

SAŠA MIĆIN¹, SANJA MARTINEZ², BORISLAV N. MALINOVIĆ³,
VEDRANA GROZDANIĆ⁴ ZORAN JANKOVIĆ⁵

Originalni naučni rad
UDC:620.197.5:669.5'24'25
doi:10.5937/ZasMat1502191M

Korozione karakteristike trojne legure ZnNiCo elektrohemijski istaložene korištenjem različitih anoda

Vršena su ispitivanja korozionih karakteristika elektrohemijski istaloženih metalnih prevlaka trojne legure ZnNiCo korištenjem različitih anoda prilikom taloženja. Analiza korozionih karakteristika je vršena pomoću polarografske metode i spektroskopije elektrohemijske impedance. Zbog različitih vrijednosti prenapona izdvajanja kiseonika, svaka od anoda daje različit napon ćelije koji raste redoslijedom MMO<Ti/Pt<BDD. Polarografska ispitivanja pokazala su najmanju brzinu korozije (88 $\mu\text{m}/\text{god}$) prevlake istaložene korištenjem Ti/Pt anode, dok su brzine korozije za preostale dvije prevlake približno dvostruko veće. Mjerenja impedancije pokazuju dvije vremenske konstante koje se mogu pripisati dielektričnim svojstvima sloja korozionih produkata i prevlake. Otpor oba sloja približno je dvostruko veći za prevlaku istaloženu korištenjem Ti/Pt anode.

Ključne riječi : trojna legura ZnNiCo, korozione karakteristike, anoda

1. UVOD

Dosadašnja istraživanja su pokazala da trojne legure ZnNiCo u odnosu na dvojne legure cinka i elemenata trijade gvožđa [1-7] imaju veću otpornost prema korozionim procesima [8,9]. Antikorozijske karakteristike zaštitnih prevlaka zavise od različitih faktora. Uslovi pod kojima se provodi elektrohemijsko taloženje zaštitnih metalnih prevlaka kao što su hemijski sastav elektrolita, koncentracija metalnih jona, gustina struje depozicije, anode, u velikoj mjeri utiču na korozione karakteristike metalnih prevlaka.

U ovom radu je ispitivan uticaj različitih dimenziona stabilnih anoda (DSA) na korozione karakteristike metalnih prevlaka trojne legure ZnNiCo, elektrohemijski taložene iz hloridnog kupatila. Uticaj korištenih anoda se ogledao u promjeni anodnog prenapona izdvajanja kiseonika a samim tim i uslova taloženja legura. U okviru ovoga rada nisu vršena određivanja vrijednosti prenapona izdvajanja kiseonika na korištenim anodama.

Dosadašnja istraživanja u primjeni različitih anodnih materijala su pokazala različite vrijednosti anodnog prenapona izdvajanja kiseonika [10-16].

Adrese autora: ¹Ekvator doo, Karađorđeva 12, Banja Luka, RS, BiH, ²Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, Zagreb, RH, ³Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Stepe Stepanovića 73, Banja Luka, RS, BiH, ⁴Istarska razvojna agencija IDA d.o.o., Centar za istraživanje materijala Istarske županije – METRIS, Zagrebačka 30, Pula, RH, ⁵Viz Zaštita, d.o.o, Banja Luka

Rad primljen: 12. 12. 2014.

Rad korigovan: 21. 02. 2015.

Rad prihvacen: 16. 03. 2015.

S obzirom da su parametri elektrodepozicije imali konstantne vrijednosti pri čemu je promjenljivu predstavljalo anodni materijal, moguće je pretpostaviti da se različite vrijednosti rezultata mjerenja napona elektrolitičke ćelije u toku elektrodepozicije odnose na promjenu anodnog prenapona izdvajanja kiseonika za dati elektrohemijski sistem.

Korištene su anode sačinjene od platine (Pt), mješavine metalnih oksida (MMO) i borom dopovanog dijamanta (BDD). Osim dimenzione stabilnosti važnu karakteristiku ovih anoda predstavlja različita anodna prenapetost izdvajanja kiseonika.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Elektrohemijsko taloženje legure ZnNiCo

Elektrohemijska ćelija je formirana od laboratorijske staklene čaše zapremine 600 ml, katode od komercijalnog čeličnog dekapiranog lima oznake Č.0147 te izvora istosmjernje struje (digitalni ispravljač Atten, APS3005SI, 30 V, 5A).

Hemijski sastav uzorka lima je određen pomoću AES (atomic emission spectrometer) metode, GDF (glow discharge flow) tehnikom, korištenjem uređaja LECO 500A te prikazan u tabeli 1.

Tabela 1 - Hemijski sastav uzorka čeličnog lima Č0147

C%	Mn%	Si%	P%	S%	Ni%
0,061	0,26	0,0399	0,0025	0,0073	0,0195
Cr3%	W%	Cu%	Al%	Ti%	
0,0294	0,0321	0,0295	0,0525	0,0007	
Co3%	Nb%	Pb%	Sn3%		
0,0144	0,0171	0,001	0,05		
As%	Zr%	B%	Fe%		
0,0004	0,0047	0,0006	99,36		

Korištene su sljedeće anode:

- Platinizovani titan (Ti/Pt) - Materijal anode je titan presvučen slojem platine u geometrijskoj formi mrežice, pri čemu su otvori (okca, *mesh*) tipa A (ital. V) proizvođača METAKEM GmbH, Njemačka (Ti-grade 2 ; 2,5 μm Pt).
- Miješani metalni oksid (MMO) – Prevlaka smješe oksida IrO₂ i RuO₂ na titanskoj podlozi u geometrijskoj formi mrežice (mesh tip A, METAKEM GmbH, Njemačka)
- Dijamant (BDD) – prevlaka dijamanta dopovana borom na podlozi od niobijuma u geometrijskoj formi mrežice (mesh tip B, METAKEM GmbH, Njemačka).

Taloženje je vršeno iz hloridnog elektrolita. Hemijski sastav elektrolita je prikazan u tabeli 2.

Tabela 2 - Hemijski sastav elektrolita korištenog za taloženje trojne legure Zn–Ni–Co

Komponenta	Molska masa g/mol	Molarna koncentracija (mol/L)
ZnCl ₂	136,315	0,4
NiCl ₂ x 6H ₂ O	237,71	0,04
CoCl ₂ x 6H ₂ O	237,93	0,04
NH ₄ Cl	53,4915	2,24
KCl	74,5513	1,61
C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇	258,069	0,034

Elektrolit korišten za depoziciju je pripremljen u laboratorijskim uslovima korištenjem p.a. hemikalija i destilovane vode provodljivosti 4 μS/cm. Odnos anodne i katodne površine je iznosio 2:1

Gustina struje taloženja je iznosila 3 A/dm².

Taloženje je vršeno na sobnoj temperaturi bez miješanja. Vrijeme taloženja je iznosilo 15 minuta.

Priprema osnovnog materijala je vršena mehaničkim poliranjem abrazivnim papirom oznaka 600, 800, 1200, odmaščivanjem u 100 % trihloretilenu i dekapiranjem sa HCl (1:1).

2.2. Debljina deponovane prevlake

Debljine deponovanih metalnih prevlaka legura mjerene su pomoću magnetnog mjerača debljine slojeva „MIKROTEST II/III - *magnetic coating thickness gauge*“, tip G II, prema standardima DIN 50981 & 50982, proizvođača ELEKTRO-PHYSIK, Njemačka.

Rezultati debljine deponovane metalne prevlake na osnovnom materijalu predstavljaju aritmetičku sredinu ukupnog broja mjerenja na jednom uzorku.

$$\bar{d} = \frac{\sum d}{n} \quad (1)$$

\bar{d} – aritmetička sredina, $\sum d$ – suma pojedinačnih izmjerenih debljina, n – broj mjerenja

2.3. Gustina istaložene prevlake

Gustina prevlake je izračunata pomoću mase i zapremine prevlake. Zapremina je određena pomoću aritmetičke sredine izmjerenih vrijednosti debljine sloja i površine sloja. Masa prevlake je određena prirastom mase uzorka prije i nakon taloženja.

$$\rho_{prevlake} [gdm^{-3}] = \frac{m[g]}{V[dm^3]} \quad (2)$$

$\rho_{prevlake}$ – gustina istaloženog sloja, m – masa istaloženog sloja, V – zapremina istaloženog sloja.

$$V(dm^3) = \bar{d}(dm) \times S(dm^2) \quad (3)$$

\bar{d} – srednja vrijednost debljine prevlake, S – površina istaložene prevlake.

$$m_{dep} = m_2 - m_1 \quad (4)$$

m_{dep} – masa istaloženog sloja (masa prevlake), m_1 – masa uzorka prije depozicije, m_2 – masa uzorka nakon depozicije.

2.4. Hemijski sastav istaloženih prevlaka

Analiza hemijskog sastava taloženih prevlaka vršena je metodom energetske disperzione spektrometrije (EDS metoda) pomoću visokorezolucijskog skenirajućeg elektronskog mikroskopa tip FEG QUANTA 250, proizvođača FEI, USA.

2.5. Iskorištenje struje elektrohemijskog taloženja i parcijalne gustine struje

Iskorištenje struje je izračunato na osnovu izraza [17]:

$$\eta(\%) = \frac{m}{m^* \cdot I \cdot t} \cdot 100 = \frac{m \cdot F}{I \cdot t} \sum \frac{c_i \cdot n_i}{M_i} \cdot 100 \quad (5)$$

η - iskorištenje struje; m - masa prevlake (g); t – vrijeme taloženja (s); I - jačina struje (A), F - Faradejeva konstanta, 96 485 Cmol⁻¹; m^* - ekvivalentna masa legure; c_i - maseni udio u prevlaci legure; n_i - broj razmijenjenih elektrona po atomu svakog metala u leguri; M_i - molarna masa elementa.

Parcijalne gustine struje taloženja određene su pomoću izraza [18]:

$$j_i = \frac{m}{A \cdot t} \cdot \frac{c_i \cdot n_i \cdot F}{M_i} \quad (6)$$

j_i - parcijalna gustina struje datog elementa (Acm⁻²), A - površina katode na kojoj je deponovana prevlaka (cm²).

2.6. Polarizaciona mjerenja

Radni elektrolit je bio rastvor NaCl (=3%) pripremljena s NaCl (p.a.) i sa dvostruko destilovanom vodom.

Trielektrodni sistem sastojao se od radne elektrode, kontraelektrode i referentne elektrode. Kao kontraelektroda poslužio je grafitni štapić, a kao referentna elektroda – zasićena kalomel elektroda (ZKE) potencijala jednakog +0,242 V u odnosu na standardnu vodonikovu elektrodu. Svi potencijali u polarizacionim mjerenjima prikazani su u odnosu na ZKE.

Korištena je *in-situ* elektrohemijaska mjerna tehnika linearne polarizacije u širokom području potencijala ± 250 mV od potencijala otvorenog kola, E_{ok} , počevši iz katodnog područja. Brzina promjene potencijala iznosila je $0,166$ mVs⁻¹. Povlačenjem pravaca u linearnim anodnim i katodnim područjima polulogaritamski prikazane polarizacione krive, iz presjecišta pravaca određene su korozione struje i korozioni potencijali, te tzv. anodni i katodni Tafelovi nagibi.

Sva mjerenja provedena su na kompjuterski upravljanoj aparaturi sastavljenoj od potenciostata/galvanostata PalmSens3 sa integrisanim analizatorom frekvencija.

Prema ASTM standardu, brzina korozije izražena kroz brzinu penetracije (CR, mm/god.) i brzinu gubitka mase (MR, g/m²d) može se odrediti na osnovu gustine struje korozije korištenjem izraza [19]:

$$CR = K_1 \frac{i_{cor}}{\rho} m^*, \text{ mm / yr} \quad (7)$$

$K_1 = 3,27 \times 10^{-3}$ mmg/ $\mu\text{Acm}^2\text{zr}$, ρ - gustina metala ili legure (gcm⁻³), i_{cor} - gustina struje korozije (μAcm^{-2}), m - ekvivalentna masa legure.

Pri tome se izračunavanje ekvivalentne mase legure (m) vrši na osnovu izraza:

Tabela 3 - Masa, debljina i gustina prevlaka u zavisnosti od primjenjenog anodnog materijala

Korišteni anodni materijal			MMO	Ti/Pt	BDD
Masa istaložene prevlake	M	G	0,1338	0,1625	0,2106
Debljina istaložene prevlake	\bar{d}	μm	11,86	13,6	13,99
Gustina istaložene prevlake	$\rho_{prevlake}$	gcm ⁻³	7,9842	6,8277	6,2678
Katodna gustina struje taloženja	j_{tal}	A/dm ²	3	3	3
Izmjeren napon galvanске ćelije	U	V	2,5	2,6	3,3
Potrošnja energije	E.C.	Wh/ dm ²	1,88	1,95	2,48

Vidljivo je da sa porastom napona na galvanскоj ćeliji dolazi do povećanja mase istaložene prevlake. Potrebno je naglasiti da je promjena napona na ćeliji izazvana promjenom anodnog materijala odnosno promjenom vrijednosti prenapona izdvajanja kiseonika na anodi dok su svi ostali parametri

$$m^* = \frac{1}{\sum \frac{n_i f_i}{W_i}} \quad (8)$$

n_i – valencija i-tog elementa u leguri, f_i – maseni udio i-tog elementa u leguri, W_i – atomska težina i-tog elementa u leguri

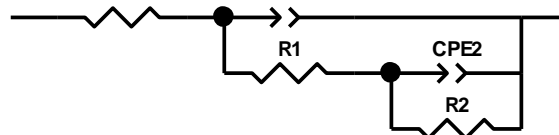
$$MR = K_2 i_{cor} m^*, \text{ g / m}^2\text{d} \quad (9)$$

$K_2 = 8,954 \times 10^{-3}$, gcm² / $\mu\text{Acm}^2\text{d}$, i_{cor} – gustina struje korozije (μAcm^{-2}), m^* - ekvivalentna masa legure

2.7. Spektroskopija elektrohemijske impedance

Mjerenja elektrohemijske impedancijske spektroskopije sprovedena su na potencijalu otvorenog kola uz sinusoidalnu naponsku pobudu amplitude ± 5 mV. Impedancijski spektri snimani su u rasponu frekvencija od 100 kHz do 0,01 Hz.

Za modelovanje impedancijskih spektara korišteno je ekvivalentno kolo prikazano na slici 1. Za usklađivanje eksperimentalnih podataka s teorijskom funkcijom ekvivalentnog električnog kola korišten je softverski program Zview 2.70, Scribner Associates, Inc.



Slika 1 - Ekvivalentno kolo za modelovanje impedancijskih spektara

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Debljina i gustina istaloženih prevlaka

Masa, debljina i gustina elektrohemijski istaloženih prevlaka u zavisnosti od primjenjenog anodnog materijala i na osnovu izraza (1, 2, 3, 4) prikazane su u tabeli 3.

taloženja imali iste vrijednosti za sve ispitivane uzorke.

3.2. Hemijski sastav istaložene prevlake

Određivanje hemijskog sastava istaloženih metalnih prevlaka je vršeno na više različitih tačaka. Srednja vrijednost dobijenih rezultata prikazana je u tabeli 4.

Tabela 4 - Srednje vrijednosti hemijskog sastava prevlake

anoda	Ti/Pt	MMO	BDD
Element (mas %)	(uzorak 1)	(uzorak 2)	(uzorak 3)
Zn	78,87	83,99	89,68
Ni	2,21	1,93	2,21
Co	2,18	1,79	2,19
C	14,78	10,19	4,68
O	1,96	5,55	1,24

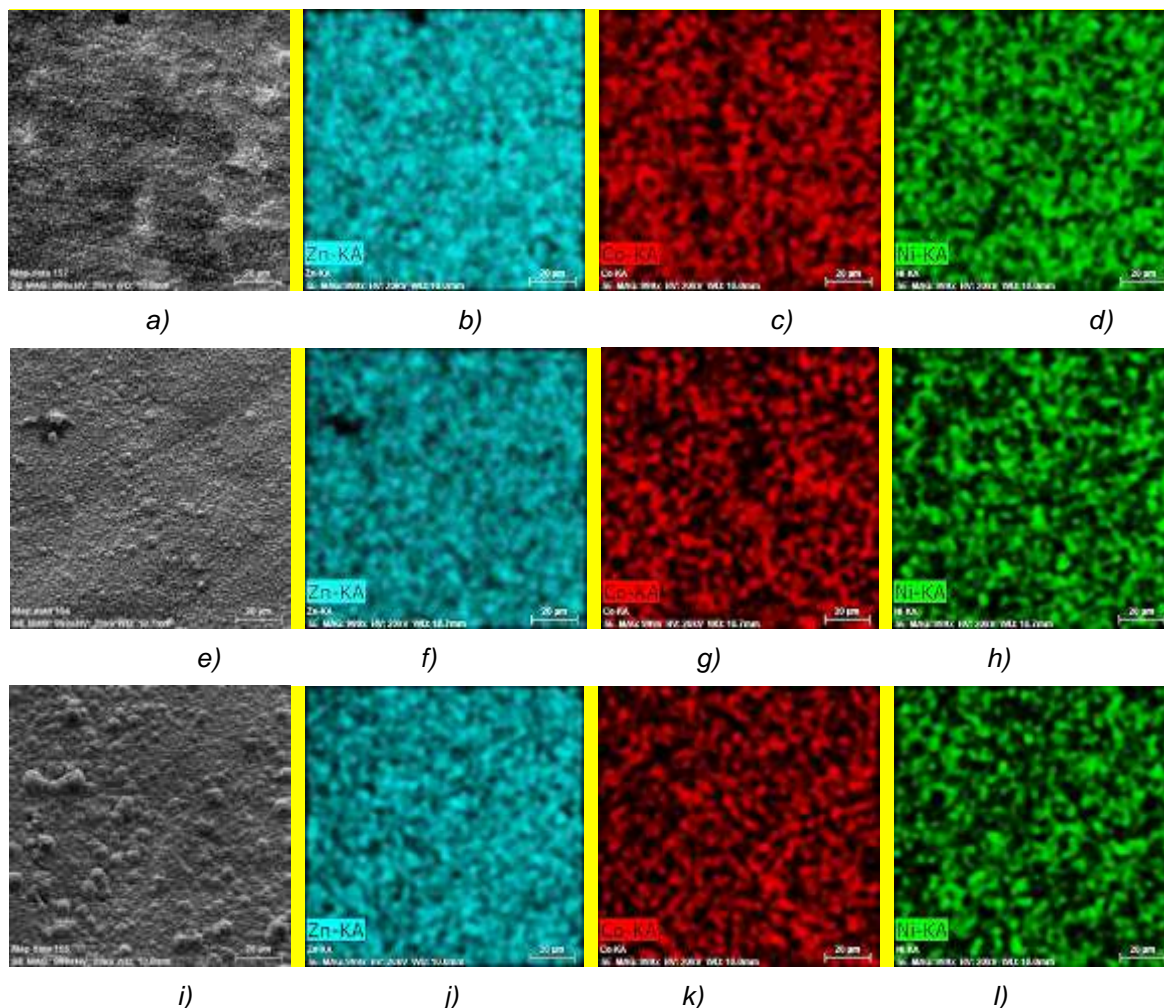
Količina prisutnog cinka u leguri se kretala od 78,87 do 89,68 %, nikla od 1,93 do 2,21 % i kobalta od 1,79 do 2,19 %. S obzirom na neočekivano veliki udio C, pretpostavka je da je prisutni ugljik zaostao nakon mehaničke pripreme katoda brusnim materijalom. S obzirom na prisustvo ugljika i kiseonika, prikazane su vrijednosti mase istaloženih metala Zn, Ni i Co, tabela 5.

Tabela 5 - Vrijednosti mase istaloženih metala

anoda	Ti/Pt	MMO	BDD
masa istaloženog elementa (g)	(uzorak 1)	(uzorak 2)	(uzorak 3)
Zn	0,1281	0,1123	0,1888
Ni	0,00359	0,00258	0,00465
Co	0,00354	0,00239	0,00461
masa prevlake (g)	0,1625	0,1338	0,2106

Vidljivo je da se sa povećanjem napona galvanske ćelije (tabela 3), odnosno prenapona anodnog izdvajanja kiseonika povećava i masa Zn, Ni i Co u metalnoj prevlaci (tabela 5).

Ispitivanja površinske raspodjele pojedinih metalnih elemenata trojne legure su prikazana na slici 2.



Slika 2 - Površinska raspodjela elemenata trojne legure ZnNiCo:

a), b), c), d) – prevlaka ZnNiCo deponovana korištenjem anode Ti/Pt ; e), f), g), h) – prevlaka ZnNiCo deponovana korištenjem anode MMO ; i), j), k), l) – prevlaka deponovana korištenjem anode BDD; a), e), i) – SEM fotografija površine ispitivanih uzoraka ; b), f), j) – površinska raspodjela cinka ; c), g), k) – površinska raspodjela kobalta ; d), h), l) – površinska raspodjela nikla

Sa slike 2 je vidljivo da je distribucija i prisustvo pojedinih elemenata trojne legure ZnNiCo po površini katode na kojoj je vršeno taloženje u velikoj mjeri ujednačeno, odnosno da su na cijeloj površini katode prisutni Zn, Ni i Co.

Tabela 6 - Iskorištenje struje i parcijalne gustine struje

Iskorištenje struje (%)		Ti/Pt	MMO	BDD
		85,02	91,21	90,72
Parcijalne gustine struje (A/cm ²)	Zn	2,402	2,609	2,580
	Ni	0,075	0,067	0,071
	Co	0,074	0,062	0,070

Vrijednosti iskorištenja struje su iznosila od 85,02 % do 91,21 % pri čemu je taloženje prevlake korištenjem MMO anode pokazalo najveće iskorištenje struje, tabela 6. Primjena različitih anodnih materijala dovodi do promjene potencijala anodne oksidacije hlora i kiseonika u datom elektrohemij-skom sistemu a samim tim i do promjene kinetike anodne oksidacije. Različite vrijednosti prenapetosti uz konstantnu spoljašnju struju utiču na gustinu struje izmjene, odnosno brzinu elektrohemijske reakcije. Uticaj na kinetičke parametre taloženja dovodi do različitog stepena iskorištenja struje.

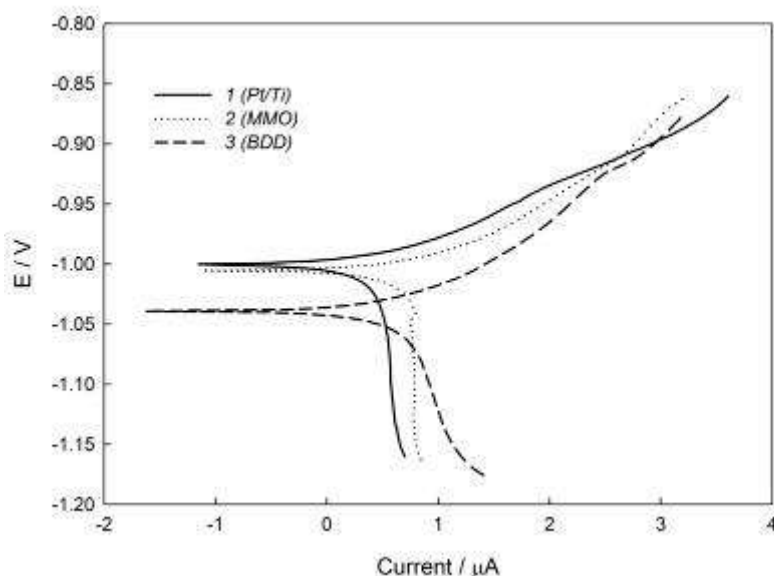
3.3. Iskorištenje struje i parcijalne gustine struje

Vrijednosti iskorištenja struje i parcijalne gustine struje, tabela 6, su izračunate na osnovu izraza (5) i (6).

Literaturni podaci daju vrijednosti iskorištenja struje za hloridna kupatila od 90 % do 98 % a za sulfatne elektrolite od 72,88 % do 86,22 % u zavisnosti od primjenjene gustine struje taloženja, koncentracije metalnih jona u elektrolitu i dodataka [8, 18, 20, 21].

3.4. Polarizaciona mjerenja

Grafički prikazi rezultata ispitivanja uzoraka istaloženih prevlaka, linearnom polarizacijom u širem području potencijala prikazani su na slici 3.



Slika 3 - Linearna polarizacija u širem području potencijala

Tabela 7 - Korozijski parametri određeni iz polarizacionih krivih

UZORAK	E_{kor}/mV_{ZKE}	$i_{kor}/\mu A$	$R_p/k\Omega$	$b_a/mV \text{ dek}^{-1}$	$b_k/mV \text{ dek}^{-1}$
1 (Ti/Pt)	-1002	2,76	5,97	41	-582
2 (MMO)	-1006	5,30	3,28	41	-1272
3 (BDD)	-1038	4,92	3,91	53	-270

U tabeli 7 prikazani su korozijski parametri (E_{kor} , i_{kor}) i anodni i katodni Tafelovi nagibi određeni linearnom polarizacijom u širokom području, slika 3.

Na polarizacionim krivama, slika 3 su nanoseni Tafelovi pravci te određeni nagibi pravaca kao i

struja korozije. Vrijednosti anodnih nagiba iznose 41 – 53 $b_a/mV \text{ dek}^{-1}$ dok vrijednosti katodnih nagiba se kreću od – 270 do – 1272 $b_k/mV \text{ dek}^{-1}$. Ovi rezultati ukazuju na značajan uticaj difuzije na katodnu redukciju kiseonika.

Na osnovu činjenice da zbog uticaja difuzije nije moguće primjeniti metodu Tafelove ekstrapolacije može se smatrati da je koroziona struja jednaka graničnoj gustini struje difuzije kiseonika koja je određena početnom tačkom platoa granične struje redukcije kiseonika.

Pri odnosu vrijednosti anodne struje oksidacije metalne prevlake i granične difuzione gustine struje $\gg 1$, pri čemu je iznos anodne struje značajno veći od vrijednosti granične difuzione struje, polarizacione krive poprimaju oblik Tafelovih krivi (logaritamska zavisnost prenapetosti od gustine struje) [22].

Gustine struje korozije imaju vrijednosti od $5,52$ do $10,6 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Na različite vrijednosti gustine struje korozije, uz ostale faktore, utiče i različit hemijski sastav istaloženih prevlaka.

U tabeli 8 je prikazan uporedni pregled gustine struje korozije, brzina prodiranja korozije izražena u $\mu\text{m/god}$. i brzina gubitka mase $\text{g/m}^2\text{d}$ na osnovu gustine struje korozije i izraza broj 8, 9, i 10.

Tabela 8 - Uporedni pregled gustine struje korozije, brzine prodiranja korozije i brzine gubitka mase usled korozije

uzorak	Ti/Pt (uzorak 1)	MMO (uzorak 2)	BDD (uzorak 3)
$j_{\text{dep}}, \text{A/dm}^2$	3		
Gustina struje korozije $\mu\text{A cm}^{-2}$	5,52	10,6	9,83
Brzina prodiranja korozije $\mu\text{m/god}$	88	188	177
Brzina gubitka mase zbog korozije $\text{g/m}^2\text{d}$	1,929	3,521	3,042

Prevlaka istaložena korištenjem anode Ti/Pt pokazuju najmanju gustinu struje korozije koja iznosi $5,52 \mu\text{A cm}^{-2}$ dok prevlaka istaložena pomoću anode od mješanih metalnih oksida pokazuje značajno veću gustinu struje korozije od $10,6 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Najmanju brzinu prodiranja korozije ($88 \mu\text{m/god}$, tabela 7) pokazuje prevlaka deponovana korištenjem Ti/Pt anode dok prevlaka deponovane korištenjem anoda MMO i BDD pokazuju znatno veće vrijednosti brzine prodiranja korozije (za 50%) i brzine gubitka mase usled korozije (za 40%).

Prema Tozaru i dr. [23] gustine struja korozije dvojnih legura Zn–Ni deponovanih iz sulfatnih kupatila kreću se u intervalu od $7,7$ do $44,8 \mu\text{A cm}^{-2}$. Slične rezultate ($23,2$ – $47,6 \mu\text{A cm}^{-2}$) predstavio je i Mosavat i ostali (Mosavat *et al.*), [24]

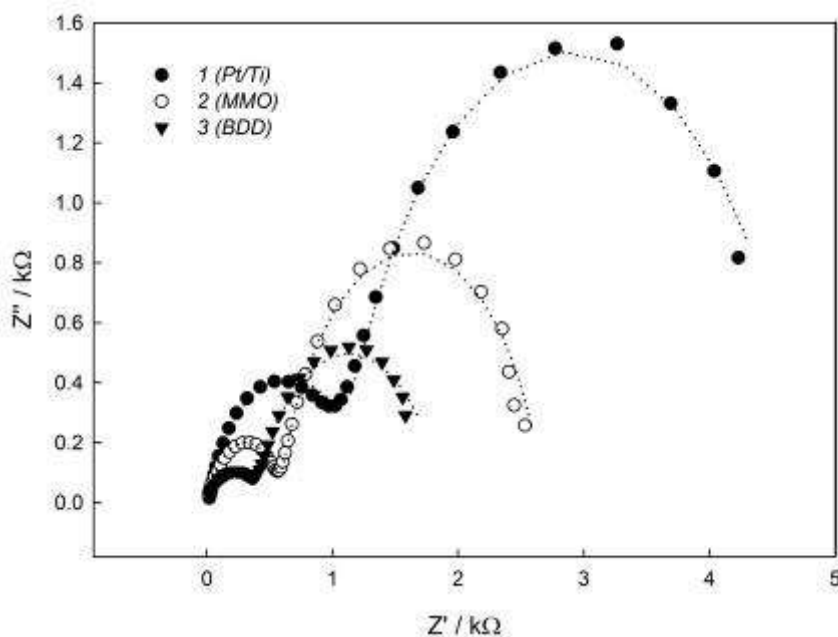
Rezultati Eliaza i dr. (Eliaz *et al.*), [8] pokazuju da vrijednosti gustine struje korozije za dvojne prevlake Zn–Ni deponovane iz hloridnih kupatila iznose $14,9$ – $39,5 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Isti autori prezentovali su vrijednosti gustine struje korozije dvojne legure Zn–Co koje se kreću u rasponu od $9,4$ do $32,3 \mu\text{A cm}^{-2}$.

Prethodna ispitivanja trojnih legura Zn–Ni–Co deponovanih iz hloridnog elektrolita pokazala su vrijednosti gustine struje korozije $1,4$ – $14,7 \mu\text{A cm}^{-2}$, [8] dok su rezultati ispitivanja prevlaka deponovanih iz sulfatnih kupatila pokazala niže vrijednosti ($0,247$ – $1,922 \mu\text{A cm}^{-2}$, [18] $0,58 \mu\text{A cm}^{-2}$, [25] $0,479$ – $0,71 \mu\text{A cm}^{-2}$ [21]).

3.5 Spektroskopija elektrohemijske impedance

Na slici broj 4. je predstavljen Nyquistov prikazi impedancijskog spektra za ispitivane uzorke.



Slika 4 - Nyquist-ovi prikazi impedancijskog spektra za ispitivane uzorke

Tabela 9 - Korozioni parametri određeni iz impedancijskih mjerenja

Uzorak	$R_1/k\Omega$	$R_1/k\Omega cm^2$	$CPE_1/S s^n$	n_1	$R_2/k\Omega$	$R_2/k\Omega cm^2$	$CPE_2/S s^n$	n_2
1 (Pt/Ti)	1,190	2,38	6,92E-6	0,77	3,521	7,042	1,51E-4	0,88
2(MMO)	0,603	1,206	4,09E-6	0,73	2,064	4,128	2,26E-4	0,86
3 (BDD)	0,406	0,812	1,88E-5	0,61	1,471	2,942	5,02E-4	0,75

Numeričke vrijednosti korozionih parametara određenih analizom impedancijskog spektra (slika 4) su prikazane u tabeli 9.

Vrijednosti otporničkog elementa R_1 se kreću u rasponu od 0,812 do 2,38 $k\Omega cm^2$ a za element R_2 iznose od 2,942 do 7,042 $k\Omega cm^2$ (tabela 8). Prevlake deponovane korištenjem Pt/Ti anode pokazuju najveće vrijednosti za otporničke elemente R_1 i R_2 dok talozi deponovani korištenjem anode od mješanih metalnih oksida imaju niže vrijednosti. Najmanje vrijednosti pokazuju prevlake deponovane korištenjem borom dopovane dijamantne anode.

Ispitivanja dvojne legure Zn–Ni EIS metodom pokazala su vrijednosti za R_1 0,1621–0,936 $k\Omega$ i R_2 9,46–34,6 $k\Omega$, u zavisnosti od proteklog vremena izloženosti korzionoju sredini [26]. Tozar i dr. (Tozar *et al.*), [23] pokazali su da se vrijednosti impedance kreće za $R_1 = 0,586–1,465 k\Omega$. Slične rezultate su pokazali i drugi autori [27].

Fizikalni procesi pojedinih elemenata ekvivalentnog električnog kola mogu se definisati:

- Elementima (CPE_1) i (R_1) mogu se pripisati dielektrična svojstva sloja korozionih produkata odnosno otporu kretanja iona kroz sloj korozionih produkata.
- Elementima (CPE_2) i (R_2) mogu se pripisati dielektričnim svojstvima prevlake, odnosno otporu kretanja iona kroz pore prevlake [26].

Rezultati ispitivanja korozionih karakteristika prevlaka trojne legure ZnNiCo, elektrohemijski istaloženih korištenjem anoda različitog prenapona izdvajanja hlora i kiseonika, pokazuju da korišteni anodni materijali imaju uticaja na korozione karakteristike istaloženih prevlaka. Posmatrano u cjelini, promjena potencijala reakcija na anodi dovodi do promjene kinetičkih parametara taloženja legure unutar posmatranog elektrohemijskog sistema a što za posledicu ima različit hemijski sastav istaloženih legura. Osim uticaja na hemijski sastav istaložene legure moguće je očekivati i određen nivo uticaja na morfološke i kristalografske karakteristike ispitivanih prevlaka. Navedene osobine prevlake u velikoj mjeri determinišu antikorozone karakteristike same prevlake.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih eksperimentalnih rezultata, dobijenih ispitivanjem elektrohemijski deponovanih prevlaka trojne legure Zn – Ni – Co korištenjem različitih anoda, mogu se definisati sledeći zaključci:

1. Povećanjem prenapetosti galvanske ćelije dolazi do povećanja količine istaložene prevlake.
2. Istaložena prevlaka ima neujednačenu debljinu.
3. Prilikom elektrohemijskog taloženja legure i korištenjem anode Ti/Pt napon galvanske ćelije je iznosio 2,6 V, anode MMO napon je iznosio 2,5 V dok je sa anodom BDD napon ćelije iznosio 3,3 V.
4. Kvantitativni hemijski sastav istaložene prevlake je heterogen u zavisnosti od tačke ispitivanja.
5. Sa stanovišta kvalitativnih karakteristika, može se zaključiti da su istaložene prevlake homogene.
6. Količina istaloženog Ni i Co u prevlaci ima najmanje vrijednosti pri taloženju sa MMO anodom.
7. Rezultati korozionih parametara (gustina struje korozije, brzina prodiranja korozije, brzina gubitka mase) ukazuju da prevlaka istaložena korištenjem Ti/Pt anode posjeduje bolje antikorozone osobine u odnosu na prevlake istaložene korištenjem MMO i BDD anode.
8. Korozioni parametri određeni impedancijskim mjerenjima ukazuju na veću korozionu otpornost prevlake istaložene sa Ti/Pt anodom u odnosu na ostale ispitivane uzorke.

LITERATURA

- [1] A. P. I. Popoola, O. S. I. Fayomi, O. M. Popoola, (2012) Comparative Studies of Microstructural, Tribological and Corrosion Properties of Plated Zn and Zn-alloy Coatings, International Journal of Electrochemical Science 7, 4860–4870.
- [2] M. M. Bučko, M. V. Tomić, M. V. Stojanović, M. G. Pavlović, J. B. Bajat, (2010) Elektrohemijsko taloženje i koroziona stabilnost prevlaka Zn-Mn legura, Zaštita materijala 51(2), 105-110
- [3] M. Kanagasabapathya, S. Jayakrishnanb, (2011) Textural and morphological studies on zinc-iron alloy electrodeposits Journal of Chemical Sciences 123(3), 357–364.
- [4] M. H. Gharahcheshmeh, M. H. Sohi, (2010) Effect of Temperature and Co^{2+} Concentration of Bath on Composition of Zn-Co Alloy Coatings, Majles Journal of Mechanical Engineering 3(2), 33-36.
- [5] J. B. Bajat, S. I. Stevanović, B. M. Jokić, (2011) Microstructure and corrosion behaviour of Zn-Co alloys deposited from three different plating baths, Journal of the Serbian Chemical Society 76(11), 1537–1550.

- [6] M. J. Rahman, S. R. Sen, M. Moniruzzaman, K. M. Shorowordi, (2009) Morphology and properties of electrodeposited Zn-Ni alloy coatings on mild steel, *Journal of Mechanical Engineering* 40(1), 9 – 14.
- [7] V. Ravindran, V. S. Muralidharan, (2007) Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition – Influence of Triethanolamine, *Portugaliae Electroshimica Acta* 25, 391–399.
- [8] N. Eliaz, K. Venkatakrishna, A. Chitharanjan Hegde, (2010) Electroplating and characterization of Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys, *Surface and Coatings Technology* 205, 1969–1978.
- [9] R. S. Bhat, U.K. Bhat, A. C. Hegde, (2011) Corrosion Behavior of Electrodeposited Zn-Ni, Zn-Co and Zn-Ni-Co Alloys, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* 3(3), 302–315.
- [10] M. Hamza, R. Abdelhedi, E. Brillas, I. Sirés, (2009) Comparative electrochemical degradation of the triphenylmethane dye Methyl Violet with boron-doped diamond and Pt anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 627, 41-50
- [11] X. Chen, G. Chen, P. L. Yue, (2003) Anodic oxidation of dyes at novel Ti/B-diamond electrodes, *Chemical Engineering Science* 58, 995-1001
- [12] M. Fryda, A. Dietz, D. Herrmann, A. Hampel, L. Schäfer, C.-P. Klages, A. Perret, W. Haenni, C. Comninellis, D. Gandini, (1999) Wastewater treatment with diamond electrodes, *New Diam. Front. C. Technol.* 9, 229-240
- [13] J. Chen, H. Shi, J. Lu, (2007) Electrochemical treatment of ammonia in wastewater by RuO₂-IrO₂-TiO₂ electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry* 37, 1137-1144
- [14] Lj. M. Vračar, (2000) Amorfnе legure kao elektrokatalizatori za anodnu kiseoničnu reakciju, *Hemijska Industrija* 54 (2), 45-49
- [15] H. Tamura, T. Arikado, H. Yoneyama, Y. Matsuda, (1974) Anodic oxidation of potassium cyanide on platinum electrode, *Electrochimica Acta* 19, 273-277
- [16] A. Valiūnienė, V. Antanavičius, Ž. Margarian, I. Matulaitienė, G. Valinčius, (2013) Electrochemical Oxidation of Cyanide Using Platinized Ti Electrodes, *Materials Science* 19 (4), 385-389
- [17] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, (1997) *Galvanotehnika, Tehnička knjiga*, Beograd
- [18] R. S. Bath, A. C. Hegde, (2013) Optimization of Bright Zn-Ni-Co Alloy Coatings and its Characterization, *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry* 5(5), 609–621.
- [19] Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements, American Society for Testing and Materials, © ASTM, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428–2959, United States.
- [20] M. M. Younan, (2000) Surface microstructure and corrosion resistance of electrodeposited ternary Zn-Ni-Co alloy, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, 55–60.
- [21] M. M. Abou-Krisha, (2011) Influence of Ni²⁺ concentration and deposition potential on the characterization of thin electrodeposited Zn-Ni-Co coatings, *Materials Chemistry Physics*. 125, 621–627.
- [22] A. Despić, D. Dražić, O. Tatić-Janjić, (1970) *Osnovi elektrohemije, Naučna knjiga*, Beograd .
- [23] A. Tozar, I. H. Karahan, (2013) Structural and corrosion protection properties of electrochemically deposited nano-sized Zn-Ni alloy coatings, *Applied Surface Science*, in press
- [24] S. H. Mosavat, M. H. Shariat, M. E. Bahrololoom, (2012) Study of corrosion performance of electrodeposited nanocrystalline Zn-Ni alloy coatings, *Corrosion Science* 59, 81–87.
- [25] M.M. Abou-Krisha, H. M. Rageh, E. A. Matter, (2008) Electrochemical studies on the electrodeposited Zn-Ni-Co ternary alloy in different media, *Surface and Coatings Technology* 202, 3739-3746
- [26] K. R. Sriraman, S. Brahimi, J. A. Szpunar, J. H. Osborne, S. Yue, (2013) Characterization of corrosion resistance of electrodeposited Zn-Ni, Zn and Cd coatings, *Electrochimica Acta* 105, 314–323.
- [27] Z. Lin, X. Li, L. Xu, (2012) Electrodeposition and Corrosion Behavior of Zinc-Nickel Films Obtained from Acid Solutions : Effects of TEOS as Additive, *International Journal of Electrochemical Science* 7, 12507– 12517.

ABSTRACT

CORROSION CHARACTERISTICS OF ZnNiCo TERNARY ALLOY ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED BY USING DIFFERENT ANODES

Corrosion characteristics, of ZnNiCo ternary alloy metallic coatings electrochemically deposited by using different anode shave been investigated. Analysis of corrosion characteristics was performed by using the polarographic methods and electrochemical impedance spectroscopy. Due to different values of oxygen overvoltage, each anode gives different cell voltage that increases in the order of MMO<Ti/Pt<BDD. Polarigraphic measurements showed the lowest corrosion rate (88 μm/year) of the coating deposited using Ti/Pt anode, while the corrosion rate for the remaining two coatings is approximately twice as large. The impedance measurements have shown two time constants that can be attributed to the dielectric properties of the layer of corrosion products at the coating surface and the coating layer itself. In concordance with polarigraphic measurements the resistance of both layers is approximately twice higher for the coating obtained using Ti/Pt anode.

Keywords: ternary alloy ZnNiCo, corrosion characteristics, anode.

Scientific paper

Paper received: 12. 12. 2014.

Paper revised: 21. 02. 2015.

Paper accepted: 16. 03. 2015.