

**Cink és cink-ón ötvözet felületén spontán passzíválódással kialakuló rétegek
hatása a korrózió kinetikájára**

Doktori értekezés tézisei

Pilbáth Zsuzsánna

ELTE TTK Kémia Doktori Iskola

Analitikai, kolloid- és környezetkémia, elektrokémia program

Iskolavezető: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Programvezető: Dr. Zárai Gyula, egyetemi tanár

Témavezető: Dr. Sziráki Laura, egyetemi docens



ELTE Fizikai Kémia Tanszék

Budapest

2006

Bevezetés

A cink és cink ötvözetek gyakorlati felhasználása változatos elektrokémiai tulajdonságainak köszönhetően igen széleskörű. Felhasználása korrózióvédő bevonatként, nagy energiasűrűségű elektrokémiai áramforrások anódjaként, egyes festékbevonatok alapanyagaként vagy az elektronikai iparban egyaránt jelentős. A cinken a környezet minőségétől és egyéb körülményektől függően különböző tulajdonságú korróziós termékek, rétegek keletkeznek, amelyek károsan vagy előnyösen befolyásolják a kívánt funkciót. Napjainkban a környezeti terhelés növekedése a cink bevonatok korróziósebségét növeli. Ez indokolja a változatlan érdeklődést és kutatást a cink és ötvözetek korróziós tulajdonságainak megismerésére, módosítására. A cink legismertebb korróziós tulajdonsága, hogy katódos védelmet nyújt az acélból, vasból készült tárgyaknak. Ennek oka, hogy a felületén nem túlságosan meleg vagy száraz környezetben egyenletes, de porózus oxidréteg alakul ki, amely nem gátolja meg teljesen az oldódását, így a cink lesz a korróziós cella anódja.

A cinkbevonatok egyik gyakran előforduló korróziós problémája a fehérrozsda-képződés. A fehérrozsda egy laza, csapadékos réteg, mely nedves, oxigénszegény körülmények között gyorsan, foltokban alakul ki a cinkbevonatok felületén, jelentős károkat okozva. Ugyanakkor a cink felületén kialakulhat korrózióvédő hatást nyújtó oxid-réteg is. A tömör cink-oxid réteg könnyen szennyeződik cinkkel, ezért a korróziós körülmények nagyban meghatározzák az n-típusú félvezető tulajdonságú $Zn_{1+\delta}O$ ($\delta > 0$) oxidban az elektronsűrűséget. Ismert, hogy a fémcinkkel érintkező passzív cink-oxid rétegben még nagy anódos potenciálok sem alakul ki nagy térerő, ezért védőképessége nem éri el a Cr, Al vagy más fénoxidokét, hanem inkább félfémes tulajdonságokkal bír.

Ugyancsak a cink-oxid n-típusú félvezető tulajdonságával magyarázható, hogy a lyukadásra már viszonylag negatív potenciálon igen érzékeny. Mivel a félvezető lapos sáv potenciálja E_{fb} (ami természetesen a donorkoncentráció, a pH és más hatások függvénye is) a cink kritikus passzíválódási potenciáljához lúgos oldatban közel van, a tömör cink-oxid réteg az elektronokat könnyen elveszti. A kis elektrokatalitikus tulajdonsága miatt oxidos cinken pl. az oldott O_2 nem vízzé, hanem hidrogén-peroxiddá redukálódik, ami adszorbeálódik a felületén. A hidrogén-peroxid viszont a korróziós film lyukadását, rétegalatti károsodást okozhat. Ennek mechanizmusa még nem kellően tisztázott.

A cink korróziós tulajdonságait is lehet ötvözéssel változtatni. Ennek egy fontos példája az ónnal való ötvözés, ezt a gyakorlatban elektrolitikus ötvözetbevonatokkal oldják meg. Az elektrolitikusan leválasztott fémbevonatok szerkezete gyakran eltér az ötvözetek

egyensúlyi szerkezetétől, így kedvezőbb korróziós vagy más szempontból érdekes tulajdonságok alakíthatók ki. Az optimális összetétel, szerkezet és korróziós védőképesség felderítése mai napig fontos vizsgálati terület. A korróziós folyamatok megértésére jól alkalmazható módszerek az elektrokémiai technikák, melyek segítségével felderíthető a az oldódás, a rétegeképződés és a ezek egyéb folyamatokra gyakorolt kinetikai hatása.

Célkitűzés

Értekezésem három cinkkorróziós probléma témakörében végzett elektrokémiai vizsgálatok eredményeit foglalja össze. Munkám során a következő kérdésekre kerestem a választ:

- A korróziós közeg Zn^{2+} -ion tartalma hogyan befolyásolja a cinkkorrózió mechanizmusát és a kialakuló felületi réteg morfológiáját?
- A különböző anion-tartalmú oldatokban kialakuló korróziós rétegeken az oxigénredukciókor keletkező hidrogén-peroxid hogyan reagál tovább és mi a szerepe az egyenetlen korrózió megjelenésében? A cinken keletkező korróziós filmek rácshibái és félvezető tulajdonságai hatással vannak-e az oxigénredukció kinetikájára?
- Cink vagy a nagy cinktartalmú (80-70%) cink-ön ötvözetbevonatok alkalmazhatók jobb eredménnyel a korróziós gyakorlatban?

Alkalmazott módszerek

A vizsgált rendszerek elektrokémiai és kinetikai jellemzésére egyenáramú stacionárius illetve dinamikus **polarizációs** módszereket használtam, amelyek jól használhatók az elektródreakciók kinetikai paramétereinek illetve korróziósebesség meghatározására (Tafel-egyenesek, lineáris polarizáció vagy R_p -módszer), a fémek oldódási és passziválódási hajlamának (ciklikus voltammetria, *CV*) feltérképezésére.

Az oldatban stabil közttermék kimutatására forgó gyűrűs korongelektród (RRDE) technikát alkalmaztam.

Az egyes rendszerekre jellemző kinetikai paraméterek meghatározására és a korrodáló fémfelület állapotának kimutatására az **elektrokémiai impedancia** méréseket végeztem. Az elektrokémiai impedanciaspektroszkópiai módszert két mérési módban alkalmaztam, egyrészt az egyenáramú potenciodynamikus görbe felvétele közben meghatároztam a konstans frekvencián mért elektródimpedanciát, illetve állandó elektródpotenciálon az

elektródimpedancia frekvenciafüggését vizsgáltam. Az elektrokémiai impedancia-válaszfüggvény paramétereit komplex nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével végeztem az Equivalent Circuit 4,55 (B. Boukamp) és Zplot 2.6 (Scribner Associates, Inc.) kiértékelő szoftver segítségével. A mért impedanciadiagramok megbízhatóságát a **Kramers-Kronig transzformációval** is teszteltem, annak megállapítására, hogy a kiválasztott modell alkalmazása során esetlegesen fellépő torzulás az adatokból vagy a nem megfelelő modell alkalmazásából adódik.

Az elektrokémiai méréseket kiegészítésére olyan **felület- és szerkezet vizsgálati** méréseket végeztünk, amelyek segítségével a fémoldódás során keletkező termékek összetételét (EDS), szerkezetét (TEM és elektron diffrakció) és a felület morfológiáját (AFM, STM, SEM) megismerhettük.

Az új tudományos eredmények összefoglalása

A cink korróziós termékeinek morfológiáját és korrózióvédő hatását meghatározó tényezők vizsgálatát három gyakorlatilag fontos modellrendszeren végeztem. A vizsgálatok eredményei a következők:

1) A korróziós közeg Zn^{2+} -ion tartalmának hatása a korrózió megjelenési formájára

Modelleztem a Zn^{2+} -ionok hatását a korróziós réteg képződésének, szerkezetének, morfológiájának kialakulására. Modellanyagként 5 pH-jú $0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $ZnSO_4$ -ot is tartalmazó $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban korrodálódott cink egykristályt használtam. Elektrokémiai impedanciaspektroszkópai és morfológiai vizsgálatok alapján a korrózió megjelenését és kinetikáját a sima polikristályos cinkével hasonlítottam össze.

a) Oldott oxigént tartalmazó $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatba merülő megfelelően sima felületű cinkre (egykristály, polikristály vagy fényes galvánbevonat) az egyenletes korrózió a jellemző. A különböző időtartamú korrózió után mért impedanciadiagramokon megjelenő, az aktív oldódásra jellemző induktív hurkok fokozatosan eltűntek, amelyet az oxidkiválás miatt az aktív oldódási centrumok számának csökkenésével és egy egyenletes oxidréteg kialakulásával magyaráztam.

b) Zn^{2+} -iont tartalmazó oldatban kezelt, az oldódási-leválási cserereakció következtében aktívabb, feldurvult cinkfelületen $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban a korrózió sebessége várhatóan nagyobb volt, mint sima cinkfelületeken, de a cinkezés hatással volt az

oldódás, oxidképződés kinetikájára is. Még hosszabb korrózió után sem volt mérhető egyenletes rétegnövekedésre jellemző impedancia válaszfüggvény. Az impedanciadiagramokon megjelenő induktív hurkok alapján feltételeztem, hogy nagyszámú aktív oldódási centrum alakult ki a felületen, ami arra utal, hogy a cinkoldódás adszorbeált $Zn(I)_{adsz}$ és $Zn(II)_{adsz}$ köztitermékeken keresztül anionok részvételével is számottevően történik, nemcsak közvetlen felületi reakcióban. Az aktív oldódás katalitikus jellege miatt az oldódási-kiválási mechanizmussal is számolni kell.

c) Az atomi erőmikroszkópos (AFM) és *in-situ* elektrokémiai pásztázó alagútmikroszkópos (EC-STM) vizsgálatok igazolták, hogy cink egykristályon az oldódás az atomi lépcsők mentén irányítottan következik be.

d) Újrácinkezett felületen az oxid kezdetben a kristálylapokon irányítottan növekszik és blokkolódik az oldódási szempontból aktív kristályéleken. Az oxid a sok kristálycsíra miatt lokálisan nő és oldalirányban nem olvad össze.

e) Az egykristály cink felületén Na_2SO_4 oldatban kialakuló egyenetlen vastagságú, de tömör oxid nő. Újrácinkezett felületen, pedig a kialakuló oxid átlagosan 7 μm -es rendezetlenül elszórt oxid-, hidroxid- és sókristályokkal borított. Ez a szerkezet és összetétel jellemző a fehérrozsdára is.

2) O_2 redukciókor keletkező hidrogén-peroxid katalitikus bomlásának kimutatása Zn/ZnO korróziós rétegeken

A korróziós réteggel borított cinken vizsgáltam az oxigénredukció kinetikáját 10,5 pH-jú oxigénnel telített $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ borát puffer illetve $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2HPO_4 - vagy $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2SO_4 tartalmú $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ borát puffer oldatokban. A korróziós réteg állapotát az oxigénmentesített oldatokban felvett potenciodynamikus görbékkel jellemeztem. Az oxigénredukcióban keletkező adszorbeált hidrogén-peroxid redukciójára és a cink-oxid által katalizált bomlására állítottam fel modellt.

a) Oxigént nem tartalmazó oldatokban felvett anódos passziválódási görbék az irodalomban található eredményekkel összhangban azt jelzik, hogy a borát puffer-oldatban kialakuló tömör cink-oxid réteg védőképessége HPO_4^{2-} jelenlétében ezen ionok rétegbe való beépülése miatt nő, viszont SO_4^{2-} jelenlétében a bázikus szulfát jobb oldhatósága miatt csökken.

b) Mindhárom anion-tartalmú oldatban O_2 jelenlétében a cink spontán passziválódik. A bemelegítési idő növekedésével a korróziós réteg egyre vastagabb lesz, szerkezete is átalakul

(az oxid/elektrolit felületen hidroxidosodik, hidrogén-peroxid adszorpciója vagy beépülése miatt blokkolódik), és elektronvezetése csökken, az oxigénredukció túlfeszültsége nő.

c) Meghatároztam az O_2 redukció látszólagos töltésszámát széles potenciáltartományban a redukciós áramok fordulatszám-függésének analizálásával. A sima polikristályos aranyelektrodon meghatározott Levics-konstansok segítségével megállapítottam, hogy az első határáram szakaszon, a cinkoxidon $n \leq 2$, míg a negatívabb potenciálokon a redukált cinken $n \sim 4$. Az első határáram szakaszon a $j_{lim} - \sqrt{f}$ ábrázolások egyenest adnak, de nem elhanyagolható nagyságú tengelymetszetük nem magyarázható az oldat esetleges szennyezéseivel. A második lépcső tisztán diffúziós jellegű volt, kivéve a cink oxid redukciójának megfelelő potenciálon.

d) Meghatároztam a cink korróziós rétegen és az aranyelektrodon az $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ redukció töltésátlépési, Tafel-egyenesének paramétereit, amiből meghatároztam az elektródreakció csereáramát 10,5 pH-n: aranyra $j_o (2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} A \cdot cm^{-2}$, Zn/ZnO-ra $(4,1 \pm 1,4) \cdot 10^{-9} A \cdot cm^{-2}$ adódott. A Tafel-konstansok közel -0,12 V-os értéke mindkét esetben arra utal, hogy az első elektron felvétele a sebesség-meghatározó lépés.

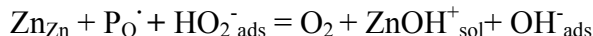
e) A Pt/Zn forgó gyűrűs korongelektrodon nem volt jelentős nagyságú peroxid oxidációs áram kimutatható. Ez arra utalt, hogy a peroxid vagy tovább reagál a cink-oxid korongon vagy nem távozik el a korongról. Ennek kimutatására az oldathoz adagolt hidrogén-peroxid jelenlétében végeztem polarizációs méréseket. Megállapítottam, hogy a felületen kialakuló cink-oxid korróziós rétegen -1,13V-nál pozitívabb potenciálon nem redukálódik a peroxid, azaz nem valószínű a közvetlen négy-elektronos lépés az oxigénredukció mechanizmusában, de nem adhat jelentős járulékot a peroxid elektrokémiai közvetlen tovább redukciója sem.

f) A cink-oxid korróziós termékekkel borított katódosan polarizált cinkelektrodon a mért elektródimpedancia leírására 20 kHz és 0,1 Hz frekvenciatartományban megadott analóg helyettesítő kapcsolás: $R_s - (C_f \parallel R_f) - (C_{HF} \parallel CPE \parallel (R_{ct} - W_{INF}))$ ahol C_{HF} az oxid kiürülési rétegének és az oxid/elektrolit határfelület kettősréteg kapacitásának soros eredője. A $C_f \parallel R_f$ tag az oxidréteg-, a $C_{HF} \parallel CPE \parallel R_{ct} - W_{INF}$ tag pedig az oxid/elektrolit határfelület kettős rétegeinek töltődését és a korróziós folyamatot írja le. A $R_{ct} - W_{INF}$ tag az oxigén redukció sebesség-meghatározó lépését írja le. A komplex nemlineáris legkisebb négyzetek módszerével kapott tértöltés réteg kapacitásból a $c_{sc}^{-2} - E$ Mott-Schottky ábrázolás segítségével

megbecsültem az elektronkoncentrációt, amely a különböző oldatokban $3,6 \cdot 10^{21}$ - $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ között volt, jellemzően a félfémes tulajdonságú cink-oxidra.

g) A passzív rétegen a nagyfrekvenciás kapacitás a korróziós potenciáltól -1 V-ig növekedést mutat. A passziválódási potenciálnál negatívabb potenciálon, azaz -1 és -1,15 V között a kapacitás értéke nem növekszik, konstans marad az oxigénredukció szempontjából aktívabb filmekben, vagy enyhén csökken kevésbé aktív cink-oxid rétegeken. -1,2 V-tól a kapacitás ismét növekszik, ami már a cink-oxid redukciójával hozható kapcsolatba. Mivel a -1 és -1,15 V potenciál közel esik cink-oxid passzív filmek lúgos közegekben meghatározott üres sáv potenciáljához, ezért a tapasztalt kapacitás plató az oxidban nem egyenletesen eloszló, energetikailag a félvezető tiltott sávjában lokalizált donornívók (amiket ponthibák képviselnek) töltésével és a ponthibák részvételével redoxi reakció lejátszódásával hozható kapcsolatba.

h) A kételektronos lépcsőn tapasztalható nem-diffúziós jellegű tengelymetszet áram és a -1 és -1,15 V közti kapacitás-plató megjelenése alapján az adszorbeált HO_2^- diszproporciós reakciójára a cink-oxid lokalizált energianívóval rendelkező ponthibái (rácsközi Zn_i^+ , üres oxidion rácshely V_O) által katalizált elektrokémiai reakció utat állítottam fel. A bruttó diszproporciós reakció:



ahol $\text{P}_O \cdot$ jelöli az oxidion üres rácshelyen ülő peroxid-iont, amely egyszeresen pozitív rácshibát jelent a cink-oxid rácsban. Ez a felületen képződő cink-peroxid bomlási reakciójának felel meg. Fontos megjegyezni, hogy a rácsközi Zn_i^+ aminek részvételével a cink-oxid rács degradálódik-, pl. a Zn_i^+ -nak az O_2 -nel történő reakciójában regenerálódik, a rácsban levő Zn_{Zn} cinkionná. Vagyis a peroxid bomlásakor a cink-oxidon oldódási és kiválási folyamatok mennek végbe.

i) Kimutattam, hogy a HO_2^- elektrokémiai redukciója -1,2 V-tól – még a cink-oxid katódos redukciós csúcsánál (-1,35 V) pozitívabb potenciálon valószínűleg azért válik lehetővé, mert ezen a potenciálon már a félfémes cink-oxid felületén akkumulációs réteg kialakulásával tovább nő az elektronkoncentráció. Ha figyelembe vesszük, hogy az akkumulációs réteg a rácsközi cink atomok megjelenésével a cink-oxid részleges redukcióját jelenti, akkor belátható, hogy a HO_2^- redukciója korróziós lépésben is történhet. Mind az elektrokémiai diszproporciós rácshiba-mechanizmus mind a cink korrózióval történő peroxid-redukció a cink-oxid réteg sérülését, lyukadását okozhatja.

3) Zn-(20-30)%Sn elektrolitikus ötvözetbevonat korróziós kinetikájának jellemzése

Vizsgáltam, hogy a 20-30% óntartalmú Zn-Sn elektrolitikus ötvözetbevonat egyesíti-e a passzív réteg korróziósebesség-csökkentő hatását és a cinktartalom miatti katódos védőhatást. A vizsgálatokat levegőzött és levegőmentesített $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_4 oldatban végeztem és a tulajdonságokat a tiszta cink és ónéval hasonlítottam össze.

a) Transzmissziós elektronmikroszkópos keresztmetszeti felvételek és elektron diffrakciós vizsgálatok kimutatták, hogy az eutektikus öntött ötvözetből eltérően, az elektrolitikus ötvözet nem egyensúlyi szerkezetű. Mikrostruktúrája nanokristályos cinkben dús és amorf, valószínűleg az ónban különböző mértékben dúsult fázisok keveréke. Ez a finomabb mikrostruktúra jobban fedő korróziótermékek kiválását teszi lehetővé, amit a következő vizsgálati eredmények támasztanak alá.

b) Meghatároztam a hidrogénfejlődéssel, illetve az oldott oxigén redukciójával történő korróziós folyamat anódos és katódos részlépéseinek Tafel-konstansait. Ennek alapján megállapítható, hogy oxigén távollétében a cinken porózus oxidréteg keletkezik. Ezen a rétegen a hidrogénleválás töltésátlépési kontrollal megy, míg a fémoldódás a Zn/Zn^{2+} reakció kvázi-egyensúlya miatt diffúziókontrollált.

c) A Zn-20-30%Sn ötvözeteken függetlenül a depolarizátor minőségétől a katódos folyamatok sebesség-meghatározó lépése a diffúzió, az anódos folyamatoké a töltésátlépés. Ez a hatás a cink kioldódása során keletkező n-típusú félvezető tulajdonságú Zn/ZnO és Sn/SnO/SnO₂ egyenletesen tapadó, viszonylag tömör bevonat okozza, amelyen a katódos folyamatok sebessége jelentősen lecsökken. Az ötvözet korróziós potenciálja emiatt és a cinktartalom miatt csak kissé tolódik el pozitívabb potenciálok felé, azaz megmarad az aktív védelem lehetősége.

d) Elektrokémiai impedanciaspektroszkópia módszerével a félvezető réteg tértöltés kapacitását igyekeztem meghatározni a potenciál függvényében. Mivel a potenciálváltoztatás kihatással lehet az oxid állapotára is, ezt stacionárius és dinamikus elektródimpedancia mérésekkel ellenőriztem. A Mott-Schottky $c_{sc}^{-2}-E$ ábrázolás segítségével meghatározott elektrondonor koncentráció értéke $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ -nek adódott, amely közepesen szennyezett n-típusú félvezető cink-oxid, SnO₂-ra jellemző. Ezek a mérések bizonyíthatják, hogy az elektrolitikus Zn-(20-30)%Sn ötvözetbevonat kisebb korróziósebességét a tömörebb, jobban tapadó keverékkoxidok (Zn/ZnO és Sn/SnO/SnO₂) okozhatják. Mivel az ötvözet korróziós potenciálja $\sim 0,4 \text{ V}$ -tal negatívabb, mint ugyanebben az oldatban az ón korróziós potenciálja,

ezért feltételezhető, hogy az ónoxidok képződési mechanizmusa lényegesen eltérhet az ötvözetten.

Az értekezés alapját képező közlemények

1. **Zs. Pilbáth**, L. Sziráki, The mechanism of oxygen reduction on zinc corrosion films in alkaline borate solutions, *Electrochim. Acta* - közlésre beküldve (2006)
2. L. Sziráki, E. Szócs, **Zs. Pilbáth**, K. Papp, E. Kálmán, Study of the initial stage of the white rust formation on single crystal zinc by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3743
3. **Pilbáth Zs.**, Sziráki L., Szócs E, Papp K., A cinkoxid korróziós védőképessége a gyakorlati alkalmazások tükrében, *Korróziós figyelő*, **41** (2001) 3-10.
4. **Pilbáth Zs**, Sziráki L., Investigarea electrochimică a acoperirilor galvanice de Zn-Sn prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică. *Revista de chimie*, **51**, (2000), 739-744.
5. Sziráki L., **Pilbáth Zs.**, Cziráki Á., Zn és Zn-Sn galvánbevonatok korróziójának összehasonlító vizsgálata elektrokémiai impedanciaspektroszkópiai módszerrel, *Korróziós figyelő*, **40** (2000) 43-49.

Előadások és poszterek jegyzéke

1. Sziráki L., Cziráki Á., **Pilbáth Zs.**, Vértesy Z, Kiss L., A comparative corrosion study of Zn and Zn-Sn electrodeposits, *Korrózió, korrózió- és környezetvédelem*, Budapest 1999. március 2-3.
2. Sziráki L., Szócs E., **Pilbáth Zs.**, Papp K., Kálmán E., A fehérrozsa képződés kezdeti stádiumának vizsgálata egykristály cinkelektrodokon EIS, STM/AFM és SEM/EDS vizsgálatokkal, *OAAAKK*, Balatonfüred. 1999. október 10-13 Abstract
3. Sziráki L., Szócs E., **Pilbáth Zs.**, Papp K., Kálmán E., A fehérrozsa képződés kezdeti stádiumának vizsgálata egykristály cinkelektrodokon EIS, STM/AFM és SEM/EDS vizsgálatokkal, *VEKKOR*, Balatonfüred. 1999. október 8-11 Abstract
4. **Pilbáth Zs.**, Sziráki L., Zn és Zn-Sn galvánbevonatok korróziójának vizsgálata elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával, *EMT Vegyészkonferencia*, Kolozsvár. 1999. november 6-8 Abstract ISBN 973-9003-59-0, 42-45.

5. **Zs. Pilbáth**, L. Sziráki, Study of the O₂-reduction on Zn corrosion films by electrochemical impedance spectroscopy, *EMCR 2000 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Május 28. – Június 1, Abstract, No. 38 p. 54, 2000 és Proceeding CD paper No. 160 - közlemény
 6. L. Sziráki, E. Szócs, **Zs. Pilbáth**, K. Papp, E. Kálmán, Study of the initial stage of the white rust formation on single crystal zinc by EIS, STM/AFM and SEM/EDS techniques, *EMCR 2000 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research*, Budapest, Május 28. – Július 1, 2000. Abstract No. 138, p.54, 2000 Proceeding CD paper No. 138 - közlemény.
 7. **Pilbáth Zs**, Sziráki L., ZnO korróziós réteg hatása az O₂-redukció mechanizmusára lúgos oldatokban, *EMT Vegyészkonferencia*, Félixfürdő, 2001. november 26-28. ISBN 1454-0746, 127-129
 8. Pilbáth Zs., Zn és Zn-Sn galvánbevonatok korróziójának vizsgálata elektrokémiai impedanciaspektroszkópiával, Budapest, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, *Doktori beszámoló*, (1998)
 9. Pilbáth Zs., Zn és Zn-Sn ötvözet bevonatok elektrokémiai vizsgálata - *EMT* beszámoló dolgozat (2000)
 10. Sziráki L., Pilbáth Zs., Korróziós és módosított fémoxid filmek hatása néhány elektródfolyamatra, *Magyar Tudományos Akadémia Elektrokémiai Munkabizottság tudományos ülése*, Budapest, Eötvös Lóránd Tudományegyetem, 2000. december 18.
- Díj:** A Magyar Korróziós Szövetség Kurt Schwabe alapítvány III díja, A cink-oxid korróziós védőképessége a gyakorlati alkalmazás tükrében (2000)