



**POLITECHNIKA
GDAŃSKA**

WYDZIAŁ CHEMICZNY

KATEDRA ELEKTROCHEMII, KOROZJI I INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Sekretariat tel.: ~58 347 10 92; www.korozja.pl

Gdańsk, 13 lutego 2017

RECENZJA

Tytuł pracy doktorskiej: Elektroosadzane stopy CuNiW i CuW. Nowe przykłady indukowanego współosadzania wolframu

Autor: mgr Paweł BAĆCAL

Promotor: prof. dr hab. Mikołaj DONTEN

Praca została wykonana w Pracowni Teorii i Zastosowań Elektrod w Zakładzie Chemii Nieorganicznej i Analitycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Opis edytorski

Przedstawiona do recenzji praca jest 208 stronicowym manuskrytem, podzielonym na trzy części. Pierwszą część stanowi opis literaturowy problematyki będącej kanwą pracy. Druga część poświęcona jest opisowi metodyki badawczej oraz materiałom wykorzystywanym w badaniach. Trzecia część, autorska to opis doświadczeń i dyskusji. Pracę zwięźcza streszczenie oraz spis literatury obejmujący 149 pozycji. Forma edycyjna pracy nie budzi moich zastrzeżeń. Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym. Jakość wykresów i ich konstrukcja są właściwe. Zdjęcia wykonane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej są wyraźne i uwidaczniają najważniejsze cechy uzyskanych stopów. Podobnie, piki na dyfraktogramach rentgenowskich są jednoznacznie zdefiniowane. Szereg błędów edytorskich nie pomniejsza mojej dobrej opinii o stronie edycyjnej pracy.

Opinia o części literaturowej pracy

Część przeglądowa obejmuje 60 stron manuskryptu i ma formę wprowadzenia. Autor w tej części opisuje mechanizm procesu elektroosadzania oraz poszczególne składniki stopowe takie jak: wolfram, nikiel, miedź oraz bor i fosfor. Główną częścią wprowadzenia jest opis fizykochemiczny stopów uzyskiwanych na bazie bazowych metali. Sukcesywnie opisywane są stopy dwuskładnikowe Cu-Ni, Ni-W i CuW oraz stop trójskładnikowy WNiCu. Przegląd literaturowy jest pełny, a przedstawione wprowadzenie literaturowe jest dogłębne i wyczerpuje. Na uwagę zasługuje stop CuW, a to ze względu na prawie całkowity brak mieszalności tych składników stopowych. Zawsze myślałem, że jest brak informacji literaturowych dotyczących fizykochemii elektroosadzania tego stopu. Autor natomiast znalazł trzy doniesienia literaturowe traktujące o tym procesie i wytworzonej powłoce CuW.

Metodyka badawcza

Elektroosadzanie stopów przeprowadzane było w trybie stała prądowym. W tym celu wykorzystany został galwanostat/potencjosta EG&G PAR 173A. Zwarcie elektrody pomocniczej z gniazdami elektrody referencyjnej i elektrody pomocniczej zapewniło galwanostatyczny dwuelektrodowy tryb pracy. Ten wariant pomiarowy jest bardzo wygodny i zapewnia bardzo dobrą kontrolę prądu procesu elektroosadzania.

W badaniach wykorzystywane były celki dwuelektrodowe z rozdzielonymi strefami katodowymi i anodowymi w celu stabilizacji kąpeli oraz kontroli pH katalitu. Konstrukcja celek zapewniała użycie dwóch anod symetrycznie, liniowo ustawionych w stosunku do katody. Płaska, dwustronna katoda umieszczona była centralnie w przestrzeni katodowej naczynia. Zaprezentowany sposób kontroli prądu elektroosadzania, konstrukcja celki pomiarowej i jej uniwersalność wskazują na duże doświadczenie Autora w badaniach eksperymentalnych.

Elektroosadzone stopy były oceniane przy użyciu całego wachlarza nowoczesnych technik pomiarowych. Bardziej szczegółowy opis poświęcony jest mikroskopii świetlnej, skaningowej mikroskopii elektronowej SEM wraz z opcją analizy składu EDS, dyfraktometrii rentgenowskiej XRD i spektrometrii fotoelektronów XPS. Rozdział ten nie jest rozbudowany nad miarę. Autor pamięta, że celem pracy są badania stopów, techniki analizy są jedynie narzędziami wykorzystywanymi do osiągnięcia założonego celu.

W procesie planowania eksperymentu Autor wspomagał się dobrze zdefiniowaną i bardzo przydatną metodą simpleksów.

Tematyka i cel pracy

Wytwarzanie powłok stopowych na drodze elektroosadzania jest interesujące, ze względu na łatwość kontrolowania parametrów procesowych. Dlatego, badanie stopów nikiel-wolfram (Ni-W) osadzanych galwanicznie cieszą się niegasnącym zainteresowaniem. Stopy tego typu wykazują optymalną twardość i dobrą odpornością na korozję i zużycie eksploatacyjne. Ponadto wykazują dobrą ciągliwość i wysoką stabilność termiczną. Te wyjątkowe cechy stopów nikiel-wolfram wynikają z ich nanostrukturalnej budowy. Niestety, elektroosadzane powłoki stopowe (Ni-W) są bardzo wrażliwe na sposób prowadzenia procesu a ich charakterystyka zależy od warunków osadzania. Skład stopu Ni-W, struktura, morfologia powierzchni, wielkość ziaren, a nawet obecność mikropęknięć zależy od składu kąpeli, pH kąpeli, temperatury i gęstości prądu. Powłoki (Ni-W) mogą być osadzane przy użyciu prądu stałego lub prądu impulsowego. W zależności od prądowego sposobu osadzania uzyskuje się powłoki diametralnie różniące się cechami użytkowymi. Dlatego istnieje wiele kontrowersji dotyczących odporności tych powłok stopowych na korozję. Czynnikiem decydującym o odporności na korozję jest morfologia powierzchni, a w szczególności relacje między stężeniami składników metalowych i ich tlenkami. Od morfologii powierzchni stopów Ni-W zależy także kinetyka i mechanizm reakcji wydzielania wodoru.

Stopy Ni-Cu uzyskiwane na drodze elektroosadzania mają już długoletnią historię. Stopy te są stosunkowo łatwe w preparatyce ze względu na różnowęzłowy charakter tworzącego się roztworu stałego. Inną kwestię stanowi struktura tworzącej się powłoki stopowej. Nanokrystaliczne stopy Cu-Ni budzą ogromne zainteresowanie w społeczności naukowej, ponieważ posiadają nowe i / lub bardziej uwydatnione właściwości mechaniczne w porównaniu z gruboziarnistymi stopami. Stopy Cu-Ni wyróżniają się właściwościami antykorozyjnymi i przeciwporostowymi. Wykazują właściwości elektrokatalityczne, jak również ich wysoką wytrzymałość na rozciąganie i dobrą odporność na ścieranie. Te cechy powodują, że ze stopów Cu-Ni wytwarzane są cienkie folie nadające się do wielu zastosowań, takich jak ogrzewanie rezystancyjne lub urządzenia termoelektryczne.

W przypadku stopów Cu-Ni istnieje możliwość projektowania stosownych właściwości ferromagnetycznych lub niemagnetycznych. Cechy ferromagnetyczne lub diamagnetyczne są możliwe do uzyskania poprzez prawidłową regulację składu stałego roztworu Cu-Ni. Dlatego powłoki

stopowe Cu-Ni znajdują zastosowanie jako magnetyczne czujniki lub siłowniki. Niemagnetyczne stopy Cu-Ni wykorzystywane są natomiast jako niemagnetyczne przerwy w magnetycznym zapisie głowic. Aktualnie dużym zainteresowaniem cieszą się przejścia od ferromagnetyzmu do diamagnetyzmu i odwrotnie przejścia od diamagnetyzmu do ferromagnetyzmu stopów Cu-Ni.

Karkołomnym wyczynem wdaje się wytworzenie na drodze galwanicznego osadzania stopu trójskładnikowego Ni-Ci-W. Tym niemniej jest to osiągalne. Hanwei He oraz Shouya Jia (*J. Mater. Sci. Technol.*, 2010, 26(5), 429-432) raportują, że otrzymali stopy Cu-Ni-W na drodze bezpośredniego elektroosadzania. Powierzchnia otrzymanego stopu Cu-Ni-W była jednorodna i zwarta. Wygląd powierzchni był podobny do wyglądu powierzchni metalicznego niklu. Wielkości ziarna stopu Cu-Ni-W miała wymiar submikronowy. Szczegółowe obserwacje za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały że stop Cu-Ni-W posiadał strukturę regularną powierzchniowo centrowaną (fcc). Zawartość wagowa niklu w stopie wzrastała wraz ze wzrostem natężenia prądu stałego, natomiast zawartość wolframu w stopie wzrastała nieznacznie. Cel pracy nie został sformułowany w sposób bezpośredni *in extenso*. Z kontekstu pracy wynika, że celem pracy było wytworzenie metodą elektroosadzania i ocena warstw Cu-Ni-W i Cu-W.

Opinia o części eksperymentalnej

Część eksperymentalna zawiera wyniki badań nad galwanicznym wytworzeniem powłok Cu-Ni-W i Cu-W. Autor oceniał wpływ metalicznego podłoża, na którym formowano powłoki, wpływ katodowego prądu osadzania, wpływ składu kąpeli galwanicznej oraz wpływ czasu elektroosadzania na skład chemiczny i strukturę wytwarzanych powłok. Kluczowym zagadnieniem eksperymentalnym jest wprowadzenie wolframu do tworzących się powłok.

Ważnym etapem badań były prace związane z modyfikacją kąpeli cytrynianowej. Duża zawartość kationów miedzi w kąpeli ograniczała możliwości wytworzenia powłok o relatywnie dużej zawartości wolframu. Autor wykazał, że stężenie kationów miedzi nie powinno przekraczać wartości 12mM. Dla wyższych stężeń otrzymane powłoki były kruche, i wykazywały niską adhezję do podłoża. Jaka jest natomiast rola niklu? Czy wzrost zawartości niklu w kąpeli w stosunku do miedzi sprzyja wzrostowi zawartości wolframu w powłoce? Na rysunku 36 Autor dokumentuje, że zawartość niklu w powłoce liniowo spada wraz ze wzrostem stężenia kationów miedzi dla różnych gęstości prądu elektroosadzania. Właściwie gęstość prądu nie ma wpływu na te zależności liniowe. Autor pokazał, że uzyskanie powłok o zawartości wolframu na poziomie 8% i dużej zawartości niklu, porównywalnej z zawartością miedzi wymaga ograniczenia w kąpeli stężenia jonów miedzi do poziomu 2mM. Największe zawartości wolframu w depozycie osiągnięto dla granicznie niskich gęstości prądu 10mA/cm². Jak wytłumaczyć ten efekt? Czy dla każdego badanego materiału podłoża obserwowano tę kierunkowość?

Otrzymane powłoki galwaniczne Cu-Ni-W oraz Cu-W wykazują znakomitą odporność na korozję. Tego efektu można było oczekiwać. Znana jest doskonała odporność na korozję stopów typu monel (Cu-Ni), z którego wykonuje się aparaturę wykorzystywaną w przemyśle chemicznym. W rafineriach ropy naftowej z monelu wykonywane są głowice kolumn destylacji rurowo-wieżowej a nawet półki destylacyjne. Stop ten ma szerokie zastosowanie w okrętownictwie. Przedstawione przez Autora wyniki badań impedancyjnych nie wiele wnoszą do oceny antykorozyjnej powłok galwanicznych. Natomiast testy ekspozycyjne potwierdziły walory antykorozyjne osadzonych powłok.

Wartościowym osiągnięciem jest obserwowana zmiana struktury wewnętrznej otrzymywanych stopów w zależności od zawartości miedzi. Z przedstawionych badań SEM i TEM wynika, że mechanizm narastania galwanicznej powłoki Cu-Ni-W oraz jej struktura wewnętrzna silnie zależy od ilości kationów miedzi w kąpeli. Stopy Cu-W wykazywały strukturę nanokrystaliczną włóknistą

Rekomendacja

Praca doktorska mgr Pawła Bącala stanowi szerokie studium obejmujące charakterystykę stopów Cu-Ni-W i Cu-W osadzanych galwanicznie. Jest to najobszerniejsze wielowątkowe opracowanie poświęcone warunkom elektroosadzania, strukturze wewnętrznej i morfologii powierzchni wytworzonych powłok na różnych podłożach metalicznych.

Praca doktorska mgr Pawła Bącala została wsparta finansowo w ramach grantu badawczego PRELUDIUM 9 2015/17/N/ST5/003352 Narodowego Centrum Nauki

Przedstawione wyniki badań są oryginalne i wnoszą nową wiedzę dotyczącą tworzenia stopów miedzi z wolframem i/lub niklem. Potwierdzeniem tej tezy są opublikowane prace:

P. Bącał, P. Indyka, Z. Stojek, M. Donten, Unusual example of induced codeposition of Tungsten. Galvanic formation of Cu_W alloy, *Electrochemistry Communication*, 54(2015)

P. Bącał, Z. Stojek, M. Donten, Optimization of CuW alloy electrodeposition towards high-tungsten content, *Journal of Solid State Electrochemistry* 20(2016)

Powyższe argumenty pozwalają mi rekomendować przedłożoną do recenzji pracę do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Bowiern praca zatytułowana: „*Elektroosadzane stopy CuNiW i CuW. Nowe przykłady indukowanego współosadzania wolframu*”, autorstwa mgr Pawła Bącala spełnia wszystkie wymagania ustawowe.

Gdańsk, 13 lutego, 2017 roku

A handwritten signature in black ink, appearing to read "J. Sawicki". The signature is written in a cursive style with a large initial "J" and a long, sweeping underline.