

M. M. BUČKO¹, M. V. TOMIĆ², M. V. STOJANOVIC³
M. G. PAVLOVIC⁴, J. B. BAJAT¹

Originalni naučni rad
UDC: 620.197.5:669.38'74.058

Elektrohemijsko taloženje i koroziona stabilnost prevlaka Zn-Mn legura

Izučavan je uticaj vrste rastvora za taloženje na iskorišćenje struje prilikom elektrohemijškog taloženja Zn-Mn legura. Legure su taložene na čeliku iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora različitim gustinama struje. Ispitivan je uticaj gustine struje taloženja na izgled prevlaka legura, kao i njihovu korozionu stabilnost. Pokazano je da najveću korozionu stabilnost imaju legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje od 2 A dm⁻².

Ključne reči: Elektrohemijsko taloženje legura, Zn-Mn legure, morfologija, koroziona svojstva

1. UVOD

Jedan od važnih problema u galvanizaciji je poboljšanje zaštitnih i funkcionalnih svojstava prevlaka cinka na gvožđu. Ovo se lako može postići legiranjem cinka, uglavnom sa metalima grupe gvožđa, mada se poslednjih godina ispituju i drugi legirajući elementi. Pokazano je da legure cinka imaju veću korozionu stabilnost od čistog cinka. Mangan se odlikuje jako negativnim elektrohemijškim potencijalom i jako velikom čvrstoćom, što je navelo mnoge istraživače na ispitivanja legure Zn-Mn u antikorozijske svrhe, za potrebe u industriji, naročito automobilske. Pokazano je da se legiranjem dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijških svojstava a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara taloženja.

Legure cinka taložene iz rastvora sa različitim komponentama imaju razlike u svom sastavu, homogenosti, poroznosti, strukturi i drugim karakteristikama koje utiču na njihovu korozionu otpornost [1,2]. Legure Zn-Mn se mogu taložiti iz različitih rastvora: hloridnih, sulfatnih, citratnih, pirofosfatnih, itd [3-5]. U ovom radu je ispitivan uticaj sastava rastvora za taloženje (hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog) i gustine struje taloženja na iskorišćenje struje prilikom elektrohemijškog taloženja Zn-Mn legura, na njihov hemijski sastav, izgled prevlaka legura i korozionu stabilnost.

Adrese autora: ¹Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija, ²Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska, ³Vojnotehnički institut, Ratka Resanovića 1, 11030 Beograd, Srbija, ⁴IHTM-CEH, Njegoševa 12, Beograd, Srbija

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Elektrohemijsko taloženje Zn-Mn legura

Legure Zn-Mn taložene su na čeliku (ISO T 57) galvanostatski, gustinama struje u opsegu 0,5 – 12,0 A dm⁻² iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora sledećih sastava:

a) hloridni rastvor: 240 g dm⁻³ KCl, 26 g dm⁻³ H₃BO₃, 62 g dm⁻³ ZnCl₂ i 150 g dm⁻³ MnCl₂ · 4H₂O (pH vrednost rastvora 5,0), na temperaturi od 25 °C.

b) sulfatni rastvora: 50,7 g dm⁻³ MnSO₄ · H₂O, 86,2 g dm⁻³ ZnSO₄ · 7H₂O, 64,7 g dm⁻³ (NH₄)₂SO₄ i 30,3 g dm⁻³ H₃BO₃ (pH vrednost rastvora 5,0), na temperaturi od 25 °C.

c) pirofosfatni rastvora: 330 g dm⁻³ K₄P₂O₇, 9,9 g dm⁻³ MnCl₂ · 4H₂O, 7,0 g dm⁻³ ZnCl₂ i 5,0 g dm⁻³ askorbinske kiseline (pH vrednost rastvora 11,0), na temperaturi od 25 °C.

Sve hemikalije su bile p.a. čistoće. Rastvori su pravljani sa destilovanom vodom. pH vrednost rastvora za taloženje je određivana korišćenjem pH-metra "IQ 200 Scientific Instruments".

Pre elektrohemijškog taloženja Zn-Mn legura na čeličnim pločicama one su polirane abrazivnim papirom No 240, 360, 800, 1200 i 1600, ispirane destilovanom vodom, a potom odmašćivane u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu tokom 30 s, ispirane destilovanom vodom i nagrizzane u HCl (1 : 1), ispirane vodom i sušene. Kao pomoćna (kontra) elektroda korišćena je pločica cinka, a referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na ZKE.

Polarizacione krive taloženja snimane su instrumentom potenciostat / galvanostat EG&G Princeton Applied Research, Model 273 A sa IR korekcijom; taloženje legure na čelične pločice i određivanje iskorišćenja struje vršeno je instrumentom potenciostat /

galvanostat EG&G Princeton Applied Research Model 173.

2.2. Morfologija Zn-Mn legura

Za snimanje morfologije legura korišćen je optički mikroskop Olympys CX 41 sa mikroskopskom kamerom Olympys UC 30.

2.3. Koroziona merjenja

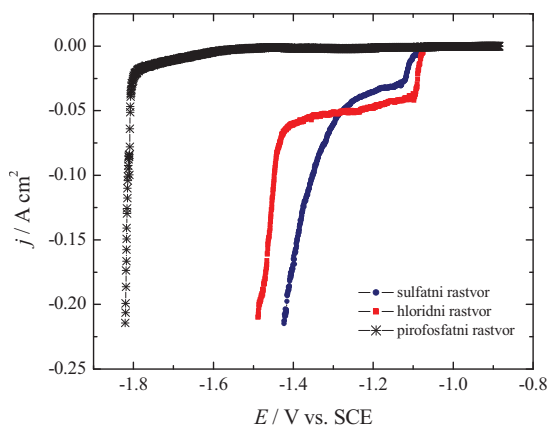
Koroziona stabilnost prevlaka legura je određivana praćenjem promene potencijala otvorenog kola uzoraka tokom dužeg vremena izlaganja dejstvu rastvora 3% NaCl, kao i analizom u slanoj komori, u 5% NaCl, na temperaturi od 35 ± 1 °C – u skladu sa ASTM B117-64 metodom.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Taloženje Zn-Mn legura

Legure Zn-Mn su taložene iz tri različita rastvora (sulfatnog, hloridnog i pirofosfatnog). Na slici 1 prikazane su krive taloženja Zn-Mn legura iz ova tri rastvora.

Na osnovu izgleda polarizacionih krivih taloženja Zn-Mn legura iz hloridnog i sulfatnog rastvora, može se zaključiti da se na nižim gustinama struje legure talože sa manjom prenapetošću iz hloridnog rastvora, dok se na većim gustinama struje legure talože na plemenitijim vrednostima potencijala u sulfatnom rastvoru, u odnosu na taloženje u hloridnom rastvoru. Pri taloženju legure iz pirofosfatnog rastvora oštar skok struje se javlja na znatno negativnijem potencijalu (oko $-1,80$ V), što ukazuje da je prenapetost taloženja Zn-Mn legure iz ovog rastvora i do 700 mV veća u odnosu na taloženje iz hloridnog i sulfatnog rastvora.



Slika 1 - Polarizacione krive taloženja Zn-Mn legura iz različitih rastvora

S obzirom da se u svim slučajevima taloženje Zn-Mn legure odigrava uz istovremeno izdvajanje vodo-

nika, važno je odrediti i iskorišćenje struje taloženja legura u različitim rastvorima za taloženje.

Sa polarizacionih krivih taloženja Zn-Mn legure, prikazanih na slika 1., izabrano je nekoliko vrednosti gustina struje, i prilikom taloženja legura ovim gustinama struje izmerena je zapremina paralelno izdvojenog vodonika, pomoću birete. Izračunavanje gustine struje izdvajanja vodonika se vršilo na osnovu Faradejevog zakona po sledećoj formuli [6]:

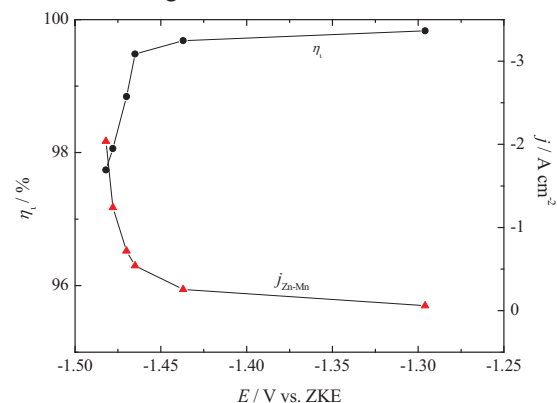
$$I_{H_2} = \frac{nFV_0}{tV_n} \quad (1)$$

gde je V_0 izmerena zapremina izdvojenog vodonika na atmosferskom pritisku i $T = 273$ K, t vreme za koje se izdvoji vodonik pri određenoj gustini struje taloženja, $V_n = 22,4$ dm³mol⁻¹, n broj izmenjenih elektrona, F Faradejeva konstanta. Kad se ovako izračunata gustina struje izdvajanja vodonika unese u zajednički polarizacioni dijagram i oduzme od ukupne gustine struje taloženja, dobija se gustina struje izdvajanja same Zn-Mn legure.

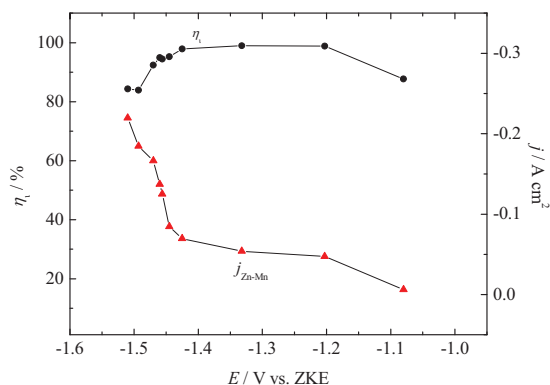
Iskorišćenje struje, η_j , prilikom elektrohemijskog taloženja Zn-Mn legura može se dobiti primenom sledeće jednačine:

$$\eta_j (\%) = \frac{j_{Zn-Mn}}{j_{tot}} \cdot 100 = \frac{j_{tot} - j_{H_2}}{j_{tot}} \cdot 100 \quad (2)$$

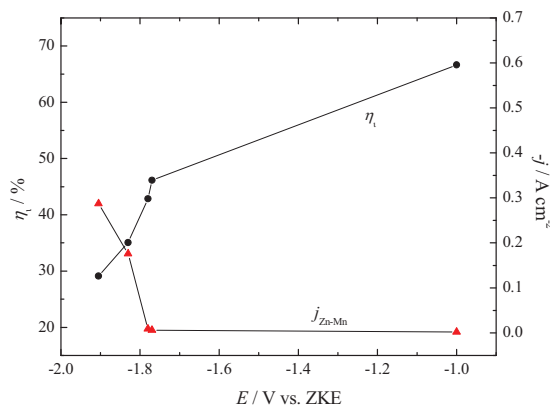
gde su j_{Zn-Mn} , j_{tot} i j_{H_2} , gustina struje taloženja samo Zn-Mn legure, gustina struje izdvajanja vodonika, i ukupna gustina struje pri taloženju legure. Odgovarajuće vrednosti iskorišćenja struje, prilikom elektrohemijskog taloženja Zn-Mn legura iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora, prikazane su na slikama 2-4, zajedno sa polarizacionim krivim taloženja same Zn-Mn legure.



Slika 2 - Iskorišćenje struje i polarizaciona kriva taloženja Zn-Mn legure (j_{Zn-Mn}) u sulfatnom rastvoru



Slika 3 - Iskorišćenje struje i polarizaciona kriva taloženja Zn-Mn legure (j_{Zn-Mn}) u hloridnom rastvoru

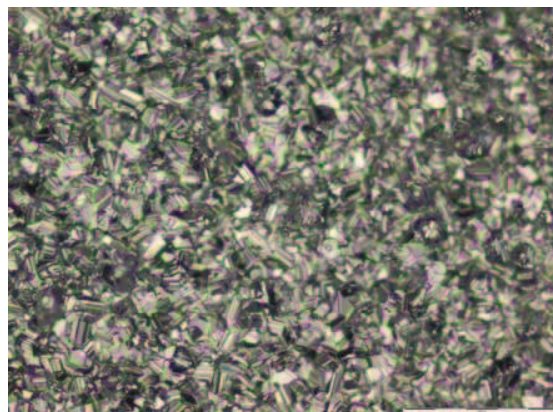


Slika 4 - Iskorišćenje struje i polarizaciona kriva taloženja Zn-Mn legure (j_{Zn-Mn}) u pirofosfatnom rastvoru

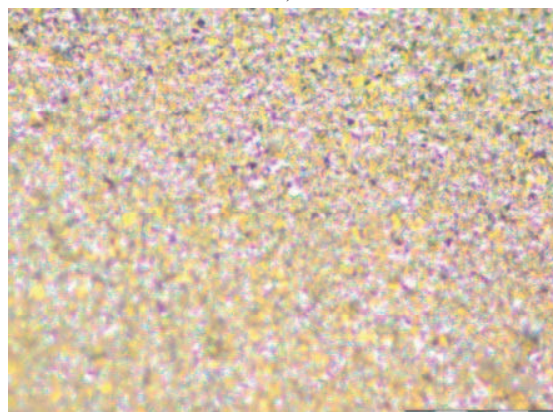
Na osnovu slika 2-4 može se zaključiti da se taloženje Zn-Mn legure iz hloridnog i sulfatnog rastvora odigrava sa značajno većim iskorišćenjima struje u odnosu na taloženje Zn-Mn legure iz pirofosfatnog rastvora. Ovo je u saglasnosti sa podacima iz literature [7], prema kojima se taloženje legura cinka iz kiselih rastvora za taloženje odigrava sa većim iskorišćenjem struje nego iz alkalnih rastvora. Kao što se sa sl. 4. može videti, već na samom početku taloženja legure iz pirofosfatnog rastvora izdvaja se značajna količina vodonika (iskorišćenje struje je na početku oko 60 %). Na negativnijim potencijalima, iskorišćenje struje u ovom rastvoru pada na oko 30 %. Kod svih ispitivanih rastvora se javlja oštar pad iskorišćenja struje u oblasti potencijala gde se javlja oštar skok gustine struje taloženja legure.

3.2. Morfologija Zn-Mn legura

Taloženjem iz hloridnog rastvora dobijaju se homogene prevlake Zn-Mn legura pri svim ispitivanim gustinama struje taloženja. Kod taloženja iz sulfatnog i pirofosfatnog rastvora uticaj gustine struje taloženja na izgled prevlaka je bio više izražen, pri čemu su se taloženjem sa većim gustinama struje dobijale nehomogene prevlake, loše pokrivenosti.



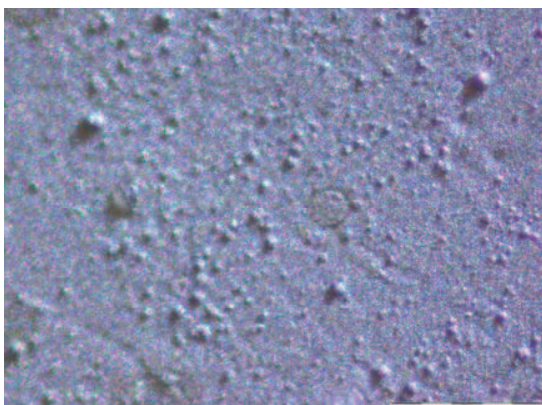
a)



b)

Slika 5 - Morfologija prevlaka Zn-Mn legura dobijenih taloženjem gustinom struje od 2 A dm^{-2} iz: a) hloridnog i b) sulfatnog rastvora (uvećanje 20 x)

Na slikama 5 i 6 je prikazan izgled nekih prevlaka Zn-Mn legura elektrohemijски taloženih iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora. Sa slika se može uočiti da je najhomogenija prevlaka Zn-Mn legure dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora, dok je legura dobijena taloženjem iz pirofosfatnog rastvora nehomogena, sa приметnom lošom pokrivenošću (slika 6).

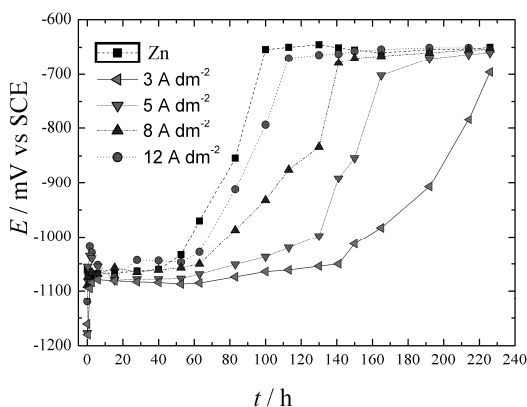


Slika 6 - Morfologija prevlaka Zn-Mn legura dobijenih taloženjem gustom struje od 5 A dm^{-2} iz pirofosfatnog rastvora (uvećanje $20 \times$)

3.2.2. Koroziona stabilnost Zn-Mn legura

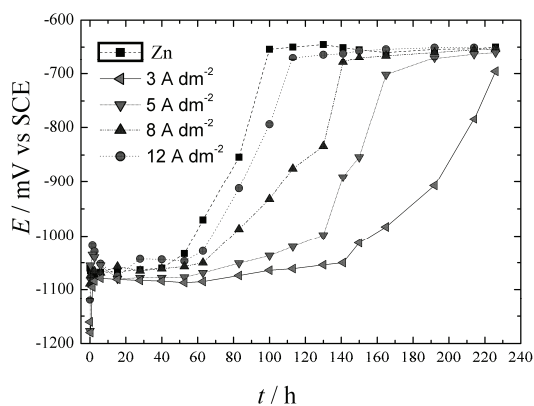
Koroziona stabilnost Zn-Mn legura određivana je praćenjem promene potencijala otvorenog kola tokom dužeg vremena izlaganja dejstvu rastvora 3% NaCl. Radi poređenja, određivana je i koroziona stabilnost prevlake cinka. Debljina prevlaka legura je bila $10 \mu\text{m}$.

U cilju određivanja potencijala otvorenog kola u zavisnosti od vremena delovanja 3% NaCl na čelične pločice su istaložene legure Zn-Mn iz različitih rastvora za taloženje, različitim gustinama struje. Potencijal otvorenog kola je meren jednom dnevno. Takođe je praćeno i vizuelno propadanje legure. Uticaj gustine struje taloženja na promenu potencijala otvorenog kola Zn-Mn legura prikazan je na slika 7 za legure dobijene taloženjem iz pirofosfatnog rastvora. Potencijal otvorenog kola čeličnog supstrata, bez prevlake, iznosi -640 mV prema SCE i na slika 7 je označen pravom linijom.



Slika 7 - Potencijal otvorenog kola Zn-Mn legura dobijenih taloženjem iz pirofosfatnog rastvora, meren u 3% NaCl. Prevlake legura su taložene različitim gustinama struje

Zapaža se da posle izvesnog vremena potencijal otvorenog kola raste ka pozitivnijim vrednostima što se poklapa sa propadanjem prevlake. Potencijal otvorenog kola u početku je kod svih legura negativniji od potencijala otvorenog kola samog čelika pod istim uslovima, što znači da date prevlake ostvaruju katodnu zaštitu čelične osnove. Osim toga, što je razlika u potencijalima otvorenog kola između čelične osnove i prevlake manja, prevlaka će propadati sporije, a prema tome i koroziona zaštita je duža.



Slika 7 - Potencijal otvorenog kola Zn-Mn legura dobijenih taloženjem iz pirofosfatnog rastvora, meren u 3% NaCl. Prevlake legura su taložene različitim gustinama struje

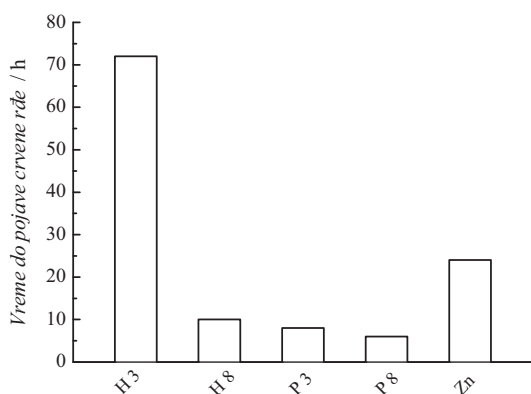
Vreme do pojave crvene rđe u 3% rastvoru NaCl za Zn-Mn legure na čeliku, taložene iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora različitim gustinama struje, dato je u tabeli 1.

Na osnovu podataka iz tabele 1 može se zaključiti da, u zavisnosti od rastvora za taloženje i gustine struje taloženja, prevlake Zn-Mn legura mogu da imaju značajno veću korozionu stabilnost od prevlaka cinka. Pokazano je da legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora imaju veću korozionu stabilnost, odnosno duže vreme do pojave crvene rđe, u poređenju sa legurama dobijenim taloženjem iz sulfatnog i pirofosfatnog rastvora. Razlike u elektrohemijским svojstvima legura uopšte su posledica različitog hemijskog sastava i površinske morfologije legura dobijenih različitim parametrima taloženja. Poznato je da legure cinka koje su taložene iz rastvora različitog sastava imaju različitu poroznost, strukturu i druge karakteristike, koje određuju korozionu stabilnost prevlaka legura [8].

Od svih ispitivanih uzoraka crvena rđa se prvo pojavila na prevlakama dobijenim taloženjem iz sulfatnog rastvora, gustom struje od 4 A dm^{-2} , a najotpornije su bile prevlake dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora gustom struje od 2 A dm^{-2} .

Tabela 1 - Vreme pojave crvenih produkata korozije za Zn-Mn legure na čeliku, dobijene elektrohemijiskim taloženjem na sobnoj temperaturi pri različitim gustinama struja, j_{tal} , iz različitih rastvora za taloženje

Rastvor za taloženje	$j_{tal} / A \text{ dm}^{-2}$	Vreme / dani
Hloridni	1	7
	2	14
	3	13
	4	11
	5	11
	8	9
Sulfatni	1	12
	2	12
	3	4
	4	2
Pirofosfatni	2	12
	3	10
	5	7
	8	6
	12	5
Zn		4



Slika 8 - Rezultati slane komore za Zn i Zn-Mn legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora gustinama struje od 3 i 8 $A \text{ dm}^{-2}$ (H3 i H8) i pirofosfatnog rastvora gustinama struje od 3 i 8 $A \text{ dm}^{-2}$ (P3 i P8)

Prevlake Zn-Mn legura na čeliku, dobijene taloženjem iz različitih rastvora različitim gustinama struje analizirane su i u slanoj komori, u 5% NaCl, na temperaturi od $35 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – u skladu sa ASTM B117-64 metodom. Debljina prevlaka Zn-Mn legura je iz-

nosila $10 \pm 1 \text{ }\mu\text{m}$. Neki od dobijenih rezultata su prikazani su na slici 8, ukazujući na vreme do pojave prvih crvenih produkata korozije u slanoj komori (ili vreme do korozije osnovnog metala od 5 %). Na osnovu rezultata prikazanih na sl. 8 može se videti da koroziona stabilnost prevlaka Zn-Mn legura zavisi kako od rastvora za taloženje, tako i od gustine struje taloženja. Taloženje manjim gustinama struje dobijaju se koroziono stabilnije prevlake. Veća koroziona stabilnost prevlaka dobijenih taloženjem iz hloridnog rastvora potvrđena je i ovim merenjima.

4. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata pokazano je da:

- Legure Zn-Mn se talože na većim gustinama struje i manje negativnim vrednostima potencijala u sulfatnom rastvoru, u odnosu na taloženje u hloridnom rastvoru. Pri taloženju legure iz pirofosfatnog rastvora oštar skok struje se javlja na znatno negativnijem potencijalu, što ukazuje da je prenapetost taloženja Zn-Mn legure iz ovog rastvora za oko 700 mV veća u odnosu na taloženje iz hloridnog i sulfatnog rastvora.
- Iskorišćenje struje prilikom elektrohemijiskog taloženja Zn-Mn legura je veće pri taloženju iz sulfatnog i hloridnog rastvora u odnosu na taloženje iz pirofosfatnog rastvora.
- Taloženjem iz hloridnog rastvora dobijaju se homogene prevlake Zn-Mn legura pri svim ispitivanim gustinama struje taloženja. Kod taloženja iz sulfatnog i pirofosfatnog rastvora uticaj gustine struje taloženja na izgled prevlaka je bio više izražen, pri čemu su se taloženjem sa većim gustinama struje dobijale nehomogene prevlake, loše pokrivenosti.
- Od svih ispitivanih prevlaka crveni produkti korozije se prvo pojavljuju na prevlakama dobijenim taloženjem iz sulfatnog rastvora, gustinom struje od 2 $A \text{ dm}^{-2}$, a najotpornije su bile prevlake dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje od 2 $A \text{ dm}^{-2}$.
- Ispitivanja u slanoj komori su potvrdila veću korozionu stabilnost prevlaka dobijenih taloženjem iz hloridnog rastvora.

Zahvalnica

Zahvaljujemo se Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. 142061) i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske (Projekat: „Razvoj tehnologije elektrohemijiskog dobijanja zaštitnih prevlaka Zn-Mn legure“).

LITERATURA

- [1] S. Swathirajan, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 671.
- [2] F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Müller, *Electrochim. Acta* 44 (1998) 1645.
- [3] N. Boshkov, K. Petrov, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5995.
- [4] D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gado-uleau, Ph. Refait, *Thin Solid Films* 424 (2003) 171.
- [5] N. Boshkov, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 217.
- [6] V. D. Jović, B. M. Jović, M. G. Pavlović, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5468.
- [7] M. S.Chandrasekar, S.Srinivasan, M. Pushpavanam, *J. Solid State Electrochem.*, 13 (2009) 781.
- [8] M. A.Pech-Canul, R.Ramanauskas, L.Maldonado, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 255.

SUMMARY

THE ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND CORROSION STABILITY OF Zn-Mn ALLOY COATINGS

The influence of the type of the deposition solution on the current efficiency during electrodeposition of Zn-Mn alloys was examined. The Zn-Mn alloys were deposited on steel from chloride, sulphate and pyrophosphate plating baths at different current densities. The influence of deposition current density on the appearance of alloy coatings, as well as their corrosion stability, was examined. It was shown that Zn-Mn alloys with the best corrosion properties, among all investigated in this work, were obtained from chloride plating bath at 2 A dm⁻².

Key words: *Electrodeposition, Zn-Mn alloys, morphology, corrosion properties*