



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Elektrochemiczne osadzanie antykorozyjnych powłok stopowych na bazie cynku i cyny z kąpeli cytrynianowych

**Honorata Kazmierczak**

**Promotor: Dr hab. Piotr Ozga prof. PAN**

—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

# Warstwy ochronne z cynku → najtańsze pokrycia antykorozyjne

## Zastosowanie jako powłoki ochronne w:

- przemyśle motoryzacyjnym
- budowy maszyn
- zbrojeniowym
- budownictwie
- AGD



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Zwiększenie odporności korozyjnej powłok Zn:

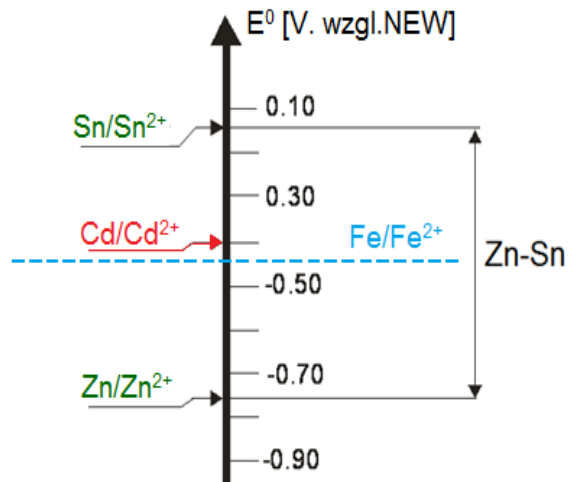
- powłoki konwersyjne (np. chromianowe)
- powłoki stopowe (np. Zn-Sn, Zn-Ni, Zn-Co)



Główne zastosowanie stopów Sn-Zn  
otrzymywanych metodą elektrolityczną

**Powłoki antykorozyjne**  
20-30% Zn

**Powłoki lutownicze**  
ok. 8-9% Zn  
 $T(\text{topn.}) = \text{ok. } 199^{\circ}\text{C}$



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Dodatek molibdenu:

- Zn-Mo
- Zn-Sn-Mo



## Zwiększa:

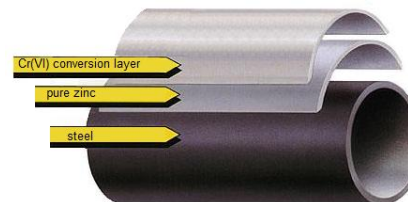
- odporność na korozję
- twardość
- odporność na ścieranie

Powłoki stopowe Zn-Sn, Zn-Sn-Mo, Zn-Mo mogą stanowić substytut:

- powłok kadmowych



- Zn pokrytego konwersyjną warstwą chromianową [Cr(VI)]



# Dlaczego elektroliza?

Otrzymanie stopów Zn-Mo oraz Zn-Sn-Mo metodą termiczną jest bardzo trudne



	$T_t$ [°C]	$T_w$ [°C]
Sn	231,93	2601,85
Zn	419,53	906,85
Mo	2622,85	4638,85



Elektroliza może umożliwić otrzymanie tego typu stopów



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

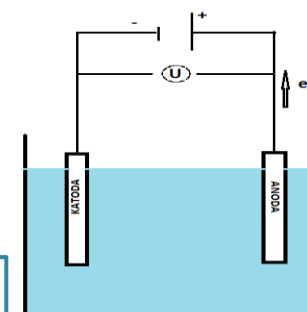
UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Zalety metody elektrochemicznej:

- możliwość pokrywania dużych powierzchni, także nieregularnych
- możliwość sterowania grubością powłok
- duża równomierność powłok
- duża czystość powłok
- dobra przyczepność powłok,
- duża szybkość nakładania powłok,
- możliwość kontroli procesu
- niski koszt aparatury

Elektroliza:



I prawo Faradaya:

$$m = k \cdot I \cdot t$$

m - masa wydzielonego produktu

I - natężenie prądu

t - czas trwania procesu elektrolizy

k -  $M/z \cdot F$



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Do elektrochemicznego osadzani Zn oraz Sn powszechnie używa się kąpeli:

- ~~cyjankowych~~
- ~~alkalicznych~~
- ~~chlorkowych~~



Cytryniany: - są nietoksyczne

- tworzą silne kompleksy z Zn(II), Sn(II) i Mo(VI)



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





Warstwy stopowe:  
Zn-Mo, Zn-Sn i Zn-Sn-Mo



*Nowe ekologiczne powłoki o podwyższonej odporności korozyjnej*



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Elektrochemiczne osadzanie Mo



## Indukowane współosadzanie

- Molibdenu nie da się osadzić w postaci czystej z roztworów wodnych
- Wymaga on obecności innego metalu (z grupy żelaza), który powoduje jego współosadzanie



**Teza:** Cynk indukuje elektrochemiczne osadzanie molibdenu. Elektroosadzanie powłok stopowych Zn-Mo oraz Zn-Sn-Mo z wodnych kąpeli cytrynianowych jest możliwe.

**Cel:** Wyznaczenie optymalnych warunków procesu elektrochemicznego osadzania umożliwiających otrzymywanie powłok stopowych Zn-Mo oraz Zn-Sn-Mo o wysokiej odporności korozyjnej.



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



## Część doświadczalna:

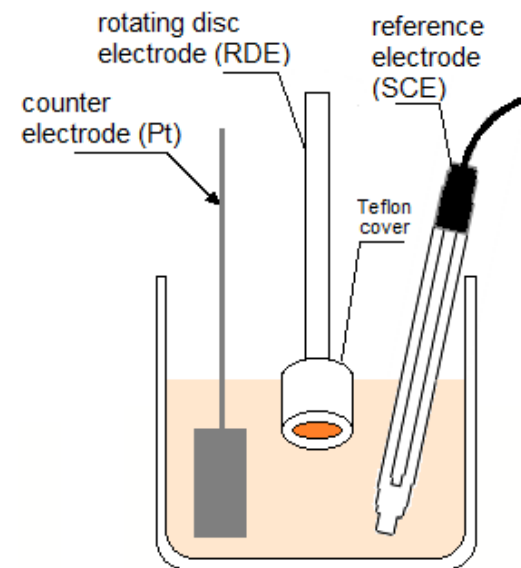
- Opracowanie stabilnych kąpeli elektrolitycznych
- Analiza mechanizmu i kinetyki reakcji elektrodowych
- Określenie wpływu parametrów elektrolizy na skład i morfologię otrzymanych powłok
- Szczegółowa charakterystyka warstw stopowych
- Badanie i optymalizacja własności antykorozyjnych powłok stopowych



## Część doświadczalna:

### Techniki:

- Spektrofotometria UV- Vis
- woltamperometria cykliczna z wirującą elektrodą dyskową
- Potencjostatyczne i galwanostatyczne osadzanie
- Spektrometria rentgenofluorescencyjna z dyspersją długości fali (WDXRF)
- Spektrometria dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS)
- Rentgenowska spektrometria fotoelektronów (XPS)
- Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)
- Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego(XRD)
- Potencjał obwodu otwartego (OCP)



Elektroda pracująca:



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

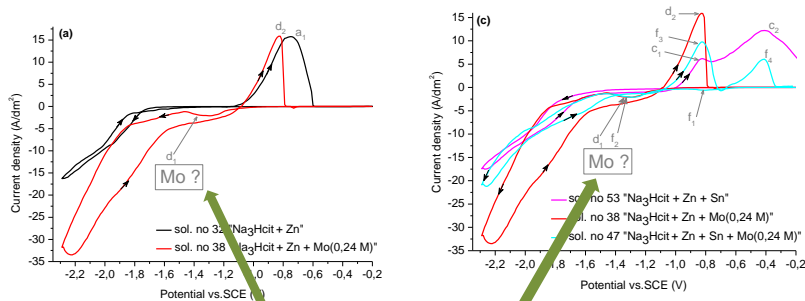


INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

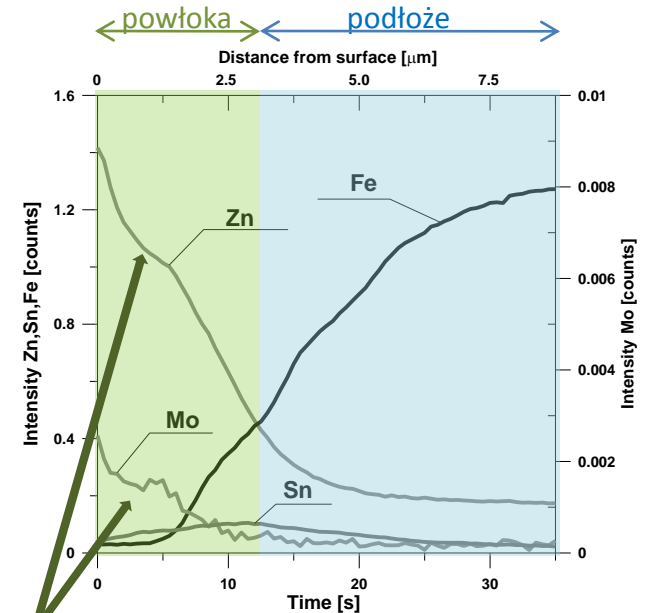
**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



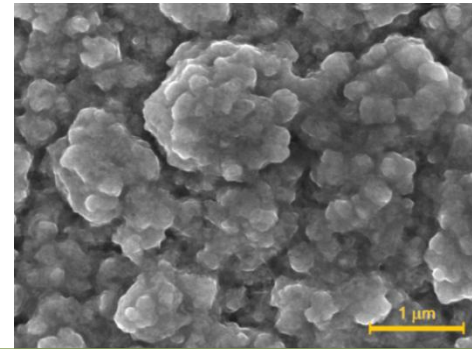
# Układ Sn-Zn-Mo



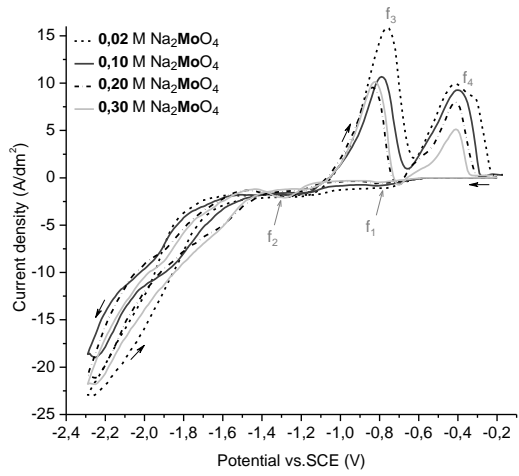
- pik związany z Mo
- tylko wtedy gdy Zn(II) i Mo(VI) razem w roztworze



- rozkład Zn i Mo wzdłuż przekroju warstwy jest ściśle powiązany

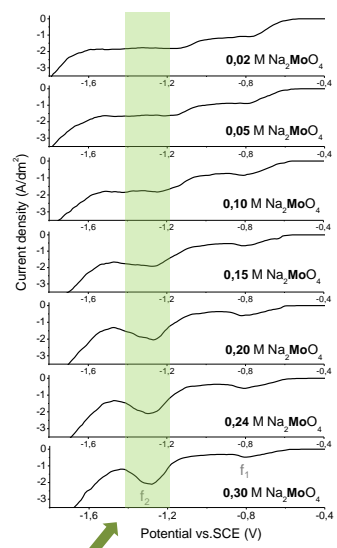


**Zn-Sn-Mo**  
72,55-26,85-0,6 %wag.



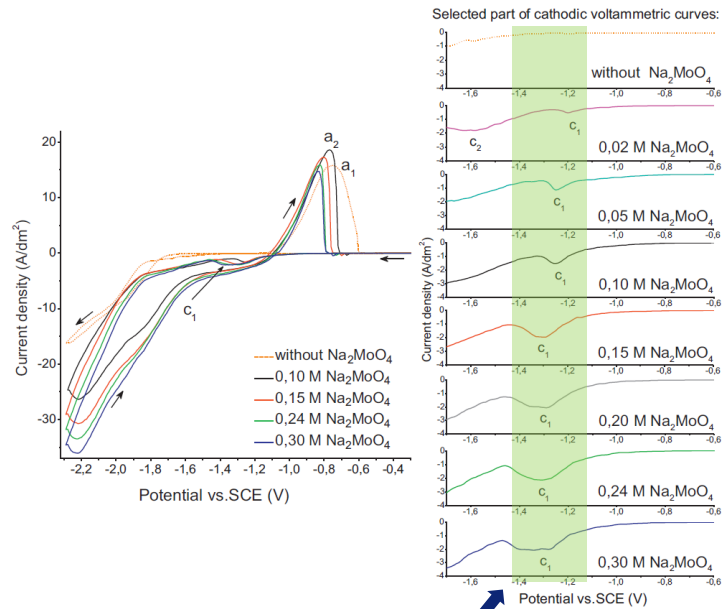
- pik związany z redukcją Mo rośnie wraz ze wzrostem stężenia Mo(VI) w elektrolicie

Selected part of cathodic voltammetric curves:

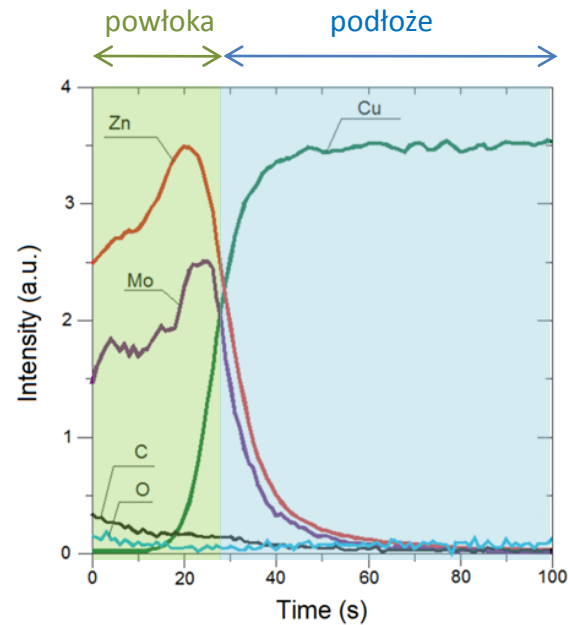


H.Kazimierzczak, P.Ozga, Surface Science Vol. 607 (2013) 33-38

# Układ Zn-Mo



• pik związany z redukcją Mo rośnie wraz z wzrostem stężenia Mo(VI) w elektrolicie



• rozkład Zn i Mo wzdłuż przekroju warstwy jest ściśle powiązany

H.Kazimierzczak, P.Ozga, R.Socha, Electrochimica Acta(2013)



KAPITAŁ LUDZKI  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

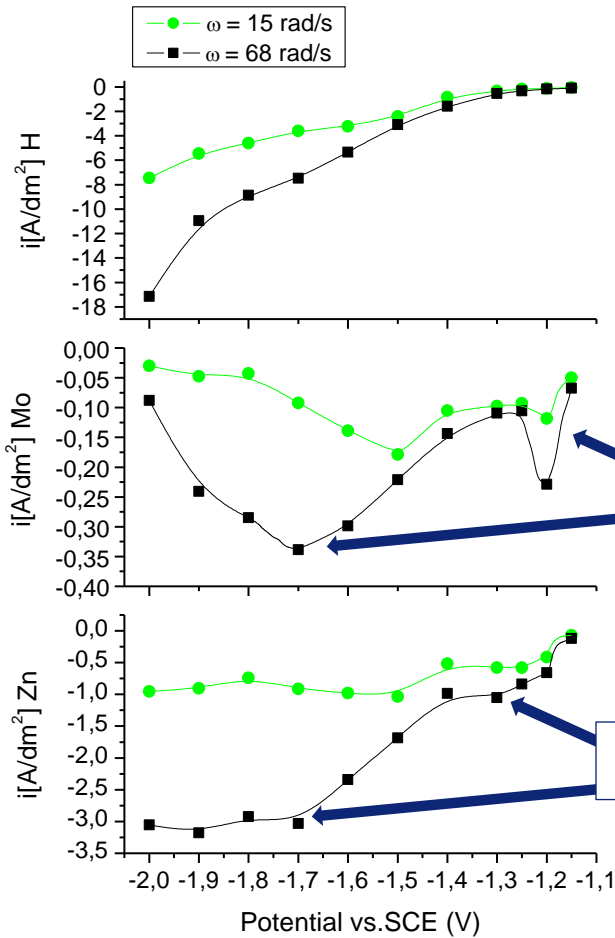


INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

UNIA EUROPEJSKA  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



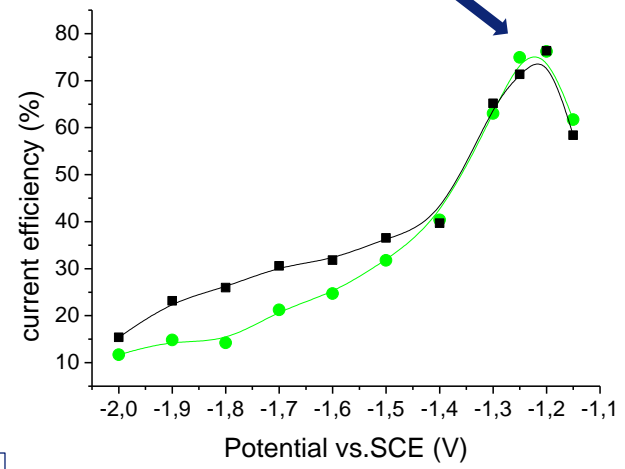
# Układ Zn-Mo



• redukcja Mo –  
maksymalna gęstość prądu

• redukcja Zn – prąd graniczny

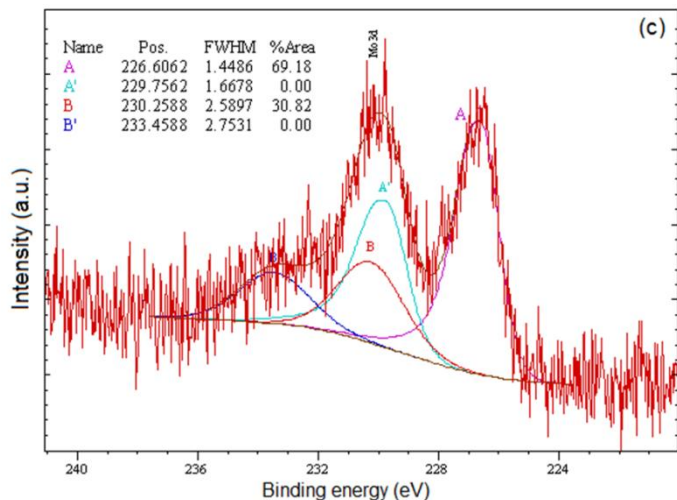
• wydajność prądowa do 80 %



H.Kazimierzczak, P.Ozga, R.Socha, Electrochimica Acta(2013)



## Badania XPS potwierdzają obecność metalicznego molibdenu w osadach



Core excitation	Component	BE (eV)	surface	Assignment
Mo 3d <sub>5/2</sub>	A	226.6	69.2%	Mo-Zn(alloy/compound)
	B	230.3	30.8%	Mo <sup>4+</sup> -O, MoO <sub>2</sub>

- ✓ Udowodniono, że cynk indukuje osadzanie molibdenu
- ✓ Opisano mechanizm współosadzania Mo z Zn z kąpeli cytrynianowych

H.Kazimierzczak, P.Ozga, R.Socha, *Electrochimica Acta*(2013)



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



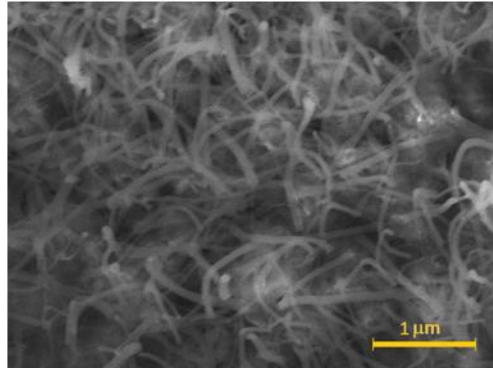
INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY

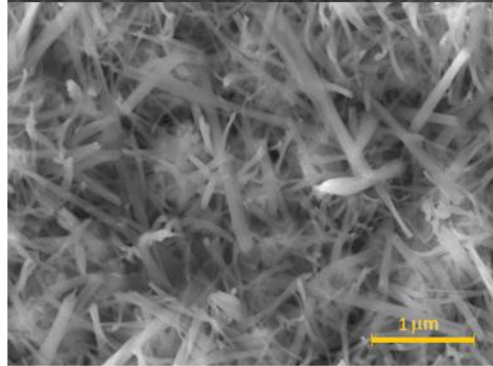


# Analiza SEM

Ca 8 % Mo

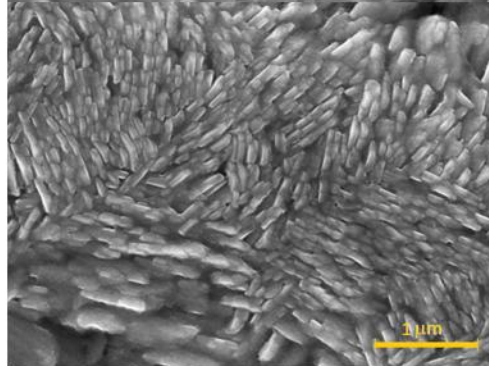
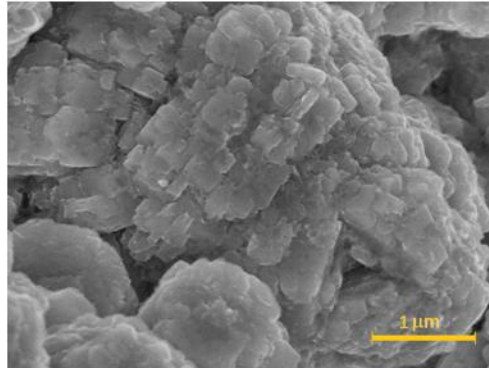


Cu

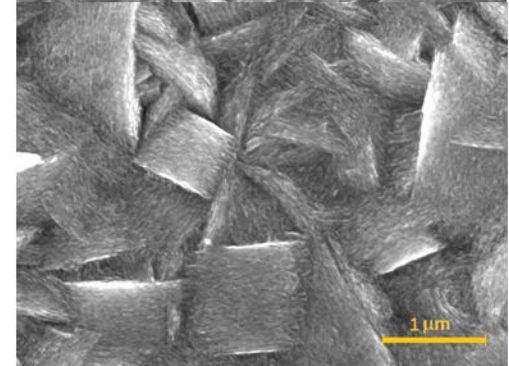
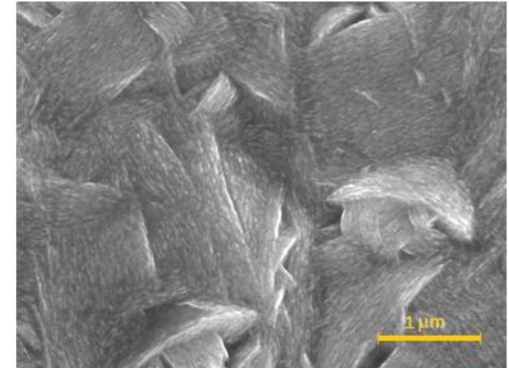


Fe

Ca 3 % Mo



Ca 1% Mo



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

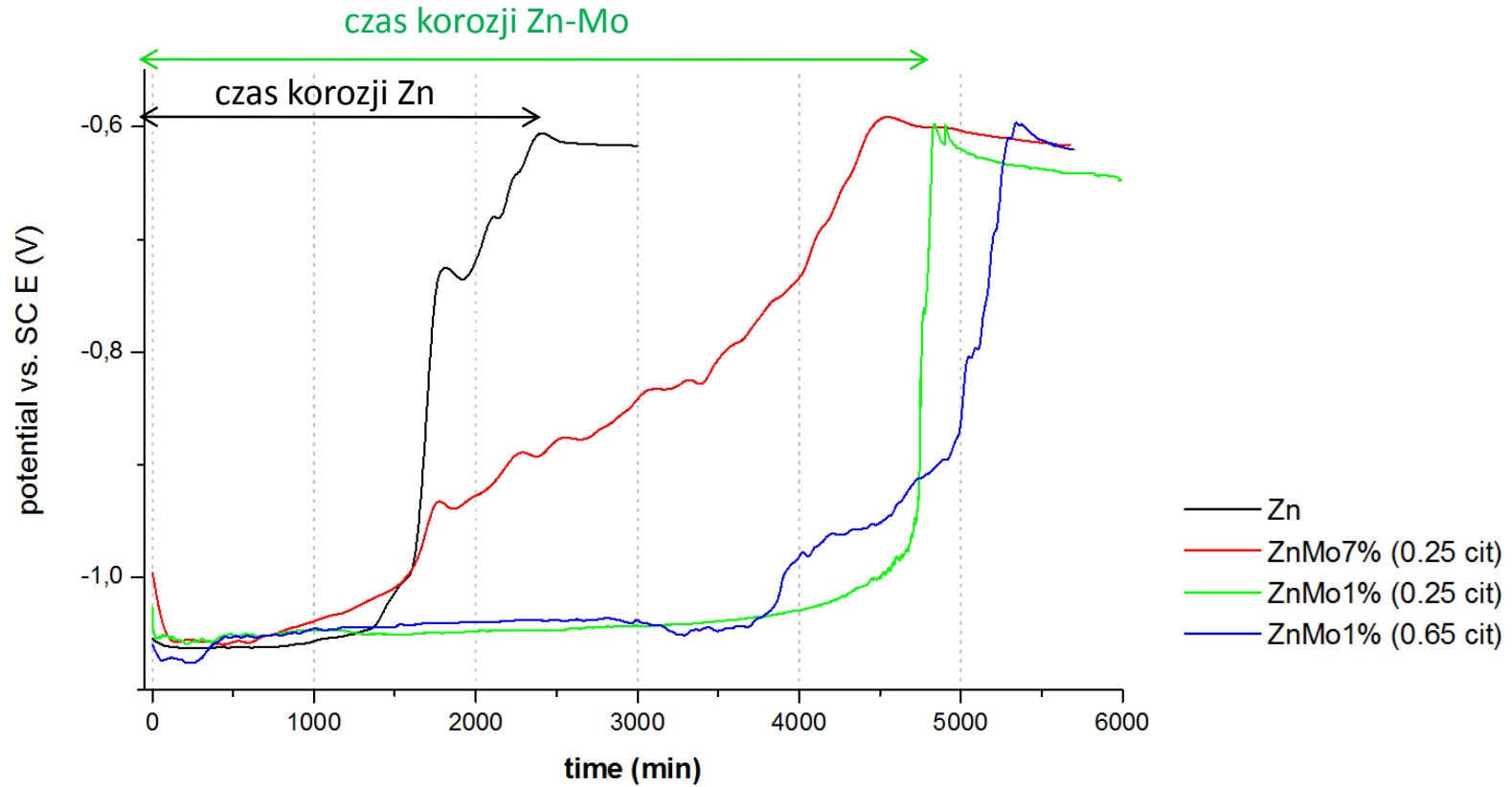


INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Badanie szybkości korozji powłok



**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY





**KAPITAŁ LUDZKI**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



INSTYTUT METALURGII  
I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ  
im. Aleksandra Krupkowskiego  
Polskiej Akademii Nauk

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI  
FUNDUSZ SPOŁECZNY



# Dziękuję za uwagę

—• Interdyscyplinarne studia doktoranckie z zakresu inżynierii materiałowej z wykładowym językiem angielskim •—

Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. A. Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk

Ul. Reymonta 25, 30-059 Kraków, tel. + 48 (12) 295 28 28, faks. + 48 (12) 295 28 04

<http://www.imim-phd.edu.pl/>

Projekt współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego