

## **Streszczenie rozprawy doktorskiej**

**mgr inż. Honoraty Kazimierczak**

**pod tytułem**

**„Electrodeposition of Zn-Mo layers from aqueous citrate solutions”**

**(„Elektroosadzanie warstw Zn-Mo z wodnych roztworów cytrynianowych”)**

Zastosowanie powłok ochronnych na bazie cynku jest aktualnie jednym z najtańszych sposobów zabezpieczenia antykorozyjnego wyrobów stalowych. Dodatkowy znaczny wzrost odporności korozyjnej warstw cynkowych uzyskiwano w procesie chromianowania z użyciem związków chromu (VI). Jednakże związki chromu (VI) są wysoce toksyczne, wykazują działanie genotoksyczne, które może prowadzić do kancerogenezy. Aktualne uregulowania prawne (m.in. dyrektywy UE: RoHS, ROHS-2 oraz ELV) wymagają eliminacji związków Cr(VI) z niektórych wytwarzanych produktów oraz procesów technologicznych. Z tego względu znalezienie nowych, nietoksycznych materiałów o podwyższonej odporności korozyjnej stanowi ważny aktualny problem inżynierii materiałowej.

Interesującym materiałem o podwyższonej odporności korozyjnej są powłoki cynkowe z dodatkiem molibdenu, które mogą stanowić alternatywę dla warstw chromianowych na cynku. Ogólnie znanym jest fakt, że dodatek molibdenu w stopach poprawia ich odporność na korozję, co więcej Mo(VI) charakteryzuje się właściwościami silnie pasywowującymi, a dodatkowo nie wykazuje działań rakotwórczych towarzyszących stosowaniu Cr(VI). Jednakże, ze względu na bardzo duże różnice temperatur topnienia i wrzenia składników stopu Zn-Mo, oraz bardzo ograniczoną rozpuszczalność Mo w Zn, wytworzenie tego typu materiału konwencjonalną metodą termiczną jest trudne. Z tego względu metoda elektrochemiczna może być odpowiednim sposobem umożliwiającym wytworzenie tego typu materiałów, eliminującym wyżej wymienione problemy. Ponadto elektrochemiczna metoda osadzania powłok umożliwia jednorodne pokrywanie powierzchni nawet o skomplikowanych kształtach, przy jednoczesnej kontroli grubości, mikrostruktury, składu chemicznego, a tym samym właściwości warstwy. Do elektrochemicznego osadzania powłok na bazie cynku powszechnie stosuje się agresywne i toksyczne kąpiele cyjankowe, alkaliczne lub chlorkowe. Stąd, kolejnym aktualnym problemem jest opracowanie nietoksycznych elektrolitów o niewielkiej agresywności do wytwarzania stopów ekologicznych. Cytryniany są nietoksyczne, tworzą silne kompleksy z Zn(II) i Mo(VI) oraz zapewniają stabilizację pH roztworów

elektrolitów. Z tego względu, w niniejszej pracy, jako kąpiele do elektroosadzania powłok Zn-Mo zaproponowano wodne roztwory na bazie cytrynianów.

Należy podkreślić, że molibden jest jednym z pierwiastków, których nie da się osadzić na katodzie w postaci czystej z roztworów wodnych. Wymaga on obecności jonów innego metalu w elektrolicie, indukujących współosadzanie molibdenu. Ten mechanizm elektrochemicznego osadzania stopów określany jest mianem indukowanego współosadzania. Proces indukowanego elektrochemicznego współosadzania molibdenu jest badany od lat 40 ubiegłego wieku. Jednak jest to złożony, wieloetapowy proces, którego natura nie została całkowicie zrozumiana i opisana do chwili obecnej. Powstało kilka teorii próbujących wyjaśnić to zjawisko. Zgadzają się one głównie w twierdzeniu, że molibden można osadzić elektrochemicznie z roztworów wodnych jedynie wspólnie z metalem z grupy żelaza (Fe, Co, Ni), który pełni rolę katalizatora produktów pośrednich podczas procesu elektrolizy.

Na podstawie szczegółowego przeglądu literaturowego oraz badań własnych postawiono następujące tezy pracy: (1) cynk indukuje elektrochemiczne osadzanie molibdenu, stąd elektroosadzanie powłok cynkowych z dodatkiem molibdenu jest możliwe z wodnych kąpiele cytrynianowych; (2) dodatek molibdenu równomiernie rozłożonego w całej objętości powłoki cynkowej na stali, znacznie podnosi odporność korozyjną oraz właściwości samonaprawcze takich warstw w porównaniu do powłok z czystego cynku. Konsekwentnie, celem pracy było zaprojektowanie i wytworzenie nowego materiału, na bazie cynku z dodatkiem molibdenu, o określonych właściwościach takich jak: wysoka odporność na korozję, właściwości samonaprawcze oraz niska toksyczność, zapewniającego podwyższoną ochronę przeciwkorozyjną stali w porównaniu do powłok z czystego cynku.

Pierwszy etap badań polegał na opracowaniu i analizie modeli termodynamicznych wodnych kąpiele elektrolitycznych w układzie Zn(II)-Mo(VI)-cit. Głównym celem przeprowadzonej analizy było wyznaczenie zależności form dominujących od pH i stężeń składników roztworów, a także analiza trwałości roztworów. Umożliwiło to wytypowanie zakresu pH i stężeń cytrynianu sodu umożliwiających otrzymanie stabilnych kąpiele zawierających oba metale w postaci elektroaktywnych kompleksów cytrynianowych.

W kolejnym etapie pracy zbadano kinetykę i mechanizm przebiegu procesów elektrodowych w układzie Zn(II)-Mo(VI)-cit. Przeprowadzono badania elektrochemiczne z wykorzystaniem woltamperometrii cyklicznej z wirującą elektrodą dyskową oraz metody wyznaczania parcjalnych krzywych polaryzacyjnych osadzania metali oraz wydzielania

wodoru w wodnych roztworach elektrolitów o różnych, stężeniach składników w zmiennych warunkach hydrodynamicznych. Otrzymanie krzywych parcjalnych wymagało przeprowadzenia analiz chemicznych osadów otrzymanych w warunkach potencjostatycznych, przy różnych wartościach potencjału względem elektrody odniesienia. Osady scharakteryzowano przy użyciu technik: spektrometrii rentgenofluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF) oraz spektroskopii fotoelektronów w zakresie promieniowania rentgenowskiego (XPS). Otrzymano powłoki Zn-Mo zawierające od 0.5 do 56 procent masowych molibdenu. Udowodniono, że jest możliwe elektrochemiczne indukowane współosadzanie metalicznego molibdenu z cynkiem z wodnych kąpeli cytrynianowych i zaproponowano opis mechanizmu tego procesu. Wykazano, że proces redukcji molibdenu jest ściśle związany z obecnością jonów cynkowo-cytrynianowych zaadsorbowanych na powierzchni katody w wyniku reakcji zewnątrz-sferycznego przeniesienia ładunku. Badania XPS wykazały możliwość występowania molibdenu w osadzie w postaci metalicznej, nawet do 70%. Molibden występuje w postaci heksagonalnej fazy Mo-Zn, jednakże znaczna część występuje również w postaci utlenionej na (VI) stopniu utlenienia.

W kolejnym etapie badań określono wpływ parametrów kąpeli oraz parametrów prowadzenia procesu elektrolizy na skład i własności otrzymywanych warstw stopowych Zn-Mo. W tym celu przeprowadzono analizy wybranych warstw stopowych Zn-Mo, mające na celu charakterystykę mikrostruktury, składu chemicznego, składu fazowego, topografii oraz chropowatości powierzchni, przy użyciu metod: spektrometrii rentgenofluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF), rentgenowskiej spektrometrii z dyspersją energii (EDS), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Zbadano także mikrotwardość oraz moduł Younga metodą indentacyjną, oraz adhezję powłok Zn-Mo do podłoża przy użyciu testu zarysowania (scratch test). Pozwoliło to na wybór optymalnych warunków procesu elektroosadzania umożliwiających otrzymanie powłok Zn-Mo o dobrej jakości (metalicznych, jednorodnych, zwartych, o dobrej adhezji do podłoża). Stwierdzono m.in., że dodatek molibdenu powoduje rozdrobnienie mikrostruktury warstw Zn-Mo w porównaniu do powłok Zn. Badania XRD wykazały obecność heksagonalnej fazy cynkowej. Faza ta może zawierać do ok. 1 % wag. molibdenu. W powłokach o wyższych zawartościach molibdenu stwierdzono występowanie drugiej fazy, amorficznej lub nanokrystalicznej, w której gromadzi się pozostała część molibdenu.

W ostatnim etapie pracy zbadano właściwości antykorozyjne otrzymanych powłok metodami elektrochemicznymi (OCP, LPR) oraz przy użyciu technik WDXRF, SEM XRD oraz NSS. Wykazano, że niewielki dodatek molibdenu (od 0.5 do 1.5 % wag.) podwyższa znacznie odporność korozyjną oraz właściwości samonaprawcze takich warstw w porównaniu do powłok Zn w wodnych roztworach chlorkowych o pH równym lub wyższym od 6. Średnia prędkość korozji wyliczona na podstawie pomiaru OCP powłok na stali zanurzonych w wodnym roztworze 5% NaCl o pH = 11, wynosiła odpowiednio:  $V_{kor}(Zn) = 37$  mm/rok,  $V_{kor}(Zn-Mo0.5) = 18$  mm/rok,  $V_{kor}(Zn-Mo1.5) = 22$  mm/rok.