

## ORIGINALNI NAUČNI ČLANAK

# Koroziona postojanost elektrohemijski taloženih Zn-Mn prevlaka

Marija Riđošić

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, 75400 Karakaj, Zvornik, BiH.

### Odgovorni autor:

Marija Riđošić, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, 75400 Karakaj, Zvornik, BiH.

Email: marija.r1504@gmail.com

### Ključne riječi:

elektrohemijsko taloženje, gustina struje taloženja, spektroskopija elektrohemijske impedanse, Zn-Mn prevlake.

### Izvod

U ovom radu ispitivana je koroziona postojanost elektrohemijski taloženih Zn-Mn prevlaka spektroskopijom elektrohemijske impedanse (SEI). Dvojne prevlake legura cinka taložene su galvanostatski na čeliku dimenzija 3x3 cm. Kao anoda korišćen je cink čistoće 99,99%. Taloženje je vršeno iz četiri hloridna rastvora. Rastvor 1 bez mangana ( $3 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$ ,  $0,42 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,45 \text{ mol/dm}^3 \text{ ZnCl}_2$ ), u rastvorima 2-4 ista je koncentracija KCl,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i  $\text{ZnCl}_2$  kao u rastvoru 1, samo je dodavan  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  u različitim koncentracijama. Rastvor 2- $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:1$  ( $0,45 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); rastvor 3- $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:2$  ( $0,225 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); rastvor 4- $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=2:1$  ( $0,9 \text{ mol/dm}^3 \text{ MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Na hemijski pripremljene uzorke čelika (katode), elektrohemijski su taložene Zn-Mn prevlake 15 minuta iz svih rastvora, pri gustinama struje  $1 \text{ A/dm}^2$ ,  $2 \text{ A/dm}^2$  i  $4 \text{ A/dm}^2$ . Dobijeni rezultati pokazuju da prevlake Zn-Mn legura taložene pri svim gustinama struje imaju veću korozionu postojanost u odnosu na čistu prevlaku cinka. Tako npr. od svih prevlaka taloženih gustinom struje od  $1 \text{ A/dm}^2$  koroziono je najpostojanija prevlaka taložena iz rastvora 2, dok su za gustine struja taloženja od  $2$  i  $4 \text{ A/dm}^2$  postojanije prevlake dobijene iz rastvora 3 i 4. Otpornosti određene sa Nyquist-ovih dijagrama (Zimag) čistih prevlaka cinka u zavisnosti od struje taloženja se kreću od  $80\text{-}130 \Omega$ , dok su za prevlake legura oko  $150\text{-}200 \Omega$ . Na osnovu svih rezultata dobijenih spektroskopijom elektrohemijske impedanse, može se zaključiti da su koroziono najpostojanije prevlake Zn-Mn dobijene iz rastvora 3 ( $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:2$ ) pri gustinama struje taloženja  $2$  i  $4 \text{ A/dm}^2$ .

## 1. UVOD

Zaštita metala 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-prevlaka [1]. Zaštita čelika, kao najrasprostranjenijeg konstrukcionog materijala, nanošenjem prevlaka cinka odavno je poznata, međutim sve više se ispituje zaštita taloženjem prevlaka legura cinka. Naime, koroziona otpornost koju pružaju konvencionalne prevlake cinka više nije dovoljna s obzirom da postoje stalni zahtevi iz industrije za smanjenjem debljine zaštitnih prevlaka, a u isto vreme i za njihovom povećanom korozionom stabilnošću. Legiranje cinka se uglavnom vrši sa metalima trijade gvožđa, mada se poslednjih godina ispituju i drugi legirajući elementi.

Mangan se odlikuje jako negativnim elektrohemijskim potencijalom i jako velikom čvrstoćom, što je navelo mnoge istraživače da ispituju legure Zn-Mn u antikorozijske svrhe, za potrebe u industriji, naročito automobilske. Pokazano je da se legiranjem dobijaju prevlake znatno boljih mehaničkih, fizičkih i elektrohemijskih svojstava, a koroziona stabilnost legura zavisi od sastava rastvora za taloženje i parametara  $85^\circ\text{C}$  u trajanju od 15 minuta, ispirane protočnom i destilovanom vodom, nagražane u  $20\% \text{ H}_2\text{SO}_4$  na

taloženja [2-8]. Istraživanja provedena osamdesetih godina 20. veka pokazala su da galvanska prevlaka cinka sa dodatkom 20-30% mangana može pružiti bolju korozionu zaštitu čelika u agresivnim korozionim sredinama koje sadrže  $\text{Cl}^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$  jone od prevlaka čistog cinka i njegovih legura sa metalima trijade gvožđa. Kako je Mn elektronegativniji metal u odnosu na cink, koroziona stabilnost Zn-Mn legura ne može se objasniti na osnovu termodinamike rastvaranja legure, nego na osnovu formiranja pasivnog sloja na površini legure [9-11]. Cilj ovog rada je ispitivanje korozione postojanosti elektrohemijski taloženih Zn-Mn prevlaka iz hloridnih kupatila.

## 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Zn-Mn legure su taložene galvanostatski na čeliku, gustinama struje  $1$ ,  $2$  i  $4 \text{ A/dm}^2$  iz četiri hloridna rastvora, čiji sastav je dat u tabeli 1 [9]. Kao anoda korišten je cink čistoće 99,99%. Sve korištene hemikalije su p.a. čistoće. Pre taloženja prevlaka katode su ispirane deterdžentom, protočnom i destilovanom vodom, zatim hemijski odmašćivane u rastvoru sastava:  $35 \text{ g/dm}^3 \text{ NaOH}$ ,  $45 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ ,  $4 \text{ g/dm}^3 \text{ Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , na temperaturi od  $65^\circ\text{C}$  u trajanju od 60 sekundi, potom opet ispirane protočnom i destilovanom vodom, ispirane

alkoholom i nakon toga sušene i merene pri čemu je dobijena početna masa [9].

**Tabela 1. Rastvori za taloženje**

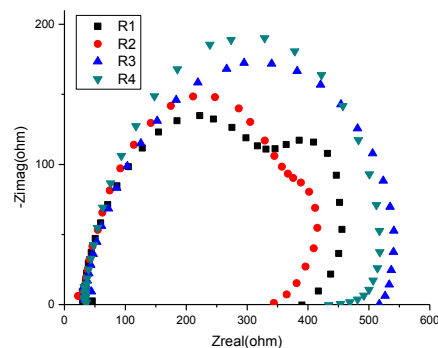
Sastav rastvora	R1 (mol/dm <sup>3</sup> )	R2 (mol/dm <sup>3</sup> ) [Mn <sup>2+</sup> ]:[Zn <sup>2+</sup> ]=1:1	R3 (mol/dm <sup>3</sup> ) [Mn <sup>2+</sup> ]:[Zn <sup>2+</sup> ]=1:2	R4 (mol/dm <sup>3</sup> ) [Mn <sup>2+</sup> ]:[Zn <sup>2+</sup> ]=2:1
KCl	3	3	3	3
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,42	0,42	0,42	0,42
ZnCl <sub>2</sub>	0,45	0,45	0,45	0,45
MnCl <sub>2</sub> x 4H <sub>2</sub> O	-	0,45	0,23	0,9

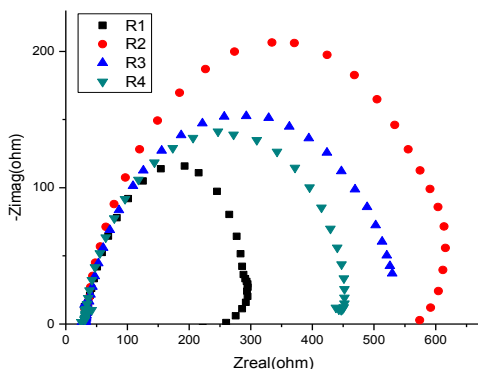
Radni uslovi
<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ temperatura sobna</li> <li>▪ bez mešanja elektrolita</li> <li>▪ anoda od cinka (99,99% čistoće)</li> <li>▪ katoda od čelika (3x3 cm)</li> </ul>

Nakon taloženja vršeno je merenje hrapavosti i korozione postojanosti dobijenih prevlaka. Hrapavost je merena uređajem TR200. Koroziona postojanost istaloženih prevlaka određivana je spektroskopijom elektrohemijske impedanse (SEI) pomoću potencioštata-galvanostata-ZRA Gemry Series G<sup>TM</sup> 750, u 3% rastvoru NaCl. Kao pomoćna elektroda korištena je DSA TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub>, a kao referentna elektroda korištena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE) i svi potencijali su prikazani u odnosu na nju. Na slikama 1-3. prikazani su grafici zavisnosti  $-Z_{imag}$  od  $Z_{real}$  (Nyquist-ove krive) snimljene spektroskopijom elektrohemijske impedanse za Zn-Mn prevlake taložene iz rastvora 1-4 pri gustinama struje od 1, 2 i 4 A/dm<sup>2</sup>.

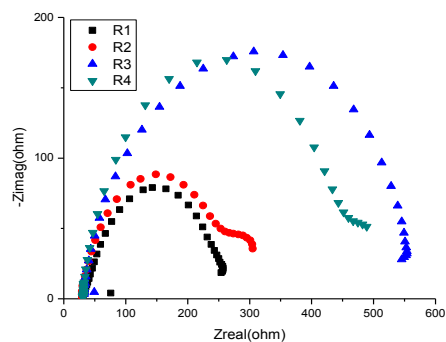
Sa slika 1-3. može se uočiti da je koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora u kom nema mangana (rastvor 1), znatno manja od prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 2, 3 i 4 koji sadrže mangan. Vrednost  $-Z_{imag}$  za prevlake taložene iz rastvora 1 se kreće od 80-130 Ω, dok vrednost  $-Z_{imag}$  za prevlake iz ostalih rastvora koji sadrže mangan ide i preko 200 Ω. To znači da mangan u leguri sa cinkom povećava korozionu postojanost prevlake.



**Slika 2. Nyquist-ov dijagram za Zn-Mn prevlake taložene pri  $j=2$  A/dm<sup>2</sup>**



**Slika 1. Nyquist-ov dijagram za Zn-Mn prevlake taložene pri  $j=1$  A/dm<sup>2</sup>**



**Slika 3. Nyquist-ov dijagram za Zn-Mn prevlake taložene pri  $j=4$  A/dm<sup>2</sup>**

Pri gustini struje 1 A/dm<sup>2</sup> dobijaju se najpostojanije prevlake iz rastvora 2 ([Mn<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]=1:1), dok pri gustinama struje 2 i 4 A/dm<sup>2</sup> koroziono najpostojanije prevlake dobijaju se iz rastvora 3 i 4, gde je odnos [Mn<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]=1:2, odnosno 2:1.

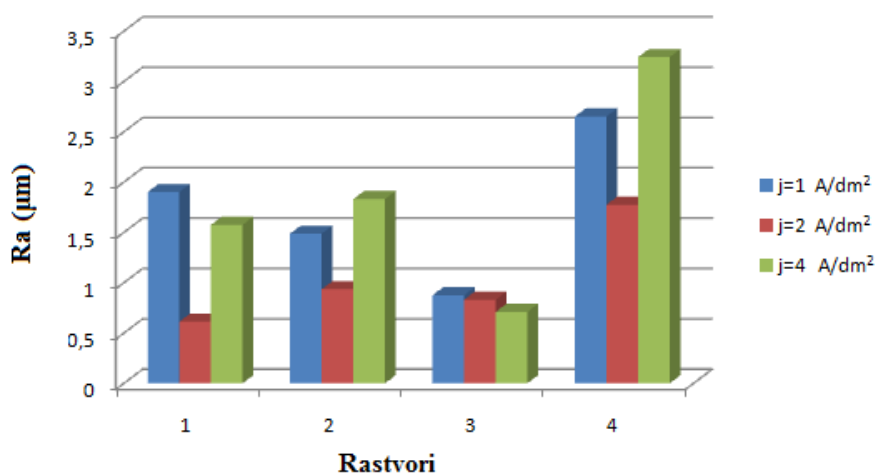
U tabeli 2. dat je prikaz izmerenih parametara hrapavosti na dužini puta od 0.8 mm, za prevlake taložene iz četiri rastvora pri gustinama struje 1, 2 i 4 A/dm<sup>2</sup> gde su: *Ra*-aritmetička sredina devijacije profila; *Rq*-kvadratni koren aritmetičke sredine kvadrata devijacije profila; *Rz*-maksimalna visina profila; *Ry* (*DIN*)-maksimalna visina profila; *Rt*-ukupna visina vrh, dno; *Rp*-maksimalna visina vrha profila; *Rm*-maksimalna dubina dna profila; *Sm*-srednji razmak elemenata profila; *S*-središnji razmak

lokalnih vrhova profila; *Sk*-kosina profila [9]. Na slici 4. dat je grafički prikaz hrapavosti elektrohemijски taloženih Zn-Mn prevlaka taloženih iz četiri korišćena rastvora pri gustinama struje 1, 2 i 4 A/dm<sup>2</sup>.

Iz tabele 2. i sa slike 4. može se videti da je hrapavost najmanja (0,71-0,875 μm) kod prevlaka taloženih iz rastvora 3. gde je odnos [Mn<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]=1:2. Najveću hrapavost imaju prevlake taložene iz rastvora 4. sa odnosom [Mn<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]=2:1. To znači da povećanje koncentracije mangana u rastvoru i leguri daje veću hrapavost prevlake. Takođe se vidi da se pri gustini struje taloženja od 2 A/dm<sup>2</sup> dobijaju prevlake sa najmanjom hrapavošću koja se kreće od 0,612-1,775 μm.

Tabela 2. Izmereni parametri hrapavosti taloženih prevlaka

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



Slika 4. Grafički prikaz hrapavosti elektrohemijски taloženih Zn-Mn prevlaka

## 4. ZAKLJUČCI

## LITERATURA

Iz korištenih hloridnih rastvora bez i sa dodatkom mangana dobijaju se kompaktne i homogene prevlake. Koroziona postojanost prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 1. (u kom nema mangana), manja je od korozione postojanosti prevlaka dobijenih taloženjem iz rastvora 2, 3 i 4 koji sadrže mangan. Vrednost  $-Z_{\text{imag}}$  za prevlaku čistog cinka se kreće od 80-130  $\Omega$  (rastvor 1), dok vrednost  $-Z_{\text{imag}}$  za prevlake taložene iz ostalih rastvora prelazi 220  $\Omega$ . To govori da mangan u leguri sa cinkom povećava korozionu postojanost istaložene prevlake. Najpostojanija prevlaka pri gustini struje 1 A/dm<sup>2</sup> dobija iz rastvora 2 ([Mn<sup>2+</sup>]:[Zn<sup>2+</sup>]= 1:1). Iz rastvora 3. i 4. postojanije prevlake se dobijaju taloženjem na većim gustinama struje 2 i 4 A/dm<sup>2</sup>. To govori da se povećanjem sadržaja Mn u rastvoru i gustine struje taloženja dobijaju koroziono postojanije prevlake legure Zn-Mn. Najmanju hrapavost imaju prevlake taložene iz rastvora 3., pri svim gustinama struje i najveću korozionu postojanost pri taloženju gustinama struje 2 i 4 A/dm<sup>2</sup>. Rastvor 3. se može smatrati najboljim za dobijanje Zn-Mn prevlaka pri datim uslovima.

1. Pavlović, M., Stanojević, D., Mladenović, S. (2012) Korozija i zaštita materijala, Tehnološki fakultet Zvornik.
2. Fashu, S., Gu, C. D., Zhang, J. L., Zheng, H., Wang, X. L., Tu, J. P., (2015), Electrodeposition, Morphology, Composition, and Corrosion Performance of Zn-Mn Coatings from a Deep Eutectic Solvent, Journal of Materials Engineering and Performance, Volume 24, Issue 1, pp 434-444.
3. Bučko, M.M., Tomić, M. V., Stojanović, M.V., Pavlović, M.G., Bajat J.B., (2010) Elektrohemijisko taloženje i koroziona stabilnost Zn-Mn legure premaza, Zaštita materijala, Beograd, 51 (2),105-110.
4. Swathirajan, S. (1986) Potentiodynamic and Galvanostatic Stripping Methods for Characterization of Alloy Electrodeposition Process and Product, J. Electrochem. Soc. Volume 133, Issue 4, pp 671-680.
5. Correia, A.N., Machado, S.A.S., (2003) Anodic linear sweep voltammetric analysis of Ni-Co alloys electrodeposited from dilute sulfate baths, Journal of Applied Electrochemistry 33, pp 367-372.
6. Bučko, M.M., Stevanović, S.I., Tomić, M.V., Pavlović, M.G., Bajat, J.B., (2011) The peculiarities of electrochemical deposition and morphology of Zn-Mn alloy coatings obtained from pyrophosphate electrolyte, Hemijaska industrija 65 (3), pp 295-303.
7. Ortiz, Z.I., Díaz-Arista, P., Meas, Y., Ortega-Borges, R., Trejo, G. (2009) Characterization of the corrosion products of electrodeposited Zn, Zn-Co and Zn-Mn alloys coatings, Corrosion Science 51, pp 2703-2715.
8. Boshkov, N. (2003) Galvanic Zn-Mn alloys-electrodeposition, phase composition, corrosion behaviour and protectiver ability, Surface and Coatings Technology 172, pp 217-226.
9. Tomić, M.V. Riđošić, M.G. Pavlović, M.G., Jokić, M., Bajat, J. (2015) Uticaj hrapavosti Zn-Mn prevlaka na korozionu postojanost, Zaštita Materijala, 56 (1) pp 75-80.
10. Bajat, J.B., Maksimović, M.D., Tomić, M.V., Pavlović, M.G. (2012) Ispitivanje prevlaka Zn-Co legura dobijenih pulsirajućom strujom, Hemijaska Industrija 66 (5) pp 749-757.

# Corrosion stability of electrochemically deposited Zn-Mn coatings

## ABSTRACT

The topic of this paper is testing corrosion stability of electrodeposited Zn-Mn coatings by using electrochemical impedance spectroscopy (SEI). The coatings were deposited galvanostatically on a 3x3 cm steel. 99.99% pure zinc was used as the anode. The electrodeposition was carried out from four chloride solutions. Solution 1 was without manganese ( $3\text{mol/dm}^3$  KCl,  $0,42\text{mol/dm}^3$   $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $0,45\text{mol/dm}^3$   $\text{ZnCl}_2$ ), solutions 2-4 had the same concentration of KCl,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as in solution 1 and only  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was added in various concentrations. Final concentrations of solutions 2-4 were as follows: solution 2 -  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:1$  ( $0,45\text{mol/dm}^3$   $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); solution 3 -  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:2$  ( $0,225\text{mol/dm}^3$   $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ); solution 4 -  $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=2:1$  ( $0,9\text{mol/dm}^3$   $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Zn-Mn coatings were electrodeposited on chemically prepared samples of steel (cathodes) for 15 minutes from all solutions at current densities of  $1\text{ A/dm}^2$ ,  $2\text{ A/dm}^2$  and  $4\text{ A/dm}^2$ .

The obtained results showed that the Zn-Mn coatings deposited at all current densities have a higher corrosion stability compared to the pure zinc coating. For example, of all the coatings deposited at the current density of  $1\text{ A/dm}^2$  the coating deposited from solution 2 had the greatest corrosion stability, whereas the coatings from solutions 3 and 4 were more corrosion resistant at the current density of 2 and  $4\text{ A/dm}^2$ . Corrosion resistances, determined from the Nyquist diagrams ( $Z_{\text{imag}}$ ) of the pure Zn coatings, were in the range of  $80\text{-}130\ \Omega$ , depending on the deposition current density, while the resistances of the alloy coatings were around  $150\text{-}200\ \Omega$ . Based on results obtained by electrochemical impedance spectroscopy it can be concluded that the most resistant Zn-Mn coatings were deposited from the solution 3 ( $[\text{Mn}^{2+}]:[\text{Zn}^{2+}]=1:2$ ), at the current densities of  $2\text{ A/dm}^2$  and  $4\text{ A/dm}^2$ .

**Key words:** *deposition current density, electrochemical deposition, electrochemical impedance spectroscopy, Zn-Mn coatings.*