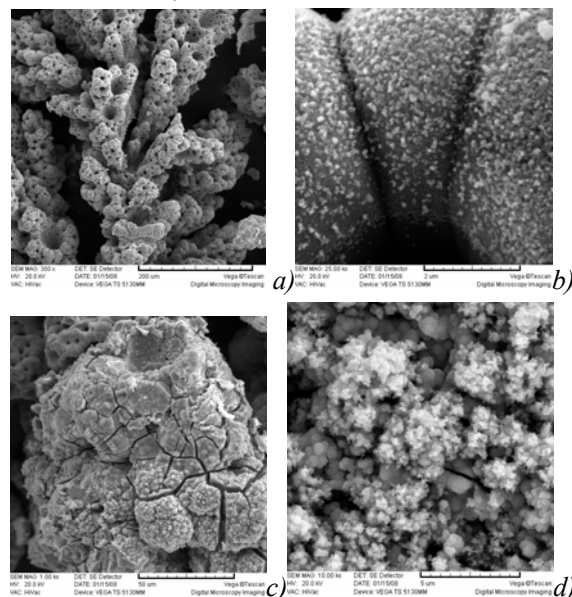
3.2. Morfologija istaloženih Ni-Mo-O prahova

Kao što je u Tabeli 1 prikazano prahovi su taloženi pri vrednosti granične difuzione gustine struje (tačka B) i vrednosti gustine struje upola manjoj od granične difuzione, koja se se na polarizacionom dijagramu nalazila u oblasti naglog porasta gustine struje (između tačaka A i B).

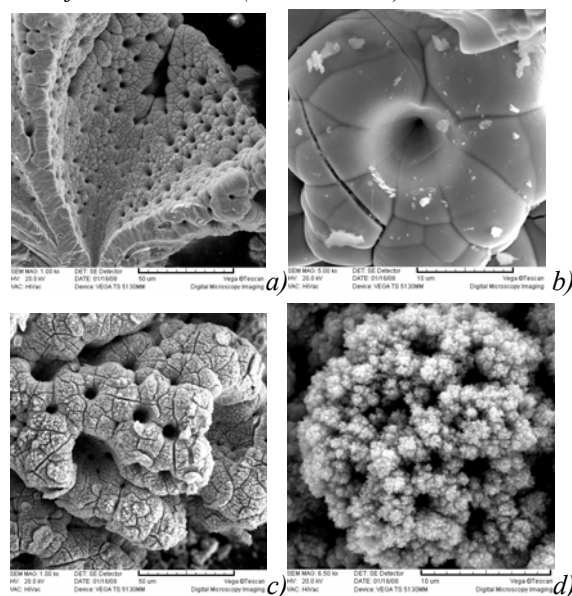
3.2.1. Morfologija prahova pri $Ni/Mo = 1/0.3$

Na slici 2 prikazane su SEM fotografije prahova istaloženih pri gustini struje koja odgovara

tački B, dok su na slici 3 prikazane SEM fotografije prahova istaloženih pri gustini struje upola manjoj od gustine struje u tački B (vrednosti date u Tabeli 1).



Slika 2 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 1.16 A cm^{-2}$ ($Ni/Mo=1/0.3$): uzorak 1



Slika 3 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 0.58 A cm^{-2}$ ($Ni/Mo=1/0.3$): uzorak 4

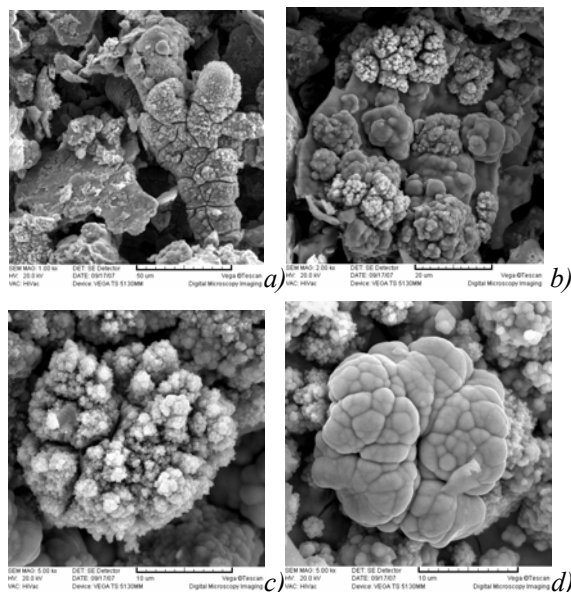
Sa slika se vidi da se u oba slučaja dobijaju čestice praha sličnih morfoloških osobina, koje su okarakterisane prisustvom dve vrste čestica: (a) sunderaste čestice veličine 100 – 200 μm relativno glatkih površina sa jasno izraženim rupama (b) i (c) aglomerati sličnih veličina na kojima su pri-

sutne jasno izražene naprsline i rupe, čija površina nije glatka i pokriveni su novo stvorenim grozdovima dendritičnog taloga (d). Ako uporedimo slika 2(b) i slika 3(b) može se videti da je pri manjoj gustini struje (slika 3(b)) dobijena veoma glatka površina sunderastih čestica, dok je pri većoj gustini struje (slika 2(b)) dobijena takođe glatka površina sunderastih čestica na kojoj se primećuju novo stvoreni kristali veoma malih dimenzija. Ovakve šestice su primećene kod elektrohemijski istaloženih prahova Co [15] i legura Ni-Co [16]. Novo stvoreni kristali predstavljaju početak formiranja novog sloja dendritičnog taloga (jasnije izraženo kod čestica prikazanih na Sl. 2(c) i 3(c)). Kao što je detaljnije objašnjeno u našim prethodnim radovima [15,16] mehanizam rasta čestica praha je sledeći: na početku se formiraju dendriti koji dalje rastu i sa povećanjem njihove ukupne površine zbog sferne difuzije oko vrhova dendrita dolazi do smanjenja lokalne gustine struje taloženja na tim mestima i ostvaruju se uslovi za taloženje kompaktnog taloga; ovaj talog se završava stvaranjem glatke površine taloga, sl. 3(b), na kojoj ponovo počinju da rastu dendriti (početak su kristali vidljivi na sl. 2(b)), jer se uspostavlja planarna difuzija i uslovi za rast dendrita. Rupe prisutne na česticama praha su najverovatnije posledica zarobljenih mehurova vodonika oko kojih se taloži prah, jer su brzine formiranja mehurova vodonika i taloženja praha približno jednake. Kada se čestica praha odvoji od elektrode, gasoviti vodonik se oslobodi i u talogu ostane rupa [15].

3.2.2. Morfologija prahova pri Ni/Mo = 1/1

Na slici 4 prikazane su SEM fotografije praha istaloženog pri $j = 1.24 \text{ A cm}^{-2}$ (tačka B). Skoro identična morfologija čestica registrovana je kod uzorka praha istaloženog pri upola manjoj vrednosti gustine struje, $j = 0.62 \text{ A cm}^{-2}$.

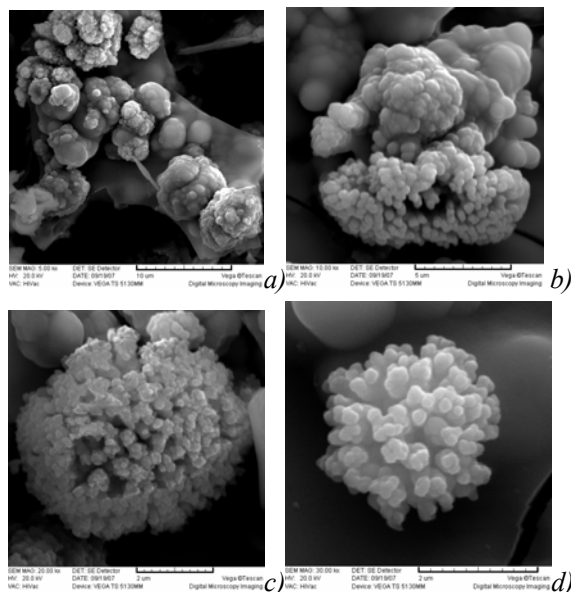
Za razliku od morfologije čestica praha prikazanih na sl. 2 i 3, čestice ovog praha ne poseduju rupe, ali se i dalje mogu videti naprsline (Sl. 4(a)) koje su najverovatnije posledica naprezanja, jer se molibden taloži u obliku Mo-oksida [12]. Može se videti da se na kompaktnoj podlozi formiraju dve grupe aglomerata (b): loptasti aglomerati sa glatkom površinom nodularnog tipa (d) i aglomerati sa razvijenom površinom (c), koja verovatno predstavlja rast novih dendrita na formiranoj glatkoj podlozi loptastih aglomerata (ovaj fenomen je objašnjen kod prahova prikazanih na sl. 2 i 3). U momentu odvajanja praha od podloge, zbog različitih brzina rasta aglomerata, jedni su glatki, a na drugima je već počeo rast novih dendrita.



Slika 4 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 1.24 \text{ A cm}^{-2}$ (Ni/Mo=1/1) : uzorci 2 i 5.

3.2.3. Morfologija prahova pri Ni/Mo = 1/3

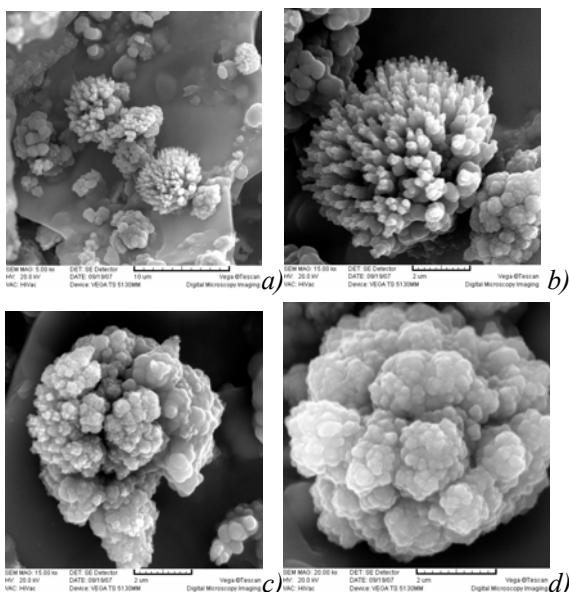
Na slici 5 prikazane su SEM fotografije prahova istaloženih pri gustini struje koja odgovara tački B, dok su na slici 6 prikazane SEM fotografije prahova istaloženih pri gustini struje upola manjoj od gustine struje u tački B (vrednosti date u Tabeli 1).



Slika 5 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 1.24 \text{ A cm}^{-2}$ (Ni/Mo=1/3) : uzorak 3.

Za čestice praha istaloženog iz elektrolita koji sadrži odnos jona Ni/Mo = 1/3 karakteristično je da je udeo kompaktnog taloga značajan u pore-

denju sa ostalim prahovima, ukazujući da čestice praha otpadaju sa površine staklastog ugljenika mnogo ranije zbog prskotina koje se javljaju na kompaktnom talogu, sl. 5(a) i 6(a). Treba naglasiti amorfnu strukturu kompaktnog taloga. Takođe se vidi da je udeo kompaktnog-amorfnog taloga izraženiji kod uzoraka praha istaloženog pri manjoj gustini struje (kada se uporede sl. 5(a) i 6(a)), što je realno očekivati. Dva tipa loptastih izraslina (dendritični rast) mogu se registrovati na kompaktnom talogu u oba slučaja: manje kompaktne izrasline sa jasno definisanim dendritima (sl. 5(d) i sl. 6(b)) i znatno kompaktnije izrasline (sl. 5(b) i (c) i sl. 6(c) i (d)). Ove loptaste izrasline predstavljaju početak rasta dendritičnih taloga, koji bi se kasnije, da kompaktna-amorfna podloga nije otpala sa površine staklastog ugljenika zbog slabe adhezije, verovatno pretvorili u čestice prikazane na slikama 2, 3 i 4.

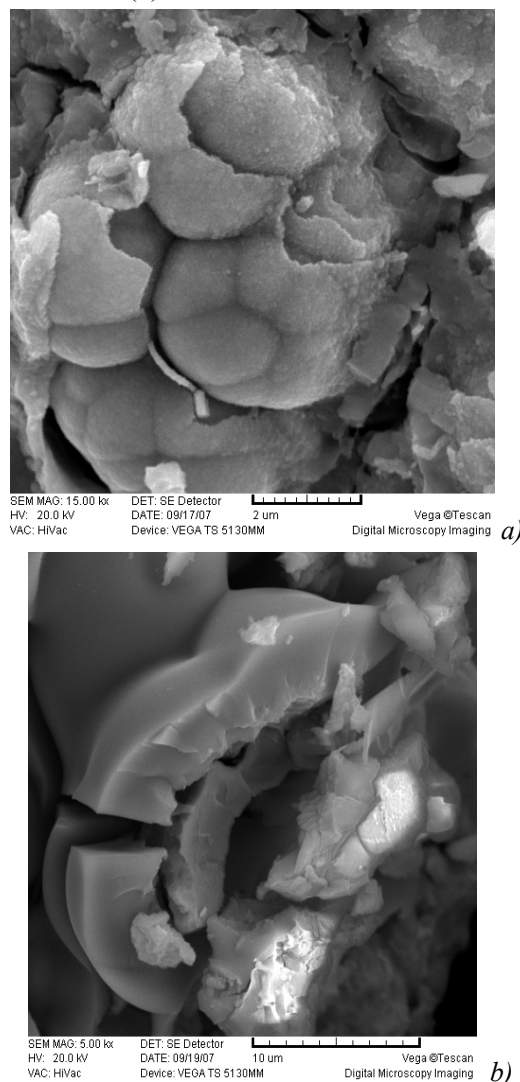


Slika 6 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 0.62 \text{ A cm}^{-2}$ (Ni/Mo=1/3) : uzorak 6.

Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 2-6 može se konstatovati da je morfologija prahova istaloženih pri odnosu koncentracija jona metala Ni/Mo = 1/0.3 i Ni/Mo = 1/1 veoma slična, dok se morfologija čestica prahova istaloženih pri Ni/Mo = 1/3 razlikuje od prethodne dve. Imajući u vidu da su prahovi istaloženi iz hloridnih rastvora posedovali amorfnu strukturu pri svim odnosima Ni/Mo [12] i da su sadržali oko 60 at.% O, nameće se zaključak da su i ovi prahovi amorfni, s tim što se u ovom slučaju deo kompaktnog-amorfnog taloga može jasno detektovati na SEM fotografijama (slike 5 i 6).

3.3. Morfologija prahova istaloženih na elektrodi od Ni

Na slici 7 prikazane su SEM fotografije prahova istaloženih pri gustini struje koja odgovara tački B na elektrodi od Ni, za Ni/Mo = 1/1 (a) i Ni/Mo = 1/3 (b).



Slika 7 - Morfologija prahova istaloženih pri $j = 1.20 \text{ A cm}^{-2}$ na elektrodi od Ni: (a) Ni/Mo=1/1; (b) Ni/Mo=1/3

Kod prahova istaloženih na elektrodi od Ni pored vrsta čestica koje su registrovane pri taloženju prahova na elektrodi od staklastog ugljenika, prikazanih na slikama 2-6, može se videti da se deo kompaktnog taloga praktično sastoji iz slojevitih struktura, slika 7. Ovakva struktura bi mogla biti posledica favorizovanog epitaksijalnog rasta taloga u samom početku procesa taloženja, što je realno očekivati za taloženje metala na srodnim podlogama.

4. ZAKLJUČAK

Polarizacione krive taloženja prahova Ni-Mo-O iz amonijum-sulfatnog elektrolita sa različitim odnosom jona metala Ni/Mo okarakterisane su prisustvom dve prelomne tačke (A i B) na dijagramu. Tačka A odgovara početku taloženja Ni-Mo-O taloga, dok tačka B reflektuje momenat kada je ukupna elektrohemijska reakcija kontrolisana brzinom formiranja mehurova gasovitog vodonika pri čemu se sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u elektrolitu potencijal početka taloženja (tačka A) pomera ka negativnijim vrednostima. Morfologija čestica prahova istaloženih na staklastom ugljeniku iz elektrolita sa $\text{Ni/Mo} \geq 1/1$ okarakterisana je prisustvom dve vrste čestica: sferaste čestice veličine 100 – 200 μm relativno glatkih površina sa jasno izraženim rupama i aglomerati sličnih veličina na kojima su prisutne jasno izražene naprsline i rupe, čija površina nije glatka i pokriveni su novo stvorenim grozdovima dendritičnog taloga. Za čestice praha istaloženog iz elektrolita koji sadrži odnos jona $\text{Ni/Mo} = 1/3$ karakteristično je da je udeo kompaktnog taloga značajan u poređenju sa ostalim prahovima, na kome se mogu registrovati dva tipa loptastih izraslina: manje kompaktne izrasline sa jasno definisanim dendritima i znatno kompaktnije izrasline. Kod prahova istaloženih na elektrodi od Ni, pored vrsta čestica koje su registrovane pri taloženju prahova na elektrodi od staklastog ugljenika, može se videti da se deo kompaktnog taloga praktično sastoji iz slojevitih struktura koje su posledica favorizovanog epitaksijalnog rasta taloga na srodnim podlogama.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansiralo Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije u okviru projekta br. 142032G/2006.

LITERATURA

- [1] P. Kedzierzawski, D. Oleszak, M. Janik-Czachor, Mat. Sci. Eng. A300 (2001) 105.
- [2] D. Oleszak, V.K. Portnoy, H. Matyja, Mat. Sci. Forum 312 (1999) 345.
- [3] A. Brenner, Electrodeposition of Alloys, Vol. II, New York, Academic Press Inc. 1963.
- [4] E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 885.
- [5] E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 893.
- [6] E.J. Podlaha, D. Landolt, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1672.
- [7] A. Marlot, P. Kern, D. Landolt, Electrochim. Acta 48 (2002) 29.
- [8] L.S. Sanches, S.H. Domingues, A. Carubelli, L.H. Mascaro, J. Braz. Chem. Soc. 14 (2003) 556.
- [9] L.S. Sanches, S.H. Domingues, C.E.B. Marino, L.H. Mascaro, Electrochem. Comm. 6 (2004) 543.
- [10] E. Chassaing, N. Portal, A.F. Levy, G. Wang, J. Appl. Electrochem. 34 (2004) 1085.
- [11] M. Donten, H. Celsiulis, Z. Stojek, Electrochim. Acta 50 (2005) 1405.
- [12] M.G. Pavlović, V.D. Jović, B.M. Jović, U. Lačnjevac, V. Maksimović, Progress in Advanced Ceramics 1 (2007) 11.
- [13] V.D. Jović, B.M. Jović, M.G. Pavlović, Electrochim. Acta, 51 (2006) 5468.
- [14] V.D. Jović, B.M. Jović, V. Maksimović, M.G. Pavlović, Electrochim. Acta, 52 (2007) 4254.
- [15] V.D. Jović, V. Maksimović, M.G. Pavlović, K.I. Popov, J. Solid State Electrochem., 10 (2006) 373.
- [16] V.D. Jović, B.M. Jović, M.G. Pavlović, V. Maksimović, J. Solid State Electrochem., 10 (2006) 959.

ABSTRACT

MORPHOLOGY OF NI-MO-O ALLOY POWDERS ELECTRODEPOSITED FROM AMMONIUM SULFATE SOLUTIONS

The electrodeposition of the Ni-Mo-O alloy powders from ammonium sulfate containing electrolytes of different Ni/Mo ions concentration ratios was investigated by the polarization measurements. In all electrolytes similar polarization curves were obtained, characterized by two inflection points: Point A, the beginning of the electrodeposition process and point B, a moment when the powder electrodeposition is controlled by the hydrogen bubbles formation. The morphology of the electrodeposited Ni-Mo-O alloy powders was investigated using SEM. At Ni/Mo ratios higher or equal to 1/1 two types of particles were detected in the powder deposits: spongy-type particles (100 – 200 μm) with flat nodular surface and presence of cavities and agglomerates of similar dimensions characterized by the presence of cracks and cavities, with the nodular surface that is not flat, but is covered by the freshly formed dendrites. At Ni/Mo ratios of 1/3 the contribution of the amorphous-compact deposit is significant, while on top of this deposit rounded dendritic and compact outgrowths were detected.