



POLISH ACADEMY OF SCIENCES - COMMITTEE OF MATERIALS SCIENCE
SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY OF GLIWICE
INSTITUTE OF ENGINEERING MATERIALS AND BIOMATERIALS
ASSOCIATION OF ALUMNI OF SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Conference
Proceedings

12th INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE
ACHIEVEMENTS IN MECHANICAL & MATERIALS ENGINEERING

Analiza struktury i wielkości krystalitów elektroosadzanych, nanokrystalicznych stopów Ni-Mo przy wykorzystaniu metody Rietvelda

M. Karolus, E. Łągiewka

Instytut Nauki o Materiałach, Uniwersytet Śląski,
ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

Głównym celem niniejszej pracy jest zaprezentowanie wyników badań nad strukturą elektroosadzanych stopów Ni-Mo przeprowadzonych za pomocą programu Rietvelda [1,2]. Korzystając z dwóch wersji programu: DBWS [1] oraz z softwarowego programu Philips X'Pert Plus dopasowano strukturę badanych stopów, policzono stałe sieciowe, wielkości krystalitów oraz zniekształcenia sieciowe stopów po wygrzewaniu w temperaturach 300, 500, 700, 900, 1100°C.

1. WPROWADZENIE

Stopy Ni-Mo należą do powszechnie stosowanych materiałów ze względu na ich dobre elektrokatalityczne właściwości w procesie otrzymywania wodoru [3]. Prace prowadzone nad tymi stopami dotyczą między innymi poprawienia tych własności poprzez zmianę struktury mikrokrystalicznej na nanokrystaliczną. Podstawowym problemem otrzymywania stopów Ni-Mo jest słaba stabilność struktury co prowadzi do zmiany własności tego materiału. Jedną z wielu metod otrzymywania jest, poza metalurgią, mechanicznym stopowaniem, plazmowym napyłaniem etc, otrzymywanie na drodze elektroosadzania. Tak otrzymane stopy charakteryzują się jednorodnym składem chemicznym, strukturą typu roztworu stałego molibdenu w niklu [4]. W pracy tej przedstawiono wyniki badania zmian struktury elektroosadzanych stopów Ni-Mo wywołanych wygrzewaniem.

2. MATERIAŁ BADAŃ

Materiałem badań były elektroosadzane stopy Ni-Mo o grubości 30-40 [μm]. Zawartość molibdenu w stopach wynosiła 13, 18, 22, 26 % at. w zależności od gęstości prądu osadzania: 100, 200, 250, 300 mA/cm². Stopy były wygrzewane w temperaturach 300, 500, 700, 900, 1100 °C w atmosferze argonu.

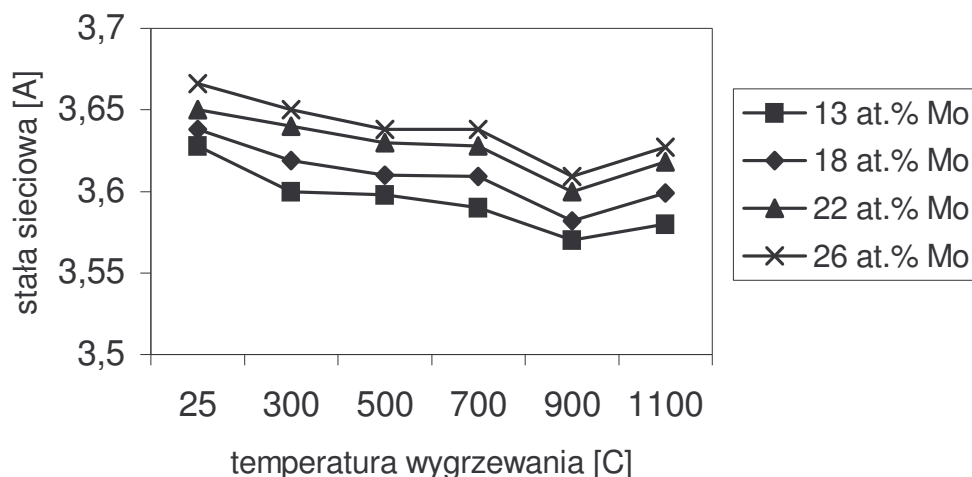
3. METODYKA BADAŃ

Pomiar rozpraszania promieniowania rentgenowskiego wykonano na dyfraktometrze Philips X'Pert (PW 3040/ 60) przy zastosowaniu promieniowania lampy o anodzie Cu (CuK_{α}

= 1.5418 Å), monochromatora grafitowego na wiązce ugiętej metodą step-scanningu w zakresie pomiarowym 30-155 °2θ, krokiem 0.04° i czasem zliczeń 2.5 sek. Dopasowywanie struktury i analiza profilu linii została przeprowadzona za pomocą programu Rietvelda – wersja DBWS [1] oraz programu softwarowego Philips – X’Pert Plus. Stałe sieciowe wyznaczono procedurą Rietvelda a wielkości krystalitów i zniekształcenia sieciowe, zgodnie z powszechnie znaną procedurą Williamsona-Halla [5] bazując na analizie profilu linii przeprowadzonej za pomocą programu X’Pert Plus.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

Otrzymane wartości parametrów komórki elementarnej wygrzewanych stopów Ni-Mo wskazują na obecność roztworu stałego molibdenu w niklu. Stałe sieciowe, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania maleją o około 0.04 Å (Rys.1). Ich wartości zmieniają się od 3.62 do 3.58 Å dla 13 % at. Mo, 3.63 do 3.59 Å dla 18 % at. Mo, 3.65 do 3.61 Å dla 22 % at. Mo i 3.66 do 3.62 Å dla 26 % at. Mo. Zmniejszanie się stałych sieciowych związane jest z wydzielaniem się molibdenu i tworzeniem bardziej stabilnej struktury roztworu.

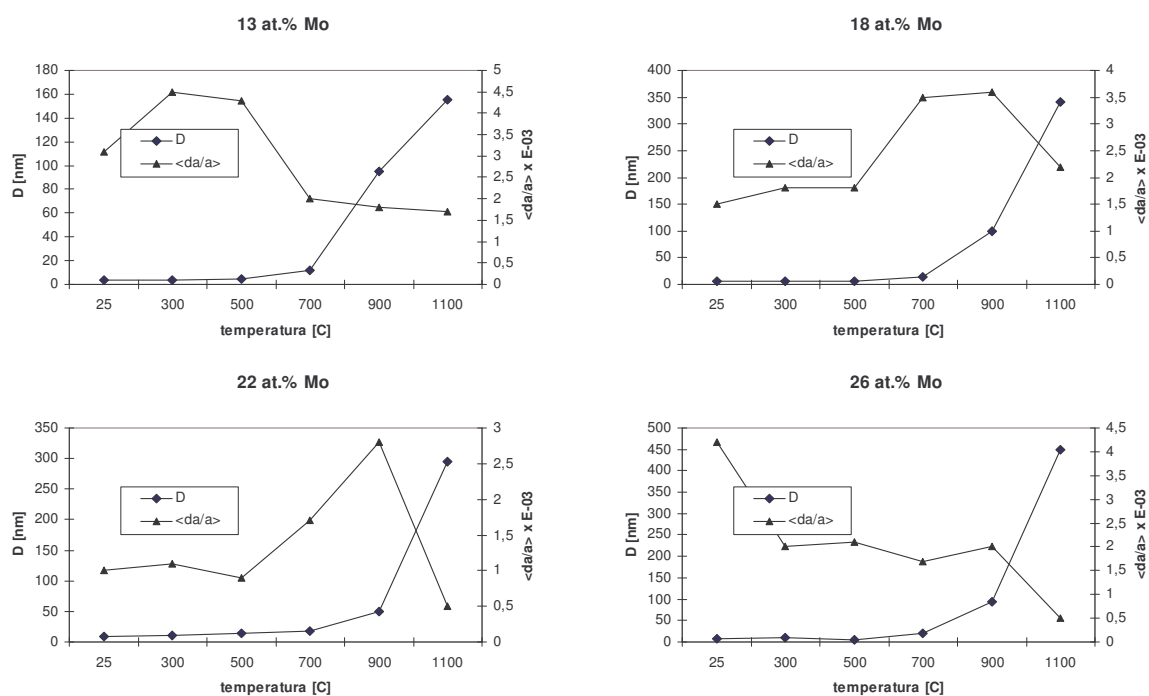


Rys. 1. Parametry stałej sieciowej stopów Ni-Mo

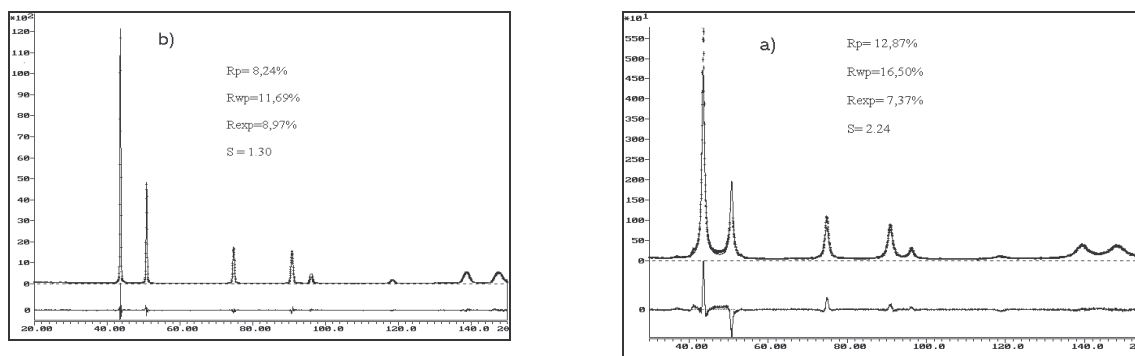
Zmiana poszerzenia linii dyfrakcyjnych badanych stopów wskazuje na wzrost krystalitów ze wzrostem temperatury wygrzewania. Wyraźny skok wartości następuje w granicach temperatury 700 do 1100 °C (Rys.2). Poniżej temperatury 700 °C stopy charakteryzują się strukturą nanokrystaliczną (5-100 nm) a powyżej tej temperatury materiał przechodzi do struktury mikrokrystalicznej (1100 °C) (Tabela 1).

Tabela 1. Wielkości krystalitów stopów Ni-Mo w funkcji temperatury wygrzewania

temperatura wygrzewania [°C]	wielkość krystalitów [nm]			
	13 at.% Mo	18 at.% Mo	22 at.% Mo	26 at.% Mo
25	2	2	5	3
300	3	5	5	7
500	7	10	14	15
700	6	10	17	20
900	55	55	45	130
1100	110	325	340	730



Rys. 2. Wielkości krystalitów - D i zniekształceń sieciowych - $\langle \Delta a/a \rangle$ stopów Ni-Mo w funkcji temperatury wygrzewania.



Rys. 3. Przykładowe dyfraktogramy (krzywa eksperymentalna i różnicowa) w dopasowaniu Rietvelda dla stopu Ni-Mo o zawartości 13 % at. Mo wygrzewana w temperaturze 700 °C (a) i 1100 °C (b).

Analiza Rietvelda została przeprowadzona dla wszystkich stopów. Otrzymane wartości parametrów dopasowania są porównywalne do wartości podawanych w literaturze [6,7]. I tak osiągają one wartości: $R_{wp} = 8.2 - 21.7 \%$, $R_{exp} = 5.2 - 8.9 \%$, goodness-of-fit $S = 1.5 - 2.6$. Typowe wykresy dopasowania Rietvelda wraz z krzywymi różnicowymi, które graficznie wskazują na jakość dopasowania przedstawiono na Rys.3.

PODSUMOWANIE

Podsumowując: i) elektrolitycznie osadzone stopy Ni-Mo posiadają strukturę roztworu stałego molibdenu w niklu; ii) stałe sieciowe roztworu maleją ze wzrostem temperatury wygrzewania o około 0.04 \AA ; iii) wielkości krystalitów rosną od 3 nm (dla stopów wyjściowych) do 500 nm (dla stopów wygrzewanych w temperaturze $1100 \text{ }^\circ\text{C}$); iv) zniekształcenia sieciowe zmieniają się w zakresie: $4.5 - 1.5 \times 10^{-3}$

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr.: PBZ/KBN - 013/T08/10 finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

1. R.A. Young, The Rietveld Method (Oxford University Press, 1993).
2. L.B. McCusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi: *J. Appl. Cryst.* **32** (1999) 36
3. Inoue, K. Hashimoto: *Amorphous and Nanocrystalline Materials* (Springer – Verlag, Berlin 2001)
4. J. Niedbała, K. Wykpiś, A. Budniok, E. Łągiewka: *Archiwum Nauki o Materiałach* **2** (2002) 137
5. G.K. Williamson, W.H. Hall: *Acta Metall.* **1** (1953) 22.
6. M. Karolus and E. Łągiewka, *Solid State Phenomena*, *Trans Tech.* (2002) - in print.
7. M. Karolus and E. Łągiewka, *Journal of Alloys and Compounds* (2002) - in print.