

JELENA B. BAJAT  
VESNA B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ  
MIODRAG D. MAKSIMOVIĆ

Pregledni rad  
UDC:620.197.5:669.58.14.056.91=861

## Uticaj elektrohemijski taloženih legura cinka na čeliku na zaštitna svojstva epoksidne kataforetske prevlake

*Površina čelika je modifikovana elektrohemijskim taloženjem legura cinka sa elementima grupe gvožđa (Ni, Co i Fe) i prevlakom cinka, pre nanošenja kataforetske epoksidne prevlake. Ispitivan je uticaj sastava rastvora za taloženje i raznih parametara taloženja na hemijski i fazni sastav legura cinka, kao i na gustine struje korozije legura. Pokazano je da sastav rastvora za taloženje, njegova temperatura i gustina struje taloženja imaju veliki uticaj na koroziono ponašanje legura cinka, kao i na korozionu stabilnost zaštitnih sistema legura cinka / epoksidna prevlaka na čeliku. Od svih ispitivanih legura Zn-Ni legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora sa  $2 \text{ A dm}^{-2}$  ima najmanju gustinu struje korozije.*

*Zaštitna svojstva sistema legura cinka / epoksidna prevlaka na čeliku su određivana merenjem vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake i otpornosti prenosu nanelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektroli (metoda spektroskopije elektrohemijске impedancije (SEI)). Sorpcione karakteristike su određivane gravimetrijskim merenjima, a termička stabilnost termogravimetrijskom analizom. Ispitivane su brzine izdvajanja vodonika, kao prvi stupnja u kataforetskom taloženju epoksidne prevlake, na različitim supstratima, kao i kvalitativnost supstrata rastvorom polimera. Pokazano je kako ova dva faktora zajedno utiču na poroznost i termičku stabilnost epoksidnih prevlaka.*

*S obzirom na najveće vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake i otpornosti prenosa nanelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektroli, od svih ispitivanih legura najbolja svojstva pokazuju legura Zn-Ni a najlošija Zn-Fe. Pokazano je, takođe, da se početak korozionih procesa na čeliku, ispod prevlaka legura, najkasnije javlja u slučaju Zn-Ni legure.*

**Ključne reči:** Elektrohemijsko taloženje, legure cinka, epoksidna prevlaka, koroziona svojstva, SEI.

### 1. UVOD

Zaštita metala organskim prevlakama je složen proces koji zavisi od osobina same prevlake (hemijska i mehanička svojstva, adhezija, termička stabilnost, sorpcione karakteristike, propustljivost za vodu, kiseonik i jone), od karakteristika površine supstrata na koji se prevlaka nanosi i njene modifikacije i od osobina granice faza metal-organska prevlaka [1,2]. Kako su u tehnologiji zaštite čelika od korozije već poznati postupci modifikacije površine zaštitnog supstrata fosfaturanjem i pocinkovanjem, od interesa je dobijanje novih zaštitnih slojeva na čeliku i ispitivanje njihovog uticaja na zaštitna svojstva epoksidne kataforetske prevlake.

Svojstva cinka, kao široko korišćene prevlake na čeliku, mogu se znatno poboljšati njegovim legi-

ranjem [3-5]. 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 grupe gvožđa: nikal, kobalt i gvožđe [6-8]. Legiranjem se dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijskih svojstava a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara taloženja.

Cilj ovoga rada je modifikacija površine čeličnog supstrata elektrohemijskim taloženjem legura cinka (Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe) pre nanošenja organske prevlake, da bi se dobole zaštitni sistemi sa povećanom korozionom stabilnošću.

### 2. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERISANJE LEGURA CINKA

#### 2.1. Elektrohemijsko taloženje legura cinka

Legure Zn-Ni su taložene galvanostatski:

Adresa autora: Jelena Bajat, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11001 Beograd

- a) iz hloridnog rastvora sledećeg sastava [9]:  
 $15 \text{ g dm}^{-3}$  ZnO,  $60 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $250 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $20 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH vrednost rastvora 6), gustinama struje u opsegu  $1,0\text{-}4,0 \text{ A dm}^{-2}$  i na temperaturi od  $40^\circ\text{C}$ . Legure su taložene i pulsirajućom strujom iz hloridnog rastvora navedenog sastava na temperaturi  $40^\circ\text{C}$ , korišćenjem srednje gustine struje  $j_{sr} = 2,0 \text{ A dm}^{-2}$  i sledećih katodnih vremena: 0,1 ms, 1 ms, 10 ms, 100 ms i 1 s.
- b) iz sulfatnog rastvora sledećeg sastava [10]:  
 $28,1 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $28,8 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $5,4 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $12,4 \text{ g dm}^{-3}$   $\text{H}_3\text{BO}_3$  (pH vrednost rastvora 5,5), gustinama struje u opsegu  $0,5\text{-}5,0 \text{ A dm}^{-2}$  i na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ .

Legure Zn-Co su taložene galvanostatski:

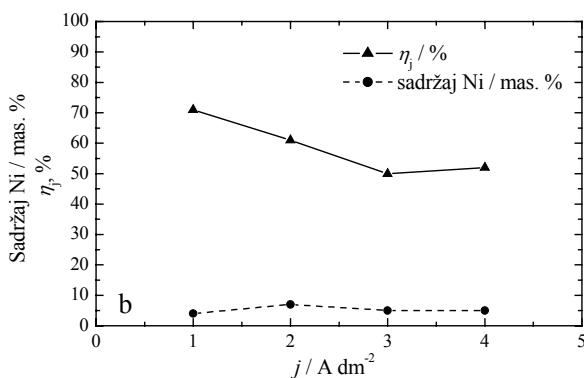
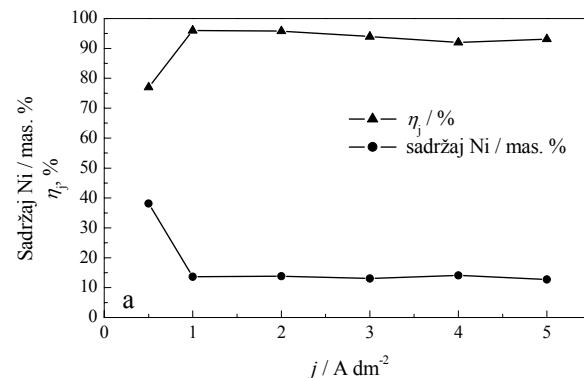
- a) iz hloridnog rastvora sledećeg sastava [11]:  
 $80 \text{ g dm}^{-3}$  ZnCl<sub>2</sub>, 8 ili  $16 \text{ g dm}^{-3}$  CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $25 \text{ g dm}^{-3}$  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i  $210 \text{ g dm}^{-3}$  KCl (pH vrednost rastvora 5,0), gustinama struje u opsegu  $0,5\text{-}5,0 \text{ A dm}^{-2}$ , na temperaturama od 25 i  $40^\circ\text{C}$ .
- b) iz sulfatnog rastvora sledećeg sastava [12]:  
 $70 \text{ g dm}^{-3}$  ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,  $30 \text{ g dm}^{-3}$  CoSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O,  $20 \text{ g dm}^{-3}$  H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> i  $150 \text{ g dm}^{-3}$  KCl (pH vrednost rastvora 5,0), gustinama struje u opsegu  $0,5\text{-}5,0 \text{ A dm}^{-2}$ , na temperaturi od  $25^\circ\text{C}$ .

Legure Zn-Fe su taložene galvanostatski, gustinama struje u opsegu  $1,0\text{-}15,0 \text{ A dm}^{-2}$ , na temperaturama od  $25\text{-}40^\circ\text{C}$ , iz rastvora sledećeg sastava [13]:  $0,09 \text{ mol dm}^{-3}$  ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  FeSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O,  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  askorbinske kiseline,  $\sim 0,2 \text{ mol dm}^{-3}$  trietanolamina,  $30 \text{ g dm}^{-3}$  Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i  $80 \text{ g dm}^{-3}$  NaOH (pH vrednost rastvora  $\geq 14$ ).

## 2.2. Karakterisanje legura cinka

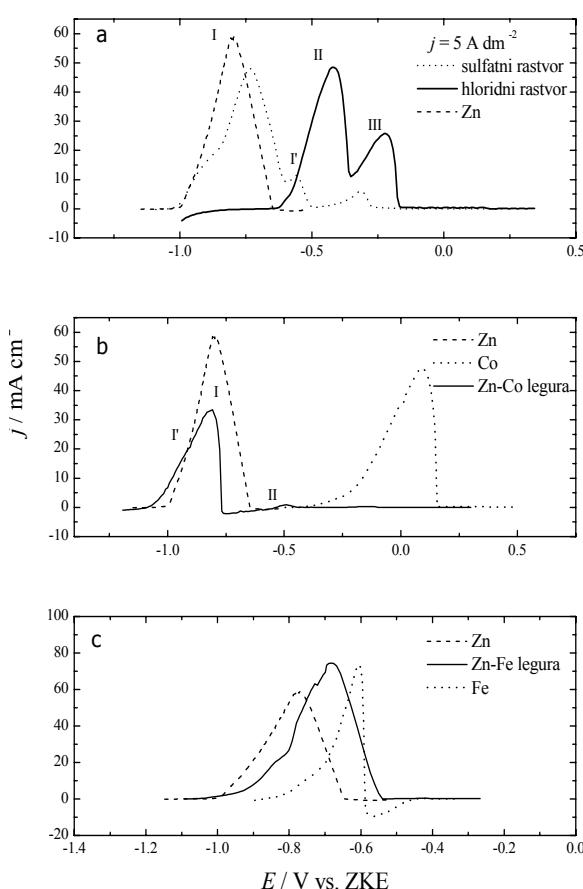
Uticaj gustine struje taloženja na sadržaj Ni u Zn-Ni leguri (određenog atomskom apsorpcionom spektroskopijom), kao i na iskorišćenje struje, prikazani su na slikama 1a i 1b, za legure taložene iz hloridnog i sulfatnog rastvora, respektivno [14]. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da su legure taložene iz hloridnog rastvora imale veći sadržaj Ni (oko 13 mas.% Ni) od legura taloženih iz sulfatnog rastvora (oko 5 mas.% Ni), kao i da se taloženje u hloridnom rastvoru odigrava sa većim iskorišćenjem struje. Sa istih slika se takođe može zaključiti da je u širokom opsegu gustina struje taloženja, kod oba rastvora za taloženje, procentni sadržaj Ni bio skoro nepromenjen.

Fazni sastav Zn-Ni legura je karakterisan metodom ALPP u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + EDTA, pri čemu su snimane polarizacione krive rastvaranja legura taloženih iz hloridnog i sulfatnog rastvora različitim gustinama struje taloženja. Legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora se rastvaraju ispod dva strujna vrha, nezavisno od gustine struje taloženja, ukazujući na postojanje dve faze u leguri, dok se prilikom rastvaranja legura dobijenih iz sulfatnog rastvora dobija se potpuno drugačija slika strujnih vrhova rastvaranja (slika 2a) [14].



Slika 1 - Zavisnost procentnog sadržaja Ni u Zn-Ni leguri i iskorišćenja struje taloženja od gustine struje taloženja za a) hloridni i b) sulfatni rastvor [14]

Na slici 2a prikazane su anodne krive rastvaranja Zn-Ni legura dobijenih taloženjem gustom struje  $5 \text{ A dm}^{-2}$  iz oba rastvora za taloženje i, radi poređenja, i anodna kriva rastvaranja cinka. Anodna kriva rastvaranja Ni nije prikazana na sl. 2a pošto se nikal ne rastvara u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Naime, poznato je da se u rastvoru Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rastvara čist Zn ali se ne rastvaraju njegove legure, dok se u prisustvu relativno male količine kompleksirajućeg sredstva (ovde je korišćen EDTA) rastvaraju prevlake od čistog cinka i legure Zn-Ni, a prevlaka od nikla se ne rastvara.



Slika 2 - Anodne krive rastvaranja a) Zn-Ni, b) Zn-Co i c) Zn-Fe legura i anodne krive rastvaranja čistog Zn, Co i Fe [14-16]

Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da vrsta rastvora za taloženje ima veliki uticaj na sadržaj Ni i faznu strukturu legura Zn-Ni, dok gustina struje taloženja ima mali uticaj na faznu strukturu ovih legura.

Rastvaranje Zn-Co legure se uglavnom odigrava ispod jednog strujnog vrha, označenog sa I na slici 2b, za sve ispitivane Zn-Co taloge, dobijene taloženjem i iz hloridnog i iz sulfatnog rastvora, mada se pojavljuje i rame, označeno sa I' [15]. Na slici 2b prikazani su i anodni strujni vrhovi rastvaranja čistih komponenata Zn i Co.

Na slici 2c prikazane su anodne krive rastvaranja Zn-Fe legure i, radi poređenja, čistih komponenti Zn i Fe. Rastvaranje svih ispitivanih Zn-Fe legura, dobijenih različitim gustinama struje taloženja, se uglavnom odigrava ispod jednog strujnog vrha, označenog sa I na slici 2c, za sve ispitivane gistine struje taloženja [16].

Rezultati analize difrakcije X-zraka Zn-Ni legura taloženih različitim gustinama struje iz

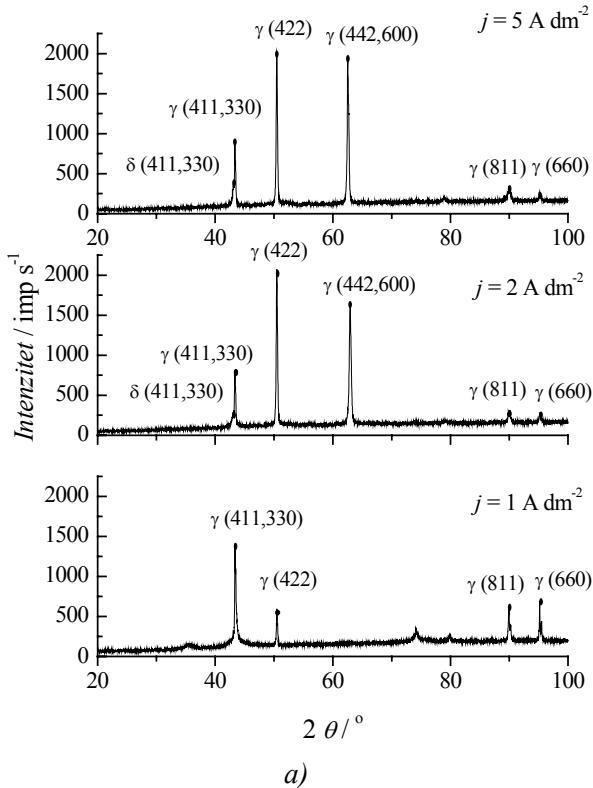
hloridnog i sulfatnog rastvora prikazani su na slikama 3a i 3b [14]. Sa slika se vidi da postoje tri jaka i nekoliko slabih refleksija u slučaju legura dobijenih taloženjem iz hloridnog rastvora sa 2 i 5 A dm<sup>-2</sup>. Ove legure sadrže uglavnom  $\gamma$ -fazu ( $Ni_5Zn_{21}$ ) i malu količinu  $\delta$ -faze bogate cinkom ( $Ni_3Zn_{22}$ ). U slučaju legure dobijene taloženjem gustinom struje od 1 A dm<sup>-2</sup> ne javlja se  $\gamma$ -faza sa refleksijama (422, 600), a refleksije  $\gamma$ -faze (811) i (660) su intenzivnije u odnosu na iste refleksije kod druga dva uzorka dobijena iz hloridnog rastvora (slika 3a).

Kod legura dobijenih taloženjem iz sulfatnog rastvora pored dve karakteristične refleksije za  $\gamma$ -fazu i nekoliko slabih refleksija za  $\delta$ -fazu (slika 3b) javljaju se i refleksije Zn.

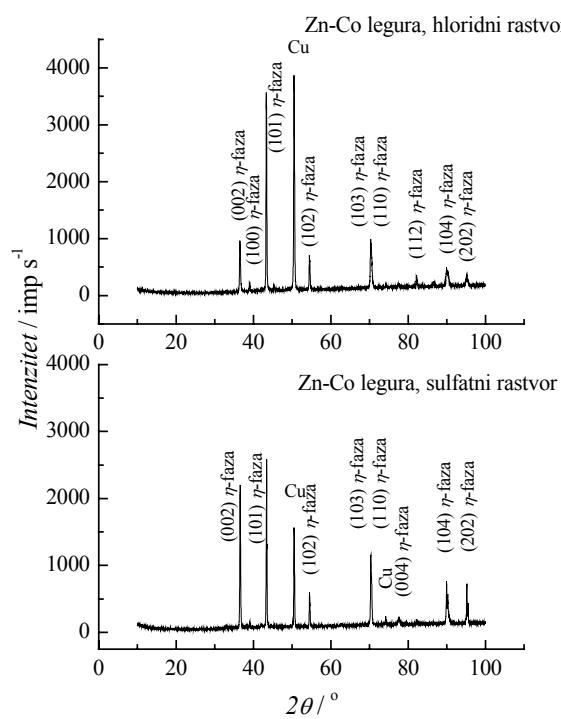
Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da vrsta rastvora za taloženje ima veliki uticaj na sadržaj Ni i faznu strukturu legura Zn-Ni, dok gustina struje taloženja ima mali uticaj na faznu strukturu ovih legura.

Legure Zn-Co imaju istu strukturu kao Zn ali, sa različitom kristalografskom orijentacijom koja je posledica malog sadržaja Co u leguri [3]. Rezultati analize difrakcije X-zraka nekih od ispitivanih Zn-Co legura prikazani su na slici 4 [15]. Prikazani difraktogrami predstavljaju refleksije čvrstog rastvora Co u Zn, odnosno refleksije  $\eta$ -faze sa istom kristalografskom strukturom kao Zn (JCPD 4-0831) [17]. Parametri rešetke Zn-Co legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje taloženja 5 A dm<sup>-2</sup> su:  $a = 0,2662$  nm i  $c = 0,4916$  nm, a za leguru dobijenu taloženjem iz sulfatnog rastvora gustinom struje taloženja 5 A dm<sup>-2</sup> oni iznose:  $a = 0,2662$  nm i  $c = 0,4913$  nm. S druge strane, parametri rešetke čistog cinka su:  $a = 0,2665$  nm and  $c = 0,4947$  nm [17]. To znači da prisustvo Co u čvrstom rastvoru Zn-Co legure utiče znatnije na promenu, odnosno smanjenje, parametra rešetke  $c$ , pri čemu je uticaj rastvora za taloženje na promenu parametra rešetke isti.

Intenzitet (002) refleksije je povećan u odnosu na standardni podatak za difrakciju Zn [17], naročito u slučaju Zn-Co legure dobijene taloženjem iz sulfatnog rastvora. Intenziteti ostalih refleksija  $\eta$ -faze nisu pokazale odstupanje u odnosu na standardni podatak za Zn, tako da se može smatrati da je pri taloženju Zn-Co legura prisutna (002) usmerena orijentacija kristalita.



Slika 3 - Difraktogrami Zn-Ni legura dobijenih taloženjem iz a) hloridnog i b) sulfatnog rastvora različitim gustinama struje [14]

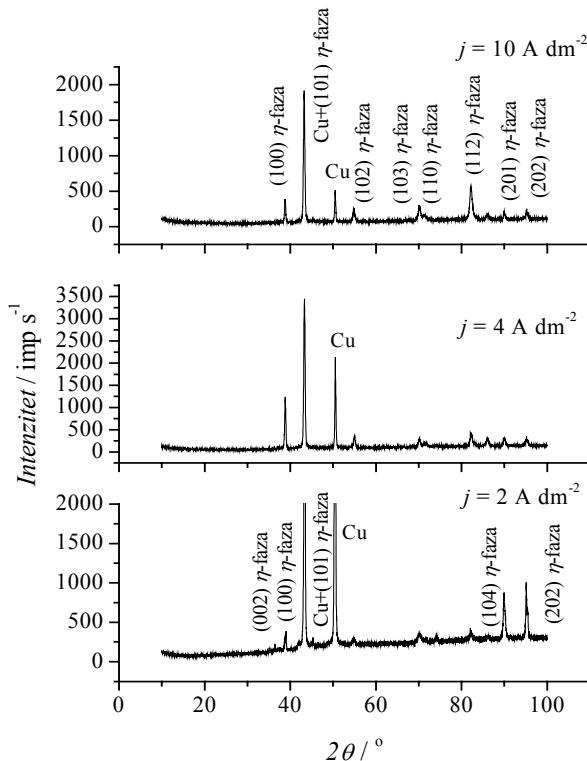


Slika 4 - Difraktogrami Zn-Co legura dobijenih taloženjem strujom od  $5 \text{ A dm}^{-2}$  iz hloridnog i sulfatnog rastvora [15]

Slike 4 se takođe može videti da su refleksije  $\eta$ -faze šire kod Zn-Co legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora (koncentracije  $\text{Co}^{2+}$  jona od  $16 \text{ g dm}^{-3}$ ) gustinom struje taloženja  $5 \text{ A dm}^{-2}$  u odnosu na Zn-Co leguru dobijenu iz sulfatnog rastvora za taloženje istom gustinom struje. Naime, širina na polovini visine (002) refleksije je  $0,252^\circ 2\nu$  za leguru dobijenu taloženjem iz hloridnog rastvora a  $0,196^\circ 2\nu$  za leguru dobijenu taloženjem iz sulfatnog rastvora. Šire difrakcione linije su posledica manje veličine kristalita, tako da se može zaključiti da se legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora sastoji od zrna manje veličine. Analizom difrakcije x-zraka legure Zn-Co dobijene taloženjem iz sulfatnog rastvora gustinom struje taloženja  $2 \text{ A dm}^{-2}$  pokazano je da ona ima amorfnu strukturu.

Legure Zn-Fe takođe imaju istu strukturu kao Zn ali, sa različitom kristalografskom orientacijom koja je posledica malog sadržaja Fe u leguri [3]. Rezultati analize difrakcije X-zraka legura Zn-Fe dobijenih taloženjem gustinama struje od 2, 4 i  $10 \text{ A dm}^{-2}$  prikazani su na slici 5 [16]. Refleksije  $\eta$ -faze bogate cinkom javljaju se kod sva tri uzorka. Na difraktogramima legura dobijenih talo-

ženjem sa 4 i 10 A dm<sup>-2</sup> ne javlja se refleksija (002), a refleksije (100) i (101) su većeg intenziteta, naročito kod legure dobijene sa 4 A dm<sup>-2</sup>, dok kod ostalih refleksija nema odstupanja usled usmerene orientacije kristalita (odnosno, nema odstupanja u odnosu na standardni difrakcioni podatak za Zn [17]). Kod legure dobijene taloženjem sa 2 A dm<sup>-2</sup> javlja se i refleksija (002), pa u ovom slučaju nema usmerene orientacije kristalita.



Slika 5 - Difraktogrami Zn-Fe legura dobijenih taloženjem različitim gustinama struje [16]

Tabela 1 - Vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor}$ , i gustine struje korozije,  $j_{kor}$ , za Zn-Ni legure dobijene elektrohemijskim taloženjem različitim gustinama struje,  $j_{tal}$ , iz sulfatnog i hloridnog rastvora

Vrsta rastvora za taloženje	$j_{tal}$ /A dm <sup>-2</sup>	$-E_{kor}$ /V vs. ZKE	$j_{kor}/\mu\text{A cm}^{-2}$
Hloridni	1	0,675	30
Hloridni	2	0,675	20
Hloridni	3	0,680	40
Hloridni	5	0,690	47
Sulfatni	1	1,010	45
Sulfatni	2	1,026	52
Sulfatni	5	1,038	130

Vrednosti korozionih potencijala,  $E_{kor}$ , i odgovarajućih gustina struja korozije za Zn-Co legure dobijene navedenim parametrima taloženja, prikazane su u tabeli 2 [15]. Podaci u tabeli 2 su srednje vrednosti 3-5 merenja.

### 2.3. Koroziona stabilnost legura cinka

Koroziona stabilnost legura cinka je određivana polarizacionim merenjima, snimanjem anodnih polarizacionih krivih u rastvoru 3 % NaCl. Gustine struje korozije,  $j_{kor}$ , su procenjene iz preseka anodne Tafelove prave sa POK. Vrednosti korozionih potencijala,  $E_{kor}$ , i odgovarajućih gustina struje korozije za Zn-Ni legure su prikazane u tabeli 1 [18]. Podaci u tabeli 1 su srednje vrednosti 3-5 merenja.

Na osnovu prikazanih rezultata o korozionoj stabilnosti Zn-Ni legura, vidi se da legure dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora imaju značajnije manje vrednosti  $j_{kor}$  od Zn-Ni legura dobijenih taloženjem iz sulfatnog rastvora. S obzirom na malu razliku  $E_{kor}$  čelika (-0,640 V) i legura dobijenih taloženjem iz hloridnog rastvora, može se zaključiti da ove legure štite čelik time što su pseudo-pasivni film, dok legure dobijene taloženjem iz sulfatnog rastvora imaju dovoljno negativniji  $E_{kor}$  od  $E_{kor}$  čelika i one se u zaštiti čelika ponašaju kao žrtvujuće anode u određenom vremenskom periodu. Najbolju korozionu stabilnost je imala legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje 2 A dm<sup>-2</sup>. Sve legure Zn-Ni su imale značajnije manju gusinu struje korozije u odnosu na pocinkovan čelik (300  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) [18]. Pri tome je legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje 2 A dm<sup>-2</sup> imala 15 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika i skoro 20 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  čelika (koji iznosi 380  $\mu\text{A cm}^{-2}$ ) [18], pa je ova legura izabrana za dalja ispitivanja.

Potencijali otvorenog kola Zn-Co legura su negativniji od potencijala otvorenog kola čelika (-0,640 V) pod istim uslovima, tako da Zn-Co legure mogu da budu tzv. žrtvujuće elektrode u katodnoj zaštiti čelika. Iz tabele 2 se vidi da su

korozioni potencijali Zn-Co legura dosta negativniji od potencijala čelika, što je i moguće očekivati s obzirom na mali sadržaj Co u leguri. Međutim, legura Zn-Co pruža dobru katodnu zaštitu čelika. Iz tabele 2 se takođe može videti da su veće vrednosti  $j_{kor}$  za legure dobijene taloženjem gustinom struje od  $2 \text{ A dm}^{-2}$ , a niže  $j_{kor}$  su za  $j_{tal} = 5 \text{ A dm}^{-2}$ , za Zn-Co legure dobijene iz svih ispitivanih rastvora za taloženje.

Legure Zn-Co dobijene taloženjem iz hloridnog rastvora imaju manje vrednosti  $j_{kor}$  nego legure dobijene iz sulfatnog rastvora (tabela 2). Legura Zn-Co sa najmanjom strujom korozije, a dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora sa  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , ima 8,5 puta manju  $j_{kor}$  od  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika. Legura sa najmanjom  $j_{kor}$ , a dobijena taloženjem iz sulfatnog rastvora sa  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , ima 5,5 puta manju  $j_{kor}$  od  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika [15,18]. Pokazano je da su legure Zn-Ni dobijene iz hloridnog rastvora takođe imale bolja koroziona svojstva u poređenju sa legurama dobijenim iz sulfatnog rastvora (tabela 1). Razlike u elektrohemiskim svojstvima Zn-Ni, kao i Zn-Co legura, dobijenih iz hloridnog i sulfat-

nog rastvora se mogu objasniti različitim morfolojijama taloga koje su posledica različitih mehanizama taloženja legura iz ovih rastvora i prisustvom uključaka u legurama dobijenim taloženjem iz sulfatnog rastvora. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima drugih autora po kojima legure dobijene elektrohemiskim taloženjem iz hloridnog rastvora sadrže manje neorganskih uključaka, a prisustvo neorganskih uključaka, s druge strane, prouzrokuje veće brzine korozije [19]. Tako se može objasniti veća koroziona stabilnost (niže  $j_{kor}$ ) legure Zn-Co dobijene iz hloridnog rastvora (tabela 2). Sulfatni rastvor korišćen za taloženje Zn-Co legure u ovom radu sadrži izvesnu količinu  $\text{Cl}^-$  jona (rastvor datog sastava je i izabran upravo iz ovog razloga) međutim, koncentracija  $\text{Cl}^-$  jona očigledno nije bila dovoljno visoka da bi došlo do formiranja kompleksa i sprečavanja nastanka uključaka  $\text{ZnO}$ . Za dalja ispitivanja izabrana je legura sa najvećom korozionom stabilnošću, odnosno ona dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora sa  $5 \text{ A dm}^{-2}$ .

Tabela 2 - Vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor}$ , i gustine struje korozije,  $j_{kor}$ , za Zn-Co legure dobijene različitim gustinama struje taloženja,  $j_{tal}$ , iz sulfatnog i hloridnog rastvora različitog sadržaja  $\text{Co}^{2+}$  jona

Vrsta rastvora za taloženje	$j_{tal} / \text{A dm}^{-2}$	$-E_{kor} / \text{V vs. ZKE}$	$j_{kor} / \mu\text{A cm}^{-2}$
Hloridni, $c(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 16 \text{ g dm}^{-3}$	5	1.035	35
	3	1.040	67
	2	1.045	116
Hloridni, $c(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 8 \text{ g dm}^{-3}$	5	1.038	43
	2	1.048	125
Sulfatni	5	1.046	52
Sulfatni	2	1.048	138

Koroziona stabilnost Zn-Fe legura takođe je određivana polarizacionim merenjima, snimanjem anodnih polarizacionih krivih u rastvoru 3 % NaCl. Vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor}$ , i odgovarajuće gustine struje korozije za Zn-Fe legure prikazane su u tabeli 3 [16].

Tabela 3 - Vrednosti korozionog potencijala,  $E_{kor}$ , i gustine struje korozije,  $j_{kor}$ , za Zn-Fe legure dobijene različitim gustinama struje taloženja,  $j_{tal}$

$j_{tal} / \text{A dm}^{-2}$	4	6	8	10
$-E_{kor}$ , V vs. ZKE	1,040	1,048	1,048	1,00
$j_{kor}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$	45	48	50	50

Iz gornje tabele se vidi da najveću korozionu stabilnost, odnosno, najnižu vrednost  $j_{kor}$ , ima legura dobijena taloženjem gustinom struje  $4 \text{ A dm}^{-2}$ , a najlošije legura dobijena sa  $10 \text{ A dm}^{-2}$ , mada razlike u slučaju ovih legura nisu mnogo izražene. Ove legure cinka takođe imaju manju brzinu korozije, u odnosu na pocinkovan čelik i do 10 puta, a u odnosu na čelik oko 13 puta [16,18]. Razlike u elektrohemiskim svojstvima legura, kao što je i ranije navedeno, posledica su različitog hemijskog sastava i površinske morfologije legura dobijenih različitim parametrima taloženja. Za dalja ispitivanja izabrana je legura sa najvećom korozionom stabilnošću, odnosno ona dobijena taloženjem gustinom struje  $4 \text{ A dm}^{-2}$ .

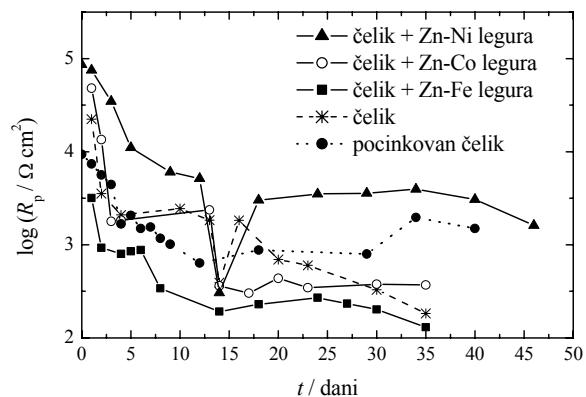
### 3. EPOKSIDNE KATAFORETSKE PREVLAKE NA ČELIKU MODIFIKOVANOM ELEKTROHEMIJSKI TALOŽENIM LEGURAMA CINKA

#### 3.1. Elektrohemiske karakteristike epoksidnih prevlaka

Za kataforetsko taloženje epoksidne prevlake na površini čelika i čelika modifikovanog legurama cinka, korišćena je emulzija epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom u vodi. Debljina prevlaka je iznosila  $22 \pm 1 \mu\text{m}$ . Elektrohemiske karakteristike epoksidnih prevlaka na čeliku i čeliku modifikovanom legurama Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe je ispitivana metodom SEI. Vrednosti otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake,  $R_p$ , i otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit,  $R_{ct}$ , su određene iz impedansnih dijagrama u kompleksnoj ravni korišćenjem računarskog programa [20]. Zavisnosti ovih parametara od vremena izlaganja dejству korozionog agensa prikazane su na slikama 6 i 7, respektivno [14-16,18]. Legure cinka su one koje su pokazale najbolja zaštitna svojstva, odnosno Zn-Ni legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje od  $2 \text{ A dm}^{-2}$ , Zn-Co legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje od  $5 \text{ A dm}^{-2}$  i Zn-Fe legura dobijena taloženjem gustinom struje od  $4 \text{ A dm}^{-2}$ .

Tokom početnog perioda delovanja korozionog agensa  $R_p$  vrednosti za epoksidnu prevlaku na Zn-Ni leguri su veće od  $R_p$  vrednosti za epoksidnu prevlaku na čeliku, dok su one za epoksidnu prevlaku na Zn-Co leguri skoro iste kao i  $R_p$  vrednosti za epoksidnu prevlaku na čeliku, a za epoksidnu prevlaku na Zn-Fe leguri su niže od  $R_p$  vrednosti za epoksidnu prevlaku na čeliku (slika 6) [14-16,18].

Sa slike 6 se vidi da je najkraći period platoa zavisnosti  $\log R_p - t$ , koji ukazuje na zadržavanje dobrih zaštitnih svojstava prevlaka [21], za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom. Ovaj plato je skoro isti za epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Ni i Zn-Co legurama. Vreme kontakta elektrolita sa metalnom osnovom, karakterisano opadanjem otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake posle dužeg perioda konstanthi vrednosti otpornosti  $R_p$ , je najkraće za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom, dok je za epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Ni i Zn-Co legurama ono isto. U ovom početnom periodu delovanja korozionog agensa najveće vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake su za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Ni legurom, a najmanje su za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom.



Slika 6 - Vremenska zavisnost otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake,  $R_p$ , na čeliku, pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe tokom produženog vremena izlaganja rastvoru 3 %  $\text{NaCl}$  [14-16]

Radi poređenja, na slici 6 je prikazana i vremenska zavisnost  $R_p$  za epoksidnu prevlaku na pocinkovanom čeliku [18]. Odsustvo platoa na krivoj  $\log R_p - t$  za epoksidnu prevlaku na pocinkovanom čeliku može se objasniti delimičnim hemijskim rastvaranjem cinka iz pocinkovanog čelika, do koga dolazi usled porasta pH vrednosti uz elektrodu tokom prvog stupnja taloženja epoksidne prevlake [22,23]. Rastvaranje cinka na početku taloženja epoksidne prevlake rezultuje prisustvom jona cinka u porama formirane prevlake, čime se povećava provodljivost prevlake u uslovima delovanja korozionog agensa i smanjuje njena zaštitna spo-

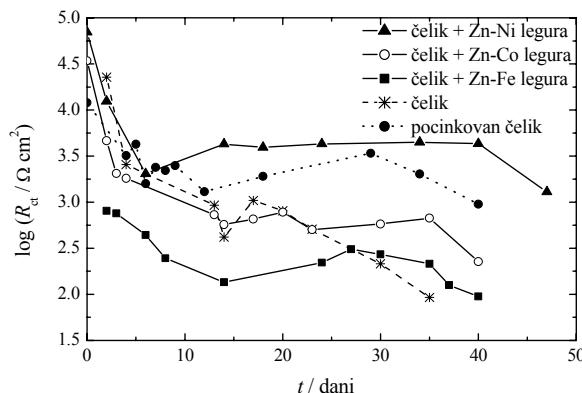
sobnost. Drugi razlog niskih  $R_p$  vrednosti na površini pocinkovanog čelika je pojava grejanja katode prilikom taloženja epoksidne prevlake na ovom supstratu [24], uz skokovite temperaturne oscilacije koje mogu da dovedu do lokalnog probora filma uz stvaranje kratera u prevlaci, usled čega su i zaštitna svojstva znatno slabija. Ovo ukazuje na slabija zaštitne svojstva epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku.

Tokom daljeg perioda izlaganja dejству 3 % NaCl supstrat takođe ima veliki uticaj na korozionu stabilnost epoksidne prevlake. Period prvo porasta a potom opadanja otpornosti elektrolita u porama za epoksidnu prevlaku na čeliku (slika 6) objašnjava se prvo zatvaranjem pora epoksidne prevlake produktima korozije na čeliku, koje je tokom daljeg izlaganja korozionom agensu praćeno uklanjanjem (rastvaranjem ili desorpcijom) korozionih produkata sa površine [25] (period posle 14. dana na slici 6). U slučaju modifikacije čelika cinkom i svim navedenim legurama cinka tokom produženog delovanja korozionog agensa javlja se plato skoro konstantih vrednosti otpornosti  $R_p$  zbog postojanja pseudo-pasivnog filma od korozionih produkata na površini legura cinka, a koji se sastoji uglavnom od  $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$  [3,26,27]. Sa slike 6 može se videti da su vrednosti otpornosti  $R_p$  tokom ovog produženog delovanja korozionog agensa najveće za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Ni legurom, a najmanje za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom.

Na slici 7 prikazane su vremenske zavisnosti otpornosti prenosa nanelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit,  $R_{ct}$ , epoksidnih prevlaka na čeliku i čeliku modifikovanom legurama cinka [14-16,18]. Za razliku od epoksidne prevlake na čeliku, kod epoksidnih prevlaka na svim legurama cinka dobijaju se skoro nepromenjene vrednosti otpornosti  $R_{ct}$  tokom produženog delovanja korozionog agensa, što takođe ukazuje na veliku stabilnost ovih zaštitnih sistema, usled postojanja pseudo-pasivnog filma na površini legura cinka.

Sa ove slike se takođe može zaključiti da su tokom platoa skoro konstantih vrednosti otpornosti  $R_{ct}$  najveće vrednosti  $R_{ct}$  za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Ni legurom, a najmanje

za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom. Kontakt elektrolita sa površinom čelika ispod prevlaka legura i početak odigravanja korozionih procesa na čeliku najkasnije se javlja u slučaju Zn-Ni legure.



Slika 7 - Vremenska zavisnost otpornosti prenosa nanelektrisanja kroz graničnu fazu metal-elektrolit,  $R_{ct}$ , za epoksidnu prevlaku na čeliku, pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe, u 3 % NaCl [14-16]

Na osnovu ovih poređenja može se zaključiti da u zaštitnim sistemima legura cinka / epoksidna prevlaka sve legure cinka na čeliku pružaju dobru zaštitu čelika kao supstrata, pri čemu najbolja svojstva pokazuje legura Zn-Ni a najlošija Zn-Fe. Naime, elektrolit najbrže dolazi u kontakt sa legurom u slučaju epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom, a vrednosti otpornosti  $R_p$  i  $R_{ct}$  su za petnaest, odnosno dvadeset, puta veće u slučaju modifikacije čelika Zn-Ni legurom u odnosu na čelik modifikovan Zn-Fe legurom. Pored toga početak korozionih procesa na čeliku, ispod prevlaka legura, se najkasnije javlja u slučaju Zn-Ni legure.

### 3.2. Sorpcione karakteristike i termička stabilnost epoksidnih prevlaka

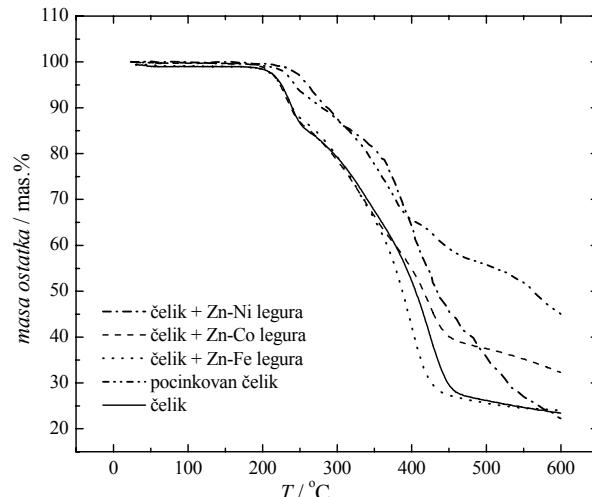
Uticaj modifikacije površine supstrata na sorpcione karakteristike epoksidne prevlake određen je primenom gravimetrijske metode. Na osnovu sorpcionih merenja i redukovanih sorpcionih krivih određen je koeficijent difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku na čeliku, pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama cinka (tabela 4) [28-30]. Sadržaj apsorbovane vode u prevlaci, kao

mera njene korozione stabilnosti, određen je na osnovu termogravimetrijske analize (tabela 4) [28-30].

Termička stabilnost epoksidnih prevlaka na svim ispitivanim supstratima je određena termogravimetrijskom analizom, u širokom temperaturnom intervalu (od 20 do 600 °C). Termička stabilnost polimera prikazana je pomoću indeksa  $ipdt$ , odnosno integralne temperature razgradnje. To je temperatura na kojoj se masa uzorka pri zagrevanju smanji na polovinu [30]. Na slici 8 prikazane su TG krive za određivanje termičke stabilnosti epoksidnih prevlaka na svim ispitivanim površinama [14-16,18], a vrednosti indeksa  $ipdt$ , koji su određeni sa ovih krivih, date su u tabeli 4.

Veća vrednost koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku na čeliku u odnosu na koeficijent difuzije za vodu kroz epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama cinka ukazuje na porozniju strukturu epoksidne prevlake na čeliku i samim tim i manje

koroziono stabilnu prevlaku, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim SEI merenjima.



Slika 8 - TG krive za određivanje termičke stabilnosti epoksidne prevlake na čeliku, pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe posle 1 dana delovanja 3 % NaCl [14-16]

Tabela 4 - Vrednosti koeficijenta difuzije za vodu na 25 °C,  $D(H_2O)$ , sadržaja vode u epoksidnoj prevlaci, ugla kvašenja,  $\varphi$ , i  $ipdt$  temperature za epoksidne prevlake na čeliku, pocinkovanom čeliku i čeliku modifikovanom legurama Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe

Supstrat	Čelik	Pocinkovan čelik	Čelik + Zn-Ni	Čelik + Zn-Co	Čelik + Zn-Fe
$D(H_2O) \cdot 10^{10} / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	7.8	2.4	1.4	1.7	3.7
Sadržaj vode / wt. %	0.4	0.4	0.3	0.2	0.2
$ipdt / ^\circ\text{C}$	405	562	429	414	387
$\varphi / ^\circ$	48	46	35	0	0

U slučaju epoksidnih prevlaka na čeliku i pocinkovanom čeliku dobijanju se veće vrednosti sadržaja vode, ukazujući na poroznije epoksidne prevlake na ovim površinama u odnosu na epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom legurama cinka. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim iz SEI i sorpcionih merenja.

Veće vrednosti  $ipdt$  temperature ukazuju na veću termičku stabilnost epoksidnih prevlaka. U slučaju modifikacije čelika Zn-Ni legurom dobija se najveća vrednost  $ipdt$  temperature od svih ispitivanih legura, što je posledica umreženije i manje porozne strukture epoksidne prevlake na

čeliku modifikovanom ovom legurom. Veći broj poprečnih veza u prevlaci izaziva povećanje  $ipdt$  temperature zbog veće energije potrebne da se one raskinu.

Razlike u vrednostima koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku, sadržaja apsorbowane vode u prevlaci i termičke stabilnosti epoksidnih prevlaka mogu da se objasne različitom kinetikom izdvajanja H<sub>2</sub> tokom taloženja epoksidne prevlake na različitim supstratima, i različitom kvašljivošću supstrata rastvorom polimera (tabela 4). U ranijim radovima [28-30] je pokazano da se reakcija izdvajanja vodonika, kao prvi stupanj ka-

taforetskog taloženja epoksidne prevlake, odigrava različitim brzinama na različitim supstratima. Pored toga, i kvašljivost supstrata rastvorom polimera zavisi od osobina supstrata. Ova dva faktora zajedno utiču na poroznost i termičku stabilnost epoksidnih kataforetskih prevlaka. Intenzivnije izdvajanje vodonika sa supstrata i njegova manja kvašljivost rastvorom polimera dovode do akumulacije mehura vodonika tokom kataforetskog taloženja, pri čemu se vodonik izdvaja sa površine supstrata kroz prevlaku, ostavljajući u njoj šupljine i usled toga se dobija poroznija struktura organske prevlake, kao što je slučaj kod epoksidne prevlaka na čeliku. S druge strane, usled intenzivnog izdvajanja vodonika i male kvašljivosti površine pocinkovanog čelika, adsorbovani vodonik, nastao tokom prve faze kataforetskog taloženja, gradi vodonične veze sa kiseonikom u polimernim lancima, čije prisusvo kasnije utiče na povećanu termičku stabilnost epoksidnih prevlaka na pocinkovanom čeliku. Ovi rezultati su takođe u saglasnosti sa ranije pokazanim rezultatima za veću difuziju vode i veći sadržaj vode u epoksidnoj prevlaci na čeliku.

Usled potpune kvašljivosti Zn-Co i Zn-Fe legura rastvorom polimera vodonik se lako odvaja od ovih površina, poroznost epoksidnih prevlaka formiranih na njima je manja, ali je zato i termička stabilnost smanjena [14-16, 18]. Veća termička stabilnost epoksidne prevlake na Zn-Ni leguri [14] u odnosu na epoksidne prevlakte na Zn-Co i Zn-Fe legurama [15, 16], koja se manifestuje većom vrednošću  $ipdt$ , ukazuje na bolju umreženost i manju poroznost epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Ni legurom. Usled manje poroznosti i većeg broja poprečnih veza potrebna je veća energija za razgradnju prevlake, tako da je  $ipdt$  vrednost za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Ni legurom veća.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata pokazano je da gustina struje taloženja utiče na korozionu stabilnost legura Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe, pri čemu je njen uticaj na uticaj na fazni sastav legura zanemarljiv. Čelik zaštićen legurama cinka ima značajno manju gustinu struje korozije nego pocinkovan čelik. Zn-Ni legura dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora gustinom struje  $2 \text{ A dm}^{-2}$  je

imala 15 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika i skoro 20 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  čelika. Zn-Co legura, takođe dobijena taloženjem iz hloridnog rastvora, gustinom struje  $5 \text{ A dm}^{-2}$ , imala je 8,5 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika, i oko 11 puta manju  $j_{kor}$  u odnosu na  $j_{kor}$  čelika. Zn-Fe legura dobijena taloženjem gustinom struje od  $4 \text{ A dm}^{-2}$  imala je 6 puta manju  $j_{kor}$  od  $j_{kor}$  pocinkovanog čelika i 8 puta manju  $j_{kor}$  od  $j_{kor}$  čelika.

Modifikacija čelika legurama cinka ima veliki uticaj na elektrohemiske i sorpcione osobine epoksidnih kataforetskih prevlaka, kao i na njihovu termičku stabilnost. Koroziono ponašanje zaštitinog sistema legura cinka / epoksidna prevlaka može se posmatrati kroz dva vremenska perioda. Na početku izlaganja korozionom agensu elektrohemiske i sorpcione karakteristike zavise od poroznosti epoksidne prevlake. U slučaju čelika ono je posledica stvaranja manje umrežene i poroznije strukture epoksidne prevlake, koja nastaje usled bržeg izdvajanja vodonika i manje kvašljivosti rastvora polimera na metalnom supstratu.

Uticaj modifikacije čelika je značajnije izražen tokom produženog delovanja korozionog agensa, usled postojanja pseudo-pasivnog filma korozionih produkata na površini cinka i legura cinka, koji predstavlja dobru barijeru za transport vode, kiseonika i jona elektrolita do površine supstrata. Od svih ispitivanih legura najbolja svojstva pokazuje legura Zn-Ni a najlošija Zn-Fe (vrednosti otpornosti  $R_p$  i  $R_{ct}$  su za petnaest, odnosno dvadeset, puta veće u slučaju modifikacije čelika Zn-Ni legurom u odnosu na čelik modifikovan Zn-Fe legurom). Kontakt elektrolita sa površinom čelika ispod prevlaka legura i početak ogiravanja korozionih procesa na čeliku najkasnije se javlja u slučaju Zn-Ni legure.

Pokazano je da kinetika izdvajanja vodonika sa površine metalnog supstrata, kao i njegova kvašljivost rastvorom polimera utiču na termičku stabilnost epoksidnih kataforetskih prevlaka. U slučaju modifikacije čelika Zn-Ni legurom dobija se najveća vrednost  $ipdt$  temperature od svih ispitivanih legura, što je posledica umreženije i manje porozne strukture epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom ovom legurom. Veći broj poprečnih veza u prevlaci izaziva povećanje  $ipdt$  temperature zbog veće energije potrebne da se one raskinu.

## LITERATURA

- [1] H. Leidheiser, *Prog.Org.Coat.* **7** (1979) 79.
- [2] F. Deflorian, L. Fedrizzi, P. L. Bonora, *Corrosion* **50** (1994) 113.
- [3] 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.
- [4] S. R. Rajagopalan, *Met. Finish.* **70** (1972) 52.
- [5] M. Pushpavanam, S. R. Natarajan, K. Balakrishnan, L. R. Sharma, *J. Appl. Electrochem.* **21** (1991) 642.
- [6] M. A. Pech-Canul, R. Ramanauskas, L. Maldonado, *Electrochim. Acta* **42** (1997) 255.
- [7] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, *Electrochim. Acta* **39** (1994) 1151.
- [8] D. E. Hall, *Plat. Surf. Finish.* **70** (1983) 59.
- [9] R. Fratesi, G. Roventi, *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 657.
- [10] C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc.*, **135** (1988) 839.
- [11] G. W. Loar, K. R. Romer, T. J. Aoe, *Plat. Surf. Fin.*, **3** (1991) 74.
- [12] A. Stankevičiute, K. Leinartas, G. Bikulcius, D. Virbalyte, A. Sudavicius, E. Juzeliunas, *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 89.
- [13] V. Narasimhamurthy, B.S.Sheshadri, *J. Appl. Electrochem.*, **26** (1996) 90.
- [14] J. B. Bajat, M. D. Maksimović, V. B. Mišković-Stanković, S. Zec, *J.Appl.Electrochem.*, **31** (2001) 335.
- [15] J.B.Bajat, V. B. Mišković-Stanković, M. D. Maksimović, D. M. Dražić, S. Zec, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 4101.
- [16] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, M. D. Maksimović, D. N. Dražić, S. Zec, *J. Serb .Chem. Soc.* **69** (2004) 807.
- [17] Power Diffraction File, Inorganic Volume PD/S 5iRB, Sets 1-5, (American Society for Testing and Materials) Philadelphia, Pennsylvania, 1969.
- [18] J. B. Bajat, *Doktorska disertacija*, TMF, Univerzitet u Beogradu, Beograd (2003).
- [19] S. Swathirajan, *J. Electroanal. Chem.*, **221** (1987) 211.
- [20] B. Boukamp, *Sol.St.Ionics*, **20** (1986) 31.
- [21] D. M. Dražić, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.* **18** (1990) 253.
- [22] F. Beck, in “*Comprehensive Treatise of Electrochemistry*” (Eds. J.O'M. Bockris, B. E. Conway, E. Yeager, R. E. White) Vol.2, Plenum Press, New York (1981) p.537.
- [23] D. M. Dražić, N. M. Aćamović, V. B. Mišković-Stanković, *Glas CCCLXXIII Srpske akademije nauka i umetnosti, Odelj. tehn. nauka*, **30** (1993) 29.
- [24] N. M. Aćamović, D. M. Dražić, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.*, **23** (1995) 293.
- [25] V. B. Mišković-Stanković, M. D. Maksimović, Z. Kačarević-Popović, J. B. Zotović, *Prog.Org.Coat.*, **33** (1998) 68.
- [26] T. E. Graedel, *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 193C.
- [27] C. V. D'Alkaine, M. N. Boucherit, *J. Electrochem.Soc.*, **144** (1997) 3331.
- [28] V. B. Mišković-Stanković, J. B. Zotović, Z. Kačarević-Popović, M. D. Maksimović, *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 4269.
- [29] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, Z. M. Kačarević-Popović, *Prog.Org.Coat.*, **45** (2002) 379.
- [30] J.B. Bajat, V. B. Mišković - Stanković, Z. M. Kačarević - Popović, *Prog. Org. Coat.* **47** (2003) 49.
- [31] V. V. Korshak, “*The Chemical Structure and Thermal Characteristics Of Polymers*”, Keter Press, Jerusalem (1971) p.219.

## SUMMARY

### THE INFLUENCE OF ELECTROCHEMICALLY DEPOSITED ZINC ALLOYS ON STEEL ON THE PROTECTIVE PROPERTIES OF CATHAPORETIC EPOXY COATINGS

*Prior to cathaporetic epoxy coating deposition steel surface was modified by chemical deposition of hot dip galvanized steel and by electrochemical deposition of zinc alloys with iron group of elements (Ni, Co and Fe). The influence of the deposition solution and different deposition parameters on the chemical content, phase structure and corrosion properties of zinc alloys was examined. It was shown that the composition of the plating bath, its temperature and the deposition current density have a big influence on the corrosion behaviour of zinc alloys, as well as on the corrosion stability of the protective system zinc alloy / epoxy coating. Among all investigated zinc alloys Zn-Ni alloy deposited from chloride bath at 2 A dm<sup>-2</sup> exhibited the best corrosion properties.*

*The corrosion stability of the protective system zinc alloy / epoxy coating was investigated by determining the values of pore resistance and charge-transfer resistance (obtained from impedance measurements (EIS)). Sorption characteristics were determined by gravimetric measurements and thermal stability by thermogravimetric analysis. The kinetics of hydrogen evolution on different substrates (the first step of epoxy coating electrodeposition) was determined, as well as the wettability of different substrates by polymer solution. The influence of these two factors on the porosity and thermal stability of epoxy coatings was shown.*

*It was shown that epoxy coating on Zn-Ni alloy obtained from chloride bath has the highest corrosion stability among all investigated protective systems (the highest values of pore resistance and charge transfer resistance), while epoxy coating on Zn-Fe alloy has the lowest corrosion stability. It was also shown that corrosion processes on the steel, under the epoxy coating, begin later on Zn-Ni.*