

Specifičnosti elektrohemijskog taloženja i morfologija Zn–Mn prevlaka dobijenih iz pirofosfatnog elektrolita

Mihael M. Bučko¹, Sanja I. Stevanović², Milorad V. Tomić³, Miomir G. Pavlović², Jelena B. Bajat¹

¹Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

²IHTM – Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija

³Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska, BiH

Izvod

U proteklih nekoliko godina pokazano je da se alkalni pirofosfatni elektrolit može primeniti za elektrohemijско taloženje prevlaka Zn–Mn legura na čeliku. U ovom radu je ispitana zavisnost morfologije i hemijskog sastava Zn–Mn prevlaka od primenjene gustine struje taloženja. Karakterizacija prevlaka vršena je mikroskopijom atomskih sila i energetskom disperzionom atomskom analizom. Metodom linearne voltametrije ispitan je uticaj dodatka, askorbinske kiseline, na katodne procese. Utvrđeno je da se iz alkalnog rastvora mogu dobiti prevlake zadovoljavajućeg kvaliteta, ali da gustina struje ima veliki uticaj na homogenost i hrapavost površine Zn–Mn prevlaka. Askorbinska kiselina inhibira redukciju vodonika i povećava iskorišćenje struje za taloženje legure.

Ključne reči: Zn–Mn legure; prevlake; elektrohemijско taloženje; karakterizacija površine; mikroskopija atomskih sila.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Istraživanja u protekle dve decenije su pokazala da galvanske prevlake Zn sa dodatkom 20–30% Mn mogu pružiti, u određenim agresivnim sredinama, bolju korozionu zaštitu čeliku od prevlaka čistog Zn i njegovih legura sa Ni, Co ili Fe [1]. Pošto je Mn elektronegativniji metal od Zn, koroziona stabilnost Zn–Mn legura u sredini, koja na primer sadrži hloridne ili sulfatne jone, ne može se objasniti na osnovu termodinamike rastvaranja legure, već se objašnjava pojavom pasivirajućeg sloja na njenoj površini [2]. Prevlake Zn–Mn legura sa sadržajem Mn do 10% imaju odlične mehaničke osobine, koje su značajne u automobilskoj industriji. Navedene legure nisu sklone pasivaciji u tolikoj meri kao legure sa više od 20% Mn, ali njihova koroziona stabilnost može biti znatno veća od prevlaka čistog Zn [3].

Uprkos navedenim povoljnim osobinama Zn–Mn legura, zaštita čelika galvanskim Zn–Mn prevlakama do danas nije našla širu industrijsku primenu. Razlog tome su problemi koji se javljaju prilikom elektrohemijskog taloženja legura, kao što su nestabilnost rastvora za taloženje [4], nisko iskorišćenje struje ili nezadovoljavajuća morfologija istaložene prevlake [5]. Zn–Mn legure se najčešće dobijaju taloženjem iz neutralnih ili slabo kiselih rastvora [4]. Tek pre nekoliko godina utvrđeno je da se taloženje može uspešno izvoditi iz rastvora čije su pH vrednosti iznad 9, gde ulogu osnovnog elektrolita i kompleksirajućeg agensa čini kalijum-pirofosfat [6]. Poznato je da alkalni rastvori za taloženje prevlaka Zn

imaju niz prednosti u odnosu na kisele, od kojih su najvažnije dobra raspodela struje na katodi i povećana koroziona stabilnost prevlake [7]. U prethodnim radovima [8,9] ispitivane su osobine prevlaka Zn–Mn legura taloženih iz tri različite vrste rastvora, gde su ulogu osnovnog elektrolita imale hloridna, sulfatna i pirofosfatna so. Pokazano je da su prevlake iz pirofosfatnog, alkalnog, rastvora taložene sa nižim iskorišćenjem struje, kao i da su bile korozino manje postojane u poređenju sa prevlakama dobijenim taloženjem iz hloridnog i sulfatnog rastvora.

Cilj ovog rada je ispitivanje mogućnosti poboljšanja procesa elektrohemijskog taloženja Zn–Mn legura iz pirofosfatnog rastvora. Ispitan je i uticaj dodatka askorbinske kiseline kao redukcionog sredstva na procese redukcije vodoničnog jona i kompleksnih jona metala tokom taloženja legura. Takođe je analiziran uticaj gustine struje taloženja na morfologiju prevlaka.

EKSPERIMENTALNI DEO

Prevlake Zn–Mn legura na čeliku taložene su konstantnim gustinama struje u oblasti između 20 i 120 mA cm⁻², iz rastvora pH 9,3, sledećeg sastava: 1 mol dm⁻³ K₄P₂O₇, 0,05 mol dm⁻³ ZnCl₂, 0,05 mol dm⁻³ MnCl₂ i 0,017 mol dm⁻³ askorbinske kiseline. Čelične pločice površine 20×20 mm korišćene su kao radna elektroda. Pomoćna elektroda u procesu taloženja legure bila je od cinka visoke čistoće (99,9%). Pre elektrohemijskog taloženja čelične pločice su glačane abrazivnim papirom br. 360, 800, 1200 i 1600, odmašćivane u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu i nagrizane u HCl (1:1). Debljine prevlaka su bile 10±0,5 μm.

NAUČNI RAD

UDK 669.55/.58:544.6

Hem. Ind. 65 (3) 295–303 (2011)

doi: 10.2298/HEMIND101214003B

Prepiska: J. Bajat, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11120 Beograd, Srbija.

E-pošta: jela@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 14. decembar, 2010

Rad prihvaćen: 14. januar, 2011

Elektrohemijsko taloženje Zn–Mn legura na čeliku ispitivano je metodom linearne voltametrije, pomoću računarski vođenog potencioštata (PAR M273A, softver PAR M352/252 verzija 2.01), sa brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} . Pomoćna elektroda je u ovom slučaju bila Pt pločica, a referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na ZKE.

Taloženje Zn–Mn legure se odigrava uz istovremeno izdvajanje vodonika. Stoga je za utvrđivanje tačne zavisnosti brzine taloženja legure od potencijala radne elektrode potrebno od ukupne izmerene gustine struje na linearnom voltamogramu oduzeti gustinu struje izdvajanja vodonika, j_{H_2} . Izračunavanje I_{H_2} je rađeno na osnovu Faradejevog zakona prema jednačini (1) [10]:

$$I_{\text{H}_2} = \frac{nFV_0}{tV_m} \quad (1)$$

gde je V_0 izmerena zapremina izdvojenog vodonika na atmosferskom pritisku i $T = 298 \text{ K}$, t vreme za koje se izdvoji vodonik pri određenoj gustini struje taloženja, $V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, n broj izmenjenih elektrona i F Faradejeva konstanta [11]. Taloženje legura, kao i određivanje gustine struje izdvajanja vodonika vršeno je instrumentom potencioštat/galvanostat EG&G Princeton Applied Research, model 173.

Morfologija Zn–Mn prevlaka je ispitivana mikroskopijom atomskih sila (eng. *atomic force microscopy*, AFM), mikroskopom NanoScope 3D (Veeco, USA). Mikroskop je radio u „oscilujućem režimu“ (eng. *tapping mode*) pri normalnim uslovima. Korišćena je silikonska sonda sa konstantom opruge $20\text{--}80 \text{ N m}^{-1}$. Hemijski sastav prevlaka određen je energetskom disperzionom atomskom analizom (eng. *energy dispersive spectroscopy*, EDS) na uređaju za skenirajuću elektronsku mikroskopiju, JEOL JSM 6460LV.

Hrapavost elektrohemijski taloženih Zn–Mn prevlaka određivana je pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester. Rezultati merenja su očitavani preko računara, pomoću softvera TR200 Time Data View. Mereni su sledeći parametri: R_a – prosečna hrapavost, odnosno aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja na profilu površine od srednje linije profila; R_q – kvadratni koren aritmetičke sume kvadrata odstupanja na profilu od srednje linije profila; R_z – razlika između najviše i najniže tačke na profilu (jednačine (2)–(4)). Merenje hrapavosti se vršilo na dužini od 2,5 mm.

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2)$$

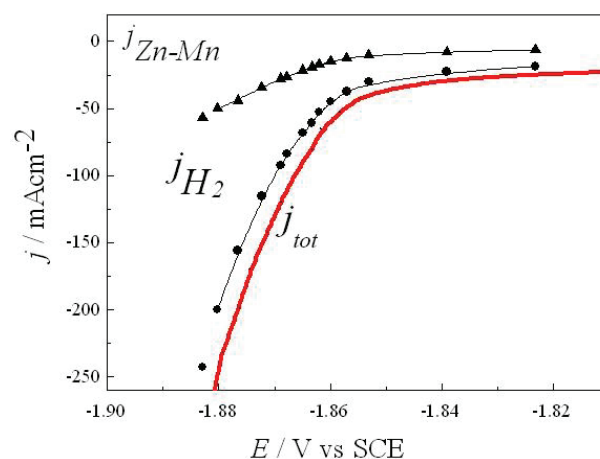
$$R_q = \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$R_z = R_v + R_d \quad (4)$$

REZULTATI I DISKUSIJA

Linearni voltamogrami taloženja legure i izdvajanja vodonika

Radi definisanja oblasti elektrodnog potencijala u kojoj započinje proces taloženja Zn–Mn legure iz alkalnog pirofosfatnog rastvora i teče brzinama uobičajenim u galvanizaciji, snimljeni su linearni voltamogrami brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} (slika 1, kriva j_{tot}). Da bi se izračunale vrednosti j_{H_2} , sa linearnog voltamograma za taloženje legure odabrano je nekoliko vrednosti gustine struje taloženja. Primenom svake od tih gustina struje, Zn–Mn legura se taložila na čeličnoj pločici iz pirofosfatnog rastvora određeno vreme, a pomoću birete je izmerena zapremina izdvojenog vodonika sa površine radne elektrode. Nakon toga, talog Zn–Mn legure je skidan sa čelične pločice i postupak je ponavljan sa novom gustinom struje, na sveže pripremljenoj površini čelika. Na osnovu dobijene vrednosti zapremine gasa i vremena taloženja i primenom jednačine (1), izračunata je vrednost j_{H_2} na datom potencijalu taloženja. Dobijene polarizacione krive su prikazane na slici 1.



Slika 1. Zbirni linearni voltamogram, j_{tot} voltamogram izdvajanja H_2 , j_{H_2} i voltamogram taloženja legure, $j_{\text{Zn-Mn}}$.
Figure 1. The overall linear sweep voltammogram, j_{tot} voltammogram for H_2 evolution, j_{H_2} , and voltammogram for deposition of Zn–Mn alloy, $j_{\text{Zn-Mn}}$.

Slika 1 prikazuje zavisnost ukupne izmerene gustine struje taloženja legure (kriva j_{tot}) i zavisnost brzine izdvajanja vodonika (kriva j_{H_2}) od elektrodnog potencijala. Treća kriva, $j_{\text{Zn-Mn}}$, dobija se iz razlike prve dve krive i predstavlja stvarnu gustinu struje koja se troši samo za dobijanje Zn–Mn legure. Slika 1 pokazuje da proces redukcije Zn^{2+} i Mn^{2+} počinje na vrednosti potencijala od oko $-1820 \text{ mV}_{\text{ZKE}}$ (kriva $j_{\text{Zn-Mn}}$). Pomeranje potencijala za 60 mV prema negativnijim vrednostima ne izaziva znatno povećanje brzine taloženja legure, tako da ona ne prelazi 60 mA cm^{-2} pri elektrodnom po-

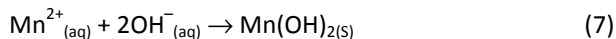
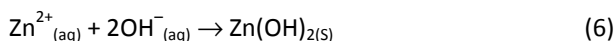
tencijalu od $-1880 \text{ mV}_{\text{ZKE}}$. Sa druge strane, u istoj oblasti potencijala, iako je promena potencijala samo 60 mV, brzina izdvajanja vodonika naglo raste (kriva j_{H_2}).

Od ukupne gustine struje koja se dovodi na katodu, samo se 20–30% utroši na taloženje Zn–Mn legure, dok preostali deo predstavlja gustinu struje izdvajanja vodonika. Iako je ravnotežni elektrodni potencijal za proces izdvajanja H_2 u alkalnoj sredini, prema Nernstovoj jednačini:

$$E(\text{H}_2/\text{H}_2) = -59\text{pH} - E_i(\text{ZKE}) = -59 \times 9.3 - 242 = -790 \text{ mV}_{\text{ZKE}} \quad (5)$$

taj proces je favorizovan, što znači da je prenapetost za redukciju Zn^{2+} i Mn^{2+} visoka.

Visoka vrednost prenapetosti redukcije metalnih jona je posledica činjenice da su ovi joni vezani u kompleksnim solima. Pirofosfatni joni, nastali disocijacijom $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, grade kompleksna jedinjenja sa jonima Zn^{2+} i Mn^{2+} . Visoke vrednosti konstanti stabilnosti kompleksnih soli ne dozvoljavaju odigravanje reakcija prikazanih jednačinama (6) i (7), što obezbeđuje stabilnost rastvora u alkalnoj sredini [6]. Uloga kompleksnih jona je i približavanje radnih potencijala redukcije jona Zn i Mn, s obzirom da je standardni elektrodni potencijal redoks para Zn^{2+}/Zn pozitivniji za 420 mV od redoks para Mn^{2+}/Mn .

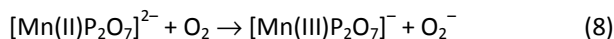


Može se zaključiti da pored pozitivnih uloga u alkalnom rastvoru za taloženje Zn–Mn legura, pirofosfatni joni imaju i negativan uticaj zato što smanjuju iskoriš-

ćenje struje na svega 20–30%.

Uticaj askorbinske kiseline na katodne procese

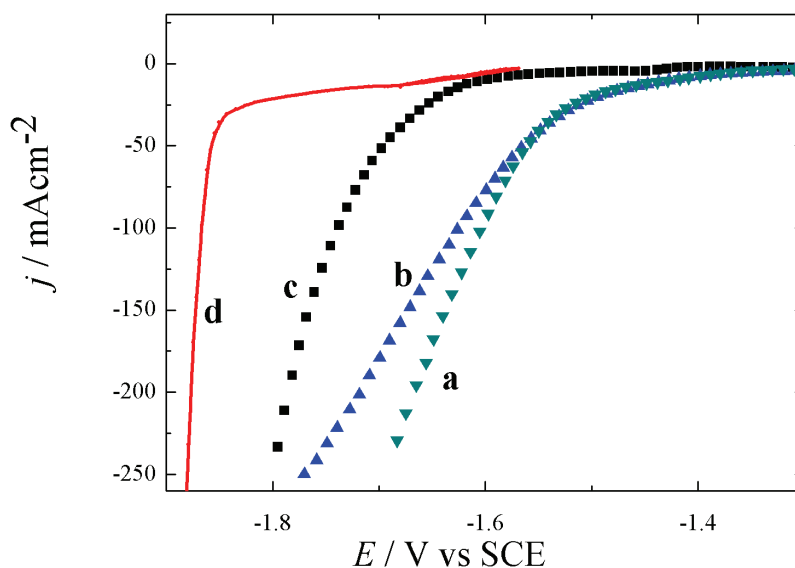
Na osnovu podataka iz literature [12], Mn(II)-pirofosfat kompleksni jon se pretežno nalazi u obliku sa jednim ligandom, odnosno $[\text{Mn}(\text{II})\text{P}_2\text{O}_7]^{2-}$. U prisustvu oksidacionog sredstva kao što je kiseonik, odigrava se reakcija (8):



S obzirom na to da Mn(III)-pirofosfat ima 10^6 puta veću konstantu stabilnosti od Mn(II)-pirofosfata [13], taloženje mangana na čeliku iz Mn(III)-pirofosfata se odigrava sa većom prenapetošću. Pošto se za redukciju jona mangana troši 3, umesto 2 elektrona, smanjena je i ekonomičnost procesa. Pored toga, kada su pH vrednosti rastvora veće od 9 Mn(III)-pirofosfat podleže spontanoj reakciji disproporcije, pri čemu nastaje talog MnO_2 [12]. Zbog ovog je u rastvoru za taloženje Zn–Mn legura neophodno prisustvo redukcionog sredstva koje će sprečiti odigravanje reakcije (8).

U ovom radu za stabilizovanje pirofosfatnog rastvora izabrana je askorbinska kiselina, kao poznato redukciono sredstvo [14]. Ispitavane su različite koncentracije askorbinske kiseline i pokazano je da je dodatak od $0.017 \text{ mol dm}^{-3}$ askorbinske kiseline obezbedio da se u rastvoru koji je stajao u zatvorenoj posudi duže od mesec dana ne stvara talog, a nije se promenio ni oblik linearnog voltamograma za taloženje Zn–Mn legure, što ukazuje da je rastvor ostao stabilan.

Uticaj askorbinske kiseline na katodne procese tokom taloženja Zn–Mn legure iz pirofosfatnog rastvora prikazan je na slici 2. Kada metalni joni nisu prisutni u



Slika 2. Linearni voltamogrami u pirofosfatnom rastvoru bez metalnih jona i askorbinske kiseline (AK) (kriva a), bez metala ali sa AK (kriva b), sa metalnim jonima ali bez AK (kriva c) i u prisustvu i metala i kiseline (kriva d).

Figure 2. Linear sweep voltammograms in pyrophosphate bath free of metal ions and ascorbic acid (AA) (curve a); free of metal ions but with AA (curve b); with metal ions but free of AA (curve c) and with both metal ions and AA (curve d).

rastvoru (krive a i b), na radnoj elektrodi se odigrava samo proces izdvajanja vodonika i eventualno redukcija jedinjenja, odnosno produkata prethodne oksidacije askorbinske kiseline kiseonikom. Može se zapaziti da nezavisno od toga da li je askorbinska kiselina prisutna ili ne, proces počinje na istom potencijalu. Međutim, nagib j – E krive je manji u slučaju kada je askorbinska kiselina prisutna u rastvoru (kriva b), u odnosu na suprotan slučaj (kriva a). To je dokaz da prisustvo askorbinske kiseline u pirofosfatnom rastvoru inhibira proces izdvajanja vodonika na katodi.

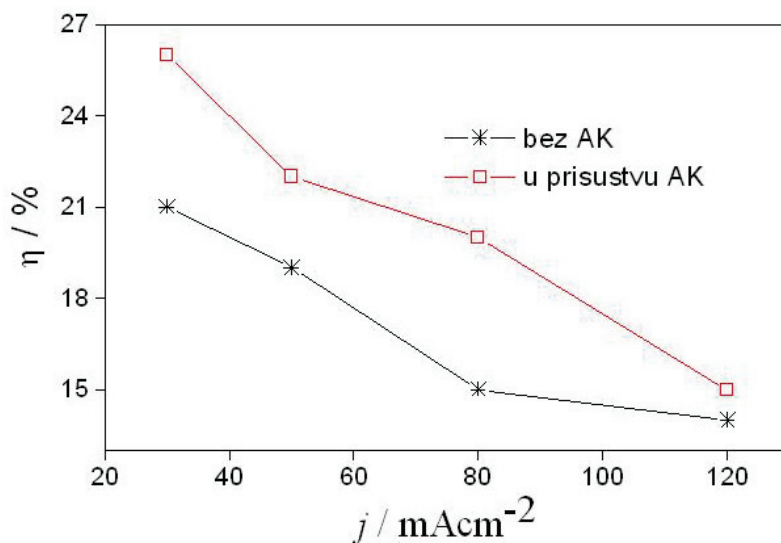
Kada su u pirofosfatnom rastvoru prisutne soli Zn i Mn (krive c i d), na katodi se paralelno odigravaju procesi izdvajanja vodonika i redukcije kompleksnih Zn^{2+} i Mn^{2+} . Radni elektrodni potencijali redukcije jona oba metala negativniji su od radnog potencijala izdvajanja H_2 . Na slici 2 može se primetiti da kada su joni metala prisutni u rastvoru, za određenu gustinu struje se uspostavlja negativniji elektrodni potencijal u odnosu na slučaj kad u rastvoru nema metalnih jona, odnosno krive c i d su pomerene prema negativnijim potencijalima. Inhibirajuće dejstvo askorbinske kiseline se može primetiti i u slučaju kada su metali prisutni. Naime, prenapetost za redukcione procese je i do 180 mV veća u njenom prisustvu (kriva d), u poređenju sa slučajem kad askorbinske kiseline nema u rastvoru (kriva c).

Da bi se utvrdilo da li askorbinska kiselina inhibira u istoj meri redukciju metalnih jona i izdvajanje vodonika, izračunato je iskorišćenje struje pri taloženju legure, sa i bez prisustva askorbinske kiseline u rastvoru. Radi veće pouzdanosti rezultata, iskorišćenje struje je računato primenom Faradejevog zakona na dva načina: merenjem zapremine izdvojenog vodonika sa katode i merenjem prirasta mase taloga. Dobijeni rezultati su po-

kazali minimalna odstupanja. Na slici 3 prikazana je zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje taloženja Zn–Mn legura iz pirofosfatnog rastvora bez askorbinske kiseline i u njenom prisustvu. Može se zaključiti da je iskorišćenje struje taloženja Zn–Mn legura veće za 4–6% u prisustvu askorbinske kiseline u pirofosfatnom elektrolitu, u odnosu na taloženje bez askorbinske kiseline. Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da se inhibirajuće dejstvo askorbinske kiseline ne odražava jednako na sve katodne procese, odnosno, reakcija izdvajanja vodonika je više usporena od redukcije metalnih jona, što i obezbeđuje veće iskorišćenje struje taloženja legure.

Askorbinska kiselina ima složen uticaj na katodne procese taloženja u pirofosfatnom elektrolitu. Ova supstanca se primenjuje kao konvencionalan aditiv u elektrohemijском taloženju različitih metala i legura, kako u kiselim rastvorima, tako i u alkalnim [15,16]. U kiselim i neutralnim rastvorima jedinjenje se nalazi u molekularnom obliku, ali u alkalnoj sredini nastaje konjugovana baza – askorbatni anjon, koji sa metalima u rastvoru gradi soli – askorbate. Pored toga što je redukciono sredstvo, pokazano je da askorbinska kiselina može promeniti morfologiju taloga, ili procenat određenog metala u istaloženoj leguri, što je verovatno posledica specifične adsorpcije molekula, odnosno anjona (ako se proces odigrava u alkalnoj sredini) na površini katode [17].

Istraživanja taloženja Zn–Mn legura iz pirofosfatnih elektrolita od strane drugih autora su pokazala da iskorišćenje struje ne prelazi 10% [5,6]. U navedenim radovima kao izvor metalnih jona korišćene su sulfatne soli, a ulogu redukcionog sredstva imao je hidroksilamin. Dakle, samo promenom sastava rastvora (primena hlo-



Slika 3. Zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje taloženja Zn–Mn legure bez askorbinske kiseline i u njenom prisustvu u pirofosfatnom rastvoru.

Figure 3. The dependence of current efficiency on the deposition current density of Zn–Mn alloys from pyrophosphate solution with and without ascorbic acid.

ridnih soli i askorbinske kiseline), u ovom radu su stvoreni uslovi da se u većoj meri inhibira izdvajanje H_2 tokom taloženja Zn–Mn legure, u poređenju sa ranijim radovima.

Sa slike 3 se može zaključiti i da iskorišćenje struje za taloženje opada sa porastom gustine struje taloženja, što je poznata karakteristika procesa taloženja Zn–Mn legure, nezavisno od vrste rastvora za taloženje [1,4,8].

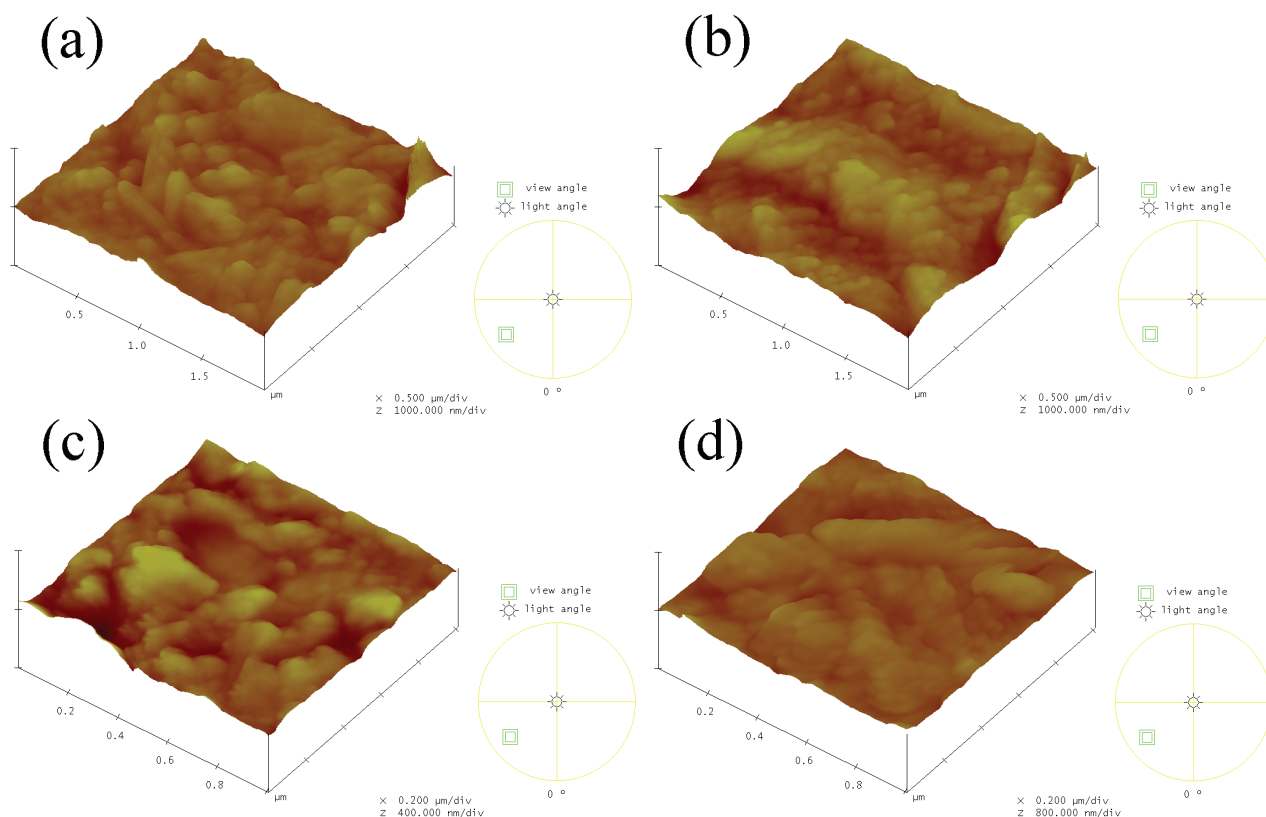
Morfologija prevlaka Zn–Mn legura iz pirofosfatnog rastvora

Na linearnim voltamogramima taloženja Zn–Mn legure (slika 1) mogu se primetiti dve oblasti potencijala: oblast pozitivnija od $E = -1850 \text{ mV}_{ZKE}$ sa malim nagibom $j-E$ i oblast potencijala negativnijih od date vrednosti, sa mnogo većim $j-E$ nagibom, koji ukazuje na naglo povećanje brzine izdvajanja vodonika, ali i povećanje brzine redukcije metala. To znači da se uslovi u kojima se legura taloži naglo menjaju promenom gustine struje. AFM tehnika je iskorišćena da bi se ispitao uticaj različitih uslova taloženja na promene u morfologiji prevlake. Analiziran je uzorak taložen sa gustinom struje od 30 mA cm^{-2} (oblast malog $j-E$ nagiba) i 80 mA cm^{-2} (oblast velikog $j-E$ nagiba).

Na slici 4 prikazane su trodimenzionalne AFM mikrofotografije sa različitim uvećanjem prevlaka Zn–Mn

legura taloženih sa dve vrednosti gustine struje. Na snimku površine $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ prevlake dobijene gustinom struje od 30 mA cm^{-2} (slika 4a), vidi se da talog čine nasumično raspoređeni aglomerati u obliku pločica i heksagonalnih piramida, dužine do oko $0,5 \mu\text{m}$. Ispitivanja morfologije Zn–Mn legura taloženih iz sulfatnih elektrolita pokazala su da je morfologija u obliku pločica karakteristična za Zn–Mn legure sa niskim procentom Mn [3,18]. Na snimku $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ prevlake taložene sa 80 mA cm^{-2} (slika 4b), vidi se da se taloženjem većom gustinom struje dobijaju kristalna zrna manjih dimenzija. Međutim, veliki broj ovih malih zrna se grupiše u veće čestice – aglomerate, dužine preko $1 \mu\text{m}$. Grupisanje uzrokuje nehomogenost morfologije taloga: AFM fotografija pokazuje da se prevlaka sastoji od jednog tankog kompaktnog sloja bliže čeličnoj podlozi i na njemu drugog sloja u obliku traka, koga čine aglomerati dužine i širine preko $1 \mu\text{m}$. Na prevlaci se naizmenično smenjuju pruge sastavljene od aglomerata (svetlije boje) i praznine u obliku kanala (tamnije boje).

Morfologija taloga na površini od $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ (slika 4c i 4d) takođe ukazuje da na prevlaci taloženoj manjom gustinom struje prevladavaju aglomerati u obliku pločica prilično ujednačene veličine, dok se talog dobijen sa 80 mA cm^{-2} sastoji od skupina koje imaju terasastu strukturu, nejednakih dimenzija i nehomogeno raspoređenih po površini.



Slika 4. AFM fotografije Zn–Mn prevlaka na skeniranoj površini od 4 (a i b) i $1 \mu\text{m}^2 \text{ (c i d)}$ taloženih sa 30 (a i c) i $80 \text{ mA cm}^{-2} \text{ (b i d)}$.
Figure 4. AFM images at scanned area of 4 (a and b) and $0.25 \mu\text{m}^2 \text{ (c and d)}$ of Zn–Mn coatings deposited at 30 (a and c) and $80 \text{ mA cm}^{-2} \text{ (b and d)}$.

Visina neravnina na prevlaci, označena visinom z-ose na AFM mikrofotografiji, ukazuje na mikrohrapavost prevlake. Može se primetiti da na slici 4c jedan podeok na z-osi iznosi 400 nm, dok je on na slici 4d 800 nm, što znači da prevlaka taložena većom gustinom struje ima veću mikrohrapavost.

Makrohrapavost legura je takođe eksperimentalno određena i dobijeni parametri, koji definišu makrohrapavost Zn–Mn legura taloženih sa dve različite gustine struje, prikazani su u tabeli 1. Izgled linija profila uzorka na dužini od 2,5 mm prikazan je na slici 5. Sva tri merena parametra makrohrapavosti (R_a , R_z i R_q), kao i snimljene linije profila prevlaka, potvrđuju zapažanja sa

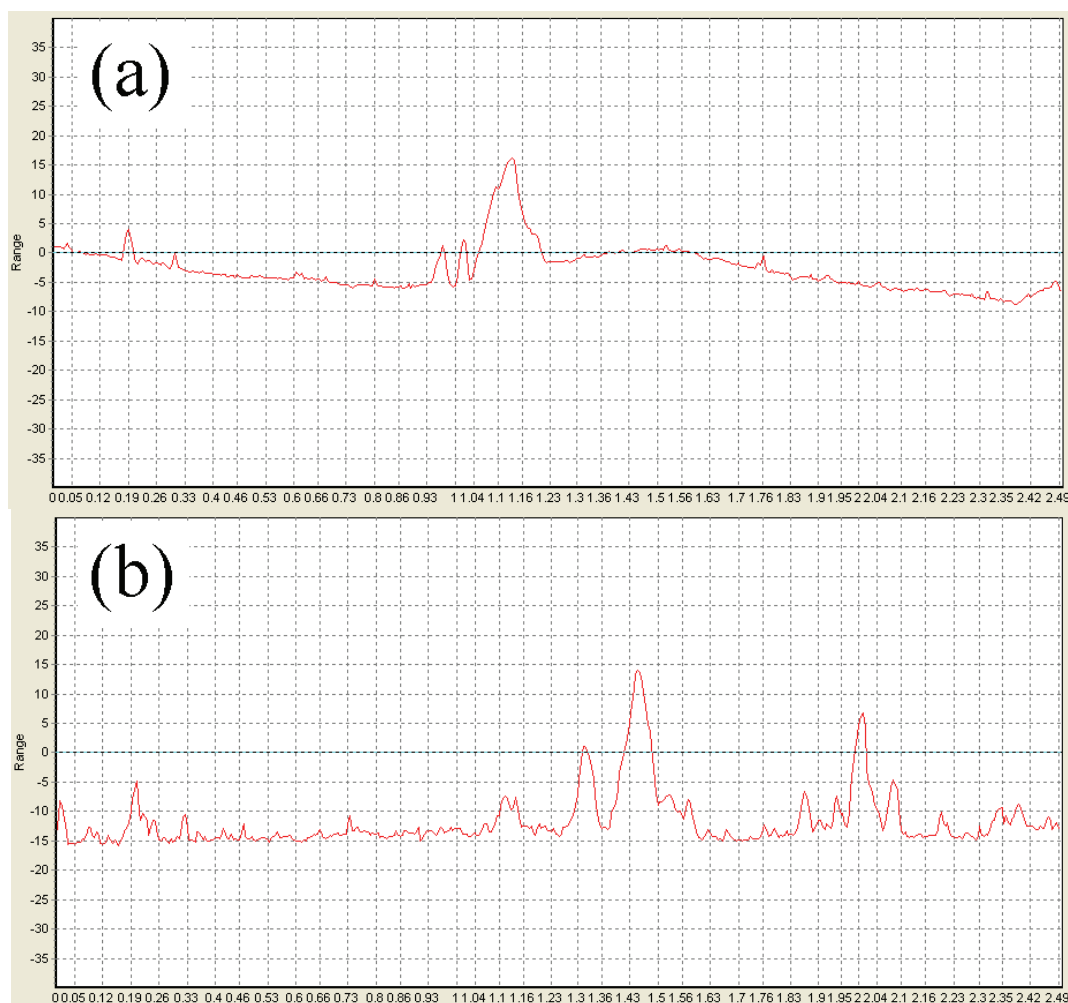
Tabela 1. Parametri hrapavosti za Zn–Mn prevlake taložene sa dve različite gustine struje

Table 1. The roughness parameters for Zn–Mn alloy coatings deposited at two different current densities

$i_{tal} / \text{mA cm}^{-2}$	$R_a / \mu\text{m}$	$R_z / \mu\text{m}$	$R_q / \mu\text{m}$
30	2,75	23,39	3,84
80	3,00	30,84	4,77

AFM mikrofotografija, odnosno da porast gustine struje taloženja od 30 do 80 mA cm^{-2} dovodi do povećanja hrapavosti površine prevlake.

Uočene razlike u morfologiji između dva ispitivana uzorka mogu se pripisati velikoj razlici u uslovima taloženja legure. Prvo, pri gustini struje od 80 mA cm^{-2} , na većem delu površine katode odigrava se proces izdvajanja vodonika velikom brzinom, što onemogućava pravilan rast taloga i uzrokuje pojavu aglomerata u obliku dendrita, koji mestimično pokrivaju površinu. Drugo, poznato je da usled izdvajanja vodonika na katodi, pH vrednost rastvora u prikatodnom sloju može znatno da se razlikuje od pH vrednosti mase rastvora. Ova pojava može dovesti, pri taloženju metala iz elektrolita različitih pH vrednosti, do stvaranja hidroksida metala i njihove ugradnje u prevlaku [19]. Stoga postoji mogućnost da pri većim gustinama struje taloženja iz pirofosfatnog rastvora, nastaju $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i/ili $\text{Mn}(\text{OH})_2$ i kao takvi se ugrađuju u talog. Nepravilna morfologija Zn–Mn prevlaka taloženih velikim gustinama struje iz pirofosfatnog elektrolita može biti posledica moguće ugradnje hi-



Slika 5. Linije profila površine Zn–Mn legura taloženih sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2} .
Figure 5. The profile lines for Zn–Mn alloy surfaces deposited at a) 30 and b) 80 mA cm^{-2} .

droksida metala u talog [5]. U ovom radu je EDS analizom određen hemijski sastav poršinskog sloja Zn–Mn prevlake (tabela 2).

Tabela 2. Sastav površinskog sloja prevlaka Zn–Mn legura (at.%) na osnovu EDS analize (prosečne vrednosti merenja na više mesta)

Table 2. The composition of surface layer of Zn–Mn alloy coatings (at.%) according to EDS analysis (average values from measurements at several points)

$j_{\text{tal}} / \text{mA cm}^{-2}$	% Mn	% Zn	% O
30	3,70	83,13	13,17
80	6,85	88,68	4,46

Tabela 2 pokazuje da je u površinskom sloju prevlake prisutan kiseonik, što bi mogao biti dokaz da su u talog ugrađeni hidroksidi metala. Međutim, takođe se može zapaziti da je više kiseonika u prevlaci taloženoj manjom gustinom struje. To je suprotno očekivanom rezultatu, zato što je na slici 1 pokazano da veća gustina struje taloženja omogućava brže izdvajanje H_2 što bi trebalo olakšati stvaranje metalnih hidroksida. Ovi rezultati navode na zaključak da se jedan deo kiseonika, otkriven EDS analizom na površini Zn–Mn prevlaka, sigurno nalazi u obliku ZnO, Zn(OH)₂, MnO, MnO₂, Mn₅O₈ ili Mn₂O₃, nastalih kao posledica atmosferske korozije Zn–Mn legure u periodu čekanja na analizu [20,21]. Može se zaključiti da analiza hemijskog sastava površinskog sloja prevlaka nije dovoljna da potvrdi pretpostavku o uticaju uključaka hidroksida metala na morfologiju prevlaka Zn–Mn legura. U literaturi nije pronađen mehanizam koji bi opisivao stvaranje hidroksida Zn i Mn prilikom taloženja iz kompleksnih jona velikih konstanti stabilnosti. Iz tabele 2 se može zapaziti porast sadržaja Mn u prevlaci sa porastom gustine struje taloženja. Ova pojava je poznata osobina procesa taloženja Zn–Mn legura, dokazana u praktično svim vrstama elektrolita za taloženje [18,22] i potvrđuje da proces pripada normalnom tipu taloženja legura [23].

Treći razlog znatne razlike u morfologiji prevlaka Zn–Mn legura taloženih pri dve različite gustine struje je uticaj radnog elektrodnog potencijala katode na veličinu kristalnih zrna i njihovih aglomerata. Porastom gustine struje taloženja od 30 do 80 mA cm⁻² pomera se katodni potencijal u negativnom smeru. Povećanje katodne polarizacije, φ , smanjuje vrednost energetske prepreke koju treba savladati za stvaranje nukleusa kristala prilikom taloženja metala, G_k , prema jednačini (9):

$$G_k = \frac{A}{B(\varphi + C)} \quad (9)$$

gde parametri A, B i C opisuju oblik kristalnih zrna, molarnu zapreminu kristala, broj molova koji sadrži kristal metala, aktivnost metalnih jona u rastvoru, broj razmenjenih elektrona u redukciji metala i površinski

napon na granici katoda – elektrolit [24]. To znači da će pri negativnijim elektrodnom potencijalima biti brži proces nastajanja novih kristalnih zrna od rasta postojećih, što ima za posledicu manje dimenzije kristalnih zrna i njihovih aglomerata. Međutim, nakon dostizanja određene kritične vrednosti gustine struje, dalji porast gustine struje može dovesti umesto do smanjenja kristalnih zrna, do stvaranja velikih aglomerata, kao posledica ubrzanog procesa spajanja velikog broja nastalih kristalnih zrna na površini [25].

Može se zaključiti da prevlake taložene u oblasti gustina struje gde je mali j – E nagib na linearnom voltamogramu (do 50 mA cm⁻²) imaju mnogo bolju homogenost veličina čestica, kao i manju mikro- i makro-hrapavost u poređenju sa prevlakama taloženim većim gustinama struje.

ZAKLJUČAK

Pre nekoliko godina, predložena je nova vrsta elektrolita za elektrohemijско taloženje Zn–Mn legura s ciljem zaštite čelika od korozije. U pitanju je elektrolit sa visokom pH vrednošću, gde osnovni elektrolit čini kalijum-pirofosfat. Cilj ovog rada je bio da se ispita mogućnost taloženja legura iz datog elektrolita uz određene promene u njegovom sastavu: kao izvor metalnih jona uzete su hloridne soli, dok askorbinska kiselina ima ulogu redukcionog sredstva.

Elektrohemijским ispitivanjima utvrđeno je da linearni voltamogram taloženja legure ima dve oblasti, sa malim i velikim j – E nagibom: pri negativnijim vrednostima elektrodnog potencijala od –1850 mV_{ZKE}, gustina struje izdvajanja vodonika naglo raste što za posledicu ima nisko iskorišćenje struje (do 30%). Međutim, izabrani sastav elektrolita za taloženje omogućio je povećanje iskorišćenja struje u odnosu na ranije radove iz ove oblasti.

Linearnom voltametrijom pokazano je da prisustvo askorbinske kiseline povoljno utiče na katodni proces redukcije metala i inhibira proces izdvajanja vodonika, čime se povećava iskorišćenje struje i taloži prevlaka sa kvalitetnijim morfološkim osobinama.

Pokazano je da je površina legura taloženih nižim vrednostima gustine struje (do 50 mA cm⁻²) sastavljena od pravilno raspoređenih aglomerata ujednačene veličine. Talozni dobijeni većim gustinama struje su hrapaviji i sastoje se od većih aglomerata nejednako raspoređenih po površini. Razlika u morfologiji površina može se pripisati istovremenom delovanju više faktora. Prvi faktor je intenzivno izdvajanje vodonika pri većim gustinama struje taloženja. Zato se može predvideti da supstance-inhibitori izdvajanja H_2 mogu znatno poboljšati morfologiju prevlaka. Drugi faktori mogu biti uključci hidroksida metala u talogu legure i stvaranje velikih nehomogeno raspoređenih aglomerata kristalnih zrna na-

kon dostizanja određene kritične vrednosti gustine struje taloženja.

Zahvalnica

Zahvaljujemo se Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije (projekat br. III 45019) i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske (projekat „Razvoj tehnologije elektrohemijaskog dobijanja zaštitnih prevlaka Zn–Mn legure“) na finansijskoj podršci istraživanja prikazanih u ovom radu.

LITERATURA

- [1] N. Boshkov, Galvanic Zn–Mn alloys: electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protective ability, *Surf. Coat. Technol.* **172** (2003) 217–226.
- [2] Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn–Co and Zn–Mn alloys coatings, *Corr. Sci.* **51** (2009) 2703–2715.
- [3] B. Bozzini, V. Accardi, P.L. Cavallotti, F. Pavan, Electrodeposition and plastic behavior of low-manganese zinc-manganese alloy coatings for automotive applications, *Met. Finish.* **97** (1999) 33–42.
- [4] M. Eyraud, A. Garnier, F. Mazon, J. Crousier, Morphology and composition of electrodeposited zinc-manganese alloys, *Plat. Surf. Finish.* **82** (1995) 63–70.
- [5] D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, Ph. Refait, Electrodeposition of Zn–Mn alloys in acidic and alkaline baths. Influence of additives on the morphological and structural properties, *J. Appl. Electrochem.* **35** (2005) 1133–1139.
- [6] D. Sylla, C. Savall, M. Gadouleau, C. Rebere, J. Creus, Ph. Refait, Electrodeposition of Zn–Mn alloys on steel using an alkaline pyrophosphate-based electrolytic bath, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2137–2145.
- [7] A. Narkevicius, D. Bucinskiene, M. Samuleviciene, R. Ramanauskas, Corrosion behaviour of Zn coatings electrodeposited from alkaline and acid solutions, *Trans. IMF* **81** (2003) 93–97.
- [8] M.M. Bučko, M.V. Tomić, M.V. Stojanović, M.G. Pavlović, J.B. Bajat, Elektrohemijasko taloženje i koroziona stabilnost prevlaka Zn–Mn legura, *Zaštita materijala* **51** (2) (2010) 105–110.
- [9] M.V. Tomić, M.M. Bučko, M.G. Pavlović, J.B. Bajat, Corrosion stability of electrochemically deposited Zn–Mn alloy coatings, *Contemp. Mater. I–1* (2010) 87–93.
- [10] V.D. Jović, B.M. Jović, M.G. Pavlović, Electrodeposition of Ni, Co and Ni–Co alloy powders, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 5468–5477.
- [11] L.D. Rafailović, D.M. Minić, Deposition and characterisation of nanostructured nickel–cobalt alloys, *Hem. Ind.* **63** (2009) 557–569.
- [12] J.K. Klewicki, J.J. Morgan, Kinetic behavior of Mn(III) complexes of pyrophosphate, EDTA, and citrate, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2916–2922.
- [13] J.I. Watters, I.M. Kolthoff, Potentiometric investigation of tripyrophosphatomanganic (III) acid, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2455–2460.
- [14] W. Songping, Preparation of fine copper powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCC, *Mater. Lett.* **61** (2007) 1125–1129.
- [15] V.C. Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni–Fe alloys, *Surf. Coat. Technol.* **96** (1997) 135–139.
- [16] C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin, Potassium salt based alkaline bath for deposition of Zn–Fe alloys, *Surf. Coat. Technol.* **201** (2006) 3103–3108.
- [17] S.K. Jha, R.K. Shukla, S.C. Srivastava, Effects of addition agents on the electrodeposition of Ni–Cu–Zn alloys from a sulphate bath, *Surf. Technol.* **21** (1984) 383–389.
- [18] B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, Electrodeposition of Zn–Mn alloys in the presence of thiocarbamide, *Surf. Coat. Technol.* **154** (2002) 294–303.
- [19] M. Maksimović, *Galvanotehnika, Naučna knjiga, Beograd, 1995, str. 8.*
- [20] T.E. Graedel, Corrosion mechanisms for zinc exposed to the atmosphere, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 193C–203C.
- [21] L.D. Ballote, R. Ramanauskas, P.B. Perez, Mn oxide film as corrosion inhibitor of Zn–Mn coatings, *Corros. Rev.* **18** (2000) 41–51.
- [22] Y. Tsuchiya, S. Hashimoto, Y. Ishibashi, T. Urakawa, M. Sagiya, Y. Fukuda, Structure of electrodeposited Zn–Mn Alloy coatings, *ISIJ Intern.* **40** (2000) 1024–1028.
- [23] M. Sagiya, T. Urakawa, T. Adaniya, T. Hara, Y. Fukuda, Electrodeposition of zinc-manganese on steel strip, *Plat. Surf. Finish.* **74** (1987) 77–82.
- [24] S. Zečević, S. Gojković, B. Nikolić, *Elektrohemijasko inženjerstvo, TMF, Beograd, 2011.*
- [25] M. Heydari Gharahcheshmeh, M. Heydarzadeh Sohi, Study of the corrosion behavior of zinc and Zn–Co alloy electrodeposits obtained from alkaline bath using direct current, *Mat. Chem. Phys.* **117** (2009) 414–421.

SUMMARY**THE PECULIARITIES OF ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND MORPHOLOGY OF Zn–Mn ALLOY COATINGS OBTAINED FROM PYROPHOSPHATE ELECTROLYTE**Mihael M. Bučko¹, Sanja I. Stevanović², Milorad V. Tomić³, Miomir G. Pavlović², Jelena B. Bajat¹¹*Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*²*ICTM – Department of Electrochemistry, University of Belgrade, Belgrade, Serbia*³*Faculty of Technology Zvornik, University of Eastern Sarajevo, Republic of Srpska, B&H*

(Scientific paper)

The first successful attempt to electrodeposit Zn–Mn alloy coatings from alkaline bath was made only a few years ago. In this kind of solution, potassium pyrophosphate ($K_4P_2O_7$) serves both as a complexing agent and as the basic electrolyte. The aim of this work was to study the electrodeposition process and properties of Zn–Mn alloy coatings deposited from pyrophosphate solution, with a new kind of alkaline pyrophosphate bath. Namely, chloride salts were used as the source of metal ions and ascorbic acid was used as reducing agent. The composition of the plating solution was as follows: $1 \text{ mol dm}^{-3} K_4P_2O_7 + 0.017 \text{ mol dm}^{-3}$ ascorbic acid + $0.05 \text{ mol dm}^{-3} ZnCl_2 + 0.05 \text{ mol dm}^{-3} MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Cathodic processes during the alloy electrodeposition were investigated using linear voltammetry. The influence of addition of small amounts of ascorbic acid on the cathodic processes was established. It was shown that this substance inhibits hydrogen evolution and increases the current efficiency of alloy deposition. The current efficiency in the plating bath examined was in the range of 25 and 30%, which was quite higher as compared to the results reported in the literature for electrodeposition of Zn–Mn alloy from pyrophosphate bath. Electrodeposition of Zn–Mn alloys was performed galvanostatically on steel panels, at current densities of $20\text{--}120 \text{ mA cm}^{-2}$. The coatings with the best appearance were obtained at current densities between 30 and 80 mA cm^{-2} . The surface morphology studies, based on atomic force microscopy measurements, showed that morphology of the deposits is highly influenced by deposition current density. Zn–Mn coating deposited at 30 mA cm^{-2} was more compact and possessed more homogeneous structure (more uniform agglomeration size) than the coating deposited at 80 mA cm^{-2} . Such dependence of morphology on the current density could be explained by the high rate of hydrogen evolution reaction during the electrodeposition process.

Keywords: Zn–Mn alloys • Coatings • Electrochemical deposition • Surface characterization • Atomic force microscopy