

mgr Paweł Bącal

Warszawa, dn. 24.02.2017

Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski

Pracownia Teorii i Zastosowań Elektrod

Autoreferat rozprawy doktorskiej

„Elektroosadzane stopy CuNiW i CuW. Nowe przykłady indukowanego współosadzania wolframu.”

Promotor pracy: prof. dr hab. Mikołaj Donten

Techniczne znaczenie powłok galwanicznych polega na możliwości znacznego poprawienia właściwości mechanicznych i chemicznych powierzchni mniej odpornych, tańszych materiałów. Ograniczone zasoby niektórych metali, rosnące wymagania względem materiałów oraz nieustanna presja zwiększania bezpieczeństwa prowadzenia procesów galwanicznych wymuszają podejmowanie prób otrzymywania powłok o niespotykanych dotąd składach w procesach mniej uciążliwych dla środowiska naturalnego. Trend ten jest widoczny szczególnie dla powłok o charakterze dekoracyjno-ochronnym. Jednocześnie zaobserwować można wzrost oczekiwań co do właściwości mechanicznych, magnetycznych lub katalitycznych przy założeniu, że nowe materiały będą przyjazne (a przynajmniej mało szkodliwe) dla środowiska, a metody ich wytwarzania będą charakteryzować się niskimi nakładami energii oraz możliwie ograniczonymi ilościami toksycznych i szkodliwych odpadów. Obiecującym kierunkiem rozwoju materiałów metalicznych są stopy amorficzne. Tak zwane „szkła metaliczne” łącząc dużą homogeniczność na poziomie atomowym z brakiem dalekozasięgowej struktury krystalicznej często przejawiają lepsze, niż ich polikrystaliczne odpowiedniki, właściwości jak np.: odporność mechaniczna i chemiczna. Materiały o takich właściwościach mogą być wytwarzane metodami galwanotechnicznymi, na których korzyść przemawia ich niski koszt, względna łatwość stosowania i prostota aparatury.

Szczególną klasą elektroosadzanych stopów, które mogą przejawiać amorficzną/nanokrystaliczną strukturę wewnętrzną, są stopy wolframu i/lub molibdenu. Jakkolwiek mechanizm ich osadzania jest nadal przedmiotem badań i spekulacji naukowych, to materiały wytworzone w czasie indukowanego współosadzania wolframu (lub molibdenu) z metalami z triady żelazowców znalazły swoje praktyczne zastosowania. Dotychczas galwaniczne stopy wolframu osadzone były z udziałem Ni, Fe lub Co jako metalu indukującego współosadzanie. Opisane w pracy badania udowodniły, że zjawisko to możliwe jest także w obecności Cu, co nie zostało wcześniej potwierdzone, choć dopuszczane przez niektórych badaczy. Podczas przeprowadzonych badań wykazałem możliwość elektroosadzania nowych stopów wolframu: miedź-wolfram (CuW) oraz wolfram-nikiel-miedź (W_{Ni}Cu). Udowodniłem, że w procesie ich powstawania miedź pełni rolę analogiczną jak metale z triady żelazowców, choć jak wynika z diagramów fazowych, w odróżnieniu od żelazowców, nie wykazuje zdolności do tworzenia związków międzymetalicznych, a nawet praktycznie nie miesza się z wolframem. Procedurę wytwarzania powłok CuW poddałem wieloparametrycznej optymalizacji. Określiłem wybrane właściwości mechaniczne, strukturę wewnętrzną oraz wygląd powierzchni. Podjąłem również próbę określenia wzajemnych relacji pomiędzy tymi właściwościami a składem i warunkami prowadzenia procesu. Wykazałem, że kluczowymi parametrami elektroosadzania stopów miedź-wolfram i miedź-nikiel-wolfram są: pH kąpieli, stężenie jonów miedzi w kąpieli i ich stosunek do stężenia jonów niklu i wolframu oraz katodowa gęstość prądu osadzania.

Obydwa rodzaje powłok – CuW i W_{Ni}Cu osadzałem w podwyższonej temperaturze z nietoksycznych i względnie łatwych w utylizacji kąpeli cytrynianowych. Proces osadzania prowadziłem w elektrolizerze o udoskonalonej konstrukcji. Naczynie to, dzięki separacji przestrzeni elektrodowych oraz możliwości ciągłego regenerowania kąpeli pozwalało mi na zminimalizowanie objętości generowanych odpadów przy zachowaniu długiego czasu stabilności pracy kąpeli galwanicznej. Zbadałem i zoptymalizowałem możliwość wytwarzania obydwu stopów na różnych podłożach metalicznych takich jak: miedź, srebro, cyna, nikiel, stal oraz brąz. W toku prowadzonych badań udowodnieniem także możliwość wytwarzania homogenicznych stopów wolfram-miedź oraz wolfram-nikiel-miedź.

Jednorodność tą potwierdziłem zarówno z użyciem mikroskopii TEM jak i dyfraktometrii rentgenowskiej. Badania TEM prowadzone zostały na preparatach w formie cienkich lameli. Z kolei badania rentgenowskie wykonane były tak ja dla preparatów proszkowych. Obydwie techniki umożliwiły mi zbadanie struktury stopów CuW oraz WNiCu. Wykazałem, że powłoki miały strukturę wewnętrzną na granicy nanokrystalicznej i amorficznej. W dwuskładnikowych stopach CuW można było zaobserwować niewielką tendencję do segregacji składników stopów, z wyraźnym wyodrębnieniem granicy faz, co z kolei nie było obserwowane dla stopów trójskładnikowych WNiCu. Segregacja ta objawiała się tworzeniem nanokrystalicznych „wtretów” miedzi otoczonych amorficzną matrycą bogatą w wolfram. Zastosowanie techniki XPS z trawieniem plazmą argonową umożliwiło ocenę grubości warstwy tlenkowej oraz stopnia utlenienia pierwiastków wchodzących w skład stopu. Badania te wykazały, że tylko powierzchniowa warstwa powłoki o grubości nie przekraczającej kilkudziesięciu nanometrów złożona jest z tlenków, a wewnątrz powłoki zawiera czyste metale. Z kolei badania LA-ICP-MS pozwoliły mi na potwierdzenie obecności domieszek boru i fosforu w składzie stopu. Pierwiastkom tym przypisuje się rolę w postawaniu ww. struktury amorficznej.

Dla obydwu powłok określiłem takie warunki osadzania, w których możliwe było uzyskanie materiału o wysokiej zawartości wolframu. Optymalizację prowadziłem z zastosowaniem metod chemometrycznych i statystycznych. W pracy zaproponowałem i szczegółowo opisałem zastosowane podejście do tworzenia tzw. planów eksperymentów czynnikowych. Zaproponowana strategia, w połączeniu z zastosowaniem tzw. optymalizacji sympleksowej, umożliwiła mi na znaczną redukcję ilości eksperymentów przy zachowaniu ich podstawowych założeń. W trakcie optymalizacji procesu elektroosadzania zauważyłem, że podwyższenie zawartości wolframu w stopie praktycznie zawsze odbywało się kosztem wydajności prądowej procesu, analogicznie jak dla stopów żelazowiec-wolfram. Jednakże, pomimo niewielkiej, kilkuprocentowej, wydajności prądowej procesu osadzania, możliwe było uzyskiwanie warstw o grubości sięgającej kilkudziesięciu mikronów. Przeprowadziłem, wstępne badania odporności korozyjnej, których rezultaty okazały się zadowalające. Nawet po procesie wymuszonej korozji, obydwie stopy zachowywały dekoracyjny charakter. Fakt ten, w połączeniu z ich podwyższoną twardością daje nadzieję

na ich zastosowanie jako powłok ochronnych i ozdobnych. Materiał CuW ma srebrzysto-miedziany kolor i satynowy połysk. Kolor powłoki trójskładnikowej WNiCu silnie zależy od jego stechiometrii, jakkolwiek są to na ogół błyszczące, ciemno srebrzyste pokrycia. Właściwości te pozwalają mieć nadzieję, że stopy te mogą być nowymi pokryciami zastępującymi np. tzw. twarde chrom techniczny.

W pracy przedstawiłem wyniki dotyczące uzyskanych stopów najlepiej pokazujące wybrane cechy i właściwości nowych materiałów. Także możliwość współosadzania wolframu z miedzią została udokumentowana. Zawarte w rozprawie wyniki badań zostały opublikowane w dwóch pracach w czasopismach naukowych o zasięgu międzynarodowym – *Journal of Solid State Electrochemistry* oraz *Electrochemistry Communications*.