


Streszczenie

W niniejszej rozprawie opisano badania procesu elektroosadzania, kształtowania mikrostruktury oraz odporności na korozję dwóch zaawansowanych powłok stopowych trójskładnikowych na bazie cynku, Zn-Fe-Mo i Zn-Fe-W, osadzanych galwanicznie z kąpeli siarczanowych z dodatkiem i bez udziału jonów amonowych. Charakterystykę elektrochemiczną powłok stopowych skorelowano ze składem kąpeli oraz gęstością prądu osadzania.

Badania voltamperometryczne wykazały znaczne zmiany potencjału redukcji cynku i żelaza. Potencjał redukcji cynku zmienia się z $-1,12$ do $-1,2$, a ostatecznie do $-1,25$ V wzgl. Ag|AgCl, gdy w elektrolicie zamiast siarczanu amonu obecny jest siarczan sodu. Podobnie, potencjał redukcji żelaza zmienia się z $-0,40$ do $-0,80$, a ostatecznie do $-1,25$ V wzgl. Ag|AgCl. Na współosadzanie molibdenu i wolframu z żelazem wskazują również krzywe voltamperometryczne, co wynika z tworzenia kompleksów z udziałem trzech metali tworzących powłokę wraz z jonami amonowymi i cytrynianowymi. Obecność kompleksów potwierdzają również widma UV-Vis zmierzone w kąpielach. Zmiany jakościowe w kąpielach są widoczne na widmach i są związane z kompleksowaniem jonów metali, reakcjami redoks i tworzeniem kompleksów molibdenianowych / wolframianowych przy około $650-880$ nm, a malejącym udziałem form kompleksowych żelaza przy około 480 nm. Analiza mikrostrukturalna wykazała, że powłoki Zn-Fe-Mo osadzone w zakresie użytej gęstości prądu wykazywały zwartą, nanokrystaliczną i kolumnową strukturę z włókniste ułożonymi owalnymi kryształitami o rozmiarze $20-40$ nm. Morfologia powłok Zn-Fe-W okazała się być silnie zależna od użytej gęstości prądu, przy czym niskie wartości gęstości prądu w zakresie $10-15$ mA cm⁻² skutkowały powłokami szorstkimi, proszkowymi i porowatymi, podczas gdy zwartą, drobnoziarnistą powłokę osadzono dopiero przy gęstości prądu 20 mA cm⁻². Z kolei powłoki osadzone przy gęstość prądu 25 mA cm⁻² były już wyraźnie gruboziarniste. Jednorodny rozkład pierwiastków dla powłok Zn-Fe-Mo (zawierających Mo w ilości od $0,2$ do $5,0$ % mas.) osadzonych w kąpeli zawierającej jony amonowe został potwierdzony analizami EDX. Analizy te wskazały na zmniejszenie zawartości Mo wraz ze wzrostem gęstości prądu osadzania z powodu selektywnego osadzania Zn, podczas gdy powłoki Zn-Fe-W wykazały wzrost zawartości Fe i W w kąpielach zawierających jony amonowe poprzez mechanizmy kompleksowania metal-jon amonowy i metal-jon cytrynianowy, przy czym maksymalna zawartość W osiągnęła od 3 do 5 % mas. przy gęstości prądu 20 mA cm⁻², a maksymalna zawartość Fe 11 % mas. przy 25 mA cm⁻². Badania chropowatości powierzchni

są zgodne z wynikami analiz SEM i wykazały gładką powierzchnię powłok Zn-Fe-Mo, podczas gdy wraz ze wzrostem gęstości prądu obserwowano zmniejszenie chropowatości, Ra, powłok Zn-Fe-W, choć niższego w kąpielach zawierających jony amonowe ze względu na rozdrobnienie ziarna. Analiza przekrojów poprzecznych obu powłok metodą FIB/SEM wykazała ich zwartą kolumnową budowę, chociaż w powłokach Zn-Fe-W osadzonych z kąpeli zawierających siarczan amonu, najprawdopodobniej z powodu wydzielania wodoru we wczesnym etapie osadzania, zaobserwowano drobne puste przestrzenie, podczas gdy powłoki Zn-Fe-Mo charakteryzowały się bardziej równomierną budową na całym przekroju. Analiza XRD wykazała, że powłoki Zn-Fe-Mo zachowały strukturę nanokrystaliczną, a ich tekstura zależała od obecności jonów amonowych w kąpeli. W przypadku powłok Zn-Fe-W wraz ze wzrostem gęstości prądu zaobserwowano wyraźną zmianę w składzie fazowym – przejście z fazy Zn w fazę międzymetaliczną Fe-Zn, zbliżoną składem do $Fe_{22}Zn_{78}$, bez obecności faz bogatych w wolfram ze względu na jego niską zawartość. Pomiary korozyjne wykazały najlepszą odporność na korozję obu rodzajów powłok stopowych przy średnich i wysokich gęstościach prądu osadzania. Zwarte powłoki stopowe o dobrej jakości uzyskano zwłaszcza przy gęstości prądu 20 mA cm^{-2} . W przypadku powłok Zn-Fe-Mo uzyskano niskie gęstości prądu korozyjnego (w zakresie od $0,3$ do $1 \mu\text{A cm}^{-2}$), pewne właściwości pasywne wspomagane obecnością molibdenu przy niskich gęstościach prądu oraz wysokie wartości impedancji (nawet do $75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ w przypadku powłok z kąpeli zawierających Na_2SO_4 przy 25 mA cm^{-2}). W przypadku powłok Zn-Fe-W uzyskano stabilne potencjały korozji (około $-1,0 \text{ V}$ względem Ag|AgCl), najwyższą rezystancję polaryzacji przy 20 mA cm^{-2} oraz najwyższe wartości rezystancji powłok (około $6,6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$). Ogólnie rzecz biorąc, wyniki wskazują na silne powiązania między strukturą, składem i odpornością na korozję powłok stopowych Zn-Fe-Mo i Zn-Fe-W. Badania potwierdzają, że dobór odpowiedniej gęstości prądu oraz prowadzenie procesu elektroosadzania w kąpielach siarczanowych zawierających jony amonowe jest wymogiem koniecznym do wytworzenia zwartych, jednorodnych i odpornych na korozję powłok stopowych Zn-Fe-Mo i Zn-Fe-W.


HARIZ SHAIB