

Ispitivanje prevlaka Zn–Co legura dobijenih pulsirajućom strujom

Jelena B. Bajat¹, Miodrag D. Maksimović¹, Milorad V. Tomić², Miomir G. Pavlović³

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

²Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Republika Srpska

³Univerzitet u Beogradu, IHTM – Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija

Izvod

Ispitivano je elektrohemijsko taloženje cink–kobalt legure pulsirajućom strujom na čeliku, a s ciljem dobijanja zaštitnih prevlaka sa povećanom korozionom stabilnošću. Prevlake legura su taložene pulsirajućim režimom sa različitim srednjim gustinama struje i pri različitom trajanju katodnog pulsa. Analiziran je uticaj ovih parametara na iskorišćenje struje prilikom elektrohemijskog taloženja na izgled prevlaka (snimanje elektronskim mikroskopom), hrapavost prevlaka i njihovu korozionu stabilnost u 3% NaCl (merjenjem slobodnog korozionog potencijala u agensu korozije i snimanjem polarizacionih krivih). Pokazano je da u zavisnosti od vremena pulsa, prevlake taložene pulsirajućim režimom mogu da imaju bolju homogenost, sitnije aglomerate kristalnih zrna i manju hrapavost od onih taloženih pri istim uslovima, ali konstantnom gustinom struje. Veću korozionu stabilnost pokazale su prevlake legura taložene većom srednjom gustinom struje.

Ključne reči: Zn–Co legure, prevlake, elektrohemijsko taloženje, pulsirajuća struja, koroziona stabilnost.

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

Svojstva cinka, kao široko korišćene prevlake na čeliku, mogu se znatno poboljšati njegovim legiranjem [1–3]. Sve legure na bazi cinka imaju ulogu takozvanih žrtvujućih elektroda, odnosno, one korodiraju štiteći na taj način čelik od korozije. Elementi koji se najčešće koriste za legiranje cinka su elementi trijade gvožđa: nikal, kobalt i gvožđe [4–9]. Legiranjem se dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijskih svojstava, a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara taloženja.

Elektrohemijsko taloženje je jedna od najčešće korišćenih i dobro razrađenih površinskih tehnologija, koja se koristi za dobijanje funkcionalnih i dekorativnih prevlaka. Elektrohemijsko taloženje prevlaka legura se izvodi primenom konstantnih, ali i periodično promenljivih režima taloženja. Poznato je da se taloženjem metala periodično promenljivim režimom može poboljšati kvalitet galvanskih prevlaka [10]. U praksi su šire zastupljena dva režima: pulsirajuća struja i reversna struja. Pokazano je da se pulsirajućim režimom taloženja mogu dobiti prevlake koje imaju manju poroznost, duktilnost, tvrdoću i hrapavost nego prevlake dobijene konstantnom strujom, a u zavisnosti od parametara taloženja, one mogu biti i povećane korozione stabilnosti. Primenom pulsirajuće struje, umesto konstantne struje, moguće je jednostavnim variranjem parametara taloženja dobiti široki opseg sastava legure, kao i različita

NAUČNI RAD

UDK 669.5

Hem. Ind. 66 (5) 749–757 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111215035B

svojstva legura [11–13]. U pulsirajućem režimu taloženja moguće je koristiti tri promenljive veličine umesto jedne (gustine struje taloženja) kod taloženja konstantnom strujom. Ove promenljive su: srednja gustina struje tokom perioda taloženja, j_{av} , katodno vreme, T_{on} , i vreme pauze (relaksacije), T_{off} . Veza između ovih promenljivih je data jednačinom [10]:

$$j_{av} = \frac{j_k T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \quad (1)$$

gde je j_k gustina katodne struje tokom perioda taloženja.

U ovom radu su ispitivane prevlake Zn–Co legure elektrohemijski taložene iz hloridnog elektrolita konstantnom i pulsirajućom strujom. U prethodnim istraživanjima je pokazano [14–17] da su prevlake najveće korozione stabilnosti dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora sa velikim odnosom koncentracija jona kobalta i cinka, gustinom struje od 4 A dm⁻², pa su ovi parametri izabrani za analizu uticaja pulsirajućeg režima taloženja, sa ciljem da se ispituju parametri taloženja prevlaka Zn–Co legura pulsirajućom strujom, kojima bi se dalje poboljšala koroziona stabilnost. Pošto je u uslovima taloženja metala pulsirajućom strujom moguće znatno povećati katodnu gustinu struje, a da se dobije ravnomernija prevlaka u odnosu na taloženje konstantnom strujom [10,18], prevlake su taložene i manjom srednjom gustinom struje (2 A dm⁻²). Praćen je uticaj katodnog vremena i srednje gustine struje taloženja na iskorišćenje struje, hrapavost i izgled prevlaka, kao i korozione osobine prevlaka legura.

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

E-pošta: jela@tmf.bg.ac.rs

Rad primljen: 15. decembar, 2011

Rad prihvaćen: 27. mart, 2012

EKSPERIMENTALNI DEO

Prevlake Zn–Co legura na čeliku su taložene galvanostatski iz hloridnog rastvora, sledećeg sastava [14–17]: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ ZnCl}_2$, $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $0,4 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{BO}_3$ i $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$ (pH vrednost rastvora 5,5), pulsirajućom i konstantnom strujom (2 i 4 A dm^{-2}), na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Za taloženje legura pulsirajućom strujom korišćenja su sledeća katodna vremena: $0,1$, 1 , 10 , 100 ms i 1 s , sa istim odnosom pauze i katodnog vremena, $1:1$. Radna elektroda za taloženje legura i polarizaciona merenja je bila čelična pločica ($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$), pomoćna elektroda je bila, pri taloženju legura, od cinka visoke čistoće ($99,9\%$) a u polarizacionim merenjima platinska pločica. Referentna elektroda u svim eksperimentima je bila zasićena kalomelova elektroda (SCE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na SCE. Pre elektrohemijskog taloženja Zn–Co legura čelične pločice su glačane abrazivnim papirima No. 360, 800, 1200 i 1600, odmaščivane u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu i nagrizane u HCl ($1:1$). Debljine prevlaka su bile $11 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{m}$.

Prevlake Zn–Co legura su snimane mikroskopom Olympys CX 41 sa mikroskopskom kamerom Olympys UC 30 sa različitim uvećanjima.

Brzine korozije u aerisanom rastvoru 3% NaCl su određivane ekstrapolacijom Tafelovih pravih na potencijal otvorenog kola. Polarizacione krive su snimane brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} , posle uspostavljanja konstantnog potencijala otvorenog kola (do 20 min). Merenja su vršena korišćenjem potenciostata/galvanostata Gamry Reference 600. Vrednosti slobodnog korozionog potencijala su merene dnevno u rastvoru 3% NaCl radi određivanja vremena do prve pojave produkata korozije (oksida gvožđa, tzv. „crvene rđe“).

Makrohrapavost prevlaka Zn–Co legura, odnosno odnos između realne i geometrijske površine prevlaka legura, određivana je pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester povezanog za računar. Merenje hrapavosti se vršilo na dužini od $4,0 \text{ mm}$. Merena je prosečna hrapavost, R_a , odnosno aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja profila površine (izbočina i udubljenja), y_i , od srednje linije profila (jednačina (2)):

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

gde je n broj lokalnih odstupanja profila na posmatranoj dužini ($4,0 \text{ mm}$).

REZULTATI I DISKUSIJA

Iskorišćenje struje

U prethodnim radovima je pokazano da se taloženjem iz rastvora navedenog sastava gustinom struje od

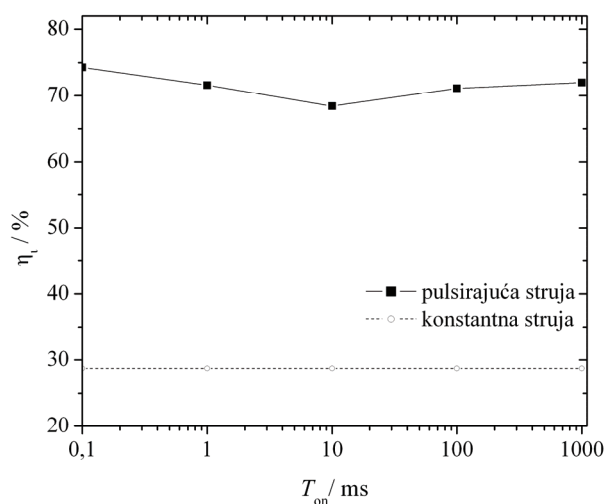
4 A dm^{-2} dobijaju prevlake najveće korozivne stabilnosti [14–17]. Za ispitivanje uticaja pulsirajućeg režima su zbog toga izabrane ova gustina struje, kao i niža (2 A dm^{-2}), s obzirom na to da se primenom pulsirajućih režima mogu dostići visoke srednje gustine struje taloženja bez uticaja na paralelnu, nepoželjnu reakciju (izdvajanje vodonika) [10]. Radi poređenja, ispitivane su i prevlake dobijene taloženjem konstantnom gustinom struje od 2 i 4 A dm^{-2} .

Iskorišćenje struje prilikom elektrohemijskog taloženja je određivano na osnovu Faradejevog zakona, primenom jednačine:

$$\eta_j (\%) = 100 \frac{mzF}{qM} \quad (3)$$

gde je m masa istaložene prevlake, dobijena kao razlika mase čelične pločice pre i posle taloženja legure, z broj razmenjenih elektrona pri redukciji metalnih jona, što i za Zn i za Co iznosi 2 , F Faradejeva konstanta, q količina proteklog naelektrisanja za vreme taloženja legure i M molarna masa metala koji se taloži (pošto se pretpostavlja da je daleko veći sadržaj Zn od Co u ispitivanim legurama, u računanju je uzimana molarna masa Zn).

Na slikama 1 i 2 prikazane su zavisnosti iskorišćenja struje od katodnog vremena, kao i poređenje sa iskorišćenjem struje dobijenim pri taloženju sa konstantnom strujom, za različite srednje gustine struje taloženja.

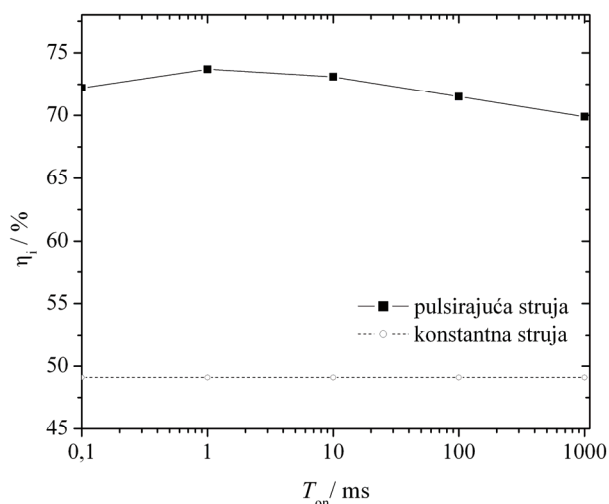


Slika 1. Zavisnost iskorišćenja struje od katodnog vremena pri stalnom odnosu $T_{on}:T_{off} = 1:1$, $j_{av} = 2 \text{ A dm}^{-2}$.

Figure 1. The dependence of current efficiency on the cathodic times, T_{on} , for constant ratio $T_{on}:T_{off} = 1:1$, $j_{av} = 2 \text{ A dm}^{-2}$.

Kod obe ispitivane srednje gustine struje taloženja iskorišćenje struje se kreće između 68 i 75% . Za obe srednje gustine struje taloženja znatno je manje iskorišćenje kod taloženja konstantnom strujom nego kod primene pulsirajućeg režima. Na osnovu rezultata prikazanih na slikama 1 i 2 može se zaključiti da je pri

istom odnosu pauze i katodnog vremena iskorišćenje struje neznatno manje prilikom taloženja sa većom srednjom gustinom struje taloženja.



Slika 2. Zavisnost iskorišćenja struje od katodnog vremena pri stalnom odnosu $T_{on}:T_{off} = 1:1$, $j_{av} = 4 A dm^{-2}$.
Figure 2. The dependence of current efficiency on the cathodic times, T_{on} , for constant ratio $T_{on}:T_{off} = 1:1$, $j_{av} = 4 A dm^{-2}$.

Morfologija prevlaka Zn-Co legure

Uticaj vremena katodnog pulsa na morfologiju prevlaka Zn-Co legura je prikazan na slici 3, za prevlake dobijene taloženjem pulsirajućom strujom srednjom gustinom struje taloženja od $4 A dm^{-2}$.

Prevlaka dobijena pulsirajućim režimom taloženja pri T_{on} od 1 s je homogena, kompaktna, sa mestimično većim aglomeratima kristalnih zrna na pojedinim mestima površine (slika 3a). Prevlaka dobijena katodnim pul-

som od 100 ms (slika 3b) ima najhomogeniju površinu, dok je prevlaka dobijena pri T_{on} od 10 ms vrlo nehomogena, sa aglomeratima kristalnih zrna koji neujednačeno prekrivaju površinu (slika 3c). Slična, nehomogena, je i morfologija prevlake taložene pri T_{on} od 1 ms (nije prikazana na slika 3), dok je pri T_{on} od 0,1 ms dobijena srednje homogena površina.

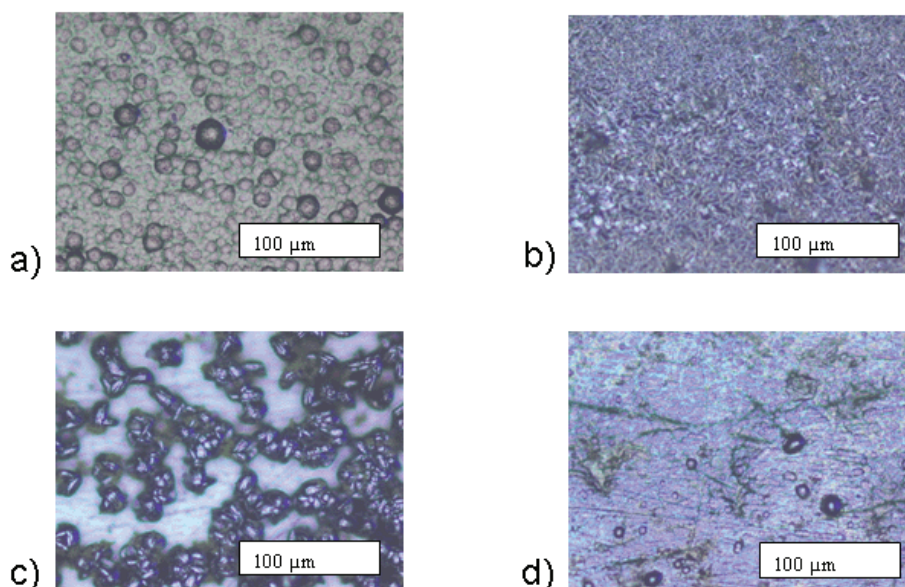
Na slici 4 prikazane su morfologije prevlaka, posmatrane elektronskim mikroskopom, dobijenih taloženjem pulsirajućim režimom taloženja, srednjim gustinama struje od 2 i $4 A dm^{-2}$, pri istoj vrednosti katodnog vremena $T_{on} = 1 s$.

Uticaj srednje gustine struje taloženja se jasno može videti sa slike 4. Naime, taloženjem većom srednjom gustinom struje dobijaju se homogenije prevlake, sa aglomeratima kristalnih zrna manjih dimenzija. Može se pretpostaviti [19] da je taloženje Zn pod difuzionom kontrolom i da su manji aglomerati kristalnih zrna posledica uticaja pulsirajuće struje na prielektrodni difuzioni sloj Zn jona.

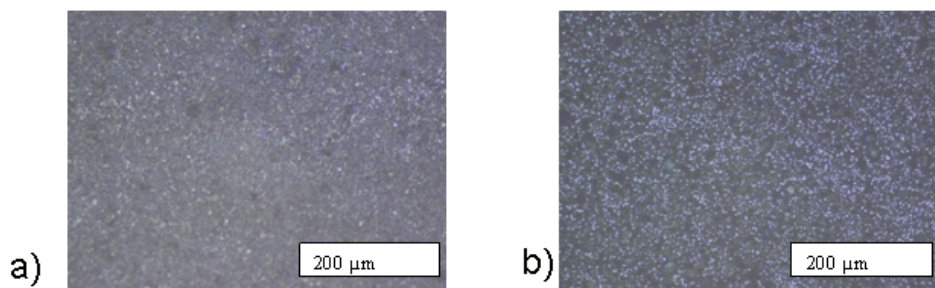
Makrohrapavost prevlaka Zn-Co legura

Makrohrapavost prevlaka Zn-Co legura dobijenih taloženjem pulsirajućom strujom primenom različitih katodnih pulseva i sa dve gustine struje taloženja je eksperimentalno određena i dobijeni parametri su prikazani u tabeli 1.

Radi poređenja, određena je i makrohrapavost prevlaka dobijenih konstantnom strujom i rezultati su takođe prikazani u tabeli 1. Primer hrapavosti (neravnina na površini) uzoraka taloženih pulsirajućom strujom pri istoj dužini katodnog pulsa od 100 ms i različitim srednjim gustinama struje, snimljenoj na dužini uzorka od 4,0 mm, prikazan je na slici 5.



Slika 3. Morfologija prevlaka Zn-Co legura taloženih sa $j_{av} = 4 A dm^{-2}$, pri T_{on} : a) 1 s; b) 100; c) 10; d) 0,1 ms (uvećanje: 20 \times).
Figure 3. Morphology of Zn-Co alloy coatings deposited at $j_{av} = 4 A dm^{-2}$ and T_{on} : a) 1 s; b) 100; c) 10; d) 0.1 ms (magnification: 20 \times).



Slika 4. Morfologija prevlaka Zn–Co legura taloženih pri $T_{on} = 100$ ms: a) $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$, b) $j_{av} = 2 \text{ A dm}^{-2}$ (uvećanje: $10\times$).

Figure 4. Morphology of Zn–Co alloy coatings deposited at $T_{on} = 100$ ms: a) $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$, b) $j_{av} = 2 \text{ A dm}^{-2}$ (magnification: $10\times$).

Tabela 1. Makrohrapavost Zn–Co prevlaka taloženih sa dve različite srednje gustine struje, 2 i 4 A dm^{-2} , pulsirajućom i konstantnom strujom

Table 1. The macroroughness for Zn–Co alloy coatings deposited at two different average current densities, 2 and 4 A dm^{-2} , for pulse and direct plating

$j_{av} / \text{A dm}^{-2}$	Pulsirajuća struja		Konstantna struja
	T_{on} / ms	$R_a / \mu\text{m}$	$R_a / \mu\text{m}$
2	0,1	0,558	0,665
	1,0	0,486	
	10	0,379	
	100	0,585	
	1000	0,460	
4	0,1	0,305	0,666
	1,0	0,177	
	10	0,218	
	100	0,430	
	1000	0,312	

Parametri makrohrapavosti, R_a , za različite uzorke, kao i grafički prikazi hrapavosti površina prevlaka (promene visina izbočina i udubljenja na površini prevlaka), u saglasnosti su sa izgledom površine prevlaka posmatranim elektronskim mikroskopom (slike 3 i 4) odnosno, porast srednje gustine struje taloženja od 2 do 4 A dm^{-2} dovodi do smanjenja hrapavosti površine prevlake.

Na osnovu podataka iz tabele 1 može se zaključiti da se primenom pulsirajućeg režima taloženja dobijaju prevlake finije strukture i sa manjom hrapavošću nego taloženjem konstantnom strujom. Ovo je zbog toga što pulsirajuća struja proizvodi bržu nukleaciju i rezultuje formiranjem zrna finije strukture. Posmatranjem optičkim mikroskopom pokazano je da su prevlake manje hrapavosti kompaktnije i homogenije površine.

Koroziona stabilnost prevlaka Zn–Co legura

Koroziona stabilnost Zn–Co legura određivana je praćenjem promene slobodnog korozionog potencijala [20] tokom dužeg vremena izlaganja dejstvu rastvora 3% NaCl, kao i određivanjem vrednosti gustine struje korozije u istom rastvoru [21,22]. Debljina prevlake je bila $11\pm 0,5 \mu\text{m}$, što je postignuto regulisanjem količine

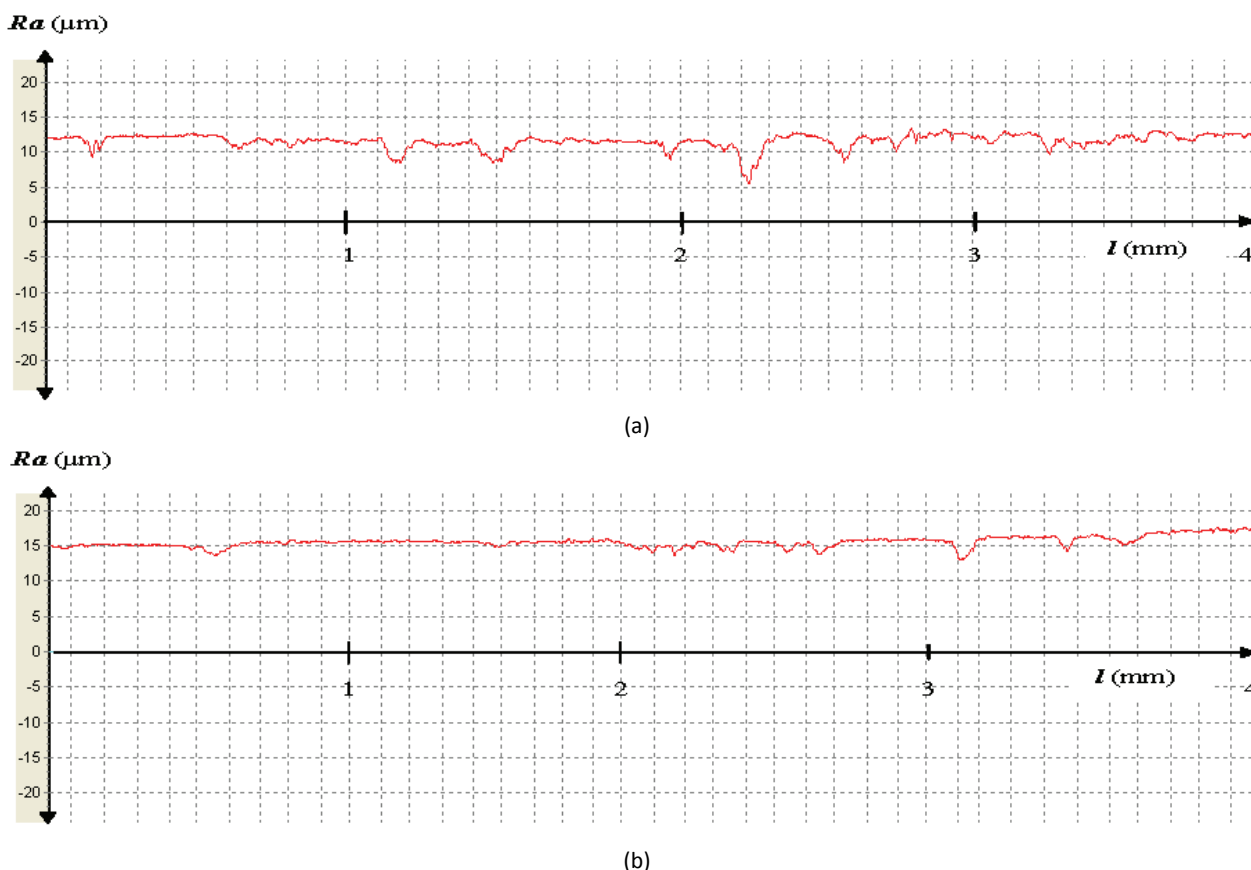
naelektrisanja koja protekne kroz ćeliju za vreme taloženja, na osnovu Faradejevog zakona.

Praćenje korozionog potencijala

Slobodni korozioni potencijal je meren jednom dnevno. Takođe je praćeno i vizuelno propadanje legure.

Na slici 6 prikazane su promene korozionog potencijala prevlaka legura dobijenih taloženjem pulsirajućim režimom pri različitim vrednostima katodnog vremena T_{on} i srednjom gustinom struje od 2 A dm^{-2} i konstantnom strujom u zavisnosti od vremena delovanja korozionog agensa. Korozioni potencijal čelične osnove, bez prevlake, iznosio je $-0,640 \text{ mV}$ prema SCE, i na slici 6 je obeležen isprekidanom linijom.

Vrednosti korozionog potencijala čelika sa prevlakama Zn–Co legura, E_{corr} , rastu sa vremenom izlaganja dejstvu korozionog agensa i posle izvesnog vremena dostižu vrednost E_{corr} čelika, što predstavlja gubitak taloga legure i početak procesa korozije na čeliku. Vrednosti E_{corr} legura dobijenih pri različitim T_{on} rastvora se u početku malo razlikuju, ali posle izvesnog vremena, različitim brzinama, dostižu skoro istu vrednost. Početna razlika u korozionom potencijalu ovih legura je verovatno posledica razlike u hemijskom sastavu, od-



Slika 5. Grafički prikaz hrapavosti površine Zn-Co prevlaka taloženih pulsirajućim režimom pri $T_{on} = 0,1$ ms, gustinom struje od: a) 2 i b) 4 A dm^{-2} .

Figure 5. The surface roughness for Zn-Co alloy surfaces deposited by pulse current at $T_{on} = 0.1$ ms and current density of a) 2 and b) 4 A dm^{-2} .

nosno faznom sastavu legura [23]. Najveće odstupanje početnog E_{corr} je za prevlaku dobijenu pulsirajućom strujom pri $T_{on} = 10$ ms. Vreme pojave crvene rđe u 3 % rastvoru NaCl na ispitivanim Zn-Co legurama prikazao je u tabeli 2.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 6 i u tabeli 2 može se zaključiti da taloženje prevlaka Zn-Co legura pulsirajućom strujom može značajno da poveća njihovu korozionu stabilnost. Takođe se može zaključiti da su prevlake dobijene sa katodnim pulsom od 10 ms najkraće trajale, kod obe ispitivane srednje gustine struje taloženja. Veću korozionu stabilnost su pokazale prevlake legura taložene većom srednjom gustinom struje ($j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$), koje su bile manje hrapavosti (tabela 1). Na osnovu ovih podataka može se zaključiti da prevlake velike hrapavosti imaju manju stabilnost u odnosu na manje hrapave prevlake. Legure dobijene taloženjem srednjom gustinom struje taloženja 4 A dm^{-2} i pri T_{on} od 100 i 1000 ms su imale najbolju korozionu stabilnost, jer je proces korozije na njima otpočeo najkasnije (posle 50, odnosno 55 dana). Najlošiju korozionu stabilnost je imala prevlaka legure dobijene pulsirajućim taloženjem pri $j_{av} = 2 \text{ A dm}^{-2}$ i $T_{on} = 10$ ms, koja je bila lošija i od prevlake dobijene taloženjem konstantnom strujom.

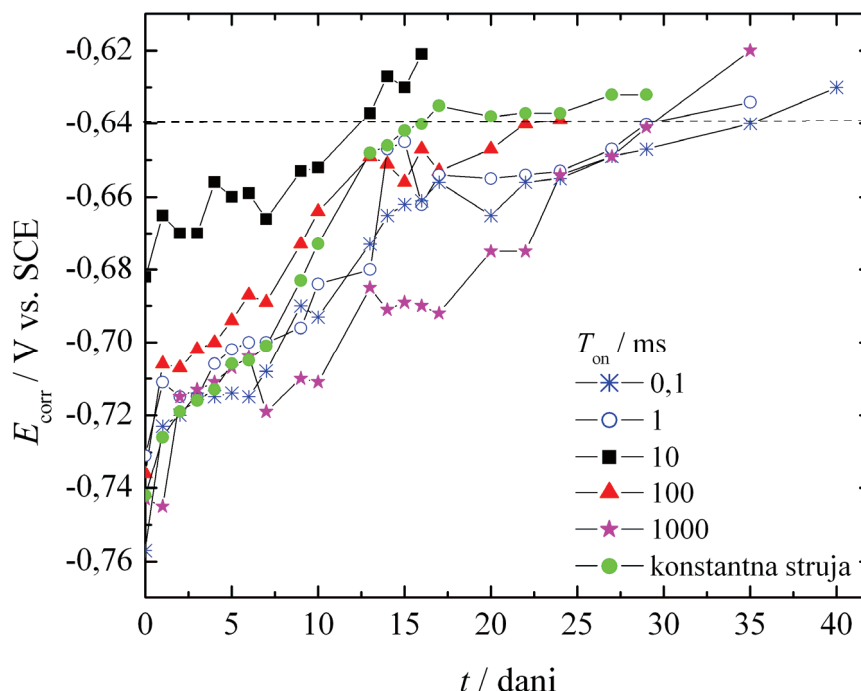
Ova prevlaka je dobijena i sa najmanjim iskorišćenjem struje, što znači da vreme pulsa od 10 ms nije pogodno za taloženje Zn-Co legura dobrih zaštitnih svojstava na čeliku, sa parametrima taloženja ispitivanim u ovom radu.

Polarizaciona merenja

Koroziona stabilnost prevlaka Zn-Co legura određivana je i polarizacionim merenjima, snimanjem anodnih i katodnih polarizacionih krivih prevlaka legura u rastvoru 3% NaCl. Na slici 7 prikazane su zavisnosti E od $\log j$ za legure Zn-Co taložene srednjom gustinom struje od 4 A dm^{-2} , pri $T_{on} = 1$ s.

Gustine struje korozije, j_{corr} , procenjene su iz preseka anodne Tafelove prave sa korozionim potencijalom. Vrednosti dobijenih gustina struje korozije su prikazane u tabeli 3.

Prevlake Zn-Co legura taložene pri $T_{on} = 100$ ms i $T_{on} = 1000$ ms odlikuju se manjim strujama korozije i negativnijim vrednostima korozionog potencijala u odnosu na prevlake dobijene taloženjem sa manjim vrednostima T_{on} . Ovo je u saglasnosti sa rezultatima pojave prve rđe (tabela 3). Razlike u korozionoj stabilnosti su, pored ostalih parametara, posledica i različite morfolo-



Slika 6. Potencijal otvorenog kola u 3% NaCl za legure taložene srednjom gustinom struje od 2 A dm^{-2} pulsirajućim režimom za različite vrednosti T_{on} i konstantnom strujom.

Figure 6. The open circuit potential for Zn–Co alloy coatings deposited by pulse current $j_{\text{av}} = 2 \text{ A dm}^{-2}$ at different cathodic times, T_{on} , and at direct current.

gije dobijene različitim parametrima taloženja. Nehomogena prevlaka dobijena taloženjem pri $T_{\text{on}} = 10 \text{ ms}$ (slika 3c) imala je najlošiju korozionu stabilnost verovatno i zbog toga što razlike u mikrostrukturi prevlake mogu da dovedu i do lokalne galvanske korozije [16,24]. S druge strane, homogena prevlaka Zn–Co legure, dobijena taloženjem pri $T_{\text{on}} = 100 \text{ ms}$ (slika 3b) je imala najveću korozionu stabilnost.

Tabela 2. Vreme pojave crvene rđe (dani) za Zn–Co legure taložene pulsirajućom i konstantnom strujom, srednjom gustinom struje od 2 i 4 A dm^{-2}

Table 2. The time of red rust appearance (days) for Zn–Co alloys deposited by pulse and direct current at average current densities of 2 and 4 A dm^{-2}

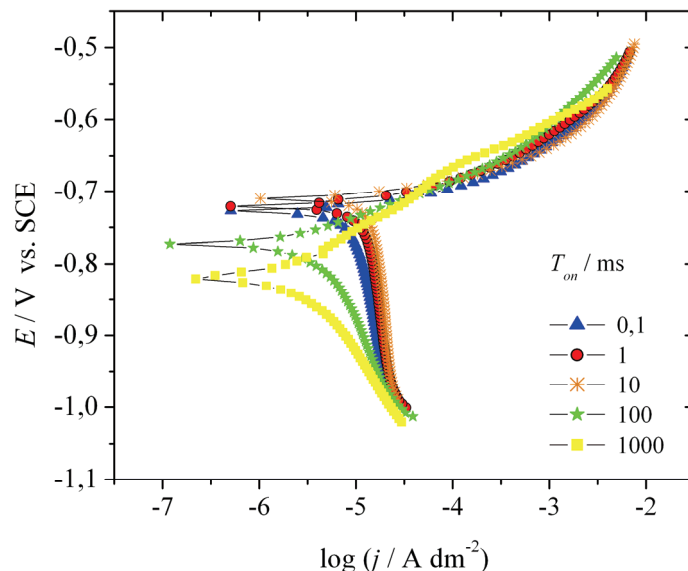
Uslovi taloženja	$j_{\text{av}} / \text{A dm}^{-2}$	
	2	4
$T_{\text{on}} = 0,1 \text{ ms}$	35	45
$T_{\text{on}} = 1,0 \text{ ms}$	30	38
$T_{\text{on}} = 10 \text{ ms}$	13	20
$T_{\text{on}} = 100 \text{ ms}$	22	50
$T_{\text{on}} = 1000 \text{ ms}$	30	55
Konstantna struja	16	35

Uticaj režima taloženja i srednje gustine struje taloženja na gustinu struje korozije prikazan je na slici 8, na primeru prevlaka dobijenih taloženjem sa 4 i 2 A dm^{-2} , pulsirajućim režimom pri $T_{\text{on}} = 1 \text{ s}$. Razlika u korozionoj stabilnosti prevlaka dobijenih konstantnom i pulsiraju-

ćom strujom je očigledna. Vrednost gustine struje korozije za Zn–Co prevlaku taloženu konstantnom strujom od 2 A dm^{-2} je $14,6 \mu\text{A cm}^{-2}$, što je preko šest puta veće od j_{corr} za prevlaku dobijenu pulsirajućom strujom sa manjom $j_{\text{av}} = 2 \text{ A dm}^{-2}$ ($2,4 \mu\text{A cm}^{-2}$) i preko 15 puta veće od j_{corr} za prevlaku dobijenu pulsirajućom strujom sa većom $j_{\text{av}} = 4 \text{ A dm}^{-2}$ ($0,93 \mu\text{A cm}^{-2}$).

Sa slike 8 se vidi da je razlika u korozionom potencijalu, E_{corr} , legura dobijenih pulsirajućim taloženjem sa $T_{\text{on}} = 1 \text{ s}$ različitim srednjim gustinama struje taloženja neznatna. Ipak, koroziona stabilnost se prilično razlikuje. Dobra koroziona stabilnost je, pored hemijskog i faznog sastava, posledica i morfologije površine legure [24]. Na slici 4 je pokazano da se taloženjem većom srednjom gustinom struje taloženja obrazuje homogenija i sitnozrnija prevlaka, koja rezultuje i povećanom korozionom stabilnošću. Pošto je hrapavost prevlaka dobijenih taloženjem pulsirajućom strujom manja od hrapavosti prevlaka dobijenih taloženjem konstantnom strujom i prema podacima iz literature [25] pretpostavlja se da su prevlake dobijene pulsirajućim režimom i finije strukture (sitnija kristalna zrna) od onih taloženih konstantnom strujom.

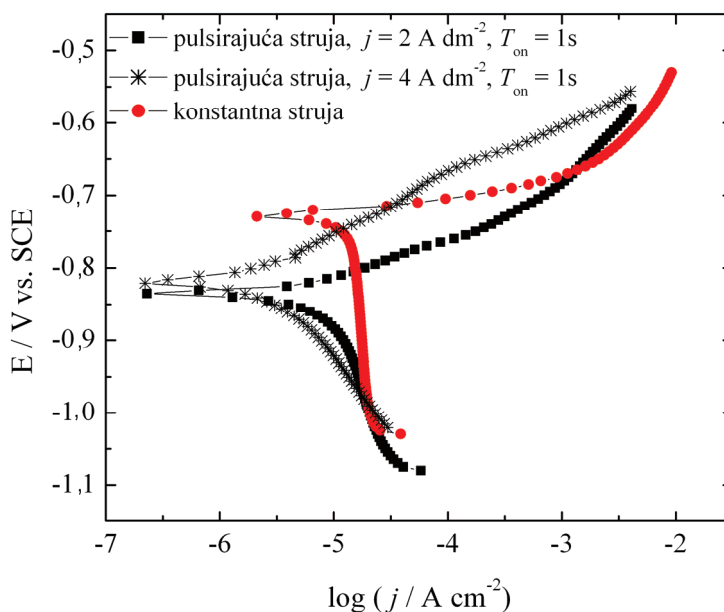
Na osnovu svih prikazanih rezultata može se zaključiti da primena pulsirajućih režima znatno poboljšava kvalitet prevlaka Zn–Co legura i povećava njihovu korozionu stabilnost. Pokazano je da se prevlake boljih svojstava (manje hrapavosti i veće korozione stabilnosti) dobijaju taloženjem većom srednjom gustinom



Slika 7. Polarizacione krive u 3% NaCl za Zn–Co legure taložene sa $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$ pulsirajućim režimom pri različitim vrednostima T_{on} .
 Figure 7. The polarization curves in 3% NaCl for Zn–Co alloys deposited by pulse current $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$ at different cathodic times, T_{on} .

Tabela 3. Vrednosti korozionog potencijala, E_{corr} , i gustine struje korozije, j_{corr} , u 3% NaCl za Zn–Co legure taložene sa $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$ pri različitim vrednostima T_{on} .
 Table 3. The values of corrosion potentials, E_{corr} and corrosion current densities, j_{corr} in 3% NaCl for Zn–Co alloys deposited at $j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$ and different cathodic times, T_{on}

T_{on} / ms	$-E_{corr} / \text{V vs. SCE}$	$j_{corr} / \mu\text{A cm}^{-2}$
0,1	0,730	9,2
1	0,720	12,3
10	0,710	17,4
100	0,773	1,2
1000	0,820	0,93



Slika 8. Polarizacione krive u 3% NaCl za Zn–Co legure taložene pulsirajućim režimom pri $T_{on} = 1 \text{ s}$, različitim srednjim gustinama struje i konstantnom strujom od 2 A dm^{-2} .
 Figure 8. The polarization curves in 3% NaCl for Zn–Co alloys deposited by pulse current at $T_{on} = 1 \text{ s}$, and different average current densities and at direct current (2 A dm^{-2}).

struje taloženja, mada je iskorišćenje prilikom taloženja ovom strujom neznatno manje.

ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata mogu se izvesti sledeći zaključci:

– Pri istom odnosu pauze i katodnog vremena, iskorišćenje struje je neznatno manje prilikom taloženja većom srednjom gustine struje.

– U zavisnosti od vremena pulsa, prevlake taložene pulsirajućim režimom mogu da imaju bolju homogenost, sitnije aglomerate kristalnih zrna i manju hrpaovost od onih taloženih pri istim uslovima, ali konstantnom gustinom struje.

– Talozenje prevlaka Zn–Co legura pulsirajućom strujom može značajno da poveća njihovu korozionu stabilnost. Legure koje su dobijene taloženjem pulsirajućim režimom, imaju bolju korozionu stabilnost u odnosu na legure dobijene taloženjem konstantnom strujom, za sve skoro sve ispitivane vrednosti T_{on} .

– Prevlake dobijene sa katodnim pulsom od 10 ms su najkraće trajale, kod obe ispitivane srednje gustine struje taloženja.

– Najveću korozionu stabilnost su pokazale prevlake legura taložene većom srednjom gustinom struje ($j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$).

Zahvalnica

Zahvaljujemo se Ministarstvu prosvete i nauke Republike Srbije (Projekat br. III 45019) i Ministarstvu nauke i tehnologije Republike Srpske (Projekat: „Razvoj tehnologije dobijanja funkcionalnih, ekološki prihvatljivih zaštitnih nano-prevlaka Zn–Co na čeliku“).

LITERATURA

- [1] R. Fratesi, G. Lunazzi, G. Roventi, in: L. Fedrizzi, P.L. Bonora (Eds.), *Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention*, EFC Publication No. 20, The Institute of Materials, London, 1997, p. 130.
- [2] 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.
- [3] M. Pushpavanam, S.R. Natarajan, K. Balakrishnan, L.R. Sharma, Corrosion behaviour of electrodeposited zinc-nickel alloys, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 642–645.
- [4] R. Ramanauskas, P. Quintana, L. Maldonado, R. Pomes, M.A. Pech-Canul, Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited Zn and Zn alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.* **92** (1997) 16–21.
- [5] T.V. Byk, T.V. Gaevskaia, L.S. Tsybulskaia, Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings, *Surf. Coat. Technol.* **202** (2008) 5817–5823.
- [6] Z.N. Yang, Z. Zhang, J.Q. Zhang, Electrodeposition of decorative and protective Zn–Fe coating onto low-carbon steel substrate, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2006) 4810–4815.
- [7] M.M. Abou-Krishna, F.H. Assaf, A.A. Toghan, Electrodeposition of Zn–Ni alloys from sulfate bath, *J. Solid State Electrochem.* **11** (2007) 244–252.
- [8] 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.
- [9] R. Ramanauskas, L. Muleshkova, L. Maldonado, P. Dobrovolskis, Characterization of the corrosion behaviour of Zn and Zn alloy electrodeposits: Atmospheric and accelerated tests, *Corros. Sci.* **40** (1998) 401–410.
- [10] K.I. Popov, M.D. Maksimović, InB.E. Conway, E.White, J.O'M. Bockris (Eds.), *Modern Aspects in Electrochemistry*, Vol.19, Plenum Press, New York, 1989, p.193.
- [11] C.R. Tomachuk, M. Ballester, Pulse electroplated ZnCo alloys, *Surf. Coat. Technol.* **122** (1996) 6–9.
- [12] A. Bai, C.C. Hu, Iron–cobalt and iron–cobalt–nickel nanowires deposited by means of cyclic voltammetry and pulse-reverse electroplating, *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 78–82.
- [13] H. Ashassi-Sorkhabi, A. Hagrah, N. Parvini-Ahmadi, J. Manzoori, Zinc-nickel alloy coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current, *Surf. Coat. Technol.* **140** (2001) 278–283.
- [14] J. Bajat, M. Maksimović, Elektrohemijsko talozenje i koroziona stabilnost prevlaka Zn–Co legura, *Zaštita materijala* **47** (2006) 17–22.
- [15] J.B. Bajat, S. Stanković, B.M. Jokić, Electrochemical deposition and corrosion stability of Zn–Co alloys, *J. Solid State Electrochem.* **13** (2009) 755–762.
- [16] J.B. Bajat, S. Stanković, B.M. Jokić, S.S. Stevanović, Corrosion stability of Zn–Co alloys deposited from baths with high and low Co content – the influence of deposition current density, *Surf. Coat. Tech.* **204** (2010) 2745–2753.
- [17] M. Tomić, J.B. Bajat, M.G. Pavlović, S.I. Stevanović, Lj.J. Pavlović, The study of electrochemical deposition of Zn–Co alloy coating on steel, 2nd International Congress “Engineering, Ecology and Materials in the Processing Industry” Book of Abstracts, 2011, Jahorina, Bosnia and Herzegovina, M-26-E, p. 378.
- [18] S. Đorđević, M. Maksimović, M. Pavlović, K. Popov, *Galvanotehnika, Tehnička knjiga*, Beograd, 1998.
- [19] P.E. Bradley, D. Landolt, Pulse-plating of copper–cobalt alloys, *Electrochim. Acta* **45** (1999) 1077–1087.
- [20] B.V. Jegdić, A.B. Alil, Z.R. Milutinović, Z.D. Odanović, B.R. Gligorijević, B.T. Katavić, Primena elektrohemijskih metoda za ispitivanje interkristalne korozije zavarenog spoja austenitnog nerđajućeg čelika 19Cr–9Ni, *Hem. ind.* **65** (2011) 179–186.
- [21] A.R. Elkais, M.M. Gvozdenović, B.Z. Jugović, T.Lj. Trišović, M.M. Maksimović, B.N. Grgur, Sinteza i koroziono ponašanje polianilina na mekom čeliku, bakru i aluminijumu iz benzoatnih rastvora, *Hem. ind.* **65** (2011) 15–21.

- [22] M.M. Bučko, S.I. Stevanović, M.V. Tomić, M.G. Pavlović, J.B. Bajat, The peculiarities of electrochemical deposition and morphology of ZnMn alloy coatings obtained from pyrophosphate electrolyte, *Hem. ind.* **65** (2011) 295–303.
- [23] *Metal Handbook*, Vol. 8, Metallography, Structures and Phase Diagrams, Am. Soc. for Metals, Novelty, OH, 1973.
- [24] Z.F. Lodhi, J.M.C. Mol, A. Hovestad, L.'t Hoen-Velterop, H. Terryn, J.H.W. de Wit, Corrosion resistance of Zn–Co–Fe alloy coatings on high strength steel, *Surf. Coat. Technol.* **203** (2009) 1415–1422.
- [25] R. Ramanauskas, L. Gudavic, A. Kalinichenko, R. Juskenas, Pulse plating effect on microstructure and corrosion properties of Zn–Ni alloy coatings, *J Solid State Electrochem.* **9** (2005) 900–908.

SUMMARY

THE STUDY OF Zn–Co ALLOY COATINGS ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED BY PULSE CURRENT

Jelena B. Bajat¹, Miodrag D. Maksimović¹, Milorad V. Tomić², Miomir G. Pavlović³

¹*University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, Serbia*

²*University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, BIH*

³*University of Belgrade, ICTM-Department of Electrochemistry, Belgrade, Serbia*

(Scientific paper)

The electrochemical deposition by pulse current of Zn–Co alloy coatings on steel was examined, with the aim to find out whether pulse plating could produce alloys that could offer a better corrosion protection. The influence of on-time and the average current density on the cathodic current efficiency, coating morphology, surface roughness and corrosion stability in 3% NaCl was examined. At the same T_{on}/T_{off} ratio the current efficiency was insignificantly smaller for deposition at higher average current density. It was shown that, depending on the on-time, pulse plating could produce more homogenous alloy coatings with finer morphology, as compared to deposits obtained by direct current. The surface roughness was the greatest for Zn–Co alloy coatings deposited with direct current, as compared with alloy coatings deposited with pulse current, for both examined average current densities. It was also shown that Zn–Co alloy coatings deposited by pulse current could increase the corrosion stability of Zn–Co alloy coatings on steel. Namely, alloy coatings deposited with pulse current showed higher corrosion stability, as compared with alloy coatings deposited with direct current, for almost all examined cathodic times, T_{on} . Alloy coatings deposited at higher average current density showed greater corrosion stability as compared with coatings deposited by pulse current at smaller average current density. It was shown that deposits obtained with pulse current and cathodic time of 10 ms had the poorest corrosion stability, for both investigated average deposition current density. Among all investigated alloy coatings the highest corrosion stability was obtained for Zn–Co alloy coatings deposited with pulsed current at higher average current density ($j_{av} = 4 \text{ A dm}^{-2}$).

Keywords: Zinc-cobalt alloys • Coatings • Electrodeposition • Pulse current • Corrosion stability