

MILORAD V. TOMI¹, MARIJA G. RI OŠI¹,
MIOMIR G. PAVLOVI¹, MIROSLAV JOKI¹, JELENA BAJAT²

Originalni nau ni 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 etiri rastvora, merena je njihova hrapavost i koroziona postojanost. Koriš ene su katode od elika nepoznatog sastava koje su podvgnute hemijskoj pripremi pre taložena dvojnih prevlaka Zn-Mn elektrohemijskim putem, a koriš ene su anode od cinka isto e 99,99%. Dvojne Zn-Mn prevlake su elektrohemijski taložene 15 minuta iz svih rastvora pri gustinama struje 1 /dm², 2 /dm² i 4 /dm². Svi eksperimenti su izvo eni galvanostatski (pri konstantnoj struji) u elektrohemijskoj eliji zapremine 500 cm³ i na sobnoj temperaturi.

Hrapavost elektrohemijski taloženih prevlaka Zn-Mn merena je ure ajem TR200, a koroziona postojanost taloženih prevlaka odre ivanjem spektroskopije elektrohemijske impedance (SEI). Rezultati pokazuju da najmanju hrapavost imaju prevlake taložene pri gustini struje 2 A/dm² iz svih rastvorova. Izuzetak je rastvor 3 sa odnosom [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2 kod koga je hrapavost najmanja u odnosu na sve rastvore i kre e se od 0,71 – 0,875 μm, anajmanja je pri gustini struje 4 /dm² i iznosi 0,71 μm. Na osnovu elektrohemijskih merenja utvr eno je da je koroziono najpostojanija prevlaka Zn-Mn taložena pri gustini struje od 2 A/dm² iz svih rastvora i pri gustini struje 4 /dm² iz rastvora 3 sa odnosom [Mn²⁺]:[Zn²⁺]=1:2. To govori da je koroziona postojanost u direktnoj vezi sa hrapavoš u i kompaktnosti Zn-Mn prevlake. Koroziono su najpostojanije prevlake sa najmanjom hrapavoš u.

Ključne reči: brzina korozije, elektrohemijsko taloženje, gustina struje, hrapavost, spektroskopija elektrohemijske impedanse

UVOD

Elektrohemijsko taloženje prevlaka legura Zn na eliku u poslednjoj deceniji je privuklo veliku pažnju posebno u automobilske industriji, kao osnova pre nanošenja organskih prevlaka [1-10]. Zbog pove anih zahteva da prevlake legura Zn budu dobra osnova za organske prevlake i zaštita za duži radni vek, kao i dobra zamena za toksi nu prevlaku kadmijuma [11-14]. Ako legura cinka ima dovoljno veliku koli inu cinka ona još uvek može da ima dovoljno negativan potencijal u odnosu na elik, 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-dioksid, prevlaka legure Zn-Mn pokazuju bolju otpornost na koroziju [14-17]. Danas se organski premaz 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 netoksi ne prevlake sa izuzetnim hemijskim i mehani kim osobinama. Tako e, jedan od ciljeva istraživanja je bilo iznalaženje optimalnih uslova za elektrohemijsko taloženje prevlake Zn-Mn legure, koja je ekološki prihvatljiva i sa dobrom korozionom postojanoš u, kao i odre ivanje optimalnog odnosa

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

EKSPERIMENTALNI DEO

Kao radna elektroda za taloženje legure Zn-Mn koriš ena je plo ica od elika nepoznatog sastava dimenzija 3 x 3 cm. Kao anoda koriš en je cink isto e 99,99%. Pre taloženja prevlake vršena je priprema uzoraka na slede i na in: odmaš ivanje deterdžentom, ispiranje proto nom i destilovanom vodom, hemijsko odmaš ivanje u rastvoru (NaOH 35g/dm³, Na₂CO₃45g/dm³, Na₃PO₄ x 10H₂O 4g/dm³) na temperaturi od 85°C u trajanju od 15 minuta, ispiranje proto nom i destilovanom vodom, nagrzanje u 20%H₂SO₄ na temperaturi od 65°C u trajanju od 60 sekundi, ispiranje proto nom i destilovanom vodom, ispiranje alkoholom, sušenje i merenje uzorka(po etna masa).

Na ovako pripremljene uzorke elika (katode) taložene su prevlake legure galvanostatski pri gustinama struje od 1; 2 i 4 /dm² na sobnoj temperaturi. Koriš ena je elektrohemijska elija zapremine 0,5 dm³. Nakon taloženja prevlake uzorci su ispirani u proto noj i destilovanoj vodi, a potom sušeni ventilatorskom grejalicom u trajanju od 15 minuta. Koriš eni su hloridni rastvori za taloženje prevlaka, pH=5,0; prikazani u tabeli 1.

Pri korozionim merenjima kao pomo na elektroda je koriš ena DSA TiO₂-RuO₂, a kao referentna elektroda koriš ena je zasi ena kalomelova elektroda (ZKE) i svi potencijali su prikazani u odnosu na nju. Sve koriš ene hemikalije su p.a isto e, i rastvori su pravljeni sa dva puta destilovanom vodom. Svi eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi.

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

Primljeno za publikovanje: 23. 06. 2014.

Prihvata eno 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 x4H ₂ O		0,45	0,25	0,9
Radni uslovi	<ul style="list-style-type: none"> • gustina struje 1 /dm²; 2 /dm² i 4 /dm² • temperatura 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: *R_a*-aritmetička sredina devijacije profila; *R_q*-kvadratni korijen aritmetičke sredine

kvadrata devijacije profila; *R_z*-maksimalna visina profila; *R_y* (*DIN*) maksimalna visina profila; *R_t*-ukupna visina vrh, dno; *R_p*-maksimalna visina vrha profila; *R_m*-maksimalna dubina dna profila; *S_m*-srednji razmak elemenata profila; *S*-središnji razmak lokalnih vrhova profila; *S_k*-kosina profila.

Tabela 2 - Izmereni parametri hrapavosti taloženih prevlaka

Rastvor	j(A/dm ²)	R _a (μm)	R _q (μm)	R _z (μm)	R _y (μm)	R _t (μm)	R _p (μm)	R _m (μm)	S(mm)	S _m (mm)	S _k
I	1	1,901	2,341	7,675	10,84	14,3	6,104	4,743	0,0563	0,08	0,303
	2	0,612	0,819	3,446	4,983	8,699	1,708	3,276	0,0547	0,0851	-1,937
	4	1,575	2,057	7,824	11,49	15,89	6,067	5,227	0,0434	0,0634	-0,115
II	1	1,487	1,835	5,762	7,892	10,26	3,612	4,28	0,0588	0,0833	-0,236
	2	0,935	1,31	4,421	7,868	10,81	2,736	5,131	0,0677	0,1111	-1,478
	4	1,831	2,394	8,47	12,64	17,02	7,472	5,175	0,0563	0,074	0,864
III	1	0,875	1,145	4,289	5,812	6,92	2,335	3,476	0,0454	0,0714	-0,565
	2	0,831	1,145	3,772	6,852	10,31	2,9	3,952	0,0701	0,0975	-1,271
	4	0,71	0,903	3,293	4,907	6,34	2,579	2,328	0,0392	0,0615	-0,009
IV	1	2,651	3,74	10,15	17,78	26,95	10,05	7,727	0,1176	0,1481	0,686
	2	1,775	2,246	7,864	11,34	14,8	5,012	6,335	0,0454	0,0689	-0,253
	4	3,242	4,366	12,97	22,17	31,79	13,77	8,395	0,0909	0,1052	1,216

Na slici 1 dat je grafički prikaz hrapavosti elektrohemijski 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. Najveća 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.

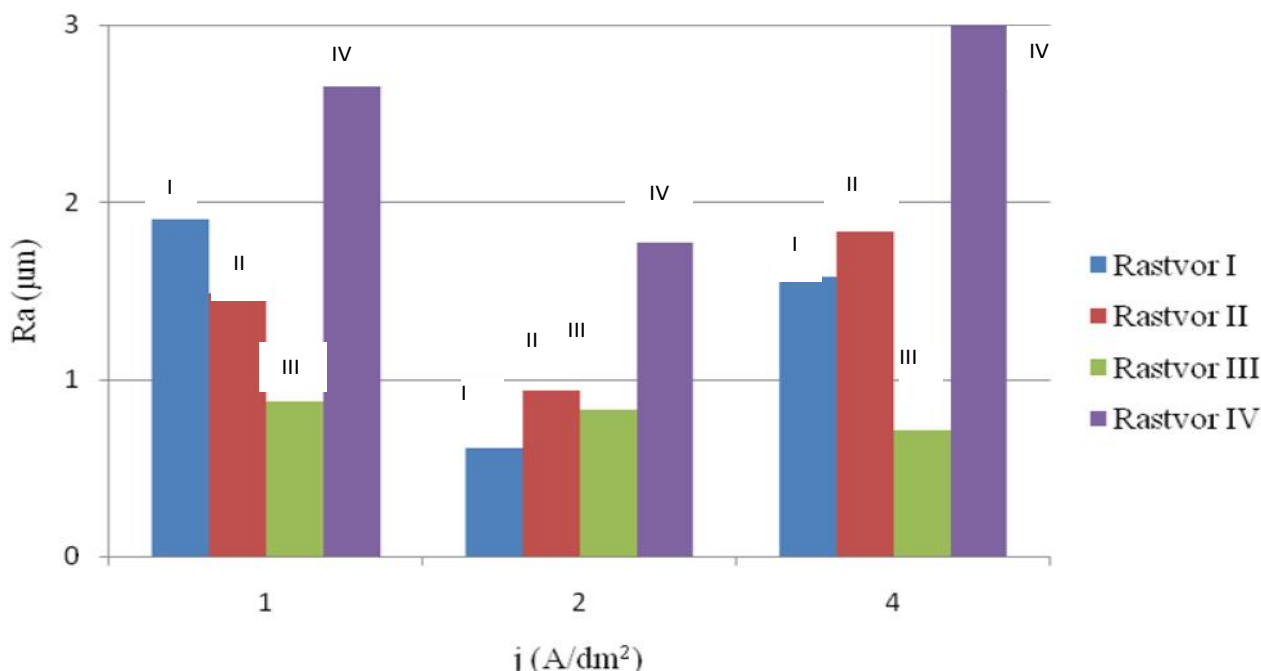
Takođe se vidi da se pri gustini struje taloženja od 2 A/dm² dobijaju prevlake sa najmanjom hrapavošću u koja se kreće od 0,612-1,775 μm. Na slici 2.a-c. dat je prikaz snimljenih dijagrama hrapavosti

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 ne mogu biti prikazani u ovom radu.

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

struje uo ljivi su defekti na samoj prevlaci, a sa pove anjem gustine struje dobijaju se kompaktnije prevlake i defekti su manje uo ljivi. Prevlake taložene pri gustinama struje $2A/dm^2$ i $4A/dm^2$ su kompaktnije i sitnozrne. Tako e, primetno je da su

prevlake taložene iz rastvora 2 i 3 kompaktnije i manje hrapave. Veoma sli na struktura i izgled se dobijaju iz sva etiri koriš ena rastvora, što potvr uju i parametri izmerene hrapavosti prikazani u tabeli 2.



Slika 1 - Grafi ki prikaz hrapavosti elektrohemijski taloženih Zn-Mn prevlaka

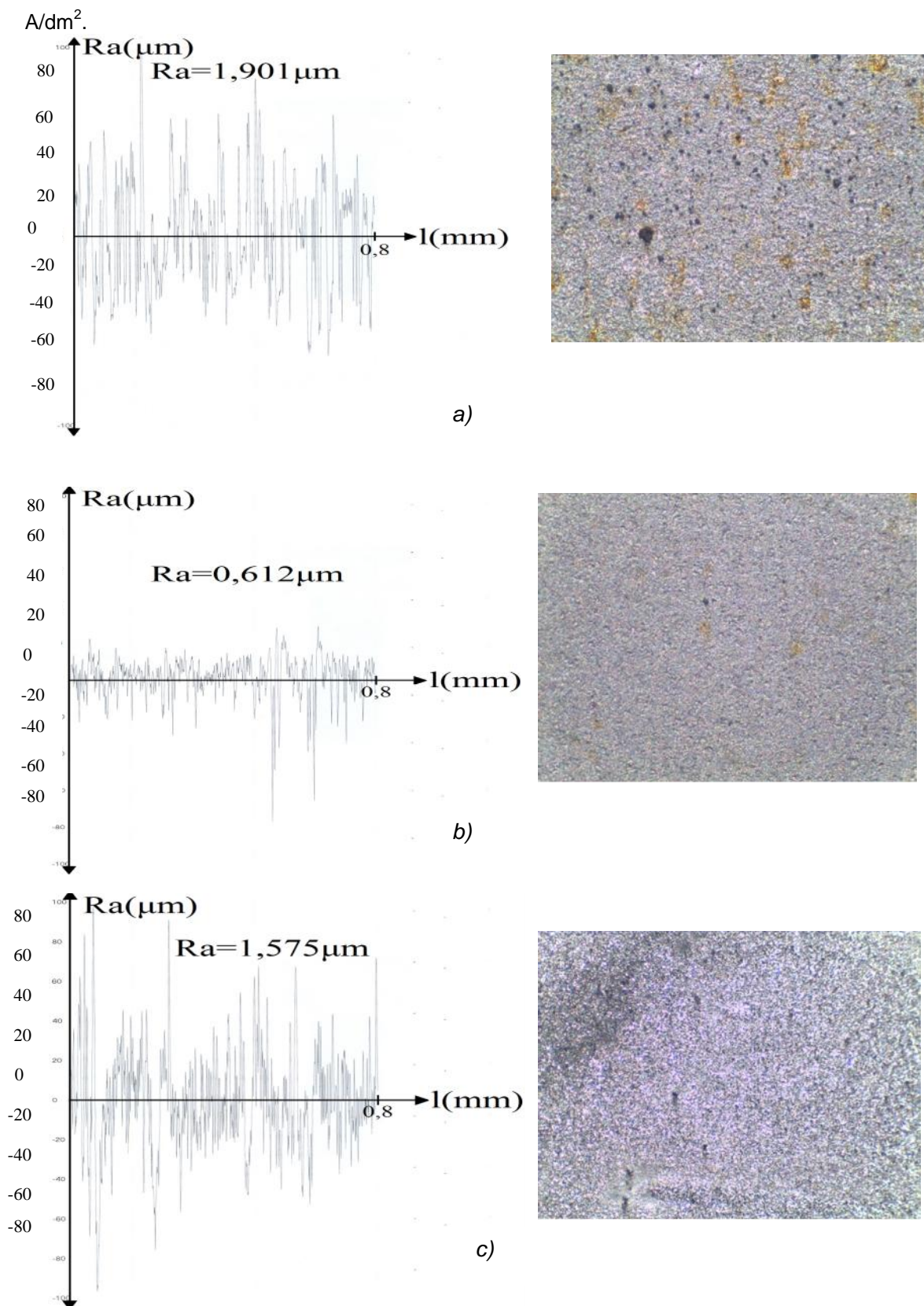
Koroziona stabilnost istaloženih prevlaka ispitivana je merenjem spektroskopske elektrohemijske impedance (SEI) pomo u potencioštata/galvanostata/ZRA Gamry Series GTM 750 u 3 % rastvoru NaCl.

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

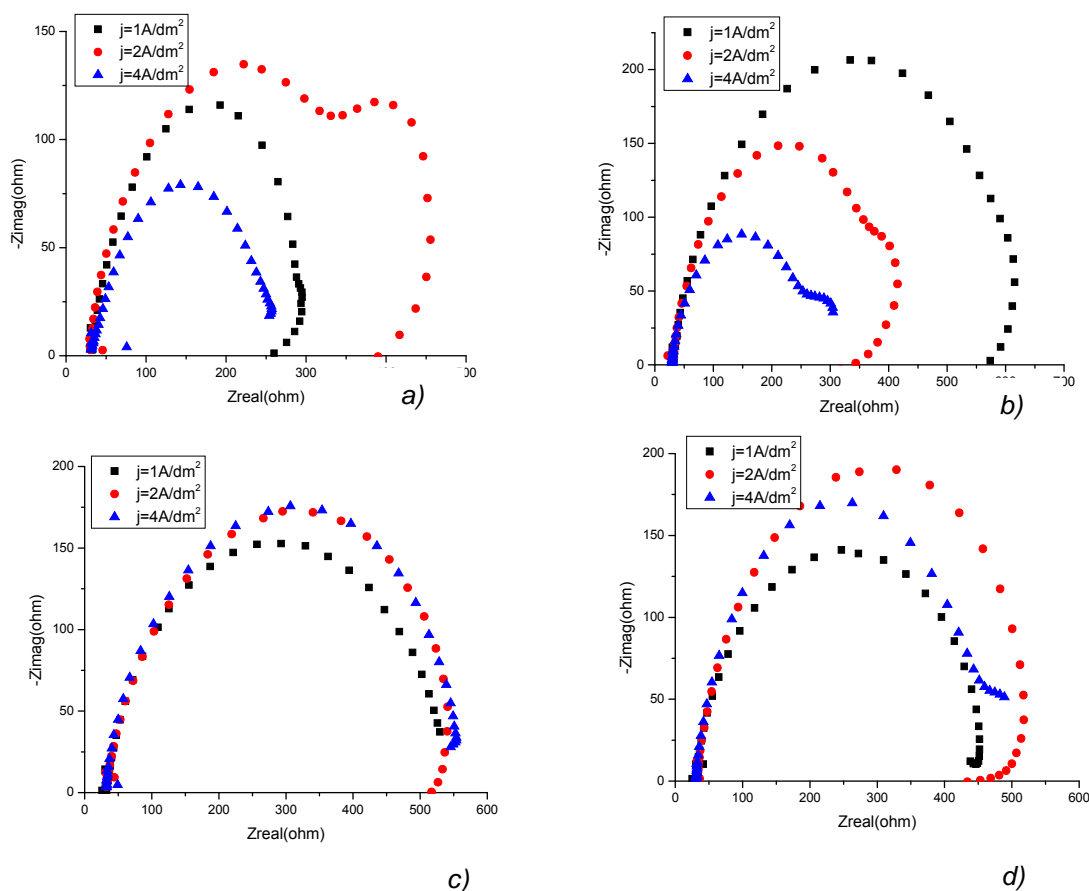
Sa slike 3 (a-d) može se videti da je koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 1. u kome nema mangana, manja nego koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 2, 3 i 4 koji sadrže mangan. To se može zaklju iti na osnovu $-Z_{imag}$, koje se kre e do 130 za prevlake dobijene taloženjem iz rastvora 1, dok $-Z_{imag}$ za prevlake iz ostalih rastvora koji sadrže mangan ide i preko 200 . Ovo zna i da mangan u leguri sa cinkom pove ava korozionu postojanost prevlake.

Koroziono najpostojanija prevlaka cinka iz rastvora 1. se dobija pri gustini struje taloženja od $2A/dm^2$ (slika 3a). Sa dodatkom mangana u odnosu $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}]=1:1$ (rastvor 2) dobijaju se koroziono

postojanije prevlake pri manjim gustinama struje taloženja od 1 i $2A/dm^2$ (slika 3b). Menjanjem odnosa mangana i cinkana $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}]=1:2$ (rastvor 3) dobijaju se koroziono postojanije prevlake pri svim gustinama struje (slika 3c), što je u skladu sa parametrima izmerene hrapavosti. Izmerena je najmanja hrapavost prevlaka taloženih iz rastvora 3 $Ra = 0,71 - 0,875 \mu m$. Kod etvrtog rastvora (slika 3d) gde je odnos $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}]=2:1$ iz kog je taložena dvojna legura Zn - Mn vidi se da se koroziono najpostojanije prevlake dobijaju pri ve im gustinama struje (2 i $4A/dm^2$). Tako e, da se primetiti da pri odnosu $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}]=1:2$ (rastvor 3) se dobijaju koroziono najpostojanije prevlake taložene pri gustinama struje od 2 i $4A/dm^2$. Za ove prevlake $-Z_{imag}$ se kre e oko 200 , što govori da je ova prevlaka legure cinka koroziono znatno postojanija od same prevlake cinka. Generalno gledano rezultate SEI vidi se da su prevlake legura cinka postojanije od iste prevlake cinka i da su koroziono postojanije prevlake kod kojih je izmerena manja hrapavost. Prevlake taložene iz rastvora 3. imaju najmanju hrapavost i najve u korozionu postojanost. S toga se može zaklju iti da je u rastvoru za taloženje 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 (uve anje 35x) Zn-Mn prevlaka taloženih iz rastvora 1, a) $1A/\text{dm}^2$; b) $2A/\text{dm}^2$; c) $4A/\text{dm}^2$



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

ZAKLJU CI

Iz sva četiri koriš ena rastvora pri svim koriš enim gustinama struje dobijaju kompaktne i homogene prevlake. Sa pove anjem gustine struje menja se struktura, izgled i boja prevlake. Na prevlakama taloženim pri manjim gustinama struje 1A/dm^2 uo ljivi su defekti na samoj prevlaci, a sa pove anjem gustine struje taloženja dobijaju se kompaktnije prevlake i defekti su manje uo ljivi. Hrapavost prevlaka je najmanja kod prevlaka taloženih iz rastvora 3. gde je odnos $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$, a daleko najve a kod prevlaka taloženih iz rastvora 4. sa odnosom $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 2:1$. To zna i da pove anjem sadržaja mangana u leguri daje hrapavije prevlake. Tako e se vidi da se pri gustini struje taloženja od 2 A/dm^2 dobijaju prevlake sa najmanjom hrapavoš u koja se kre e 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 zaklju iti na osnovu $-Z_{\text{imag}}$, koje se kre e do $130\text{ }\Omega$ za prevlake dobijene iz rastvora 1, dok $-Z_{\text{imag}}$ za prevlake taložene iz ostalih rastvora je i

preko $200\text{ }\Omega$. To zna i da mangan u leguri sa cinkom daje koroziono postojanije prevlake, tj. da je prevlaka legure koroziono postojanija od iste prevlake cinka. Najpostojanija prevlaka pri gustini struje 1A/dm^2 dobija se iz rastvora 2 ($[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:1$), dok se postojanije prevlake dobijaju iz rastvora 2, 3 i 4 taložene pri ve im gustinama struje 2 i 4A/dm^2 . To govori da pove anjem sadržaja Mn u rastvoru i gustine struje taloženja prevlake dobijaju se koroziono postojanije prevlake legure Zn –Mn. Generalno najmanju hrapavost i najve u korozionu postojanost imaju prevlake taložene iz rastvora 3. pri svim gustinama struje ($[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}] = 1:2$).

LITERATURA

- [1] M. M. Petrovi , (2011) Master rad, Univerzitet u Beogradu.
- [2] M.M. Bu ko, M.V. Tomi , S.I. Stevanovi , M.G. Pavlovi , 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. Maksimovi, M.V. Tomi, M.G. Pavlovi, (2012) The Study of Zn-Co Alloy Coatings Electrochemically Deposited by Pulse Current, *Hemijska Industrija*, vol. 66 br. 5., 749-757.
- [4] M. Pavlovi, D. Stanojevi, S. Mladenovi, (2012) Korozija i zaštita materijala, TF Zvornik.
- [5] S. Mladenovi, (1990) Korozija materijala, TMF, Beograd.
- [6] S. or evi, M. Maksimovi, M. Pavlovi, K. Popov, (1997) Galvanotehnika, Tehni ka knjiga, Beograd.
- [7] M. V. Tomi, M. M. Bu ko, V. B. Miškovi - Stankovi, M. G. Pavlovi, 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. Petrovi, M. D. Maksimovi, (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. Mazon, J. Crousier, (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.