

MILORAD V. TOMIĆ¹, MARIJA G. RIĐOŠIĆ¹,
MIOMIR G. PAVLOVIĆ¹, MIROSLAV JOKIĆ¹, JELENA BAJAT²

Originalni naučni rad

UDC:669.58:620.193

Uticaj hrapavosti Zn-Mn prevlaka na korozionu postojanost

U ovom radu je vršeno elektrohemijsko taloženje Zn-Mn prevlaka iz četiri rastvora, merena je njihova hrapavost i koroziona postojanost. Korišćene su katode od čelika nepoznatog sastava koje su podvgnute hemijskoj pripremi pre taložena dvojnih prevlaka Zn-Mn elektrohemijskim putem, a korišćene su anode od cinka čistoće 99,99%. Dvojne Zn-Mn prevlake su elektrohemijski taložene 15 minuta iz svih rastvora pri gusinama struje 1A/dm², 2A/dm² i 4 A/dm². Svi eksperimenti su izvođeni galvanostatski (pri konstantnoj struci) u elektrohemijskoj ćeliji zapremine 500 cm³ i na sobnoj temperaturi.

Hrapavost elektrohemijski taloženih prevlaka Zn-Mn merena je uređajem TR200, a koroziona postojanost taloženih prevlaka određivanjem spektroskopije elektrohemijiske impedance (SEI). Rezultati pokazuju da najmanju hrapavost imaju prevlake taložene pri gusinu struje 2 A/dm² iz svih rastvovora. Izuzetak je rastvor 3 sa odnosom [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2 kod koga je hrapavost najmanja u odnosu na sve rastvore i kreće se od 0,71 – 0,875 µm, anajmanja je pri gusinu struje 4 A/dm² i iznosi 0,71 µm. Na osnovu elektrohemijiskih merenja utvrđeno je da je koroziono najpostojanija prevlaka Zn-Mn taložena pri gusinu struje od 2 A/dm² iz svih rastvora i pri gusinu struje 4 A/dm² iz rastvora 3 sa odnosom [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2. To govori da je koroziona postojanost u direktnoj vezi sa hrapavošću i kompaktnosti Zn-Mn prevlake. Koroziono su najpostojanije prevlake sa najmanjom hrapavošću.

Ključne reči: brzina korozije, elektrohemijsko taloženje, gusina struje, hrapavost, spektroskopija elektrohemijiske impedanse

UVOD

Elektrohemijsko taloženje prevlaka legura Zn na čeliku u poslednjoj deceniji je privuklo veliku pažnju posebno u automobilskoj industriji, kao osnova pre nanošenja organskih prevlaka [1-10]. Zbog povećanih zahteva da prevlakte legura Zn budu dobra osnova za organske prevlakte i zaštita za duži radni vek, kao i dobra zamena za toksičnu prevlaku kadmijuma [11-14]. Ako legura cinka ima dovoljno veliku količinu cinka ona još uvek može da ima dovoljno negativan potencijal u odnosu na čelik, a ipak, pružaju bolju zaštitu od korozije od samog cinka [12].

Neki autori su pokazali da u agresivnim sredinama gde su prisutni natrijumhlorid i sumpor-diosksid, prevlaka legure Zn-Mn pokazuju bolju otpornost na koroziju [14-17]. Danas se organski premaž nanosi na površine metalnih prevlaka u cilju stvaranja otpornijeg sistema zaštite od korozije [17, 18]. Cilj ovog rada je bio elektrohemijsko dobijanje kvalitetne i jeftine prevlake (legure), dobrih zaštitnih osobina i korozione postojanosti, kao i dobijanje netoksične prevlake sa izuzetnim hemijskim i mehaničkim osobinama. Takođe, jedan od ciljeva istraživanja je bilo iznalaženje optimalnih uslova za elektrohemijsko taloženje prevlake Zn-Mn legure, koja je ekološki prihvatljiva i sa dobrom korozionom postojanošću, kao i određivanje optimalnog odnosa

Zn i Mn u rastvoru za dobijanje koroziono najpostojanije prevlake i da se ispitaju uticaj hrapavosti istaloženih prevlaka na njihovu korozionu postojanost.

EKSPERIMENTALNI DEO

Kao radna elektroda za taloženje legure Zn-Mn korišćena je pločica od čelika nepoznatog sastava dimenzija 3 x 3 cm. Kao anoda korišćen je cink čistoće 99,99%. Pre taloženja prevlake vršena je priprema uzorka na sledeći način: odmašćivanje de terđentom, ispiranje protočnom i destilovanom vodom, hemijsko odmašćivanje u rastvoru (NaOH 35g/dm³, Na₂CO₃45g/dm³, Na₃PO₄ x 10H₂O 4g/dm³) na temperaturi od 85°C u trajanju od 15 minuta, ispiranje protočnom i destilovanom vodom, nagrizanje u 20%H₂SO₄ na temperaturi od 65°C u trajanju od 60 sekundi, ispiranje protočnom i destilovanom vodom, ispiranje alkoholom, sušenje i merenje uzorka(početna masa).

Na ovako pripremljene uzorce čelika (katode) taložene su prevlakte legure galvanostatski pri gusinama struje od 1; 2 i 4 A/dm² na sobnoj temperaturi. Korišćena je elektrohemijiska ćelija zapremine 0,5 dm³. Nakon taloženja prevlake uzorci su ispirani u protočnoj i destilovanoj vodi, a potom sušeni ventilatorskom grejalicom u trajanju od 15 minuta. Korišćeni su hloridni rastvori za taloženje prevlaka, pH=5,0; prikazani u tabeli 1.

Pri korozionim merenjima kao pomoćna elektroda je korišćena DSA TiO₂-RuO₂, a kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) i svi potencijali su prikazani u odnosu na nju. Sve korišćene hemikalije su p.a čistoće, i rastvori su pravljeni sa dva puta destilovanom vodom. Svi eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi.

Adrese autora: ¹Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska, ²Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd, Srbija

Primljeno za publikovanje: 23. 06. 2014.

Prihvaćeno za publikovanje: 19. 09. 2014.

Tabela 1 - Rastvori za taloženje

Sastav rastvora	R1 (mol/dm ³)	R2, (mol/dm ³) [Mn ²⁺]:[Zn ²⁺]=1:1	R3, (mol/dm ³) [Mn ²⁺]:[Zn ²⁺]=1:2	R4, (mol/dm ³) [Mn ²⁺]:[Zn ²⁺]=2:1
KCl	3	3	3	3
H ₃ BO ₃	0,42	0,42	0,42	0,42
ZnCl ₂	0,45	0,45	0,45	0,45
MnCl ₂ ·4H ₂ O		0,45	0,25	0,9
Radni uslovi	<ul style="list-style-type: none"> • gustina struje 1 A/dm²; 2 A/dm² i 4 A/dm² • temperaturna sobna • bez mešanja elektrolita 			

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 2 dat je prikaz izmerenih parametara hrapavosti na dužini puta od 0,8mm, za prevlake taložene iz četiri rastvora pri gustinama struje 1; 2 i 4 A/dm² gde su: Ra-aritmetička sredina devijacije profila; Rq-kvadratni korijen aritmetičke sredine

kvadrata devijacije profila; Rz-maksimalna visina profila; Ry (DIN) maksimalna visina profila; Rt-ukupna visina vrh, dno; Rp-maksimalna visina vrha profila; Rm-maksimalna dubina dna profila; Sm-srednji razmak elemenata profila; S-središnji razmak lokalnih vrhova profila; Sk-kosina profila.

Tabela 2 - Izmereni parametri hrapavosti taloženih prevlaka

Rastvor	j(A/dm ²)	Ra(μm)	R								
I	1	1,901	2								
	2	0,612	0								
	4	1,575	2								
	1	1,901	1								

Na slici 1 dat je grafički prikaz hrapavosti elektrohemski taloženih Zn-Mn prevlaka.

Iz tabele 2 i sa slike 1 može se videti da je hrapavost najmanja (0,71-0,875 μm) kod prevlaka taloženih iz rastvora 3 gde je odnos [Mn²⁺]:[Zn²⁺] = 1:2. Najveću hrapavost imaju prevlake taložene iz rastvora 4. sa odnosom [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=2:1. To znači da povećanje koncentracije mangana u rastvoru i leguri daje veću hrapavost prevlake.

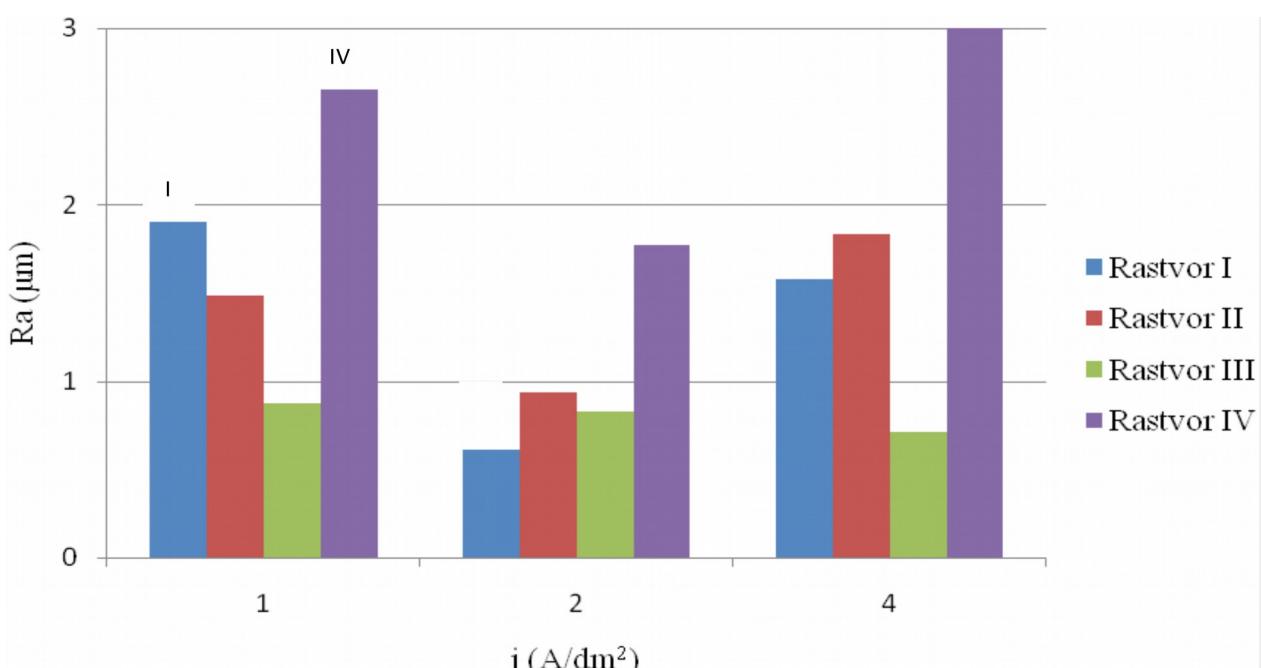
Takođe se vidi da se pri gустини struje taloženja od 2 A/dm² dobijaju prevlake sa najmanjom hrapavošću koja se kreće od 0,612-1,775 μm. Na slici 2.a-c. dat je prikaz snimljenih dijagrama hrapavosti

i mikrofotografski prikaz prevlaka taloženih iz rastvora 1. Snimljeni dijagrami hrapavosti i mikrofotografski prikaz za prevlake taložene iz rastvora 2,3 i 4 je veoma sličan prikazanom na slici 2, a iz tehničkih razloga neće biti prikazani u ovom radu.

Opšti vizuelni utisak sa mikrofotografijama na slikama 2 a-c. pri uvećanju 35 puta je da se dobijaju kompaktne i homogene prevlake iz rastvora 1. pri svim korišćenim gustinama struje. Sa povećanjem gустине struje menja se struktura, izgled i boja prevlake, kao i hrapavost. Boja prevlake se menja sa povećanjem gустине struje od tamnije sive do svetlo sive koja poprima nijanse plaveboje.

Na prevlakama taloženim pri manjim gustinama struje uočljivi su defekti na samoj prevlaci, a sa povećanjem gustine struje dobijaju se kompaktnije prevlake i defekti su manje uočljivi. Prevlake taložene pri gustinama struje $2\text{A}/\text{dm}^2$ i $4\text{A}/\text{dm}^2$ su kompaktne i sitnozrne. Takođe, primetno je da su

prevlake taložene iz rastvora 2 i 3 kompaktne i manje hrapave. Veoma slična struktura i izgled se dobijaju iz sva četiri korišćena rastvora, što potvrđuju i parametri izmerene hrapavosti prikazani u tabeli 2.



Slika 1 - Grafički prikaz hrapavosti elektrohemički taloženih Zn-Mn prevlaka

Koroziona stabilnost istaloženih prevlaka ispitivana je merenjem spektroskopske elektrohemijiske impedance (SEI) pomoću potencijostata/galvanostata/ZRA Gamry Series GTM 750 u 3 % rastvoru NaCl.

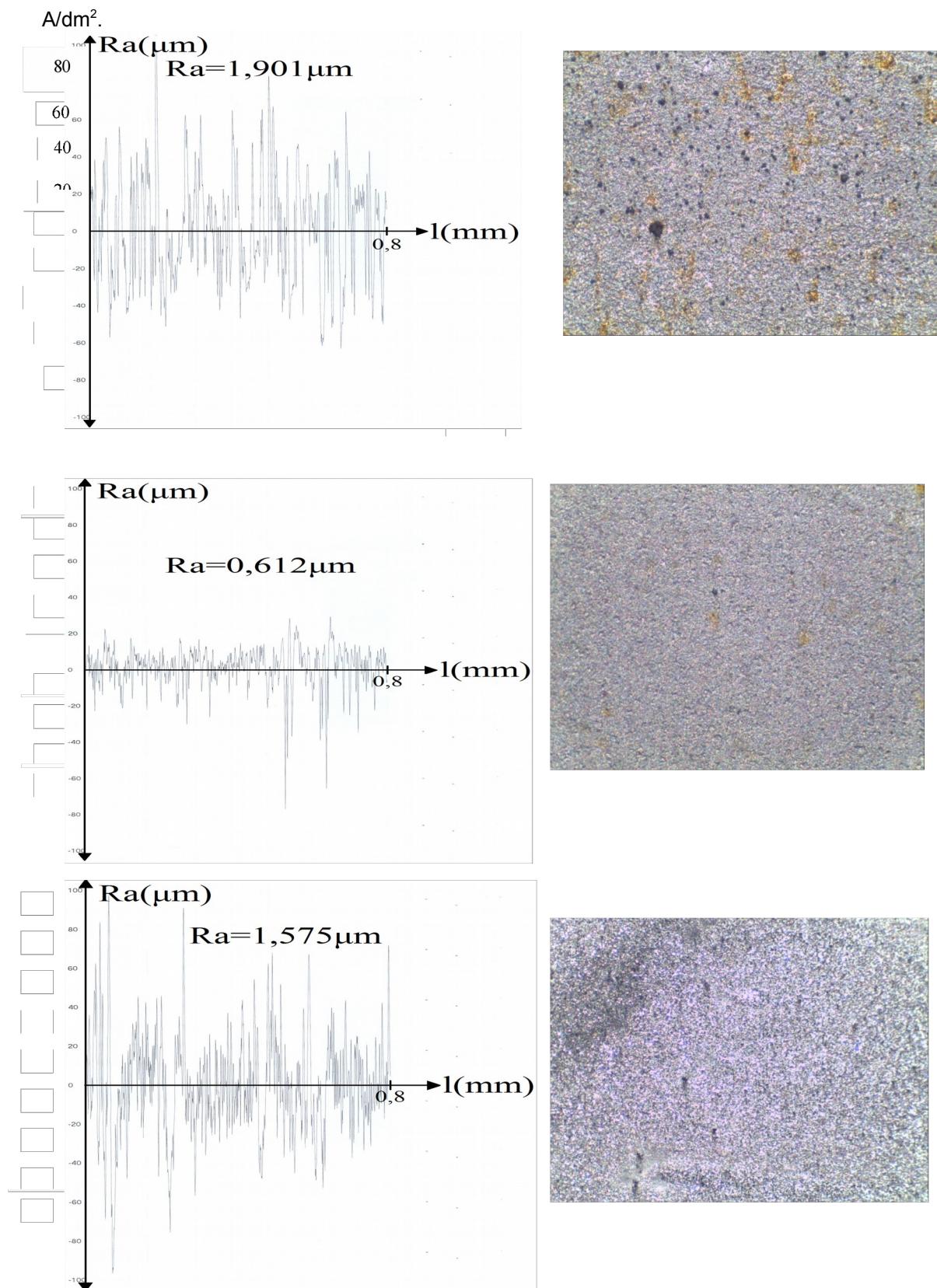
Na slici 3 prikazani su grafici zavisnosti – Z_{imag} od Z_{real} (Nyquist-ove krive) snimljene spektroskopijom elektrohemijiske impedancije za Zn-Mn prevlake taložene iz rastvora 1-4 u zavisnosti od gustinu struje sa kojom je taložena Zn-Mn prevlaka.

Sa slike 3 (a-d) može se videti da je koroziona postojanost prevlaka dobijenim taloženjem iz rastvora 1. u kome nema mangana, manja nego koroziona postojanost prevlaka dobijenim taloženjem iz rastvora 2, 3 i 4 koji sadrže mangan. To se može zaključiti na osnovu $-Z_{\text{imag}}$, koje se kreće do 130Ω za prevlake dobijene taloženjem iz rastvora 1, dok $-Z_{\text{imag}}$ za prevlake iz ostalih rastvora koji sadrže mangan ide i preko 200Ω . Ovo znači da mangan u leguri sa cinkom povećava korozionu postojanost prevlake.

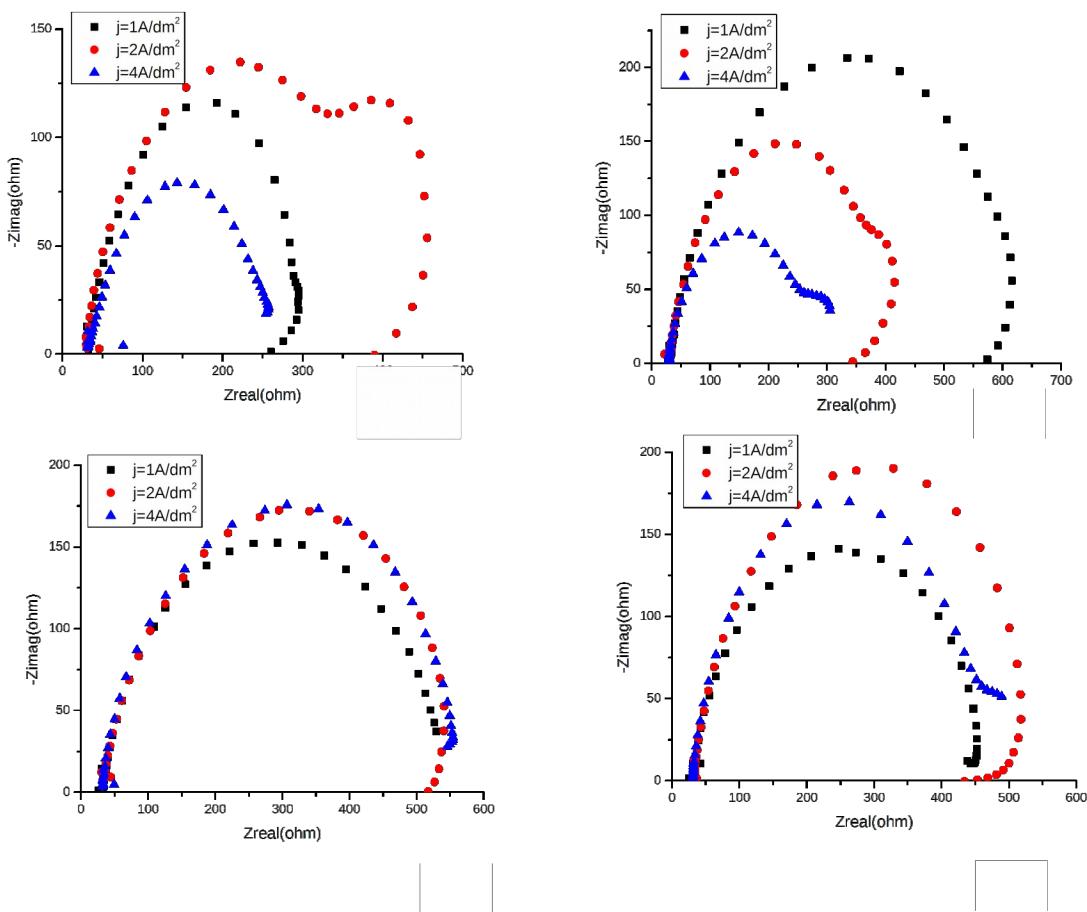
Koroziono najpostojanija prevlaka cinka iz rastvora 1. se dobija pri gusini struje taloženja od $2\text{A}/\text{dm}^2$ (slika 3a). Sa dodatkom mangana u odnosu

$[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$ (rastvor 2) dobijaju se koroziono postojanje prevlake pri manjim gustinama struje taloženja od 1 i $2\text{A}/\text{dm}^2$ (slika 3b). Menjanjem odnosa mangana i cinkana $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$ (rastvor 3) dobijaju se koroziono postojanje prevlake pri svim gustinama struje (slika 3c), što je u skladu sa parametrima izmerene hrapavosti. Izmerena je najmanja hrapavost prevlaka taloženih iz rastvora 3 $\text{Ra} = 0,71 - 0,875 \mu\text{m}$. Kod četvrtog rastvora (slika 3d) gde je odnos $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 2:1$ iz kog je taložena dvojna legura Zn - Mn vidi se da se koroziono najpostojanje prevlake dobijaju pri većim gustinama struje (2 i $4\text{A}/\text{dm}^2$). Takođe, da se primeti da pri odnosu $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$ (rastvor 3) se dobijaju koroziono najpostojanje prevlake taložene pri gustinama struje od 2 i $4\text{A}/\text{dm}^2$. Za ove prevlake $-Z_{\text{imag}}$ se kreće oko 200Ω , što govori da je ova prevlaka legure cinka koroziono znatno postojanja od same prevlake cinka. Generalno gledano rezultate SEI vidi se da su prevlake legura cinka postojanje od čiste prevlake cinka i da su koroziono postojanje prevlake kod kojih je izmerena manja hrapavost. Prevlake taložene iz rastvora 3. imaju najmanju hrapavost i najveću korozionu postojanost. S toga se može zaključiti da je u rastvoru za talo-

ženje prevlake legure Zn-Mn optimalan odnos $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}] = 1:2$, kao i gustina struje taloženja prevlaka od 2 i 4



Slika 2 – Dijagrami hrapavosti i mikrofotografski prikaz (uvećanje 35x) Zn-Mn prevlaka taloženih iz rastvora 1, a) $1\text{A}/\text{dm}^2$; b) $2\text{A}/\text{dm}^2$; c) $4\text{A}/\text{dm}^2$



Slika 3 - Nyquist-ovdijagram za Zn –Mn prevlake u zavisnosti od gustine struje taložene iz a) rastvora 1, b) rastvora 2, c) rastvora 3, d) rastvora 4.

ZAKLJUČCI

Iz sva četiri korišćena rastvora pri svim korišćenim gustinama struje dobijaju kompaktne i homogene prevlake. Sa povećanjem gustine struje menjaju se struktura, izgled i boja prevlake. Na prevlakama taloženim pri manjim gustinama struje $1\text{A}/\text{dm}^2$ uočljivi su defekti na samoj prevlaci, a sa povećanjem gustine struje taloženja dobijaju se kompaktnejne prevlake i defekti su manje uočljivi. Hrapavost prevlaka je najmanja kod prevlaka taloženih iz rastvora 3, gde je odnos $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$, a daleko najveća kod prevlaka taloženih iz rastvora 4, sa odnosom $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 2:1$. To znači da povećanjem sadržaja mangana u leguri daje hrapavije prevlake. Takođe se vidi da se pri gustini struje taloženja od $2\text{ A}/\text{dm}^2$ dobijaju prevlake sa najmanjom hrapavošću koja se kreće od $0,612$ do $1,775\text{ }\mu\text{m}$. Koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 1, u kom nema mangana, manja je nego koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 2, 3 i 4 koji sadrže mangan. To

se može zaključiti na osnovu $-Z_{\text{mag}}$, koje se kreće do 130Ω za prevlake dobijene iz rastvora 1, dok $-Z_{\text{mag}}$ za prevlake taložene iz ostalih rastvora je i preko 200Ω . To znači da mangan u leguri sa cinkom daje koroziono postojanje prevlake, tj. da je prevlaka legure koroziono postojanja od čiste prevlake cinka. Najpostojanija prevlaka pri gustini struje $1\text{A}/\text{dm}^2$ dobija se iz rastvora 2 ($[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$), dok se postojanje prevlake dobijaju iz rastvora 2, 3 i 4 taložene pri većim gustinama struje 2 i $4\text{A}/\text{dm}^2$. To govori da povećanjem sadržaja Mn u rastvoru i gusine struje taloženja prevlake dobijaju se koroziono postojanje prevlake legure Zn –Mn. Generalno najmanju hrapavost i najveću korozionu postojanost imaju prevlake taložene iz rastvora 3, pri svim gustinama struje ($[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$).

LITERATURA

- [1] M. Petrović, (2011) Master rad, Univerzitet u Beogradu.

- [2] M.M. Bučko, M.V. Tomić, S.I. Stevanović, M.G. Pavlović, J.B. Bajat, (2011) The Peculiarities of Electrochemical Deposition and Morphology of Zn-Mn Alloy Coatings Obtained From Pyrophosphate Electrolyte, Hemijska Industrija, vol. 65 br. 3, str. 295-303
- [3] J. B. Bajat, M. D. Maksimović, M.V. Tomić, M.G. Pavlović, (2012) The Study of Zn-Co Alloy Coatings Electrochemically Deposited by Pulse Current, Hemijska Industrija, vol. 66 br. 5., 749-757.
- [4] M. Pavlović, D. Stanojević, S. Mladenović, (2012) Korozija i zaštita materijala, TF Zvornik.
- [5] S. Mladenović, (1990) Korozija materijala, TMF, Beograd.
- [6] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, (1997) Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd.
- [7] M. V. Tomić, M. M. Bučko, V. B. Mišković-Stanković, M. G. Pavlović, J. B. Bajat, (2013) Epoxy cataphoretic coatings on steel modified by Zn-Mn alloys, Contemporary materials, Banja Luka, Ed. ANURS.Book of Abstracts., 93.
- [8] M. Pushpavanam, S. R.Natarajan. K. Balakrishnan, L. R.Sharma, (1991) Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys, J. Appl. Electrochem. 21., 642-645.
- [9] D. W. Baudrand, (2001) Aircraft Applications for Electroless Nickel Plate, Metal Fin. 33.
- [10] Ramesh S. Bhat, Udaya Bhat K., A. Chitharanjan Hegde, (2011) Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys, Anal. Bioanal. Electrochem., Vol. 3, No. 3, 302-315.
- [11] J. B. Bajat, A. B. Petrović, M. D. Maksimović, (2005) Electrochemical deposition and characterization of zinc-nickel alloys deposited by direct and reverse current, Journal of the Serbian Chemical Society, 70(12), 1427-1439.
- [12] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, (1997) An electrochemical investigation of passive layers formed on electrodeposited Zn and Zn-alloy coatings in alkaline solutions, Volume 42, Issue 2., 255–260.
- [13] Kautek, W., Sahre, M., Paatsch, W., (1994) Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings Electrochimica Acta, 39, 1151
- [14] G. D. Wilcox, D. R. Gabe, (1993) Electrodeposited Zinc Alloy Coatings, Corrosion Science, vol. 35., Nos 5-8., 1251 -1258.
- [15] M. Eyraud, A. Garnier, F. Mazeron, J. Crouzier, (1995) Morphology and composition of electrodeposited zinc-manganese alloys, Plat. Surf. Finish. 82., 63–70.
- [16] B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, (2002) Surf. Coat. Technol. 154., 294-303.
- [17] Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, (2009) Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, Corrosion Science 11., 2703-2715.
- [18] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, (2000) Recent developments in models for the interface between a metal and an aqueous solution, Electrochimica Acta , Volume 45, Issues 15-16., 2317-2674.

ABSTRACT

IMPACT OF ROUGHNESS OF Zn-Mn COATINGS ON CORROSIVE STABILITY

This paper involves electrochemical deposition of Zn-Mn coatings from four solutions. We measured their roughness and corrosion stability. We used cathodes made of steel of unknown composition that were licensed under the chemical preparation before the electrochemical deposition of dual-Zn-Mn coatings, and we also used the anode of zinc, purity of 99.99%. Dual Zn-Mn coatings were electrodeposited for 15 minutes from all of the solutions at a current densities of 1 A/dm², 2 A/dm² and 4 A/dm². All experiments were carried out galvanostatically (at constant current) in an electrochemical cell, volume of 500 cm³ and at room temperature.

The roughness of electrochemically deposited Zn-Mn coatings was measured by a TR200 device and corrosion stability of deposited coatings by determining the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The results show that the coatings with the smallest roughness are coatings deposited at a current density of 2 A/dm² from all of the solutions. The exception is solution 3 with the relation [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2 where the roughness is at the lowest level in comparison to all solutions, ranging from 0.71 to 0.875 µm, and the roughness is lowest at the current density of 4 A/dm² and is 0.71 µm. Based on electrochemical measurements, the corrosive most stable Zn-Mn coating is deposited at a current density of 2 A/dm² from all the solutions and at the current density of 4 A/dm² from solution 3 with a ratio of [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2. This suggests that the corrosion stability is related directly to the roughness and compactness of Zn-Mn coatings. When it comes to corrosion, the most stable coatings are those with the lowest roughness.

Keywords: corrosion rate, electrodeposition, current density, roughness, electrochemical impedance spectroscopy.

Scientific paper

Received for Publication: 23. 06. 2014.

Accepted for Publication: 19.09.2014.