

Rola surfaktantów w procesie indukowanego elektroosadzania warstw Zn-Mo z roztworów cytrynianowych

The role of surfactants in the process of induced electrodeposition of Zn-Mo layers from citrate solutions

Mgr inż. Agnieszka Hara

Streszczenie

Odporne na korozję powłoki na bazie cynku są szeroko stosowane w celu ochrony powierzchni stali. Co ważne, Zn w układzie ze stalą zapewnia ochronę jako powłoka anodowa, co oznacza, że podłoże pozostanie chronione bez względu na szczelność nałożonej warstwy. Aby zapewnić dłuższy czas ochrony antykorozyjnej, cynk jest zwykle pokrywany warstwą konwersyjną związku chromu (VI), która jest wysoce toksyczna oraz rakotwórcza i zgodnie z przepisami prawnymi powinna zostać wyeliminowana. Stąd, warstwy stopowe Zn-Mo są przyjaznymi dla środowiska zamiennikami, które ze względu na dodatek Mo mogą mieć podobne samonaprawcze działanie jak konwersyjne warstwy Cr. Molibden może być osadzony elektrolitycznie z roztworu wodnego tylko w obecności innego metalu, jak np. Zn. Należy zaznaczyć, że elektroosadzanie dobrej jakości, jasnych, gładkich, zwartych warstw wymaga zastosowania środków powierzchniowo

czynnych. Co ważne, dodanie właściwego środka powierzchniowo czynnego o odpowiednim stężeniu wpływa na proces elektroosadzania głównie za pomocą mechanizmów takich jak: zmiany potencjału w warstwie Helmholtza, tworzenie kompleksów i par jonowych, zmiany napięcia międzyfazowego, tworzenie związków pośrednich. Rola dodatków w procesie osadzania elektrolitycznego nie jest jeszcze dobrze poznana, niemniej jednak podejmuje się wiele prób zrozumienia mechanizmu ich działania. Trzeba zaznaczyć, że zastosowanie dodatków powierzchniowo czynnych w kąpeli elektrolitycznej ma istotny wpływ również na wzrost i morfologię otrzymanych warstw. Surfaktanty będące związkami ulegającymi silnej adsorpcji na granicy faz mogą hamować proces redukcji, a zatem prowadzić do wytwarzania gładkich i zwartych warstw. Środki powierzchniowo czynne to zazwyczaj związki organiczne, które można podzielić na następujące główne kategorie I - rozdrabniające ziarna, II - inhibitory struktur dendrytycznych, III - środki wyrównujące, IV - środki zwilżające. Zastosowanie dodatków w wodnych kąpielach elektrolitycznych może powodować wygładzanie i wyblyszczanie powierzchni osadzonej warstwy, zmniejszanie wielkości ziarna oraz naprężeń wewnętrznych, a także zmiany składu chemicznego i zachowania korozyjnego. W pierwszym etapie badań dokonano analizy kinetyki i mechanizmu przebiegu procesów elektrodowych w układzie Zn(II)-Mo(VI)-cit w zależności od obecności surfaktantów w kąpeli elektrolitycznej. Przeprowadzono badania elektrochemiczne z wykorzystaniem metody wyznaczania parcyjnych krzywych polaryzacyjnych osadzania metali oraz wydzielania wodoru w wodnych roztworach elektrolitów o różnych stężeniach składników, w zmiennych warunkach hydrodynamicznych. Opracowanie krzywych parcyjnych wymagało przeprowadzenia analiz chemicznych osadów otrzymanych w warunkach potencjostatycznych, przy różnych wartościach potencjału względem elektrody odniesienia. Osady scharakteryzowano przy użyciu techniki spektrometrii rentgenofluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF). Na podstawie badań wykazano inhibicję procesu redukcji form kompleksowych Zn i Zn-Mo przy użyciu środków powierzchniowo

czynnych w kąpeli. Zastosowanie surfaktantów zmienia przebieg redukcji kompleksów cynku i molibdenu wpływając zasadniczo na proces indukowanego elektroosadzania warstwy Zn-Mo z roztworów cytrynianowych. W zależności od zastosowanych surfaktantów, dochodzi do wytworzenia jednej fazy heksagonalnych (Zn,Mo) lub dwóch faz hcp: (Zn,Mo) i (Zn). Brak środków powierzchniowo czynnych w kąpeli elektrolitycznej i niski stosunek stężeń Zn(II) do Mo(VI) powoduje redukcję kompleksów molibdenu tylko do tlenków molibdenu, które blokują powierzchnię katody, hamując redukcję cynku. W drugim etapie badań określono wpływ różnych surfaktantów oraz ich stężeń na skład i właściwości otrzymywanych warstw stopowych Zn-Mo. W tym celu przeprowadzono analizy wybranych warstw stopowych Zn-Mo, mające na celu charakteryzację mikrostruktury, składu chemicznego, składu fazowego, topografii oraz chropowatości powierzchni, przy użyciu następujących metod: spektrometrii rentgenofluorescencyjnej z dyspersją długości fali (WDXRF), dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroskopii sił atomowych (AFM) oraz akustycznej mikroskopii sił atomowych (AFAM). Zbadano także mikrotwardość i nanotwardość 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, gładkich, zwartych, o niskiej chropowatości oraz dobrej adhezji do podłoża). Przeprowadzone badania wykazały najsilniejszy wpływ na zmiany mikrostruktury i właściwości powłok Zn-Mo dodatków PEG, Tritonu X-100 oraz ich wspólnego działania wraz z SDS. Ostatnim etapem pracy było zbadanie właściwości antykorozyjnych otrzymanych powłok metodami elektrochemicznymi tj. pomiar potencjału obwodu otwartego (OCP), polaryzacja liniowa (LP), elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (EIS) oraz przy użyciu technik WDXRF, EDS, SEM, XRD oraz zanurzeniowych i w obojętnej mgie solnej (NSS). Wykazano zwiększoną odporność na korozję

warstw (50-70 % w testach zanurzeniowych i 400 % w badaniu NSS) w porównaniu do referencyjnych warstw cynku w środowiskach istotnych do zastosowania w przemyśle motoryzacyjnym (środowisko chlorkowe), jak również w warunkach korozji atmosferycznej (środowisko lekko alkaliczne). MSc. Agnieszka Hara

Abstract

Corrosion-resistant coatings based on zinc have been widely used to protect steel. What is important, Zn serves as a sacrificial anode when is used as a coating on steel, which means that the substrate is protected even when the film has a discontinuities. To provide a longer term of anti-corrosion protection, zinc is generally covered with conversion layer of chromium (VI) compound which is highly toxic and carcinogenic and according to legal regulations should be eliminated. Zn-Mo alloy layers are environmentally friendly replacement materials. Furthermore, it is known that the addition of molybdenum improves corrosion resistance, abrasion hardness and toughness. Mo can be electrodeposited in pure state from an aqueous solution only in the presence of another metal, such as i.e. Zn which causes Mo codeposition. In order to electrodeposition of good quality, bright, smooth, compact layers, necessary is using surfactants. The role of additives in the electrodeposition process is not yet clearly understood. What is important, the addition of a proper surfactant with suitable concentration influences the electrodeposition process through major mechanisms: I. Changes of Helmholtz layer potential, II. Complex and ion-pairing formation, III. Changing the interfacial tension, IV. Formation of intermediates. The role of additives in the electrodeposition process is not yet clearly understood, nevertheless, many attempts are made to

understand the mechanism of their activity. It can be pointed that the use of surface active additives in electrolytic bath have an important influence also on the growth and morphology of the obtained layers. These additives are commonly used to reduce or even suppress the instability phenomena within the boundary layer. Hence, organic agents that strongly adsorb on the interface can be able to inhibit the reduction process and therefore lead to the production of smooth and compact layers. Additives are usually organic compounds, which can be categorized in the following major categories, I - grain refiners, II - dendrite inhibitors, III - levelling agents, IV - wetting agents. The use of additives in aqueous electrolytic baths can cause promoting levelling, brightening the deposit, reducing grain size, internal stress, pitting, changing chemical composition and corrosion behavior.

In the first stage of the research, the kinetics and the mechanism of the electrode processes in the Zn (II)-Mo(VI)-cit system were examined in dependence on the presence of surfactants in the electrolyte bath. Electrochemical studies were carried out using the method for determining the partial polarization curves of metal deposition and hydrogen evolution in aqueous solutions of electrolytes with different concentrations of components under varying hydrodynamic conditions. The development of partial curves required chemical analyzes of electrodeposited layers obtained in potentiostatic conditions, with different potential values relative to the reference electrode. The films were characterized using X-ray fluorescence spectrometry with wavelength dispersion (WDXRF). On the basis of the tests, it was shown that the process of Zn and Zn-Mo layers reduction was inhibited using surfactants in the bath. The use of surfactants changes the course of reduction of zinc and molybdenum complexes, essentially affecting the process of induced electrodeposition of the Zn-Mo layer from citrate solutions. Depending on the surfactants used, one hexagonal phase (Zn,Mo) or two phases of hcp: (Zn,Mo) and (Zn) are obtained. The lack of surfactants in the electrolytic bath and the low ratio of Zn(II) to Mo(VI) concentrations reduces the molybdenum complexes only to molybdenum oxides, which block the surface of the

cathode, inhibiting the reduction of zinc.

In the second stage of the research, the effect of various surfactants and their concentrations on the composition and properties of the Zn-Mo alloy layers obtained were determined. For this purpose, analysis of selected Zn-Mo alloy layers was performed, aiming the microstructure characterization, chemical composition, phase composition, topography and surface roughness characteristics, using: X-ray diffusion spectrometry (WDXRF), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Atomic Force Acoustic Microscopy (AFAM). The microhardness, nanohardness and elastic modulus were also examined by indentation method. Additionally, adhesion of Zn-Mo coatings to the substrate was examined using a scratch test. These methods allowed us to choose the optimal conditions of the electrodeposition process enabling obtaining Zn-Mo coatings of good quality (metallic, homogeneous, smooth, compact, with low roughness and good adhesion to the substrate). The tests showed the strongest influence on changes in the microstructure and properties of Zn-Mo coatings of PEG, Triton X-100 additives and their joint action with SDS.

The last stage of the work was the examination of the anti-corrosive properties of the obtained coatings by electrochemical methods, i.e. open circuit potential (OCP), linear polarization (LP), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and using WDXRF, EDS, SEM, XRD, immersion and neutral salt spray (NSS) techniques. Increased corrosion resistance of the layers (50-70 % in immersion tests and 400 % in NSS test) was demonstrated in comparison to the reference zinc in environments important for use in the automotive industry (chloride environment) as well as in atmospheric corrosion (slightly alkaline environment).

[Recenzja - Prof. M. Trzaska](#)

[Recenzja - Prof. P. Zabinski](#)