UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mihael M. Bučko

ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERIZACIJA ZAŠTITNIH PREVLAKA Zn-Mn LEGURA

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mihael M. Bučko

THE ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF PROTECTIVE Zn-Mn ALLOY COATINGS

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor: Dr Jelena B. Bajat, vanredni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Članovi komisije: Dr Vesna Mišković-Stanković, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Miodrag Maksimović, redovni profesor
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Jelena Rogan, docent
Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd

Dr Mladen Vuruna, vanredni profesor
Vojna akademija, Beograd

Datum odbrane:

Zahvaljujem se prof. dr Jeleni B. Bajat za veliku pomoć i podršku tokom izrade i pisanja disertacije. Profesorima dr Vesni Mišković-Stanković, dr Miodragu Maksimoviću, dr Jeleni Rogan i Dr Mladenu Vuruni zahvaljujem na korisnim savetima i sugestijama. Posebno se zahvaljujem mladim kolegama, doktorantima na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju TMF, za nesebičnu pomoć prilikom izrade eksperimentalnog dela disertacije.

ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERIZACIJA ZAŠTITNIH PREVLAKA Zn-Mn LEGURA

REZIME

Ispitivan je uticaj vrste i sastava rastvora za taloženje i gustine struje taloženja na svojstva elektrohemijski dobijenih prevlaka Zn-Mn legura na čeliku. Korišćeni su rastvori gde su kao izvor jona metala bili hloridi (hloridni rastvori), sulfati (sulfatni rastvori) i hloridi uz visoku koncentraciju kalijum-pirofosfata kao kompleksirajućeg reagensa (pirofosfatni rastvori). Prevlake su bile taložene gustinama struje u opsegu između 20 i 300 mA cm^{-2}.

Uticaj parametara taloženja na hemijski sastav Zn-Mn legura je ispitan atomskom apsorpcionom spektroskopijom i energetskom disperzionom atomskom analizom, fazni sastav legura je određen rendgenskom difrakcijom, dok je morfologija površine prevlaka ispitana optičkom, elektronskom i mikroskopijom atomskih sila. Koroziona postojanost prevlaka Zn-Mn legura je ispitivana u slanoj komori kao i u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, pomoću više elektrohemijskih tehnika.

Pokazano je kako rastvor za taloženje i gustina struje taloženja imaju veliki uticaj na svojstva i koroziono ponašanje Zn-Mn legura. Sadržaj Mn u prevlaci raste sa porastom gustine struje taloženja, i najveći sadržaj Mn (36 at.%) je postignut taloženjem iz hloridnog rastvora. Rendgenskom difrakcijom je potvrđeno prisustvo tri kristalne faze, i to η, ε- ili β_1 faze, zavisno od uslova taloženja legure. Ispitan je uticaj dva specifična dodatka za taloženje iz grupe aromatičnih aldehida, i utvrđeno je da ove supstance inhibiraju izdvajanje vodonika na katodi i rast dendrita u prevlaci, i povećavaju sadržaj Mn u Zn-Mn legurama.

Utvrđeno je da za svaki od tri vrste rastvora za taloženje (hloridni, sulfatni i pirofosfatni) postoji optimalna oblast gustina struje taloženja u kojoj se dobijaju koroziono najpostojanije prevlake. To su gustine struje koje daju prevlake sa dovoljnim sadržajem Mn koji omogućava stvaranje kompaktnog pasivnog sloja na korodirajućoj površini, ali istovremeno prevlake taložene tim gustinama struje imaju homogenu morfologiju površine. Optimalni opseg gustina struje je: za hloridni rastvor 20 – 80 mA cm^{-2}, za sulfatni 20 – 40 mA cm^{-2} i za pirofosfatni 30 – 60 mA cm^{-2}.

Između ispitanih vrsta rastvora za taloženje Zn-Mn legura, najpogodniji za industrijsku primenu je hloridni rastvor. Iz njega se prevlake mogu taložiti u širokom opsegu gustina struje, sa znatnim razlikama u hemijskom sastavu, sa homogenom i glatkom morfologijom površine i dobrom korozionom postojanošću.

Na Zn-Mn prevlake dobijene iz hloridnih rastvora, kataforetski je taložena epoksidna prevlaka. Zaštitna svojstva sistema epoksidna prevlaka / Zn-Mn legura su određivana preko vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, spektroskopijom elektrohemijske impedancije, dok su sorpcione karakteristike određivane gravimetrijskim merenjima. Najveću korozionu stabilnost poseduje epoksidna prevlaka taložena na supstratu koji čini Zn-Mn legura sa 16 at.% Mn.

Ključne reči: elektrohemijsko taloženje, Zn-Mn legura, korozija, epoksidna prevlaka

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Elektrohemija i elektrohemijsko inženjerstvo

UDK:

THE ELECTRODEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF PROTECTIVE Zn-Mn ALLOY COATINGS

ABSTRACT

The influence of a solution type and composition, as well as deposition current density, on the properties of electrodeposited Zn-Mn alloys on steel was investigated. Three solution types were used, where the source of metal ions were chlorides (chloride solutions), sulphates (sulphate solutions), and chlorides with a high concentration of potassium pyrophosphate, used as complexing agent (pyrophosphate solutions). The deposition current densities were ranging from 20 to 300 mA cm^{-2}.

The chemical composition of Zn-Mn alloys was investigated by atomic absorption spectrometry and energy dispersive X-ray analysis, the phase composition was determined by X-ray diffraction, while the coating morphology was investigated by optical, scanning electron, and atomic force microscopy. The corrosion behaviour of the Zn-Mn coatings was investigated in the salt spray chamber and in 0,5 mol dm^{-3} NaCl solution, by using several electrochemical techniques.

The solution type and the deposition current density show high influence on the properties and corrosion behaviour of the Zn-Mn deposits. The Mn content increases with the current density increase, and the highest content of 36 at.% Mn can be achieved by the deposition from chloride solution. Three crystalline phases were identified by X-ray diffraction, namely η, ε or β_1 phases, depending on the deposition conditions. The influence of the two brightening agents, which belong to the aromatic aldehydes, was also investigated, and it was shown that they not only inhibit hydrogen evolution reaction and dendrite growth, but also increase the Mn content in the Zn-Mn alloys.

For each of the solution types (chloride, sulphate or pyrophosphate), there is an optimal deposition current density range which enables the formation of the Zn-Mn coatings with the highest corrosion stability. In this current density range, the obtained coatings possess enough Mn to enable the formation of passive layer on the corroding surface, and at the same time, the coatings obtained in this current density range are with homogeneous surface morphology. The optimal current density range is 20 – 80

mA cm^{-2} in chloride, 20 – 40 mA cm^{-2} in sulphate, and 30 – 60 mA cm^{-2} in pyrophosphate solution.

The chloride solutions have shown to be the best choice for further large-scale application. These solutions enable the Zn-Mn alloy coating deposition in a wide current density range, with various Mn content, homogeneous and smooth morphology, and finally with good corrosion stability.

The epoxy coating was electrodeposited on the Zn-Mn alloy substrates, obtained from chloride solution. Protective properties of a system epoxy coating / Zn-Mn alloy were investigated using electrochemical impedance spectroscopy, by measuring pore resistance of epoxy coating. The sorption characteristic of the epoxy coating was determined by gravimetric liquid sorption measurements. The highest corrosion stability was found for the epoxy coating deposited on the Zn-Mn alloy containing 16 at.% Mn.

Key words: electrodeposition; Zn-Mn alloy; corrosion; epoxy coating

Scientific field: Chemistry and Chemical Technology

Scientific discipline: Electrochemistry and Electrochemical Engineering

UDK:

SADRŽAJ

1. **UVOD** 1
2. **TEORIJSKI DEO** 4
2.1. LEGURE 4
2.1.1. Klasifikacija i postupci dobijanja legura 4
2.1.2. Vrste elektrohemijskog taloženja prevlaka legura 5
2.2. USLOVI ZA ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA 6
2.2.1. Uticaj sastava rastvora za taloženje 7
2.2.1.1. Prisustvo kompleksirajućeg reagensa 8
2.2.1.2. Uticaj pH vrednosti rastvora 9
2.2.1.3. Uticaj nečistoća u rastvoru 13
2.2.1.4. Prisustvo specijalnih dodataka 14
2.2.2. Uticaj tehnoloških parametara taloženja na sastav i svojstva Zn-Mn legure 17
2.2.2.1. Uticaj gustine struje taloženja 17
2.2.2.2. Uticaj temperature i mešanja rastvora 20
2.2.3. Uticaj različitih promenljivih veličina na sastav i svojstva Zn-Mn legure 22
2.2.3.1. Supstrat za taloženje prevlake 22
2.2.3.2. Nadoknada jona metala u rastvoru 23
2.3. RASTVORI ZA TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA 25
2.3.1. Citratni rastvori 26
2.3.2. Prosti sulfatni rastvori 26
2.3.3. Rastvori na bazi EDTA 27
2.3.4. Amonijum-sulfatni rastvor 27
2.3.5. Hloridni rastvori 28
2.3.6. Pirofosfatni rastvori 29
2.3.7. Ostali vodeni rastvori 30
2.3.8. Nevodeni rastvori 30
2.4. SVOJSTVA ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIH PREVLAKA Zn-Mn LEGURA 31
2.4.1. Fazni sastav Zn-Mn legura 31
2.4.2. Koroziona postojanost prevlaka Zn-Mn legura 34
2.4.2.1. Stvaranje pasivnog sloja 35
2.4.2.2. Inhibiranje redukcije agenasa korozije 38
2.4.2.3. Efekat dopiranja 39
2.5. ZAŠTITA METALA ORGANSKIM PREVLAKAMA 39
2.5.1. Kataforetsko taloženje organskih prevlaka 41
2.5.1.1. Parametri kataforetskog taloženja 42
2.5.1.2. Uticaj supstrata na svojstva kataforetski taložene organske prevlake 43

2.6. METODE KARAKTERIZACIJE PREVLAKA 44
2.6.1. Metode za ispitivanje morfologije površine 45
2.6.1.1. Mikroskopija međuatomskih sila (AFM) 45
2.6.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) 45
2.6.2. Metode za ispitivanje hemijskog sastava 46
2.6.2.1. Energetska disperziona atomska analiza (EDX) 46
2.6.2.2. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS) 46
2.6.3. Ispitivanje kristalnog sastava legure 47
2.6.4. Linearna i ciklična voltametrija 48
2.6.5. Metode za ispitivanje korozione postojanosti prevlaka 49
2.6.5.1. Merenje potencijala otvorenog kola 49
2.6.5.2. Polarizaciona merenja 49
2.6.5.3. Polarizaciona otpornost 49
2.6.6. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) 50
2.6.7. Ispitivanje zaštitnih svojstava organskih prevlaka 52
2.6.7.1. Ispitivanje adhezije organske prevlake 52
2.6.7.2. Moć razlivanja premaznog sredstva i ugao kvašenja 53
3. EKSPERIMENTALNI DEO 55
3.1. ELEKTRODE 55
3.2. ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA 56
3.3. ĆELIJA ZA POLARIZACIONA ISPITIVANJA 56
3.4. RASTVORI 57
3.4.1. Rastvori za taloženje Zn-Mn legure 57
3.4.2. Rastvori za ispitivanja 58
3.4.3. Rastvor za taloženje epoksidne prevlake 58
3.4.4. Metode merenja i aparatura 59
3.4.4.1. Linearna i ciklična voltametrija 59
3.4.4.2. Određivanje iskorišćenja struje tokom taloženja legure 59
3.4.4.3. Elektrohemijsko taloženje prevlaka Zn-Mn legura 60
3.4.4.4. Taloženje epoksidne prevlake 61
3.4.4.5. Određivanje hemijskog sastava legura 61
3.4.4.6. Određivanje faznog sastava legura rendgenskom difrakcijom 61
3.4.4.7. Ispitivanje morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom 62
3.4.4.8. Ispitivanje morfologije površine mikroskopijom atomskih sila 62
3.4.4.9. Hrapavost 62
3.4.4.10. Određivanje adhezije epoksidne prevlake 63
3.4.4.11. Ispitivanje korozione otpornosti prevlaka Zn-Mn legura 64

4. REZULTATI I DISKUSIJA 66
4.1. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA 66
4.1.1. Polarizacione krive taloženja Zn-Mn legura 66
4.1.2. Iskorišćenje struje tokom taloženja Zn-Mn legura 72
4.1.3. Uticaj specifičnog dodatka na taloženje Zn-Mn legura iz pirofosfatnog rastvora 74
4.1.4. Ispitivanje procesa taloženja cikličnom voltametrijom 77
4.1.4.1. Određivanje optimalne brzine promene potencijala 78
4.1.4.2. Uticaj koncentracije Mn^{2+}-jona na kinetiku taloženja Mn 79
4.2. HEMIJSKI SASTAV Zn-Mn LEGURA 82
4.3. KRISTALNA STRUKTURA Zn-Mn LEGURA 88
4.4. MORFOLOGIJA Zn-Mn LEGURA 97
4.4.1. Analiza morfologije optičkim mikroskopom 98
4.4.2. Analiza morfologije skenirajućom elektronskom mikroskopijom 102
4.4.3. Morfologija Zn-Mn prevlaka taloženih visokim gustinama struje 106
4.4.4. Analiza morfologije mikroskopijom atomskih sila 109
4.4.5. Hrapavost prevlaka 117
4.5. UTICAJ SPECIFIČNIH DODATAKA U RASTVORU ZA TALOŽENJE NA MORFOLOGIJU I HEMIJSKI SASTAV Zn-Mn LEGURA 118
4.6. KOROZIONA POSTOJANOST Zn-Mn LEGURA 121
4.6.1. Ispitivanja u slanoj komori 121
4.6.2. Praćenje potencijala otvorenog kola 123
4.6.3. Polarizaciona merenja 128
4.6.4. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) 133
4.6.5. Sastav korozionih produkata 138
4.7. TALOŽENJE EPOKSIDNE PREVLAKE NA ČELIKU MODIFIKOVANOM PREVLAKOM Zn-Mn LEGURE 141
4.7.1 Hrapavost i kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole 142
4.7.2 Adhezija epoksidne prevlake 144
4.7.4 Elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka na različitim supstratima .. 145
5. **ZAKLJUČAK** 150
6. **LITERATURA** 154

1. UVOD

Čelik je jedan od najvažnijih materijala današnjice, pošto zadovoljava najveći broj zahteva koji se postavljaju za industrijsku primenu nekog metala: njegova cena je relativno niska, a poseduje dobra mehanička i fizička svojstva (elastičnost, čvrstoća, laka obrada kovanjem i rezanjem). Nedostatak je što je čelik hemijski nepostojan u mnogim korozionim sredinama [1]. Približno 60% godišnje proizvodnje čelika štiti se od korozije primenom metalnih prevlaka Zn i legura Zn. Standardni ravnotežni elektrodni potencijal reakcije rastvaranja Zn (-760 mV) negativniji je od potencijala rastvaranja gvožđa (-440 mV). Stoga u galvanskom spregu čelik-cink, Zn predstavlja žrtvujuću anodu i rastvara se u prisustvu korozionog agensa. Na taj način ostvaruje se katodna (protektorska) zaštita čelika u gotovo svim korozionim sredinama.

Jedan od važnih problema u galvanizaciji je poboljšanje zaštitnih i funkcionalnih svojstava prevlaka Zn na čeliku. Naime, koroziona otpornost koju pružaju konvencionalne prevlake Zn 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. Usled toga se ispituju nove vrste zaštitnih prevlaka. Primena hromatnih i fosfatnih prevlaka na cinku dodatno usporava koroziju prevlaka Zn na čeliku [2, 3]. Primena organskih prevlaka se takođe pokazala uspešnom u zaštiti čelika od korozije [4, 5, 6]. Najefikasniji način da se produži vek trajanja samih prevlaka Zn, jeste njegovo legiranje [7, 8]. Danas se vrlo često primenjuju prevlake Zn-Ni, Zn-Fe, Zn-Co i Zn-Sn legura za zaštitu čelika u industriji automobila, na mostovima i građevinama, pri proizvodnji električnih komponenti [9]. Legirajući elementi trijade gvožđa (Co, Ni, Fe) su skloni pasivaciji u određenoj korozionoj sredini. Legure Zn mogu da imaju dobra zaštitna svojstva ili ako imaju malo poroznu strukturu sa visokim sadržajem Zn, koji je manje plemenit od čelika (žrtvujući film) ili visok sadržaj legirajućeg elementa koji je sklon pasivaciji u određenoj korozionoj sredini [9].

Više autora je predložilo upotrebu elektrohemijski taloženih prevlaka Zn-Mn legura u cilju zaštite čelika od korozije [9]. Utvrđeno je da legure sa visokim sadržajem Mn (20 – 30 at.%) pružaju najveću korozionu stabilnost od svih legura Zn [8]. Legure sa 0,1 – 15 at.% Mn imaju daleko veću otpornost prema atmosferskoj koroziji u blizini mora, u odnosu na ostale legure Zn [10]. Novija ispitivanja pokazuju da Zn-Mn legura

ima sposobnost pasivacije u rastvorima hlorida, što je velika prednost u odnosu na druge legure Zn [11]. Pored korozione postojanosti, Zn-Mn legura poseduje visoku tvrdoću i ekološki je potpuno prihvatljiva, pošto nije toksična za okolinu [12].

Primena Zn-Mn legura je naročito interesantna u automobilskoj industriji, u kojoj se pojavila potreba za zamenom sitnih čeličnih delova lakšim metalima kao što su Al i Mg. Međutim, ako bi se ovi metali našli u kontaktu za čeličnim supstratom zaštićenim sa, npr. Zn-Ni legurom, ubrzo bi došlo do galvanske korozije između ova dva materijala. Pošto Zn-Mn legure imaju potencijal koji je bliži potencijalu Al ili Mg, delovi napravljeni od ovih metala ne korodiraju velikom brzinom ako su u dodiru sa prevlakom od Zn-Mn legure [13].

Pored zaštite čeličnog supstrata od korozije, prevlake Zn-Mn legura imaju potencijalnu primenu u elektronskim komponentama, komunikacionoj opremi i uređajima za obradu podataka, s obzirom na njihova interesantna magnetna svojstva. Zn-Mn legura se sastoji od paramagnetičnog Mn i dijamagnetičnog Zn. Zbog toga promena u procentualnom sadržaju metala u leguri, dovodi do interesantnih promena u njenim magnetnim svojstvima [14].

Razvoj tehnologije elektrohemijskog taloženja Zn-Mn legura na industrijskom nivou je ekonomski opravdan i zbog toga što to može biti veoma efikasan način recikliranja istrošenih baterija. Naime, 90% baterija koje se primenjuju u Evropi, sadrže elektrode od Zn i Mn [15]. Njihovo recikliranje hidrometalurškim postupkom podrazumeva rastvaranje elektroda u nekoj kiselini, na primer HCl ili H_2SO_4, čime se dobijaju joni Zn^{2+} i Mn^{2+}. Najekonomičniji sledeći korak je da se ti joni putem elektrohemijskog taloženja inkorporiraju u Zn-Mn prevlake [16].

Elektrohemijsko taloženje je proces nanošenja metalne prevlake na električno provodljiv supstrat. Proces se primenjuje u industriji više od 200 godina. Postoje i druge tehnike nanošenja metalnih prevlaka, kao što su potapanje (toplo cinkovanje), naparavanje u vakuumu [1], mehaničko taloženje, šerardizovanje i toplo raspršivanje [17], ali elektrohemijsko taloženje je i dalje aktuelno zbog niza prednosti kao što su finija struktura i veća koroziona stabilnost ovako dobijene prevlake, laka kontrola uslova taloženja, mogućnost dobijanja tankih filmova, potrebno je malo naknadne površinske obrade prevlake pre njene direktne primene i dr. Jedna od prednosti je da se ovim postupkom mogu nanositi i legure dva ili više metala, a sastav i svojstva legure se

mogu relativno lako menjati variranjem parametara taloženja, kao što su elektrodni potencijal, sastav rastvora, temperatura itd. [18].

U periodu posle 2000. godine, predložene su tri nove vrste rastvora za taloženje Zn-Mn legura: 1) rastvor koji sadrži sulfate Zn i Mn uz prisustvo amonijum-sulfata, 2) rastvor sa hloridima Zn i Mn uz dodatak borne kiseline i 3) rastvor u kome se joni Zn^{2+} i Mn^{2+} nalaze u obliku pirofosfatnih kompleksa. Desetak objavljenih naučnih radova od strane različitih autora su bili fokusirani u prvom redu na to da se pokaže da postoji mogućnost uspešnog taloženja Zn-Mn prevlaka iz gore navedenih rastvora.

U ovom radu istraživano je taloženje Zn-Mn legure iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora i sagledan je uticaj različitih parametara taloženja sa ciljem da se dobiju prevlake sa što boljom korozionom postojanošću, morfologijom i mehaničkim svojstvima.

Ispitivanje je vršeno kroz nekoliko tačaka. Prvo, da bi se razvio tehnološki postupak dobijanja Zn-Mn legura, bilo je potrebno ispitati povezanost parametara elektrohemijskog taloženja (gustina struje, odnos koncentracija jona metala u rastvoru, koncentracije pufera i kompleksirajućih agenasa) i svojstava dobijenih Zn-Mn prevlaka (hemijski i fazni sastav, izgled i morfologija). Pošto je koroziona postojanost do sada ispitana samo za prevlake taložene iz sulfatnog rastvora, u radu je prikazana i stabilnost prevlaka taloženih iz preostale dve vrste rastvora. I treće, prevlake legura Zn se retko koriste kao samostalne prevlake u zaštiti čelika. Na prevlake se obično nanosi jedan ili više slojeva organske prevlake. Podataka o nanošenju organske prevlake na Zn-Mn leguru gotovo da i nema u literaturi. Iz tog razloga, na odabrane uzorke Zn-Mn prevlaka dobijenih iz gore navedenih rastvora, kataforetski je taložena epoksidna prevlaka i ispitana je koroziona stabilnost višeslojnih zaštitnih sistema.

2. TEORIJSKI DEO

Modifikacija površine čelika može da se postigne nemetalnim i metalnim prevlakama (pocinkovan čelik, kalajisan čelik i dr.) ili prevlakama legura. Prevlake legura su sve više u upotrebi, jer se kombinovanjem povoljnih svojstava pojedinih njihovih komponenata dobijaju prevlake sa svojstvima koja nemaju pojedinačni čisti metali.

2.1 LEGURE

Legure se sastoje iz dva ili više hemijskih elemenata, od kojih je bar jedan metal [3], tako da mogu predstavljati i kombinaciju metala sa nemetalom ako takva kombinacija ima metalna svojstva. Neke od prednosti legura u odnosu na čiste metale su veća otpornost prema delovanju različitih korozionih agenasa, bolja električna i magnetna svojstva, mogućnost lemljenja, veća tvrdoća, duktilnost, otpornost na habanje itd. [17].

Fazni sastav legura zavisi od uzajamnog dejstva metala koji grade leguru, prirode metala i uslova dobijanja. Pod fazom se podrazumeva homogeni deo strukture legure koji ima ista fizička i hemijska svojstva i kristalnu strukturu. Legirajući elementi mogu neograničeno da se rastvaraju u osnovnoj metalnoj rešetki, pri čemu formiraju jednofazne legure, ili da se ograničeno rastvaraju u osnovnom metalu, formirajući višefazne legure. Jednofazne legure se slično ponašaju kao čisti metali a svojstva višefaznih legura se menjaju u zavisnosti od oblika, veličine i udela faza u mikrostrukturi legure.

2.1.1. Klasifikacija i postupci dobijanja legura

Legure mogu da sadrže četiri različita tipa osnovnih elemenata, odnosno faza: čiste metale, čvrste rastvore, intermetalna jedinjenja i međufaze. Prema vrsti osnovnih elemenata legure su klasifikovane kao [19]:

1. legure eutektičkog tipa, čije komponente (metali ili nemetali) se ne mešaju u čvrstom stanju. Eutektička legura predstavlja mehaničku smešu, a zrna polaznih komponenata su razdvojena granicom faza;
2. legure tipa čvrstog rastvora, čije komponente se u čvrstom stanju potpuno rastvaraju jedna u drugoj;
3. legure sa međufazama, čije komponente formiraju faze koje imaju svojstva i hemijskih jedinjenja i čvrstih rastvora;
4. legure sa intermetalnim jedinjenjima, čije komponente mogu hemijski međusobno da reaguju.

Pored navedenih kristalnih stanja, legure se pod izvesnim uslovima mogu dobiti i u amorfnom stanju.

Legure se mogu dobiti sledećim postupcima:

a) termičkim, tj. kristalizacijom rastopljene smeše legure;
b) elektrohemijskim, tj. istovremenim taloženjem iz elektrolita koji sadrži komponente legure;
c) naparavanjem u vakuumu;
d) sinterovanjem i dr. [7].

Elektrohemijsko taloženje ima niz prednosti nad ostalim postupcima za dobijanje legura, kao što su: finija struktura i veća koroziona stabilnost ovako dobijene legure, laka kontrola uslova taloženja, lako kontrolisanje sastava legura, mogućnost dobijanja tankih filmova legura, potrebno je malo naknadne površinske obrade legura pre njihove direktne primene i dr. [20]. Neke legure je lakše dobiti elektrohemijskim taloženjem nego metalurškim postupcima. Ovo je slučaj kod legiranja metala čije se temperature topljenja dosta razlikuju ili kada se metali slabo mešaju i u čvrstom i u rastopljenom stanju [20].

2.1.2. Vrste elektrohemijskog taloženja prevlaka legura

Prema uslovima kontrole procesa, elektrohemijsko taloženje legura, može biti pravilno, nepravilno, ravnotežno, anomalno i indukovano [18]:

1. U uslovima difuzione kontrole procesa dolazi do formiranja legure po pravilnom tj. regularnom tipu taloženja. Ova vrsta taloženja se javlja u slučaju kada se

ravnotežni elektrodni potencijali redukcije metala koji čine leguru, prilično razlikuju. Sva dosadašnja istraživanja su pokazala da taloženje Zn-Mn legure pripada grupi pravilnog tipa taloženja [8, 21, 22].

2. Nepravilan tip taloženja legure najčešće se javlja u uslovima mešovite kontrole procesa iz rastvora kompleksnih jona i to onda kada dva metala imaju bliske vrednosti ravnotežnih potencijala (legure tipa čvrstih rastvora).

3. Ravnotežan tip taloženja legura je jedinstven slučaj taloženja pri kome je odnos koncentracija dva metala u leguri jednak odnosu koncentracija jona metala u rastvoru.

4. Tip taloženja legure pri kome se prvenstveno taloži manje plemeniti metal je anomalno taloženje. Zapaža se u rastvorima i prostih i kompleksnih jona, pri taloženju legura koje sadrže jedan ili više metala iz trijade gvožđa: Fe, Co, Ni sa Zn ili međusobno. Kod anomalnog taloženja odnos koncentracija jona metala manje plemenitog metala i plemenitijeg metala je veći u talogu nego u rastvoru.

5. Indukovani tip taloženja legure karakterističan je za metale ili metaloide kao što su: Mo, W, Ge, P, Ti, koji ne mogu samostalno elektrohemijski da se redukuju iz vodenih rastvora [18]. Međutim, redukciju ovih metala je moguće ostvariti ako se u rastvoru nalaze i odgovarajući drugi metali (obično metali iz trijade gvožđa). Metali koji stimulišu taloženje zovu se indukujući metali.

2.2. USLOVI ZA ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA

Metal uronjen u rastvor svojih soli teži da uspostavi korozioni potencijal. U rastvorima koji sadrže proste soli više različitih metala, obično je potencijal na kome bi plemenitiji metal trebalo da se taloži isuviše pozitivan da bi došlo do istovremenog taloženja manje plemenitog metala. Međutim, radne potencijale taloženja je moguće menjati i tako postići uslove za istovremeno taloženje dva ili više metala, uprkos velikoj razlici njihovih ravnotežnih potencijala [23].

Dva metala je moguće istovremeno taložiti odgovarajućim strujnim režimom, ako je zadovoljen uslov jednakosti potencijala taloženja:

$$E_r\,(A) + \eta\,(A) = E_r\,(B) + \eta\,(B) \qquad (1)$$

gde su E_r (A) i E_r (B) ravnotežni potencijali metala A i B, a η (A) i η (B) katodne prenapetosti (razlika radnog potencijala taloženja i odgovarajućih reverzibilnih potencijala).

Na E_r (A) i E_r (B) može da se utiče promenom koncentracije jona metala u rastvoru, po Nernstovoj jednačini:

$$E_r(A) = E^{\Theta}(A) + \frac{RT}{pF} \ln a(A^{p+}) \qquad (2)$$

$$E_r(B) = E^{\Theta}(B) + \frac{RT}{qF} \ln a(B^{q+}) \qquad (3)$$

gde su E^{Θ}(A) i E^{Θ}(B) standardni elektrodni potencijali metala A i B, a (A^{p+}) i a (B^{q+}) aktivnosti jona metala A^{p+} i B^{q+} u rastvoru, a p i q brojevi razmenjenih elektrona.

Standardni ravnotežni elektrodni potencijali redoks parova Zn^{2+}/Zn (-760 mV_{SVE}) i Mn^{2+}/Mn (-1180 mV_{SVE}) razlikuju se za 420 mV [24]. Pored toga, Mn je metal sa najnegativnijim standardnim elektrodnim potencijalom koji se može taložiti iz vodenih rastvora. Na osnovu ovoga se može zaključiti da je osnovni problem pri taloženju Zn-Mn legura, ostvarivanje uslova za odigravanje redukcije jona Mn^{2+}, uz istovremeno odigravanje dva termodinamički znatno povoljnija procesa: redukciju Zn^{2+}-jona i izdvajanje vodonika. Problem se rešava regulisanjem tri grupe faktora: 1) sastava rastvora za taloženje; 2) tehnoloških parametara i 3) različitih promenljivih veličina. Ako se uvaži pravilo pri taloženju legura da „promena uslova taloženja koja vodi približavanju potencijala taloženja metala dovodi do povećanja sadržaja neplemenitijeg metala u leguri“ [23], jasno je da navedeni faktori moraju ostvarivati takav uticaj da se radni potencijal (suma ravnotežnog potencijala i svih prenapetosti) za redukciju Mn^{2+}-jona, što više približi radnim potencijalima za redukciju Zn^{2+}-jona, odnosno hidronijum-jona.

2.2.1. Uticaj sastava rastvora za taloženje

Na sastav i svojstva elektrohemijski taložene legure može se znatno uticati promenom sastava rastvora za taloženje, što podrazumeva regulisanje sledećih faktora:

a) prisustvo kompleksirajućeg reagensa

b) pH-vrednost rastvora

c) prisustvo nečistoća

d) prisustvo specijalnih dodataka

2.2.1.1. Prisustvo kompleksirajućeg reagensa

Osnovni uslov za istovremeno taloženje dva metala je da njihovi potencijali taloženja budu što bliži jedan drugome. Na vrednost ravnotežnog potencijala metala može se uticati, shodno Nernstovoj jednačini, promenom aktivnosti slobodnih katjona datog metala u rastvoru.

U cilju pomeranja ravnotežnog potencijala redukcije Mn^{2+}-jona u pozitivnom smeru, rastvori za taloženje Zn-Mn legura po pravilu imaju veću koncentraciju jona Mn^{2+} u odnosu na jone Zn^{2+}. Na primer, u rastvoru gde su izvor jona metala sulfatne soli [25], sadržaj $MnSO_4$ može biti čak deset puta veći od sadržaja $ZnSO_4$.

Taloženje legure iz rastvora prostih soli je moguće ako se standardni elektrodni potencijali metala ne razlikuju za više od 200 mV. Međutim, legure se znatno češće talože iz rastvora kompleksnih soli ili u prisustvu specifičnih dodataka. U rastvorima kompleksnih soli, zbog male disocijacije kompleksa, koncentracija slobodnih jona metala može biti veoma niska. Kada se smanjuje aktivnost jona metala, potencijal redukcije na katodi postaje negativniji shodno Nernstovoj jednačini. Zahvaljujući različitim konstantama stabilnosti kompleksa za različite metale, moguće je napraviti rastvore iz kojih se mogu taložiti legure datih metala, iako se njihovi standardni elektrodni potencijali razlikuju za više od 200 mV, kao što je slučaj kod Zn i Mn. Prednost kompleksnih rastvora u taloženju legura ogleda se i u tome što se iz njih dobijaju sitnozrni i glatki talozi, zahvaljujući prisustvu visoke reakcione prenapetosti. Gotovo svi rastvori za taloženje Zn-Mn legure sadrže određeni kompleksirajući agens. Uloga agensa je uspešna ukoliko kompleksna so Zn sa datim agensom ima veću konstantu stabilnosti u odnosu na so Mn. Takav je slučaj sa kompleksirajućim sredstvima kao što su EDTA [26], amonijak [27], citratni ili pirofosfatni joni [28].

2.2.1.2. Uticaj pH-vrednosti rastvora

Vrednost pH rastvora za taloženje Zn-Mn legura ima višestruki uticaj na njihov sastav i svojstva. Povećanje pH-vrednosti predstavlja smanjenje koncentracije vodoničnih jona, čime ravnotežni potencijal redukcije tih jona postaje negativniji, a izdvajanje vodonika termodinamički teže. Izdvajanje vodonika na katodi tokom taloženja Zn-Mn legura je nepoželjno pošto smanjuje iskorišćenje struje, uzrokuje pojavu vodonične krtosti, povećava poroznost u prevlaci i otežava njenu adheziju za podlogu [17].

Problem izdvajanja vodonika je moguće prevazići u nekim rastvorima za taloženje Zn-Mn legure. Na primer, taloženje iz hloridnih i amonijum-sulfatnih rastvora odigrava se pri niskim gustinama struje, sa visokim iskorišćenjem, blizu 100%. Borna kiselina kao dodatak u hloridnom i amonijum-sulfat kao dodatak u sulfatnom rastvoru, otežavaju izdvajanje vodonika na taj način što se njihovi joni adsorbuju na katodi, na aktivnim mestima za reakciju redukcije hidronijum-jona [29, 30].

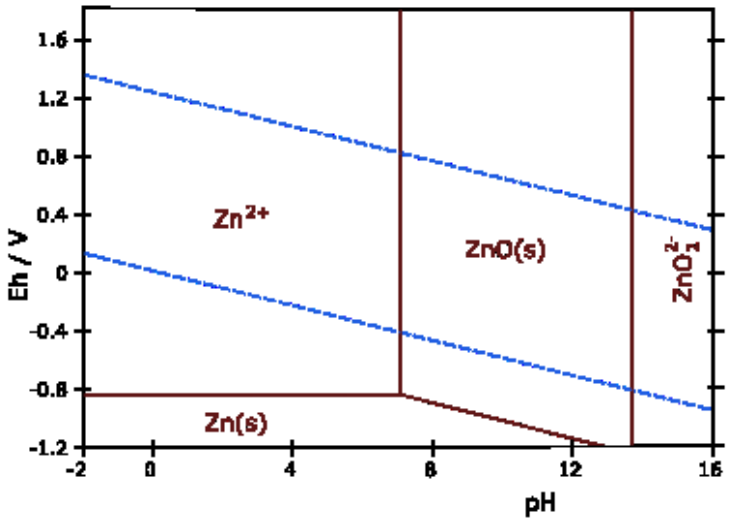
Iako povišenje pH-vrednosti rastvora otežava redukciju vodoničnih jona na katodi, rastvori za taloženje Zn-Mn legura moraju imati kiseli ili slabo kiseli karakter, sa pH najviše 6,00. Razlog tome su hemijske reakcije u koje stupaju joni metala usled povećanja pH-vrednosti rastvora.

Purbeov dijagram za Zn prikazan je na sl. 1 [31]. U kiseloj sredini, Zn se nalazi u obliku Zn^{2+}-jona. Kada se u rastvoru poveća koncentracija OH^--jona, stvara se beli želatinozni teško rastvorljivi talog $Zn(OH)_2$, proizvoda rastvorljivosti K=4,5·10^{-17}. $Zn(OH)_2$ je amfoternog karaktera: sa daljim povećanjem pH-vrednosti rastvora ponaša se kao kiselina, tako da se beli talog rastvara dajući cinkatne jone, koji su stabilni pri pH-vrednostima većim od 13,00 [31]. Navedene ravnoteže se mogu prikazati na sledeći način:

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + 4OH^-{}_{(aq)} = Zn(OH)_{2\,(s)} + 2OH^-{}_{(aq)} = [Zn(OH)_4]^{2-}{}_{(aq)} \qquad (4)$$

Odnosno, ako se umesto $Zn(OH)_2$ uzme u obzir njegov dehidratisani oblik, ZnO:

$$Zn^{2+}{}_{(aq)} + 2O^{2-}{}_{(aq)} = ZnO_{(s)} + O^{2-}{}_{(aq)} = ZnO_2^{2-}{}_{(aq)} \qquad (5)$$



Sl. 1. Purbeov dijagram za Zn [31].

Mn može graditi jedinjenja sa oksidacionim brojevima od 1 do 7. Kao izvor Mn^{2+}-jona pri taloženju Zn-Mn legure, koriste se $MnSO_4$ i $MnCl_2$, soli u kojima Mn ima oksidacioni broj 2. Rastvaranjem nastaju heksaakvamangan(II)-joni, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, koji rastvoru daju ružičastu boju. Kao što pokazuje Purbeov dijagram za Mn (sl. 2) [31], povišenjem pH-vrednosti rastvora iznad 6,00 OH^--joni vezuju dva vodonika iz heksaakvamangan(II)-jona i nastaje nerastvoran beli talog $Mn(OH)_2$, sa proizvodom rastvorljivosti K=4,6 · 10^{-14} (jednačina 6). U dodiru sa O_2 iz vazduha rastvor ubrzo postaje tamnomrke boje, pošto se odigrava oksidacija mangan(II)-hidroksida u hidrat mangan(IV)-oksida (jednačina 7). Zato na vazduhu nije stabilan rastvor koji sadrži Mn^{2+}-jone kada je njegova pH-vrednost iznad 6,50 [32].

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+}{}_{(aq)} + 2OH^-{}_{(aq)} \rightarrow [Mn(OH)_2(H_2O)_4]_{(s)} + 2H_2O \qquad (6)$$

$$2Mn(OH)_{2\,(s)} + O_2 \rightarrow 2\,MnO_2{\cdot}H_2O_{\;(s)} \qquad (7)$$

Očigledno je da se ni Zn ni Mn ne mogu taložiti iz alkalnih rastvora prostih soli, zbog nastajanja nerastvornih hidroksida. Međutim, u rastvoru kompleksne soli koncentracija slobodnih katjona metala može biti tako niska da je nedovoljna za taloženje hidroksida, čak i pri visokoj vrednosti pH. Zahvaljujući tome danas se u industriji koriste alkalni rastvori za taloženje Zn i njegovih legura [33]. U alkalnom cijanidnom rastvoru, na primer, deo Zn je vezan u obliku $[Zn(CN)_4]^{2-}{}_{(aq)}$ [34]. Pored toga, pošto je $Zn(OH)_2$ amfoterno jedinjenje, pri dovoljno visokoj pH-vrednosti rastvora deo Zn u rastvoru nalazi se kao cinkat-jon, $[Zn(OH)_4]^{2-}{}_{(aq)}$.

Nasuprot cinku, mangan nije amfoternog karaktera. Kao što se vidi sa Purbeovog dijagrama (sl. 2) tek u izrazito alkalnoj sredini, pri pH-vrednosti većoj od 13,00 stiču se uslovi za formiranje jona $[Mn(OH)_3]^-$. Sa druge strane, već u neutralnoj i slabo alkalnoj sredini, Mn(II) se oskiduje do viših oksidacionih stanja u prisustvu vazduha. Pored toga, redukcija Mn^{2+}-jona (E^o= -1180 mV) je termodinamički teže izvodljiva u poređenju sa Zn. To znači da ako se Mn taloži iz kompleksne soli, toliko stabilne da je koncentracija Mn^{2+}-jona nedovoljna za stvaranje $Mn(OH)_2$, ravnotežni potencijal redukcije $Mn^{2+} \rightarrow Mn$ postaje toliko negativan da redukcija teče zanemarljivom brzinom u poređenju sa redukcijom Zn^{2+}- i H^+-jona. Navedena tri svojstva Mn su razlog zašto danas ne postoje alkalni rastvori za industrijsko taloženje Zn-Mn legura. Poslednjih godina ispitan je alkalni pirofosfatni rastvor i potvrđeno je da se iz njega mogu dobiti Zn-Mn prevlake zadovoljavajućih svojstava, ali još postoje problemi vezani za stabilnost rastvora i morfologiju prevlaka [29].

Mehanizam po kome se odigrava redukcija Zn^{2+}- ili Mn^{2+}-jona tokom taloženja Zn-Mn legure, kao i morfologija površine taloga, mogu direktno zavisiti od vrednosti pH rastvora za taloženje. Na primer, ako se u rastvoru nalazi amonijum-sulfat, $(NH_4)_2SO_4$, jon Mn^{2+} se može nalaziti u obliku nekoliko kompleksnih jedinjenja: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(NH_3)_{x=1-6}]^{2+}$ ili $[Mn(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$ [32]. U zavisnosti od pH-vrednosti rastvora, različiti joni preovlađuju u rastvoru: pri pH-vrednostima 2,00 – 4,00 dominantni je jon $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Povećanjem pH-vrednosti rastvora od 4,00 do 6,00 dominantne vrste su $[Mn(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$, pri čemu broj *n* raste sa porastom pH [35]. Redukcija jona $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ se može prikazati kao

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2e \rightarrow Mn + 6\ H_2O \qquad (8)$$

Međutim, redukcija kompleksnih jona koji kao ligand sadrže NH_3, uključuje dodatni reakcioni stupanj izmene liganda [35]:

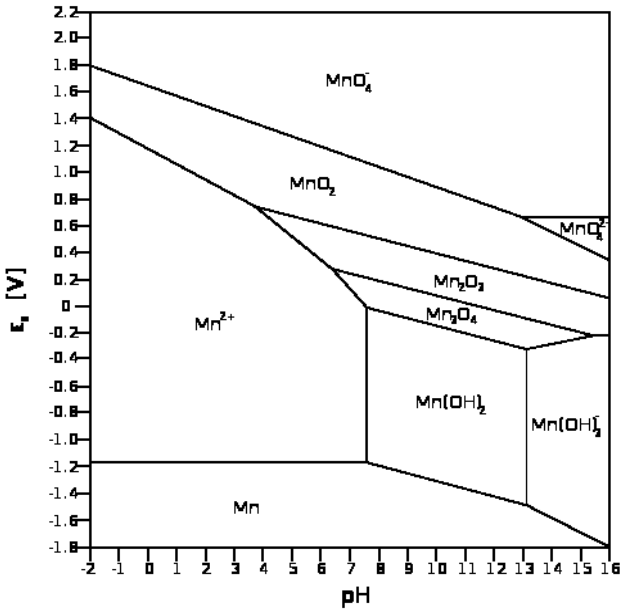
$$[Mn(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+} + x\ H_2O \rightarrow [Mn(H_2O)_{6-n+x}]^{2+} + n\ NH_3 \qquad (9)$$

$$[Mn(H_2O)_{6-n+x}]^{2+} + 2e \rightarrow Mn + (6 - n + x)\ H_2O \qquad (10)$$

Dakle, kako se povećava pH-vrednost rastvora, joni Mn^{2+} se redukuju sa većom prenapetošću.

Amin-kompleksi Mn^{2+} imaju male konstante stabilnosti, pa je niska i reakciona prenapetost koja je posledica reakcije (9) [32]. Ova prenapetost ne smanjuje iskorišćenje struje za taloženje Mn, zato što porast vrednosti pH istovremeno pomera potencijal

redukcije vodoničnih jona prema negativnim vrednostima. Ali, dodatna hemijska prenapetost je dovoljna da uzrokuje smanjenje kristalnih zrna Mn u prevlaci. To znači da povećanje pH-vrednosti rastvora od 2,00 do 6,00 znatno menja morfologiju prevlake i utiče na sjaj i boju taloga [32].



Sl. 2. Purbeov dijagram za Mn [31].

Problem pri taloženju metalnih prevlaka, povezan sa pH-vrednošću rastvora, može biti izdvajanje koloidnih hidroksida u prikatodnom sloju, usled redukcije vodoničnih jona. Koloidne čestice se mogu adsorbovati na katodi i otežati redukciju jona metala, a problem je izraženiji što je veća pH-vrednost rastvora. Hidroksid se može ugraditi u metalnu prevlaku i on time, kao nemetalna supstanca, pogoršava mnoga svojstva prevlake: adheziju, tvrdoću, poroznost. Istaložen čvrsti sloj $Zn(OH)_2$ na elektrodi, koji nastaje usled hidrolize Zn na povišenoj pH-vrednosti rastvora, može da učestvuje i u mehanizmu taloženja legure. Hidroksid je donor Zn^{2+}-jona za razelektrisanje i taloženje na elektrodi, ali zaustavlja transport jona drugih metala iz rastvora do površine elektrode [36]. Ova pojava je uzrok značajnog uticaja pH-vrednosti rastvora na hemijski sastav legura Zn sa elementima trijade gvožđa [37].

Korigovanje rastvora u kom se pH-vrednost prikatodnog sloja stalno menja usled paralelne redukcije H^+-jona i jona metala, vrlo je teško postići dodatkom kiseline [23]. U cilju sprečavanja velike promene vrednosti pH u prikatodnom sloju, u većinu rastvora za taloženje Zn-Mn legura dodaje se supstanca koja ima puferska svojstva. U

alkalnom pirofosfatnom rastvoru, na primer, sami pirofosfatni joni mogu imati ulogu pufera. Pošto je pH-vrednost ovog rastvora između 8,50 i 9,00, pored $P_2O_7^{4-}$-jona u rastvoru se nalaze i $HP_2O_7^{3-}$-joni [38]. Veza atoma vodonika i preostalog dela jona $HP_2O_7^{3-}$ je slabija od veze H-O u molekulima vode i zato jon $HP_2O_7^{3-}$ disosuje u prikatodnom sloju dajući vodonični jon, čime ostvaruje pufersko dejstvo [38].

2.2.1.3. Uticaj nečistoća u rastvoru

Rastvor za taloženje Zn-Mn legura veoma je osetljiv na prisustvo nečistoća, na prvom mestu elektropozitivnijih metala od Zn i Mn (Fe, Co, Ni, Sb, i Cu). Ove primese se redukuju zajedno sa Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jonima, ulaze u sastav prevlake i uzrok su nastajanja sunđerastih taloga, pošto se redukuju pri graničnoj difuzionoj struji (zbog niske koncentracije). Štetan uticaj ogleda se i u tome što se na istaloženim česticama primesa redukcija vodoničnog jona odigrava sa nižom prenapetošću [39]. Dodaci kao što su jedinjenja sumpora ili selena, smanjuju štetan uticaj elektropozitivnih nečistoća u rastvoru, čime povećavaju iskorišćenje struje. Jedinjenja Se imaju jači uticaj, ali sa druge strane, ugrađuju se u metalne prevlake i smanjuju njihovu korozionu stabilnost. Pored toga, dodaci na bazi Se su otrovni i opasni za okolinu [40].

Pre nekoliko godina predložen je novi način taloženja prevlaka čistog Mn iz rastvora $MnSO_4$ bez dodataka. Nepoželjne elektropozitivnije primese uklonjene su iz rastvora prethodnom elektrolizom, gustinom struje od 150 mA cm^{-2}, pri kojoj se Mn nije istaložio na katodi. Ponovnom elektrolizom u prečišćenom rastvoru, homogene i sjajne prevlake Mn su dobijene nižom gustinom struje, 120 mA cm^{-2} [41].

Prisustvo Fe je najštetnije od svih primesa u rastvoru za taloženje Zn-Mn legura. Kada je ono prisutno u kiselom rastvoru, pored redukcije jona Zn^{2+} i Mn^{2+} odigrava se paralelno i reakcija:

$$n\,H_2O + Fe^{n+} + n\,e \rightarrow Fe(OH)_{n\,(s)} + n/2\,H_{2\,(g)} \qquad (11)$$

gde n može biti 2 ili 3. Usled reakcije (11) smanjuje se iskorišćenje struje za taloženje Zn-Mn legure [41]. Pored toga, usled lokalnog povećanja pH-vrednosti u prikatodnom sloju, moguće je formiranje hidroksida Fe koji se ugrađuju u Zn-Mn prevlaku [31].

Zbog negativnih uticaja Fe, hidrolitičko uklanjanje Fe iz rastvora $MnSO_4$ je uobičajena operacija pre početka taloženja čistih prevlaka Mn [42]. Nema zabeleženih

podataka o taloženju Zn-Mn legura iz rastvora prečišćenih elektrolizom ili hidrolitičkim postupkom.

2.2.1.4. Prisustvo specijalnih dodataka

Pored kompleksirajućeg reagensa, određeni rastvori za taloženje Zn-Mn legura sadrže i male količine specifičnih dodatka. Potrebno je istaći da je detaljno ispitan uticaj malog broja supstanci kao dodataka na svojstva prevlaka Zn-Mn legura. Na tržištu ne postoje komercijalni dodaci za taloženje Zn-Mn legure, već se za tu svrhu ispituju supstance koje se obično koriste pri taloženju Zn.

Radi dobijanja Zn-Mn prevlaka poboljšanih svojstava iz sulfatnog rastvora sa amonijum-sulfatom kao kompleksirajućim reagensom, kao dodaci se koriste organske supstance koje se inače koriste za taloženje sjajnih prevlaka Zn iz slabo kiselih rastvora: polietilenglikol + benzoeva kiselina i benzalaceton (IUPAC naziv: 4-fenil-3-buten-2-on) [43].

U sulfatno-citratnom rastvoru dodaci kao što su želatin, agar-agar, selenska, telurska ili askorbinska kiselina poboljšavaju izgled prevlake [44].

Tokom poslednjih desetak godina razvijen je nov rastvor za taloženje Zn-Mn legura, u kome su izvor jona metala hloridne soli, dok ulogu specifičnog dodatka ima borna kiselina, H_3BO_3 [24]. Borna kiselina je često prisutna u rastvorima za taloženje prevlaka legura Zn. Ovo jedinjenje je slaba kiselina sa pK = 9,00 i u elektrohemijskim procesima taloženja učestvuje kao pufer [18]. Međutim, uočeno je da H_3BO_3 usporava izdvajanje vodonika i istovremeno katalizuje razelektrisanje jona metala [45]. U obe situacije H_3BO_3 mora da učestvuje u procesima na međufazi metal/rastvor, čak iako je njena adsorpcija veoma slaba. Dominirajući oblik borne kiseline u neutralnim i slabo kiselim rastvorima je nedisosovan molekul [46]. Pretpostavlja se da neutralni molekul H_3BO_3 zamenjuje adsorbovane hloridne anjone na negativno naelektrisanoj elektrodnoj površini tokom elektrohemijskog taloženja, usled jakih elektrohemijskih odbijanja. Ako se molekul H_3BO_3 nalazi na površini elektrode, on će uticati na sve procese na međufazi metal/rastvor, odnosno na izdvajanje vodonika, taloženje Zn i Mn. Pokazano je da prisustvo H_3BO_3 u rastvoru za taloženje povećava gustinu nukleacije na površini supstrata (verovatno putem adsorpcije) kao i sadržaj Mn u leguri i iskorišćenje struje

[47]. Borna kiselina takođe utiče i na morfologiju taloga, stvarajući zrna finije strukture (inhibira rast velikih nukleusa), što je pokazano i kod prevlaka Zn-Ni i Zn-Co legura [47].

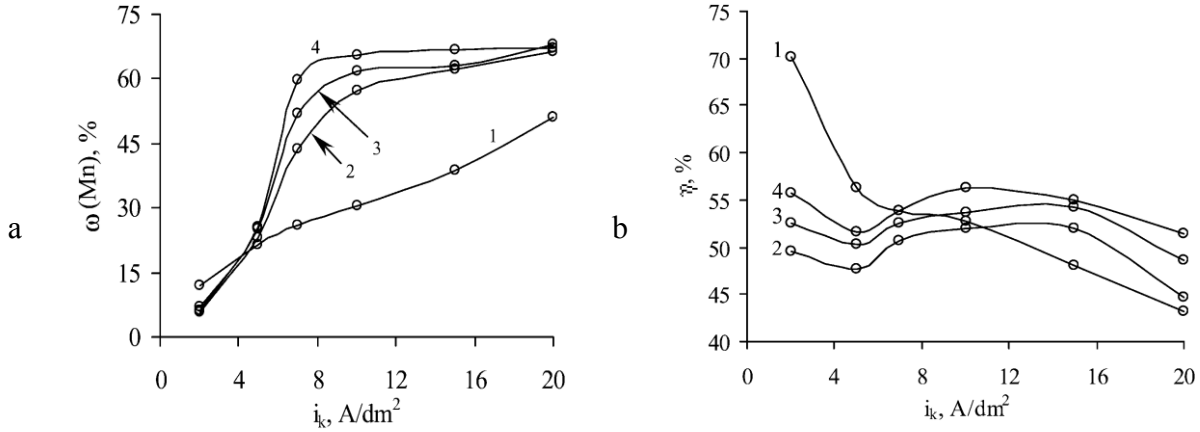
Postoje dodaci u rastvorima za taloženje Zn-Mn legura koji u malim količinama (do 2 g dm^{-3}), značajno povećavaju sadržaj Mn u leguri. Takvi dodaci su tiokarbamid [13] i amonijum-tiocijanat [48]. Različiti autori su ispitali uticaj malih količina tiokarbamida, $(NH_2)_2CS$, na svojstva Zn-Mn legura taloženih iz sulfatnih rastvora [13]. Ispitivanja cikličnom voltametrijom su pokazala da se tokom taloženja metala na radnoj elektrodi odigrava paralelni proces redukcije tiokarbamida po jednom od dva mehanizma [49]:

$$(NH_2)_2CS + 2e \rightarrow S^{2-} + CN^- + NH_4^+ \quad (12)$$

$$(NH_2)_2CS + 2e + ½\ O_2 \rightarrow (NH_2)_2CO + S^{2-} \quad (13)$$

Proizvodi redukcije tiokarbamida se adsorbuju na katodi i stvaraju sloj kroz koji se odigravaju svi procesi redukcije, kako jona metala, tako i H^+-jona. Interesantno je da sloj adsorbovanih molekula tiokarbamida ili proizvoda njegove redukcije, povećava prenapetost za taloženje Zn, ali ne i za taloženje Mn. Zato u oblasti niskih gustina struje taloženja, gde se dominantno taloži Zn, dodatak tiokarbamida smanjuje iskorišćenje struje. Međutim, pri većim gustinama struje taloženja, dominantna reakcija postaje taloženje Mn. U ovom slučaju tiokarbamid povećava sadržaj Mn u prevlaci i iskorišćenje struje taloženja [13]. Opisani uticaj tiokarbamida na taloženje Zn-Mn legure prikazan je na sl. 3.

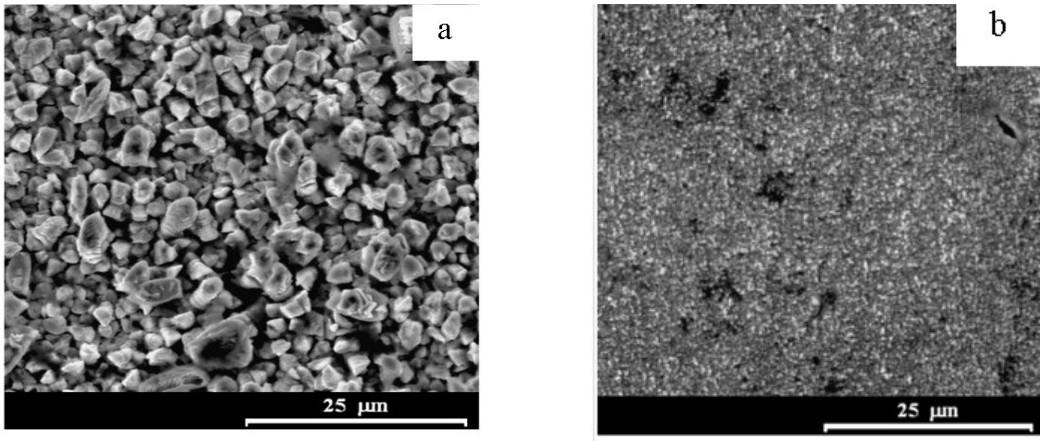
Kada je u hloridnom rastvoru za taloženje Zn-Mn legura prisutna mala količina amonijum-tiocijanata, NH_4SCN, Zn^{2+}-joni ne grade kompleksne soli sa proizvodima disocijacije NH_4SCN, dok Mn gradi kompleksni jon $[Mn(SCN)_4]^{2-}$ [48]. Suprotno očekivanju, stvaranje kompleksnog jedinjenja ne povećava prenapetost za taloženje Mn, već se taloženje olakšava i povećava se sadržaj Mn u leguri, sa 3 na 6 at.%. Na sl. 4 je prikazan uticaj NH_4SCN na morfologiju prevlaka Zn-Mn legura. Može se zaključiti da prevlaka taložena u prisustvu dodatka poseduje morfologiju sa višestruko manjim aglomeratima kristalnih zrna, koji su homogeno raspoređeni po površini.



Sl. 3. Zavisnost a) sadržaja Mn u Zn-Mn prevlaci i b) iskorišćenja struje taloženja od sadržaja $(NH_2)_2CS$ u rastvoru: 1: 0 g dm^{-3}; 2: 0,5 g dm^{-3}; 3:1,0 g dm^{-3}; 4: 2 g dm^{-3} [13].

Utvrđena je i povećana koroziona stabilnost Zn-Mn legura taloženih iz rastvora u prisustvu $(NH_2)_2CS$ i NH_4SCN, u poređenju sa legurama taloženim bez tih dodataka. To se objašnjava time da veći sadržaj Mn u tim legurama olakšava stvaranje zaštitnog pasivnog sloja [13].

Sadržaj Mn u leguri se može značajno povećati i u prisustvu jedinjenja na bazi Se. Međutim, prisustvo ovih dodataka značajno ubrzava proces izdvajanja vodonika, što ima negativne posledice i na iskorišćenje struje i na morfologiju prevlake [50].



Sl. 4. SEM mikrofotografije prevlaka Zn-Mn legura taloženih na potencijalu -1600 mV iz hloridnog rastvora: a) bez NH_4SCN i b) sa NH_4SCN [48].

2.2.2. Uticaj tehnoloških parametara taloženja na sastav i svojstva Zn-Mn legure

Kao što je bilo rečeno, elektrohemijsko dobijanje Zn-Mn legura pripada pravilnom tipu taloženja, što podrazumeva da se uvek prvenstveno taloži plemenitiji metal u rastvoru, u ovom slučaju Zn. Glavna karakteristika pravilnog taloženja je da se nalazi pod difuzionom kontrolom. To znači da je brzina taloženja plemenitijeg metala ograničena brzinom kojom joni tog metala mogu da se kreću kroz katodni difuzioni sloj. Uticaj različitih faktora na sastav legure određen je promenom koncentracije katjona u difuzionom sloju i može se predvideti na osnovu teorije o difuziji. Sadržaj plemenitijeg metala u talogu raste sa povećanjem sadržaja katjona tog metala u difuzionom sloju, a faktori koji tome doprinose su:

a) sniženje gustine struje taloženja,

b) povišenje temperature i mešanje rastvora i

c) porast koncentracije jona metala u rastvoru [23].

Eksperimentalno je potvrđeno da svi navedeni faktori utiču na povećanje sadržaja Zn u Zn-Mn leguri.

2.2.2.1. Uticaj gustine struje taloženja

Podaci iz literature pokazuju da sadržaj Mn u Zn-Mn leguri uvek raste sa porastom gustine struje taloženja [14, 51, 52]. Ova činjenica se može jednostavno objasniti pomoću teorije o taloženju legura [18], sa dve tačke gledišta. Prvo, porast gustine struje taloženja pomera potencijal katode prema negativnijoj vrednosti. Jedan od principa taloženja legura je da pomeranje potencijala prema vrednostima bližim potencijalu redukcije manje plemenitog metala, dovodi do povećanja sadržaja tog metala u leguri. Drugo objašnjenje daje teorija o difuziji jona. Obzirom da se Zn preferencijalno taloži, koncentracija Zn^{2+}-jona u katodnom difuzionom sloju je obično manja u odnosu na Mn^{2+}-jone. Porastom gustine struje taloženja legure, gustina struje taloženja Zn^{2+}-jona se približava graničnoj difuzionoj vrednosti, tako da je sve manji prirast brzine taloženja Zn. Nasuprot tome, koncentracija Mn^{2+}-jona u difuzionom sloju je dovoljna da se i pri većoj gustini struje taloženja legure, Mn taloži pod aktivacionom

kontrolom, tako da se sa povećanjem gustine struje taloženja legure, proces redukcije Mn^{2+}-jona nesmetano ubrzava. Treće objašnjenje porasta sadržaja Mn u leguri sa porastom katodne gustine struje je vezano za izuzetno negativan ravnotežni elektrodni potencijal redoks para Mn^{2+}/Mn. Naime, moguće je da se istovremeno sa redukcijom Mn^{2+}-jona, odigrava i suprotna reakcija rastvaranja Mn, praktično da Mn korodira uz izdvajanje vodonika za vreme taloženja legure [32]. Porastom gustine struje taloženja legure raste brzina redukcije u odnosu na oksidaciju Mn, čime se povećava sadržaj Mn u leguri.

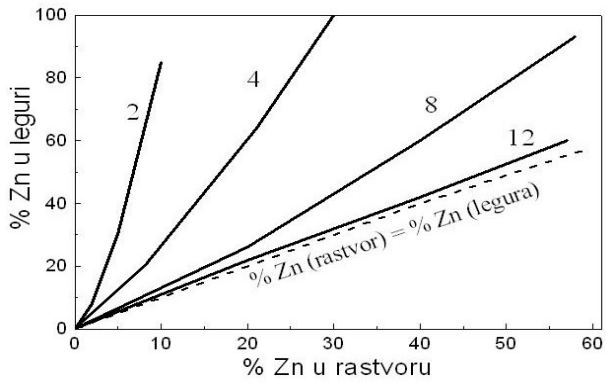
Kriva zavisnosti sadržaja Mn u Zn-Mn leguri od gustine struje taloženja legure se može podeliti na tri oblasti:

a) pri niskim gustinama struje taloženja talog se sastoji samo od Zn, jer potencijal katode ne dostiže vrednost ravnotežnog elektrodnog potencijala za redukciju Mn^{2+}-jona;

b) oblast srednjih gustina struje, gde sadržaj Mn naglo raste sa porastom gustine struje taloženja. Što je veći sadržaj jona Mn^{2+} u rastvoru, to bi trebalo da je prirast sadržaja Mn brži sa porastom gustine struje, to jest da je kriva j_{tal} – sadržaj Mn strmija;

c) oblast visokih gustina struje, gde se odnos dva metala u leguri asimptotski približava odnosu njihovih jona u rastvoru [23]. Uticaj odnosa jona metala u rastvoru na njihov odnos u leguri, kod pravilnog tipa taloženja, šematski je prikazan na sl. 5. Sa porastom koncentracije Zn^{2+}-jona u rastvoru, pri svim gustinama struje raste sadržaj Zn u talogu. Međutim, sa porastom gustine struje smanjuje se procenat Zn u leguri, i za gustinu struje od 120 mA cm^{-2} sadržaj Zn u leguri je praktično jednak kao sadržaj njegovih jona u rastvoru.

Pored odnosa metala u rastvoru za taloženje na zavisnost hemijskog sastava Zn-Mn legure od gustine struje taloženja utiče i temperatura, kao i prisustvo nekog reagensa koji kompleksira jone metala. Na primer, sulfatno-citratni rastvor je u tolikoj meri fleksibilan da se iz njega samo promenom gustine struje taloženja mogu dobiti legure sa širokim opsegom sadržaja Mn, tj. 0 – 100 at.% Mn [14]. Prisustvo dodataka, na primer tiokarbamida, u istom rastvoru omogućava da se može registrovati kritična gustina struje od 70 mA cm^{-2} nakon koje sadržaj Mn u leguri naglo raste [13].



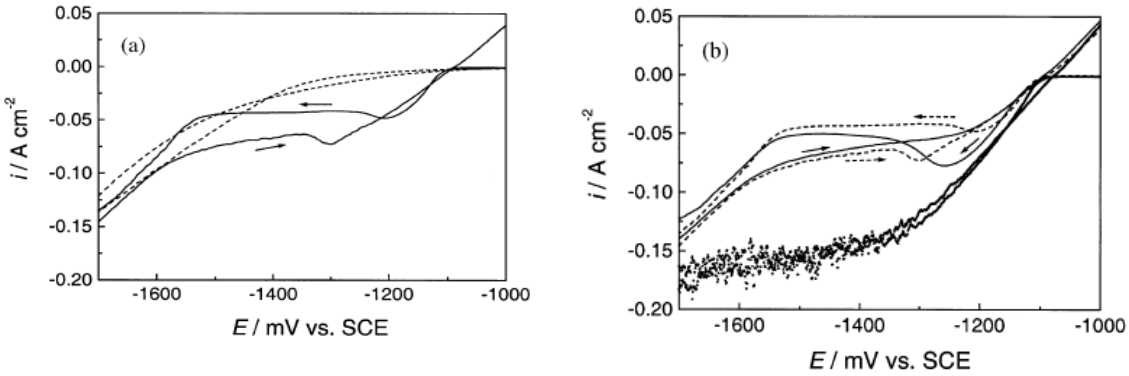
Sl. 5. Zavisnost sadržaja Zn u leguri od sadržaja njegovih jona u rastvoru. Brojevi pored linija označavaju gustinu struje taloženja Zn-Mn legure u A dm^{-2} [23].

Porast gustine struje po pravilu smanjuje iskorišćenje struje taloženja Zn-Mn legura [8]. Koncentracija molekula vode u prikatodnom sloju je ogromna, tako da se proces izdvajanja vodonika pri gustinama struje karakterističnim za taloženje Zn-Mn legura, odigrava bez difuzione prenapetosti [21]. Nasuprot tome, porastom gustine struje taloženja legure uticaj difuzije jona Zn^{2+} na brzinu njihove redukcije postaje sve izraženiji, tako da se sve manji udeo struje troši na taloženje Zn a sve veći deo na izdvajanje vodonika, tj. iskorišćenje struje opada. Interesantno je da se nakon dostizanja određene vrednosti gustine struje taloženja, može uočiti i uticaj difuzije Mn^{2+}-jona do katode na brzinu njihove redukcije. Ovu pojavu su zapazili J.Gong i G.Zangari prilikom ispitivanja taloženja prevlake čistog Mn iz sulfatnog rastvora u prisustvu $(NH_4)_2SO_4$ [53]. Utvrdili su da iskorišćenje struje za taloženje Mn raste sa porastom gustine struje taloženja, do vrednosti od 65 mA cm^{-2}. Kao što je rečeno u prethodnom pasusu, povećanje gustine struje taloženja povećava relativnu brzinu redukcije Mn^{2+}-jona u odnosu na proces samorastvaranja prevlake Mn. Međutim, daljim porastom gustine struje iznad 65 mA cm^{-2}, iskorišćenje struje počinje da opada. Obzirom da je stabilnost amin-kompleksa Mn prilično niska, odnosno da je udeo reakcione prenapetosti u taloženju Mn mali, autori su zaključili da se iskorišćenje struje smanjuje usled otežanog prenosa mase Mn(II)-kompleksnih jona do katode [53].

2.2.2.2. Uticaj temperature i mešanja rastvora

Povišenje temperature i mešanje rastvora povećavaju sadržaj i Zn i Mn u prikatodnom sloju, usled brže difuzije jona do katode. Prema teoriji o normalnom tipu taloženja legura, time se povećava sadržaj Zn, kao plemenitijeg metala, u Zn-Mn leguri [54]. Ispitivanja taloženja Zn-Mn legura iz različitih rastvora potvrdila su da povišenje temperature rastvora smanjuje sadržaj Mn u leguri. Na primer, kad se temperatura poveća sa 25 na 50 ^{o}C u sulfatnom rastvoru sa dodatkom EDTA, sadržaj Mn naglo pada sa 20 na 5 at.% [26]. U hloridnom rastvoru, povećanje temperature sa 10 na 40 ^{o}C smanjuje sadržaj Mn, ali istovremeno dovodi do poboljšanja izgleda prevlake, posebno povećanja sjaja i smanjenja hrapavosti, zato što se smanjuje broj površinskih defekata (pruge, pore od mehurića vodonika) [12]. Kad se u rastvoru nalaze specijalni dodaci, koji su često po sastavu organska jedinjenja, mora se uzeti u obzir i uticaj temperature na delovanje tih dodataka. Pri taloženju Zn-Mn legure iz hloridnog rastvora u prisustvu komercijalnog dodatka za taloženje Zn [12], utvrđena je optimalna temperatura taloženja od 20 ^{o}C, jer je pri toj temperaturi maksimalna adsorpcija dodatka na katodi. Pri temperaturama višim od 50 ^{o}C, dodatak postaje hemijski nestabilan i gubi svoju ulogu.

Mešanje rastvora može uticati na brzinu elektrohemijskog procesa samo u slučaju kada je difuzija reaktanta iz dubine rastvora do elektrohemijskog dvojnog sloja spori stupanj u procesu. Sl. 6 prikazuje uticaj mešanja na elektrohemijske procese prilikom taloženja Zn-Mn legura iz hloridnog rastvora [24].



Sl. 6. Ciklični voltamogrami dobijeni u hloridnom rastvoru: a) bez mešanja, v = 5 mV s^{-1}, (−) sa jonima metala i (---) bez jona metala; b) sa jonima metala, bez mešanja, v = 5 mV s^{-1} (---), v = 20 mV s^{-1} (−) i sa mešanjem, v = 5 mV s^{-1} (···) [24].

Voltamogram koji se odnosi na proces izdvajanja vodonika iz hloridnog rastvora je prikazan na sl. 6a, kriva (---). Mešanje rastvora i promena brzine promene potencijala ne utiču na ovu reakciju. To znači da proces izdvajanja vodonika nije kontrolisan difuzijom već stupnjem izmene naelektrisanja kroz dvojni sloj. Voltamogrami sa jonima metala u rastvoru se odnose na redukciju Zn^{2+}-jona, kao plemenitijeg metala, dok je redukcija Mn^{2+}-jona maskirana. Na sl. 6a se vidi da je prisutan difuzioni plato u oblasti potencijala između -1300 i -1500 mV (kriva (−)). Mešanje rastvora povećava katodnu struju, dok povećanje brzine promene potencijala od 5 do 20 mV s^{-1} skraćuje difuzioni plato i povećava površinu ispod strujnog vrha na voltamogramu redukcije Zn^{2+}-jona (sl. 6, krive (−) i (···)). Analiza sl. 6 jasno pokazuje da je proces redukcije Zn^{2+}-jona tokom taloženja Zn-Mn legure kontrolisan prenosom mase. Više autora je potvrdilo da se mešanjem rastvora za taloženje smanjuje sadržaj Mn u Zn-Mn leguri [26, 44].

Mešanje rastvora može imati znatan uticaj i na morfologiju površine taloga. Po pravilu, kao posledica mešanja dobijaju se prevlake sa boljom morfologijom, odnosno, sa uniformnijom veličinom aglomerata, većim sjajem, sa manjim brojem površinskih defekata ili pora usled izdvajanja vodonika [28].

Uticaj temperature i mešanja rastvora na iskorišćenje struje se može objasniti na sledeći način: brzina procesa redukcije molekula vode, odnosno vodoničnih jona, nije ograničena difuzijom. Nasuprot tome, spor prenos mase usporava redukciju jona Zn^{2+} i Mn^{2+}. To znači da povećanje temperature i mešanje rastvora, tj. postupci koji poboljšavaju prenos mase, više ubrzavaju redukciju jona metala u poređenju sa izdvajanjem vodonika. Na taj način se povećava iskorišćenje struje za taloženje Zn-Mn legure.

Mešanjem se može povećati iskorišćenje struje za taloženje metala i time što se mešanjem olakšava uklanjanje mehurića vodonika sa katode, čime se povećava aktivna površina za redukciju jona metala [28]. Kada se taloženje ispituje u uslovima kontrolisane difuzije, minimalna brzina rotiranja rotirajuće disk elektrode (RDE) dovoljna za uklanjanje mehurića vodonika sa RDE je 500 min^{-1} [33, 55].

Taloženje Zn-Mn legure se u najvećem broju slučajeva odigrava na sobnoj temperaturi i bez mešanja [29]. Iako povišena temperatura i mešanje rastvora poboljšavaju izgled prevlake i povećavaju iskorišćenje struje, ovi postupci znatno smanjuju sadržaj Mn u prevlaci, što je često nepoželjno [24].

2.2.3. Uticaj različitih promenljivih veličina na sastav i svojstva Zn-Mn legure

Svojstva elektrohemijski taložene legure mogu u velikoj meri zavisiti i od faktora koji se ne mogu svrstati u prethodne dve grupe, a to su:

a) supstrat za taloženje prevlake,

b) režim taloženja i

c) nadoknada jona metala u rastvoru.

2.2.3.1. Supstrat za taloženje prevlake

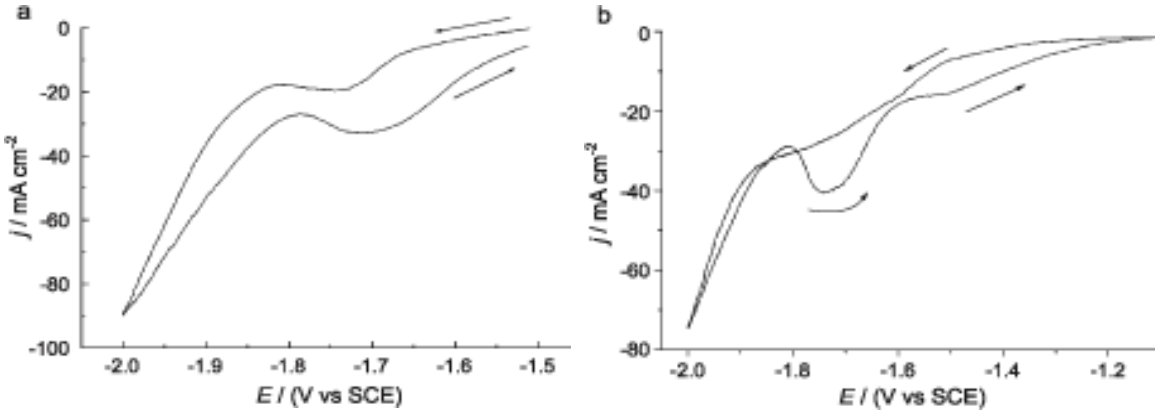
Kad se Zn-Mn legura taloži na čelični supstrat, udeo struje koji se troši na reakcije redukcije jona metala je najniži na početku taloženja, dok sloj legure ne pokrije ceo supstrat, iz nekoliko razloga:

(i) kristalizaciona prenapetost je povećana kada se formira kristalna rešetka metala različitog od supstrata, dakle na početku taloženja [17];

(ii) brzina izdvajanja vodonika na Fe je veća nego na Zn i Mn [22]. Poznata je činjenica da se kod nanošenja prevlaka cinka nakon formiranja prvog sloja, dalje taloženje cinka može vršiti pri nižim gustinama struje, a da iskorišćenje struje bude veće [17]. Ovo je još izraženije kod Zn-Mn legure, pošto je gustina struje izmene za redukciju vodoničnog jona niža na Mn u poređenju sa Zn: $\log j_H^0(Zn) = -7,5$ i $\log j_H^0(Mn) = -7,9$ [22];

(iii) postoje dokazi da Mn kao supstrat katalizuje taloženje novog sloja Mn i otežava izdvajanje vodonika. Pri taloženju čistog Mn, iskorišćenje struje raste sa vremenom taloženja [56]. Zato nakon dužeg vremena taloženja, prevlake Zn-Mn legure imaju bolju uniformnost i izgled [32]. D. Sylla i saradnici su primenom ciklične voltametrije pokazali kako supstrat utiče na redukciju Mn^{2+}-jona i izdvajanje vodonika (sl. 7). Voltamogrami su snimljeni u pirofosfatnom rastvoru, u prisustvu samo kompleksnih Mn(II)-jona. Deo voltamograma u negativnom smeru ima strujni vrh koji odgovara redukciji jona Mn^{2+}, na -1,65 V (na supstratu Mn) odnosno -1,52 V (na supstratu čelika). Vrh je izraženiji za Mn kao supstrat, dakle tu se redukcija odigrava brže. Deo voltamograma u pozitivnom smeru pokazuje da se supstrat modifikovao time

što se istaložio sloj Mn, što je uzrokovalo brže reakcije redukcije Mn^{2+}-jona na obe elektrode.



Sl. 7. Ciklični voltamogrami za taloženje Mn iz pirofosfatnog rastvora na (a) Mn elektrodi (b) elektrodi od čelika. $[Mn^{2+}] = 0{,}05$ mol dm^{-3} [29].

2.2.3.2. Nadoknada jona metala u rastvoru

Koncentracije jona Zn^{2+} i Mn^{2+} u rastvoru treba održavati konstantnim da se ne bi tokom taloženja menjao sastav Zn-Mn legure. Po pravilu, početni sadržaj jona Mn^{2+} u rastvoru je veći od jona Zn^{2+}, a sa druge strane, rastvor se više iscrpljuje jonima Zn^{2+}, pošto je njegov sadržaj u leguri veći. To znači da se veće posledice mogu očekivati ako se ne reši pitanje nadoknade Zn u rastvoru, u odnosu na Mn. Početni sadržaj Zn obezbeđuje se iz njegovih soli, $ZnSO_4$ i $ZnCl_2$. Jednostavan način da se sadržaj Zn^{2+}-jona u rastvoru održava konstantnim je primena rastvornih anoda od čistog Zn [22, 43]. Često se u taloženju Zn-Mn legure koriste nerastvorne anode, na primer od grafita [14], Pb-Ag legure prevučene slojem MnO_2 [13] ili od platine [26]. Kada se koristi nerastvorna anoda, u rastvor se obavezno stavlja dijafragma [32] ili staklena frita [26]. U anolitu ne sme biti Mn^{2+}-jona zato što na anodi može doći do oksidacije Mn^{2+}- do Mn^{3+}-jona (nastaju nepostojane Mn(III) soli koje podležu hidrolizi i kristališu), do MnO_2 (mrki talog) ili čak do manganat i permanganat jona, koji će delu rastvora oko anode dati zelenu ili tamnoljubičastu boju. Moguće oksido-redukcione reakcije su prikazane jednačinama (14) – (18), a koja reakcija će se odigravati zavisi od od elektrodnog potencijala nametnutog na anodi [57].

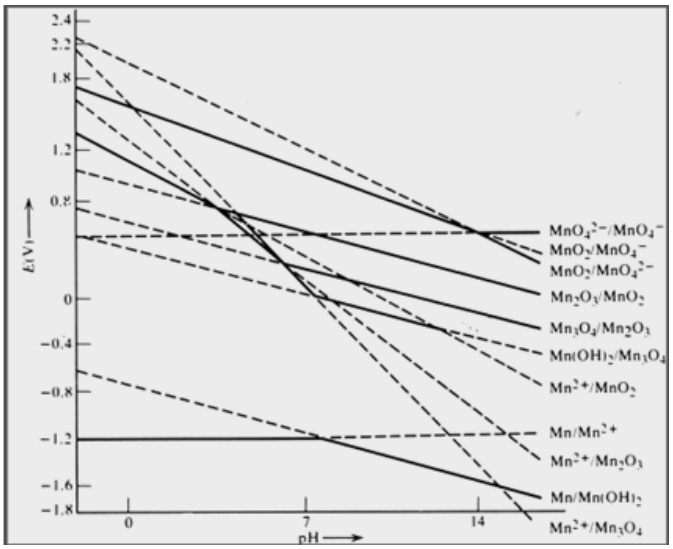
$Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$ $E^o = +1,51$ V (14)

$Mn^{2+} + 2\ H_2O = MnO_2 + 4H^+ + 2e$ $E^o = +1,23$ V (15)

$MnO_2 + 2\ H_2O = MnO_4^- + 4H^+ + 3e$ $E^o = +1,69$ V (16)

$Mn^{2+} + 4\ H_2O = MnO_4^- + 8H^+ + 5e$ $E^o = +1,51$ V (17)

$MnO_4^{2-} = MnO_4^- + e$ $E^o = +0,56$ V (18)



Sl. 8. Uticaj pH-vrednosti rastvora na vrednosti standardnih elektrodnih potencijala za oksido-redukcione reakcije između jedinjenja sa oksidacionim stanjima Mn od 1 do 7 [31].

Sa sl. 8 se vidi da termodinamička ravnoteža između različitih jedinjenja Mn koja mogu nastati oksidacijom na anodi, znatno zavisi od pH-vrednosti sredine u anolitu. Kao primer može poslužiti reakcija (18), tj. ravnoteža između Mn^{2+}-jona i MnO_2. Ako se zamisli da je nametnuti elektrodni potencijal na anodi 1,1 V_{SVE}, onda će pri pH-vrednosti rastvora 2,00 stabilna vrsta u anolitu biti Mn^{2+}-jon. Sa porastom pH-vrednosti standardni elektrodni potencijal reakcije (18) postaje negativniji i već pri pH-vrednosti rastvora od 4,00 potencijal anode od 1,1V_{SVE} je pozitivniji od linije razgraničenja Mn^{2+}/ MnO_2, što znači da će stabilna vrsta u anolitu biti MnO_2, kao oksidovana vrsta [31].

Zbog reakcija prikazanih jednačinama (14) – (18) i činjenice da je čist Mn krt [32], kao izvor Mn^{2+}-jona u rastvoru se ne koriste anode od Mn, već se nadoknada Mn^{2+}-jona obezbeđuje iz soli hlorida ili sulfata.

2.3. RASTVORI ZA TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA

U literaturi je opisano više vrsta rastvora za taloženje Zn-Mn legura, a najviše se koriste hloridni i sulfatni rastvori, to jest rastvori u kojima se kao izvor jona metala koriste hloridne i sulfatne soli Zn i Mn. Legure se talože različitim mehanizmom iz različitih rastvora.

Kada se analizira mehanizam redukcije dvovalentnih jona metala na katodi, obično se polazi od pretpostavke da se sa elektrode na jon prenosi jedan po jedan elektron, u dva konsekutivna stupnja. Ovo uslovljava da se uvede pretpostavka da nastaje monovalentni jon metala, kao intermedijer koji je veoma nestabilan i koji se adsorbuje na katodi [58]. Adsorpcija stabilizuje intermedijer i snižava energiju aktivacije za konsekutivni mehanizam, u poređenju sa mehanizmom prenosa dva elektrona istovremeno. U skladu sa tim, taloženje Zn i Mn se može opisati kao prenos dva elektrona sa katode na M^{2+}-jone, u dva konsekutivna stupnja [59]:

$$Zn^{2+} + e^- \rightarrow Zn^+_{ads} \qquad (19)$$

$$Zn^+_{ads} + e^- \rightarrow Zn \qquad (20)$$

Pokazano je da se adsorbat Zn^+_{ads} može stabilizovati hidrogenovanjem sa H^+-jonom, ili u reakciji sa jonima OH^- ili Cl^- [60]. Pored toga, po analogiji sa taloženjem Zn-Ni i Zn-Co legura, moguće je formiranje adsorbovanih mešovitih jedinjenja $(Zn_xMn_y)^{z+}_{ads}$ [61]. Neke od navedenih vrsta ubrzavaju, dok druge otežavaju redukciju metala. Na redukciju jona metala utiče i Zn istaložen pri podpotencijalima [7], kao i istovremena redukcija H^+-jona. Prema jednoj teoriji, atomski vodonik koji nastaje redukcijom H^+-jona, redukuje Mn^{2+}-jone i omogućava njihovu ugradnju u Zn-Mn prevlaku [62].

Bozzini i saradnici [50] su ispitivali proces taloženja Zn-Mn legura iz prostog sulfatnog rastvora i došli do zaključka da se taloženje može opisati jednostavnim elektrohemijskim mehanizmima. Bez prisustva Mn, taloženje Zn se odigrava shodno reakcijama (22) i (23), gde je spori stupanj reakcija (22). Ako se u rastvoru nalaze i Mn^{2+}-joni, taloženje Zn se odigrava po istom mehanizmu, sa tom razlikom da je u ovom slučaju spori stupanj reakcija (23), dakle prisustvo Mn utiče na redukciju adsorbata do metalnog Zn. U trećem slučaju, kada se u sulfatnom rastvoru nalazi i neki ligand, metali

se talože prema jednačinama (21) – (23), a spori stupanj u ovom slučaju je hemijski stupanj, to jest razlaganje kompleksnog jona (jednačina 22) [50]:

$$[ZnL] + e^- \rightarrow [ZnL]^- \quad (21)$$

$$[ZnL]^- \rightarrow Zn^+ + L^{2-} \quad (22)$$

$$Zn^+ + e^- \rightarrow Zn \quad (23)$$

Za taloženje Zn-Mn legura do sada su korišćeni citratni, prosti sulfatni, kao i sulfati rastvori sa EDTA, amonijum-sulfatni, hloridni, pirofosfatni i drugi rastvori.

2.3.1. Citratni rastvori

Izvor jona metala u ovim rastvorima su $ZnSO_4$ i $MnSO_4$. Citratni jon $C_6H_5O_7^{3-}$, koji se dobija disocijacijom trinatrijum-citrata, kompleksira oba metala, pa su potencijali taloženja metala međusobno bliski. Zbog toga se iz ovih rastvora mogu dobiti legure svih odnosa Zn i Mn, i to samo promenom gustine struje taloženja. Zahvaljujući tome, citratni rastvori su jedini do danas našli širu primenu u industriji za taloženje Zn-Mn legura [14, 51]. Pošto su sulfatno-citratni rastvori kiseli (pH-vrednost između 2,25 i 5,00), a reakciona prenapetost za redukciju metala je visoka, na reakciju izdvajanja vodonika se troši najviše struje. Pored toga, ovi rastvori su nestabilni u smislu da se iz njih lako taloži mangan-citrat. Komplikovana priprema i održavanje stabilnosti citratnih rastvora znatno ograničava njihovu primenu u industriji.

2.3.2. Prosti sulfatni rastvori

Sulfatni rastvori bez kompleksirajućeg agensa mogu poslužiti za taloženje Zn-Mn prevlaka sa niskim sadržajem Mn (do 2 at.%) [22]. Rastvor sadrži samo sulfate Zn i Mn, kao i osnovni elektrolit, $MgSO_4$. Jednostavna priprema rastvora i njegova stabilnost čine ove rastvore prihvatljivim za taloženje u automobilskoj industriji, gde legure sa tako niskim sadržajem Mn imaju svoju primenu [52]. I ovi rastvori su kiseli (pH = 2,30).

2.3.3. Rastvori na bazi EDTA

Rastvori na bazi EDTA su specifični po tome što se Zn uvodi u rastvor kao Zn(II)-EDTA kompleksno jedinjenje. Kompleks se dobija u reakciji rastvorenog Zn-hidroksikarbonata, $Zn_{(x/2+y)}(OH)_x(CO_3)_y$ i Na_2EDTA, u vremenu od 1h. Prema C. Mulleru i saradnicima [26], kada se rastvor Zn(II)-EDTA unese u rastvor sa Mn^{2+}-jonima, nema mogućnosti da se Mn^{2+}-joni kompleksiraju sa istim agensom, pošto je Zn(II)-EDTA veoma stabilan (log K_{st} = 16,50), a nema jona EDTA u višku. Pored toga, Mn(II)-EDTA kompleks je znatno manje stabilan (log K_{st} = 13,87). Na taj način, potencijali redukcije Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona su gotovo izjednačeni, tako da se pri veoma niskim gustinama struje taložе prevlake sa visokim sadržajem Mn i sa dobrom morfologijom. Na primer, gustinom struje od samo 40 mA cm^{-2} taloži se legura sa 47 at.% Mn. C. Muller i saradnici [33] su došli do zaključka da je potrebno i jone Mn^{2+} prevesti u kompleksno jedinjenje, da bi se sprečila njihova hidroliza u slabo kiseloj sredini (pH = 5,00 – 6,00) i da bi se taložila prevlaka sa sitnijim kristalnim zrnima. Kompleks ne sme biti premalo stabilan, ali ne sme biti ni suviše stabilan, pošto se u tom slučaju Mn taloži samo pri visokim gustinama struje. Zaključeno je da je idealna stabilnost kompleksa kada je log K_{st} = 2 – 3, a taj uslov zadovoljavaju ligandi citrati (log K_{st} = 2,08) i malati (log K_{st} = 2,24).

Isti autori su iz rastvora na bazi EDTA taložili Zn-Mn legure primenom reversne i pulsirajuće struje [55].

2.3.4. Amonijum-sulfatni rastvor

Amonijum-sulfat u rastvoru za taloženje Zn-Mn legura ima višestruki značaj: kao osnovni elektrolit on povećava provodljivost rastvora; ostvaruje puferski efekat pri vrednostima pH 2,00 – 3,50 i 5,00 – 6,00; pošto NH_3 stvara kompleksna jedinjenja sa Mn^{2+}-jonima, u odsustvu kiseonika prisustvo $(NH_4)_2SO_4$ sprečava taloženje $Mn(OH)_2$ čak do pH-vrednosti 9,00 [27].

Postoje suprotna mišljenja o uticaju NH_4^+-jona na brzinu katodnog izdvajanja vodonika. Prema jednim autorima, NH_4^+-jon smanjuje prenapetost za izdvajanje vodonika [32, 63] dok je, prema drugima, on povećava [41]. Međutim, više autora je

zaključilo da $(NH_4)_2SO_4$ ostvaruje katalitičko delovanje i olakšava redukciju Mn^{2+}-jona na katodi [41]. Zbog navedenih prednosti, $(NH_4)_2SO_4$ se često koristi kao dodatak kod taloženja čistog Mn, kao i legura Mn sa Zn, Ni, Fe, Co, Cu i Sn [53]. U rastvoru koji sadrži $MnSO_4$ i $(NH_4)_2SO_4$, Mn^{2+}-jon može biti u oblicima $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(NH_3)_{x=1-6}]^{2+}$ ili $[Mn(H_2O)_{6-n}(NH_3)_n]^{2+}$. Ovi kompleksi su male stabilnosti i ne doprinose visokoj prenapetosti za redukciju Mn^{2+}-jona. Analogni kompleksi jona Zn^{2+} i NH_3 kao liganda su stabilniji od kompleksa mangana, i zato dodatak $(NH_4)_2SO_4$ u rastvoru utiče na povećanje sadržaja Mn u Zn-Mn leguri [30]. Najčešće se formira kompleksni jon $[Zn(NH_3)_2]^{2+}$ sa konstantom stabilnosti $K_{st} = 2{,}89 \cdot 10^9$ [57]. Drugi način na koji se povećava sadržaj Mn u leguri iz amonijum-sulfatnih rastvora, je primena 10 puta veće koncentracije sulfata Mn u odnosu na koncentraciju Zn [64]. Iz ovog rastvora se ne mogu dobiti legure sa preko 12 at.% Mn. Da bi prevlake imale zadovoljavajući izgled, neophodno je prisustvo dodataka, na primer komercijalnih dodataka koji se koriste u taloženju Zn: AZ1 i AZ2 [65].

2.3.5. Hloridni rastvori

Hloridni rastvori sadrže $MnCl_2$ i $ZnCl_2$ kao izvor jona metala i KCl kao osnovni elektrolit [24]. U ovim rastvorima je značajno prisustvo H_3BO_3 iz više razloga:

(i) H_3BO_3 puferuje rastvor pri pH-vrednostima između 4,50 i 5,00;

(ii) H_3BO_3 povećava prenapetost za redukciju H^+- i Zn^{2+}-jona, čime se dobija legura sa većim sadržajem Mn.

Legure taložene iz hloridnih rastvora mogu imati najviše 20 at.% Mn ako su dobijene uz prisustvo dodataka, odnosno 11 at.% bez dodataka, i to gustinom struje od 140 mA cm^{-2}. Pri većim gustinama struje izdvajanje vodonika je intenzivno, pa se dobijaju sunđeraste prevlake [12]. Utvrđeno je da dodaci, kao polietilenglikol i komercijalni dodatak za kisele rastvore za pocinkovanje (Fra 700), poboljšavaju izgled i homogenost prevlake [28].

Kada je reč o hloridnim i sulfatnim rastvorima za taloženje Zn-Mn legura, treba naglasiti da hloridni i sulfatni anjon, kao i molekuli i joni uobičajenih dodataka (borna kiselina i amonijum-sulfat), mogu sa jonima Zn^{2+} i Mn^{2+} graditi kompleksna jedinjenja različitih konstanti stabilnosti, kao što je prikazano u tabeli 1.

Tabela 1. Moguća kompleksna jedinjenja Zn i Mn u hloridnom i sulfatnom rastvoru

Hloridni rastvor			Sulfatni rastvor		
Kompleksna so	Logaritam konstante stabilnosti, log *K*	Literatura	Kompleksna so	Logaritam konstante stabilnosti, log *K*	Literatura
$[ZnCl]^{+}$	-0,42	[66]	$[ZnSO_4]^{0}$	2,30	[69]
$[ZnCl_2]^{0}$	-0,62		$[MnSO_4]^{0}$	0,92	[70]
$[ZnCl_3]^{-}$	-0,34		$[Mn(SO_4)_2]^{2-}$	0,97	
$[ZnCl_4]^{2-}$	-0,19		$[Mn(SO_4)_3]^{4-}$	1,96	
$[MnCl]^{+}$	0,60	[67]	$[Zn(NH_3)]^{2+}$	2,37	[27]
$[MnCl_2]^{0}$	0,80		$[Zn(NH_3)_2]^{2+}$	4,81	
$[MnCl_3]^{-}$	0,40		$[Zn(NH_3)_3]^{2+}$	7,31	
$[ZnB(OH)_4]^{+}$	2,30	[68]	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	9,46	
$[MnB(OH)_4]^{+}$	1,60		$[Mn(NH_3)]^{2+}$	0,80	
			$[Mn(NH_3)_2]^{2+}$	1,30	

2.3.6. Pirofosfatni rastvori

Pirofosfatni rastvori su jedini do danas poznati alkalni rastvori iz kojih se mogu taložiti Zn-Mn legure zadovoljavajućih svojstava. Treba istaći da postoje alkalni rastvori za taloženje drugih legura Mn, na primer pirofosfatni rastvor za Mn-Co leguru (pH = 8,50) i tartaratni za Mn-Sn leguru (pH = 8,00) [18].

Kalijum-pirofosfat ima višestruku ulogu kod taloženja Zn-Mn legure:

(i) služi kao osnovni elektrolit;

(ii) pirofosfatni joni kompleksiraju jone metala, čime približavaju potencijale njihove redukcije i sprečavaju stvaranje hidroksida;

(iii) prisutno je slabo pufersko dejstvo pirofosfatnih jona [29].

Izvor jona Mn^{2+} i Zn^{2+} mogu biti soli sulfata ili hlorida tih metala. Važno je da odnos pirofosfatnih i Mn^{2+}-jona bude najmanje 20:1. Ako je odnos manji, taloži se hidratisana so $K_2MnP_2O_7 \cdot 3H_2O$. U rastvoru mora biti prisutno i neko redukciono sredstvo, na primer hidroksilamin, natrijum-sulfit ili askorbinska kiselina, u cilju sprečavanja oksidacije Mn(II) do Mn(III)-pirofosfatnih kompleksa [29]. I pored

redukcionog sredstva, javlja se talog u rastvoru nakon dva meseca držanja u posudi, ako se ona povremeno otvara. Nakon dužeg stajanja rastvor postaje nestabilan i zbog toga što pirofosfatni joni spontano hidrolizuju do fosfatnih. Pošto su joni metala vezani u stabilna kompleksna jedinjenja, taloženje Zn-Mn legure iz pirofosfatnog rastvora se odigrava pri niskom iskorišćenju struje, najviše do 20%. Utvrđeno je da najveći sadržaj Mn u leguri može biti 24 at.%, kada se taloženje vrši gustinom struje od 100 mA cm^{-2} [12].

2.3.7. Ostali vodeni rastvori

U cilju taloženja Zn-Mn legura, ispitivani su i sulfatni rastvori sa dodatkom acetata, borocitrata, fluorborata, sulfamata, borata, fluorida ili glukonata [18]. Međutim, taloženje iz navedenih rastvora nije bilo uspešno. Sadržaj Mn u leguri je bio zanemarljiv, iskorišćenje struje je bilo nisko ili je prevlaka imala praškastu strukturu i slab kvalitet.

2.3.8. Nevodeni rastvori

Pod terminom jonska tečnost podrazumeva se so u tečnom stanju. Neke soli imaju visoke tačke topljenja, kao na primer NaCl, 803 ^{o}C. Međutim, postoje soli koje se tope na temperaturi nižoj od sobne ("room-temperature ionic liquids") pa čak i na temperaturama nižim od 130 K ("low-temperature ionic liquids"). Ova jedinjenja mogu sadržavati neorganske katjone (npr. amonijum-jone) i neorganske anjone (npr. tetrafluoroborate) kao i velike organske katjone i anjone [71]. Da bi se jonska tečnost primenila kao rastvarač pri elektrohemijskom taloženju metala, ona mora posedovati dobru električnu provodljivost, nisku viskoznost i isparljivost, dobru stabilnost na vazduhu, hidrofobnost i mogućnost da dobro rastvara metale koji se talože [72]. Širina oblasti potencijala u kojoj se ne odigrava ni oksidacija ni redukcija vode, iznosi 1,23 V. Kod jonskih tečnosti, oblast u kojoj se ne odigrava ni oksidacija ni redukcija rastvarača može biti i 6 V [73]. Zato je moguća njihova primena u taloženju veoma reaktivnih elemenata, koji se ne mogu taložiti iz vodenih rastvora: alkalni metali, tantal, silicijum

[74], cezijum, aluminijum. Mogućnost primene jonskih tečnosti za taloženje Zn-Mn legura je počela da ispituje tokom poslednjih pet godina [75, 76].

2.4. SVOJSTVA ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIH PREVLAKA Zn-Mn LEGURA

Najvažnija svojstva galvanskih metalnih prevlaka su hemijski sastav, kristalna struktura (fazni sastav), tvrdoća, poroznost, koroziona postojanost, unutrašnja naprezanja u galvanskoj prevlaci, adhezija, otpornost na habanje, električna otpornost, sjaj i hrapavost. U nastavku će biti opisani kristalna struktura i koroziona postojanost prevlaka Zn-Mn legura, na osnovu dosadašnjih literaturnih podataka.

2.4.1. Fazni sastav Zn-Mn legura

Dijagram stanja Zn-Mn legura je veoma složen (sl. 9) i prikazuje 18 različitih kristalnih faza [77]. Kristalografski podaci koji se odnose na faze koje sadrže oba metala su prikazani u tabeli 2.

Dijagram stanja pokazuje da je na sobnoj temperaturi termodinamički moguće prisustvo nekoliko faza, zavisno od sadržaja Mn u leguri. Faza η-Zn predstavlja čvrst rastvor Zn i nekoliko desetih delova at.% Mn. Ova faza pripada heksagonalnom sistemu, sa parametrima rešetke a = 0,267 nm i c = 0,495 nm. U oblasti bogatoj Zn, prisutne su još ζ-ZnMn faza elementarnog sastava MnZn13 sa monokliničnom CoZn13 rešetkom i heksagonalna $\delta 1$-ZnMn faza, elementarnog sastava MnZn7. Kad je sadržaj Zn oko 85 at.%, prisutna je γ-ZnMn faza koja ima kubnu Cu5Zn8 rešetku sa parametrom a = 0,914 nm. Faza α-ZnMn sa Cu3Au tipom strukture je prisutna pri 70 – 80 at.% Zn. U oblastima sa većim sadržajem Mn, stabilne su β-Mn faza i α-Mn faza sa α-Mn tipom strukture [78].

Rastvor koji čine sulfatne soli Zn i Mn i natrijum-citrat kao kompleksirajući agens, je najpogodniji za proučavanje faznog sastava elektrohemijski taloženih Zn-Mn legura, zato što se promenom gustine struje taloženja i pH-vrednosti rastvora mogu dobiti Zn-Mn legure koje sadrže 0,01 – 100 at.% Mn, odnosno legure različitog faznog

sastava [44]. Analizom faznog sastava elektrohemijski taloženih Zn-Mn legura uočavaju se dve specifičnosti.

Tabela 2. Parametri rešetke faza koje mogu biti prisutne u Zn-Mn leguri [77]

Faza	**at.% Zn**	**Kristalni sistem**	**Tip strukture**	**Parametri rešetke / nm, °**		
β	39,4	kubni	CsCl	*a* = 0,306		
β1	43,5	kubni	CsCl	*a* = 0,3065		
ε	45,7	heksagonalni	Mg	*a* = 0,2731		*c* = 0,4455
ε1	65	heksagonalni	Ni_3Sn	*a* = 0,2746		*c* = 0,4457
ε2	75	heksagonalni		*a* = 0,2759		*c* = 0,4452
α'	73	kubni	Cu_3Au	*a* = 0,387		
α1'	73	tetragonalni	CuAu	*a* = 0,39		*c* = 0,371
γ	81,5	kubni	γ-Cu_5Zn_8	*a* = 0,914		
δ1	90	heksagonalni		a = 1,283		*c* = 5,77
ζ	92,9	monoklinični	$CoZn_{13}$	*a* = 1,368	*b* = 0,763 *β* = 128,7°	*c* = 0,507

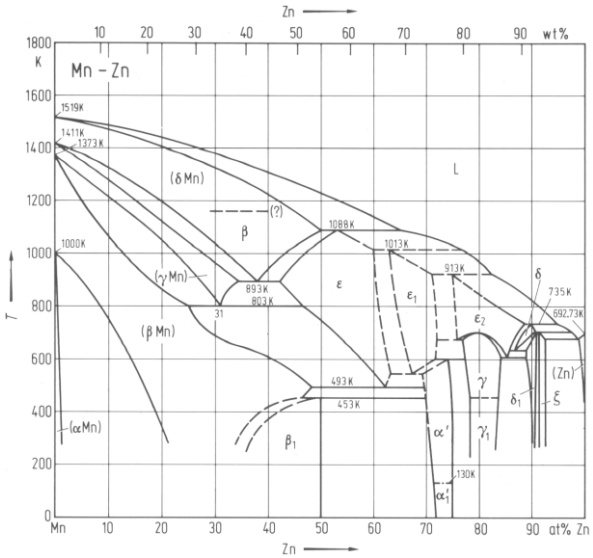
Prva specifičnost je da se na sobnoj temperaturi talože faze koje su prema dijagramu stanja stabilne na povišenoj temperaturi, a ne nastaju faze karakteristične za sobnu temperaturu. Na primer, *ε*-ZnMn faza, iako termodinamički nestabilna na sobnoj temperaturi, po pravilu se javlja kod elektrohemijski taloženih legura sa sadržajem Mn do 30 at.%, bez obzira koji rastvor za taloženje se koristi: hloridni [48], pirofosfatni [12] ili sulfatno-citratni [78]. Prema faznom dijagramu za Zn-Mn legure, *ε*-ZnMn faza je termodinamički stabilna na temperaturama višim od 200 ^{o}C, u legurama sa sadržajem Mn između 11 i 58 at.% Mn pošto je stehiometrijski sastav faze $MnZn_3$ [79]. To znači da elektrohemijskim taloženjem nastaje metastabilna, neravnotežna struktura. Sa druge strane, nema literaturnih podataka o postojanju ζ-ZnMn faze, koja je karakteristična za niski sadržaj Mn, u elektrohemijski dobijenim Zn-Mn legurama. Takođe, legure

elektrohemijski taložene iz citratnih rastvora sa preko 35 at.% Mn, sadrže γ-Mn fazu umesto β-Mn i α-Mn faze, koje bi trebalo očekivati na osnovu dijagrama stanja [26, 78]. Prisustvo faza koje su na osnovu dijagrama stanja stabilne na visokim temperaturama, umesto onih koje su ravnotežne na sobnoj temperaturi, karakteristično je i za druge elektrohemijski taložene legure Zn. Na primer, kod Zn-Ni legura u oblasti bogatoj Zn, umesto termodinamički ravnotežne faze na sobnoj temperaturi, tj. δ-faze, javljaju se metastabilne η- i γ-faza [80]. Isti fenomen je prisutan i kod elektrohemijski taloženih Zn-Fe i Zn-Cr legura [81]. Ova pojava se pripisuje činjenici da se usled visoke prenapetosti taloženja legure i velike brzine taloženja, znatna količina energije predaje leguri, tako da se formiraju kristalne faze karakteristične za veći sadržaj energije, tj. povišenu temperaturu [78].

Druga specifičnost Zn-Mn legura se ogleda u tome da, iako dijagram stanja pokazuje 18 mogućih faza ove legure, elektrohemijski taložene Zn-Mn legure se najčešće sastoje od jedne, dve ili najviše tri faze. Zbog ovoga je analiza faznog sastava Zn-Mn legura, primenom rendgenske difrakcije, u velikoj meri olakšana. Na primer, legura sa 11 at.% Mn taložena iz amonijum-sulfatnog rastvora sadrži η-Zn i δ_1-ZnMn fazu [11]; legura sa 6 – 25 at.% Mn dobijena taloženjem iz citratnog rastvora sadrži η-Zn, ε-ZnMn i γ- ZnMn fazu, dok legura sa 30 at.% Mn, taložena iz istog rastvora, sadrži samo ε-ZnMn fazu [55]. Ova specifičnost predstavlja prednost u dobijanju Zn-Mn legura elektrohemijskim taloženjem u odnosu na druge postupke, zato što je sistem sa manjim brojem različitih faza po pravilu koroziono stabilniji [82]. Zn-Mn legure elektrohemijski taložene iz nevodenih rastvora uglavnom imaju amorfnu strukturu [74].

Galvanske metalne prevlake često predstavljaju podlogu za nanošenje neorganskih ili organskih zaštitnih pokrivnih slojeva. U procesu nanošenja dostižu se visoke temperature, na primer pečenje kataforetski taloženih organskih prevlaka se vrši na 180 ^{o}C [83]. Stoga je veoma važna i stabilnost kristalnih faza u Zn-Mn legurama na povišenim temperaturama. Može se reći da je ovo svojstvo još uvek nedovoljno ispitano. Y. Tsuchiya i saradnici su ispitivali fazne transformacije koje nastaju usled zagrevanja u Zn-Mn legurama sa 14, 42 i 62 at.% Mn [78]. Utvrdili su da je zagrevanjem do temperature od 170 ^{o}C kristalna struktura uzoraka ostala nepromenjena. Pri zagrevanju do 300 ^{o}C, određene metastabilne faze se transformišu u termodinamički stabilne, dok druge ostaju nepromenjene i na tako visokoj temperaturi. Na primer, γ-Mn

faza prelazi u stabilne α-Mn i β-Mn faze, ali metastabilna ε-ZnMn faza ostaje nepromenjena zato što je oblast stabilnosti ove faze na temperaturi većoj od 250 ^{o}C [78].



Sl. 9. Dijagram stanja Zn-Mn legure [77].

2.4.2. Koroziona postojanost prevlaka Zn-Mn legura

Umesto prevlaka čistog Zn danas se u industriji u većoj meri primenjuju prevlake legura Zn sa elementima trijade gvožđa (Fe, Co, Ni). Najšire korišćena prevlaka legure u industriji je Zn-Ni legura. Više od 100 000 t čelika se nedeljno štiti ovom prevlakom, pri čemu se najveći deo koristi u automobilskoj industriji [17]. Fe, Co i Ni su termodinamički plemenitiji metali od Zn, što uzrokuje i povećanu plemenitost legura Zn sa datim metalima, u odnosu na čist Zn. Na početku procesa korozije ovih legura Zn se preferencijalno rastvara i tako obezbeđuje galvansku zaštitu čelika. Ovaj proces se naziva decinkovanje i on dovodi do obogaćenja površinskog sloja legure plemenitijim metalom (Ni, Co ili Fe), što dalje rezultuje pomeranjem korozionog potencijala legure prema pozitivnijim vrednostima. Pored toga, veća koncentracija plemenitijeg metala na površini povoljno utiče i na stabilnost pasivnog sloja koji se stvara na leguri: oksida metala trijade gvožđa ili mešovitih baznih soli Zn [17, 84].

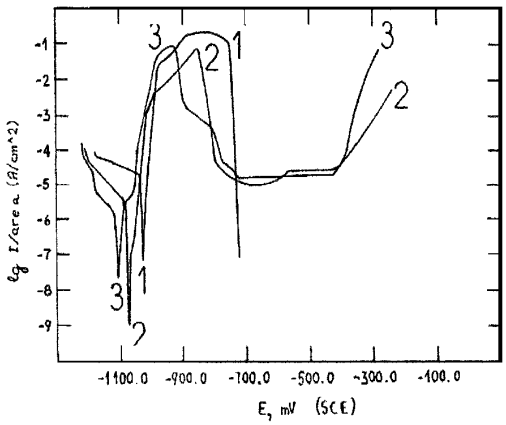
Osamdesetih godina 20. veka, Zn-Mn legure su predložene kao veoma interesantne za zaštitu čelika u automobilskoj industriji [44]. Više autora je utvrdilo da Zn-Mn legure u određenim korozionim sredinama, pre svega u prisustvu jona Cl^- ili

SO_4^{2-}, pokazuju veću korozionu stabilnost čak i u odnosu na legure Zn sa elementima trijade gvožđa [85, 86]. Za razliku od legura Zn sa metalima trijade Fe, u Zn-Mn legurama je prisutan metal koji ima negativniji standardni ravnotežni elektrodni potencijal rastvaranja od Zn. Stoga se koroziona stabilnost Zn-Mn legura ne može objasniti na osnovu termodinamike rastvaranja legure, zato što je ravnotežni elektrodni potencijal rastvaranja Zn-Mn legure u datoj korozionoj sredini negativniji od potencijala rastvaranja čistog Zn, što znači da je Zn-Mn legura termodinamički nestabilnija od čistog Zn.

Do danas su u literaturi predložene tri različite teorije koje objašnjavaju povećanu korozionu stabilnost prevlaka Zn-Mn legure u poređenju sa čistim Zn: stvaranje pasivnog sloja, inhibirajuće dejstvo oksida Mn na katodnu redukciju agenasa korozije i efekat dopiranja.

2.4.2.1. Stvaranje pasivnog sloja

Koroziona postojanost Zn-Mn legure može se objasniti nastajanjem pasivnog sloja na površini legure, koji se formira usled njenog rastvaranja, i koji pruža zaštitu prevlaci u određenom periodu. Zavisno od uslova u kojima se korozija odigrava, različiti autori su prikazali prisustvo više različitih jedinjenja koja učestvuju u izgradnji pasivnog sloja na površini Zn-Mn legura, predložili su razne mehanizme njihovog formiranja i opisali ulogu Mn u datim procesima.



Sl. 10. Anodne krive rastvaranja u 0,5 mol dm^{-3} NaCl za: 1) čist Zn, 2) Zn-Mn (6 at.% Mn) i 3) Zn-Mn (11 at.% Mn) [64].

U prisustvu Cl^--jona, korozioni produkt koji štiti površinu Zn-Mn legura je cink hidroksi-hlorid (ZHC). Ovo jedinjenje je mešovita so, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, sa proizvodom rastvorljivosti od $10^{-14,2}$ [65]. N. Boshkov i saradnici su pružili detaljan opis mehanizma po kome prisustvo Mn u Zn-Mn legurama menja njihovu korozionu stabilnost u hloridnoj sredini, potpomažući stvaranje ZHC [64]. Anodne polarizacione krive za te legure u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl imaju pasivnu oblast (sl. 10, krive 2 i 3), dok ta oblast nije prisutna na polarizacionoj krivoj za prevlaku od čistog Zn (sl. 10, kriva 1).Utvrđeno je da Mn pomaže stvaranje ZHC na površini korodirajućih Zn-Mn legura. Naime, ZHC nastaje rastvaranjem Zn u dva konsekutivna stupnja: prvi korak je nastajanje Zn(OH)C1 kao posledica rastvaranja Zn u neutralnoj ili slabo kiseloj sredini. Drugi stupanj uključuje delimičnu hidrolizu Zn(OH)C1 i formiranje ZHC. Odigravanje ovih stupnjeva u hloridnom rastvoru je moguće samo uz blago povećanje pH-vrednosti rastvora [43], a tome upravo doprinosi prisustvo Mn u Zn-Mn leguri. Naime, korozija Zn-Mn legure počinje reakcijom u kojoj se troše H^+-joni:

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2 \qquad (24)$$

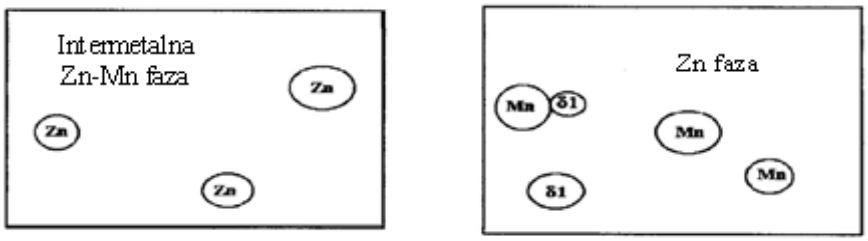
Nastali Mn^{2+}-joni mogu reagovati sa H^+- i Cl^--jonima i graditi male količine soli H_2MnC1_4, H_4MnO_4 ili H_2MnO_3, koje su baznog karaktera. Usled navedenih procesa, povećava se pH-vrednost rastvora u prielektrodnom sloju i stvaraju se optimalni uslovi za nastajanje ZHC [30] prema jednačini:

$$Zn^{2+} + 1,6\ OH^- + 0,4\ Cl^- \rightarrow Zn(OH)_{1,6}C1_{0,4} \qquad (25)$$

U uzorcima Zn-Mn legure koje su ispitivali N. Boshkov i saradnici, Mn se nalazio u dva oblika: kao čisti Mn sa kubnom kristalnom rešetkom i u intermetalnoj δ-ZnMn fazi, empirijske formule $MnZn_7$. Utvrđeno je da mogućnost stvaranja ZHC veoma zavisi od toga u kom obliku je prisutan Mn, kao i od homogenosti raspodele faza po površini. U leguri sa 11 at.% Mn, Mn se uglavnom nalazio u δ-ZnMn fazi koja je bila ravnomerno raspoređena po površini (sl. 11a), što je doprinelo stvaranju kompaktnog sloja ZHC. U leguri sa 6 at.% Mn, glavna faza je čist Zn (η-Zn faza), uz mestimičnu pojavu čistog Mn i veoma malo prisustvo δ-ZnMn faze (sl. 11b). Pošto veći deo Mn nije vezan u δ-ZnMn fazi, reakcija rastvaranja Mn (jednačina (24)) se odigrava intenzivnije, u njoj se ne rastvaraju samo atomi Mn sa površine već se rastvaranje odigrava i u dubini legure, a pored toga lokalna pH-vrednost se povećava više nego u prethodnom slučaju. Usled povišene pH-vrednosti, nakon rastvaranja Zn se ne formira

ZHC, već $ZnO{\cdot}H_2O$. Samo na retkim mestima, gde je bila prisutna intermetalna δ-faza, formirao se ZHC. Kao stabilniji sloj, ZHC postaje katodna površina, a anodne površine su faze Zn i Mn ispod sloja $ZnO{\cdot}H_2O$. Rastvaranjem anodnih mesta sloj $ZnO{\cdot}H_2O$ se uklanja sa površine. Stoga, iako postoji pasivna oblast na polarizacionoj krivoj (sl. 10), Zn-Mn legura sa 6 at.% Mn je manje koroziono stabilna u odnosu na čist Zn. Može se zaključiti da promena u sadržaju Mn od samo nekoliko procenata dovodi do velike promene u faznom sastavu, mehanizmu rastvaranja prevlake, sastavu korozionih produkata i njene korozione stabilnosti.

Ispitivanja Zn-Mn legura sa do 11 at.% Mn u rastvoru 1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 pokazala su da se u sulfatnom rastvoru anodnom polarizacijom ne može postići pasivacija legura, ali da su legure koroziono stabilnije od čistog Zn. Uzrok stabilnosti je sloj korozionih produkata koji može da sadrži sledeće mešovite soli: $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 5H_2O$, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 3H_2O$, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot H_2O$, $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 0{,}5H_2O$, $Zn_7(OH)_{12}SO_4 \cdot 4H_2O$ ili $Zn_4(OH)_6SO_4$, koje se nazivaju zajedničkim imenom cink hidroksi-sulfati (ZHS) [43]. Ova jedinjenja nastaju i tokom korozije čistog Zn, ali u mnogo manjoj količini [11]. N. Boshkov i saradnici su pretpostavili da je uloga Mn u stvaranju ZHS slična ulozi u stvaranju ZHC: Mn se kao elektronegativniji element preferencijalno rastvara iz Zn-Mn legure, blago povećava pH-vrednost u sloju blizu korodirajuće površine i stvara optimalne uslove za taloženje soli ZHS [11]. Ova jedinjenja imaju izuzetno nizak proizvod rastvorljivosti: na primer, za $Zn_4(OH)_6SO_4 \cdot 4H_2O$ on iznosi samo 10^{-57}, što omogućava zaštitu površine ispod korozionih produkata [30].



Sl. 11. Raspored faza u Zn-Mn leguri sa: a) 11 at.% Mn i b) 6 at.% Mn [64].
Zn faza.

Novija istraživanja u mešovitom rastvoru sastava 0,1 mol dm^{-3} NaCl + 0,1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 + 0,01 mol dm^{-3} $NaHCO_3$ pokazuju da Mn, prisutan i u veoma malim količinama (do 0,4 at.%), može znatno povećati korozionu stabilnost Zn [87]. U takvoj

Zn-Mn leguri, Mn se nalazi potpuno rastvoren u kristalnoj rešetki η-Zn faze. Produkt korozije Zn u razblaženim rastvorima NaCl ili Na_2SO_4 je porozni sloj ZnO [88], koji nastaje u reakcijama:

$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 \quad (26)$$

$$Zn(OH)_2 \rightarrow ZnO + H_2O \quad (27)$$

Kad su u rastvoru prisutni i HCO_3^--joni, može se odigravati povratna reakcija u kojoj nastaje Zn hidroksi-karbonat [89]:

$$5Zn^{2+} + 2HCO_3^- + 6H_2O = Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 + 8H^+ \quad (28)$$

Ispitivanja B. Zhanga i saradnika [87] su pokazala da veći procenat korozionih produkata u mešovitom rastvoru na uzorku čistog Zn predstavlja smeša ZnO + $Zn(OH)_2$, dok na uzorku Zn-Mn legure sa 0,4 at.% Mn, većinu produkta korozije čini jedinjenje $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$. Poslednje jedinjenje je odličan izolator i ima malu poroznost [90], tako da omogućava veću korozionu stabilnost Zn-Mn legure od čistog Zn. Pretpostavlja se da je uloga Mn u formiranju Zn hidroksi-karbonata takva da se on preferencijalno rastvara iz η-Zn faze prema reakciji (27) i pomera ravnotežu reakcije (31) u desnu stranu [87].

2.4.2.2. Inhibiranje redukcije agenasa korozije

Ispitivanja od strane različitih autora su pokazala da se često kao korozioni produkt na Zn-Mn legurama mogu naći i oksidi Mn, koji, zavisno od uslova u kojima se odigrava proces korozije, mogu biti različiti. Oksidi MnO, Mn_3O_4 i Zn_2MnO_4 nastaju kao rezultat atmosferske korozije Zn-Mn legura [91]. U hloridnoj korozionoj sredini mogu nastati MnO, MnO_2 i Mn_5O_8 na Zn-Mn legurama sa do 6 at.% Mn [92], dok se Mn_2O_3 stvara, kako na Zn-Mn legurama sa više od 30 at.% Mn [27], tako i na legurama sa do 2,5 at.% Mn [10, 13].

Za skoro svaki od oksida mangana je pokazano da ima ulogu u korozionoj zaštiti Zn-Mn legura. Potenciodinamička merenja su pokazala da ovi oksidi inhibiraju katodni proces redukcije kiseonika, što je razumljivo kada se zna da oksidi mangana nisu poluprovodnici kao ZnO, već su dobri izolatori [91]. Pored toga, oksidi mangana inhibiraju nastajanje poroznih slojeva ZnO i $Zn(OH)_2$ i favorizuju stvaranje mešovitih

baznih soli Zn, čime se povećava stabilnost pasivnog zaštitnog sloja na Zn-Mn legurama [92].

2.4.2.3. Efekat dopiranja

Pored dokazane uloge Mn u nastajanju korozionih produkata male rastvorljivosti i dobrih izolatorskih svojstava, postoji još jedna teorija koja objašnjava povećanu korozionu stabilnost Zn-Mn legura. Naime, Mn ima visoku rastvorljivost u kristalnoj rešetki ZnO [93] i zato može znatno da smanji koncentraciju unutrašnjih donora u rešetki ZnO (jona Zn^{2+} i kiseoničnih šupljina), odnosno, predstavlja dopirajući element. Pokazano je da elektronska svojstva površinskog sloja ZnO imaju veliki uticaj na koroziono ponašanje Zn i njegovih legura [94]. ZnO je poluprovodnik n-tipa, pri čemu su poluprovodna svojstva ovog tipa posledica viška Zn u nestehiometrijskom jedinjenju $Zn_{1+\delta}O$, gde je $\delta > 1$ [94]. Brzina redukcije kiseonika može zavisiti od poluprovodnih svojstava filma ZnO. Obzirom da prisustvo dopirajućeg elementa, Mn, može da menja elektronska svojstva ovog sloja, odnosno njegovu provodljivost, ono takođe utiče i na brzinu redukcije kiseonika na površini ZnO [95]. Iz navedenih razloga, u korozionim sredinama gde je glavni korozioni produkt ZnO, prisustvo Mn može biti uzrok pasivacije Zn [87].

Prethodan pregled literature pokazuje da prisustvo Mn u Zn-Mn legurama može na različite načine da utiče na povećanje korozione stabilnosti tih legura. Pošto je proces korozije prevashodno površinska pojava, na korozionu otpornost Zn-Mn legura utiče više parametara: morfologija površine prevlaka, njena hrapavost, deformacije u kristalnoj rešetki, kao i hemijski i fazni sastav Zn-Mn legura [17]. Navedena svojstva zavise od parametara elektrohemijskog taloženja.

2.5. ZAŠTITA METALA ORGANSKIM PREVLAKAMA

Organske prevlake su najrašireniji vid zaštite metala od korozije zbog niza prednosti: mogućnost dobijanja širokog opsega strukture i sastava prevlaka, ravnomerna zaštita po ivicama, uglovima i unutrašnjosti predmeta, lako kontrolisanje debljine

prevlake, jednostavna obnova oštećenih mesta na premazu i malo zagađenje okoline [83].

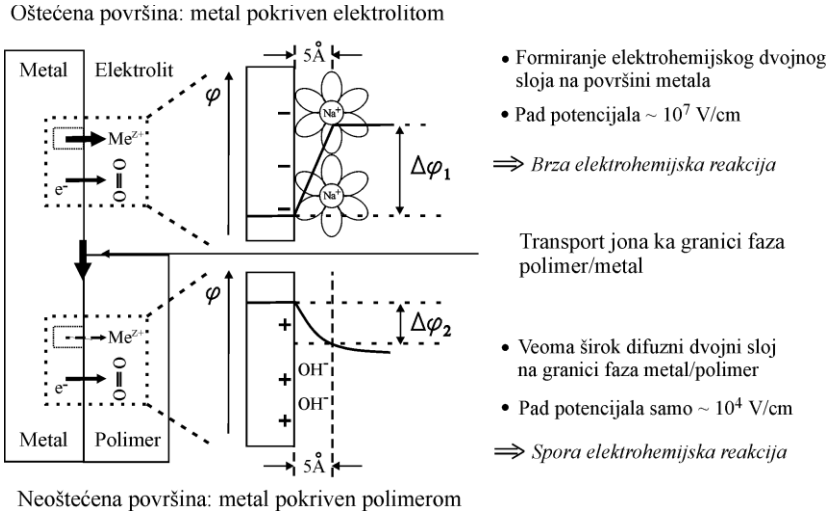
U zaštiti metala od korozije organska prevlaka treba da ima sledeće funkcije [96]:

1. da bude barijera za transport jona iz korozione sredine do površine metala;

2. da blokira jonske puteve između lokalnih anoda i katoda duž granice faza metal/polimer i

3. da bude nosilac koroziono aktivnih pigmenata i inhibitora koji se oslobađaju u slučaju oštećenja prevlake

Sl. 12 prikazuje uticaj organske prevlake na elektrodni potencijal i veličinu elektrohemijskog dvojnog sloja na površini metala. U slučaju dodira metala sa elektrolitom, metal se rastvara velikom brzinom usled jakog električnog polja (10^7 V cm^{-1}) koje uzrokuje razlika potencijala na granici metal/elektrolit (elektrodni potencijal). Nasuprot tome, na metalu pokrivenom organskom prevlakom primećuje se veoma širok difuzni dvojni sloj, pa je rastvaranje metala inhibirano. Da bi došlo do korozije metala zaštićenog prevlakom, molekuli vode, kiseonika i joni elektrolita moraju da prodru do granice faza metal/prevlaka. Difuzija nabrojanih agenasa korozije se odigrava kroz pore i puteve unutar polimernog filma, tako da i metal sa prevlakom posle izvesnog vremena počinje da korodira [96].



Sl. 12. Šematski prikaz oblika dvojnog sloja za a) metal u dodiru sa elektrolitom i b) metal sa organskom prevlakom [7].

2.5.1. Kataforetsko taloženje organskih prevlaka

Elektroforetsko taloženje organske prevlake je proces u kome se električno provodan supstrat uranja u vodeni rastvor polimera koji sadrži delimično neutralisane funkcionalne grupe i predstavlja polielektrolit. Elektroforetsko taloženje može biti anodno (anaforetsko) i katodno (kataforetsko). Kataforetsko taloženje ima niz prednosti [83]: na katodi se ne odigrava rastvaranje metalnog supstrata tako da se dobijaju kvalitetnije prevlake, dok izdvojeni vodonik na katodi ne reaguje sa nastalom prevlakom.

U kataforetskom postupku se koriste polimeri koji sadrže primarne, sekundarne i tercijarne amino grupe ili kvarterne amonijum-, sulfonijum- ili fosfonijum- grupe, neutralisane organskim ili mineralnim kiselinama. Polimeri koji se najčešće koriste za kataforetsko taloženje sadrže neproreagovale amino grupe. Sadržaj ovih amino grupa je usklađen sa hidrofobno-hidrofilnim karakterom ostalih delova makromolekula, tako da budu zadovoljena dva uslova: da je polimer rastvoran u vodi ili da može da se disperguje u vodi kada su amino grupe neutralisane nekom kiselinom i stvorene soli delimično prešle u oblik jona, a da postaje nerastvoran u vodi kada su amino grupe slobodne i nejonizovane. Prema tome, može se reći da se sistem za kataforetsko taloženje sastoji od vode kao rastvarača, polimera duž čijih lanaca su raspoređene amino grupe i kiseline (mineralne ili organske).

Katjonski polimeri, koji se koriste za kataforetsko taloženje, imaju micelarnu koloidnu strukturu. Dimenzije micela su između 6 i 140 nm, što zavisi od koncentracije rastvorenih grupa. Same micele predstavljaju agregate od 30 do 50 individualnih molekula [97].

Kataforetsko taloženje organske prevlake ne nastupa trenutno pod dejstvom napona ili električne struje, već je potrebno određeno vreme da se u graničnom sloju oko katode uspostave neophodni uslovi za taloženje. Kada se kroz rastvor polimera propusti električna struja odigravaju se sledeći procesi [83]:

1. elektroforeza – pod dejstvom električnog polja pozitivne micele se kreću prema katodi

2. reakcije na katodi: redukcija vode $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (29)

taloženje polimera $R^+ + OH^- \rightarrow film$ (30)

3. reakcija na anodi: oksidacija vode $2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2 + 4e$ (31)

4. elektroosmoza – usled velikog gradijenta potencijala kroz film, anjoni i molekuli vode izlaze iz filma migrirajući prema anodi, tako da dobijene prevlake sadrže manje od 10 mas.% vode.

Dakle, u prvoj fazi dolazi do izdvajanja vodonika, što povećava vrednost pH u prikatodnom sloju, da bi u drugoj fazi došlo do elektrokoagulacije organske prevlake na površini elektrode. Kritična vrednost pH za mnoge sisteme iznosi 11,90 [5]. Ovako formirana organska prevlaka se zatim ispira destilovanom vodom i peče na 120 – 200 ^oC, pošto su u pitanju termoočvršćavajuća premazna sredstva.

Katjonski polimeri koji sadrže amino grupe imaju najveći komercijalni značaj. Kao supstituenti u lancu mogu biti akrilni i vinilni kopolimeri, epoksidne smole, akrilati, poliamidi, poliuretani i njihove kombinacije. Najveći značaj imaju polimeri na bazi epoksidnih smola.

2.5.1.1 Parametri kataforetskog taloženja

Zaštitna svojstva prevlake dobijene kataforetskim taloženjem zavise od debljine prevlake, na koju utiče više različitih parametara taloženja: vreme taloženja, napon, temperatura kupatila, koncentracija polimera u rastvoru i pH-vrednosti rastvora.

Debljina prevlake linearno raste sa porastom napona taloženja, koji može biti u intervalu od 50 do 500 V. Za taloženje epoksidne prevlake na čeliku dobrih zaštitnih svojstava, optimalni napon je 250 V [98]. Međutim, za svaki dati sistem za elektroforetsko taloženje postoji neki minimalni napon i odgovarajuća debljina prevlake, iznad koje dolazi do povećanja poroznosti, smanjenja moći prodiranja, pa čak i do odvajanja prevlake sa površine elektrode. Taj karakteristični napon je poznat pod nazivom napon probijanja i predstavlja neželjeni efekat u procesu elektroforetskog taloženja. Iz ovog razloga napon taloženja za većinu sistema nije veći od 300 V [99].

Sa povećanjem koncentracije polimera u rastvoru debljina prevlake takođe linearno raste zato što se povećava količina jona polimera u difuzionom sloju uz elektrodu. Međutim, povećanjem koncentracije raste i viskoznost rastvora pa se smanjuje brzina kretanja čestica polimera prema katodi. Isuviše visoka koncentracija polimera može toliko povećati viskoznost da se smanji brzina taloženja prevlake. Zato

postoji optimalna koncentracija polimera za najbrže taloženje prevlake, i ona za epoksidne prevlake na čeliku iznosi 8 – 15 mas.% [98].

Sledeći parametar koji utiče na debljinu prevlake je temperatura kupatila. Povećanje temperature ubrzava disocijaciju vode i polimernih čestica, migraciju čestica, a sa druge strane smanjuje viskoznost rastvora. Zato debljina prevlake raste i sa povećanjem temperature. Epoksidne prevlake na čeliku imaju najbolja svojstva kada se talože na temperaturi 25 – 27 ^{o}C. Brzina taloženja prevlake je veoma smanjena na temperaturi ispod 15 ^{o}C, a na temperaturi iznad 35 ^{o}C dolazi do isparavanja organskih sastojaka rastvora [83].

U uslovima konstantnog napona, debljina prevlake u početku naglo raste sa vremenom taloženja, a zatim sve sporije. Prilikom taloženja epoksidne prevlake na čeliku, granična vrednost debljine se dostiže u periodu od 1 – 3 minuta [97] i zato je ovo optimalni opseg vremena taloženja.

2.5.1.2 Uticaj supstrata na svojstva kataforetski taložene epoksidne prevlake

Pored parametara kataforetskog taloženja (napon, temperatura i vreme taloženja), zaštitna svojstva epoksidnih prevlaka zavise i od vrste i modifikacije supstrata na koji se nanose. Svojstva supstrata koja znatno utiču na svojstva epoksidne prevlake su hrapavost i kvašljivost supstrata, brzina izdvajanja vodonika iz polimera kao i lokalno zagrevanje supstrata u toku kataforetskog taloženja [5, 83].

Kada se na radnu elektrodu na početku procesa kataforetskog taloženja dovede određena vrednost napona, u indukcionom periodu pre taloženja epoksidne prevlake, odigrava se samo elektroliza vode uz intenzivno izdvajanje vodonika. Da bi počeo proces taloženja epoksidne prevlake, pH-vrednost u prikatodnom sloju mora dostići vrednost 11,90 [5]. Međutim, od vrste supstrata zavisi brzina izdvajanja vodonika i količina izdvojenog gasa. Pokazano je da ako se u toku taloženja izdvaja više gasa, nastala epoksidna prevlaka će biti poroznija [100]. Sa druge strane, formira se veliki broj vodoničnih veza između izdvojenog vodonika na podlozi i kiseonika u polimernim lancima tek istaložene prevlake, tako da iako je prevlaka poroznija, njena termička stabilnost je povećana [101].

Pošto je za vreme kataforetskog taloženja vrednost pH u prikatodnom sloju visoka, amfoterni metali (Al, legure Zn) u takvoj sredini nisu stabilni već se hemijski rastvaraju. Reakcije alkalne korozije stvaraju dodatne količine vodonika na katodi. Pored toga, na površini katode nastaju različiti oksidi i hidroksidi, koji utiču na svojstva epoksidne prevlake [102].

Sledeća karakteristika metalnog supstrata koja znatno utiče na svojstva kataforetske prevlake, je njegova termička provodljivost [103]. Visoka vrednost napona greje površinu supstrata. Ako supstrat slabo provodi toplotu, njegova površina se može zagrejati do visoke temperature, što za posledicu ima lakše vezivanje molekula vodonika u mehuriće, može doći do isparavanja rastvarača, pa čak i do toga da se epoksidna prevlaka delimično zapeče još u toku taloženja [103]. Sve to uzrokuje kasniju pojavu pora u prevlaci, i zato je dobro da supstrat ima što veću toplotnu provodljivost.

Uticaj supstrata na epoksidnu prevlaku se ne manifestuje samo u toku kataforetskog taloženja, već tokom celog životnog veka prevlake. Naime, u toku izlaganja korozionom agensu, elektrolit nakon određenog vremena prolazi kroz pore epoksidne prevlake i dolazi do supstrata. Za različite supstrate, različiti korozioni produkti se formiraju ispod epoksidne prevlake, sa različitom sklonošću upijanju vode i različitom zapreminom. Prema tome, od supstrata zavisi brzina odvajanja epoksidne prevlake u toku korozije [83].

Na kraju treba naglasiti da adhezija epoksidne prevlake znatno zavisi od hrapavosti supstrata i kvašljivosti supstrata emulzijom epoksidne smole. Na osnovu podataka u literaturi, adhezija će biti jača na supstratu koji ima veću hrapavost i bolju kvašljivost emulzijom epoksidne smole [104].

2.6. METODE KARAKTERIZACIJE PREVLAKA

Moderne metode karakterizacije zaštitnih prevlaka na metalnom supstratu se mogu podeliti na elektrohemijske i neelektrohemijske. Pomoću neelektrohemijskih metoda se analizira morfologija površine, hemijski i fazni sastav prevlaka, dok elektrohemijske metode služe za karakterizaciju procesa taloženja metala ili organske prevlake, i ispitivanje korozione postojanosti prevlaka.

2.6.1. Metode za ispitivanje morfologije površine

2.6.1.1. Mikroskopija međuatomskih sila (AFM)

AFM metoda se temelji na pojavi da se između dva atoma dovedena na dovoljno malu udaljenost javlja odbojna sila. Rad AFM uređaja se zasniva na merenju sile između površine uzorka i vrha igle koja se nalazi na fleksibilnom nosaču. U osnovnom obliku rada uređaja dolazi do savijanja nosača tokom skeniranja, što je posledica sile interakcije između površine uzorka i vrha igle. Sile koje dovode do savijanja nosača mogu biti: van der Waals-ove, elektrostatičke, frikcione ili magnetne [105]. Efektivni prečnik vrha igle se kreće od jednog atoma do nekoliko mikrometara. Zato se tehnika može primeniti za dobijanje prikaza površina sa dimenzijama manjim od talasne dužine vidljive svetlosti.

AFM tehnika omogućava dobijanje topografskih slika površine elektrode, kao i lokalna merenja sile u zavisnosti od rastojanja između vrha igle i površine. Pomoću AFM tehnike se mogu videti karakteristike površine na molekulskom i atomskom nivou. AFM metoda ima niz prednosti u odnosu na druge mikroskopske metode: uz jednostavnu pripremu uzorka ona pruža mogućnost da se uoče i prate dešavanja u tri dimenzije, mogućnost *in-situ* snimanja, snimanja u tečnosti, kontrolisanje temperature uzorka tokom snimanja, mogućnost analiziranja provodnih i neprovodnih uzoraka i analizu digitalne slike odgovarajućim programom [106]. AFM tehnika je pogodna za ispitivanje topografije elektrohemijski taloženih prevlaka jer omogućava ispitivanje kristalnih zrna i aglomerata kristala, mikrohrapavost, kao i promene u mikrostrukturi [107].

2.6.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Umesto vidljive svetlosti i optičkih sočiva, elektronski mikroskop koristi zrak elektrona. Pošto je talasna dužina elektrona znatno kraća od one fotona vidljive svetlosti, granica rezolucije elektronskog mikroskopa je puno manja od one kod svetlosnog mikroskopa: oko 0,1 – 0,2 nm elektronskog mikroskopa u poređenju sa oko 200 – 350 nm kod svetlosnog mikroskopa. Stoga je i uvećanje uzorka takođe veće: do

100 000 puta kod elektronskog mikroskopa, u poređenju sa 1000 - 1500 puta kod svetlosnog mikroskopa.

Skenirajući elektronski mikroskop skenira površinu preparata i oblikuje sliku otkrivajući elektrone koji se odbijaju od spoljne površine preparata. Deo reflektovanih elektrona se sakuplja u odgovarajućem detektoru, čime se na ekranu stvara slika površine uzorka. Svaka tačka na uzorku u koju je udario snop elektrona se u vidu slike prenosi direktno na ekran [105].

Slično AFM tehnici, prednost SEM tehnike je u visokoj rezoluciji, kao i mogućnosti analize digitalne slike odgovarajućim programom.

2.6.2. Metode za ispitivanje hemijskog sastava

2.6.2.1. Energetska disperziona atomska analiza (EDX)

EDX metoda služi za određivanje sadržaja hemijskih elemenata na površini ispitivanog uzorka. Zasniva se na principu da svaki hemijski element ima jedinstvenu strukturu atoma, i stoga formira jedinstven skup linija na spektru emitovanih X-zraka. Da bi atomi sa uzorka emitovali X-zrake, uzorak se stimuliše snopom elektrona, protona ili X-zraka iz spoljašnjeg izvora. Kada snop zraka sa spoljnog izvora dođe u interakciju sa atomom na uzorku, on izbija elektrone sa nižih elektronskih ljuski, dok elektroni sa viših ljuski popunjavaju niže. Rezultat prelaska elektrona na niže ljuske su X-zraci. Broj i energija emitovanih X-zraka se mogu meriti pomoću spektrometra, i te veličine se razlikuju za svaki hemijski element, što omogućava kvalitativnu i kvantitativnu elementarnu analizu [55].

2.6.2.2. Atomska apsorpciona spektroskopija (AAS)

AAS je tehnika za određivanje koncentracije pojedinačnih rastvorenih elemenata u tečnom ili čvrstom uzorku, i može se koristiti za analizu koncentracije preko 70 različitih metala u jednom uzorku [108]. Ova tehnika je zasnovana na Lamber-Berovom (Lambert, Beer) zakonu.

Na početku ispitivanja, uzorak se uvodi u atomizer, čija je uloga da sve elemente iz uzorka prevede u gasovito i atomsko stanje. Elektroni atoma u atomizeru se za kratko vreme mogu premestiti u više orbitale, apsorbujući odgovarajuću količinu energije, tj. svetlost date talasne dužine koja se dovodi sa spoljnog izvora. Ova količina energije je specifična za pojedini elektronski prelaz u pojedinom elementu, i svaka talasna dužina odgovara samo jednom elementu, što ovoj metodi obezbeđuje selektivnost. Stoga je, prema Lamber-Berovom zakonu, moguće izračunati koliko je elektronskih prelaza postojalo u određenom merenju, odnosno koliku količinu energije su apsorbovali atomi iz uzorka, i na osnovu toga je dobijeni signal proporcionalan koncentraciji merenog elementa.

AAS omogućava određivanje ukupnog hemijskog sastava Zn-Mn legure, tako što se celokupna masa prevlake rastvori u koncentrovanom rastvoru HCl. Ukoliko se elementarni sastav legure razlikuje na površini prevlake i po njenoj dubini, podatak o sastavu određen AAS tehnikom, razlikovaće se od rezultata dobijenih tehnikama kojima se određuje elementarni sastav na površini uzorka (EDX, XPS) [12].

2.6.3. Ispitivanje kristalnog sastava legure

Najzastupljenija metoda za određivanje kristalne strukture materijala je rendgenska difrakcija. Pravilan geometrijski raspored atoma u kristalnim supstancama definisan je oblikom i veličinom elementarne ćelije, kao i rasporedom atoma unutar elementarne ćelije. Određeni tip kristalne ravni se definiše tzv. Milerovim indeksima (*h k l*), koji predstavljaju recipročne vrednosti odsečaka koje ravan daje sa kristalografskim osama. Kao jedinična vrednost odsečka na određenoj osi uzima se dužina odgovarajuće ivice jedinične ćelije i pomoću Milerovih indeksa moguće je definisati rastojanje između susednih ravni za ortogonalne sisteme (kubne, tetragonalne i ortorombične) [109].

Interakcija rendgenskih zraka (talasne dužine λ) i kristala u kome je rastojanje između kristalnih ravni atoma jednako talasnoj dužini zračenja dovodi do rasipanja X-zraka. Kristal se ponaša kao trodimenzionalna difrakciona rešetka [109]. Rezultat rasipanja X-zraka na kristalu može se predstaviti kao refleksija od strane skupova paralelnih ravni kristalne rešetke. Reflektovani zraci od strane atoma jedne ravni su pod

istim uglom kao i upadni i nalaze se u fazi. Odbijeni talasi sa susednih, odnosno paralelnih ravni, su u fazi kada je razlika njihovih puteva jednaka celobrojnom proizvodu talasnih dužina ($n\lambda$).

Talasna dužina rendgenskog zračenja sa bakarne anode, λ, iznosi $1{,}5418 \cdot 10^{-10}$ m. Kristalna struktura ispitivanog materijala, ukoliko se ne radi o sitnozrnim materijalima, može da se odredi na osnovu parametara kristalne rešetke, određenih rendgenskom difrakcijom. Ispitivanja faznog sastava elektrohemijski formiranih legura rendgenskom difrakcijom pokazala su da je veličina zrna najčešće od 0,1 do 100 μm [109], dok je kod izvesnog broja legura određivanje faznog sastava otežano, jer se dobijaju veoma sitnozrni talozi pa ova ispitivanja mogu pogrešno da ukažu na prisutnu amorfnu strukturu [110]. Metoda rendgenske difrakcije omogućava identifikaciju različitih kristalnih faza u prevlaci Zn-Mn legure, merenje procentualne zastupljenosti faza, kao i merenje veličine kristalnih zrna primenom Šererove jednačine [109].

2.6.4. Linearna i ciklična voltametrija

Ciklična voltametrija je najčešće korišćena prelazna (nestacionarna) metoda za ispitivanje elektrohemijskih reakcija. Ona se sastoji u tome da se potencijal elektrode menja konstantom brzinom između vrednosti E_1 i E_2 i zatim ponovo do početne vrednosti E_1. Istovremeno se beleži zavisnost struje od vremena tokom promene potencijala elektrode. S obzirom da je vremenska osa istovremeno i osa potencijala, uobičajeno je da se rezultati prikazuju kao zavisnost struje od potencijala. Ovakav način prikazivanja omogućava de se odmah uoči potencijal elektrode na kome se odigrava elektrohemijska reakcija. Zavisnost struje od potencijala elektrode naziva se ciklični voltamogram.

Ukoliko se snimanje voltamograma završi na potencijalu E_2, metoda se naziva linearna voltametrija, a dobijeni zapis struja - potencijal linearni voltamogram. Mnogi podaci o elektrohemijskoj reakciji mogu da se dobiju samo iz kompletnog cikličnog voltamograma, pa se najčešće koristi varijanta ciklične voltametrije, dok linearna voltametrija služi uglavnom kao stacionarna (ili tačnije kvazistacionarna) metoda uz primenu male brzine linearne promene potencijala (tipično oko 1 mV s^{-1}) [111].

Ciklična voltametrija je metoda koja je dragocena za kvalitativni opis jedne elektrohemijske reakcije i gotovo uvek se koristi na početku ispitivanja novog sistema. Ona pokazuje na kom potencijalu reakcija počinje, ukazuje na stepen reverzibilnosti reakcije, na prisustvo konsekutivnih elektrohemijskih stupnjeva u mehanizmu reakcije, na prisustvo hemijskih stupnjeva, kao i na njihov redosled. Analizom cikličnih voltamograma se takođe može utvrditi da li su učesnici u reakciji rastvorni u elektrolitu ili su adsorbovani na elektrodi, a ako su adsorbovani, koji tip adsorpcije je prisutan [111].

2.6.5. Metode za ispitivanje korozione postojanosti prevlaka

2.6.5.1. Merenje potencijala otvorenog kola

Metoda podrazumeva praćenje promene potencijala otvorenog kola (korozionog potencijala) sa vremenom dejstva korozionog agensa. Obično se korozioni potencijal meri sve dok se ne dostigne vrednost korozionog potencijala supstrata, što ukazuje da je prevlaka izgubila svoja zaštitna svojstva i da počinje korozija supstrata [7].

2.6.5.2. Polarizaciona merenja

Polarizaciona merenja se koriste za određivanje gustine struje korozije, j_{kor}. Merenje predstavlja metodu linearne voltametrije, pošto se potencijal elektrode, odnosno uzorka čija se koroziona postojanost ispituje, pomera od katodnog potencijala E_1 prema anodnom potencijalu E_2, malom brzinom, od obično 0,2 mV s^{-1} [111]. Gustina struje korozije se određuje iz preseka ekstrapoliranih linearnih delova anodne i katodne Tafelove prave.

2.6.5.3. Polarizaciona otpornost

Polarizaciona otpornost, R_p, se računa iz nagiba polarizacione krive ($\Delta E/\Delta j$) u blizini korozionog potencijala (± 10 mV). Veza između gustine struje korozije i R_p je data Štern-Gerijevom jednačinom, gde su b_a i b_k anodni i katodni Tafelovi nagibi [17]:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2{,}303\left(b_a + b_k\right)R_p} \qquad (32)$$

2.6.6. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Kod SEI metode elektrodi se nameće periodično promenljivi potencijal sinusnog oblika. Njegova amplituda mora biti mala (oko ± 5 mV), a on može oscilovati oko ravnotežnog potencijala (odnosno potencijala otvorenog kola) ili biti superponiran na neku drugu konstantnu vrednost potencijala. Odgovor elektrode na ovakav ulazni signal će biti periodično promenljiva struja, takođe sinusnog oblika, ali fazno pomerena u odnosu na nametnuti talas potencijala. Odnos potencijala i struje predstavlja novu fizičku veličinu koja se naziva impedancija. Njena vrednost zavisi od odnosa amplituda potencijala i struje i razlike u fazi između ove dve sinusne funkcije [111].

Jedno električno kolo je potpuno definisano ako je poznata zavisnost njegove impedancije od frekvencije promene potencijala. Tako je cilj SEI da se eksperimentalno odredi zavisnost impedancije ispitivane elektrode od frekvencije nametnutog sinusnog potencijala male amplitude. Ovi podaci se uz pomoć teorije električnih kola mogu prevesti u ekvivalentno kolo elektrode, a matematičko modelovanje granice faza elektroda/elektrolit daje fizičko značenje pojedinim elementima kola. Tako na primer, elektrohemijski dvojni sloj se može predstaviti kondenzatorom, a otpor koji granica faza pruža odigravanju elektrohemijske reakcije, otpornikom. SEI daje i mnogo šire mogućnosti, pa se iz pažljivo vođenog eksperimenta, pored kapacitivnosti dvojnog sloja i otpornosti prenosu naelektrisanja, može doći i do podataka o difuziji učesnika u reakciji, prisustvu adsorbovanih intermedijera i stepenu pokrivenosti elektrode, poroznosti elektrode, karakteristikama polimernog filma na elektrodi itd. [111].

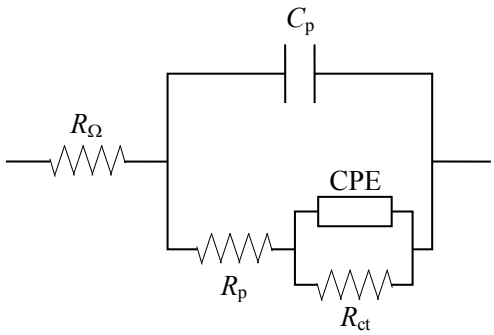
SEI metoda se koristi za karakterisanje elektrohemijskog taloženja metalnih prevlaka kao i za merenje korozione postojanosti zaštitnih neorganskih i organskih prevlaka na metalnom supstratu [112, 113]. Osnovna uloga SEI u karakterisanju zaštitnih prevlaka je da obezbedi informacije o karakteristikama zaštitnog sistema, kao što su prisustvo defekata, adhezija, barijerna ili žrtvujuća svojstva prevlake, kao i mogućnost određivanja početka i praćenja procesa korozije. Da bi se dobili ovi rezultati potrebno je iz SEI merenja izdvojiti one podatke koji se odnose na prevlaku, od onih

koji se odnose na metalni supstrat. Ovo se postiže odabirom odgovarajućeg ekvivalentnog električnog kola, koje bi kao model odgovaralo eksperimentalnim rezultatima. Tako na primer, pomoću električnog kola na sl. 13 se mogu opisati i organske i metalne prevlake.

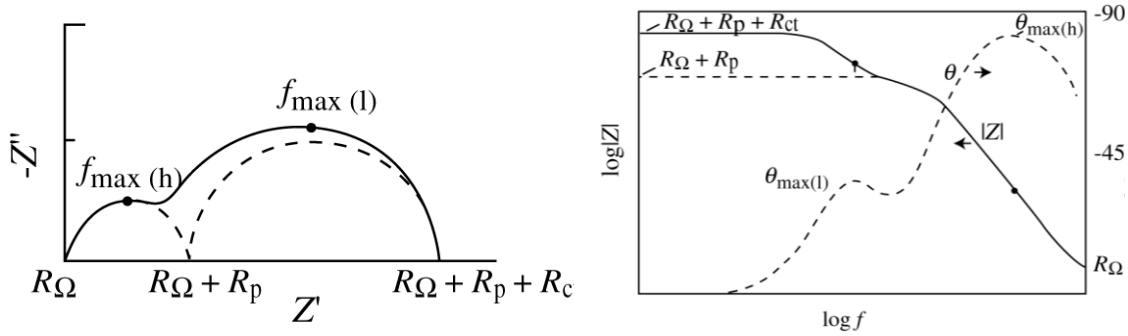
Kvazi idealna organska prevlaka, na kojoj nema procesa korozije, ponaša se kao kondenzator u čitavom opsegu ispitivanih frekvencija [114]. Realna organska prevlaka, koja podleže procesima korozije, odstupa od idealnog slučaja usled postojanja provodnih oblasti u prevlaci i može da se opiše ekvivalentnim električnim kolom na sl. 13, gde su R_Ω –otpornost elektrolita, R_p – otpornost elektrolita u porama prevlake, C_p – kapacitivnost prevlake, R_{ct} – otpornost prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal – elektrolit, *CPE* – element sa konstantnim faznim uglom, koji predstavlja ostale elektrohemijske fenomene na graničnoj površini metal – elektrolit tj. kapacitivnost električnog dvojnog sloja, C_{dl} i difuzione procese. Idealizovani dijagrami u kompleksnoj ravni i Bodeovi dijagrami koji bi odgovarali realnom sistemu metal – organska prevlaka prikazani su na sl. 14a i b [83].

Identično ekvivalentno kolo onom prikazanom za organske prevlake (sl. 13) se često primenjuje i za karakterizaciju metalnih prevlaka. U ovom slučaju, paralelne veze R_p – C_p i R_{ct} – *CPE* opisuju proces korozije supstrata u dodiru sa elektrolitom kada je metalna prevlaka porozna, ili proces korozije same prevlake pokrivene zaštitnim slojem produkata korozije [115].

Pri ispitivanju zaštitnih svojstava organskih ili metalnih prevlaka, fitovanjem parametara električnog kola prikazanog na sl. 13 mogu da se dobiju vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake kao i vrednosti otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal – elektrolit.



Sl. 13. Ekvivalentno električno kolo za sistem metal – organska prevlaka u elektrolitu.



Sl. 14. a) Dijagram u kompleksnoj ravni i b) Bodeov dijagram za ekvivalentno električno kolo sistema metal – prevlaka prikazanog na sl. 13 [83].

2.6.7. Ispitivanje zaštitnih svojstava organskih prevlaka

Organskim prevlakama mogu da se odrede sledeća fizičko-mehanička svojstva: debljina, adhezija, elastičnost, tvrdoća, savitljivost, sjaj, boja, otpornost prema udaru [83]. Pored spektroskopije elektrohemijske impedancije, najvažnije metode za ispitivanje zaštitne sposobnosti organskih prevlaka su ispitivanje adhezije prevlake i sorpciona merenja.

2.6.7.1. Ispitivanje adhezije organske prevlake

Adhezija (prianjanje) se javlja na dodiru emulzije i podloge na kojoj se formira prevlaka, a rezultat je uspostavljanja vodoničnih i Vandervalsovih veza između njih. Adhezija predstavlja rad koji je potrebno utrošiti za odvajanje prevlake od podloge. „Savršena“ adhezija bi bila u slučaju da je veza između atoma prevlake i podloge jača od veze između atoma u prevlaci i atoma u podlozi [23]. Do slabe adhezije prevlake za podlogu uglavnom dolazi kada površina na koju će biti naneta prevlaka nije dobro odmašćena, ili dekapiranjem nije odstranjen oksidni ili pasivan sloj sa površine podloge. Ispitivanje adhezije može da se vrši raznim metodama, a jedna od kvantitativnih metoda je metoda otkidanja prevlake ("pull-of" test).

Ispitivanje adhezije otkidanjem se zasniva na merenju sile pri kojoj dolazi do otkidanja prevlake. U osnovi aparature je pečatnik koji predstavlja čelični cilindar, čija se jedna strana lepi na ispitivanu površinu, a druga stavlja na uređaj za kidanje. Poseban

deo aparature čini deo za centriranje u koji se stavlja pečatnik nalepljen na uzorak. Zahvaljujući njemu upotrebljena sila za odvajanje deluje uniformno na kontaktnu površinu kroz osu nosača. Prilikom kidanja deluje se silom istezanja u pravcu normalnom na površinu uzorka. Povećanje napona istezanja ne bi trebalo da bude veće od 1 MPa s^{-1}, tako da do otkidanja dođe u vremenu od 90 s (prema ISO standardu) odnosno 100 s (prema ASTM standardu). S obzirom da sila kidanja zavisi od površine kidanja, tj. od veličine pečatnika, potrebno je silu svesti na jačinu na kidanje, σ:

$$\sigma = 4F/D^4\pi \qquad (33)$$

gde je *F* sila kidanja i *D* prečnik pečatnika. Jačina na kidanje se izražava u MPa (isto što i N mm^{-2}). Rezultat ispitivanja, osim brojne vrednosti jačine na kidanje, obuhvata opis površine odvajanja, tačnije procentualno učešće pojedinih površina u sistemu pečatnik-podloga.

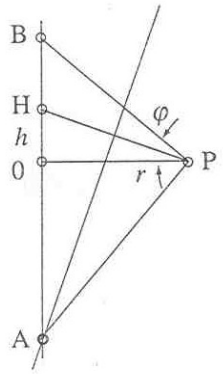
Na adheziju utiču kvašljivost površine emulzijom, orijentacija makromolekula vezivnog sredstva kao posledica njihove polarnosti, pokretljivost i molarna masa makromolekula vezivnog sredstva, hrapavost i priprema površine i debljina prevlake [83].

2.6.7.2. Moć razlivanja emulzije epoksidne smole i ugao kvašenja

Kvašenje površine podloge emulzijom epoksidne smole je osnovni uslov za formiranje prevlake [83]. Kvašenje se posmatra kao pojava uzajamnog dejstva komponenti sistema na granici faza. Kinetički posmatrano, kvašenje predstavlja razlivanje tečnosti na čvrstoj površini.

Za ocenu moći razlivanja se koristi vizuelna metoda, kao i metoda merenja ugla kvašenja [116]. Merenje ugla kvašenja metodom kapljice zasniva se na određivanju profila kapi emulzije epoksidne smole, tj. na merenju visine i prečnika kapi. Ugao kvašenja se određuje geometrijskom konstrukcijom tako što se na apscisu nanosi poluprečnik, *r*, a na ordinatu visina kapi, *h* (sl. 15). Zatim se konstruiše simetrala duži HP koja preseca ordinatnu osu u tački A, pa se na pravu PA, u tački P, povuče normala i produži do preseka sa ordinatom (tačka B). Ugao kvašenja je jednak uglu koji zaklapaju prave OP i PB. Postupak se primenjuje na kap u miru, kada su sile površinskih napona na granicama tečnost – vazduh, tečnost – čvrsto telo i vazduh – čvrsto telo u ravnoteži.

Od ugla kvašenja, odnosno od moći razlivanja emulzije epoksidne smole na površini koja se štiti od korozije, zavise adhezija formirane prevlake, a time i njena postojanost.



Sl. 15. Određivanje ugla kvašenja grafičkom metodom [116].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. ELEKTRODE

Korišćene su sledeće radne elektrode:

1) Radna elektroda za taloženje Zn-Mn legura, u cilju određivanja njihovog hemijskog sastava i kristalne strukture metodom rendgenske difrakcije, za ispitivanje morfologije optičkim i elektronskim mikroskopom, kao i ispitivanje korozione stabilnosti, bila je pločica od čelika ISO 57, dimenzija 1 × 1, 2 × 2 ili 3 × 3 cm. Pre taloženja prevlake, pločica je polirana abrazivnim papirima No 600, 800 i 1200, ispirana destilovanom vodom, odmašćivana u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu tokom 30 s, ispirana destilovanom vodom i nagrizana u rastvoru HCl 50 vol.% tokom 10 s, ispirana destilovanom vodom i stavljena u rastvor za taloženje.

2) Za elektrohemijsku karakterizaciju procesa taloženja (polarizaciona merenja) i određivanje iskorišćenja struje tokom taloženja, korišćena je čelična pločica zaštićena sa jedne strane i po ivicama dvokomponentnim epoksidnim lepkom, tako da je samo jedna strana pločice (dimenzija 5 × 5 mm) izložena rastvoru.

3) Pored čelične pločice, proces taloženja je ispitivan linearnom i cikličnom voltametrijom na staklastoj ugljeničnoj elektrodi, površine 0,64 cm^2. Elektroda je pomoću Hg povezana sa Pt žicom (provodnikom). Pre svakog ispitivanja elektroda je očišćena u 2 mol dm^{-3} rastvoru HCl, polirana papirom No 1200 i ispirana destilovanom vodom.

Primenjivane su sledeće pomoćne elektrode:

1) Prilikom taloženja Zn-Mn legura i prikupljanja vodonika radi određivanja iskorišćenja struje, korišćena je pločica Zn visoke čistoće (99,995 mas.%) površine 8 cm^2. Pločica je postavljena paralelno sa površinom radne elektrode na rastojanju 1,5 cm.

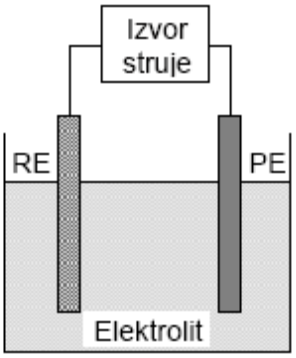
2) Pločica od Pt površine 1 cm^2 učvršćena u staklenoj cevčici je korišćena tokom polarizacionih merenja, određivanja korozione stabilnosti prevlake, u SEI merenjima i u kataforetskom taloženju epoksidne prevlake.

Referentna elektroda u svim eksperimentima je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Uticaj otpornosti elektrolita je bio umanjen korišćenjem Luginove kapilare. Sve eksperimentalne vrednosti potencijala u ovom radu su izražene u odnosu na ZKE.

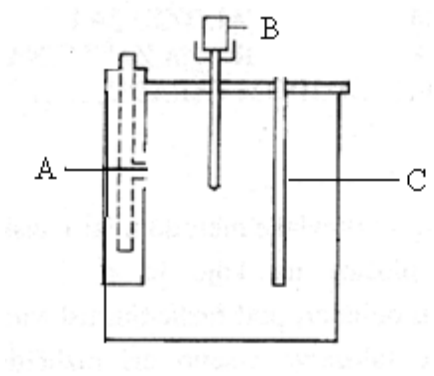
3.2. ELEKTROHEMIJSKA ĆELIJA

Taloženje Zn-Mn legura kao i kataforetsko taloženje epoksidne prevlake, je vršeno u staklenoj ćeliji oblika kvadra (sl. 16a). U slučaju taloženja legure, na krajevima ćelije su se nalazile radna i pomoćna elektroda, s tim što je jedan kraj radne elektrode bio izolovan organskom prevlakom (sl. 16a). U slučaju kataforetskog taloženja, radna elektroda se nalazila u sredini a dve pomoćne elektrode na zidovima ćelije. Tokom taloženja epoksidne prevlake, rastvor u ćeliji je održavan na konstantnoj temperaturi pomoću laboratorijskog termostata sa vodenim kupatilom.

a)



b)



Sl. 16. a) Ćelija za elektrohemijsko taloženje legure; b) Ćelija za polarizaciona ispitivanja: A- otvor za smeštaj radne elektrode, B- referentna elektroda, C- pomoćna elektroda.

3.3. Ćelija za polarizaciona ispitivanja

Ćelija prikazana na sl. 16b je korišćena prilikom karakterisanja procesa taloženja voltametrijom kao i prilikom ispitivanja korozione postojanosti legure polarizacionim merenjima i spektroskopijom elektrohemijske impedancije. Ispitivana površina radne elektrode je iznosila 1 cm^2, a ostvarena je stavljanjem pločica radne elektrode (čelična

pločica pokrivena Zn-Mn legurom sa ili bez epoksidne prevlake, staklasta ugljenična elektroda) u posebno izrađen otvor kružnog oblika na zidu staklene ćelije, tako da je uvek ista površina izlagana merenju. Na taj način je omogućena bolja reproduktivnost merenja.

3.4. RASTVORI

3.4.1. Rastvori za taloženje Zn-Mn legure

Zn-Mn legure su taložene iz tri vrste rastvora:

a) Iz hloridnog rastvora, gde izvor jona metala predstavljaju hloridi Zn i Mn. U hloridnom rastvoru prevlake su taložene pri različitim odnosima jona Mn^{2+} i Zn^{2+}:

KCl (Riedel de Haen)	3 mol dm^{-3}
H_3BO_3 (Acros organics)	0,42 mol dm^{-3}
$ZnCl_2$ (Carlo Erba)	0,45 mol dm^{-3}
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Carlo Erba)	0,22 ; 0,45 ; 0,9 ; 1,8 mol dm^{-3} u rastvorima sa odnosom Mn : Zn = 1:2; 1:1; 2:1; 4:1.
pH	5,00

b) Iz sulfatnog rastvora, gde izvor jona metala predstavljaju sulfatne soli Zn i Mn. Ispitivanja u sulfatnom rastvoru pokazala su da se prevlake najboljih karakteristika dobijaju pri odnosu jona Mn^{2+} i Zn^{2+} 1:1, tako da je ovaj odnos metala držan konstantnim. Ispitan je uticaj koncentracije $(NH_4)_2SO_4$ u rastvoru na svojstva prevlake:

$MnSO_4 \cdot H_2O$ (Carlo Erba)	0,3 mol dm^{-3}
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (Fluka)	0,3 mol dm^{-3}
$(NH_4)_2SO_4$ (Acros organics)	0,2 ; 0,5 ; 0,8 mol dm^{-3}
pH	5,50

c) Iz pirofosfatnog rastvora, gde izvor jona metala predstavljaju hloridi Zn i Mn dok najveći uticaj na taloženje legure imaju pirofosfatni joni: obezbeđuju visoku pH-vrednost rastvora i kompleksiraju jone metala.

$K_4P_2O_7$ (Riedel de Haen)	1,0 mol dm^{-3}
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Carlo Erba)	0,05 mol dm^{-3}
$ZnCl_2$ (Carlo Erba)	0,05 mol dm^{-3}
Askorbinska kiselina	0,017 mol dm^{-3}
pH	9,00

Sve hemikalije su bile p.a. čistoće. Rastvori su pravljeni destilovanom vodom. Vrednost pH rastvora za taloženje je određena pomoću digitalnog pH-metra marke JENCO, model 6173/6173R, na temperaturi od 22 ^{o}C.

3.4.2. Rastvori za ispitivanja

Određivanje struje korozije, praćenje potencijala otvorenog kola legura sa vremenom delovanja korozionog agensa, spektroskopija elektrohemijske impedancije, i koroziona ispitivanja epoksidne prevlake vršena su u vodenom rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl.

3.4.3. Rastvor za taloženje epoksidne prevlake

Kataforetsko taloženje epoksidne prevlake vršeno je iz emulzije epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom u vodi (preduzeće Fiat), čija je pH-vrednost 5,70. Procenat čvrste supstance u ovoj emulziji je određen uobičajenim postupkom sušenja oko 3 g uzorka na 120 °C u trajanju od jednog časa i iznosio je 36 mas.%. Ostale karakteristike emulzije su: gustina na 25 °C 1020 – 1060 g dm^{-3}, sadržaj baznih grupa na 100 g smole 25 mas.%, sadržaj rastvarača 5 – 7 mas.%, elektrolitička provodljivost na 25 °C za koncentraciju od 15 mas.% polimera u rastvoru 1150 S cm^{-1}. Od ovog osnovnog rastvora napravljen je razblaženiji, čija je koncentracija iznosila 10 mas.%. Epoksidna prevlaka je taložena u različitim vremenima, između 1 i 3 minuta, ispirana je destilovanom vodom i sušena 30 min na 180 °C.

Prisustvo amina u emulziji epoksidne smole omogućava njenu rastvorljivost u vodi i pokretljivost jona u električnom polju, a izocijanat obezbeđuje umrežavanje polimernih lanaca prilikom sušenja dobijene prevlake na povišenoj temperaturi, što ima za posledicu veoma dobru adheziju prevlake [83].

3.4.4. Metode merenja i aparatura

3.4.4.1. Linearna i ciklična voltametrija

Da bi se odredila oblast potencijala gde se odigrava taloženje Zn-Mn legura iz različitih rastvora, snimani su polarizacioni dijagrami primenom linearne voltametrije na čeličnoj elektrodi, brzinom promene potencijala od 1 mV s^{-1} počev od potencijala otvorenog kola prema negativnim vrednostima. Dijagrami su snimani pomoću uređaja potenciostat / galvanostat EG&G Princeton Applied Research, Model 273 A.

Procesi redukcije jona Zn^{2+} i Mn^{2+} su ispitivani i cikličnom voltametrijom, na staklastoj ugljeničnoj elektrodi, primenom potenciostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments. Brzina promene potencijala je iznosila 10 – 600 mV s^{-1}, u oblasti potencijala između –1700 i 0 mV u odnosu na ZKE. Početni potencijal je bio –500 mV, i promena potencijala je vršena prvo prema katodnim vrednostima. Samo jedan ciklični voltamogram je sniman u svakom ispitivanju.

3.4.4.2. Određivanje iskorišćenja struje tokom taloženja legure

Iskorišćenje struje za taloženje Zn-Mn legure se ispitivalo na dva načina. Prva metoda za ispitivanje iskorišćenja struje je bila merenje zapremine izdvojenog vodonika u toku taloženja Zn-Mn legure. Ako se pretpostavi da se u elektrohemijskoj ćeliji struja troši samo na reakcije redukcije Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona i izdvajanje vodonika iz vode, znači da se oduzimanjem struje utrošene na izdvajanje vodonika od ukupne utrošene struje, dobija iskorišćenje struje za taloženje legure. Utrošena struja za izdvajanje vodonika (I_{H_2}) računa se primenom Faradejevog zakona elektrolize, za slučaj kada je proizvod redukcije u gasovitom stanju:

$$\mathrm{I}_{H_2} = \frac{nFV_0}{tV_n} \qquad (34)$$

gde je V_0 eksperimentalno određena zapremina izdvojenog H_2 pri P_{at} i T = 298 K, proračunata na normalne uslove (p^{θ} i T = 273 K), t vreme izdvajanja H_2 pri konstantnoj struji, V_n zapremina 1 mol H_2 pri normalnim uslovima (22,4 dm^3 mol^{-1}), n je broj razmenjenih elektrona i F Faradejeva konstanta. Za oko deset izabranih vrednosti

elektrodnog potencijala, na polarizacionom dijagramu snimljenom u određenom rastvoru, pročitane su odgovarajuće vrednosti gustine struje. Zatim se primenom svake očitane gustine struje taložila legura, tako da je samo jedna strana pločice u dodiru sa rastvorom, i ta strana pločice je okrenuta na gore. Iznad pločice se nalazila bireta, tako da je cela zapremina izdvojenog H_2 odlazila u biretu i mogla se izmeriti (*Vo*). Nakon izdvajanja vodonika jednom gustinom struje, talog sa radne elektrode je rastvaran u HCl, elektroda je isprana destilovanom vodom, polirana i korišćena je za ispitivanje sledećom gustinom struje. Na osnovu izmerene struje za izdvajanje vodonika, iskorišćenje struje se računa kao

$$\eta(\%) = \frac{j_{ZnMn}}{j_{tot}} \times 100 = \frac{j_{tot} - j_{H_2}}{j_{tot}} \times 100 \qquad (35)$$

gde je j_{tot} izmerena gustina struje na polarizacionom dijagramu a j_{ZnMn} deo gustine struje utrošen na taloženje legure.

Drugi način merenja iskorišćenja struje tokom taloženja legure je bio gravimetrijski: masa taloga je određivana merenjem mase radne elektrode pre i nakon nanošenja prevlake. Zatim se izmerena masa poredila sa teorijskom vrednošću mase prevlake izračunate na osnovu Faradejevog zakona, i na taj način je određivano iskorišćenje struje.

3.4.4.3. Elektrohemijsko taloženje prevlaka Zn-Mn legura

Za taloženje Zn-Mn legura i merenje količine izdvojenog vodonika korišćen je potenciostat / galvanostat EG&G Princeton Applied Research, Model 173. Legura se taložila na čeličnim pločicama iz hloridnih, sulfatnih i pirofosfatnih rastvora, galvanostatskom metodom, primenom gustina struje u opsegu 10 – 300 mA cm^{-2}. Taloženje je vršeno na sobnoj temperaturi (22 ^{o}C) bez mešanja. Na osnovu poznatog iskorišćenja struje, vreme taloženja je podešavano tako da prevlake imaju debljinu 10 μm. Debljina prevlake je određivana instrumentom Coating Thickness Measuring Instrument DUALSCOPE MPOR.

3.4.4.4. Taloženje epoksidne prevlake

Taloženje je vršeno u staklenoj ćeliji sa duplim zidom, u kome cirkulacija vode obezbeđuje termostatiranje uz konstantno mešanje ostvareno pomoću magnetne mešalice. Korišćen je sistem od dve elektrode, koji se sastojao od radne elektrode, tj. pločice od čelika modifikovanog prevlakama Zn-Mn legura i pomoćne elektrode od Pt. Kao izvor konstantnog napona korišćen je uređaj Elektrophoresis Power Supply (Iskra MA 8903). Prevlake su taložene u opsegu napona 50 – 300 V, u vremenu od 1 do 3 min, na temperaturi od 27 ^{o}C.

3.4.4.5. Određivanje hemijskog sastava legura

Hemijski sastav Zn-Mn legura određen je analizom energije disperzije X-zraka (EDX), korišćenjem Scanning Electron Microscope (SEM) Philips XL 30, kao i atomskom apsorpcionom spektroskopijom (instrument Perkin-Elmer AAS 1100). U cilju određivanja hemijskog sastava AAS metodom, celokupna masa Zn-Mn prevlake je prvo rastvarana u 2 mol dm^{-3} rastvoru HCl.

3.4.4.6. Određivanje faznog sastava legura rendgenskom difrakcijom

Analiza kristalne strukture Zn-Mn legure je vršena primenom XRD tehnike na difraktometru Ital Structure APD2000, u Bragg-Brentano geometriji, koristeći CuKα izvor (λ = 0,15418 nm) i „step-scan“ režim rada (oblast: 30−90° 2θ, vreme zadržavanja: 0,50 s, korak 0,02°). Računarski program PowderCell [117] je korišćen za faznu analizu. Parametri jedinične ćelije su određivani pomoću metode najmanjih kvadrata, primenom računarskog programa LSUCRIPC [118]. Srednja veličina kristalnih zrna je određivana iz tri najintenzivnija pika na difraktogramu, primenom Šererove jednačine [119]:

$$d = \frac{0{,}9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \qquad (36)$$

gde su λ, β i θ, talasna dužina zraka sa izvora Cu-Kα (0,15418 nm), širina linije na polovini visine linije i difrakcioni ugao, redom.

3.4.4.7. Ispitivanje morfologije površine skenirajućom elektronskom mikroskopijom

Morfologija prevlaka je ispitivana skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM, Philips, model XL30), kao i optičkim mikroskopom Olympus CX 41 sa mikroskopskom kamerom Olympus UC 30, rezolucije 640 × 480 do 1600 × 1200 pxl.

3.4.4.8. Ispitivanje morfologije površine mikroskopijom atomskih sila

Karakterizacija površine prevlaka AFM metodom, vršena je uređajem NanoScope 3D (Veeco, USA). Mikroskop je radio u "tapping" režimu pri normalnim uslovima. Korišćena je silikonska sonda sa konstantom opruge 20 – 80 N m^{-1}.

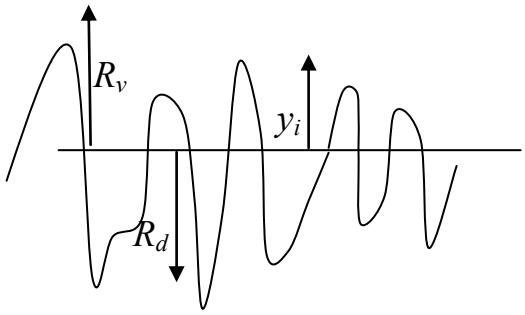
Veličina aglomerata na površini određivana je pomoću analize linije profila na AFM mikrofotografijama. Merenje je zasnovano na pretpostavci da su aglomerati predstavljeni neravninama na liniji profila. Veličina 100 aglomerata je merena na svakoj AFM mikrofotografiji da bi se dobila raspodela veličine po površini.

U ovom radu je potrebno definisati dva pojma sa različitim značenjem: aglomerati i kristalna zrna. Pod kristalnim zrnom se podrazumeva najmanji monokristal koji nema greške u rešetki i u kom se odigrava koherentno rasipanje X-zraka. Veličina kristalnih zrna se određuje XRD metodom [120]. Veći broj kristalnih zrna sačinjava kristalne skupine, tj. aglomerate. Polikristalni materijal, kakav je i Zn-Mn legura, se sastoji od aglomerata koji se drže zajedno i čija veličina može iznositi od nekoliko nanometara do nekoliko milimetara. Granice između zasebnih aglomerata se mogu uočiti mikroskopskim tehnikama (SEM i AFM) i zato ove metode služe za merenje veličine aglomerata. Promena dimenzija kristalnih zrna ne mora biti u korelaciji sa promenom dimenzija aglomerata [120].

3.4.4.9. Hrapavost

Hrapavost elektrohemijski taloženih Zn-Mn prevlaka određivana je pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester. Rezultati merenja su se očitavali preko računara, pomoću softvera TR200 Time Data View. Mereni su sledeći parametri: *Ra* –

aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja na profilu površine od srednje linije profila, po ispitivanoj dužini uzorka; *Ry* – suma visine najvišeg vrha i dubine najdublje doline na profilu, po ispitivanoj dužini uzorka; *Rq* – kvadratni koren aritmetičke sume kvadrata odstupanja na profilu od srednje linije profila, po ispitivanoj dužini uzorka (sl. 17):



Sl. 17. Šematski prikaz profila površine prevlake i veličina koje definišu hrapavost.

$$R_a = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}|y_i| \qquad (37)$$

$$R_q = (\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}y_i^{\,2})^{\frac{1}{2}} \qquad (38)$$

$$R_y = R_v + R_d \qquad (39)$$

3.4.4.10. Određivanje adhezije epoksidne prevlake

Adhezija epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Mn legurom je određivana pomoću uređaja ADHESIONMASTER 513 MC/525 MC.

Određivanje adhezije vršeno je pre delovanja 0,5 mol dm^{-3} rastvora NaCl (tzv. „suva" adhezija), kao i nakon delovanja rastvora NaCl na sobnoj temperaturi, u periodu od 48h (tzv. „mokra" adhezija).

Pre lepljenja pečatnik je odmašćivan acetonom, a epoksidna prevlaka je blago hrapavljena abrazivnim papirom velike finoće (No 1000) i takođe odmašćivana acetonom. Korišćen je cijanoakrilatni lepak, Loctite "Super bond" Henkel proizvodnje, koji se sušio 24h. Lepak je bio odabran tako da su njegove vezivne karakteristike bolje od istih karakteristika prevlake. Posle sušenja lepka od 24h određivana je sila kidanja prevlake sa metalnog supstrata.

3.4.4.11. Ispitivanje korozione otpornosti prevlaka Zn-Mn legura

Kao sredina za ispitivanje procesa korozije Zn-Mn legura izabran je rastvor NaCl zato što su hloridni joni aktivatori korozije. Pored toga, rezultati dobijeni ispitivanjem u rastvoru NaCl su uporedivi sa rezultatima iz slane komore [106]. Koroziona otpornost prevlaka je ispitivana pomoću više metoda. Debljina prevlake na uzorcima bila je u svim slučajevima ~ 10 μm, i određivana je instrumentom Coating Thickness Measuring Instrument DUALSCOPE MPOR. Pored prevlaka Zn-Mn legura dobijenih pri različitim parametrima taloženja, u korozionim testovima su, radi poređenja, ispitivane i prevlake čistog Zn, debljine ~ 10μm.

a) Merenje potencijala otvorenog kola

Potencijal otvorenog kola meren je dnevno u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl radi određivanja vremena do pojave crvene rđe. Za merenje potencijala otvorenog kola korišćen je multimetar ISO-TECH, IDM 73.

b) Polarizaciona merenja

Brzina korozije Zn-Mn prevlaka u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl određivana je ekstrapolacijom Tafelovih pravih na potencijal otvorenog kola. Polarizacione krive su snimane primenom linearne voltametrije, brzinom promene potencijala od 0,2 mV s^{-1}, posle uspostavljanja konstantnog potencijala otvorenog kola (do oko 20 min.). Snimanja su vršena korišćenjem potenciostata / galvanostata Gamry Reference 600 и EG&G Princeton Applied Research, Model 273 A, koji su povezani sa računarom.

c) Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Elektrohemijska impedancija uzoraka Zn-Mn legure na čeliku i epoksidne prevlake na prevlaci od Zn-Mn legure, je merena nakon delovanja rastvora 0,5 mol dm^{-3} NaCl u određenom vremenskom intervalu. Kod ispitivanja elektrohemijskih karakteristika Zn-Mn legura, impedancija je merena nakon 2, 24, 48 i 72 h, dok je u slučaju epoksidnih prevlaka impedancija merena na svakih 24h, u periodu od 60 dana. EIS testovi su vršeni primenom potenciostata ZRA Reference 600, Gamry Instruments. Impedansni spektri su snimani u opsegu frekvencija između 100 i 0,01 Hz, sa 10

frekventnih tačaka po dekadi, i amplitudom ulaznog potencijala od 10 mV. Softver EIS 300 se koristio za fitovanje rezultata.

d) Ispitivanja u slanoj komori

Koroziona otpornost Zn-Mn legura ispitivana je i u slanoj komori prema standardu ASTM B-117-07a. Testovi su vršeni u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl, pH-vrednosti između 6,50 i 7,20 na temperaturi od 35 ± 1 ^{o}C. Za analizu u slanoj komori, prevlake su taložene na čeličnim pločicama dimenzija 3 × 5 cm^2. Mereno je vreme izlaganja prevlake promenljivim uslovima u slanoj komori, nakon koga se prvi put pojavljuje crvena rđa koja je obeležje oksidacije čelične podloge.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

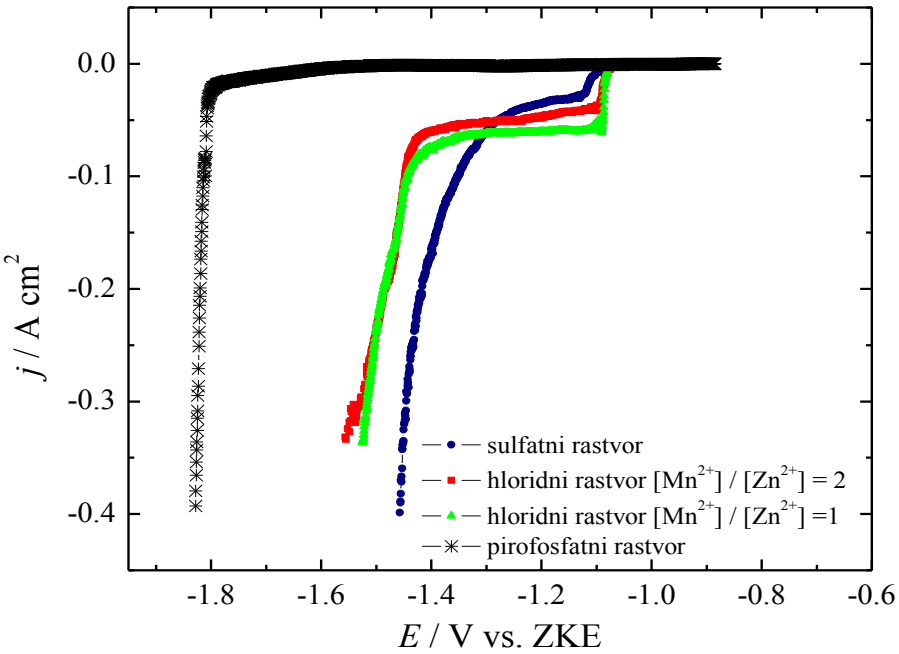
4.1. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE Zn-Mn LEGURA

U teorijskom delu rada je bilo opisano na koji način svojstva elektrohemijski taloženih legura zavise od parametara taloženja (gustina struje, radni potencijal, sastav rastvora). Sam proces elektrohemijskog taloženja se može ispitivati pomoću različitih elektrohemijskih metoda. U nastavku će biti prikazani rezultati voltametrijskih merenja, merenja iskorišćenja struje za taloženje Zn-Mn legure i rezultati ispitivanja uticaja specifičnih dodataka na proces taloženja Zn-Mn prevlaka.

4.1.1. Polarizacione krive taloženja Zn-Mn legura

Na sl. 18 prikazani su linearni voltamogrami taloženja Zn-Mn legura iz hloridnog rastvora pri odnosu jona $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}] = 1:1$ i $[Mn^{2+}]:[Zn^{2+}] = 2:1$, iz pirofosfatnog i sulfatnog rastvora, snimani pri brzini promene potencijala od 1 mV s^{-1}. Redukcija Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona se odigrava uz istovremeno izdvajanje vodonika, pa je važno odrediti gustinu struje izdvajanja vodonika i oduzeti je od izmerene struje taloženja prikazane na sl. 18, da bi se dobili voltamogrami taloženja same Zn-Mn legure. Tako dobijene čiste polarizacione krive za Zn-Mn legure i izdvajanje vodonika prikazane su na sl. 19.

Polarizacione krive na sl. 18 pokazuju da procesi redukcije iz hloridnih i sulfatnog rastvora počinju na jednakom potencijalu od približno -1000 mV. U hloridnom rastvoru gustina struje naglo raste do vrednosti između 50 i 80 mA cm^{-2}, zavisno od koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru. Nakon toga se uspostavlja difuzioni plato u oblasti potencijala do -1400 mV gde se primećuje veoma mali prirast gustine struje. Značajan porast gustine struje sa daljim pomeranjem potencijala ka negativnijim vrednostima, označava ubrzavanje procesa izdvajanja vodonika, što se vidi i na sl. 19a.



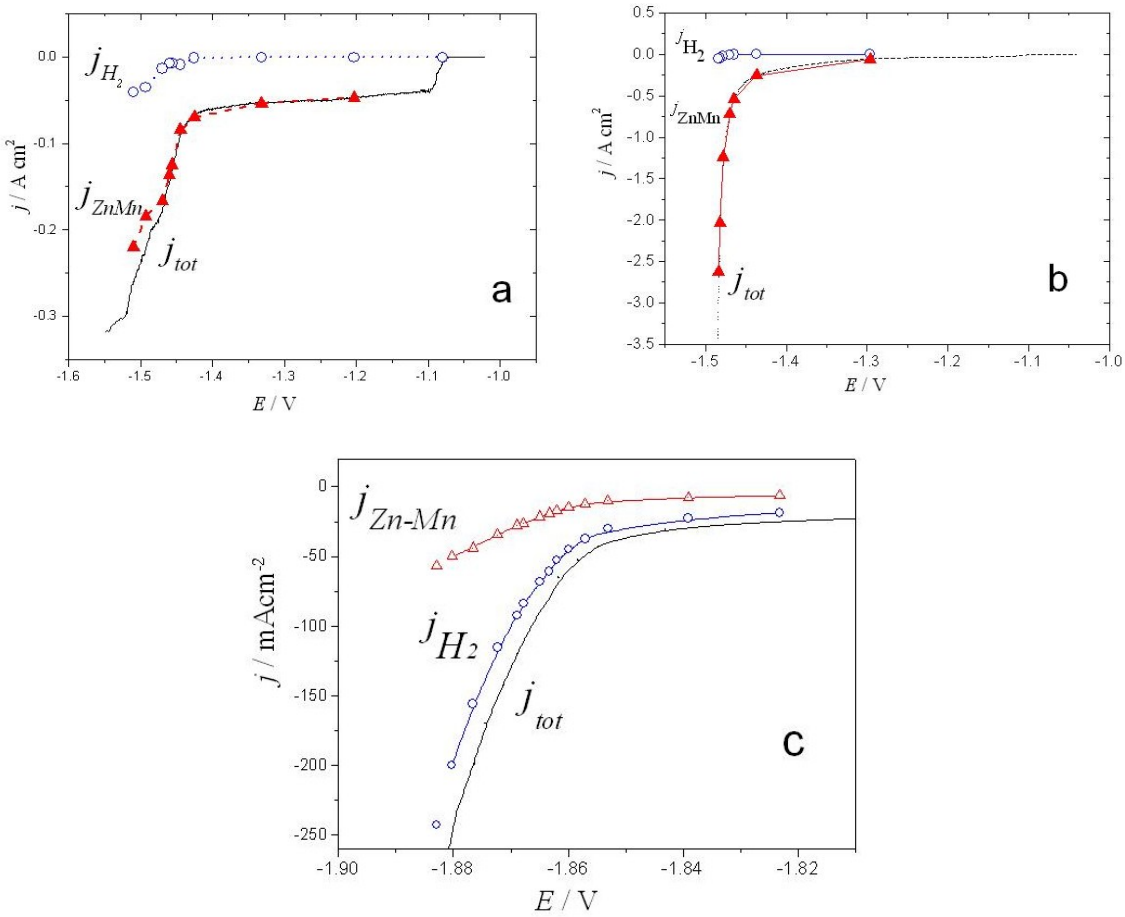
Sl. 18. Polarizacione krive taloženja iz sulfatnog, pirofosfatnog i hloridnih rastvora pri različitim odnosima $[Zn^{2+}]/[Mn^{2+}]$ u rastvoru.

Na polarizacionoj krivoj snimljenoj u sulfatnom rastvoru takođe postoji difuzioni plato u oblasti potencijala od -1030 mV do -1200 mV nakon čega se gustina struje naglo povećava usled izdvajanja vodonika (sl. 18). S obzirom da je i u sulfatnom i u hloridnim rastvorima u oblasti potencijala gde je prisutan difuzioni plato, proces izdvajanja vodonika veoma spor (sl. 18a i b), može se zaključiti da stagnacija gustine struje pokazuje da je taloženje metala ograničeno difuzijom jona metala do katode.

Pri taloženju legure iz pirofosfatnog rastvora oštar skok struje se javlja na znatno negativnijem potencijalu, što ukazuje da je prenapetost taloženja Zn-Mn legure iz ovog rastvora povećana čak za 700 mV u odnosu na taloženje iz hloridnog i sulfatnog rastvora. Postoji više razloga za visoku prenapetost taloženja iz pirofosfatnog rastvora. Koncentracija jona metala u ovom rastvoru je manja 6 puta u odnosu na sulfatni, odnosno 9 puta u odnosu na hloridni rastvor. Pored toga, joni metala se nalaze u obliku pirofosfatnih kompleksa velikih konstanti stabilnosti. Kompleksna jedinjenja su toliko stabilna da nije moguće stvaranje hidroksida Mn i Zn, iako se taloženje vrši pri pH-vrednosti 9,00. Takođe, pošto je rastvor alkalni, prema Nernstovoj jednačini, ravnotežni

potencijal za izdvajanje vodonika je negativniji u pirofosfatnom u odnosu na preostala dva rastvora.

Za razliku od sulfatnog i hloridnih rastvora, na krivoj taloženja u pirofosfatnom rastvoru se ne javlja difuzioni plato koji je vezan isključivo za redukciju jona metala (sl. 18), već se gustina struje povećava naglo i najvećim delom predstavlja brzinu procesa izdvajanja vodonika (sl. 19c).

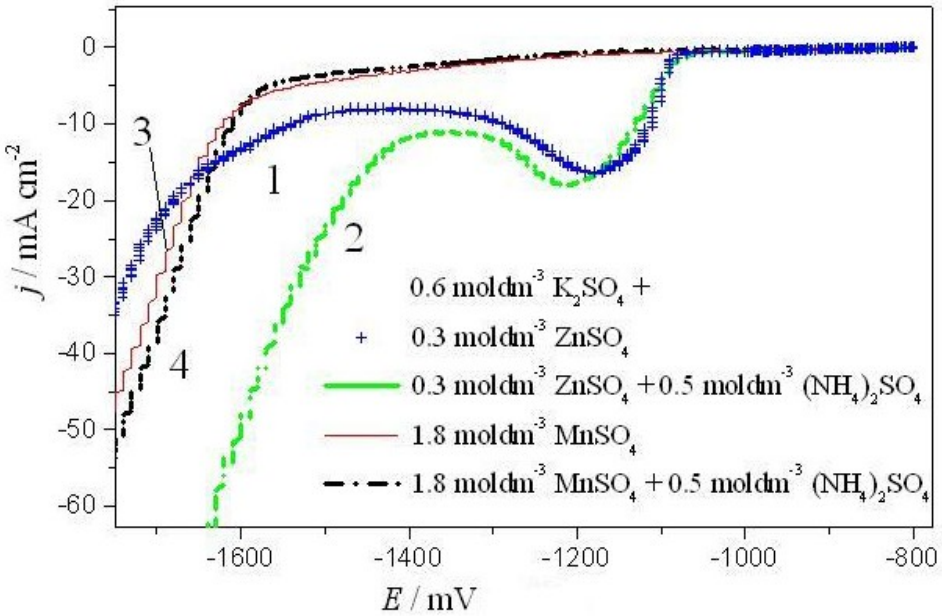


Sl. 19. Ukupna polarizaciona kriva (j_{tot}), kriva izdvajanja H_2 (j_{H2}) i kriva taloženja Zn-Mn legure nakon oduzimanja j_{H2} ($j_{Zn\text{-}Mn}$) u: a) hloridnom, b) sulfatnom i c) pirofosfatnom rastvoru.

Sl. 19a-c pokazuju da proces izdvajanja vodonika utiče zanemarljivo malo na promenu oblika krivih polarizacije za taloženje iz hloridnog i sulfatnog rastvora. Međutim, kriva taloženja legure iz pirofosfatnog rastvora, nakon oduzimanja doprinosa izdvajanja vodonika, značajno odstupa od ukupne izmerene krive taloženja. To znači da se uticaj redukcije H_2O na morfologiju prevlake, najviše mogao očekivati u

pirofosfatnom rastvoru.

U cilju da se detaljnije ispita uticaj svake od komponenti na proces taloženja Zn-Mn legura, snimljeno je više linearnih voltamograma u sulfatnom i hloridnom rastvoru koji su sadržali jednake koncentracije jona Zn^{2+} i Mn^{2+}, i rezultati su prikazani na sl. 20 i 21. Slika 20 pokazuje voltamograme u rastvoru koji sadrži zasebno soli $ZnSO_4$ i $MnSO_4$, sa i bez $(NH_4)_2SO_4$. Sa krivih 1 i 2 se može uočiti da redukcija Zn^{2+}-jona počinje na približno −1080 mV, sa strujnim vrhom na −1180 mV bez $(NH_4)_2SO_4$, i −1220 mV kad je $(NH_4)_2SO_4$ prisutan. Granična difuziona gustina struje za redukciju Zn^{2+}-jona je, kao što se vidi nakon strujnih vrhova, oko 12 mA cm^{-2}.

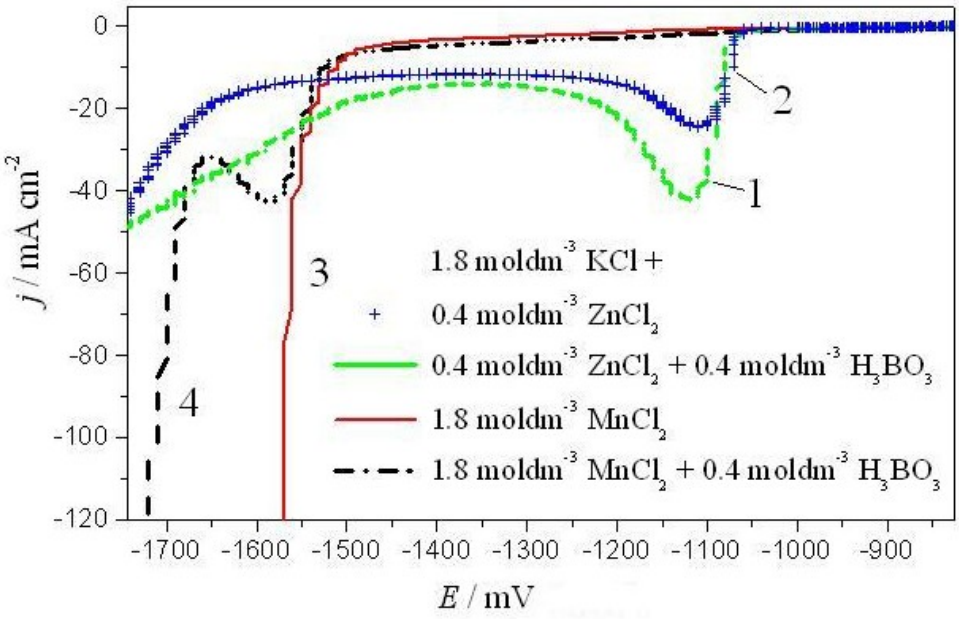


Sl. 20. Linearni voltamogrami snimljeni u sulfatnim rastvorima sa različitim sastavom.

Oštar porast gustine struje na potencijalu negativnijem od −1500 mV na krivoj 1 i –1400 mV na krivoj 2, je posledica intenzivnog izdvajanja vodonika. Kada se porede krive 1 i 2 u oblasti potencijala negativnijoj od –1400 mV, primećuje se da je gustina struje veća za krivu 2, odnosno, kada je $(NH_4)_2SO_4$ prisutan u rastvoru. Pošto je reakcija izdvajanja vodonika dominantan proces u ovoj oblasti potencijala, može se zaključiti da sl. 20 pruža dokaz o puferskom uticaju $(NH_4)_2SO_4$, koji omogućava nadoknadu H^+-jona na katodi, čime se sprečava nastajanje $Zn(OH)_2$ i $Mn(OH)_2$ [121]. Druga uloga $(NH_4)_2SO_4$ je da približi potencijale redukcije Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona, stvaranjem kompleksnih soli [27]. Naime, kao što je pomenuto u teorijskom delu, Zn^{2+} može graditi

kompleksna jedinjenja tipa $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$, $n = 1 - 4$, koja su prilično stabilna, sa konstantom stabilnosti $3{,}46 \cdot 10^{10}$ za $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ [30]. Međutim, formiranje kompleksnih jona veoma malo menja oblik voltamograma na sl. 20: jedina razlika između krivih 1 i 2 je u tome što je vrh granične difuzione struje pomeren za 40 mV prema negativnim vrednostima na krivoj 2, što ukazuje na prisustvo hemijskog stupnja (razgradnju amin- kompleksa).

Krive 3 i 4 na sl. 20, koje predstavljaju redukciju Mn^{2+}-jona iz sulfatnog rastvora, nemaju difuzione vrhove kao u slučaju Zn. Naprotiv, krive se mogu podeliti u dve oblasti sa različitim *j-E* nagibom. Prva oblast sa veoma malim nagibom, u oblasti potencijala –1300 do –1570 mV, može da se pripiše sporoj redukciji Mn^{2+}-jona i sporom izdvajanju vodonika. Druga oblast na krivoj 3 i 4, na potencijalima negativnijim od −1570 mV, označava nagli porast brzine izdvajanja vodonika.



Sl. 21. Linearni voltamogrami snimljeni u hloridnim rastvorima sa različitim sastavom.

Što se tiče uloge $(NH_4)_2SO_4$ u elektrohemijskom taloženju Mn, sa krivih 3 i 4 na potencijalima negativnijim od −1570 mV se može videti da je izdvajanje vodonika brže u prisustvu $(NH_4)_2SO_4$, što se opet može pripisati puferskom efektu. Zanimljivo je da linearni voltamogrami 3 i 4 ne pokazuju uticaj kompleksiranja Mn^{2+}-jona sa NH_3, na njihovu redukciju. Q. Wei sa saradnicima je opširno proučavao uticaj $(NH_4)_2SO_4$ na

elektrohemijsko taloženje Mn iz sulfatnog rastvora [122]. Oni su zaključili da se formiraju kompleksi $[Mn(NH_3)]^{2+}$ i $[Mn(NH_3)_2]^{2+}$, ali da to neznatno utiče na potencijal redukcije Mn^{2+}-jona i iskorišćenje struje.

Voltamogrami taloženja Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona iz rastvora koji sadrži hloride Zn i Mn, sa i bez H_3BO_3, prikazani su na sl. 21. Voltamogrami taloženja Zn (krive 1 i 2) su slični onima u sulfatnom rastvoru: procesi redukcije započinju na –1070 mV, nakon čega se javljaju difuzioni vrh, pa plato. Porast gustine struje pri potencijalu negativnijem od −1400 mV (pri dodatku H_3BO_3) i –1600 mV (bez H_3BO_3) označava izdvajanje vodonika. Važna razlika između sulfatnog i hloridnog rastvora za taloženje, je to da se Zn^{2+}-joni lakše redukuju iz hloridnog rastvora. Ovo se može zaključiti na osnovu toga što se difuzioni vrh za taloženje Zn dostiže na pozitivnijem potencijalu (–1120 mV) i što je difuziona struja veća (25 mA cm^{-2}, sl. 21) u hloridnom rastvoru u poređenju sa sulfatnim (12 mA cm^{-2}, sl. 20).

Krive 3 i 4 na sl. 21 opisuju taloženje Mn iz hloridnog rastvora. Bez dodatka H_3BO_3, nakon početka procesa redukcije na potencijalu od -1500 mV, javlja se nagli porast struje usled izdvajanja vodonika. Nasuprot tome, na krivoj 4 (u prisustvu H_3BO_3) se primećuje difuzioni vrh na –1580 mV, kao i difuziona gustina struje od 30 mA cm^{-2}. Razmatrajući krive 3 i 4 može da se pretpostavi da kada H_3BO_3 nije prisutna u hloridnom rastvoru, redukcijom Mn^{2+}-jona nastaje dendritičan i hrapav talog koji znatno povećava aktivnu površinu katode, što se beleži kao značajan porast struje izdvajanja vodonika (kriva 3). Obrnuto, uz dodatak H_3BO_3 nastaje glatki talog i vodonik se sporije izdvaja na katodi, što pokazuje kriva 4. Ovo se može objasniti činjenicom da neutralni molekuli H_3BO_3 zamenjuju adsorbovane hloridne anjone na negativno naelektrisanoj katodi i blokiraju najaktivnija mesta za redukciju [24]. Više autora je potvrdilo da H_3BO_3 inhibira redukciju vodoničnog jona na aktivnim mestima katode, čime se dobija glatkiji talog i veće iskorišćenje struje za redukciju metala [15]. Pored toga, prema podacima iz literature, H_3BO_3 približava potencijale redukcije Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona, iz razloga što stvara stabilniji monoboratni kompleks sa Zn, $[ZnB(OH)_4]^+$ sa konstantom stabilnosti $K=2\cdot10^2$, u poređenju sa $[MnB(OH)_4]^+$, gde je $K=40$ [68]. Međutim, voltamogrami na sl. 21 pokazuju da kompleksiranje Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona sa H_3BO_3, ne menja njihove potencijale. Razlog za to je verovatno niska koncentracija H_3BO_3 u rastvoru.

Poređenjem sl. 20 i 21 se može primetiti da je prenapetost za redukciju Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona u sulfatnom rastvoru, veća za oko 70 mV u poređenju sa hloridnim rastvorom, i da se u hloridnom rastvoru postižu veće granične difuzione struje redukcije jona metala, za jednake koncentracije jona metala. Međutim, u teorijskom delu rada je bilo rečeno da Mn^{2+} i Zn^{2+} ne grade kompleksne soli sa SO_4^{2-}-jonom, dok u hloridnom rastvoru nastaju različite kompleksne soli tipa $[ZnCl_n]^{2-n}$ i $[MnCl_n]^{2-n}$ [123], što znači da u hloridnom rastvoru mora biti prisutan i hemijski stupanj razlaganja kompleksa na proste jone i da bi zato prenapetost redukcije jona metala trebalo da bude veća u hloridnom rastvoru, što je suprotno opažanju sa sl. 20 i 21.

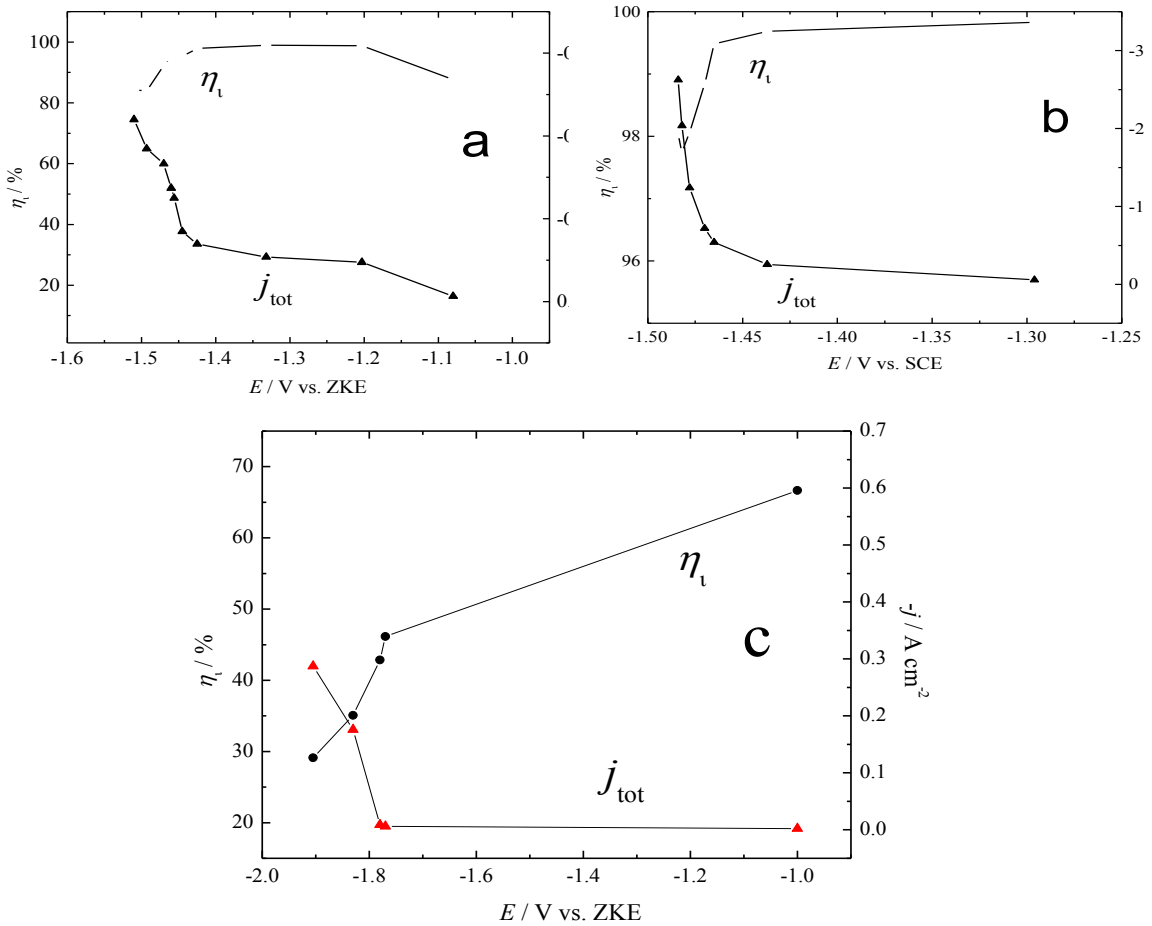
Ovo naizgled neslaganje između teorijskog predviđanja i rezultata iz voltametrije se može objasniti ako je poznato da Cl^--anjoni imaju katalitičko dejstvo, odnosno, omogućavaju lakše taloženje metala u poređenju sa SO_4^{2-}-jonima. Slična zapažanja su zabeležena kod taloženja legura Ni-Fe [124] i Co-Fe [125]. Naime, Cl^--joni adsorbovani na katodi, inhibiraju reakciju izdvajanja vodonika, dok sa druge strane formiraju jonske mostove između katode i jona metala koji treba da se redukuju [126]. Pored toga, kompleksni joni metala se mogu brže kretati kroz rastvor od prostih jona, čime se smanjuje difuziona prenapetost taloženja [127].

4.1.2. Iskorišćenje struje tokom taloženja Zn-Mn legura

Iskorišćenje struje je računato metodom merenja mase prevlaka i metodom izdvajanja vodonika, primenom jednačine (35). Rezultati dobijeni sa ove dve metode su se dobro slagali, uz razliku manju od 5%. Vrednosti iskorišćenja, za različite gustine struje taloženja, prikazane su na sl. 22, zajedno sa polarizacionim dijagramima taloženja prevlaka iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora.

U oblasti gustina struje do 150 mA cm^{-2}, iskorišćenje struje u hloridnom i sulfatnom rastvoru je između 85 i 100 %. Daleko je niže iskorišćenje u pirofosfatnom rastvoru, u istoj oblasti gustina struje. Kao što se sa sl. 22 može videti, već na samom početku taloženja legure iz pirofosfatnog rastvora izdvaja se značajna količina vodonika (iskorišćenje struje je na početku oko 60%), da bi na negativnijim potencijalima iskorišćenje palo na oko 30%. Iako je u pirofosfatnom rastvoru koncetracija vodoničnog jona manja u poređenju sa druga dva rastvora (viša vrednost pH), zbog velike stabilnosti

cink- i mangan-pirofosfatnih kompleksnih jona glavna reakcija na katodi je izdvajanje vodonika.



Sl. 22. Iskorišćenje struje i ukupna polarizaciona kriva taloženja same legure (j_{tot}) u: a) hloridnom, b) sulfatnom i c) pirofosfatnom rastvoru.

Kada se poredi taloženje iz hloridnog i sulfatnog rastvora, iskorišćenje struje za taloženje legure je neznatno veće u rastvoru hloridnih jona. Ovo je u saglasnosti sa činjenicom poznatom iz literature, da je prenapetost za reakciju izdvajanja vodonika znatno veća u osnovnom elektrolitu koji se sastoji od neke hloridne soli (KCl, NaCl), u odnosu na odgovarajuću sulfatnu so, i to usled jače specifične adsorpcije Cl^--jona na katodi [128].

Nezavisno od vrste rastvora za taloženje, primećuje se da sa porastom gustine struje taloženja Zn-Mn legure, iskorišćenje struje opada. Međutim, vrednost gustine struje pri kojoj se primećuje pad iskorišćenja struje zavisi od vrste rastvora. U hloridnom rastvoru (sl. 22a) pri promeni gustine struje taloženja od 10 do 50 mA cm^{-2},

iskorišćenje struje raste. Porast iskorišćenja struje je posledica činjenice da se povećanjem gustine struje taloženja, potencijal katode pomera prema negativnijim vrednostima, odnosno stvaraju se bolji uslovi za redukciju jona metala, a smanjuje se udeo izdvajanja vodonika u ukupnoj struji. Pri daljem povećanju gustine struje taloženja preko vrednosti od 50 mA cm^{-2}, brzina redukcije jona metala je sve više ograničena difuzijom, za razliku od procesa izdvajanja vodonika, i zato iskorišćenje struje blago opada. U sulfatnim rastvorima (sl. 22b) blagi pad iskorišćenja struje je prisutan pri gustinama struje nižim od 50 mA cm^{-2}, posle čega iskorišćenje naglo pada.

4.1.3. Uticaj specifičnog dodatka na taloženje Zn-Mn legura iz pirofosfatnog rastvora

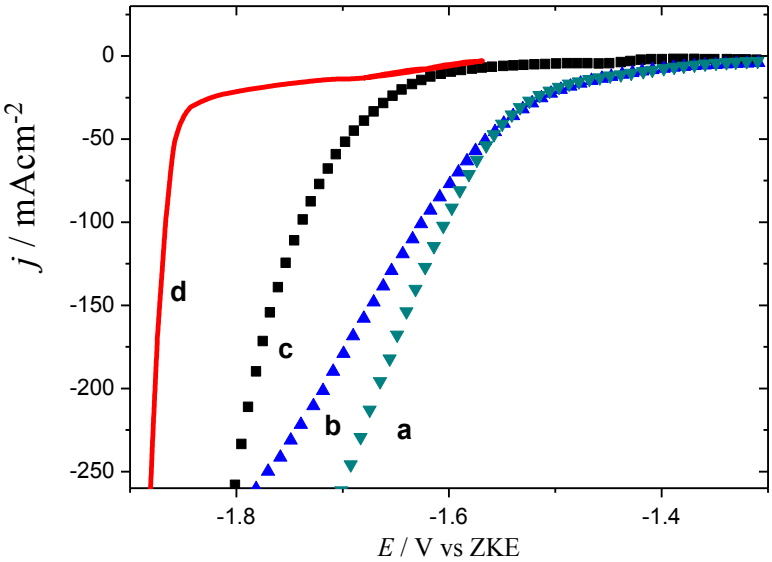
Slika 22 pokazuje da je iskorišćenje struje taloženja Zn-Mn legure višestruko manje u pirofosfatnom rastvoru u poređenju sa hloridnim i sulfatnim rastvorima. Jedan od parametara čijom promenom se može povećati iskorišćenje struje je sastav rastvora za taloženje, na primer promena koncentracije jona metala ili kompleksirajućeg reagensa [112]. Mogućnosti promene sastava pirofosfatnog rastvora su znatno ograničene. Naime, D. Sylla i saradnici [29] su pokazali da stabilnost pirofosfatnog rastvora zavisi od odnosa koncentracija Mn^{2+} i pirofosfatnih jona u rastvoru. Ako je odnos koncentracija $P_2O_7^{4-}/Mn^{2+}$ manji od 20, iz rastvora se izdvaja talog mešovitih hidratisanih soli $K_2Mn_x(P_2O_7)_{(x+1)/2} \cdot nH_2O$ [29].

Za stabilnost pirofosfatnog rastvora neophodno je i prisustvo nekog redukcionog sredstva. Na osnovu podataka iz literature [129], mangan(II)-pirofosfat kompleksni jon se pretežno nalazi u obliku sa jednim ligandom, odnosno $[MnP_2O_7]^{2-}$. U prisustvu oksidacionog sredstva kao što je kiseonik, odigrava se reakcija

$$[MnP_2O_7]^{2-} + O_2 \rightarrow [MnP_2O_7]^{-} + O_2^{-} \qquad (40)$$

S obzirom da mangan(III)-pirofosfat ima 10^6 puta veću konstantu stabilnosti od mangan(II)-pirofosfata [130], taloženje Mn na čeliku iz mangan(III)-pirofosfatnih jona odigrava se sa većom prenapetošću. Smanjena je i ekonomičnost procesa ako se za redukciju Mn(III)-jona troši 3 elektrona umesto 2. Pored toga, kada su pH-vrednosti rastvora veće od 9,00, mangan(III)-pirofosfat podleže spontanoj reakciji disproporcionisanja pri čemu nastaje talog MnO_2 [129]. Zato je u rastvoru za taloženje

Zn-Mn legura neophodno prisustvo redukcionog sredstva koje će sprečiti odigravanje reakcije (44).

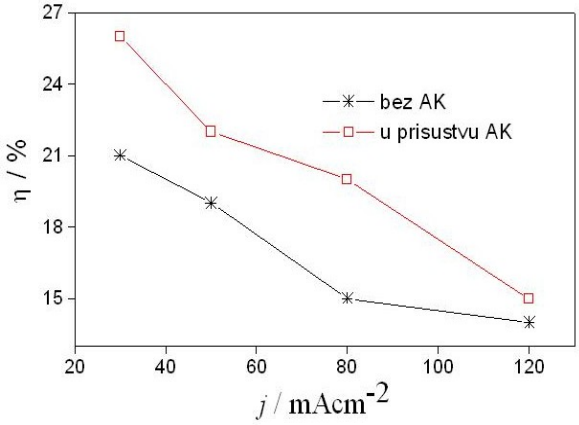


Sl. 23. Ispitivanje uticaja askorbinske kiseline (AK) linearnom voltametrijom. Voltamogrami snimljeni brzinom promene potencijala od 20 mV s^{-1} u rastvoru: a) bez jona metala i AK, b) bez jona metala ali sa AK, c) sa jonima metala ali bez AK i d) sa jonima metala i AK [132].

Za stabilizovanje pirofosfatnog rastvora izabrana je askorbinska kiselina (AK), kao poznato redukciono sredstvo [131]. U ovom radu je ispitan uticaj različitih koncentracija AK i zaključeno je da se pri koncentraciji od 0,017 mol dm^{-3} AK, u rastvoru koji stoji u zatvorenoj posudi duže od mesec dana ne stvara talog i da se ne menja oblik linearnog voltamograma taloženja Zn-Mn legure, što ukazuje da je rastvor stabilan [132].

S obzirom da je iskorišćenje struje taloženja Zn-Mn legura iz pirofosfatnog rastvora nisko, jedan od ciljeva ispitivanja je bio da se utvrdi da li prisustvo malih količina specifičnog dodatka, kao što je AK, može uticati na iskorišćenje struje. Uticaj AK na katodne procese tokom taloženja Zn-Mn legure iz pirofosfatnog rastvora prikazan je na sl. 23. Kada joni metala nisu prisutni u rastvoru (krive a i b), na radnoj elektrodi se odigrava samo proces izdvajanja vodonika. Može se zapaziti da nezavisno da li je AK prisutna, proces počinje na istom potencijalu. Međutim, nagib *j-E* krive je manji u slučaju kada je AK prisutna u rastvoru (kriva b), u odnosu na suprotan slučaj

(kriva a). To je dokaz da prisustvo AK u pirofosfatnom rastvoru inhibira proces izdvajanja vodonika na katodi.



Sl. 24. Zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje taloženja Zn-Mn legure u pirofosfatnom rastvoru bez askorbinske kiseline i u njenom prisustvu [132].

Kada su u pirofosfatnom rastvoru prisutne soli Zn i Mn (krive c i d), na katodi se paralelno odigravaju procesi izdvajanja vodonika i redukcije kompleksnih Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona i može se primetiti da se za određenu gustinu struje uspostavlja negativniji elektrodni potencijal u odnosu na slučaj kad u rastvoru nema jona metala, odnosno krive c i d su pomerene prema negativnijim potencijalima. I u ovom slučaju može se primetiti inhibirajuće dejstvoAK: prenapetost za redukcione procese je veća i do 180 mV u njenom prisustvu (kriva d) u poređenju sa slučajem kad AK nema u rastvoru (kriva c).

Da bi se utvrdilo da li AK inhibira u istoj meri redukciju jona metala i izdvajanje vodonika, izračunato je iskorišćenje struje pri taloženju legure, sa i bez prisustva AK u rastvoru. Radi veće pouzdanosti rezultata, iskorišćenje struje je računato primenom Faradejevog zakona na dva načina: merenjem zapremine izdvojenog vodonika sa katode i merenjem prirasta mase taloga. Dobijeni rezultati su se podudarali sa minimalnim odstupanjem. Na sl. 24 je prikazana zavisnost iskorišćenja struje od gustine struje taloženja Zn-Mn legura iz pirofosfatnog rastvora bez AK i u njenom prisustvu.

Sa sl. 24 se vidi da je u prisustvu AK u pirofosfatnom rastvoru iskorišćenje struje taloženja Zn-Mn legura veće za 4 – 6% u odnosu na taloženje bez AK. Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da se inhibirajuće dejstvo AK ne odražava jednako na sve katodne procese, odnosno, reakcija izdvajanja vodonika je više usporena od redukcije jona metala.

Uticaj AK na katodne procese u pirofosfatnom rastvoru nije jednostavno objasniti. Ova supstanca se primenjuje kao konvencionalni dodatak u elektrohemijskom taloženju različitih metala i legura, kako u kiselim rastvorima tako i u alkalnim [133]. U kiselim i neutralnim rastvorima jedinjenje se nalazi u molekularnom obliku, ali u alkalnoj sredini nastaje konjugovana baza – askorbatni anjon, koji sa metalima u rastvoru gradi soli – askorbate. Pored toga što je redukciono sredstvo, pokazano je da AK može promeniti morfologiju taloga, ili procenat određenog metala u istaloženoj leguri, što je verovatno posledica specifične adsorpcije molekula, odnosno anjona (ako se proces odigrava u alkalnoj sredini) na površini katode [133].

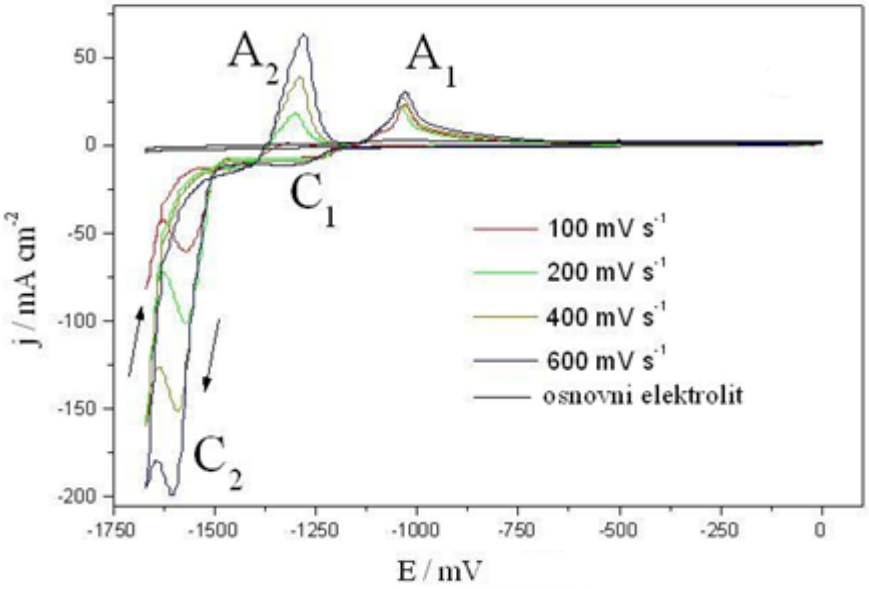
Istraživanja taloženja Zn-Mn legura iz pirofosfatnog rastvora od strane drugih autora pokazala su da iskorišćenje struje ne prelazi 10% [28, 29]. U navedenim radovima kao izvor jona metala korišćene su sulfatne soli a ulogu redukcionog sredstva imao je hidroksilamin. Dakle, samo promenom sastava rastvora (primena hloridnih soli i određene koncentracije AK), u ovom radu su stvoreni uslovi da se u većoj meri inhibira izdvajanje H_2 tokom taloženja Zn-Mn legure, u poređenju sa ranijim radovima iz literature, odnosno, da se značajnije poveća iskorišćenje struje prilikom taloženja.

4.1.4. Ispitivanje procesa taloženja cikličnom voltametrijom

Uticaj koncentracije Mn(II)-soli na kinetiku taloženja Zn-Mn legura je ispitivan snimannjem cikličnih voltamograma u rastvoru sastava 1,8 mol dm^{-3} KCl + 0,4 mol dm^{-3} H_3BO_3 (smatran kao osnovni elektrolit) uz dodatak 0,9 (rastvor S_1), 1,8 (rastvor S_2), ili 2,4 (rastvor S_3) mol dm^{-3} $MnCl_2$. Rastvor $ZnCl_2$ sa niskom koncentracijom (0,005 mol dm^{-3}) je dodat u sve rastvore, sa namerom da se ispituje proces redukcije Mn^{2+} u prisustvu Zn^{2+}-jona. Veća koncentracija Zn^{2+}-jona bi maskirala voltametrijske vrhove redukcije Mn^{2+}-jona. Čelična elektroda nije pogodna za ispitivanje redukcije Mn^{2+}-jona zato što se na njoj u istoj oblasti potencijala redukuje i H^+-jon i tako maskira doprinos redukcije Mn^{2+}-jona [24]. Stoga je u cikličnoj voltametriji korišćena staklasta ugljenična elektroda.

4.1.4.1. Određivanje optimalne brzine promene potencijala

Ciklični voltamogrami snimljeni u rastvoru S_2 pri različitim brzinama promene potencijala su prikazani na sl. 25.

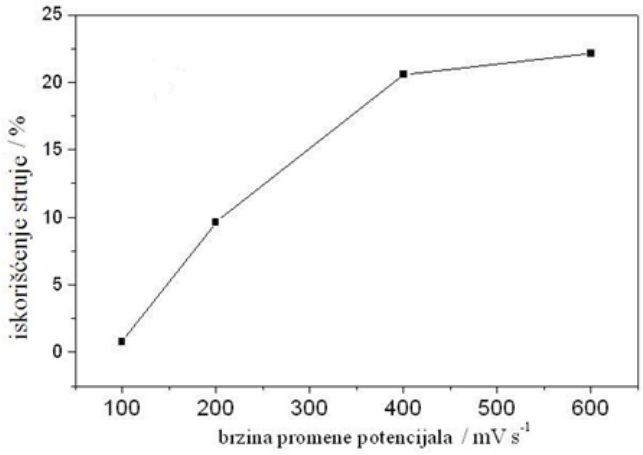


Sl. 25. Ciklični voltamogrami za staklastu ugljeničnu elektrodu u rastvoru 1,8 mol dm^{-3} KCl + 0,4 mol dm^{-3} H_3BO_3 (osnovni elektrolit) + 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$ + 0,005 mol dm^{-3} $ZnCl_2$, pri različitim brzinama promene potencijala.

Na polaznoj krivoj mogu da se uoče dva katodna vrha, C_1 i C_2, koji predstavljaju redukciju Zn^{2+}- i Mn^{2+}-jona. Odgovarajući anodni vrhovi, A_1 i A_2, predstavljaju oksidaciju metalnog Zn i Mn. Voltamogram snimljen u osnovnom elektrolitu jasno pokazuje da se redukcija H^+-jona ne odigrava u oblasti potencijala gde se redukuju joni metala. Međutim, odmah nakon što se istalože prve čestice Zn-Mn prevlake na staklastoj ugljeničnoj elektrodi, na njima započinje redukcija H^+-jona. Stoga, dalji porast struje na voltamogramima nakon vrha C_2, odgovara izdvajanju vodonika.

Iskorišćenje struje za redukciju Mn^{2+}-jona se može izračunati kao odnos između ukupnog naelektrisanja ispod anodnog vrha A_2 i katodnog vrha C_2, imajući u vidu da struja vrha C_2 odgovara procesima redukcije vodoničnog i Mn^{2+}-jona, dok struja vrha A_2 odgovara samo oksidaciji Mn. Iskorišćenje struje izračunato na osnovu sl. 25, za različite brzine promene potencijala, prikazano je na sl. 26. Porast iskorišćenja struje sa porastom brzine promene potencijala se može objasniti na sledeći način: Mn je veoma

elektronegativan element i zato se tokom snimanja povratne krive voltamograma, Mn intenzivno rastvara i pre nego što povratna kriva voltamograma dođe u pozitivnu, anodnu oblast. Ovo rastvaranje je hemijske prirode i ne može se zabeležiti kao porast struje odnosno vrh A_2 [134]. Ako se potencijal elektrode manje vremena drži u oblasti gde je moguće hemijsko rastvaranje Mn, manje Mn će se rastvoriti i bolje će se uočavati anodni vrh A_2. Iz tog razloga je za proučavanje kinetike redukcije i oksidacije Mn potrebno koristiti veoma velike brzine promene potencijala, od 100 do 600 mV s^{-1}.

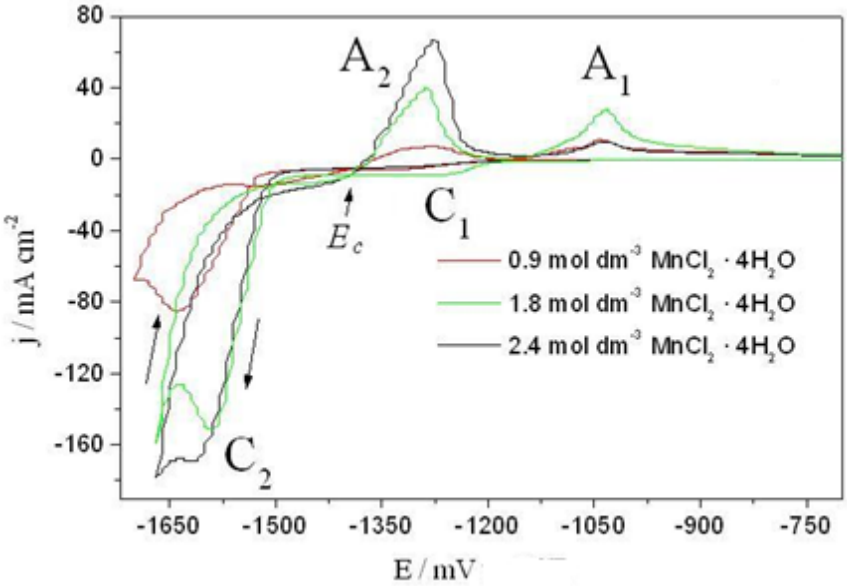


Sl. 26. Promena iskorišćenja struje za redukciju Mn^{2+}-jona sa brzinom promene potencijala.

4.1.4.2. Uticaj koncentracije Mn^{2+}-jona na kinetiku taloženja Mn

Sl. 27 pokazuje ciklične voltamograme snimljene na staklastoj ugljeničnoj elektrodi u rastvorima S_1, S_2 i S_3, brzinom promene potencijala od 400 mV s^{-1}. Mesto preseka povratne i direktne krive voltamograma, označeno na sl. 27 sa E_c, predstavlja ravnotežni potencijal redoks para Mn^{2+}/Mn^0 [67]. Očitane vrednosti potencijala E_c u rastvorima koji sadrže 0,9, 1,8 i 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$ su prikazane u tabeli 3. Standardni ravnotežni potencijal redoks para Mn^{2+}/Mn^0 je –1422 mV [24], tako da je jasno da su ravnotežni potencijali redukcije Mn^{2+}-jona u rastvorima S_1, S_2 i S_3 pozitivniji od standardne vrednosti, što se može objasniti kao posledica visoke koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru. Interesantno je da, iako se koncentracija Mn^{2+}-jona u rastvorima S_1, S_2 i S_3 značajno razlikuje, to veoma malo utiče na promenu ravnotežnog potencijala redukcije. Pored toga, očitane vrednosti potencijala odstupaju od vrednosti izračunatih

primenom Nernstove jednačine. Ovo je još jedan pokazatelj da se Mn^{2+}-joni iz hloridnog rastvora ne redukuju kao prosti joni metala, već iz kompleksnih soli tipa $[MnCl_n]^{2-n}$.



Sl. 27. Ciklični voltamogrami pri brzini promene potencijala od 400 mV s^{-1} u rastvoru 1,8 mol dm^{-3} KCl + 0,4 mol dm^{-3} H_3BO_3 + 0,005 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ + različite koncentracije $MnCl_2$.

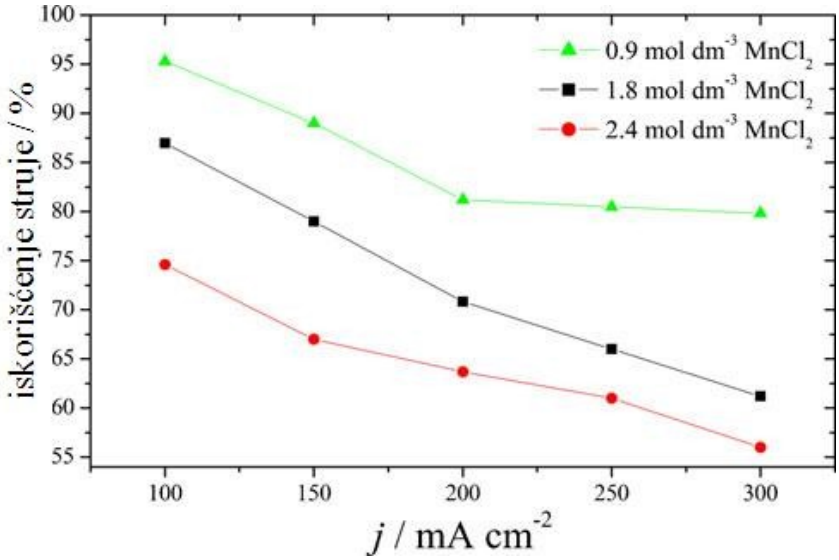
Ciklična voltametrija daje mogućnost da se odredi koji od stupnjeva u procesu taloženja metala je spori stupanj. Kada je reakcija na elektrodi kontrolisana difuzijom, onda postoji linearna zavisnost između gustine struje vrha (j_p) i kvadratnog korena brzine promene potencijala ($v^{1/2}$), kao i između j_p i koncentracije jona metala u rastvoru (c^*) [135]. Kada je razmatran uticaj brzine promene potencijala i koncentracije Mn^{2+}-jona na vrednosti gustine struje katodnog vrha C_2, koje se mogu očitati sa sl. 25 i 27, primećeno je da je zavisnost $j_p - v^{1/2}$ skoro idealno linearna ali da ne postoji linearnost u funkciji $j_p - c^*$. To znači da difuzija ograničava redukciju Mn^{2+}-jona nakon dostizanja određene vrednosti potencijala, ali da pored toga postoji i hemijski stupanj koji usporava proces redukcije. Najverovatnije je to stupanj razgradnje kompleksnih jona $[MnCl_n]^{2-n}$, kao što je bilo objašnjeno ranije.

Vrednosti iskorišćenja struje za redukciju Mn^{2+}-jona iz rastvora sa različitim koncentracijama $MnCl_2$, izračunate deljenjem ukupnog naelektrisanja ispod anodnih i katodnih vrhova na sl. 27, prikazane su u tabeli 3. Može se videti da povećanje

koncentracije $MnCl_2$ u rastvoru blago povećava iskorišćenje struje, što je verovatno posledica toga da je više Mn^{2+} u mogućnosti da se prvenstveno adsorbuje na katodi i redukuje umesto vodoničnih jona [136].

Tabela 3. Ravnotežni potencijal taloženja (E_c), gustina struje vrha C_2 (j_p), ukupno naelektrisanje ispod vrha C_2 (Q_c) i vrha A_2 (Q_a), očitani sa voltamograma na sl. 27

c ($MnCl_2$), mol dm^{-3}	E_c, mV	j_p, mA cm^{-2}	Q_k, mC cm^{-2}	Q_a, mC cm^{-2}	Iskorišćenje struje, %
0,9	–1399	–85	–22	1,8	7,8
1,8	–1399	–151	–34	7,1	20,6
2,4	–1384	–168	–47	13,1	27,7



Sl. 28. Iskorišćenje struje za taloženje Zn-Mn legure iz hloridnih rastvora sa različitim koncentracijama $MnCl_2$.

Ciklični voltamogrami na sl. 25 i 27 pokazuju da je proces redukcije Mn^{2+}-jona delimično kontrolisan difuzijom, i da je optimalna oblast potencijala u kojoj će se redukcija odigravati sa najvećim iskorišćenjem struje, između –1560 i –1640 mV, jer je to oblast u kojoj su smeštene vrednosti za katodne vrhove C_2. Hronoamperometrijom je određena oblast gustine struje taloženja Zn-Mn legure iz hloridnih rastvora, koja odgovara oblasti potencijala između –1560 i –1640 mV, i zaključeno je da će se pri gustinama struje većim od 300 mA cm^{-2}, smanjivati iskorišćenje struje za redukciju Mn^{2+}-jona. Ovaj zaključak iz ciklične voltametrije, kao i podatak o tome koliko

povećanje koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru povećava iskorišćenje struje za redukciju tih jona, su značajni pri dobijanju Zn-Mn legura sa visokim sadržajem Mn iz hloridnog rastvora.

U posebnom eksperimentu je ispitivan uticaj koncentracije Mn^{2+}-jona na iskorišćenje struje za taloženje Zn-Mn legure iz hloridnog rastvora, kao što prikazuje sl. 28. Za razliku od iskorišćenja struje za redukciju čistog Mn, koje raste sa porastom koncentracije Mn^{2+}-jona, u slučaju taloženja legure, iskorišćenje struje opada. To ukazuje da povećanje koncentracije jona mangana na neki način ubrzava reakciju izdvajanja vodonika. Na osnovu literaturnih podataka, moguća su dva razloga za opaženu povezanost koncentracije Mn^{2+}-jona i brzine izdvajanja vodonika. Prvo, moguće je da legura koja nastaje iz rastvora bogatijeg Mn^{2+}-jonima, koja stoga sadrži veći % Mn, ima jače katalitičko dejstvo na izdvajanje vodonika. U uvodnom delu rada je navedeno da je gustina struje izmene za redukciju vodoničnog jona niža na Mn u poređenju sa Zn [22], ali podaci se odnose na kiselu sredinu. Naprotiv, drugo ispitivanje izdvajanja vodonika u neutralnoj vodenoj sredini je pokazalo nižu prenapetost za ovu reakciju na Mn u poređenju sa Zn kao supstratom [137]. Pretpostavci da Zn-Mn legura bogatija Mn omogućava brže izdvajanje vodonika, ide u prilog i činjenica da se Mn široko koristi za legiranje Ni, u cilju poboljšanja njegove elektrohemijske aktivnosti za izdvajanje vodonika u alkalnoj sredini [138]. Drugi mogući razlog za intenziviranje izdvajanja vodonika sa porastom koncentracije Mn^{2+}-jona, može biti činjenica da oksidacijom Mn^{2+} na anodi nastaju MnO_4^- joni, koji zatim depolarizuju reakciju izdvajanja vodonika na katodi, a navedeni efekat ja naravno jači što je veći sadržaj Mn^{2+}-jona u rastvoru [139]. Na osnovu dobijenih rezultata treba naglasiti da bi u budućem radu bilo interesantno izvršiti dodatna ispitivanja sa ciljem da se preciznije utvrdi uloga jona Mn^{2+} i MnO_4^- u procesu redukcije H^+-jona i molekula vode.

4.2. HEMIJSKI SASTAV Zn-Mn LEGURA

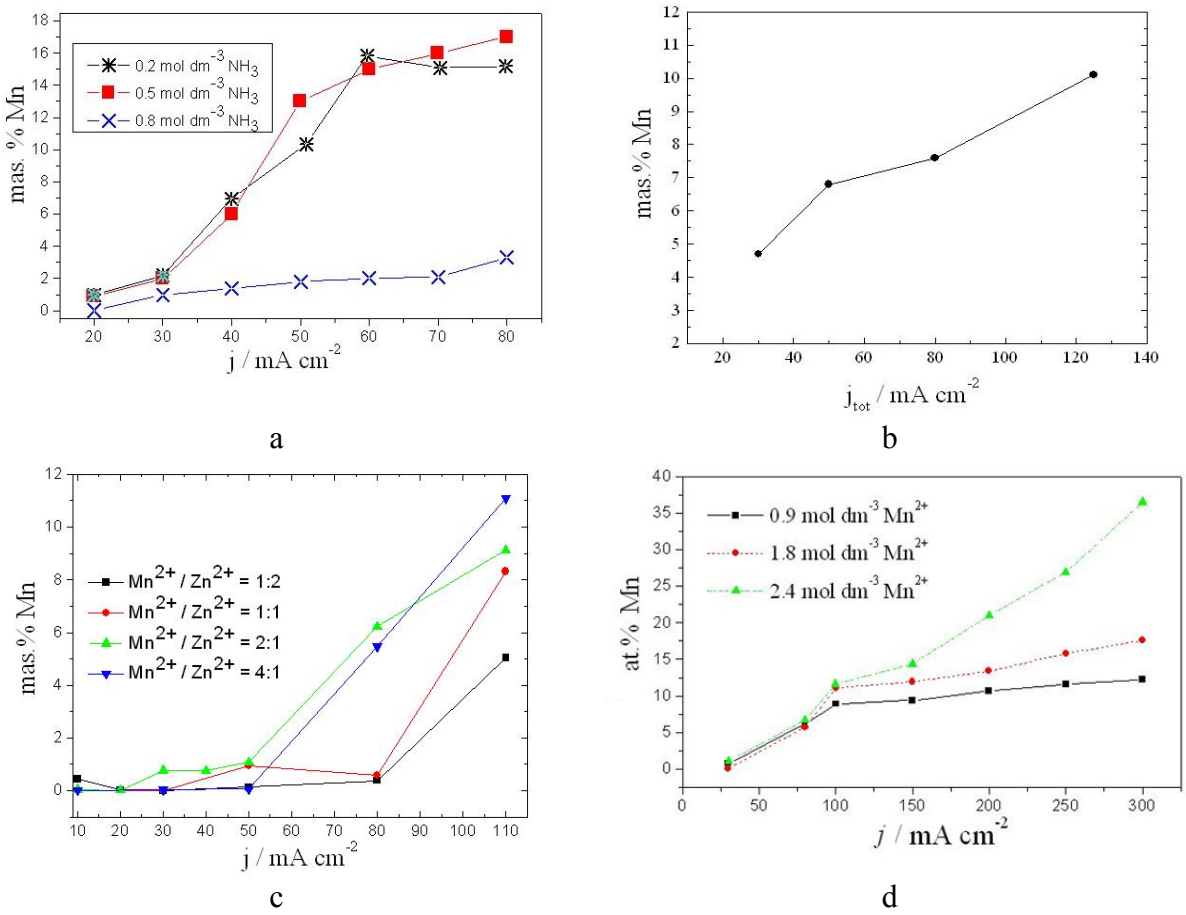
Sl. 29a-d prikazuju zavisnost sadržaja Mn u Zn-Mn legurama od gustine struje taloženja i vrste rastvora za taloženje, merenu AAS tehnikom. Nezavisno od vrste rastvora, procenat Mn u prevlaci raste sa porastom gustine struje taloženja i koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru. To jasno dokazuje da taloženje Zn-Mn legura spada

u grupu normalnog tipa taloženja, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima [55, 74]. U ovom tipu taloženja, redukcija Mn^{2+}-jona započinje na daleko negativnijem potencijalu od ravnotežnog potencijala za redukciju Zn^{2+}-jona, i zato se taloženje Zn odigrava pri mešovitoj aktivaciono-difuzionoj ili čisto difuzionoj kontroli. U vezi sa tim, na dijagramima zavisnosti % Mn od gustine struje primećuje se postojanje kritične vrednosti gustine struje pri kojoj dolazi do naglog porasta % Mn. Što je veći odnos Mn^{2+}/Zn^{2+} u rastvoru, vrednost kritične gustine struje se pomera prema nižim vrednostima. Postojanje ove kritične vrednosti označava da se dostiže radni potencijal pri kome se Zn^{2+}-joni počinju redukovati pri graničnoj difuzionoj struji, odnosno koncentracija Zn^{2+}-jona uz katodu pada na nulu. Pri daljem povećanju gustine struje taloženja, ubrzavaju se samo reakcije redukcije Mn^{2+}-jona i izdvajanja vodonika [24].

Kada se porede različite vrste rastvora za taloženje, može se primetiti da u oblasti nižih gustina struje, do 80 mA cm^{-2}, veći % Mn se nalazi u prevlakama taloženim iz sulfatnog i pirofosfatnog rastvora, u poređenju sa hloridnim rastvorom. Takođe, gustina struje pri kojoj % Mn naglo počinje da raste je veća u hloridnom (50 mA cm^{-2}, sl. 29c) u odnosu na preostala dva rastvora (30 mA cm^{-2}). Ovo se može dovesti u vezu sa linearnim voltamogramima koji su pokazali da je u sulfatnom, a pogotovo u pirofosfatnom rastvoru, potrebna veća prenapetost za taloženje i Zn i Mn, u poređenju sa hloridnim rastvorom. Prema osnovnom principu taloženja legura, kada se talože metali sa veoma različitim ravnotežnim potencijalima redukcije, svaki faktor koji pomera krive taloženja prema negativnijem potencijalu (veća prenapetost), delovaće povoljno na taloženje manje plemenitog metala i povećavaće se njegov sadržaj u leguri [18].

Analiza sadržaja Mn u Zn-Mn legurama taloženim iz sulfatnog rastvora (sl. 29a) pokazuje da % Mn opada sa porastom koncentracije kompleksirajućeg reagensa $(NH_4)_2SO_4$ u rastvoru. To je još jedan pokazatelj da $(NH_4)_2SO_4$ kao dodatak, ima ulogu u puferovanju i povećanju provodljivosti elektrolita [25] ali stvaranje kompleksa $[Zn(NH_3)_n]^{2+}$ i $[Mn(NH_3)_n]^{2+}$ ne utiče povoljno na taloženje Mn. Isti zaključak je ostvaren i na osnovu analize linearnih voltamograma kao i od strane drugih autora [122]. Bozzini i saradnici [50] su ispitivali taloženje Zn-Mn legura iz prostih sulfatnih rastvora, bez bilo kakvog kompleksirajućeg agensa (umesto $(NH_4)_2SO_4$ kao osnovni elektrolit su koristili $MgSO_4$). Utvrdili su da se mogu dobiti prevlake sa najviše 2 at.%

Mn, ali da i taj nizak sadržaj Mn poboljšava svojstva prevlake. Boshkov i saradnici su istaložili Zn-Mn prevlake sa maksimalnim sadržajem Mn do 11 at.% [43, 64] iz sulfatnog rastvora sa $(NH_4)_2SO_4$ ali uz dodatak određenih organskih supstanci. Njihov zaključak je da se bez organskih dodataka, već pri niskim gustinama struje talože dendritične i hrapave prevlake.

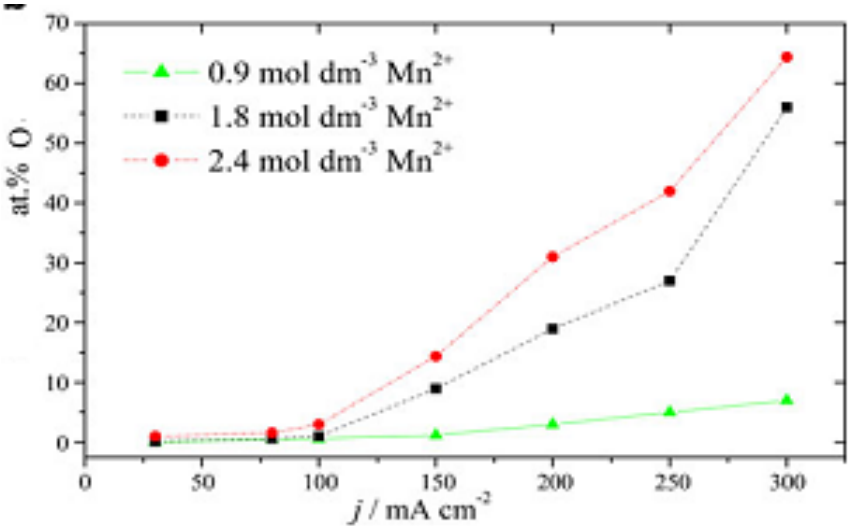


Sl. 29. Zavisnost elementarnog sadržaja Zn-Mn legure od gustine struje taloženja u a) sulfatnom rastvoru; b) pirofosfatnom rastvoru; c) hloridnom rastvoru, za niske gustine struje; d) hloridnom rastvoru, za visoke gustine struje.

U ovom radu, najveća gustina struje taloženja iz sulfatnog rastvora je bila 80 mA cm^{-2} dok je iz pirofosfatnog rastvora iznosila 100 mA cm^{-2}. Veće gustine struje daju crne prevlake, slabe adhezije, koje se ljušte. Prednost taloženja iz hloridnog rastvora je mogućnost da se prevlake sa dobrom morfologijom talože gustinama struje do čak 120 mA cm^{-2}. Iz tog razloga, hloridni rastvor je upotrebljen za taloženje prevlaka visokim gustinama struje, do 300 mA cm^{-2}. Na sl. 29d je prikazana zavisnost % Mn od

koncentracije Mn^{2+}-jona u hloridnom rastvoru, za prevlake taložene visokim gustinama struje, na osnovu EDX analize. Vidi se da pri visokim koncentracijama $MnCl_2$ u rastvoru, kao i primenom gustina struje u opsegu 200 – 300 mA cm^{-2}, sadržaj Mn u Zn-Mn legurama dostiže 20 – 35 at.% što se može smatrati visokim sadržajem. Interesantno je da prevlake taložene pod navedenim uslovima, tj. u opsegu gustina struje 200 – 300 mA cm^{-2} iz hloridnih rastvora, imaju homogenu i glatku morfologiju, kao što će biti pokazano u delu vezanom za skenirajuću elektronsku mikroskopiju.

EDX analiza hemijskog sastava Zn-Mn legura, dobijenih iz hloridnog rastvora taloženjem visokim gustinama struje, je pokazala da se na površini prevlaka nalazi, zavisno od uzorka, 5 – 60 at.% kiseonika (sl. 30), što ukazuje da se na površini nalaze oksidi ili hidroksidi Zn ili Mn.



Sl. 30. Zavisnost sadržaja kiseonika u Zn-Mn leguri od gustine struje taloženja u hloridnom rastvoru.

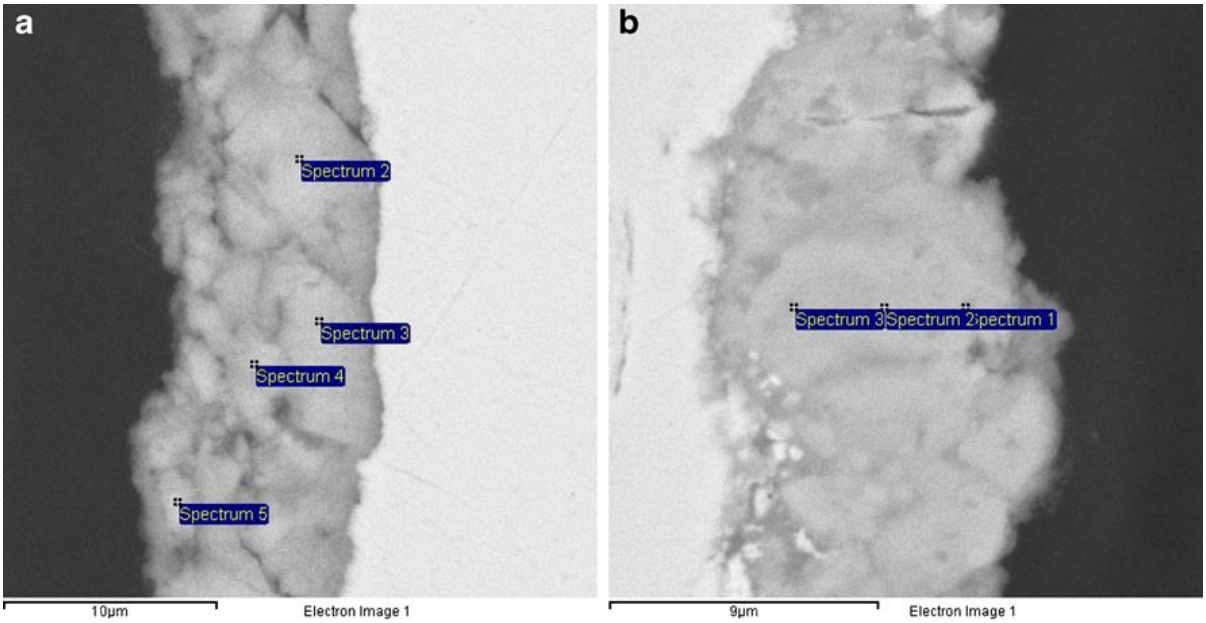
Oksidi/hidroksidi se mogu na nekoliko načina ugraditi u prevlaku prilikom taloženja legura Mn sa različitim metalima. U prvom redu, paralelno sa redukcijom jona metala odigrava se i redukcija vodoničnog jona, ili molekula vode, čime se povećava pH-vrednost u prikatodnom sloju. Ukoliko porast vrednosti pH izlazi iz granica koje se mogu kontrolisati puferskim sredstvom, u prevlaku će se paralelno sa atomima Zn i Mn, ugrađivati i oksidi/hidroksidi tih metala. Tako na primer, hidroliza Mn^{2+}-jona počinje već pri pH>7,50 kada je kao pufer prisutan $(NH_4)_2SO_4$ [32]. U alkalnom pirofosfatnom rastvoru, gde pH-vrednost u masi rastvora iznosi 9,00, jedan od uzroka dendritičnih i

hrapavih taloga dobijenih gustinama struje većim od 90 mA cm^{-2}, je upravo ugradnja Zn i Mn oksida/hidroksida u prevlaku [12]. Treba istaći, takođe, da je ugradnja cink-hidroksida u prevlaku, normalna pojava prilikom taloženja Zn iz alkalnih rastvora, čak u iznosu od 18% od ukupne mase prevlake [106].

Drugi način ugradnje kiseonika u talog je stvaranje oksida Mn za vreme procesa taloženja, u slučaju da se paralelno sa redukcijom Mn^{2+}-jona odigrava i njihova oksidacija [53]. Ovaj proces je moguć prilikom taloženja na niskim prenapetostima, kada je potencijal katode blizak ravnotežnom potencijalu redoks para Mn^{2+}/Mn^{0}, dok pri negativnijim potencijalima oksidacija Mn postaje zanemarljiva [18]. Treća mogućnost ugradnje oksida/hidroksida metala u Zn-Mn prevlake je mehaničko uključivanje adsorbovanih intermedijera $Mn(OH)^{+}$ i $Mn(OH)_{2ads}$ ili $Zn(OH)^{+}$ i $Zn(OH)_{2ads}$. Naime, ako se pretpostavi da je mehanizam taloženja Zn-Mn legure složeniji od onog predstavljenog reakcijama(22) – (26) i da uključuje adsorbovane intermedijere tipa $M(OH)^{+}$ i $M(OH)_{2ads}$, onda se pri visokim brzinama taloženja (visokim gustinama struje) ti intermedijeri mehanički zarobljavaju u talogu. Ovaj proces je zabeležen kod taloženja prevlaka Ni, Fe, Co, kao i čistog Mn [140]. Konačno, kiseonik izmeren na površini prevlaka EDX metodom, može biti samo posledica atmosferske oksidacije Zn i Mn, a ne posledica ugradnje kiseonika u prevlaku u procesu taloženja. Različiti autori su pokazali da se tanak sloja Mn oksida/hidroksida formira kao korozioni produkt na sveže istaloženim prevlakama legura Mn [91, 141].

Zavisnost % kiseonika od parametara taloženja Zn-Mn legura, prikazana na sl. 30, navodi na zaključak da se hidroksidi metala ugrađuju u prevlaku tokom taloženja Zn-Mn legure. Naime, može se primetiti da sadržaj kiseonika naglo raste sa porastom gustine struje taloženja i koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru, a ranije je rečeno da oba faktora olakšavaju izdvajanje vodonika na katodi, odnosno, posredno povećavaju pH-vrednost u prikatodnom sloju.

Da bi se potvrdilo uključivanje hidroksida metala u Zn-Mn prevlake tokom taloženja visokim gustinama struje, izvršena je analiza poprečnog preseka uzoraka pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije, kao što je prikazano na sl. 31 i u tabeli 4. Može se videti da je kiseonik homogeno uključen po čitavoj dubini uzoraka. Neznatno veći procenat kiseonika na površini prevlaka je posledica formiranja korozionih produkata stajanjem na vazduhu [91, 141].



Sl. 31. Mikrofotografije poprečnih preseka Zn-Mn uzoraka taloženih sa 300 mA cm^{-2}, iz hloridnih rastvora koji sadrže a) 1,8 i b) 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$. Tačke na slici pokazuju mesta gde je izvršena EDX analiza.

Tabela 4. Sadržaj kiseonika po dubini Zn-Mn prevlaka taloženih sa 300 mA cm^{-2} iz hloridnih rastvora sa dve različite koncentracije $MnCl_2$

c ($MnCl_2$) / mol dm^{-3}	1,8	2,4
Spektar	O / at.%	
Spektar 1	-	64,3
Spektar 2	58,9	62,9
Spektar 3	56,5	63,1
Spektar 4	57,2	-
Spektar 5	66,9	-

U uvodnom delu rada, u odeljku br. 2.2.1.2. naglašeno je da hidroksidi metala nisu poželjni u galvanskim prevlakama zato što pogoršavaju njihove mehaničke karakteristike. Međutim, kada je reč o hidroksidima Mn, literaturni podaci govore da se prisustvo oksida/hidroksida mangana može opaziti kod različitih legura Mn taloženih visokim gustinama struje, i da iako predstavljaju nemetalne dodatke u prevlaci, to ne znači da nisu poželjni [141]. Tako je zabeleženo da se u elektrohemijski taloženim Zn-Mn, Sn-Mn, Cu-Mn i čistim Mn prevlakama, mangan nalazi u obliku nemetalnih

Mn(II)- i Mn(III)-oksida ili hidroksida u visokom procentu (60 – 100%) [32, 53, 141]. Mehaničke karakteristike prevlaka bogatih hidroksidima mangana, su detaljno ispitivane i zaključeno je da takve prevlake imaju brojna bolja mehanička svojstva, kao što su tvrdoća, hrapavost i tribološka svojstva, od čistih metalnih prevlaka [140, 141]. Pored toga, utvrđeno je da prevlake koje sadrže $Mn(OH)_2$ imaju veću korozionu postojanost u rastvorima natrijum-sulfata, natrijum-borata i natrijum-hlorida od čistih prevlaka Mn [141]. Pretpostavka za ovakvo ponašanje je da reakcija dehidratacije $Mn(OH)_2$ (reakcija (45)) omogućava formiranje graničnog oksidnog filma koji smanjuje brzinu procesa oksidacije metala i redukcije kiseonika:

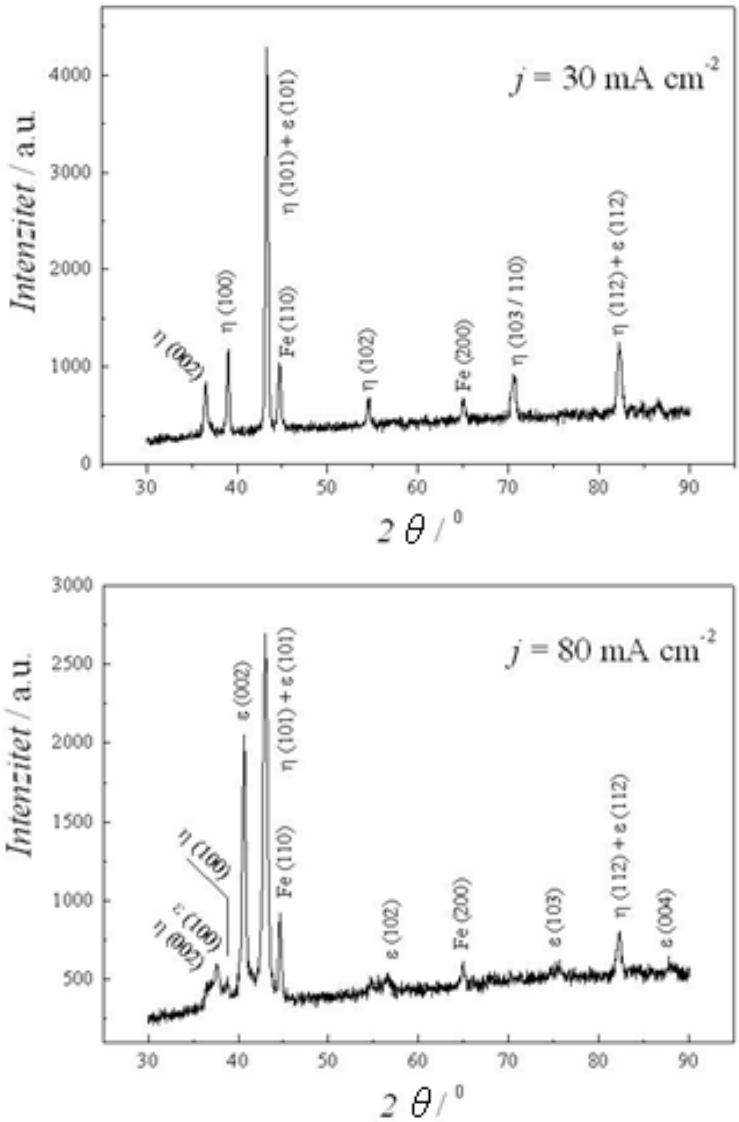
$$3Mn(OH)_2 \rightarrow Mn_3O_4 \cdot 2H_2O + 2H^+ + 2e \qquad (41)$$

Kada se govori o prisustvu $Zn(OH)_2$, takođe je zabeleženo da nisu primećene razlike u korozionom ponašanju prevlaka Zn kao posledica prisustva hidroksida [106].

4.3. KRISTALNA STRUKTURA Zn-Mn LEGURA

Primenom rendgenske difrakcije, ispitivan je fazni sastav Zn-Mn legura taloženih iz sve tri vrste rastvora: pirofosfatnog, sulfatnog i hloridnog, različitim gustinama struje, i dobijeni difraktogrami su prikazani na sl. 32 – 35.

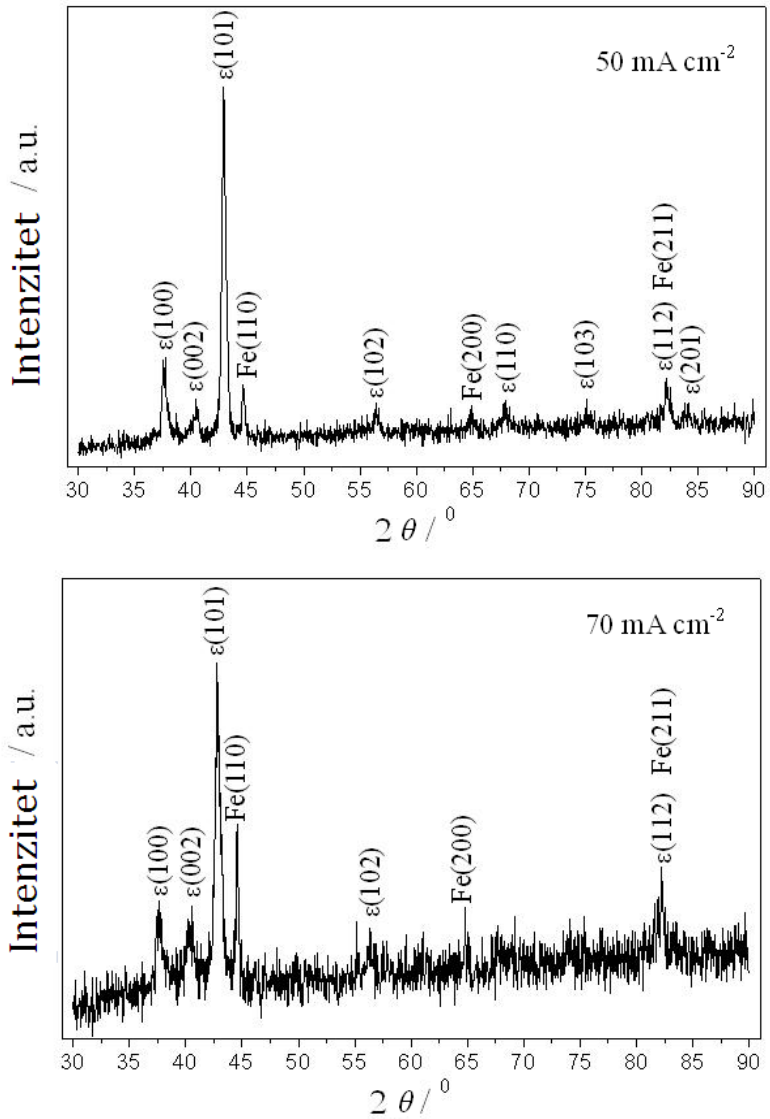
Za prevlake taložene gustinama struje do 120 mA cm^{-2}, nezavisno od rastvora, sadržaj Mn u leguri je iznosio 0 – 17 at.%. Prema dijagramu stanja za Zn-Mn leguru, na sobnoj temperaturi i za oblast 0 – 17 at.% Mn, moguće je postojanje sledećih kristalnih faza (tabela 2 i sl. 9): η-Zn faza, ζ-ZnMn faza elementarnog sastava $MnZn_{13}$, δ_1-ZnMn faza elementarnog sastava $MnZn_7$ i γ-ZnMn karakteristična za sadržaj Mn oko 15 at.%. Međutim, elektrohemijskim taloženjem su se iz svih rastvora dobijale monofazne ili dvofazne legure, koje su sadržavale η-Zn ili ε-ZnMn faze. Obe faze imaju heksagonalno gusto pakovanje (HCP) i kristališu u prostornoj grupi *P*63/*mmc*. Različiti autori su u Zn-Mn prevlakama sa niskim sadržajem Mn uspeli da identifikuju i neke druge faze, na primer δ_1- [11] ili γ- fazu [78], što nije slučaj sa ispitivanim rastvorima u ovom radu.



Sl. 32. Difraktogrami Zn-Mn prevlaka taloženih iz pirofosfatnog rastvora različitim gustinama struje.

Faza η-Zn predstavlja čvrsti rastvor Zn sa manje od 1 at.% Mn [79], tako da je prisustvo η-faze očekivano u Zn-Mn legurama sa niskim % Mn. Razumljivo je da za legure sa više od 1 at.% Mn, mora biti prisutna još neka intermetalna faza u kojoj će biti ugrađen preostali deo Mn, i to je u svim prevlakama bila ε-faza. Prema dijagramu stanja, ova faza, stehiometrijskog sastava $MnZn_3$, stabilna je na temperaturi višoj od 200 ^{o}C, za sadržaj Mn 11 – 58 at.%. Pošto se elektrohemijsko taloženje vršilo na sobnoj temperaturi, to znači da se taloženjem dobija metastabilna, neravnotežna struktura

[142]. Međutim, ε-faza se uobičajeno može naći u Zn-Mn legurama sa sadržajem Mn u širokom opsegu 15 – 45 at.%, taloženim iz različitih rastvora [12, 26, 78].



Sl. 33. Difraktogrami Zn-Mn prevlaka taloženih iz sulfatnog rastvora različitim gustinama struje.

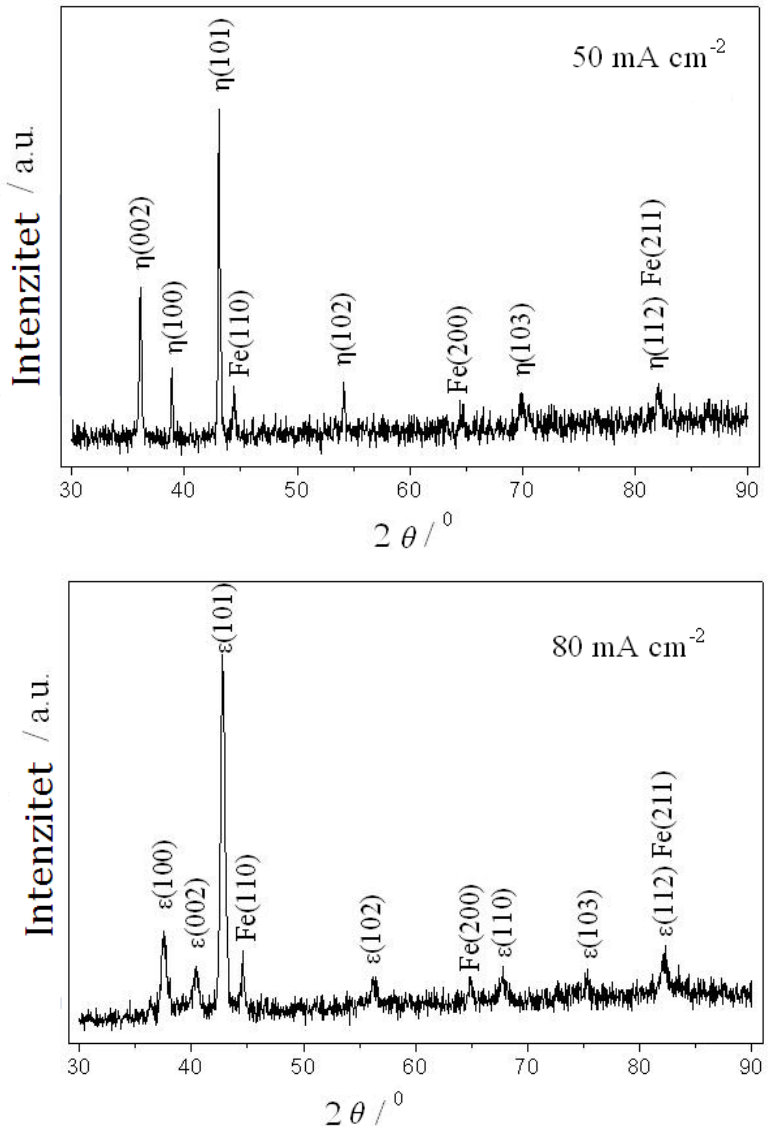
Difraktogrami prevlaka dobijenih iz pirofosfatnog rastvora, gustinama struje 30 i 80 mA cm^{-2}, su prikazani na sl. 32. Sadržaj Mn u tim legurama iznosio je 4,7 i 11,6 at.%. Obe prevlake su sačinjene od smeše η- i ε-ZnMn faze. Parametri jedinične ćelije za uzorak taložen sa 30 mA cm^{-2} su a = 0,2669 i c = 0,4928 nm (ICSD 643930), dok su parametri za drugi uzorak a = 0,2753 i c = 0,4430 nm (ICSD 105018). Različite vrednosti parametara ćelija posledica su različitog sadržaja Mn u intermetalnim fazama,

iako se radi o istim fazama u oba uzorka [142].

Za legure dobijene iz sulfatnog i hloridnog rastvora, rađena je XRD analiza na uzorcima taloženim sa 50, 70 i 80 mA cm^{-2}. Sulfatni rastvor sa dodatkom 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$ (sl. 33) je specifičan po tome što difraktogrami svih ispitivanih uzoraka taloženih iz ovog rastvora uvek pokazuju prisustvo samo jedne, ε-ZnMn faze (ICSD 105022) [64]. Kao što pokazuje sl. 29a, sadržaj Mn u prevlakama taloženim u opsegu struje 50 – 80 mA cm^{-2} iznosi 13 – 17 at.%, što je očigledno dovoljno za formiranje monofazne ε-ZnMn legure. Parametri jedinične ćelije za uzorak taložen sa 50 mA cm^{-2} su a = 0,2760 i c = 0,4459 nm, dok za uzorak dobijen sa 70 mA cm^{-2} iznose a = 0,2764 i c = 0,4475 nm. Može se primetiti da parametri ćelije rastu sa porastom gustine struje i % Mn u prevlaci.

Za razliku od Zn-Mn prevlake taložene iz sulfatnog rastvora sa 50 mA cm^{-2}, prevlaka taložena iz hloridnog rastvora istom gustinom struje izgrađena je od η-ZnMn faze (ICSD 643930) (sl. 34), iako je analiza hemijskog sastava pokazala da u prevlaci ima 2 at.% Mn (sl. 29d). Prisustvo samo η-faze označava da se celokupan sadržaj Mn iz prevlake ugradio u čvrst rastvor sa Zn. Prema dijagramu stanja za Zn-Mn leguru [77], granica rastvorljivosti Mn u Zn je 1 at.%, pa je stoga u ispitivanom uzorku očekivano prisustvo još neke intermetalne faze, međutim, njeno prisustvo nije identifikovano na difraktogramu. Ova nepravilnost je primećena i od strane drugih autora, koji su, takođe, identifikovali samo η-Zn fazu u prevlakama sa 1 – 2 at.% Mn [22].

Obrnuto, analiza uzorka dobijenog iz hloridnog rastvora sa 80 mA cm^{-2} (sl. 34), koji sadrži 6 at.% Mn, pokazala je prisustvo samo ε-ZnMn faze. Dakle, zajednička karakteristika uzoraka dobijenih iz hloridnog i sulfatnog rastvora je da su svi monofazni i da samo od % Mn u prevlaci zavisi koja faza će sačinjavati leguru. To je interesantno sa aspekta primene prevlaka, pošto je pokazano da su monofazne Zn-Mn legure po pravilu koroziono postojanije od višefaznih sistema [52]. Parametri kristalne rešetke za uzorke taložene gustinama struje 50, 70 i 80 mA cm^{-2} iznose a = 0,2662 i c = 0,4953 nm, a = 0,2654 i c = 0,4950, a = 0,2767 i c = 0,4476 nm, redom. Za razliku od sulfatnog rastvora, u ovom slučaju parametri rešetke blago opadaju sa porastom gustine struje taloženja.



Sl. 34. Difraktogrami Zn-Mn prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora sa 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$, različitim gustinama struje.

Sa druge strane, parametri ćelije za čist Zn su a = 0,2665 i c = 0,4947 nm [64]. Dakle, prisustvo Mn utiče na promenu obe ose, a i c, u Zn-Mn legurama taloženim iz sve tri vrste rastvora. Može se primetiti zakonitost da je parametar a niže vrednosti u η-ZnMn ali je veći u ε-ZnMn fazi u poređenju sa čistim Zn. Upravo suprotno, parametar c je veći u η-ZnMn fazi ali je znatno niži u ε-ZnMn fazi u odnosu na čist Zn.

Pored navedenih Zn-Mn prevlaka, XRD analizom ispitan je uzorak taložen visokom gustinom struje, od 300 mA cm^{-2} iz hloridnog rastvora, gde je sadržaj Mn u uzorku iznosio 36 at.%. Međutim, na difraktogramu se nije mogla videti nijedna linija. Ovo znači da je Zn-Mn legura istaložena pri navedenim uslovima, ili amorfna ili sa

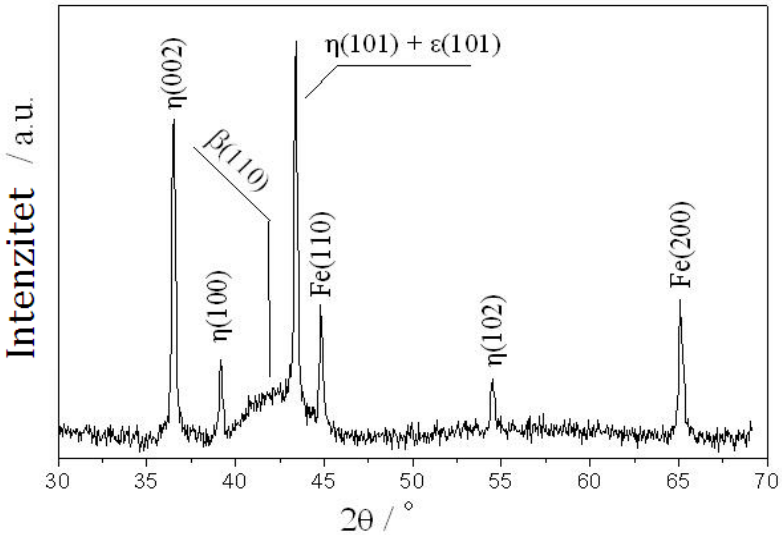
veoma malim kristalnim zrnima. Amorfna struktura je već potvrđena od strane drugih autora u Zn-Mn legurama [74, 141], kao i u legurama Mn sa drugim metalima, na primer Al-Mn [143], Cu-Mn, Sn-Mn [53], pa čak i u slučaju prevlaka od čistog Mn [140]. Zajedničko za sve navedene reference je to da se amorfno stanje primećuje samo kod prevlaka gde su gustine struje taloženja i % Mn u leguri veći od određene kritične vrednosti. Za uzorak ispitivan u ovom radu, parametri 300 mA cm^{-2} i 36 at.% Mn su očigledno veći od kritične vrednosti za formiranje amorfne strukture iz hloridnog rastvora. Elektrohemijski taložene amorfne legure su stabilni jednofazni sistemi sa nekristalnom atomskom strukturom. Kod njih nema uređenosti po masi, ali zato mogu da sadrže oblasti lokalne uređenosti utopljene u matricu nasumice raspoređenih atoma. Kod ovakvih struktura nema dobro definisanih granica zrna kao ni defekata, kako u masi legure, tako i na površini. Zahvaljujući tome, amorfne legure mogu imati izuzetnu korozionu stabilnost, otpornost prema habanju, dobra električna, mehanička i magnetna svojstva u odnosu na iste legure sa kristalnom strukturom [7].

Izlaganjem metala visokoj temperaturi može se atomima metala predati dovoljna količina energije da se sjedine u veće kristale, čime se javlja mogućnost prelaska iz amorfne u kristalnu strukturu [75]. Imajući to u vidu, uzorak dobijen iz hloridnog rastvora pri 300 mA cm^{-2} je odgrevan na 390 ^{o}C u vremenu od 6 h u atmosferi Ar, nakon čega je analiziran XRD metodom, i dobijeni difraktogram je prikazan na sl. 35. Može se videti da je difraktogram veoma složen i prikazuje linije karakteristične za tri kristalne faze. Pored η- i ε-ZnMn faze, u ovom uzorku je identifikovana i treća, β_1–ZnMn faza (L 39919 43571) sa kubnom kristalnom rešetkom [77]. Najintenzivniji pik na oko 42 ^{o} 2θ, koji dokazuje prisustvo ove faze u uzorku, je veoma širok, što pokazuje da ta faza nije potpuno iskristalisala.

Identifikacija β_1-ZnMn faze je interesantna zato što u literaturi nisu nađene Zn-Mn prevlake, čak i sa većim % Mn, koje sadrže β_1-fazu. Prisustvo ove faze je neobično i za ovaj uzorak, zato što je prema dijagramu stanja Zn-Mn legure, β_1-faza karakteristična za legure sa 50 – 65 at.% Mn, i stabilna je na temperaturi nižoj od 180 ^{o}C [77]. Može se pretpostaviti da je β_1-faza nastala kao posledica nepotpune kristalizacije dela prevlake bogatog Mn koji nisu uključeni u kristalnu η- i ε-ZnMn fazu.

Kada se analizira intenzitet difrakcionih linija, primećuje se da svi difraktogrami na sl. 32 – 35 imaju zajedničko svojstvo da je uvek najintenzivnija refleksija sa ravni

(101), bez obzira o kom rastvoru za taloženje je reč i da li je uzorak sačinjen od η-, ε-faze, ili njihove smeše. I drugi autori su potvrdili [92] da su linije $\eta(101)$ i $\varepsilon(101)$ bile najintenzivnije kod Zn-Mn prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora, ali to ne mora biti pravilo. Naime, istraživanja od strane drugih autora su pokazala da su drugi pikovi bili najvećeg intenziteta, na primer $\varepsilon(002)$ ili $\varepsilon(110)$ na Zn-Mn uzorcima taloženim iz sulfatnog [26], odnosno hloridnog rastvora [12].



Sl. 35. Difraktogram Zn-Mn prevlake taložene iz hloridnog rastvora sa 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$ sa 300 mA cm^{-2}.

Rendgenskom difrakcijom može se doći do informacije o teksturi elektrohemijski taložene prevlake, odnosno o tome da li su kristali u prevlaci nasumično raspoređeni ili rastu u jednom, preferentnom pravcu [109]. Tekstura se javlja kod elektrohemijski taloženih metala i može da se objasni pomoću teorije o elektrokristalizaciji. Nakon razelektrisanja jona metala redukcijom, nastaje adsorbovani atom metala na katodi (ad-atom) koji potom difunduje do mesta na supstratu sa najnižom energijom, da bi se tu ugradio u kristalnu rešetku prevlake [144]. Važno je reći da je i sam supstrat za taloženje prevlake najčešće polikristalni metal koji se sastoji od različitih kristalnih faza sa različitom površinskom energijom. Stoga će se novopridošli ad-atomi ugrađivati u kristalnu rešetku tako da prate kristalnu strukturu supstrata, odnosno, jedna od kristalnih ravni prevlake će rasti brže u odnosu na druge [144].

Analiza difraktograma Zn-Mn prevlaka taloženih iz različitih rastvora, prikazanih na sl. 32 – 35, je pokazala da je preferentni rast kristala prisutan samo kod nekih uzoraka. Preferentna ravan je prisutna kod Zn-Mn legura taloženih iz pirofosfatnog rastvora primenom obe gustine struje taloženja, kod uzorka taloženog iz sulfatnog rastvora gustinom struje od 50 mA cm^{-2} i hloridnog rastvora dobijenog sa 80 mA cm^{-2}. Kod svih navedenih uzoraka preferentna ravan bila je (002) i zbog preferentne orijentacije sa ravni (002) intenzitet ovog pika je znatno veći (sl. 32, 33a, 34b).

Analiza preostalih uzoraka dobijenih iz sulfatnog i hloridnog rastvora nije pokazala teksturu uzoraka, što znači da su kristali bili nasumično raspoređeni. U literaturi se takođe mogu naći izveštaji o Zn-Mn legurama sa kristalnom strukturom bez preferentne orijentacije [12]. Odsustvo rasta prevlake po određenoj ravni, može biti posledica snižavanja površinske energije određenih kristalnih ravni supstrata, čime se izjednačava energija između svih ravni. Faktori koji mogu sniziti površinsku energiju su, na primer, adsorbovani atomi vodonika, adsorbovani anjoni ili inhibitori kao H_3BO_3 [144]. Očekuje se da je ovaj efekat izraženiji pri većim gustinama struje taloženja, zbog izraženije adsorpcije nabrojanih čestica. To znači da Zn-Mn prevlake taložene niskom gustinom struje mogu posedovati teksturu, dok uzorci taloženi većim gustinama struje mogu biti bez teksture [145]. Takav je slučaj kod Zn-Mn legura taloženih iz sulfatnog rastvora u ovom radu. Međutim, to očigledno ne mora biti pravilo, jer se kod prevlaka dobijenih iz hloridnog rastvora, tekstura javlja tek kod prevlaka taloženih gustinom struje od 80 mA cm^{-2}.

Veličina kristalnih zrna u Zn-Mn prevlakama je određena na osnovu difraktograma na sl. 32 – 35, iz širine tri najintenzivnije difrakcione linije: (002), (100) i (101), primenom Šererove jednačine. Pseudo-Voight funkcija je korišćena za fitovanje rezultata u cilju određivanja širine na poluvisini difrakcionih linija, pomoću programa PowderCell [117]. Instrumentalno širenje difrakcionih linija je izmereno primenom kristala γ-Bi_2O_3. Rezultati merenja su prikazani u tabeli 5.

Interesantno je da se naglasi da je proračun na osnovu sve tri difrakcione linije, to jest (002), (100) i (101), kao rezultat davao gotovo identičnu veličinu kristalnih zrna, sa variranjem od ±1 nm u svim ispitivanim uzorcima. Tako dobro slaganje nije zabeleženo u Zn-Mn prevlakama kod drugih autora, na primer [139], kao i u drugim

legurama kao što su Cu-Ni, gde je zabeležena znatna korelacija između kristalne ravni i izračunate veličine kristalita [146].

Tabela 5. Veličina kristalita u Zn-Mn legurama taloženim pod različitim uslovima

Vrsta rastvora	**Gustina struje taloženja / mA cm^{-2}**	**Veličina kristalita / nm**
Pirofosfatni	30	29
	80	19
Sulfatni	50	19
	70	14
	80	13
Hloridni	50	66
	70	37
	80	18

Iz tabele 5 se može jasno uočiti da nezavisno od vrste rastvora, veličina kristalnih zrna opada sa porastom gustine struje taloženja. To je razumljivo, pošto prema teoriji o stvaranju kristalnih zrna prilikom elektrohemijskog taloženja metala (elektrokristalizaciji), katodna prenapetost ima najznačajniji uticaj na veličinu kristalnih zrna prevlake [121]. Naime, stvaranje kristalnih zrna prilikom elektrohemijskog taloženja metala se odigrava kroz tri paralelna procesa: nastajanje klica (centara, jezgara) kristala rast kristala i spajanje kristala na račun njihovog rasta.

Energetska prepreka koju treba savladati za stvaranje klica kristala naziva se energija stvaranja jezgra kristala (ΔG_k). Na vrednost ove veličine utiče više faktora prema jednačini:

$$\Delta G_k = \frac{4\omega\gamma^3 V^2}{3n^2(ZF\eta_k + \Delta\mu + 2RT(\ln a - \ln a_0))} \qquad (42)$$

gde je ω – član koji zavisi od oblika kristalnih zrna, V – zapremina jednog mola kristala, η_k – prenapetost na katodi, a_0 – aktivnost jona metala u rastvoru kada je na katodi ravnotežni elektrodni potencijal, a – aktivnost jona metala u prikatodnom sloju kada je na katodi prisutna prenapetost η_k, $\Delta\mu$ – razlika hemijskih potencijala jona metala kada su njihove aktivnosti u rastvoru a i a_0, γ – površinski napon na granici katoda –

elektrolit, Z – broj elektrona koji učestvuju u redukciji jona metala, F – Faradejeva konstanta i n – količina kristala.

Član $ZF\eta_k$ je negativan zato što je katodna prenapetost negativna, dok je član $2RT(\ln a - \ln a_0)$ negativan zato što je koncentracija jona metala uz elektrodu niža pri prenapetosti η_k nego pri ravnotežnom elektrodnom potencijalu ($a < a_0$). Zato je i vrednost $G_k < 0$, što označava da je proces stvaranja kristala spontan. Što je negativnija vrednost G_k, verovatnoća nastajanja novih kristalnih jezgara je veća što znači da se dobija sitnozrnija prevlaka. Iz jednačine (42) se vidi da je za malu vrednost G_k potrebna veća katodna prenapetost. Bez obzira na prirodu prenapetosti (aktivaciona, difuziona ili reakciona) [147]. Ova zavisnost se može objasniti na taj način da pri visokoj prenapetosti taloženja broj postojećih kristalnih zrna je suviše mali da bi omogućio ugradnju svih novonastalih atoma metala, tako da su ti novi atomi primorani da formiraju nova jezgra [148]. Prema tome, sa porastom gustine struje taloženja, raste broj (gustina) novoformiranih jezgara, dok njihova veličina opada.

Kada se uporedi uticaj rastvora za taloženje na veličinu zrna (tabela 5), vidi se da su najveća kristalna zrna formirana taloženjem iz hloridnog rastvora. Ovo se može dovesti u vezu sa linearnim voltamogramima taloženja metala, gde je bilo prikazano da se Zn^{2+}- i Mn^{2+}-joni redukuju sa nižom prenapetošću iz hloridnog u odnosu na sulfatni i pirofosfatni rastvor. Iako se legura iz sva tri rastvora taložila istim gustinama struje, veličina kristalnih zrna u najvećoj meri zavisi od prenapetosti taloženja, što je doprinelo da zrna dobijena iz hloridnog rastvora budu najvećih dimenzija.

4.4. MORFOLOGIJA Zn-Mn LEGURA

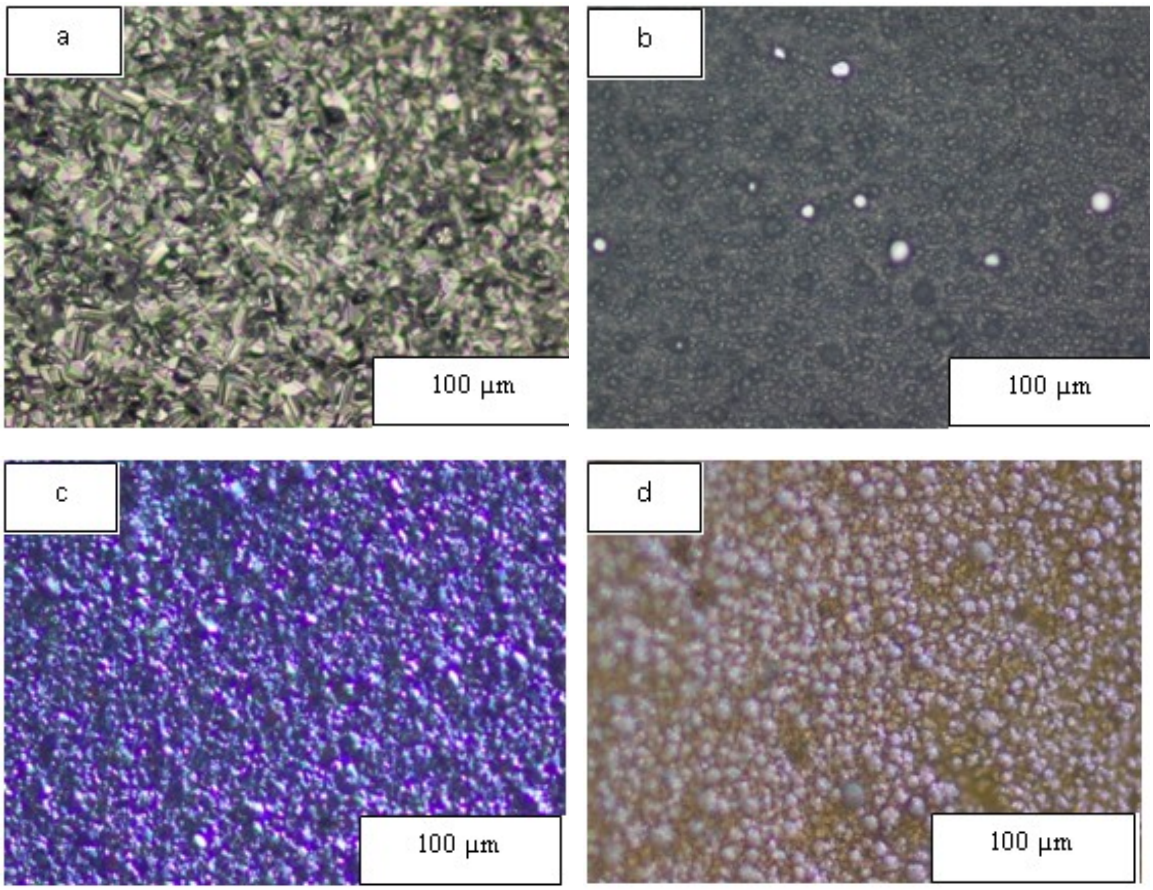
Optička mikroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija kao i mikroskopija atomskih sila su pogodne tehnike za ispitivanje topografije taloga dobijenih elektrohemijskim putem. Primenom računarskih programa za AFM tehniku moguća je analiza kako profila površine (linijska analiza) tako i dela površine (površinska analiza). Ispitivanjem topografije prevlaka dobijaju se informacije o veličini kristalnih aglomerata, o prisustvu defekata i uključaka u talogu, kao i o homogenosti prevlake. Topografija površine prevlake utiče na njen sjaj i otpornost prema koroziji [17].

4.4.1. Analiza morfologije optičkim mikroskopom

Na sl. 36 je prikazan izgled prevlaka Zn-Mn legura elektrohemijski taloženih iz hloridnih rastvora, različitim gustinama struje. Može se primetiti da se prevlaka sa 0,5 at.% Mn (sl. 36a) sastoji od homogeno raspoređenih aglomerata u obliku piramida, što je karakteristika elektrohemijski taloženih prevlaka čistog Zn [55]. Slična morfologija taloga primećena je i na Zn-Mn legurama taloženim iz drugih vrsta rastvora (prostih sulfatnih i sulfatno-citratnih) gde se prevlaka sastojala od η-Zn faze u kojoj je Mn homogeno raspoređen [26, 50]. Porast sadržaja Mn u prevlaci, bilo kao posledice povećanja gustine struje ili kao posledice povećanja sadržaja Mn^{2+}-jona u rastvoru, doprinosi tome da se uočava smanjena homogenost aglomerata. Međutim, prevlake taložene iz hloridnih rastvora pri svim ispitivanim gustinama struje, imaju dobru pokrivenost (sl. 36b, c, d).

Za razliku od hloridnih rastvora, izgled površine legura taloženih iz sulfatnog rastvora (sl. 37) mnogo više zavisi od sastava rastvora i gustine struje taloženja. Kod prevlaka taloženih iz rastvora sa 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$ (sl. 37a, b), porast gustine struje od samo 10 mA cm^{-2} dovodi do značajnog smanjenja aglomerata, povećanja homogenosti i smanjenja hrapavosti taloga. Analiza hemijskog sastava je pokazala da se sa porastom kompleksirajućeg agensa u sulfatnom rastvoru, tj. $(NH_4)_2SO_4$, smanjuje % Mn u Zn-Mn prevlakama. Smanjeni sadržaj Mn u prevlakama taloženim iz rastvora sa većom koncentracijom kompleksirajućeg agensa (sl. 37c, d) ogleda se i na morfologiji prevlaka, u smislu da prevlake zadržavaju morfologiju karakterističnu za η-fazu, nezavisno od gustine struje taloženja. Povećanjem gustine struje taloženja sa 40 na 50 mA cm^{-2}, veličina aglomerata se smanjila ali, primećuje se i smanjena ravnomernost njihove raspodele.

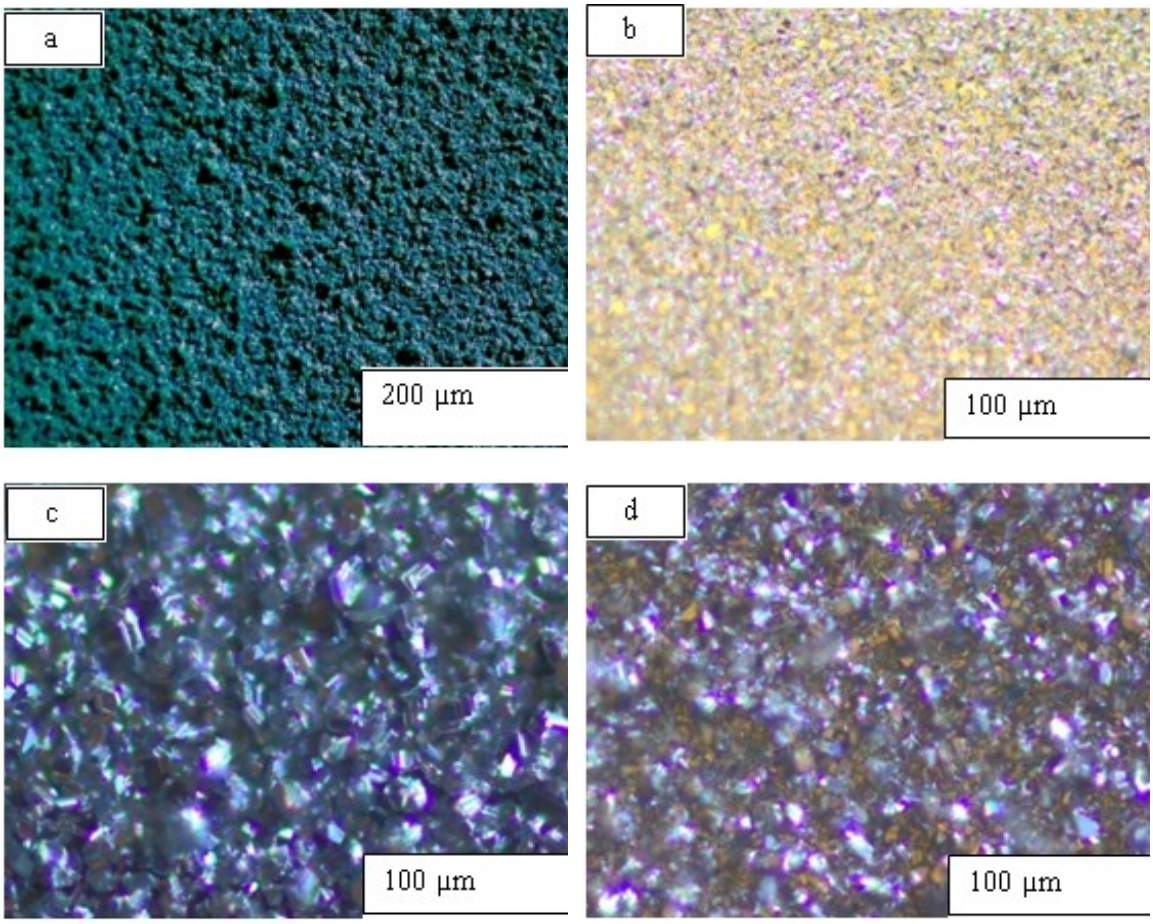
Poređenjem hloridnog i sulfatnog rastvora za taloženje Zn-Mn legura, primećuje se znatno uži opseg gustina struje u kome se talože prevlake sa homogenom i glatkom morfologijom iz sulfatnog rastvora. Prevlake lepog izgleda se mogu istaložiti samo u opsegu gustina struje između 20 i 80 mA cm^{-2}. Pri većim gustinama struje, prevlake postaju tamne i pregorele.



Sl. 36. Mikrofotografije (uvećanje 20× na optičkom mikroskopu) Zn-Mn legura taloženih iz hloridnog rastvora sa odnosom [Mn]:[Zn] od: a) 2:1, j = 20 mA cm^{-2}; b) 2:1, j = 60 mA cm^{-2}; c) 1:1, j = 50 A cm^{-2}; d) 4:1, j = 110 mA cm^{-2}.

Kada se analizira uticaj koncentracije kompleksirajućeg reagensa u sulfatnom rastvoru, $(NH_4)_2SO_4$, na svojstva taloženih prevlaka Zn-Mn legura, pokazano je da promena koncentracije $(NH_4)_2SO_4$ znatno utiče na promenu sadržaja Mn u prevlaci. Međutim, promenom koncentracije $(NH_4)_2SO_4$ u rastvoru ne može se povećati opseg gustina struja taloženja u kome bi se dobile prevlake sa zadovoljavajućom morfologijom. Ovaj rezultat je u saglasnosti sa rezultatima drugih autora koji su ispitivali taloženje Zn-Mn legura iz sulfatnih rastvora. Naime, kada se u rastvoru za taloženje ne koriste organski dodaci, prevlake sa ravnomernom i glatkom morfologijom površine se mogu taložiti samo niskim gustinama struje, pri čemu prevlake sadrže mali % Mn, najviše do 2,5 at. % [13]. Boshkov i saradnici [25] su utvrdili da određeni organski dodaci mogu povoljno da deluju na morfologiju Zn-Mn legura taloženih većim gustinama struje iz sulfatnog rastvora, na primer polietilenglikol, benzoeva kiselina i

benzalaceton (IUPAC naziv: 4-fenil-3-buten-2-on). Ovi dodaci po pravilu smanjuju sadržaj Mn u leguri ali povećavaju sjaj, homogenost i adheziju taloga za podlogu. Ovde treba istaći da su se u okviru ovog rada, uspešno taložile Zn-Mn prevlake i sulfatnog rastvora, sa čak 17 at.% Mn, bez prisustva dodataka. To je verovatno rezultat povoljnog odnosa između jona Mn^{2+} i Zn^{2+}, kao i koncentracije $(NH_4)_2SO_4$ u rastvoru.

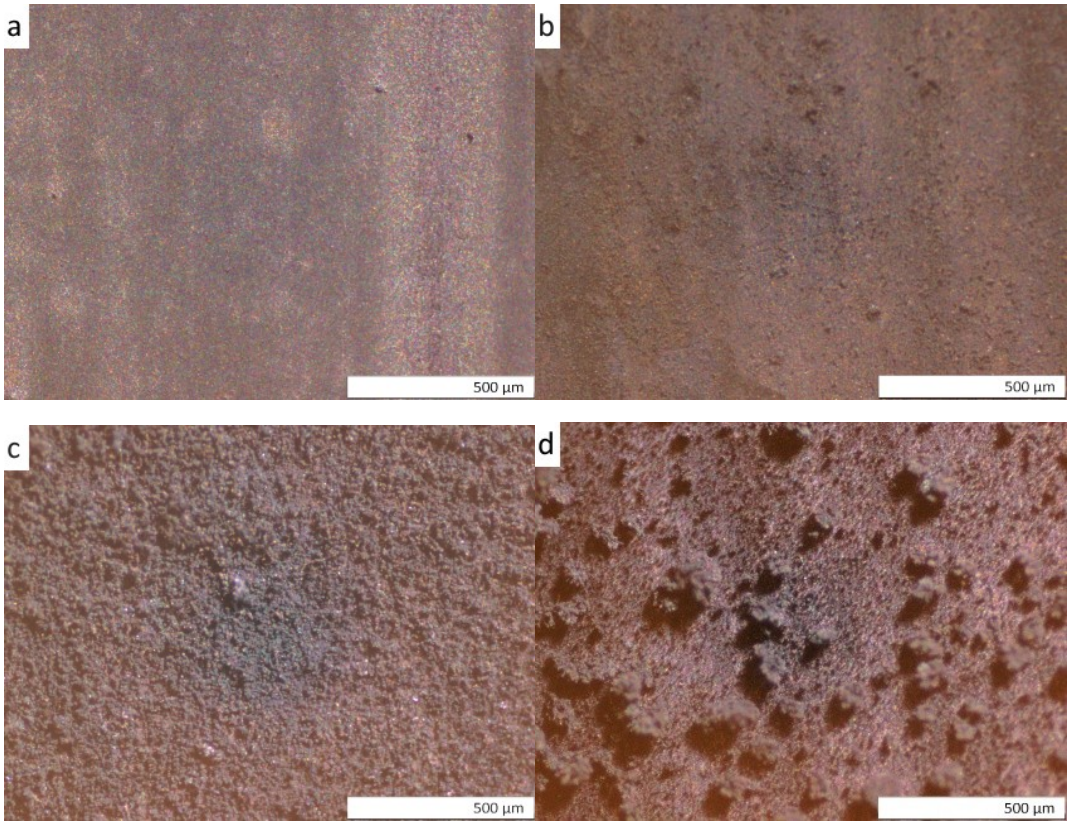


Sl. 37. Mikrofotografije Zn-Mn legura taloženih iz sulfatnog rastvora sa dodatkom: a) 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$, j = 10 mA cm^{-2} (uvećanje 10×); b) 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$, j = 20 mA cm^{-2} (uvećanje 20×); c) 0,8 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$, j = 40 mA cm^{-2} (uvećanje 20×); d) 0,8 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$, j = 50 mA cm^{-2} (uvećanje 20×).

Zavisnost morfologije od gustine struje se znatno razlikuje na prevlakama iz pirofosfatnog rastvora (sl. 38) u poređenju sa legurama taloženim iz hloridnih i sulfatnih rastvora. To je razumljivo, imajući u vidu da je za razliku od prethodnih, pirofosfatni rastvor alkalni, da se prevlake iz ovog rastvora talože sa znatno većim udelom procesa

izdvajanja vodonika u ukupnoj gustini struje i da se redukcija jona metala odigrava iz kompleksnih soli sa velikim konstantama stabilnosti.

Najuočljivija razlika između morfologije taloga dobijenih u alkalnom i kiselim rastvorima je ta da se prevlake taložene iz pirofosfatnog rastvora sastoje od aglomerata znatno manjih dimenzija. Ovo se može objasniti na osnovu linearnih voltamograma za taloženje Zn-Mn legura (sl. 18) gde se vidi da je prenapetost taloženja legura iz pirofosfatnog rastvora veća za 400 – 600 mV u odnosu na prenapetost procesa redukcije iz kiselih rastvora.



Sl. 38. Mikrofotografije Zn-Mn legura taloženih iz pirofosfatnog rastvora gustinom struje od a) 10 mA cm^{-2}; b) 30 mA cm^{-2}; c) 80 mA cm^{-2}; d) 120 mA cm^{-2}.

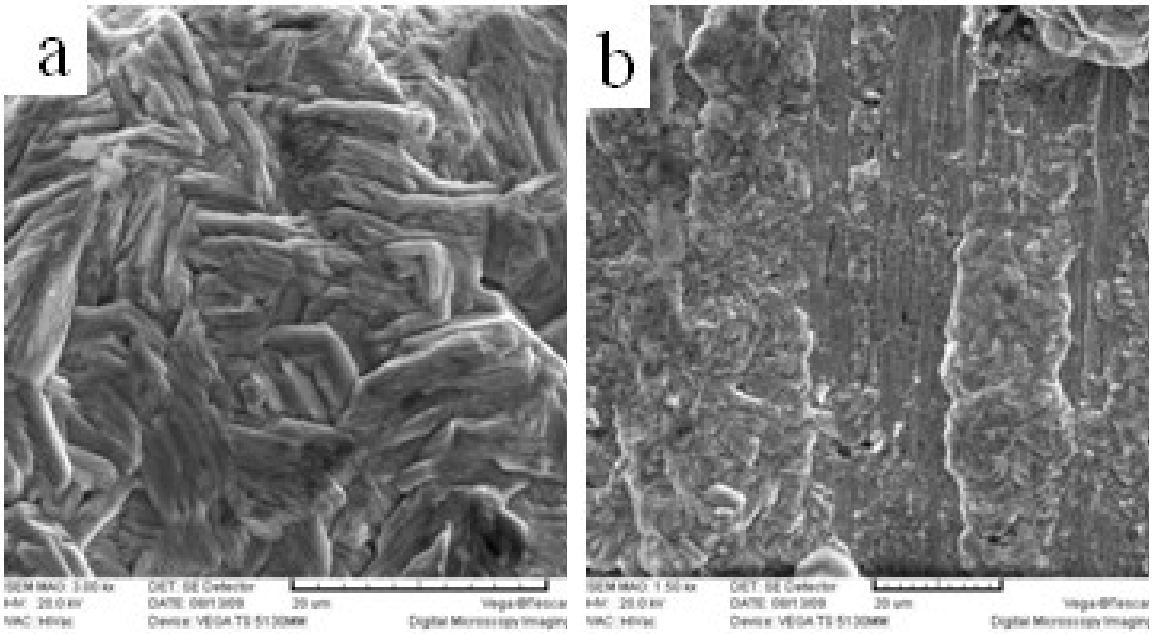
Pored veličine aglomerata, od gustine struje taloženja iz pirofosfatnog rastvora zavisi i homogenost površine prevlaka. Gustinama struje manjim od 20 mA cm^{-2} dobijaju se porozne prevlake koje ne pokrivaju celu površinu podloge. Svetlije oblasti na sl. 38a predstavljaju čist supstrat bez prevlake legure. Zato je minimalna gustina struje pri kojoj se može dobiti prevlaka dobrih svojstava, 30 mA cm^{-2}. Ova prevlaka je glatka, sivo-žute boje i dobro prijanja za čeličnu podlogu. Na talogu Zn-Mn legure

dobijenom maksimalnom ispitivanom gustinom struje od 120 mA cm^{-2}, jasno se vidi prugasta morfologija na kojoj se mestimično nalaze dendriti veličine nekoliko μm. Ova prevlaka je crna, pregorela i pri debljini većoj od nekoliko μm, ljušti se sa podloge tako da ne može biti primenjena za zaštitu od korozije. Najbolji izgled imaju prevlake taložene u oblasti gustina struje 30 – 80 mA cm^{-2}.

Znatno pogoršanje morfologije prevlaka dobijenih iz pirofosfatnog rastvora sa povećanjem gustine struje taloženja, može biti posledica nekoliko faktora. Prvo, mora se imati u vidu da je koncentracija jona Zn^{2+} i Mn^{2+} znatno manja u pirofosfatnom nego u druge dve vrste rastvora. Glavna reakcija na katodi u pirofosfatnom rastvoru je izdvajanje vodonika, ali porastom gustine struje raste i brzina redukcije jona metala smanjujući njihovu koncentraciju u prikatodnom sloju, tako da spori stupanj u procesu taloženja postaje difuzija kompleksnih jona metala prema katodi. Taloženje metala u mešovitoj aktivaciono – difuzionoj kontroli je poželjno zato što se dobijaju prevlake sa malim kristalnim zrnima. Međutim, u oblasti gustina struje gde najveći udeo u polarizaciji katode ima difuziona prenapetost, umesto malih kristalnih zrna počinju da se stvaraju dendriti, odnosno igličasti, manje ili više razgranati kristali [149]. Kada se dendriti jednom formiraju, zbog efikasnijeg transporta jona metala do njihovog vrha u poređenju sa preostalim delom površine prevlake i zbog minimalnog omskog pada napona u rastvoru na tim mestima, dendriti dalje rastu i metal se na njima pretežno taloži. Pri još većem porastu gustine struje metal se taloži u obliku praha [149].

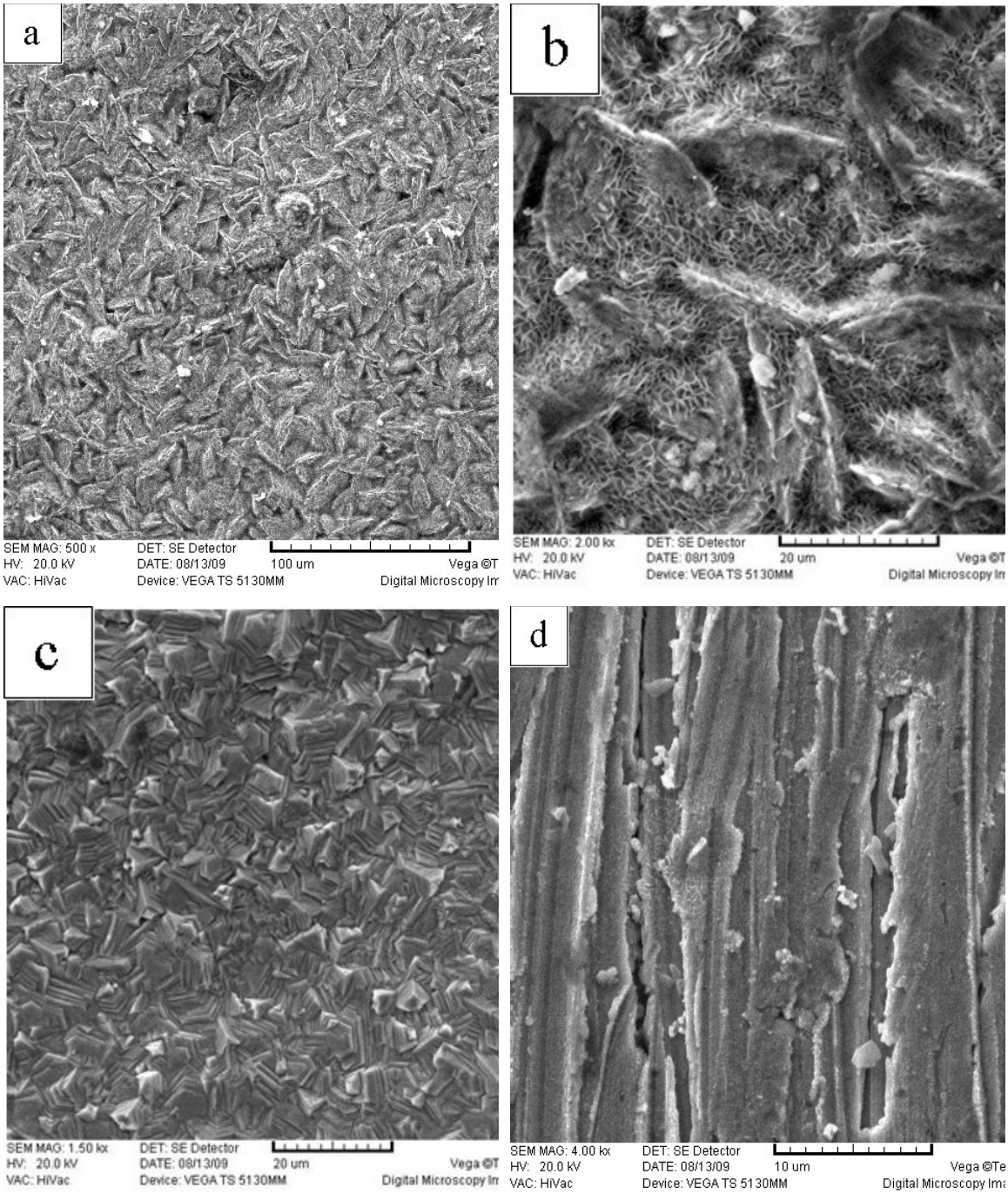
4.4.2. Analiza morfologije skenirajućom elektronskom mikroskopijom

SEM tehnika primenjena na površine Zn-Mn legura je omogućila da se sagledaju kristalni aglomerati, veličine nekoliko μm, koji nisu mogli da se uoče pomoću optičkog mikroskopa. Slično optičkoj mikroskopiji, i SEM metoda je pokazala da morfologija prevlaka zavisi kako od rastvora za taloženje, tako i od gustine struje taloženja. Slike 39 – 42 prikazuju SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora, gustinama struje od 30 do 300 mA cm^{-2}.



Sl. 39. SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz hloridnog ($[Mn^{2+}]/[Zn^{2+}] = 2:1$) rastvora, gustinama struje od: a) 30 mA cm^{-2} i b) 80 mA cm^{-2}.

Mikrofotografije Zn-Mn prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora sa dve gustine struje su prikazane na sl. 39. Pomenuti rastvor je pogodniji za taloženje Zn-Mn prevlaka kada se poredi sa ostalim ispitivanim rastvorima u radu, zato što se prevlake sa homogenom i glatkom površinom mogu dobiti u širokom opsegu gustina struje. Prevlake dobijene pri nižim gustinama struje, koje se sastoje od η-faze, su vizuelno sjajne i glatke, veoma slične prevlaci čistog Zn. I na mikro-planu su prevlake slične Zn, što pokazuje sl. 39a, gde se vide aglomerati u obliku pločica naslaganih jedna na drugu. Sa porastom sadržaja Mn u prevlaci (dakle sa porastom struje taloženja za isti rastvor, odnosno sa porastom koncentracije jona Mn^{2+} u rastvoru, kada su poređeni rastvori sa različitim odnosom metala), boja prevlaka se menja od bledosive do crvenkaste. Pored toga, sa porastom struje taloženja, aglomerati se grupišu u taloge oblika pruga i gubi se homogenost (sl. 39b). Međutim, prevlake dobijene čak i pri 120 mA cm^{-2} su imale dobru adheziju i lep izgled.



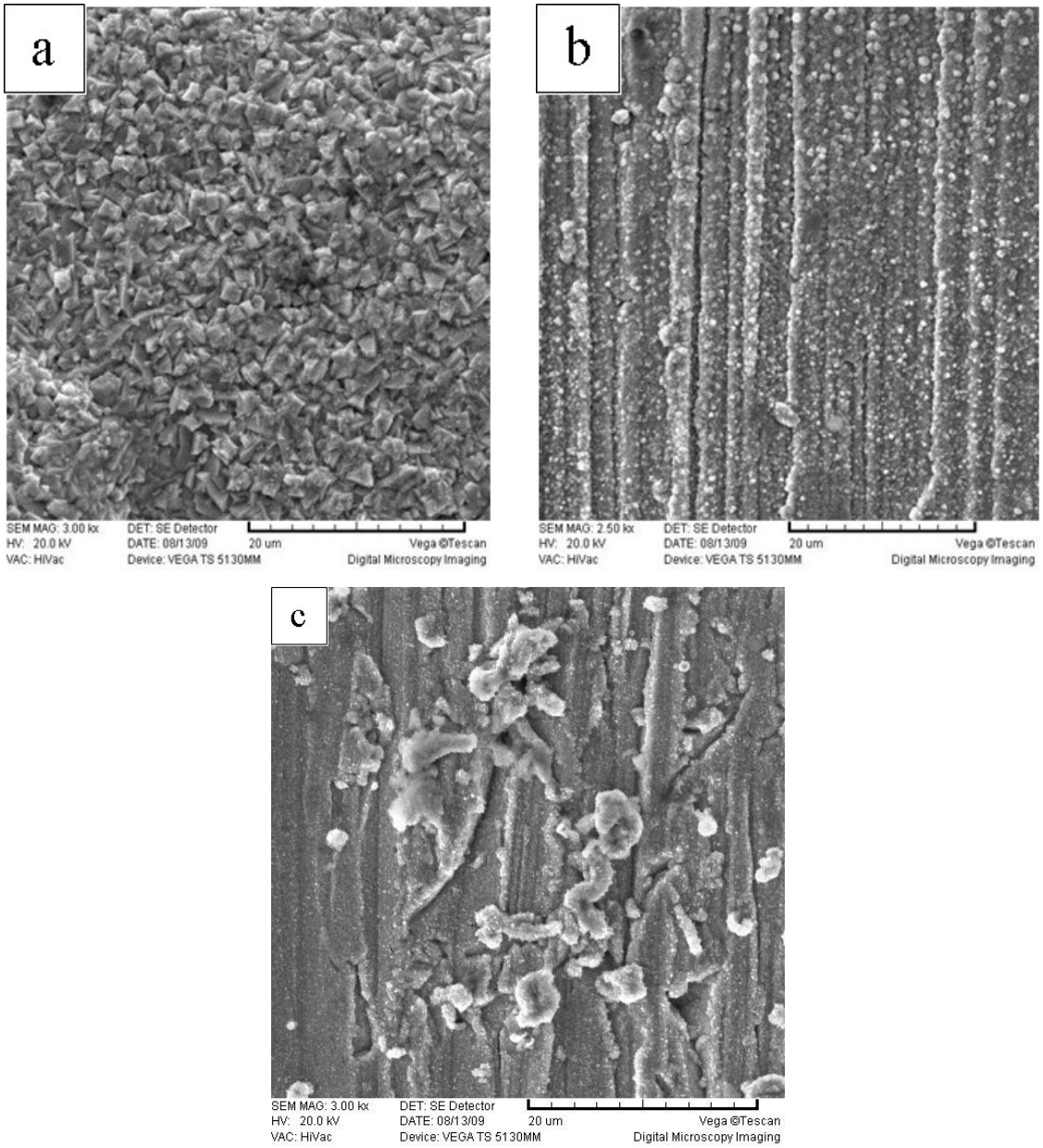
Sl. 40. SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz sulfatnog rastvora, gustinama struje od: a, b) 30 mA cm^{-2}, c) 80 mA cm^{-2}, d) 200 mA cm^{-2}.

Slika 40 prikazuje površine prevlaka dobijenih iz sulfatnog rastvora. Prevlaka taložena gustinom struje od 30 mA cm^{-2} se sastoji od aglomerata u obliku listića i klica (45a, b), što je zabeleženo i kod drugih Zn-legura dobijenih iz sulfatnog rastvora [10]. Prevlake taložene niskim gustinama struje, do 50 mA cm^{-2}, su homogene i glatke i

imaju izrazito belu boju koja nije karakteristična za čisti Zn, dakle posledica je legiranja sa Mn. Pri gustini struje taloženja od 80 mA cm^{-2} (sl. 40c) prevlaku čine grupe pločica u obliku piramida, širine oko 4 μm. To je u skladu sa literaturnim podacima: Bozzini i saradnici su pokazali da se morfologija u obliku heksagonalnih pločica često javlja kod Zn-Mn legura taloženih niskim gustinama struje [13].

Porastom struje taloženja u opsegu 30 – 80 mA cm^{-2} smanjuje se veličina aglomerata i dobija se kompaktna struktura, ali prevlake postaju tamnije. Pri višim gustinama struje taloženja, prevlake postaju pregorele i ljušte se. Mikrofotografija uzorka dobijenog sa 200 mA cm^{-2} iz sulfatnog rastvora pokazuje dendrite u obliku pruga, i takve prevlake nemaju primenu u zaštiti čelične podloge (sl. 40d).

Homogene prevlake sa dobrom adhezijom se mogu dobiti iz pirofosfatnog rastvora samo gustinama struje u opsegu 30 - 80 mA cm^{-2}. Mikrofotografija Zn-Mn legure taložene sa 30 mA cm^{-2} pokazuje kompaktni, homogeni talog koji se sastoji od veoma sitnih aglomerata, prečnika 2 μm i oštrih ivica (sl. 41a). Veoma slična morfologija je zabeležena od strane drugih autora [48], za leguru sa 3 at.% Mn, ali dobijenu iz kiselog hloridnog rastvora. Prevlaka taložena sa 80 mA cm^{-2} je po morfologiji slična Zn-Mn leguri taloženoj iz alkalnog rastvora, sa 15 at.% Mn, opisanoj od strane drugih autora [29]. Naime, talog je sačinjen od veoma malih aglomerata, prečnika manjeg od 1 μm, ali nehomogene površine. SEM mikrofotografija (sl. 41b) pokazuje da talog čine dva sloja: kompaktni sloj bliže supstratu, i na njemu sloj koji se sastoji od pruga, širine manje od 1 μm. Pruge su najverovatnije posledica intenzivnog izdvajanja vodonika pri taloženju većim gustinama struje iz alkalnog rastvora. Vodonik, koji nastaje redukcijom, se adsorbuje na katodi i sprečava stvaranje homogene prevlake. Pri većim gustinama struje taloženja, na primer 120 mA cm^{-2} (sl. 41c), nastaju dendritične i crne prevlake koje se ljušte.



Sl. 41. SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz pirofosfatnog rastvora, gustinama struje od: a) 30 mA cm^{-2}, b) 80 mA cm^{-2} i c) 120 mA cm^{-2}.

4.4.3. Morfologija Zn-Mn prevlaka taloženih visokim gustinama struje

Pretraživanje literature vezane za elektrohemijski taložene legure Mn, pokazuje jednu interesantnu karakteristiku vezanu za njihovu morfologiju. Naime, prevlake taložene niskim gustinama struje (do 100 mA cm^{-2}) po pravilu imaju glatku i homogenu

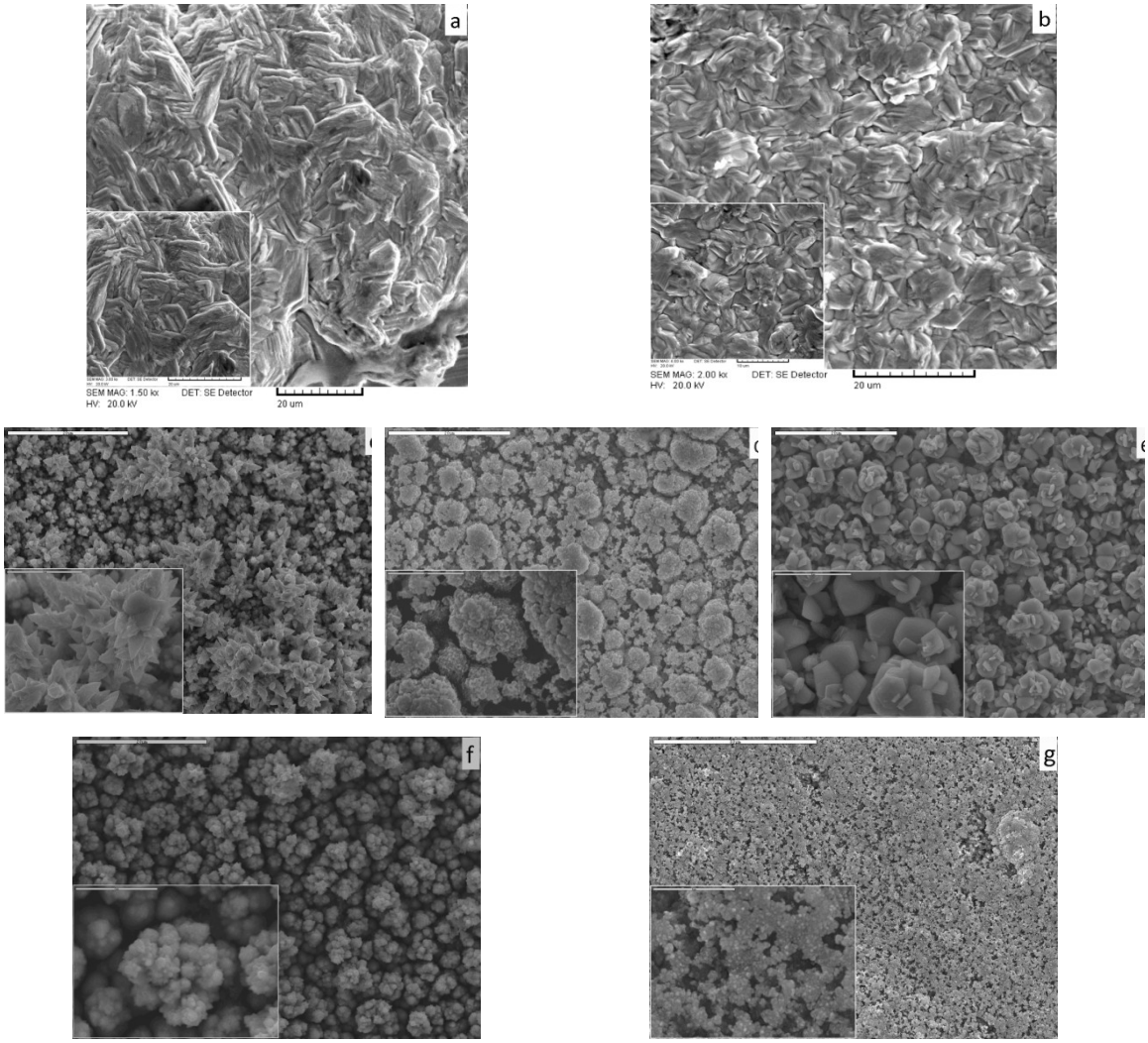
morfologiju, dok se pri većim gustinama struje (između 200 i 300 mA cm^{-2}) pojavljuje dendritičan, hrapav talog. Međutim, interesantno je da kada se primene još veće gustine struje taloženja, dobija se ponovo glatka i homogena prevlaka. Ovo ponašanje je zabeleženo kod legura Zn-Mn [141], Cu-Mn, Sn-Mn [53], pa čak i kod prevlake od čistog Mn [123].

Na osnovu gornjih zapažanja, u ovom radu su taložene Zn-Mn prevlake gustinama struje do 300 mA cm^{-2}, iz hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog rastvora, sa ciljem da se utvrdi da li postoji slično ponašanje kod Zn-Mn legura, kao kod gore pomenutih legura Mn. Prevlake dobijene iz sulfatnog i pirofosfatnog rastvora su pri gustinama struje većim od 120 mA cm^{-2} bile dendritične, da bi pri još većim gustinama struje prešle u prah. Međutim, interesantna promena u morfologiji se pojavila kod prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora [150].

SEM mikrofotografije Zn-Mn prevlaka taloženih iz hloridnih rastvora sa tri različite koncentracije Mn^{2+}-jona, gustinama struje od 30 do 300 mA cm^{-2}, su prikazane na sl. 42. U zavisnosti od njihove morfologije, dobijene prevlake se mogu podeliti u tri grupe, kao što je prikazano u tabeli 6. Uzorak taložen sa 30 mA cm^{-2} iz rastvora sa 0,9 mol dm^{-3} Mn (rastvor S_1') je sačinjen od grupa pločica (sl. 42a), slično prevlakama čistog Zn, kao što je bilo pokazano i na sl. 39a. Generalno, prevlake iz sva tri hloridna rastvora imaju morfologiju analognu ovoj i pripadaju prvoj grupi prevlaka iz tabele 6. Međutim, pri većim gustinama struje, izgled prevlaka se značajno razlikuje, zavisno od koncentracije Mn^{2+}-jona u rastvoru. Talog dobijen sa 200 mA cm^{-2} iz rastvora S_1' (sl. 42b) čine glatki, sitni aglomerati, širine oko 1 μm. Međutim, prevlaka je tamna, praškasta i lako se ljušti (druga grupa prevlaka). Primena još većih gustina struje (do 300 mA cm^{-2}) nije dala poboljšanje prevlaka iz ovog hloridnog rastvora.

Tabela 6. Veza između uslova taloženja i morfologije prevlaka Zn-Mn legura

$c(MnCl_2)$ / mol dm^{-3}	j_{tal} / mA cm^{-2}		
	100	200	300
0,9	Grupa I, kompaktne	Grupa II, dendritične	Grupa II, dendritične
1,8	Grupa I, kompaktne	Grupa II, dendritične	Grupa III, glatke
2,4	Grupa I, kompaktne	Grupa III, glatke	Grupa III, glatke



Sl. 42. SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz rastvora S_1' sa 30 mA cm^{-2} (a) i 200 mA cm^{-2} (b), rastvora S_2' sa 200 mA cm^{-2} (c) i 300 mA cm^{-2} (d), i rastvora S_3' sa 100 mA cm^{-2} (e), 200 mA cm^{-2} (f) i 300 mA cm^{-2} (g).

Prevlake Zn-Mn legure taložene iz rastvora S_2', sa 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$, odnosno iz rastvora S_3', sa 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$, u oblasti gustina struje 100 – 200 mA cm^{-2}, imaju različite morfologije, ali im je zajedničko da su porozne, tamne i sunđeraste, dakle nisu pogodne za zaštitu suspstrata od korozije, i takođe se mogu svrstati u drugu grupu prevlaka u tabeli 6. Sl. 42c, za prevlaku taloženu sa 200 mA cm^{-2} iz rastvora S_2', pokazuje dendrite u obliku grančica. Dendritična struktura se vidi i na mikrofotografiji uzorka dobijenog sa 100 mA cm^{-2} iz rastvora S_3' (sl. 42e), gde se dendriti sastoje od sitnih heksagonalnih aglomerata.

Međutim, sa daljim povećanjem gustine struje taloženja, sa 300 mA cm^{-2} u

rastvoru sa 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$ (sl. 42d), i sa 200 mA cm^{-2} u rastvoru sa 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$ (sl. 42f, g), dolazi do velike promene u morfologiji Zn-Mn prevlaka. Uzorci su u ovom slučaju kompaktni, glatki, bledi i sa dobrom adhezijom, i pripadaju trećoj grupi prevlaka u tabeli 6. Mikrofotografije tih uzoraka (sl. 42d, f, g) su slične, sa aglomeratima u obliku karfiola, homogeno raspoređenih po površini. Prevlake dobijene sa 300 mA cm^{-2} iz oba rastvora (sl. 42d, g) imaju pore prečnika 1 – 2 μm, verovatno kao rezultat intenzivnog izdvajanja vodonika. Međutim, EDX analiza nije pokazala prisustvo Fe kao supstrata na tim uzorcima, što znači da se pore ne protežu po celoj dubini prevlake [134].

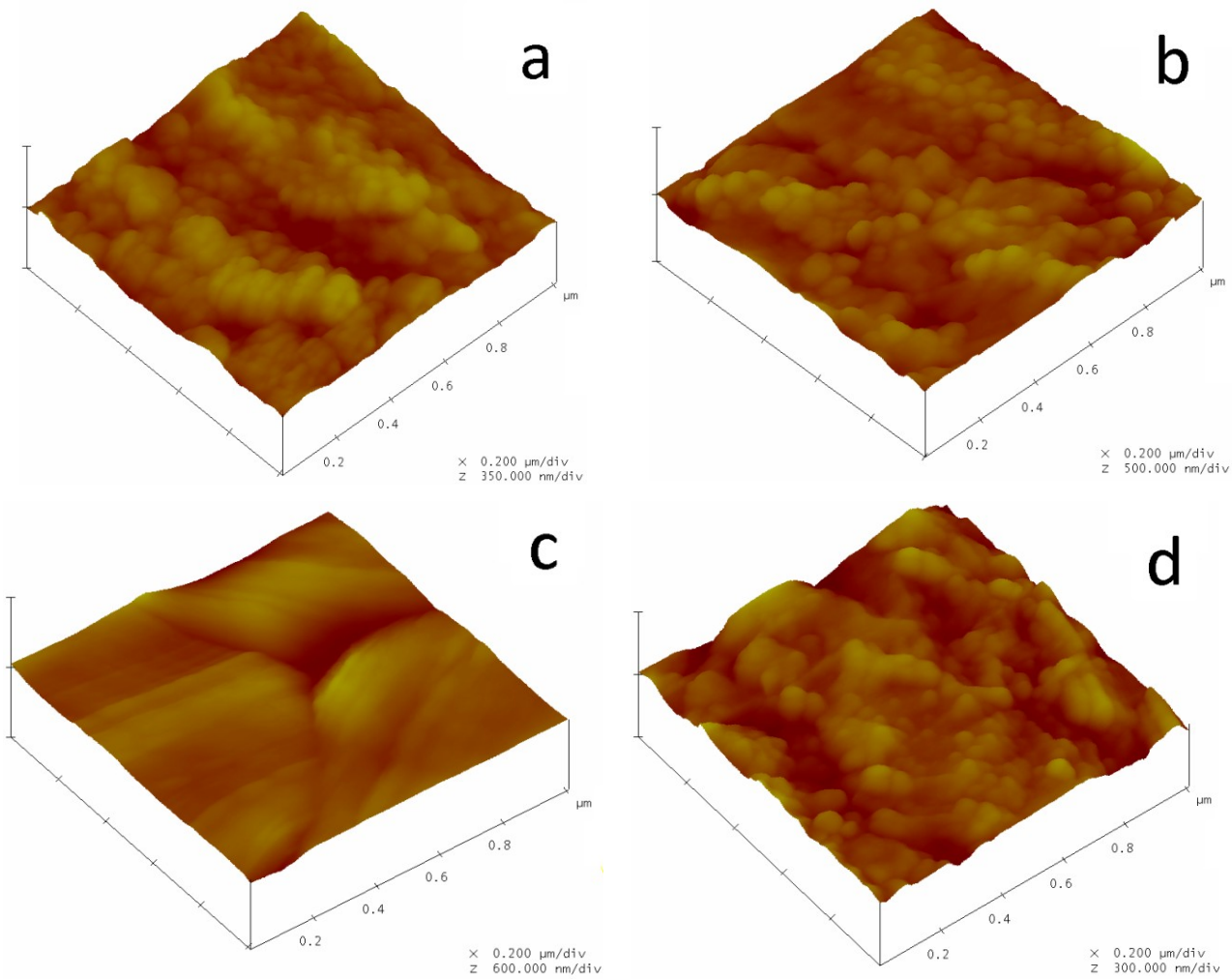
Sl. 42d, f, g su dokaz da postoji analogija između Zn-Mn legura taloženih iz hloridnog rastvora i legura mangana sa drugim metalima, u smislu da se nakon dostizanja određene gustine struje taloženja, umesto dendritičnog i praškastog, primećuje adhezivan i kompaktan talog. Istraživanja Cu-Mn i Sn-Mn legura [53, 141] su pokazala da se željena promena u morfologiji javlja kod prevlaka koje sadrže više 30 at.% kiseonika u leguri. Slično se može zaključiti i kod Zn-Mn legura ispitivanih u ovom radu. Naime, primećuje se da je u rastvoru za taloženje sa 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$, homogena i glatka prevlaka dobijena tek sa 300 mA cm^{-2}, dok se to u rastvoru sa 2,4 mol dm^{-3} $MnCl_2$ primećuje već kod prevlake taložene sa 200 mA cm^{-2}. Kada se obrati pažnja na hemijski sastav tih prevlaka (sl. 30), vidi se da do promene u morfologiji dolazi u uslovima kada sadržaj kiseonika naglo raste.

Opisano ponašanje prevlaka različitih legura Mn, može da se objasni kao povoljna posledica prisustva hidroksida metala u prevlaci. Ovi hidroksidi poseduju veću električnu otpornost i stoga inhibiraju rast kristala metala u određenim pravcima, a kao rezultat se umesto dendritične dobija glatka površina [32]. U budućem radu biće interesantno ispitati uticaj hidroksida metala u Zn-Mn prevlakama, na njihovu korozionu postojanost.

4.4.4. Analiza morfologije mikroskopijom atomskih sila

Da bi se detaljnije ispitala struktura aglomerata uočenih tehnikom SEM, kao i da bi se ispitala mikrohrapavost prevlaka Zn-Mn legura, uzorci su ispitivani

mikroskopijom atomskih sila (AFM). Skenirane su površine različitih veličina, od 500 × 500 nm do 10 × 10 μm.



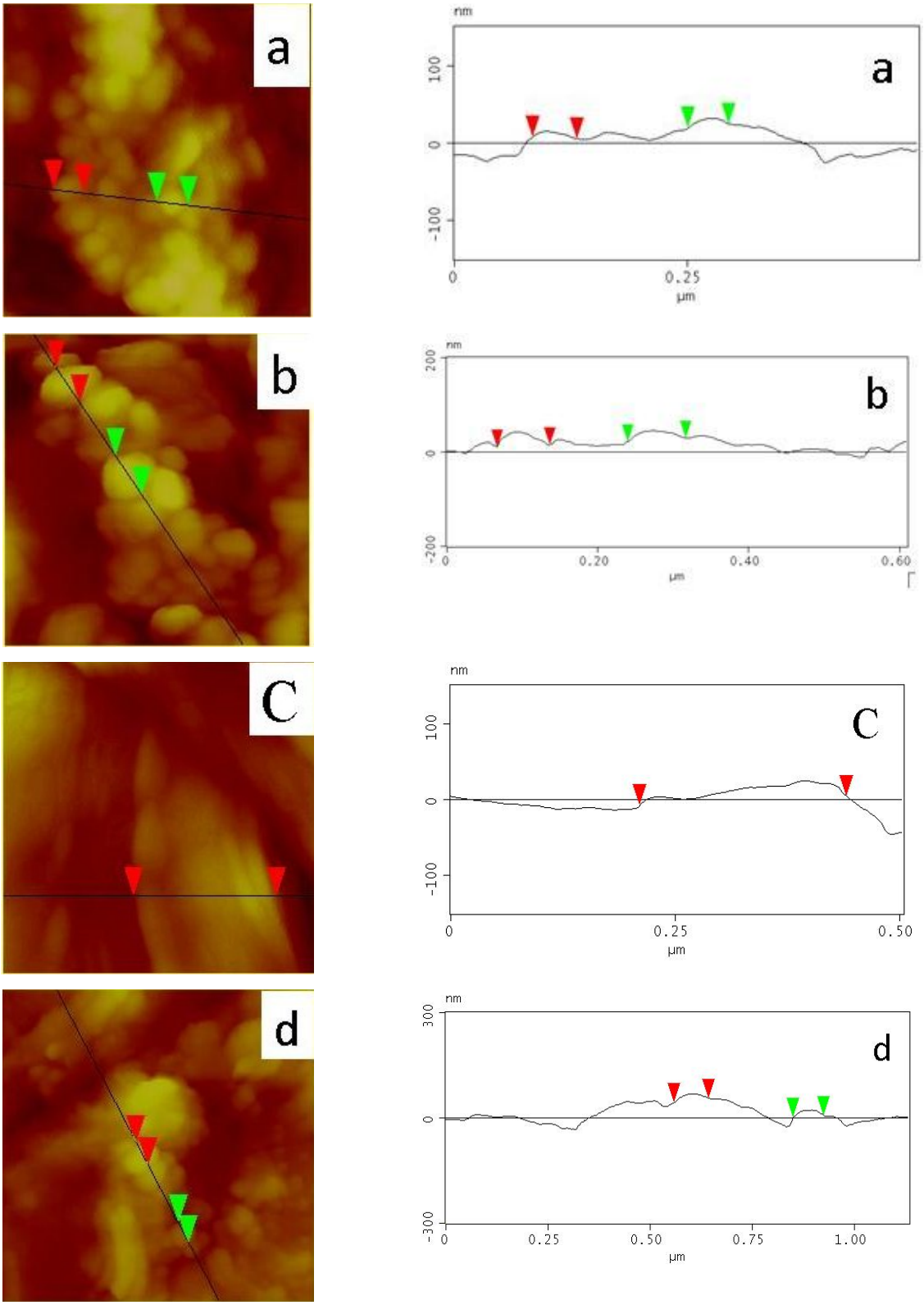
Sl. 43. 3D AFM mikrofotografije za Zn-Mn prevlake taložene iz hloridnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}, i sulfatnog rastvora sa c) 30 i d) 80 mA cm^{-2}.

Prvo je ispitivana morfologija Zn-Mn legura taloženih iz dve vrste kiselih rastvora, radi njihovog poređenja. Morfologija uzoraka taloženih iz hloridnog rastvora sa 1,8 mol dm^{-3} $MnCl_2$ i sulfatnog rastvora sa 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$, gustinama struje od 30 i 80 mA cm^{-2}, je prikazana na sl. 43 i 44 kao AFM mikrofotografije i jednodimenzionalne linije profila. Na uzorku dobijenom iz hloridnog rastvora sa 30 mA cm^{-2} (sl. 43a) se može uočiti terasasta struktura, koja odgovara naslaganim pločicama uočenim SEM tehnikom (sl. 39). Slična morfologija je zabeležena i kod drugih legura Zn, na primer Zn-Ni sa 10 mas.% Ni [147]. Nasuprot tome, AFM mikrofotografija taloga dobijenog istom gustinom struje iz sulfatnog

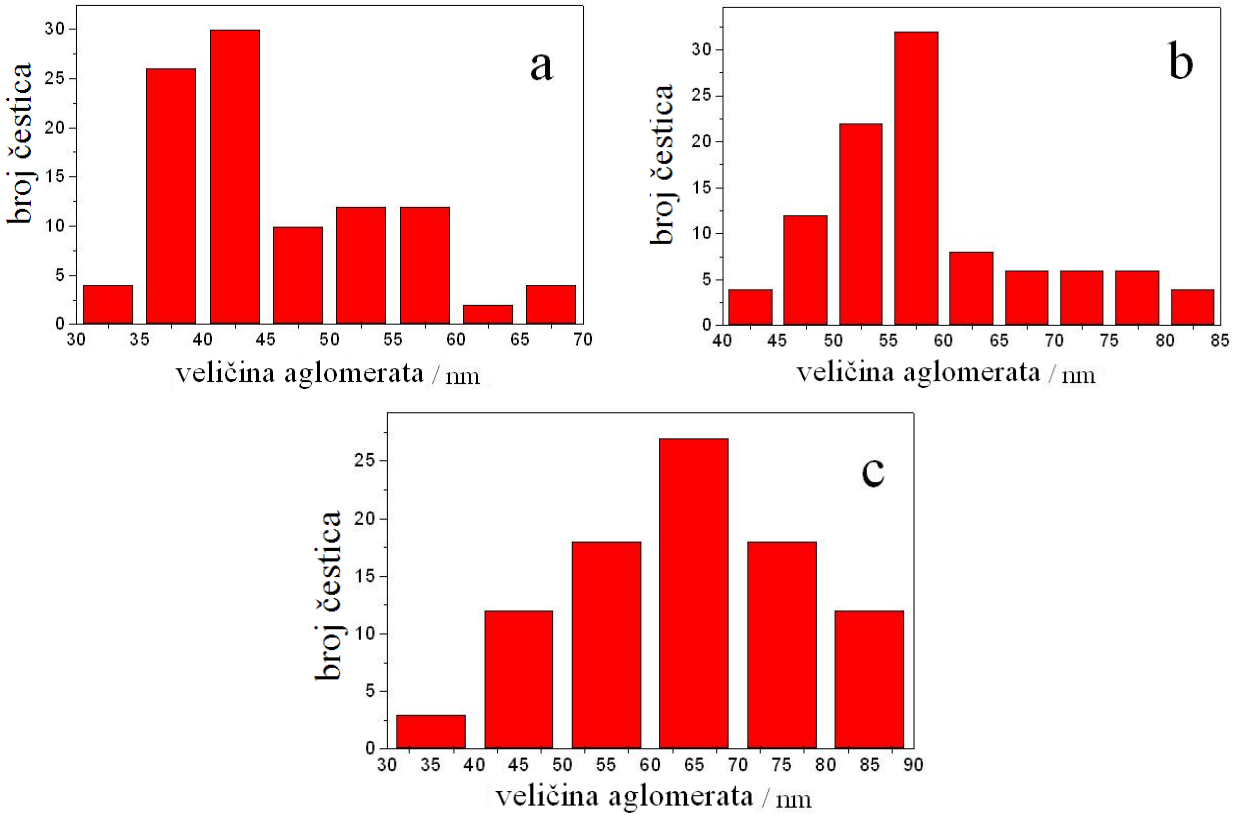
rastvora (sl. 43c) pokazuje homogeno raspoređene pločice, koje su takođe zabeležene kod Zn-Mn prevlaka sa niskim % Mn, dobijenih iz sulfatno-citratnog rastvora [26]. Prevlake taložene sa 80 mA cm^{-2} (sl. 43b, d) su slične po morfologiji za oba rastvora. Sastoje se od aglomerata u obliku piramide, tipičnih za Zn-Mn legure sa sadržajem Mn do 20 at.% [29, 142]. Ipak se primećuje da uzorak dobijen iz sulfatnog rastvora sadrži veće aglomerate koji su nepravilno raspoređeni po površini (sl. 43d).

Linije profila na sl. 44 predstavljaju visinu i širinu kristalnih aglomerata. Može se uočiti da, nezavisno od vrste rastvora, dimenzije aglomerata blago rastu sa porastom gustine struje taloženja, što označava da i mikrohrapavost Zn-Mn prevlaka raste. U hloridnom rastvoru, prosečna veličina aglomerata se povećava sa 50 nm u uzorku taloženom sa 30 mA cm^{-2}, do oko 70 nm za gustinu struje 80 mA cm^{-2}. Što se tiče sulfatnog rastvora, na uzorku taloženom sa 30 mA cm^{-2} se ne mogu jasno odvojiti aglomerati, zato što je prevlaka veoma kompaktna i glatka, sastavljena od ravnih, međusobno spojenih pločica. Zato je ovaj uzorak sa najmanjom mikrohrapavošću od svih ispitivanih uzoraka. Linija profila za leguru taloženu iz sulfatnog rastvora sa 80 mA cm^{-2} (sl. 44d), pokazuje veću prosečnu hrapavost u poređenju sa hloridnim rastvorom, i aglomerate neujednačene po dimenzijama.

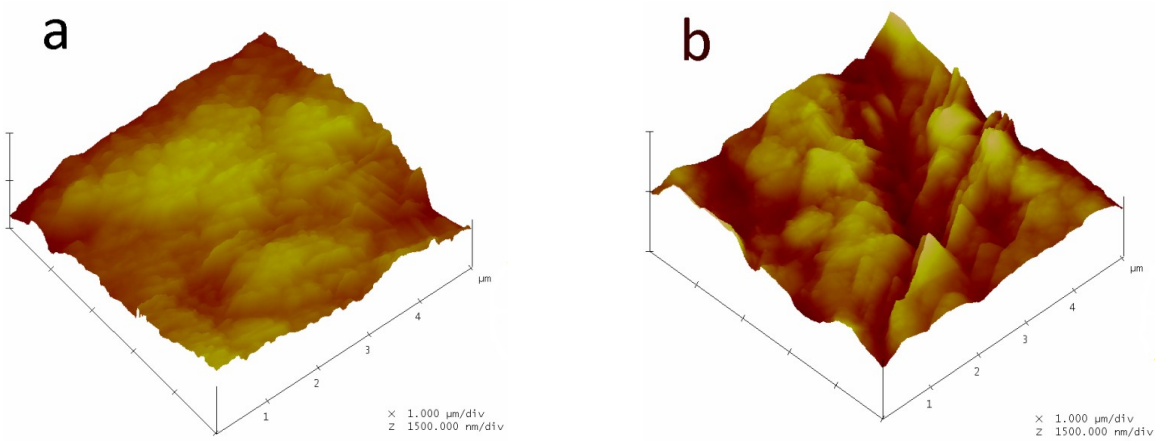
Procentualna raspodela veličine aglomerata, izračunata na osnovu AFM mikrofotografija na sl. 44, se može videti na sl. 45. Veći procenat aglomerata u prevlaci dobijenoj iz hloridnog rastvora nižom gustinom struje, ima veličinu 40 – 45 nm, dok mali procenat dostiže 50 – 70 nm. Raspodela veličine je slična kod aglomerata dobijenih iz istog rastvora, ali sa 80 mA cm^{-2}, sa tom razlikom da veći deo aglomerata ima veličinu 50 – 60 nm. Može se zaključiti da taloženje iz hloridnog rastvora omogućava formiranje Zn-Mn legura sa prilično uniformnom veličinom aglomerata. S druge strane, prevlaka dobijena iz sulfatnog rastvora sa 80 mA cm^{-2} je sačinjena od aglomerata raznih dimenzija, u opsegu 30 – 90 nm, nehomogeno raspoređenih po površini. Za uzorak dobijen sa 30 mA cm^{-2} iz sulfatnog rastvora nije moguće odrediti veličinu aglomerata, usled, kako je rečeno, glatkosti i kompaktnosti prevlake.



Sl. 44. 2D AFM mikrofotografije i linije profila za Zn-Mn prevlake taložene iz hloridnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}, i sulfatnog rastvora sa c) 30 i d) 80 mA cm^{-2} [151].



Sl. 45. Raspodela veličine aglomerata na Zn-Mn prevlakama taloženim iz hloridnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}, i sulfatnog rastvora sa c) 80 mA cm^{-2} [151].



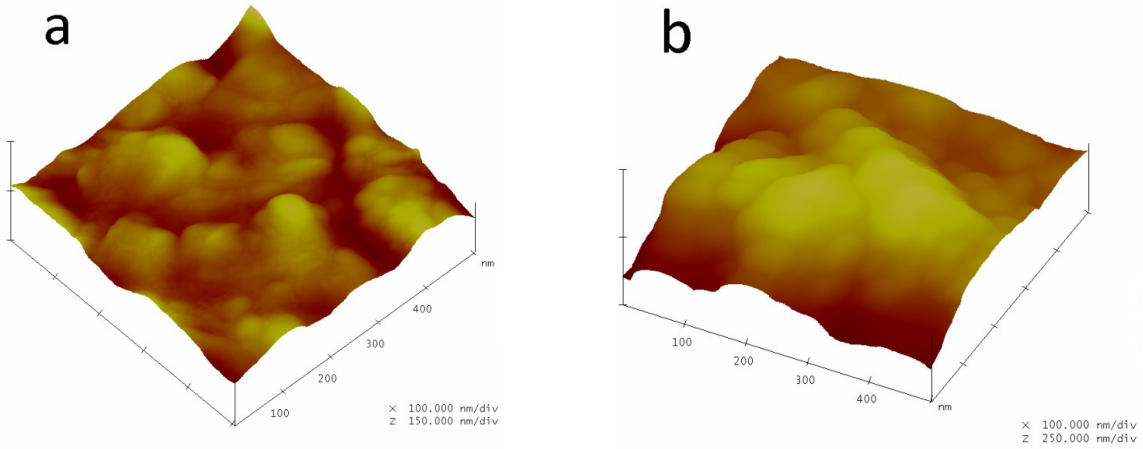
Sl. 46. 3D AFM mikrofotografije za Zn-Mn prevlake taložene iz pirofosfatnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}. Skenirana površina je 5 × 5 µm.

Prikazani AFM rezultati se mogu povezati sa zaključcima izvedenim iz linerane voltametrije. Glatkost i kompaktnost uzorka taloženog sa 30 mA cm^{-2} iz sulfatnog rastvora se može objasniti kao rezultat povoljnog uticaja povišene prenapetosti za taloženje metala u tom

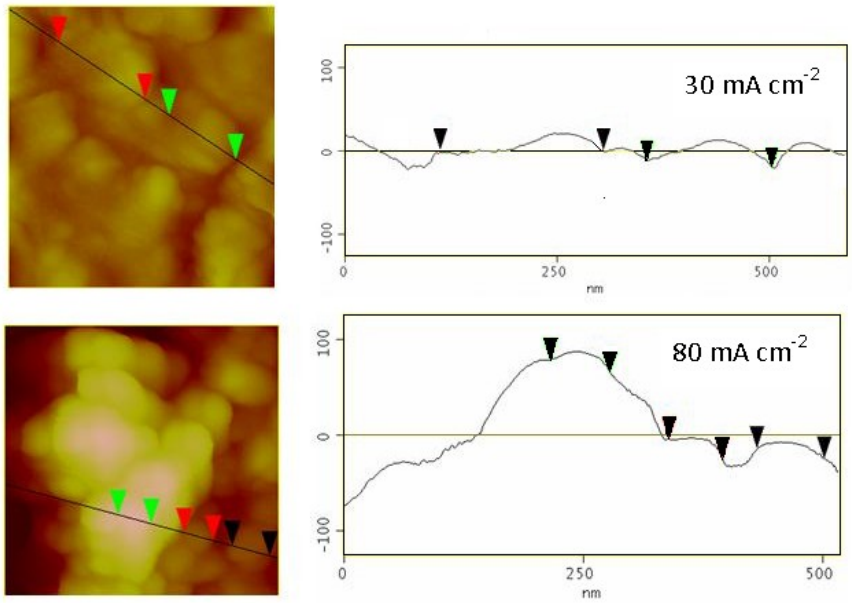
rastvoru, kao što pokazuje poređenje sl. 20 i 21. Međutim, sa povećanjem gustine struje taloženja tj. prenapetosti za taloženje, u oba rastvora, dimenzije aglomerata rastu. Ovo može objasniti činjenica da već pri srednjim vrednostima gustine struje redukcija Zn^{2+}-jona počinje da se odigrava uz difuzionu kontrolu, a uz to se velika količina vodonika izdvaja na katodi. Određeni autori su pripisali porast veličine aglomerata pri većim gustinama struje, opadanju koncentracije jona metala na granici talog-elektrolit [152]. Pored toga, smatra se da i paralelni proces izdvajanja vodonika na katodi utiče na povećanje dimenzija aglomerata, menjajući površinsku energiju katode i mehanizam redukcije jona metala [153]. Važno je naglasiti da gustina struje ne utiče jednako na aglomerate dobijene iz dve vrste rastvora. Aglomerati dobijeni iz hloridnog rastvora sa 80 mA cm^{-2} su veći od onih dobijenih sa 30 mA cm^{-2}, ali su ostali uniformni u obliku i veličini, što nije slučaj sa nehomogenim aglomeratima u sulfatnom rastvoru dobijenim sa 80 mA cm^{-2}.

Može se zaključiti da taloženje iz sulfatnog rastvora daje izrazito glatke taloge sa niskim gustinama struje, ali površina postaje znatno nehomogena pri većim gustinama struje. Nasuprot tome, prevlake taložene iz hloridnog rastvora su glatke i kompaktne u širem opsegu gustina struje.

Trodimenzionalne AFM mikrofotografije uzoraka Zn-Mn legure taloženih iz alkalnog, pirofosfatnog rastvora, su prikazane na sl. 46 i 47. Ispitivanje na mikrometarskom nivou, gde je skenirana površina od 5 × 5 μm, pokazuje da su obe analizirane prevlake sačinjene od aglomerata u obliku zrna, submikronskih dimenzija (sl. 46). Sličan zaključak je izveden i na osnovu SEM analize (sl. 41). Jasno se vidi da je prevlaka taložena sa 30 mA cm^{-2} kompaktnija i sa homogenijom strukturom, tj. uniformnijom raspodelom aglomerata. Pored toga, Zn-Mn legura dobijena sa 80 mA cm^{-2} sadrži pore u obliku kanala, široke oko 400 nm, u kojima je prevlaka znatno tanja. Prisustvo pora je verovatno posledica značajne količine mehurića vodonika koji se oslobađaju pri većoj gustini struje i narušavaju homogeno taloženje legure.



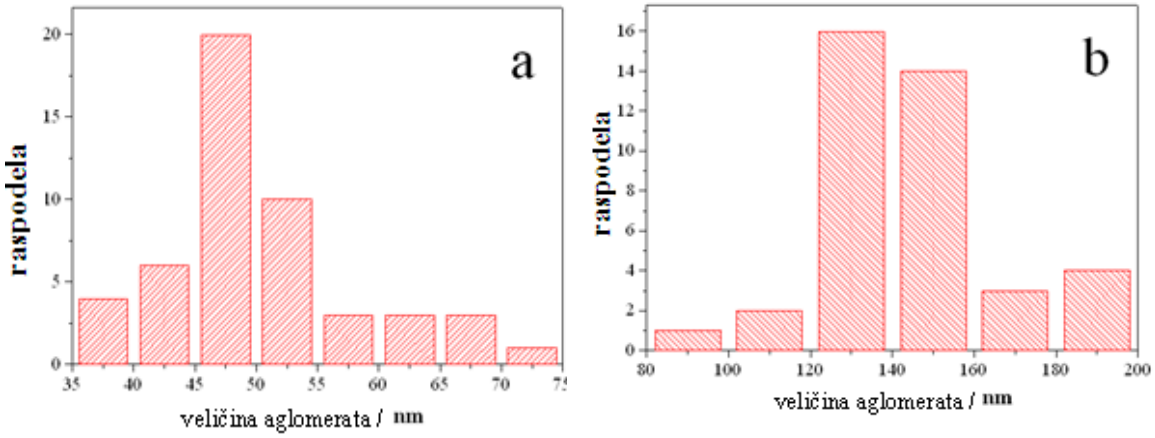
Sl. 47. 3D AFM mikrofotografije za Zn-Mn prevlake taložene iz pirofosfatnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}. Skenirana površina je 500 × 500 nm.



Sl. 48. 2D AFM mikrofotografije i linije profila za Zn-Mn prevlake taložene iz pirofosfatnog rastvora sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}.

AFM mikrofotografije snimane na površini od 500 × 500 nm (sl. 47) omogućavaju da se uoči fina struktura svakog aglomerata posebno. Na slici se može uočiti da se submikronski aglomerati snimljeni na sl. 46, kod oba uzorka sastoje od većeg broja manjih čestica, čije su dimenzije određene na osnovu analize linija profila, kao što je prikazano na sl. 48. Raspodela veličine tih čestica se može videti na sl. 49. Slično zapažanju kod kiselih rastvora, i u pirofosfatnom rastvoru se uočava pravilo da sa

porastom gustine struje taloženja, raste veličina čestica: uočeno je da je većina aglomerata na prevlaci taloženoj sa 80 mA cm^{-2}, oko dva puta većih dimenzija od onih na uzorku dobijenom sa 30 mA cm^{-2}, što za posledicu ima veću mikrohrapavost uzorka taloženog većom gustinom struje. Voltametrijska ispitivanja su pokazala da se Zn-Mn prevlaka taloži sa najvećom prenapetošću i uz najintenzivnije izdvajanje vodonika iz pirofosfatnog rastvora. Upravo iz tih razloga, prevlaka dobijena sa 30 mA cm^{-2} ima veoma sitne aglomerate, slično uzorku iz sulfatnog rastvora, dok pri većim gustinama struje nastaju mestimično aglomerati čiji prečnik dostiže čak 160 – 200 nm, što se nije moglo primetiti kod kiselih rastvora.



Sl. 49. Raspodela veličine aglomerata na Zn-Mn prevlakama taloženim iz hloridnog rastvor sa a) 30 i b) 80 mA cm^{-2}, i sulfatnog rastvora sa c) 80 mA cm^{-2}.

Analizom rezultata dobijenih XRD i AFM tehnikom, primećuje se da XRD analiza pokazuje tendenciju opadanja veličine kristalnih zrna sa porastom gustine struje taloženja kod prevlaka taloženih iz svih rastvora, dok AFM mikrofotografije pokazuju porast dimenzija aglomerata. To je razumljivo zato što veličine određene pomoću ove dve različite tehnike ne treba međusobno porediti. XRD metoda daje prosečnu veličinu kristalnih zrna, merenu u pravcu normalnom u odnosu na površinu prevlake, i to na osnovu širine difrakcionih linija. Nasuprot tome, AFM merenje daje veličinu aglomerata u ravni površine prevlake, jer se u ovom slučaju aglomerati vide kao "ostrva" sačinjena od kristalnih zrna koji se grupišu [120]. Može se izvesti zaključak da nezavisno od rastvora za taloženje, veća gustina struje daje manja kristalna zrna, ali se istovremeno više zrna grupiše u aglomerate čime se smanjuje homogenost i povećava

mikrohrapavost površina. Ova tendencija je najviše izražena kod pirofosfatnog, a najmanje kod hloridnih rastvora.

4.4.5. Hrapavost prevlaka

Eksperimentalno određeni parametri koji definišu hrapavost prevlaka Zn-Mn legura taloženih iz različitih rastvora su prikazani u tabeli 7. Hrapavost prevlaka je ispitivana na dužini od 2,5 mm.

Na osnovu parametara hrapavosti R_a, R_z i R_q iz tabele 7 se vidi da hrapavost površine uzoraka zavisi od nekoliko faktora. Kod prevlaka Zn-Mn legura dobijenih taloženjem iz hloridnih i sulfatnih rastvora, hrapavost prevlake raste sa porastom sadržaja Mn u prevlaci. Faktori koji utiču na porast Mn u leguri su kod hloridnih rastvora porast koncentracije Mn^{2+}-jona, a kod sulfatnih smanjenje koncentracije kompleksirajućeg agensa u rastvoru. Povećanje hrapavosti uzoraka je u korelaciji sa oba navedena faktora. Pored toga, kod sve tri vrste rastvora, hrapavost prevlaka raste sa porastom gustine struje taloženja, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim prilikom AFM analize.

Kada se poredi hrapavost prevlaka taloženih iz različitih vrsta rastvora može se zaključiti da najmanju hrapavost imaju uzorci taloženi iz sulfatnih rastvora malim gustinama struje, dok prevlake dobijene iz alkalnog rastvora imaju znatno veću hrapavost od prevlaka dobijenih iz kiselih rastvora. Najmanji uticaj gustine struje na povećanje hrapavosti je kod prevlaka dobijenih iz hloridnog rastvora, što se može povezati sa tim da je i mikroskopska analiza pokazala najmanju promenu u morfologiji kod prevlaka dobijenih taloženjem iz hloridnih rastvora.

AFM mikrofotografije su pokazale približne visine aglomerata, odnosno približnu hrapavost prevlaka taloženih gustinom struje od 30 mA cm^{-2}, nezavisno od vrste rastvora za taloženje. Međutim, merenjem hrapavosti pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester utvrđene su veće razlike između rastvora, odnosno znatno je veća hrapavost prevlaka dobijenih iz pirofosfatnog rastvora. Razlog neslaganja rezultata je površina koja je skenirana tokom određivanja hrapavosti. Naime, pomoću AFM metode skenirana je površina od 500 × 500 nm, pa je u ovom slučaju određivana

mikrohrapavost. Uređaj za merenje hrapavosti skenira znatno veću površinu (dužina skeniranja je 2,5 mm), tako da je u ovom slučaju merena makrohrapavost prevlaka.

Tabela 7. Parametri hrapavosti za Zn-Mn prevlake taložene pri različitim uslovima

Rastvor	j_{tal} / mA cm^{-2}	R_a / µm	R_z / µm	R_q / µm
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 1:2	30	0,748	6,46	0,945
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 1:1	30	0,528	3,42	0,668
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 2:1	30	0,658	5,26	0,821
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 4:1	30	0,904	15,97	1,738
sulfatni sa 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	30	0,42	3,88	0,566
sulfatni sa 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	30	0,489	4,739	0,686
pirofosfatni	30	2,754	23,39	3,845
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 1:2	80	1,652	13,03	2,153
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 1:1	80	0,847	6,94	1,155
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 2:1	80	0,874	10,81	1,27
pirofosfatni	80	2,989	30,84	4,769
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 1:1	120	1,274	14,3	1,85
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 2:1	120	1,159	9,659	1,498
hloridni, $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 4:1	120	1,96	18,02	2,625

4.5. UTICAJ SPECIFIČNIH DODATAKA U RASTVORU ZA TALOŽENJE NA MORFOLOGIJU I HEMIJSKI SASTAV Zn-Mn LEGURA

Dosadašnji rezultati su pokazali da porast gustine struje taloženja omogućava veći sadržaj Mn u prevlakama Zn-Mn legura, ali sa druge strane prevlake postaju dendritične, a iskorišćenje struje se smanjuje zbog intenzivnog izdvajanja vodonika. Iz tog razloga, ispitan je uticaj specifičnih dodataka za poravnanje površine tokom taloženja, da bi se izbegli gore navedeni problemi. Kao dodaci su izabrane dve organske supstance: 4-hidroksi-benzaldehid (HBA) i 3,4-dimetoksi-benzaldehid, sa trivijalnim nazivom veratrum-aldehid (VA), koje spadaju u grupu aromatičnih aldehida. Ove supstance su korišćene od strane drugih istraživača kao dodaci za poravnanje kod prevlaka Zn [154], ali i kao inhibitori za izdvajanje vodonika u primarnim hemijskim

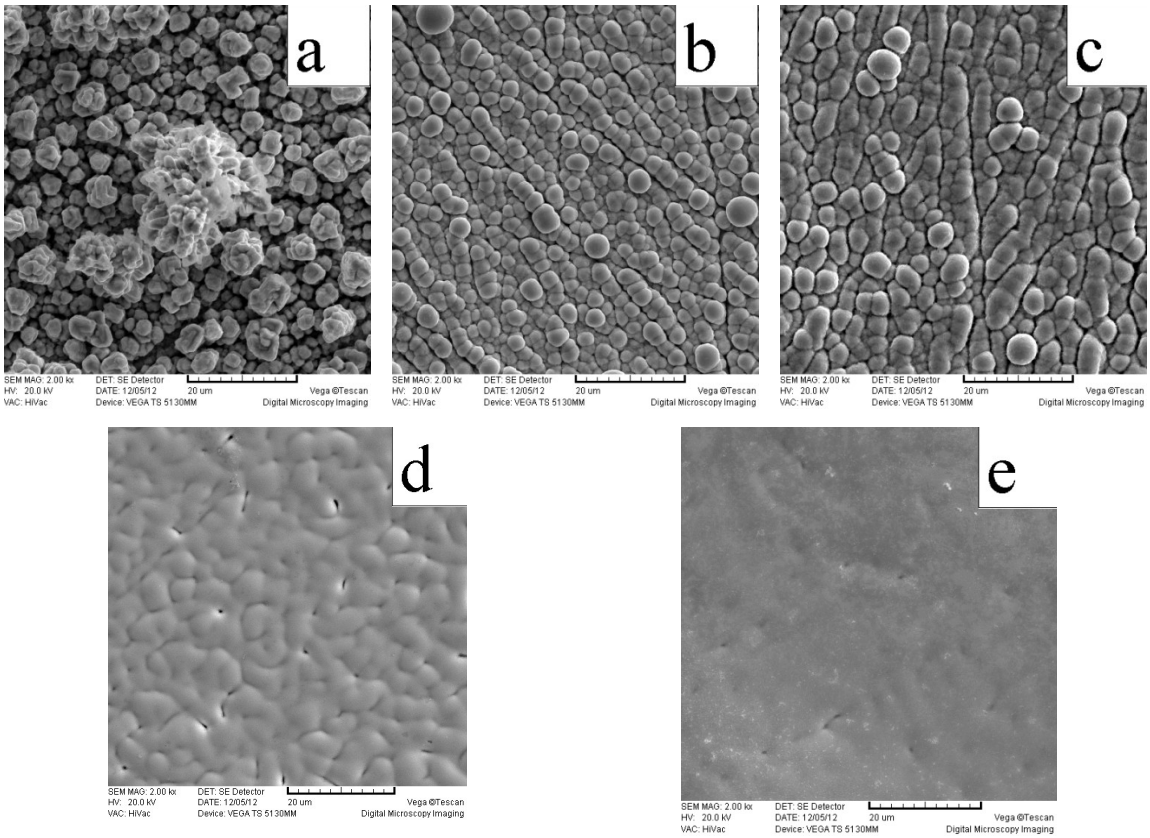
izvorima struje [155]. Uticaj dva dodatka u ovom radu je ispitan u hloridnom rastvoru, sastava 1,25 mol dm^{-3} KCl, 0,4 mol dm^{-3} H_3BO_3, 0,3 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ i 1 mol dm^{-3} $MnCl_2$. Dodaci HBA i VA su dodavani u koncentracijama od 0,25 ili 0,5 g dm^{-3}.

Na sl. 56 su prikazane SEM mikrofotografije prevlaka Zn-Mn legure, istaloženih gustinom struje od 90 mA cm^{-2}, sa i bez dodatka određene koncentracije supstanci HBA i VA. Prevlaka dobijena bez specifičnih dodataka (sl. 56 a) ima veoma hrapavu morfologiju i na njoj se primećuju začeci dendrita. Nasuprot tome, na slikama 50b, c nema dendrita, a morfologija se sastoji od okruglih aglomerata prečnika 2 - 4 μm. Prema tome, kada se supstance HBA ili VA dodaju u koncentraciji 0,25 g dm^{-3}, one mogu uspešno poslužiti kao dodatak za poravnanje prevlaka Zn-Mn legura taloženih visokim gustinama struje. Kada se koncentracija dodataka u rastvoru za taloženje povećala na 0,5 g dm^{-3}, loptasti aglomerati su nestali (sl. 50d, e), što znači da je rast kristala u pravcu upravnom na podlogu inhibiran, i aglomerati se prostiru po podlozi kao veoma glatki sloj. Kao posledica takve morfologije, golim okom se moglo zapaziti da su dobijene prevlake bile visokog sjaja.

Na osnovu SEM mikrofotografija može se zaključiti da obe ispitivane supstance, HBA i VA, imaju sličan efekat na poravnanje površine i inhibiranje dendrita tokom taloženja Zn-Mn legure. Međutim, mnogo je veći uticaj koncentracije nego vrste dodatka.

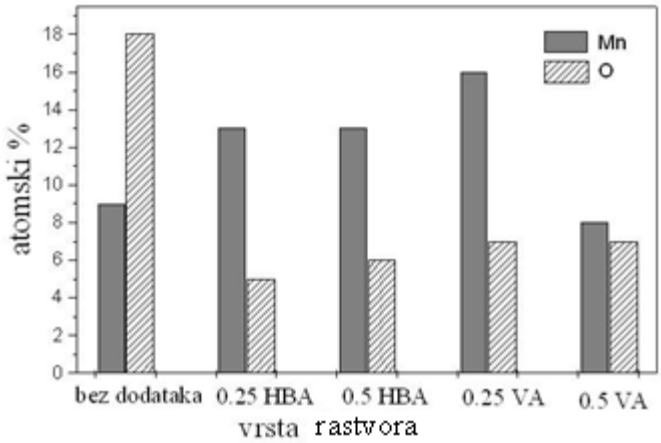
Pored poravnanja površine, drugi zadatak dodatka aromatičnih aldehida u ovom radu je bilo usporavanje procesa izdvajanja vodonika tokom taloženja legure, što je ispitano na osnovu analize hemijskog sastava dobijenih taloga. EDX analiza je pokazala da se na površini svih uzoraka prikazanih na sl. 50, pored Zn i Mn, nalazi i određeni procenat kiseonika, kao što prikazuje sl. 51. Na uzorcima taloženim uz prisustvo organskih dodataka, sadržaj kiseonika je oko 5 at.% i može se pripisati oksidaciji uzoraka na vazduhu, kao što je ranije objašnjeno. Nasuprot tome, Zn-Mn prevlaka taložena bez prisustva dodataka, ima čak 18 at.% kiseonika, najverovatnije kao posledicu uključaka hidroksida metala. Dakle, bez organskih dodataka, intenzivno izdvajanje vodonika uzrokuje znatno povećanje pH-vrednosti u prikatodnom sloju, što dovodi do stvaranja hidroksida. Pošto EDX analiza pokazuje da hidroksidi nisu prisutni u uzorcima dobijenim u prisustvu aromatičnih aldehida, to je posredan, ali jak dokaz da su ove supstance uspešni inhibitori izdvajanja vodonika u toku taloženja Zn-Mn legura.

Sa sl. 51 se takođe može videti da zavisno od vrste i sadržaja organskog dodatka u rastvoru, procenat Mn u leguri se znatno menja, u opsegu 8 – 16 at.%. Ovo je još jedna prednost primene aromatičnih aldehida, jer je omogućeno da se lako menja hemijski sastav prevlaka, samo izborom odgovarajućeg organskog dodatka.



Sl. 50. SEM mikrofotografije prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora sa 90 mA cm^{-2}, bez dodataka (a), sa 0,25 g dm^{-3} HBA (b), sa 0,25 g dm^{-3} VA (c) sa 0,5 g dm^{-3} HBA (d) i 0,5 g dm^{-3} VA (e) [156].

Može se zaključiti da dodatak aromatičnih aldehida u maloj koncentraciji može znatno poboljšati svojstva elektrohemijski taloženih prevlaka Zn-Mn legura. Iz tog razloga, ubuduće bi bilo interesantno ispitati uticaj drugih dodataka za taloženje, koji se danas primenjuju u dobijanju prevlaka Zn, na svojstva Zn-Mn legura.



Sl. 51. Zavisnost sadržaja Mn i kiseonika u Zn-Mn prevlakama taloženim sa 90 mA cm^{-2} iz hloridnog rastvora, od vrste i koncentracije dodatka za poravnanje (prikazani na apscisi) [156].

4.6. KOROZIONA POSTOJANOST Zn-Mn LEGURA

Izuzev pojedinačnih naučnih članaka, u literaturi se ne može pronaći opširna studija vezana za korozionu postojanost prevlaka Zn-Mn legura. Iz tog razloga, koroziono ponašanje Zn-Mn prevlaka u rastvoru NaCl je opširno ispitano u ovom radu. Analiza je vršena pomoću elektrohemijskih (polarizaciona merenja, praćenje potencijala otvorenog kola, spektroskopija elektrohemijske impedancije) i neelektrohemijskih metoda (analiza sastava produkata korozije, ispitivanja u slanoj komori).

4.6.1. Ispitivanja u slanoj komori

Koroziona otpornost prevlaka Zn-Mn legura na čeliku, u različitim korozionim sredinama, ispitivana je pomoću nekoliko standardizovanih metoda. Prvo, da bi se utvrdila koroziona postojanost prevlaka u stvarnim uslovima primene, prevlake su analizirane u slanoj komori sa 0,5 mol dm^{-3} rastvorom NaCl, na temperaturi od 35 ± 1 ^{o}C u skladu sa standardnom ASTM B117-07a metodom. U slanoj komori uzorci se ciklično izlažu atmosferi različite relativne vlažnosti i u prisustvu rastvora NaCl. Debljina prevlaka Zn-Mn legura je iznosila 10 ± 1 μm. Kriterijum za procenu korozione stabilnosti bio je period vremena posle kog se na prevlaci pojavljuju prvi crveni

produkti korozije u slanoj komori, odnosno period u kome dolazi do korozije osnovnog metala na 5% površine. Paralelno sa uzorcima Zn-Mn legure ispitivane su i prevlake od čistog Zn, taložene iz hloridnog rastvora sastava 2 mol dm^{-3} KCl, 0,4 mol dm^{-3} H_3BO_3 i 0,45 mol dm^{-3} $ZnCl_2$. Rezultati ispitivanja u slanoj komori su prikazani u tabeli 8.

Analiza rezultata iz tabele upućuje na to da oba ispitivana parametra, tj. vrsta rastvora za taloženje i gustina struje taloženja, imaju znatan uticaj na mogućnost Zn-Mn prevlaka da pruže katodnu (protektorsku) zaštitu čeličnoj podlozi. Iz tabele se može uočiti pravilo da nezavisno od vrste rastvora za taloženje legura, uzorci taloženi većim gustinama struje (80 i 120 mA cm^{-2}) pružaju zaštitu od korozije u znatno kraćem vremenu.

Tabela 8. Vreme do pojave korozije čelične podloge ispod prevlaka Zn-Mn legura i čistog Zn u slanoj komori, mereno prema standardu ASTM B-117-07a

Rastvor za taloženje legure	**Gustina struje / mA cm^{-2}**	**Vreme do korozije na 5% površine supstrata / h**
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2:1$	30	72
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2:1$	80	24
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2:1$	120	8
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:1$	30	72
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:1$	80	8
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:2$	30	72
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:2$	80	8
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 4:1$	30	72
hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 4:1$	80	24
sulfatni sa 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	30	72
sulfatni sa 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	50	24
pirofosfatni	30	24
pirofosfatni	80	8
prevlaka čistog Zn	30	24
prevlaka čistog Zn	80	24
prevlaka čistog Zn	110	24

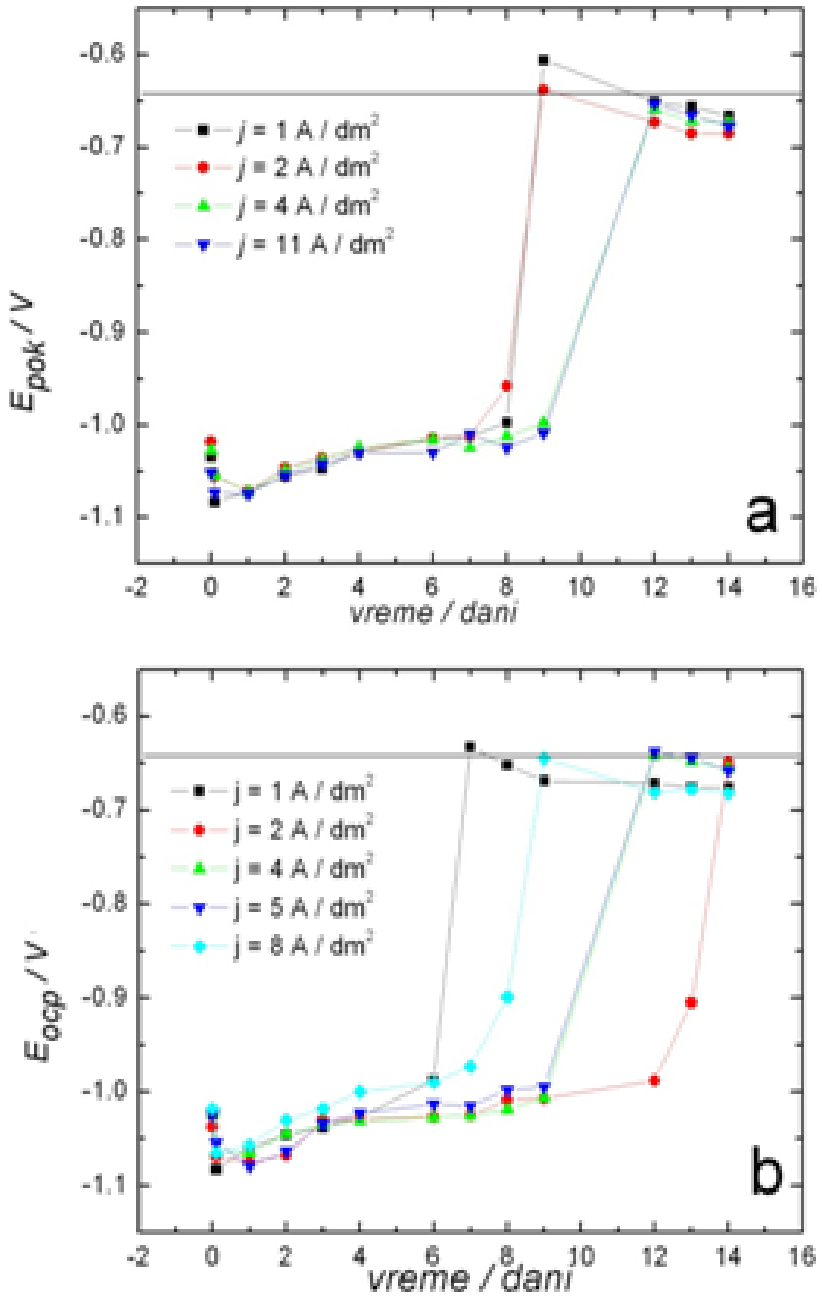
Kada se uporedi koroziona stabilnost prevlaka Zn-Mn legura i čistog Zn, primećuje se da Zn-Mn prevlake taložene gustinama struje od 80 i 120 mA cm^{-2} imaju jednaku ili manju korozionu postojanost u slanoj komori u poređenju sa prevlakom čistog Zn. Međutim, uzorci taloženi nižim gustinama struje iz svih ispitivanih rastvora, imaju znatno veću korozionu postojanost od prevlake čistog Zn.

Posle 96 časova ispitivanja u slanoj komori kao najstabilnije su se pokazale prevlake dobijene iz hloridnih rastvora, sa odnosom $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1 : 1$ do $4 : 1$ i taloženi gustinom struje od 30 mA cm^{-2}.

4.6.2. Praćenje potencijala otvorenog kola

Pored promenljivih uslova u slanoj komori, koroziona otpornost Zn-Mn prevlaka je upoređivana i u stacionarnim uslovima delovanja hloridnih jona, odnosno u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl. Na čelične pločice su istaložene Zn-Mn legure iz različitih rastvora za taloženje i različitim gustinama struje. Potencijal otvorenog kola tih uzoraka u rastvoru NaCl je meren jednom dnevno. Radi poređenja, određivana je i koroziona stabilnost prevlake cinka. Debljina prevlaka legura je bila ~ 10 μm. Takođe je praćeno i vizuelno propadanje legure. Potencijal otvorenog kola čeličnog supstrata, bez prevlake, iznosi -640 mV i na slikama je označen pravom linijom.

Uticaj gustine struje taloženja na promenu potencijala otvorenog kola (E_{pok}) Zn-Mn legura taloženih iz različitih rastvora, prikazan je na sl. 52 i 53. Početna vrednost E_{pok}, izmerena odmah nakon uranjanja uzoraka u rastvor NaCl i uspostavljanja stabilne vrednosti, razlikuje se od uzorka do uzorka i nalazi se u granicama između -1000 i -1100 mV. Ova vrednost zavisi od hemijskog i faznog sastava Zn-Mn legure. Vrednost potencijala otvorenog kola čistih prevlaka Zn u rastvoru NaCl je oko -1055 mV [30]. Elektrodni potencijal redoks para Mn^{2+}/Mn je negativniji od elektrodnog potencijala Zn, pa bi se moglo očekivati da je elektrodni potencijal Zn-Mn legura negativniji od potencijala čistog Zn. Međutim, na sl. 52 i 53 se vidi da neki uzorci imaju početne potencijale otvorenog kola pozitivnije od čistog Zn. To je verovatno posledica stvaranja produkata korozije na vazduhu, neposredno pre uranjanja uzoraka u rastvor NaCl.



Sl. 52. Potencijal otvorenog kola praćen u 0,5 mol dm^{-3} NaCl. Legure su taložene iz hloridnog rastvora sa odnosom koncetracija $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ a)= 1:2 i b) 2:1.

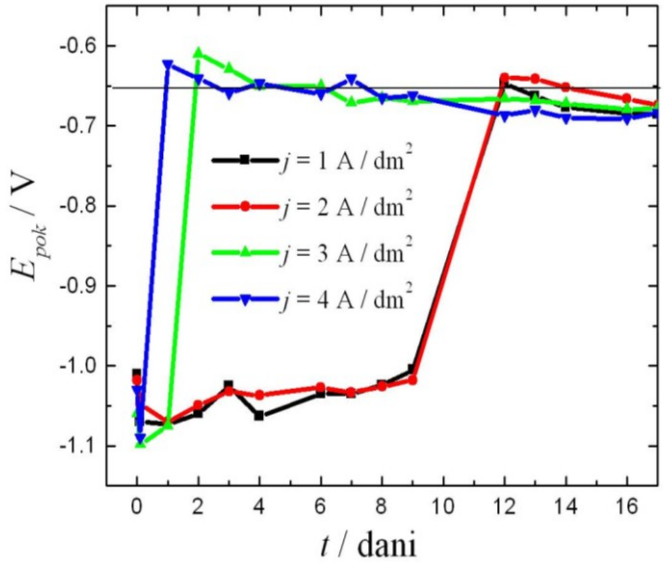
S obzirom da Zn-Mn prevlake imaju za oko 400 mV negativniji početni elektrodni potencijal od čelične podloge, prevlake mogu da pružaju sigurnu protektorsku zaštitu čeliku. Nakon određenog perioda provedenog u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, kod svih uzoraka dolazi do pomeranja elektrodnog potencijala prema pozitivnijim vrednostima. To može biti posledica formiranja sloja korozionih produkata

na površini uzoraka, pri čemu se reakcije stvaranja / rastvaranja tih produkata odigravaju na pozitivnijim potencijalima od potencijala rastvaranja legure. Do pomeranja potencijala dolazi i zbog toga što se usled korozionih procesa na pojedinim mestima smanjuje debljina Zn-Mn prevlake, gde elektrolit može doći u dodir sa čeličnom podlogom, pa se uspostavlja mešoviti potencijal čelika i Zn-Mn legure. U tom slučaju se i dalje rastvara legura a čelik ima ulogu katodnog mesta. Posle određenog vremena, potencijal svih uzoraka dostiže vrednost koja odgovara čeličnoj podlozi. To znači da je Zn-Mn prevlaka izgubila svoju zaštitnu ulogu i da počinje korozija podloge. Na uzorcima se onda može zapaziti crvena rđa, kao posledica korozije čelika. Tabela 9 pokazuje vremenske periode posle kojih se pojavila crvena rđa na različitim uzorcima.

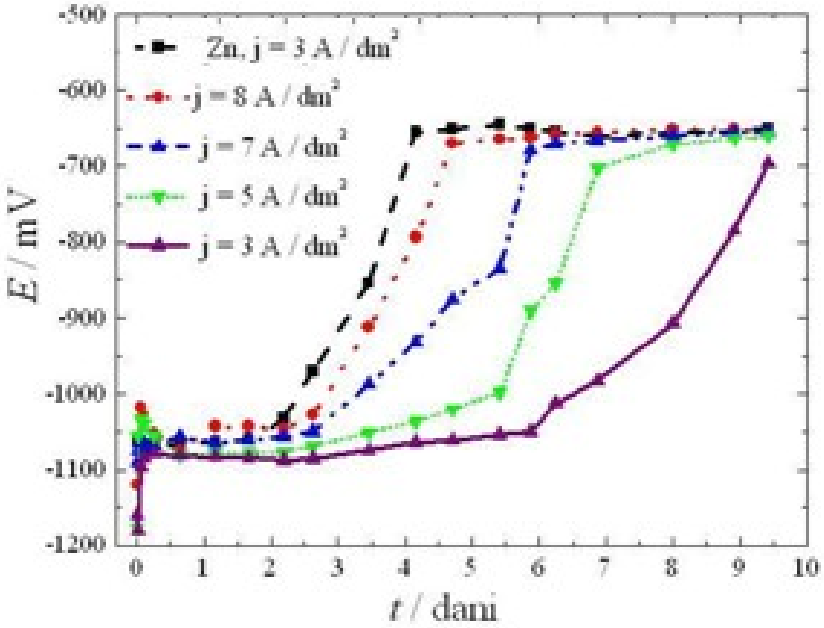
Slike 52 i 53 i tabela 9 pokazuju da se vreme do pojave crvene rđe znatno razlikuje između prevlaka taloženih pri različitim uslovima. Vreme propadanja prevlake zavisi od dva faktora. Prvi je termodinamički faktor: brzina rastvaranja prevlake zavisi od početne vrednosti elektrodnog potencijala u rastvoru NaCl. Po pravilu, prevlake sa pozitivnijim početnim elektrodnim potencijalom su termodinamički stabilnije, odnosno sporije se rastvaraju. Drugi faktor je formiranje produkata korozije usled propadanja prevlake, koji mogu da utiču na kinetiku korozije. Oblast na sl. 52 i 53 u kojoj je vrednost E_{pok} konstantna, ili se E_{pok} polako pomera prema pozitivnim vrednostima i približava nekoj asimptotskoj vrednosti, jeste oblast potencijala gde se formirao korozioni produkt koji usporava proces korozije (pasivni ili pseudopasivni sloj) [36]. Vreme propadanja prevlake je proporcionalno vremenu u kome se ne narušava zaštitni korozioni produkt. Dakle, to znači da su na prevlakama kod kojih najduže vreme nije došlo do pojave crvene rđe postojali uslovi za stvaranje kompaktnog, neporoznog pasivnog sloja, dobre adhezije.

Slika 52 prikazuje promenu E_{pok} za legure taložene iz hloridnih rastvora sa različitim odnosom jona metala. Kada su u pitanju rastvori sa manjim sadržajem Mn, koroziono su stabilnije legure taložene gustinama struje između 40 i 110 mA cm^{-2}. Kod rastvora sa većim sadržajem Mn, stabilnije su legure dobijene nižim gustinama struje, do 50 mA cm^{-2}. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da su, među legurama dobijenim taloženjem iz hloridnih rastvora, koroziono najotpornije one sa sadržajem Mn između 1 i 4 at.%. Može se pretpostaviti da manji sadržaj Mn od 1 at.% ne omogućava

formiranje stabilnog pasivnog sloja, dok pri većem sadržaju Mn od 4 at. % prevlaka postaje manje homogena i hrapava, što smanjuje njenu korozionu stabilnost.



a



b

Sl. 53. Promena potencijala otvorenog kola praćena u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, za legure taložene a) iz sulfatnog rastvora sa 0,5 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$ i b) iz pirofosfatnog rastvora.

Tabela 9. Vreme pojave crvenih produkata korozije na prevlakama Zn-Mn legura, dobijenim pri različitim uslovima taloženja

Rastvor za taloženje	$[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}]$ u rastvoru	j_{tal} / mA cm^{-2}	Vreme / dani
Hloridni	1 : 1	10	9
		20	17
		70	14
	1 : 2	10	9
		20	9
		40	12
		110	12
	2 : 1	10	7
		20	14
		40	11
		50	11
		80	9
	4: 1	30	12
		50	12
		70	9
		90	9
Sulfatni	1 : 1	10	12
		20	12
		30	4
		40	2
	dodatak H_3BO_3	10	12
		20	8
		40	7
	+ 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	20	12
	+ 0,8 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	20	9
		30	8
Pirofosfatni	1 : 1	20	7
		30	6
		80	6
		120	5

Kada je reč o uzorcima iz sulfatnih rastvora, može se uočiti da bez obzira na sadržaj amonijum-sulfata kao kompleksirajućeg agensa u sulfatnom rastvoru, opaža se uvek ista zavisnost promene potencijala otvorenog kola prevlaka od gustine struje

taloženja, kao što je prikazano na sl. 53a. Sa porastom gustine struje taloženja Zn-Mn prevlaka, njihova otpornost prema koroziji opada. Iako sadržaj Mn u leguri raste, sa porastom struje taloženja prevlaka postaje heterogena, nejednake debljine, hrapava i sa lošom adhezijom. To je verovatno i razlog smanjenja korozione stabilnosti. Kada se poredi stabilnost prevlaka taloženih iz sulfatnog rastvora sa različitim sadržajem amonijum-sulfata, najbolje su prevlake dobijene iz rastvora sa najmanjom koncentracijom amonijum-sulfata, što je u korelaciji sa najvećim sadržajem Mn u leguri.

Poređenjem rezultata za tri različita rastvora iz kojih su taložene legure, primećuje se da prevlake dobijene iz alkalnog rastvora mogu izdržati bez pojave rđe najkraći period, najviše 7 dana, dok je taj period znatno duži kod legura taloženih iz kiselih rastvora (12 – 17 dana). Produkt korozije sa najboljim zaštitnim svojstvima očigledno imaju Zn-Mn legure dobijene iz hloridnih rastvora niskim gustinama struje (vreme do pojave crvene rđe 14-17 dana). Ovo je u saglasnoti sa rezultatima iz slane komore, gde su isti uzorci bili prepoznati kao koroziono najpostojaniji.

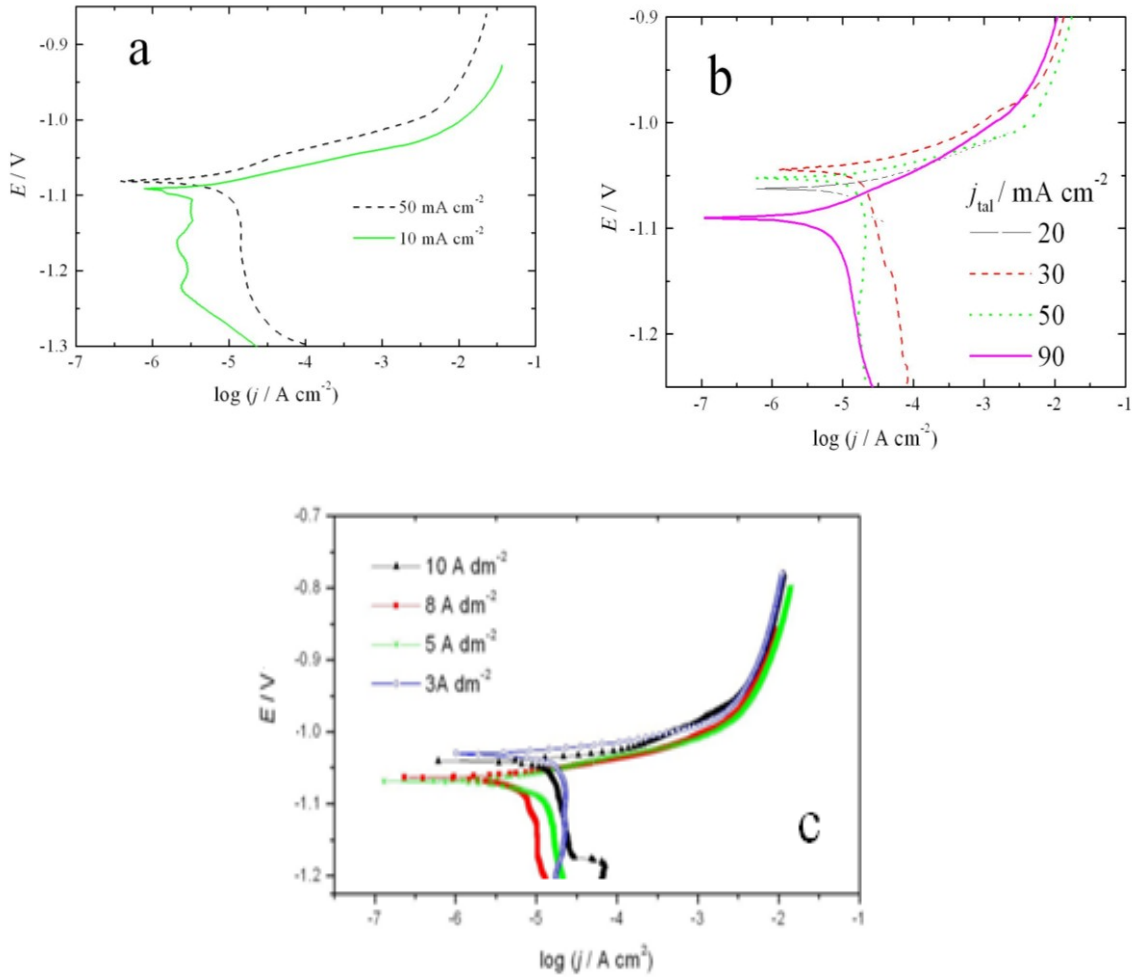
4.6.3. Polarizaciona merenja

Brzina korozije prevlaka Zn-Mn legura merena je u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl, metodom linearne voltametrije. Nakon stavljanja uzorka u rastvor NaCl i uspostavljanja stabilnog potencijala otvorenog kola (najduže nakon 20 min), elektrodni potencijal uzorka se menjao anodnom polarizacijom od potencijala 250 mV negativnijeg od E_{pok} prema potencijalu 250 mV pozitivnijem od E_{pok}. Brzina promene potencijala iznosila je 0,2 mV s^{-1}. Uzorci su bile prevlake Zn-Mn legure ili čistog Zn, debljine kao i u prethodnim ispitivanjima, 10 ± 1 μm.

Zavisnosti E – $\log j$ dobijene iz polarizacionih merenja, za legure taložene iz hloridnih, sulfatnih i pirofosfatnog rastvora, prikazane su na sl. 54 i 55. Gustine struje korozije prevlaka su određene sa linearnih voltamograma, iz preseka anodnih Tafelovih pravih sa vrednošću potencijala otvorenog kola. Vrednosti dobijenih gustina struje korozije su prikazane u tabeli 10.

Na osnovu vrednosti gustina struje korozije, može se zaključiti da za svaku vrstu rastvora postoji određena oblast gustina struje taloženja u kojoj se dobijaju prevlake sa

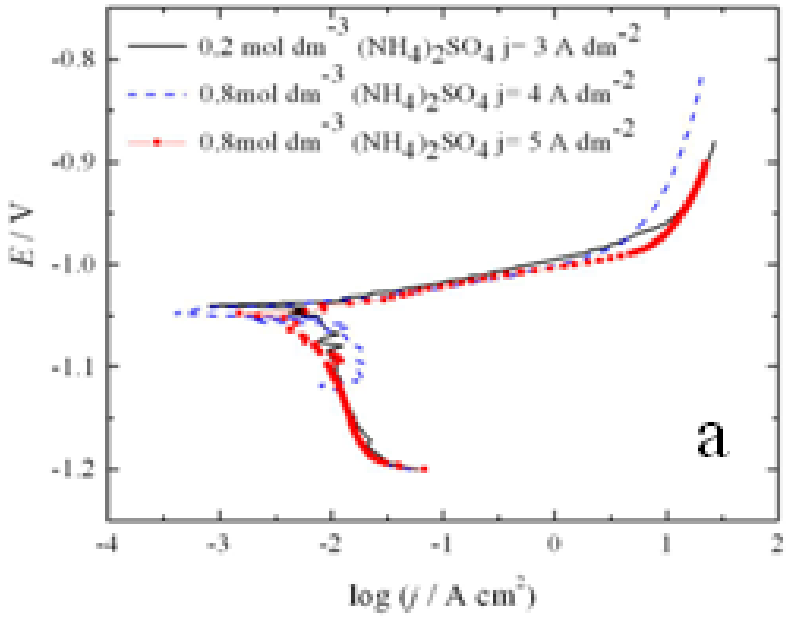
malom gustinom struje korozije. Navedena oblast gustina struje taloženja prevlaka iz hloridnog rastvora je 20 - 80 mA cm^{-2}, iz sulfatnog 20 - 30 mA cm^{-2} i iz pirofosfatnog rastvora 30 - 50 mA cm^{-2}. Niže gustine struje taloženja od onih u navedenoj oblasti, nisu dovoljne za ravnomerno pokrivanje supstrata prevlakom, dok povišene struje taloženja značajno pogoršavaju morfologiju prevlake, a time i otpornost prema koroziji.

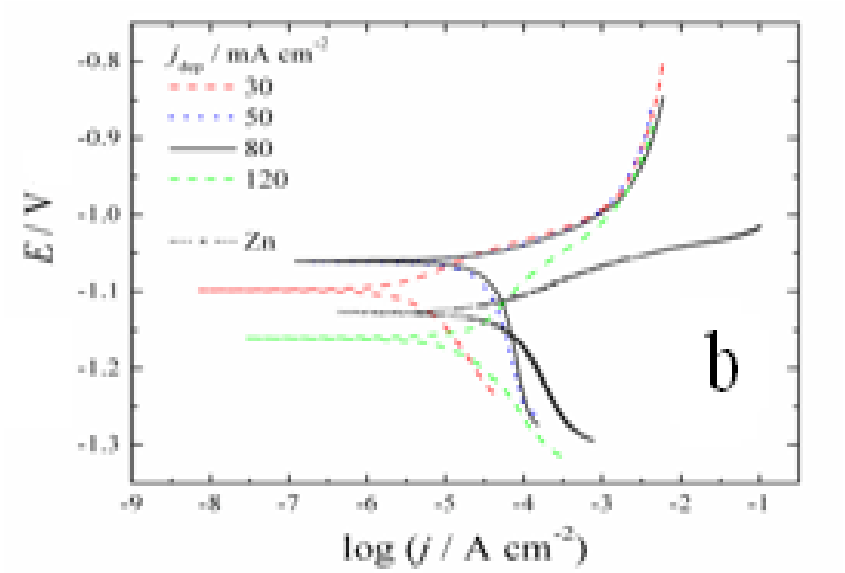


Sl. 54. Polarizacione krive u 0,5 mol dm^{-3} NaCl za Zn-Mn legure taložene iz hloridnog rastvora sa odnosom jona metala $[Mn^{2+}]$:[Zn^{2+}]: a) 4 : 1, b) 1 : 2 i c) 2 : 1.

Kada se razmatra uticaj koncentracije Mn^{2+}-jona u hloridnim rastvorima na brzinu korozije prevlaka Zn-Mn legura, može se zaključiti da su koroziono stabilnije prevlake taložene iz rastvora bogatijim Mn^{2+}-jonima, dakle rastvora sa odnosom metala $[Mn^{2+}]$: $[Zn^{2+}]$ = 4 : 1 i 2 : 1. Vrednosti gustina struje korozije prevlaka dobijenih iz sulfatnih rastvora pokazuju da su koroziono stabilnije prevlake dobijene iz rastvora sa najnižom koncentracijom kompleksirajućeg reagensa. Dakle, kada se posmatraju kiseli

rastvori, koroziono najstabilnije legure se dobijaju iz rastvora koji obezbeđuju veći sadržaj Mn u prevlaci pri niskim gustinama struje taloženja.





Sl. 55. Polarizacione krive u 0,5 mol dm^{-3} NaCl za Zn-Mn legure taložene iz: a) sulfatnog i b) pirofosfatnog rastvora.

Vrednosti gustine struje korozije pokazuju da prevlake Zn-Mn legura iz sve tri vrste rastvora (hloridnih, sulfatnih i pirofosfatnog) imaju manju brzinu korozije u poređenju sa čistim prevlakama Zn, izuzev prevlaka sa lošom morfologijom, taloženih

najvećim gustinama struje. Ovaj rezultat opravdava dalja ispitivanja procesa taloženja Zn-Mn legura kao i uvođenje prevlaka Zn-Mn legura za zaštitu čelika od korozije u industrijskim razmerama.

Tabela 10. Vrednosti gustina struje korozije, j_{kor}, za Zn-Mn legure taložene iz različitih rastvora

Rastvor za taloženje	j_{tal} / mA cm^{-2}	j_{kor} /μA cm^{-2}
Hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 2:1$	20	4
	50	6
	80	12
Hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:1$	10	77
	30	16
	50	14
	90	28
Hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 1:2$	20	12
	30	22
	50	24
	90	7
Hloridni, $[Mn^{2+}] : [Zn^{2+}] = 4:1$	10	6
	50	3
Sulfatni sa 0,2 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	30	8
Sulfatni sa 0,8 mol dm^{-3} $(NH_4)_2SO_4$	40	12
	50	14
Pirofosfatni za Zn-Mn leguru	30	8
	50	20
	80	22
	120	33
Pirofosfatni za prevlaku Zn	30	26

Pošto je Mn elektronegativniji metal od Zn, koroziona stabilnost Zn-Mn legura u sredini koja sadrži hloridne jone ne može da se objasni na osnovu termodinamike rastvaranja legure, već se objašnjava pojavom pasivirajućeg sloja na njenoj površini. Da li će se na prevlaci koja korodira stvoriti kompaktan, adherentan i neporozan korozioni produkt sa dobrim izolatorskim svojstvima zavisi od više faktora, od kojih su najznačajniji hemijski i fazni sastav legure i morfologija površine prevlake. Objašnjeno je u teorijskom delu da je neophodno prisustvo dovoljne količine Mn u Zn-Mn leguri da bi se na korodirajućoj površini mogao stvoriti pasivirajući sloj. Ispitivanja brzine

korozije prevlaka legura Zn od strane drugih autora [120] pokazala su da u slučaju kada koroziona otpornost prevlake zavisi od stabilnosti zaštitnog sloja na njenoj površini, morfologija prevlake može imati presudnu ulogu u brzini korozije prevlake. Zato se može zaključiti da nezavisno od vrste rastvora za taloženje Zn-Mn legura, najbolji opseg gustina struje taloženja je onaj u kome se talože prevlake sa dovoljnim sadržajem Mn za stvaranje pasivnog sloja, ali istovremeno sa takvom morfologijom površine koja omogućava zadržavanje zaštitnog sloja na prevlaci.

Anodne polarizacione krive za Zn-Mn prevlake u hloridnom rastvoru (sl. 54 i 55) nemaju klasičnu pasivnu oblast, ali se primećuje pri najpozitivnijim vrednostima potencijala da nagib $E - \log j$ naglo raste, što je posledica stvaranja zaštitnog sloja na površini prevlaka.

Kada se uporedi vrednost gustina struje korozije prevlaka taloženih iz različitih rastvora vidi se da se iz hloridnih rastvora talože prevlake najveće korozione stabilnosti, i najšira je oblast gustina struje za taloženje prevlaka sa homogenom i glatkom morfologijom. Pored toga može se uočiti da su znatno stabilnije prevlake dobijene iz kiselih rastvora u odnosu na prevlake iz pirofosfatnog rastvora. Na osnovu većeg sadržaja Mn u prevlakama dobijenim iz pirofosfatnog rastvora, trebalo bi očekivati da ove prevlake imaju i najveću korozionu postojanost, međutim, to nije slučaj zbog negativnog uticaja gustine struje taloženja na morfologiju tih prevlaka. Prevlake dobijene iz pirofosfatnog rastvora su sačinjene od aglomerata manjih dimenzija u poređenju sa prevlakama dobijenim iz kiselih rastvora, tako da i bi zbog toga ove prevlake trebale biti koroziono stabilnije. Naime, poznato je da gusto pakovani aglomerati malih dimenzija otežavaju koroziju prevlake, zato što granične površine između njih predstavljaju barijere za odigravanje procesa korozije [120]. Slabija koroziona otpornost Zn-Mn prevlaka dobijenih iz pirofosfatnog rastvora je verovatno posledica intenzivnog izdvajanja vodonika u procesu taloženja, čime nastaje prevlaka nehomogene morfologije, dok se pri većim gustinama struje taloženja mestimično pojavljuju dendriti.

Vrednosti gustine struje korozije Zn-Mn legura taloženih u ovom radu (tabela 10) se mogu porediti sa vrednostima iz literature za druge legure Zn, kao što su Zn-Ni [5], Zn-Co [157] i Zn-Fe [158]. Među nabrojanim legurama Zn iz literature, koroziono su najpostojanije Zn-Co legure i za njih je zabeležena najniža gustina struje korozije od

11 μA cm^{-2} [157]. Svi ostali uzorci imaju veće vrednosti j_{kor} koje se kreću između 20 i 130 μA cm^{-2}. Iz tabele 10 se vidi da Zn-Mn prevlake taložene u optimalnom opsegu gustina struje, mogu imati znatno niže vrednosti j_{kor} (samo nekoliko μA cm^{-2}). Stoga se može zaključiti da na osnovu rezultata potenciodinamičke metode ispitivanja brzine korozije u rastvoru NaCl, Zn-Mn legure mogu biti dobra zamena za ostale legure Zn.

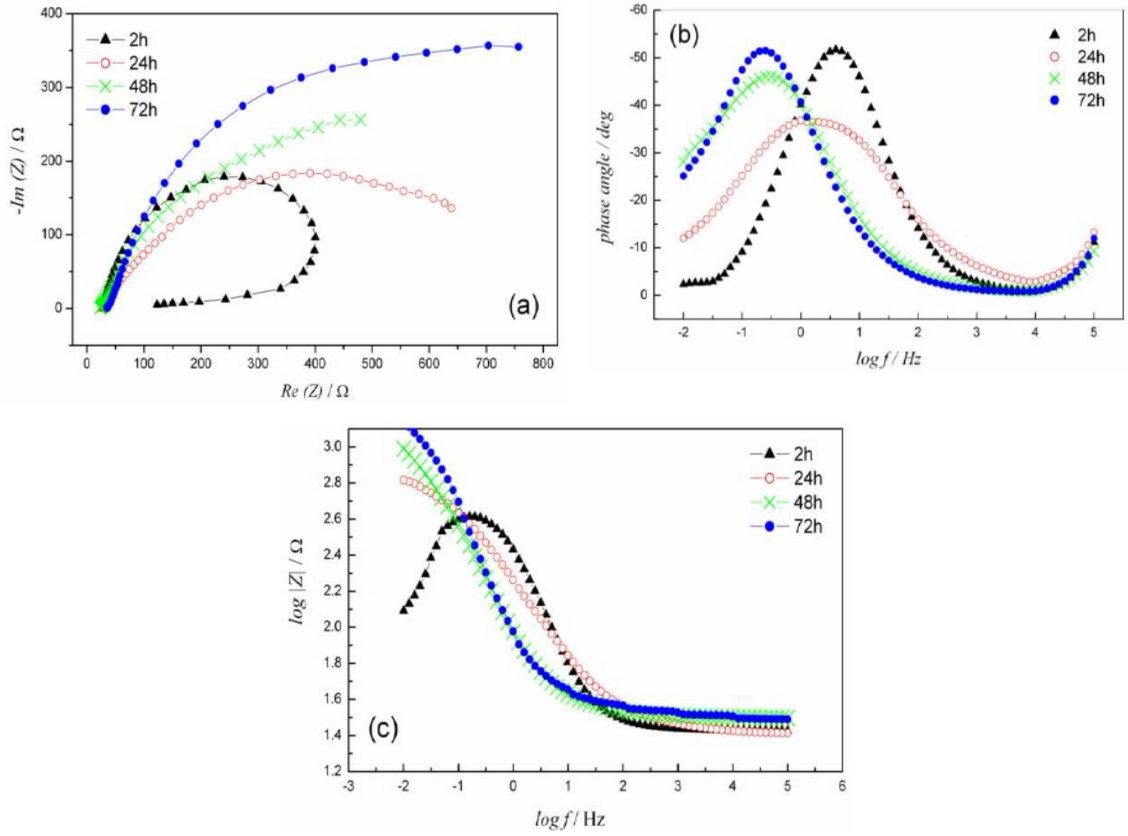
4.6.4. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Pored opisanih elektrohemijskih metoda, za ispitivanje procesa korozije prevlaka Zn-Mn legura taloženih sa dve različite gustine struje iz pirofosfatnih rastvora, korišćena je i metoda SEI [142], pri čemu je impedancija snimana u opsegu frekvencija između 100 kHz i 0,01 Hz. Impedansni dijagrami za prevlaku dobijenu sa 30 mA cm^{-2}, za različita vremena provedena u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl, su prikazani na sl. 56. Na Najkvistovim dijagramima se može primetiti samo jedan polukrug na srednjim frekvencijama (sl. 56a), ali Bodeovi dijagrami jasno pokazuju da su prisutne dve vremenske konstante, prva na srednjim a druga na veoma visokim frekvencijama (sl. 56b, c). Na osnovu literature koja opisuje koroziju Zn prevlaka u hloridnom rastvoru, vremenska konstanta na visokim frekvencijama se može pripisati otpornosti pora u sloju korozionih produkata na prevlaci, dok se vremenska konstanta na srednjim frekvencijama pripisuje otpornosti prenosa naelektrisanja u procesu rastvaranja same prevlake [159].

Dok se impedansni dijagrami za različita vremena ne razlikuju mnogo na visokim i srednjim frekvencijama, na niskim frekvencijama dolazi do znatnih promena sa vremenom delovanja korozionog agensa. Na dijagramu posle 2h u NaCl, primećuje se induktivna petlja (sl. 56a), koja nestaje za duža vremena. Međutim, i pri dužim vremenima u NaCl, impedansni dijagrami nemaju pravilan oblik polukruga, već je u pitanju spoj polukruga sa pravom linijom koja ukazuje da su prisutni difuzioni procesi [142].

Dijagrami za prevlaku taloženu iz istog rastvora ali sa 80 mA cm^{-2}, su prikazani na sl. 57. Slično kao na prethodnoj slici, mogu se videti dve vremenske konstante na visokim i niskim frekvencijama, pri čemu je polukrug na srednjim frekvencijama spojen sa induktivnom petljom za kraća vremena i sa linijom difuzije za duža vremena u NaCl.

Treba naglasiti da je na sl. 57 induktivna petlja prisutna i nakon 24h u korozionom agensu.



Sl. 56. (a) Najkvistovi dijagrami, (b) Bodeovi dijagrami (zavisnost faznog ugla od logaritma frekvencije) i (c) Bodeovi dijagrami (zavisnost logaritma apsolutne vrednosti impedancije od logaritma frekvencije) za Zn-Mn leguru taloženu sa 30 mA cm^{-2}, nakon 2, 24, 48 i 72 h stajanja u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl.

Prisustvo induktivnih petlji na impedansnim dijagramima označava da nakon uranjanja u NaCl, površina Zn-Mn legura nije stabilna, već dolazi do njenog rastvaranja. Prvo se rastvara Mn kao elektronegativniji metal, a nakon njega, kad se površina osiromaši atomima mangana, rastvara se Zn. Pošto je sadržaj Zn u Zn-Mn prevlakama daleko veći u odnosu na Mn, može se pretpostaviti da induktivne petlje označavaju rastvaranje Zn. Model koji opisuje anodnu reakciju Zn u rastvoru NaCl [160] može da se prikaže jednačinama (43) – (49):

Prvi reakcioni put

$$Zn \rightarrow e + Zn^{+}_{ad} \qquad (43)$$

$$Zn^{+}_{ad} \rightarrow e + Zn^{2+}_{ad} \qquad (44)$$

$Zn^{2+}_{ad} \rightarrow Zn^{2+}_{sol}$ (45)

Drugi reakcioni put

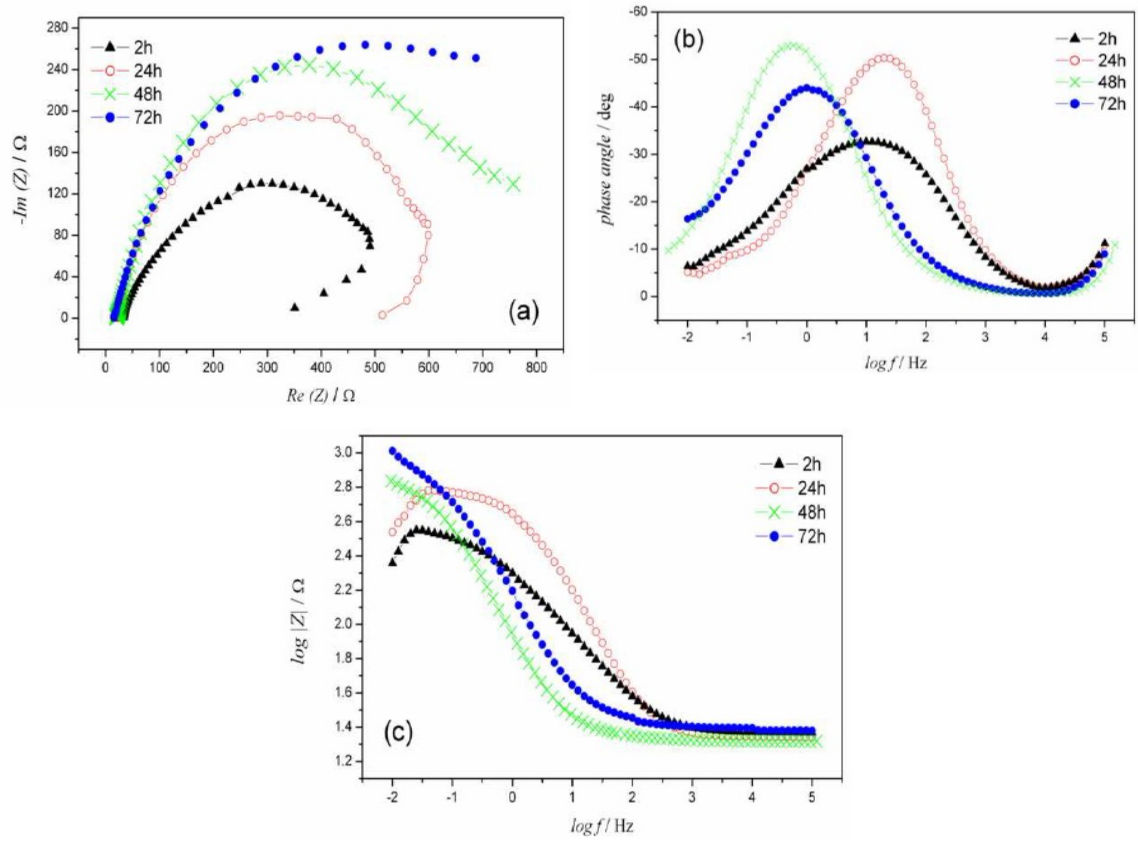
$Zn \rightarrow e + Zn^{+}_{ad}$ (46)

$2Zn^{+}_{ad} \rightarrow e + Zn^{+}_{ad} + Zn^{2+}_{sol}$ (47)

Treći reakcioni put

$Zn + H_2O \rightarrow ZnOH_{ad}$ (48)

$ZnOH_{ad} \rightarrow e + ZnOH^{+}_{sol}$ (49)



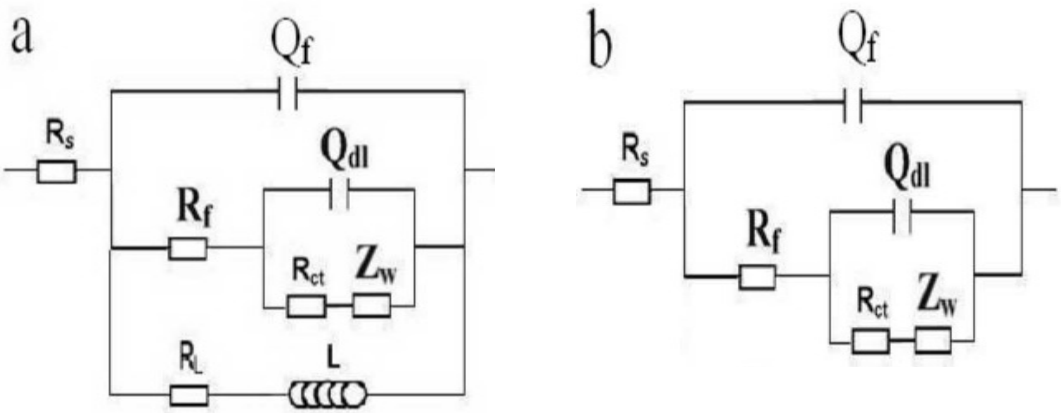
Sl. 57. (a) Najkvistovi dijagrami, (b) Bodeovi dijagrami (zavisnost faznog ugla od logaritma frekvencije) i (c) Bodeovi dijagrami (zavisnost logaritma apsolutne vrednosti impedancije od logaritma frekvencije) za Zn-Mn leguru taloženu sa 80 mA cm^{-2}, nakon 2, 24, 48 i 72 h stajanja u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl.

Prema modelu, tri intermedijerne čestice, i to Zn^{+}_{ad}, Zn^{2+}_{ad} i $ZnOH_{ad}$, se adsorbuju na površini, i njih opisuju tri zasebne induktivne petlje na impedansnom dijagramu [161]. Na sl. 56 i 57, samo jedna induktivna petlja je prisutna, koja se verovatno odnosi na relaksaciju čestice Zn^{+}_{ad}. Može se pretpostaviti da je površina

znatno slabije pokrivena sa preostale dve čestice, pa bi frekvencije niže od 0,01 Hz bile potrebne da se zapazi relaksacija vrsta Zn^{2+}_{ad} i $ZnOH_{ad}$ [142].

Nakon određenog vremena u NaCl, na Zn-Mn prevlakama se stvara zaštitni sloj i usled toga, induktivna petlja nestaje. Kad se porede sl. 56 i 57, vidi se da je induktivna petlja mnogo brže nestala na uzorku taloženom sa 30 mA cm^{-2}, što znači da se na toj prevlaci brže stvara sloj koji štiti Zn od rastvaranja.

Za produžena vremena u NaCl, impedansni dijagrami na sl. 56 i 57 nemaju oblik pravilnog polukruga, već je polukrug spojen sa pravom linijom koja ukazuje da je prisutan difuzioni proces kao spori stupanj u rastvaranju prevlaka. To je još jedan dokaz da se na površini prevlaka stvara zaštitni korozioni produkt. Naime, ako se pretpostavi da kao glavni produkt korozije Zn-Mn legura nastaju neprovodljive mešovite soli Zn i Mn [162], onda se rastvaranje metala i redukcija kiseonika kao agensa korozije može odigravati samo na površini prevlake ispod sloja korozionog produkta. Difuzija kiseonika i jona Zn^{2+} i Mn^{2+} je otežana kroz zaštitni sloj korozionih produkata, što se vidi i na impedansnim dijagramima.



Sl. 58. Ekvivalentna električna kola korodirajućih Zn-Mn legura, taloženih iz pirofosfatnog rastvora za (a) kraće vreme i (b) duže vreme izlaganja rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl.

Na osnovu gornjeg razmatranja, predložena su ekvivalentna kola koja opisuju koroziju Zn-Mn legura u rastvoru NaCl, kao što prikazuje sl. 58a za kratko vreme i 58b za duže vreme izlaganja korozionom agensu. Elementi u kolu su: R_s – otpornost elektrolita, R_f – otpornost elektrolita u porama korozionog produkta, Q_f – kapacitivnost sloja korozionog produkta, R_{ct} –otpornost prenosa naelektrisanja kod rastvaranja metala

i redukcije agensa korozije, Q_{dl} –kapacitivnost elektrohemijskog dvojnog sloja i Z_w – Varburgova impedancija za difuziju kroz sloj korozionog produkta. Najbolji opis procesa koji su povezani sa induktivnom petljom, je postignut pomoću redne veze induktivne otpornosti R_L i induktanse L.

Tabela 11. Fitovane vrednosti impedancije za Zn-Mn leguru taloženu iz pirofosfatnog rastvora sa 30 mA cm^{-2}, zavisno od vremena provedenog u rastvoru NaCl

Vreme u NaCl / h	R_s / Ω	R_f / Ω cm^2	Q_f		R_{ct} / Ω cm^2	Q_{dl}		Z_w
			Y_0 / $10^6 \cdot$ Scm^{-2}s^n	n_f		Y_0 / $10^6 \cdot$ Scm^{-2}s^n	n_{dl}	Y_0 / $10^3 \cdot$ Scm^{-2}s^{½}
2	12	12,3	54,6	0,85	461	616	0,83	818
24	11	14,6	51,0	0,91	756	1840	0,58	194
48	8	16,7	42,4	0,81	821	5225	0,64	27
72	14	24,9	29,4	0,83	1092	3540	0,69	22

Tabela 12. Fitovane vrednosti impedancije za Zn-Mn leguru taloženu iz pirofosfatnog rastvora sa 80 mA cm^{-2}, zavisno od vremena provedenog u rastvoru NaCl

Vreme u NaCl / h	R_s / Ω	R_f / Ω cm^2	Q_f		R_{ct} / Ω cm^2	Q_{dl}		Z_w
			Y_0 / $10^6 \cdot$ Scm^{-2}s^n	n_f		Y_0 / $10^6 \cdot$ Scm^{-2}s^n	n_{dl}	Y_0 / $10^3 \cdot$ Scm^{-2}s^{½}
2	14	12,6	52,6	0,98	315	340	0,74	196
24	13	13,6	51,6	0,98	543	3096	0,68	88
48	14	14,5	46,0	0,79	550	2470	0,69	62
72	13	15,9	39,2	0,89	753	2890	0,66	49

Na osnovu datih ekvivalentnih kola, fitovani su impedansni dijagrami prikazani na sl. 56 i 57 i izračunate vrednosti impedancije su prikazane u tabelama 11 i 12, za prevlake taložene iz pirofosfatnog rastvora sa 30 i 80 mA cm^{-2}. Može se zapaziti, prvo, da eksponent n od konstantnog faznog elementa, za oba uzorka ima vrednost blisku 1, što pokazuje da ima fizičko značenje kapacitivnosti sloja korozionog produkta. Vrednost Y_0 za element Q_f znatno opada nakon 24h, što označava početak formiranja korozionog produkta sa dobrim zaštitnim svojstvima. Blagi porast vrednosti R_f u toku stajanja prevlaka u NaCl, a posebno nakon 24h, označava da se broj i veličina pora u korozionom produktu smanjuju. Promena vrednosti Q_f i R_f je takođe praćena porastom R_{ct}, zbog blokirajućeg efekta korozionih produkata. Kada se uporede dve prevlake,

vrednosti impedancije pokazuju da se na Zn-Mn uzorku taloženim sa 30 mA cm^{-2}, sloj korozionog produkta formira brže, a uz to je manje porozan.

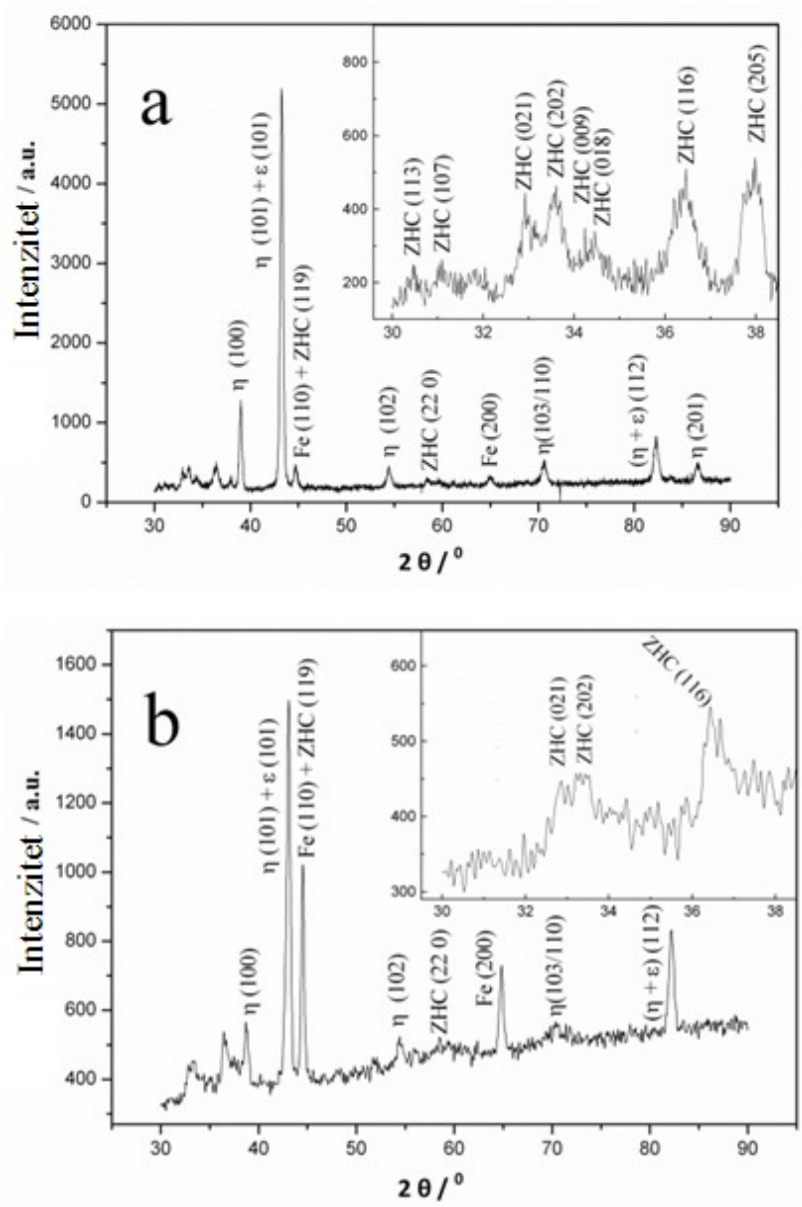
Kada se analizira uticaj procesa difuzije na koroziju Zn-Mn prevlaka, iz tabela 11 i 12 uočava se da vrednost Varburgove admitance opada sa vremenom, pokazujući sve sporiju difuziju reagujućih vrsta kroz sloj korozionog produkta. To opet pokazuje da se vremenom zatvaraju pore u zaštitnom sloju na korodirajućoj površini, jer se u njima talože nove količine korozionog produkta. Vrednosti parametra $Y_0(Z_w)$ su niže za uzorak taložen pri nižoj gustini struje, što još jednom ukazuje na manju poroznost zaštitnog sloja na tom uzorku.

Može se zaključiti da se primenom SEI metode mogu dobiti iscrpni podaci o mehanizmu rastvaranja Zn-Mn legura, o praćenju procesa korozije tokom vremena i o karakteristikama sloja korozionih produkata koji se formira na korodirajućoj površini. Ispitivane su dve Zn-Mn prevlake, taložene iz pirofosfatnog rastvora, ali različitim gustinama struje. Veliki broj podataka iz SEI metode je pokazao da Zn-Mn prevlaka taložena nižom gustinom struje (30 mA cm^{-2}) ima znatno veću korozionu postojanost od one dobijene sa 80 mA cm^{-2}. Analiza hemijskog i faznog sastava tih prevlaka (sl. 29b i 32) pokazuje da je uzorak dobijen većom gustinom struje bogatiji sa Mn, i uz to se sastoji samo od ε-Zn-Mn faze, pa bi iz tog razloga trebalo da bude koroziono postojaniji. Ali, sa druge strane, AFM analiza je pokazala (sl. 46 - 49) da se Zn-Mn prevlaka taložena nižom gustinom struje sastoji od znatno manjih aglomerata, a to je faktor koji može veoma ubrzati stvaranje zaštitnog sloja korozionih produkata [163]. Pored toga, na prevlaci taloženoj sa 80 mA cm^{-2} postoje mesta gde je prevlaka manje debljine i mesta sa velikim izolovanim aglomeratima, kao posledica intenzivnijeg izdvajanja vodonika. Očigledno je da ove površinske nepravilnosti imaju negativan uticaj na stvaranje kompaktnog zaštitnog sloja na Zn-Mn leguri.

4.6.5 Sastav korozionih produkata

Poređenjem rezultata iz slane komore i polarizacionih merenja, kao i rezultata dobijenih SEI merenjima, može se primetiti da se oni ne podudaraju potpuno, odnosno da prevlake koje imaju približne vrednosti gustine struje korozije, imaju različite vremenske periode u kojima se na njima javlja crveni produkt korozije u slanoj komori.

Ovo se može objasniti upravo time da se na različitim prevlakama stvara korozioni produkt različite debljine, koji se rastvara različitim brzinama i time štiti prevlaku u kraćem ili dužem periodu. Hemijski sastav i poroznost korozionih produkata su ispitivani na Zn-Mn legurama taloženim iz pirofosfatnog rastvora različitim gustinama struje.



Sl. 59. Difraktogrami Zn-Mn prevlaka taloženih iz pirofosfatnog rastvora sa (a) 30; (b) 80 mA cm^{-2} posle 48h u rastvoru 0,5 mol dm^{-3} NaCl.

Slike 59a i b prikazuju rendgenske (XRD) difraktograme snimljene na uzorcima Zn-Mn legura taloženih sa 30 i 80 mA cm^{-2}, nakon izlaganja 48h rastvoru 0,5 mol dm^{-3}

NaCl. Difraktogrami pokazuju da se uzorci sastoje od supstrata, α-Fe, i od prevlake koju čine η- i ε-ZnMn faze, što znači da se nakon 48h u NaCl, prevlaka nije potpuno rastvorila. Pored navedenih faza, na oba uzorka se mogu primetiti difrakcione linije od cink hidroksi hlorida, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ (ZHC) kao jedinog korozionog produkta. Kao što je opisano u uvodu rada, ovo jedinjenje predstavlja mešovitu so sa formulom $4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2 \cdot H_2O$ i sa veoma niskim proizvodom rastvorljivosti, $10^{-14,2}$ [65].

Na osnovu literaturnih podataka, korozija čistog Zn u prisustvu NaCl se odigrava uz formiranje smeše sledećih produkata korozije: cink-oksid, ZHC i cink-hidroksi-karbonat [92]. Ova smeša produkata je porozna, tako da se ne može postići prava pasivacija Zn [164]. Sa druge strane, ako se korozioni produkt sastoji od čistog ZHC, koji je kompaktan tj. neporozan, taj sloj može tokom dužeg vremena da pruži zaštitu površine [65, 92]. U određenom broju radova autori naglašavaju da je stvaranje čistog ZHC daleko lakše na Zn-Mn leguri u odnosu na čist Zn [27, 92, 142]. Naime, Mn kao elektronegativniji element u Zn-Mn leguri se prvi rastvara uz redukciju vodoničnog jona, pri čemu se pH-vrednost rastvora uz površinu blago povećava, što favorizuje sledeću reakciju stvaranja ZHC [27]:

$$5Zn^{2+} + 8OH^- + 2Cl^- \rightarrow Zn_5(OH)_8Cl_{2(s)} \qquad (50)$$

Na osnovu difraktograma na sl. 59 se može zaključiti da Zn-Mn legure taložene iz pirofosfatnog rastvora mogu pružiti bolju zaštitu od korozije u poređenju sa čistim Zn, iz razloga što se na njima kao jedini produkt korozije stvara ZHC. Druga jedinjenja kao korozioni produkti nisu mogla biti registrovana pomoću XRD metode, što znači da ili ih uopšte nije bilo na površini ili su se nalazili u veoma maloj količini. Međutim, iz difraktograma na sl. 59 takođe je uočeno da se intenziteti difrakcionih linija razlikuju za Zn-Mn prevlaku taloženu sa 30 i sa 80 mA cm^{-2}. Prvo, intenzitet difrakcionih linija koje potiču od η-ZnMn + ε-ZnMn faza, znatno je manji na uzorku taloženom sa 80 mA cm^{-2}, što ukazuje da je ova prevlaka više korodirala za 48h u rastvoru NaCl. Uzorci analizirani XRD tehnikom su upravo prevlake ispitivane pomoću SEI metode, opisane u prethodnom odeljku. SEI merenja su pokazala manju korozionu postojanost Zn-Mn prevlake taložene većom gustinom struje, što je u saglasnosti sa rezultatima XRD analize. Sa druge strane, intenzitet linija na sl. 59, koje se odnose na ZHC, je podjednak za oba uzorka, što ukazuje da je količina korozionog produkta vrlo slična na obe prevlake nakon 48h. Pošto je količina ZHC, to jest debljina filma ZHC, podjednaka na

obe prevlake, a uzorci se znatno razlikuju u korozionoj postojanosti, može se zaključiti da je poroznost korozionog produkta znatno veća na Zn-Mn prevlaci taloženoj sa 80 mA cm^{-2}. Ovo je u saglasnosti sa SEI rezultatima, gde je bilo pokazano da nehomogena morfologija uzorka taloženog većom gustinom struje dovodi do formiranja poroznijeg produkta korozije.

4.7. TALOŽENJE EPOKSIDNE PREVLAKE NA ČELIKU MODIFIKOVANOM PREVLAKOM Zn-Mn LEGURE

U ovom radu je ispitan uticaj prevlake Zn-Mn legure kao supstrata za kataforetsko taloženje epoksidne prevlake, s obzirom da u literaturi nije moguće o tome pronaći podatke, iako je uticaj drugih legura Zn, kao što su Zn-Ni, Zn-Co i Zn-Fe, iscrpno opisan [7, 83]. Epoksidna prevlaka je taložena na čeliku i čeliku modifikovanom prevlakom Zn-Mn legure različitog hemijskog sastava, kao što je prikazano u tabeli 13.

Prvo je ispitan uticaj napona i vremena taloženja na debljinu epoksidne prevlake, tako što se taloženje vršilo različitim vrednostima napona između 50 i 300 V, u različitim vremenima između 1 i 3 minuta. Zaključeno je da debljina epoksidne prevlake raste sa porastom napona i vremena taloženja (tabela 14 i 15), kao što je poznato u literaturi [83]. Pored toga, utvrđeno je da su epoksidne prevlake taložene pri naponu od 250 V i u vremenu od 2,5 minuta imale približno jednaku debljinu sa razlikom od ± 3 μm, nezavisno od vrste metalnog supstrata, kao što je prikazano u tabelama 14 i 15. Stoga je za dalje ispitivanje uticaja supstrata, epoksidna prevlaka taložena pri naponu od 250 V i u vremenu od 2,5 minuta.

Tabela 13. Uslovi taloženja prevlaka Zn-Mn legura na čeliku, kao supstrata za kataforetsko taloženje epoksidne prevlake

Oznaka uzorka	Rastvor za taloženje Zn-Mn legure	Gustina struje taloženja Zn-Mn legure / mA cm^{-2}	Sadržaj Mn u Zn-Mn leguri / at.%
1	hloridni	50	5
2	hloridni	80	8
3	hloridni + aditiv VA	90	16
4	čelik	-	-

Tabela 14. Uticaj napona taloženja na debljinu epoksidne prevlake na različitim supstratima. Vreme taloženja je 2,5 minuta

Napon taloženja / V	Debljina epoksidne prevlake / µm			
	uzorak 1 (5 at.% Mn)	uzorak 2 (8 at.% Mn)	uzorak 3 (16 at.% Mn)	uzorak 4 (čelik)
50	13	13	12	10
100	16	17	15	16
150	21	19	22	18
200	24	27	26	23
250	31	31	29	28
300	32	34	31	30

Tabela 15. Uticaj vremena taloženja na debljinu epoksidne prevlake na različitim supstratima. Napon taloženja je 250 V

Vreme taloženja / min	Debljina epoksidne prevlake / µm			
	uzorak 1 (5 at.% Mn)	uzorak 2 (8 at.% Mn)	uzorak 3 (16 at.% Mn)	uzorak 4 (čelik)
1	15	13	15	11
1,5	19	16	18	17
2	24	25	22	23
2,5	31	31	29	28
3	33	34	32	31

4.7.1 Hrapavost i kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole

Za optimalnu adheziju epoksidne prevlake za supstrat, važno je da emulzija epoksidne smole prodre što dublje u površinske pore supstrata. Mogućnost prodiranja zavisi od dodirnog ugla između emulzije i supstrata, i od oblika i veličina pora u supstratu. U teoriji, adhezija prevlake će biti veća u slučaju kada su pore supstrata lako dostupne emulziji, to jest kada je supstrat hrapaviji, i kada je veća kvašljivost supstrata emulzijom [104].

Hrapavost površine uzoraka označenih brojevima 1 – 4 u tabeli 13 je ispitivana na dužini od 2,5 mm, kao što je opisano u odeljku 3.4.4.9. Eksperimentalno određeni parametri hrapavosti su prikazani u tabeli 16. Ugao kvašenja emulzijom epoksidne smole na svim supstratima je izmeren metodom kapljice kao što je opisano u odeljku 2.6.7.2, a vrednosti su takođe prikazane u tabeli 16.

Tabela 16. Vrednosti parametra hrapavosti i ugla kvašenja emulzijom epoksidne smole čelika i prevlaka Zn-Mn legura sa različitim sadržajem Mn

	uzorak 1 (5 at.% Mn)	uzorak 2 (8 at.% Mn)	uzorak 3 (16 at.% Mn)	uzorak 4 (čelik)
Hrapavost supstrata, R_a / μm	1,582	1,881	0,428	0,888
Ugao kvašenja supstrata, φ / °	potpuna kvašljivost	potpuna kvašljivost	21	38

Kada se međusobno uporede vrednosti hrapavosti za Zn-Mn prevlake u tabeli 16, primećuje se da njihova hrapavost raste sa porastom sadržaja Mn u Zn-Mn leguri. Iz tabele se može uočiti da čelični supstrat ima manju hrapavost i veći ugao kvašenja u poređenju sa prevlakama Zn-Mn legura. Izuzetak je uzorak 3, koji ima najmanju hrapavost od svih uzoraka, iz razloga što je taložen u prisustvu dodatka za poravnanje. Hemijski sastav Zn-Mn prevlaka veoma utiče na njihovu kvašljivost. Legure sa niskim sadržajem Mn (5 i 8 at.%) pokazuju potpunu kvašljivost emulzijom epoksidne smole, dok je kod legure sa većim sadržajem Mn (uzorak 3) ugao kvašenja znatno veći.

Velika vrednost hrapavosti i potpuna kvašljivost za uzorke 1 i 2 (prevlake sa 5 i 8 at.% Mn) su poželjna svojstva za dobru adheziju epoksidne prevlake. Sa druge strane, veliki ugao kvašenja i niska hrapavost čeličnog supstrata i Zn-Mn prevlake taložene u prisustvu aditiva za poravnanje, mogu biti uzrok slabijeg vezivanja epoksidne prevlake za ova dva supstrata [104].

Bolja kvašljivost emulzijom epoksidne smole prevlaka Zn-Mn legure u poređenju sa čelikom, kao i znatne razlike u kvašljivosti između Zn-Mn legura sa različitim % Mn se mogu objasniti na sledeći način. Da bi polarni polimer dobro kvasio supstrat i vezao se za površinu metala, poželjno je da se na površini nalazi film sa polarnim hidratisanim grupama, kao što je film sastavljen od oksida metala [83, 104]. Poznato je da stajanjem na vazduhu, na Zn-Mn legurama može nastati nekoliko različitih oksida ili hidroksida [37, 91, 92]. Rezultati iz tabele 16 upućuju na zaključak da emulzija epoksidne smole bolje kvasi okside Zn i Mn u poređenju sa oksidima Fe. Pored toga, očigledno je da sadržaj Mn u leguri utiče na sastav oksida/hidroksida na prevlakama, što dalje utiče na njihovu kvašljivost emulzijom epoksidne smole [104].

4.7.2 Adhezija epoksidne prevlake

Ispitivanje adhezije epoksidne prevlake je vršeno merenjem sile kidanja, pre i nakon 48 h delovanja 0,5 mol dm^{-3} rastvora NaCl. Vrednosti sile kidanja epoksidne prevlake na čeliku i modifikovanom čeliku Zn-Mn legurom, u zavisnosti od vremena delovanja rastvora NaCl na sobnoj temperaturi, prikazane su u tabeli 17.

Tabela 17. Vrednosti sile kidanja epoksidne prevlake na različitim supstratima, izražene u N mm^{-2}

Vreme delovanja NaCl / h	uzorak 1 (5 at.% Mn)	uzorak 2 (8 at.% Mn)	uzorak 3 (16 at.% Mn)	uzorak 4 (čelik)
0	-	-	-	1,18
48	-	-	2,04	0,8

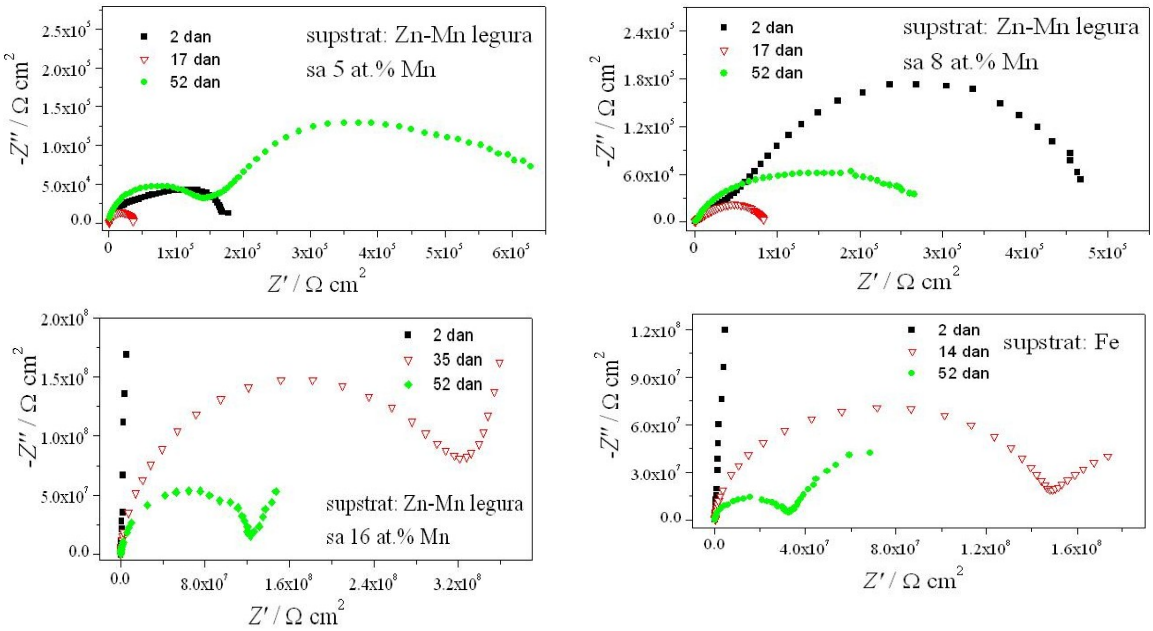
Iz tabele 17 se može primetiti da nisu date vrednosti sile kidanja za uzorke 1, 2 i uzorak 3 pre delovanja rastvora NaCl. To je iz razloga što nije bilo moguće odrediti silu kidanja na tim uzorcima, pošto je prilikom ispitivanja dolazilo do loma u lepku, a ne do odvajanja epoksidne prevlake od metalne osnove. Ovo ukazuje na veoma veliku adheziju epoksidne prevlake na supstratu koji čini prevlaka Zn-Mn legure.

Poređenje vrednosti sile kidanja u tabeli 17 navodi na zaključak da adhezija epoksidne prevlake opada sa smanjenjem hrapavosti i kvašljivosti supstrata. Tako čelični supstrat, za koji je izmerena mala vrednost srednje hrapavosti i najveći ugao kvašenja, omogućava najslabiju adheziju epoksidne prevlake. Ispitivanje adhezije na uzorku 3, koji sadrži najveći % Mn i koji je taložen u prisustvu dodatka za poravnanje, je pokazalo da ovaj supstrat ima najveću glatkost i prilično veliki ugao kvašenja emulzijom (tabela 16). Zato je najverovatnije adhezija epoksidne prevlake na ovom uzorku, nakon 48 h delovanja rastvora NaCl, slabija u poređenju sa adhezijom na uzorcima 1 i 2.

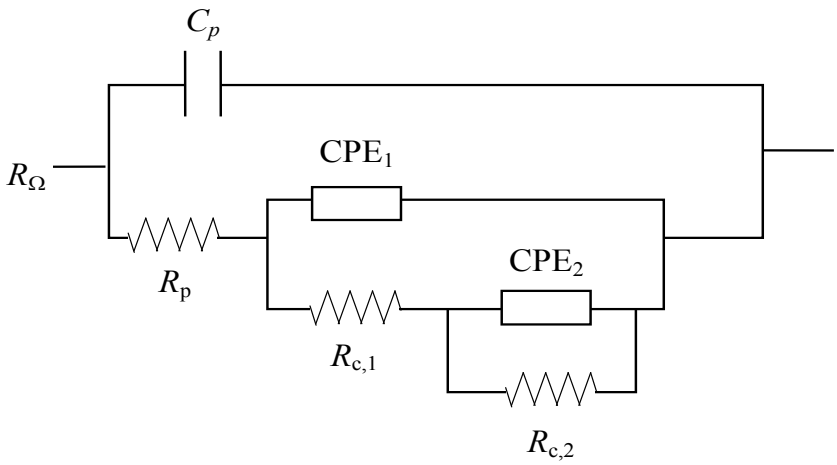
4.7.4 Elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka na različitim supstratima

Koroziona stabilnost epoksidnih prevlaka na čeliku i čeliku modifikovanom prevlakama Zn-Mn legura, je ispitana metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije. Vrednosti impedancije uzoraka pokrivenih epoksidnom prevlakom su merene u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl u periodu od 60 dana, i određeni impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni su prikazani na sl. 60. Vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p, epoksidnih prevlaka na različitim supstratima, određene su fitovanjem parametara ekvivalentnog kola prikazanog na sl. 61. Ekvivalentno kolo koje se uobičajeno koristi za opisivanje sistema metal – organska prevlaka, se sastoji od dva para kapacitivnosti i otpornosti, kao što je bilo prikazano na sl. 13. Međutim, nakon 48h delovanja rastvora NaCl i dalje tokom snimanja, za sve uzorke u ovom radu je primećeno da se impedansni dijagrami sastoje od tri vremenske konstante, i zato je za fitovanje korišćeno kolo prikazano na sl. 61. Pretpostavljeno je da vremenska konstanta na najvećim frekvencijama (paralelna veza C_p i R_p) opisuje otpornost elektrolita u porama epoksidne prevlake, dok se preostale dve paralelne veze (CPE_1 – $R_{c,1}$ i CPE_2 – $R_{c,2}$) odnose na pojavu defekata u epoksidnoj prevlaci i korozionih produkata metala kao i na procese koji se odigravaju kada elektrolit dođe u dodir sa metalnom površinom. Fitovanje rezultata je postignuto sa velikom preciznošću (parametar „Goodness of fit“ < $1 \cdot 10^{-3}$). Vrednosti parametra R_p, u zavisnosti od vremena izlaganja dejstvu korozionog agensa, su prikazane na sl. 62.

Može se sa sl. 62 primetiti da nezavisno od vrste supstrata, u početnom periodu otpornost elektrolita u porama prevlake opada, što ukazuje na povećanje jonske provodljivosti prevlake usled prodiranja elektrolita [99]. Ovaj prvi stupanj prodiranja elektrolita kroz epoksidnu prevlaku odnosi se na proces sorpcije vode, kada molekuli vode difunduju u mikropore mreže polimera [99]. Zavisnosti log R_p – t na sl. 62 pokazuju da se ovaj početni period završava između 14. i 17. dana delovanja rastvora NaCl, zavisno od supstrata. Analiza sl. 60 pokazuje da se upravo u tom periodu, za neke uzorke pojavljuje novi polukrug na niskim frekvencijama u impedansnim dijagramima u kompleksnoj ravni, koji označava početak novog elektrohemijskog procesa u prevlaci ili ispod prevlake.



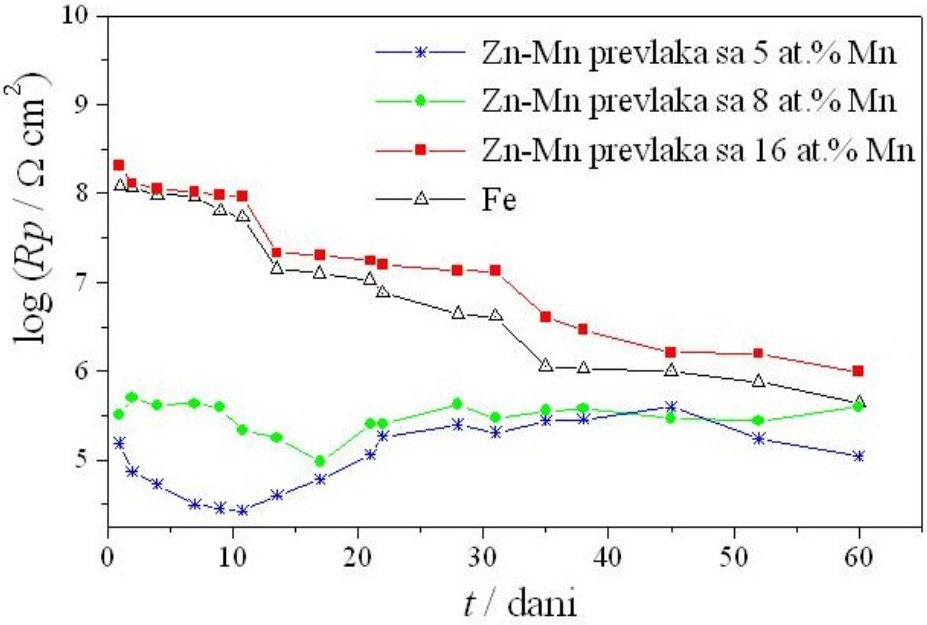
Sl. 60. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni snimljeni u 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl za epoksidne prevlake na različitim supstratima.



Sl. 61. Ekvivalentno električno kolo za sistem metal – organska prevlaka u rastvoru NaCl.

Posle početnog perioda, sl. 62 pokazuje razlike u ponašanju epoksidnih prevlaka na različitim supstratima. Tako, za prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom prevlakom Zn-Mn legure sa 16 at.% Mn, vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake dostižu plato, tj. ostaju skoro nepromenjene tokom dužeg vremenskog perioda. Period konstantnih vrednosti R_p ukazuje na zadržavanje dobrih zaštitnih svojstava prevlake [83, 99]. Period koji odgovara platou vrednosti log R_p - t, odnosi se na prodiranje vode i jona elektrolita kroz makropore prevlake, koje vremenom postaje sve izraženije dok elektrolit konačno ne prodre kroz celu debljinu epoksidne prevlake i ne dođe do metalne osnove

[101]. Konačno, opadanje vrednosti R_p posle dužeg perioda konstantnih vrednosti, označava da usled kontakta između elektrolita i metalne osnove dolazi do ubrzanja elektrohemijskih procesa na površini supstrata. Ovo opadanje vrednosti R_p se primećuje za epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Mn prevlakom sa 16 at.% Mn, nakon 31 dana izlaganja rastvoru NaCl.



Sl. 62. Zavisnost otpornosti u porama prevlake, R_p, od vremena delovanja 0,5 mol dm^{-3} rastvora NaCl za epoksidne prevlake na različitim supstratima.

Nasuprot gore opisanom ponašanju dva uzorka, sa sl. 62 se može videti da nakon početnog perioda od 17 dana, na uzorcima gde je supstrat Zn-Mn legura sa 5 i 8 at.% Mn, dolazi do porasta vrednosti otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake. To označava da je rastvor NaCl došao u dodir sa metalnim supstratom, pri čemu nastaju različiti produkti korozije koji formiraju pseudo-pasivni sloj na supstratu i zatvaraju osnovu pora epoksidne prevlake [99].

Može se zaključiti da epoksidna prevlaka ima manja zaštitna svojstva na uzorcima gde je supstrat Zn-Mn legura sa 5 i 8 at.% Mn, zato što na njima rastvor ranije dolazi u dodir sa metalnim supstratom, u poređenju sa druga dva uzorka. Pored toga, sl. 62 pokazuje da su u celom intervalu merenja, vrednosti otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake na uzorcima gde je supstrat čelik ili čelik modifikovan Zn-Mn legurom sa 16 at.% Mn, znatno veće u odnosu na vrednosti R_p za epoksidnu prevlaku na Zn-Mn legurama sa 5 i 8 at.% Mn. To znači da je električna provodljivost epoksidne

prevlake, od samog početka ispitivanja u rastvoru NaCl, daleko veća na Zn-Mn legurama sa niskim sadržajem Mn (5 i 8 at.%). Ove razlike bi se mogle objasniti na sledeći način.

Prevlake Zn se nanose na čelik da bi služile kao supstrat za epoksidnu kataforetsku prevlaku, iz razloga što prevlaka Zn predstavlja barijeru između korozionih agenasa koji prodru kroz epoksidnu prevlaku i čelika, čime se produžava upotrebni vek čelika. Naime, kada molekuli i joni elektrolita prodru kroz epoksidnu prevlaku, površina Zn i njegovih legura se prevuče oksidom Zn [1] koji uz prisustvo NaCl gradi nerastvorne korozione produkte koji se uglavnom sastoje od mešovite soli $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ [91], tj. dolazi do pojave pseudo-pasivnog filma na površini pocinkovanog čelika [3]. Međutim, poznato je u literaturi [7, 165] da epoksidne prevlake na pocinkovanom čeliku imaju niže vrednosti otpornosti elektrolita u porama u odnosu na čist čelik, što se može objasniti delimičnim rastvaranjem cinka iz pocinkovanog čelika, do koga dolazi usled porasta pH-vrednosti uz elektrodu tokom prvog stupnja taloženja epoksidne prevlake, u kom se odigrava izdvajanje vodonika iz emulzije epoksidne smole, pri čemu nastaju OH^- joni [7]. Rastvaranje cinka na početku taloženja epoksidne prevlake rezultuje prisustvom jona Zn^{2+} u porama formirane prevlake, čime se povećava provodljivost prevlake u uslovima delovanja korozionog agensa i smanjuje njena zaštitna sposobnost [102]. Može se pretpostaviti da je gore opisani fenomen uzrok nižih vrednosti R_p na Zn-Mn prevlakama sa malim sadržajem Mn (5 i 8 at.%), tj. većim sadržajem Zn, u poređenju sa čelikom, kao što se vidi na sl. 62.

Slika 62 takođe pokazuje da je otpornost elektrolita u porama epoksidne prevlake na Zn-Mn supstratu sa 16 at.% Mn, veća u poređenju sa čelikom. Dakle, porast sadržaja Mn u supstratu sa 8 na 16 at.%, očigledno višestruko poboljšava zaštitna svojstva epoksidne prevlake. U analogiji sa objašnjenjem u prethodnom pasusu, u ovom slučaju se može uvesti pretpostavka da porast % Mn u Zn-Mn prevlaci, smanjuje koncentraciju Zn^{2+} jona koji nastaju rastvaranjem supstrata tokom prvog stupnja kataforetskog taloženja. Ovoj pretpostavci ide u prilog činjenica da Mn nije amfoteran metal kao Zn, već je u alkalnoj sredini sklon pasivaciji, uz nastajanje različitih oksida kao što su Mn_3O_4, Mn_2O_3 i MnO_2 [166]. Odnosno, Mn je u alkalnoj sredini sličniji po stabilnosti čeliku a ne Zn [167]. Prema tome, vrlo je moguće da dovoljno visok sadržaj

Mn u supstratu od Zn-Mn legure, uzrokuje da se supstrat u alkalnoj sredini prekrije različitim oksidima Mn, čime se usporava rastvaranje Zn i ulazak Zn^{2+} jona u pore epoksidne prevlake. Treba na kraju naglasiti da je Zn-Mn prevlaka sa 16 at.% Mn taložena u prisustvu dodatka za poravnanje, i stoga poseduje najmanju hrapavost od svih uzoraka. Moguće je da je glatkost supstrata drugi razlog za njegovo usporeno rastvaranje i brže prekrivanje slojem zaštitnih oksida [120] u toku kataforetskog taloženja epoksidne prevlake.

Na osnovu svih navedenih rezultata, mogli bi se izvesti sledeći zaključci o uticaju Zn-Mn legure kao supstrata za epoksidnu kataforetsku prevlaku. Legure Zn-Mn poseduju odličnu kvašljivost emulzijom epoksidne smole, i na njima je bolja adhezija epoksidne prevlake, u poređenju sa čelikom. Međutim, kada se radi o korozionoj stabilnosti koja se meri otpornošću elektrolita u porama epoksidne prevlake, vrednosti otpornosti na Zn-Mn legurama sa 5 i 8 at.% Mn su niže u poređenju sa epoksidnom prevlakom na čeliku, a pretpostavlja se da je to posledica ugrađenih jona Zn^{2+} u epoksidnu prevlaku. Nasuprot tome, otpornost u porama epoksidne prevlake na Zn-Mn supstratu sa 16 at.% Mn je veća u poređenju sa čelikom u celom intervalu ispitivanja, što je objašnjeno pretpostavkom da visok sadržaj Mn omogućava pasiviranje Zn-Mn supstrata u alkalnoj sredini. Prema tome, utvrđena je velika povezanost između hemijskog sastava prevlake Zn-Mn legure kao supstrata i korozione postojanosti epoksidne prevlake. Stoga je u budućem radu potrebno izvršiti dodatna ispitivanja ove povezanosti, analizirajući Zn-Mn prevlake taložene različitim gustinama struje i iz različitih rastvora.

5. ZAKLJUČAK

1. U ovom radu su ispitivana svojstva prevlaka Zn-Mn legura elektrohemijski taloženih na čeliku. Legure su taložene iz tri vrste rastvora predloženih u literaturi u proteklih deset godina: hloridnog, sulfatnog i pirofosfatnog. Ispitivan je uticaj dva parametra na svojstva prevlaka Zn-Mn legure. Prvi parametar je sastav rastvora za taloženje. U hloridnom rastvoru je menjan odnos koncentracija jona Mn^{2+} i Zn^{2+} od 1 : 2 do 8 : 1. U sulfatnom rastvoru je menjana koncentracija kompleksirajućeg reagensa, amonijum-sulfata, od 0,2 do 0,8 mol dm^{-3}. U pirofosfatnom rastvoru je ispitivan uticaj prisustva askorbinske kiseline, kao i njene koncentracije. Pored toga, ispitan je uticaj dve vrste aromatičnih aldehida, kao specifičnih dodataka za inhibiranje redukcije H^+-jona i poboljšanje morfologije prevlaka taloženih iz hloridnog rastvora. Drugi ispitivani parametar je gustina struje taloženja. Legure su taložene gustinama struje od 20 do 300 mA cm^{-2}.

2. Linearnom i cikličnom voltametrijom je utvrđeno da se procesi redukcije iz kiselih rastvora (hloridni i sulfatni) odigravaju sa prenapetostima koje su za 400 do 600 mV niže u odnosu na procese redukcije u pirofosfatnom rastvoru. U kiselim rastvorima na linearnim voltamogramima postoji difuzioni plato koji označava da je redukcija jona plemenitijeg metala, Zn, difuziono kontrolisana. Kod svih ispitivanih rastvora iskorišćenje struje opada sa porastom gustine struje taloženja, i iskorišćenje struje u kiselim rastvorima je mnogo veće (80 do 100%) od alkalnog, pirofosfatnog rastvora (od 40 do 60%). U radu je pokazano kako se promenom sastava rastvora (primena hloridnih soli i određene koncentracije askorbinske kiseline), mogu stvoriti uslovi da se u većoj meri inhibira izdvajanje H_2 tokom taloženja Zn-Mn legure iz pirofosfatnog rastvora, čime se značajnije povećava iskorišćenje struje prilikom taloženja Zn-Mn legure iz ovog rastvora (za 20 – 30%).

3. Kod svih ispitivanih rastvora, sa porastom gustine struje taloženja raste sadržaj Mn u leguri, što je karakteristika normalnog tipa taloženja legura. Sadržaj Mn u prevlakama raste sa porastom koncentracije Mn^{2+}-jona u hloridnom rastvoru, odnosno sa smanjenjem koncentracije amonijum-sulfata u sulfatnom rastvoru. Pri nižim

gustinama struje taloženja, u opsegu 30 – 120 mA cm^{-2}, najveći sadržaj Mn su imale prevlake taložene iz sulfatnog rastvora. Međutim utvrđeno je da se visokim gustinama struje, u opsegu 200 – 300 mA cm^{-2}, iz hloridnih rastvora mogu dobiti Zn-Mn prevlake sa homogenom i glatkom morfologijom. Ove prevlake poseduju najveći sadržaj Mn, između 20 i 35 at.%, ali isto tako imaju i veliku količinu ugrađenog kiseonika (5 – 60 at.%). Zaključak je da hidroksidi metala, koji se ugrađuju u prevlaku pri visokim gustinama struje, imaju pozitivan uticaj na stvaranje glatke prevlake. To je u analogiji sa ugradnjom hidroksida pri taloženju drugih legura Mn, kao što su Mn-Cu, Mn-Sn i Mn-Co.

4. Analiza kristalne strukture prevlaka Zn-Mn legura, pokazala je da se nezavisno od vrste rastvora za taloženje, legure sastoje od η- ili ε-ZnMn faza. Do prelaza iz η- u ε-ZnMn fazu dolazi sa porastom sadržaja Mn u leguri. Zn-Mn prevlake taložene gustinama struje od 200 mA cm^{-2} i većim, su bile amorfne, ali nakon odgrevanja na 360 ^{o}C u vremenu od 6h, utvrđeno je prisustvo ε- i nove β_1-ZnMn faze. XRD analizom je određena i veličina kristalnih zrna u Zn-Mn prevlakama. Utvrđeno je da veličina zrna opada sa porastom prenapetosti taloženja. To znači da su zrna bila manja u prevlakama taloženim većim gustinama struje taloženja, a za istu gustinu struje veličina zrna je opadala u nizu hloridni >pirofosfatni >sulfatni rastvor. Na primer, kada se poredi veličina zrna u prevlakama taloženim gustinom struje 50 mA cm^{-2}, legura taložena iz hloridnog rastvora ima zrna veličine 66 nm, dok su zrna u prevlaci dobijenoj iz sulfatnog rastvora veličine 19 nm.

5. Utvrđeno je da vrsta rastvora za taloženje i gustina struje taloženja imaju veliki uticaj na morfologiju površine taloženih Zn-Mn prevlaka. Prevlake taložene iz hloridnih rastvora su imale glatku i ravnomernu morfologiju u širokom opsegu gustina struje (20 do 120 mA cm^{-2}). Prevlake taložene iz sulfatnih rastvora su imale zadovoljavajuću morfologiju u znatno užem opsegu gustina struje (20 do 50 mA cm^{-2}), dok su iz pirofosfatnog rastvora prevlake sa pravilnom morfologijom površine, taložene u opsegu između 30 i 60 mA cm^{-2}. Gustinama struje većim od onih u optimalnom opsegu talože se dendritične, pregorele i hrapave prevlake. Kao što je naglašeno u tački 4, izuzetak su hloridni rastvori, iz kojih se homogene i glatke prevlake mogu taložiti

visokim gustinama struje, verovatno kao rezultat ugradnje hidroksida metala, čime se sprečava rast dendrita u toku taloženja.

Za razliku od veličine kristalnih zrna, koja opada sa porastom prenapetosti, AFM metodom je pokazano da se nezavisno od vrste rastvora za taloženje, sa porastom gustine struje dobijaju prevlake sa većim aglomeratima.

6. Parametri taloženja znatno utiču na mikro i makro hrapavost prevlaka Zn-Mn legura. Utvrđeno je da nezavisno od vrste rastvora za taloženje, hrapavost prevlaka raste sa porastom gustine struje taloženja. Prevlake najmanje hrapavosti imaju talozi dobijeni iz sulfatnih rastvora, dok su najhrapavije prevlake dobijene taloženjem iz pirofosfatnog rastvora. To znači da iako se iz alkalnog rastvora dobijaju talozi sa malim aglomeratima, raspodela struje na katodi nije dovoljno dobra, odnosno prevlaka se ne taloži homogeno.

7. Ispitan je uticaj dva organska jedinjenja iz grupe aromatičnih aldehida, za koja je poznato iz literature da se koriste kao inhibitori izdvajanja vodonika u sekundarnim izvorima struje i kao dodaci za poravnanje pri taloženju Zn. Ove supstance su dodavane u koncentracijama od 0,25 i 0,5 mol dm^{-3} u hloridni rastvor iz kog su taložene Zn-Mn legure. Utvrđeno je da ne samo da ovi dodaci inhibiraju izdvajanje vodonika i stvaranje dendrita pri visokim gustinama struje taloženja, već povećavaju i sadržaj Mn u Zn-Mn prevlakama.

8. Koroziona ispitivanja u slanoj komori i 0,5 mol dm^{-3} rastvoru NaCl su pokazala da parametri taloženja znatno utiču na korozionu stabilnost Zn-Mn legura. Utvrđeno je da Zn-Mn legure taložene pri odgovarajućim uslovima poseduju veću korozionu otpornost od prevlaka čistog Zn. Ovaj rezultat opravdava dalja istraživanja svojstava Zn-Mn legura i njihovo uvođenje u zaštitu čelika od korozije u industrijskim razmerama. Povećana koroziona stabilnost Zn-Mn legura u poređenju sa stabilnošću čistog Zn može da se objasni ulogom Mn u stvaranju korozionih produkata sa zaštitnim svojstvima (pasivnog sloja) na površini koja korodira. Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da se pasivni sloj na svim ispitanim uzorcima sastojao od cink-hidroksi-hlorida.

U ovom radu je pokazano da za svaki od tri vrste rastvora za taloženje (hloridni, sulfatni i pirofosfatni) postoji određena oblast gustina struje taloženja u kojoj se dobijaju koroziono najpostojanije prevlake. To su gustine struje koje daju prevlake sa dovoljnim sadržajem Mn koji omogućava stvaranje kompaktnog pasivnog sloja na korodirajućoj površini, ali istovremeno prevlake taložene tim gustinama struje imaju homogenu morfologiju površine. Navedeni opseg gustina struje je: za hloridni rastvor 20 – 80 mA cm^{-2}, za sulfatni 20 – 40 mA cm^{-2} i za pirofosfatni 30 – 60 mA cm^{-2}.

9. Među ispitivanim vrstama rastvora za taloženje Zn-Mn legura, zaključeno je da je najpogodniji za industrijsku primenu hloridni rastvor. Iz njega se prevlake mogu taložiti u širokom opsegu gustina struje, sa znatnim razlikama u hemijskom sastavu, sa homogenom i glatkom morfologijom površine i dobrom korozionom postojanošću. Hloridni rastvor je stabilan u dugom vremenskom periodu i proces taloženja iz ovog rastvora se odigrava sa visokim iskorišćenjem struje.

10. Prevlake Zn-Mn legure sa različitim sadržajem Mn, taložene iz hloridnog rastvora, su korišćene kao modifikacija čeličnog supstrata pre kataforetskog nanošenja epoksidne prevlake. Utvrđeno je da Zn-Mn legure imaju veću hrapavost i bolju kvašljivost u poređenju sa čeličnim supstratom, što kao rezultat omogućava bolju adheziju epoksidne prevlake na supstratu od Zn-Mn legure. Međutim, spektroskopija elektrohemijske impedancije je pokazala veću provodljivost epoksidne prevlake na Zn-Mn legurama sa 5 i 8 at.% Mn, u poređenju sa čelikom i sa Zn-Mn legurom koja sadrži 16 at.% Mn. To se može objasniti sklonošću prevlaka Zn da otpuštaju Zn^{2+}-jone u toku kataforetskog taloženja, koji se zatim ugrađuju u epoksidnu prevlaku. Nasuprot tome, visok sadržaj Mn u prevlaci omogućava pasiviranje Zn-Mn legure u alkalnoj sredini, čime se inhibira otpuštanje Zn^{2+}-jona. Iz tog razloga, najveću korozionu stabilnost pokazuje epoksidna prevlaka taložena na Zn-Mn leguri koja sadrži 16 at.% Mn.

6. LITERATURA

1. V. Vujičić, *Korozija i tehnologija zaštite metala*, Vojna akademija, Beograd, 2002.

2. D. Bucinskiene, D. Virbalyte, A. Sudavicius, E. Juzeliunas, *Corrosion* 53 (1997) 142.

3. E. Budman, *Zinc alloy plating*, Chemtech Finishing Systems Inc., Farmington Hills, Michigen, 2000.

4. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, D.M. Dražić, S. Zec, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4101.

5. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat*. 49 (2004) 183.

6. J.B. Bajat, Z. Kačarević-Popović, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, *Prog. Org. Coat*. 39 (2000) 127.

7. J.B. Bajat, *Koroziona stabilnost epoksidnih kataforetskih prevlaka na hemijski i elektrohemijski modifikovanim površinama čelika*, Doktorska disertacija, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2002.

8. G.D.Wilcox, B. Petersen, *Trans. IMF* 74 (1996) 115.

9. D. Weng, P. Jokiel, A. Uebleis, H. Boehni, *Surf. Coat. Technol*. 88 (1996) 147.

10. B. Bozzini, E. Griskonis, A. Sulcius, P.L. Cavallotti, *Plat. Surf. Finish*. 88 (2001) 64.

11. N. Boshkov, S. Vitkova, K. Petrov, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol*. 194 (2005) 276.

12. C. Savall, C. Rebere, D. Sylla, M. Gadouleau, Ph. Refait, J. Creus, *Mater. Sci. Eng. A* 430 (2006) 165.

13. B. Bozzini, E. Griskonis, A. Fanigliulo, A. Sulcius, *Surf. Coat. Technol*. 154 (2002) 294.

14. M.V. Ananth, N.V. Parthasaradhy, *Mater. Sci. Eng. B* 40 (1996) 19.

15. P.S. Brito, S. Patricio, L.F. Rodrigues, C.A.C. Sequeira, *Surf. Coat. Technol*. 206 (2012) 3036.

16. P. Silva, E. Schmitz, A. Spinelli, J. Garcia, *J. Power Sources* 210 (2012) 116.

17. J.B. Bajat, *Prevlake legura cinka-Elektrohemijsko dobijanje i koroziona stabilnost*, Savez inženjera i tehničara za ZM Srbije, Beograd, 2009.

18. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys, Principles and Practise*, Academic press, New York, 1963.

19. R. Aleksić, *Konstrukcioni materijali*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2005.

20. A.R. Despić, V.D. Jović, "*Modern Aspects of Electrochemistry*", (Eds. B.E. Conway, E.White, J.O'M. Bockris), Vol.27, Plenum Press, New York (1995) p.54.

21. M. Sagiyama, T. Urakawa, T. Adanija, T. Hara, Y. Fukuda, *Plat. Surf. Finish*. 74 (1987) 77.

22. B. Bozzini, V. Accardi, P.L. Cavallotti, F. Pavan, *Met. Finish*. (1999) 33.

23. S. Đorđević, M.D. Maksimović, M. Pavlović, K.Popov, *Galvanotehnika*, Tehnička knjiga, Beograd, 1998.

24. D. Sylla, J. Creus, C. Savall, O. Roggy, M. Gadouleau, Ph. Refait, *Thin Solid Films* 424 (2003) 171.

25. N. Boshkov, S. Nemska, S. Vitkova, *Met. Finish.* (2002) 14.

26. C. Muller, M. Saret, T. Andreu, *J. Electrochem. Soc*. 149 (2002) C600.

27. N. Boshkov, *Surf. Coat. Technol.* 172 (2003) 217.

28. D. Sylla, C. Rebere, M. Gadouleau, C. Savall, J. Creus, Ph. Refait, *J. Appl. Electrochem*. 35 (2005) 1133.

29. D. Sylla, J. Creus, C. Savall, C. Rebere, M. Gadoleau, Ph. Refait, *Surf. Coat. Technol*. 200 (2005) 2137.

30. N. Boshkov, K. Petrov, D. Kovacheva, S. Vitkova, S. Nemska, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 77.

31. Denny A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, 2nd edition, 1996, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.

32. J. Gong, G. Zangari, *J. Electrochem. Soc*. 149 (2002) C209.

33. C. Muller, M. Saret, M. Benballa, *J. Electroanal. Chem.* 519 (2002) 85.

34. K. Johannsen, D. Page, S. Roy, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 3691.

35. J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem*. 48 (1973) 337.

36. H. Dahms, J. Croll, *J. Electrochem.Soc*. 112 (1965) 771.

37. S.L. Diaz, O.R. Mattos, O.E. Barcia, F.J. Miranda, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 4091.

38. V. Marinović, A.R. Despić, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4073.

39. J.A.M. Araujo, M.M.R. Castro, V.F.C. Lins, *Hydrometallurgy* 84 (2006) 204.

40. Yu. D. Gamburg, *Russ. J. Appl. Chem*. 72 (1999) 716.

41. P. Wei, O.E. Hileman Jr., M.R. Bateni, X. Deng, A. Petric, *Surf. Coat. Technol*. 201 (2007) 7739.

42. A.G. Kholmogorov, A.M. Zhyzhaev, U.S. Kononov, G.A. Moiseeva, G.L. Pashkov, *Hydrometallurgy* 56 (2000) 1.

43. N. Boshkov, K. Petrov, G. Raichevsky, *Surf. Coat. Technol*. 200 (2006) 5995.

44. G. Govindarajan, V. Ramakrishnan, S. Ramamurthi, V. Subramanian, N.V. Parthasaradhy, *Bull. Electrochem*. 5 (1989) 422.

45. C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc*. 135 (1988) 839.

46. D.E. Lay, W.E. Eckles, *Plat. Surf. Fin*. (1990) 10.

47. C. Karwas, T. Hepel, *J. Electrochem. Soc*. 136 (1989) 1672.

48. P. Diaz-Arista, Z.I. Ortiz, H. Ruiz, R. Ortega, Y. Meas, G. Trejo, *Surf. Coat. Technol*. 203 (2009) 1167.

49. N. Vanlaethem-Meuree, *Electrochim. Acta* 20 (1975) 45.

50. B. Bozzini, F. Pavan, G. Bollini, P.L. Cavallotti, *Trans. IMF* 75 (1997) 175.

51. K.N. Srinivasan, M. Selvam, S. Venkata, *J.Appl. Electrochem*. 23 (1993) 358.

52. B. Bozzini, *J. Chim. Phys*. 94 (1997) 1009.

53. J. Gong, G. Zangari, *Mater. Sci. Eng. A* 344 (2003) 268.

54. M. Eyraud, A. Garnier, F. Mazeron, J. Crousier, *Plat. Surf. Finish*. 1 (1995) 63.

55. C.Muller, M.Saret, T. Andreu, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2397.

56. P. Ilea, I.C. Popesku, M. Urda, L. Oniciu, *Hydrometallurgy* 46 (1997) 149.

57. Lj.V. Rajaković, *Analitička hemija*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2005.

58. E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem*. 532 (2002) 181.

59. D. Gimenez-Romero, J. García-Jareno, F. Vicente, *J. Electroanal. Chem*. 572 (2004) 235.

60. J. Agrisuelas, J. García-Jareno, D. Gimenez-Romero, F. Vicente, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6046.

61. E. Chassaing, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 545.

62. N. Atanassov, V. Mitreva, *Surf. Coat. Technol*. 78 (1996) 144.

63. C.L. Mantell, G. Ferment, *Trans. Metall. Soc*. 236 (1966) 718.

64. P. Villars, L.D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, Metals Park, OH, 1991.

65. N. Boshkov, S. Vitkova, K. Petrov, *Met. Finish*. (2001) 56.

66. W. Liu, S. Borg, B. Etschmann, Y. Mei, J. Brugger, *Chem. Geology* 298-299 (2012) 57.

67. B. Benfedda, N. Benbrahim, A. Kadri, E. Chainet, F. Charlot, S. Coindeau, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 1275.

68. A. Boucher, *J. Coord. Chem*. 34-1 (1995) 1.

69. M. Vega, R. Pardo, M.M. Herguedas, E. Barrado, Y. Castrillejo, *Anal. Chim. Acta* 310 (1995) 131.

70. D.S. Jain, N.K. Goswami, J.N. Gaur, *Electrochim. Acta* 13 (1968) 1757.

71. F. Endres, *Chemphyschem* 3 (2002) 144.

72. S.Z. Abedin, F. Endres, *Chemphyschem* 7 (2006) 58.

73. P. Chen, C. Hussey, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 5125.

74. P. Chen, C. Hussey, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 1857.

75. M. Deng, P. Chen, I. Sun, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1931.

76. M. Deng, P. Chen, T. Leong, I. Sun, J. Chang, W. Tsai, *Electrochem. Commun*. 10 (2008) 213.

77. H. Okamoto, L.E. Tanner, *Bull. Alloy Phase Diagr*. 11 (1990) 377.

78. Y. Tsuchiya, H. Satoshi, I. Yoichi, U. Takayuki, S. Masaru, F.Yasuo, *ISIJ Intern*. 40 (2000) 1024.

79. N. Boshkov, K. Petrov, S. Vitkova, *Met. Finish*. 100 (2002) 98.

80. M.R. Lambert, R.G. Hart, H.E. Twonsend, *SAE Tech. Paper Series* 83187 (1983).

81. S. Hashimoto, S. Ando, T. Urakawa, M. Sagiyama, *J. Jpn. Inst. Met*. 62 (1998) 9.

82. M. Selvam, S. Guruviah, *Bull. Electrochem*. 6 (1990) 485.

83. V.B. Mišković-Stanković, *Organske zaštitne prevlake*, Savez inženjera i tehničara za ZM Srbije, Beograd, 2001.

84. N.R. Short, A. Abibsi, J.K. Dennis, *Trans. Inst. Met. Finish*. 67 (1989) 73.

85. M. Selvan, S. Guruviah, *Bull. Electrochem*. 5 (1989) 352.

86. S. John, S.M. Silaimani, V. Anand, T. Vasudeva, *Bull. Electrochem* 18 (2002) 407.

87. B. Zhang, H. Zhou, E. Han,W. Ke, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 6598.

88. X.G. Zhang, *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*, Plenum Press, New York, 1996.

89. D.C.W. Kannangara, B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc*. 134 (1987) 894.

90. T.E. Graedel, *J. Electrochem. Soc*. 136 (1989) 193.

91. L. Ballote, R. Ramanauskas, P. Perez, *Corr. Reviews* 18 (2000) 41.

92. Z.I. Ortiz, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega-Borges, G. Trejo, *Corros. Sci*. 51 (2009) 2703.

93. P. Sharma, A. Gupta, K.V. Rao, F.J. Owens, R. Sharma, R. Ahuja, J.M.O. Guillen, B. Johansson, G.A. Gehring, *Nat. Mater*. 2 (2003) 673.

94. Z. Zhang, W. Leng, H. Shao, J. Zhang, J. Wang, C. Cao, *J. Electroanal. Chem*. 516 (2001) 127.

95. J. Vilche, K. Juttner, W. Lorenz, W. Kautek, W. Paatsch, M. Dean, U. Stimming, *J. Electrochem. Soc*. 136 (1989) 3773.

96. G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2515.

97. M. Fedel, M. Druart, M. Olivier, M. Poelman, F. Deflorian, S. Rossi, *Prog. Org. Coat*. 69 (2010) 118.

98. V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, *Prog. Org. Coat*. 16 (1988) 255.

99. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, N. Bibić, D.M. Dražić, *Prog. Org. Coat*. 58 (2007) 323.

100. Z. Ranjbar, S. Moradian, *Prog. Org. Coat*. 54 (2005) 292.

101. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, Z. Kačarević-Popović, *Prog. Org. Coat*. 45 (2002) 379.

102. I. Krylova*, Prog. Org. Coat*. 42 (2001) 119.

103. S.J. Garcia, J. Suay, *Prog. Org. Coat*. 66 (2009) 306.

104. J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, D. Dražić, J. Serb. Chem. Soc. 72 (2007) 1383.

105. G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Review of Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation*, Plenum, New York, 1987.

106. R. Ramanauskas, R. Juskenas, A. Kalinicenko, L.F. Garfias-Mesias, *J. Solid State Eletrochem*. 8 (2004) 416.

107. E. Meyer, J. Frommer, *Physics World*, Plenum Press, New York, 1991.

108. B.V. Lvov, *J. Anal. Chem*. 60 (2005) 382.

109. Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, 1996.

110. A. Despić, u *Comprehensive Treatise of Electrochemistry* (Eds. B.E. Conway, J.O'M Bockris, E. Yeager, S.U.M. Khan, R.E. White), Plenum Press, New York and London, 1983.

111. S. Gojković, *Predavanja iz elektrohemijske kinetike, II deo, Interna skripta*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2002.
112. B.C. Baker, A.C. West, *J. Electrochem. Soc*. 144 (1997) 164.
113. M. Kendig, J. Scully, *Corr. Sci*. 39 (1997) 25.
114. R.M. Armstrong, D. Wright, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1799.
115. M. Orazem, *Electrochemical impedance spectroscopy*, The Electrochemical Society Series, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2008).
116. V.B. Mišković-Stanković, N. Jakovljević-Halai, *Praktikum za eksperimentalne vežbe iz nemetalnih prevlaka*, TMF, Beograd, 1995.
117. W. Kraus, G. Nolze, *PowderCell for Windows*, V.2.4, Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, Germany, 2000.
118. R.G. Garwey, *Powder Diff*. 1 (1986) 114.
119. H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray diffraction procedures*, 2nd ed., Wiley, New York, 1974, p. 687.
120. R. Ramanauskas, L. Gudaviciute, R. Juskenas, O. Scit, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 1801.
121. A.P. Ordine, S.L. Diaz, I.C.P. Margarit, O.E. Barcia, O.R. Mattos, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1480.
122. Q. Wei, X. Ren, J. Du, S. Wei, S. R. Hu, *Miner. Eng*. 23 (2010) 578.
123. D. F. C. Morris, E. L. Short, *J. Chem. Soc*. (1961) 5148.
124. N.V. Myung, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc*. 148 (2001) C136.
125. D. Kim, D.Y. Park, B.Y. Yoo, P.T.A. Sumodjo, N.V. Myung, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 819.
126. W.P. Dow, H.S. Huang, *J. Electrochem. Soc*. 152 (2005) C67.
127. Z. Ghaferi, K. Raeissi, M.A. Golozar, H. Edris, *Surf. Coat. Technol*. 206 (2011) 497.
128. R. Orinakova, M. Streckova, L. Trnkova, R. Rozik, M. Galova, *J. Electroanal. Chem*. 594 (2006) 152.
129. J.K. Klewicki, J.J. Morgan, *Environ. Sci. Technol*. 32 (1998) 2916.
130. J. Watters, I. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc*. 70 (1948) 2455.
131. W. Songping, *Mater. Letters* 61 (2007) 1125.

132. M. Bučko, S. Stevanović, M. Tomić, M. Pavlović, J.B. Bajat, *Hem. Ind.* 65 (2011) 295.

133. C.J. Lan, W.Y. Liu, S.T. Ke, T.S. Chin, *Surf. Coat. Technol*. 201 (2006) 3103.

134. P. Diaz–Arista, R. Antano Lopez, Y. Meas, R. Ortega, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4393.

135. J. Zhang, M. An, L. Chang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2883.

136. M.M. Abou Krisha, F.H. Assaf, A.A. Toghan, *J. Solid State Electrochem*. 11 (2007) 244.

137. D.A. Tkalenko, V.I. Pokhmurskyi, M.D. Tkalenko, *Mater. Sci*. 33 (1997) 845.

138. I. Danaee, S. Noori, *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 12102.

139. B. Zhang, Y. Hua, *Hydrometallurgy* 99 (2009) 249.

140. J. Gong, I . Zana, G. Zangari, *J. Mat. Sci. Lett*. 20 (2001) 1921.

141. W. Rubin, E.M. Oliveira, I.A. Carlos, *J. Appl. Electrochem*. 42 (2012) 11.

142. M. Bučko, J. Rogan, S.I. Stevanović, A. Perić–Grujić, J.B. Bajat, *Corros. Sci*. 53 (2011) 2861.

143. J.C. Li , S.H. Nan, Q. Jiang, *Surf. Coat. Technol*. 106 (1998) 135.

144. D. Li, J. Szpunar, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 37.

145. D. Li, J. Szpunar, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 47.

146. M. Haciismailoglu, M. Alper, *Surf. Coat. Technol*. 206 (2011) 1430.

147. R. Ramanauskas*, Appl. Surf. Sci*. 153 (1999) 53.

148. M. Farzaneh, K. Raeissi, M. Golozar, *J. Alloys Compd*. 489 (2010) 488.

149. S. Zečević, S. Gojković, B. Nikolić, *Elektrohemijsko inženjerstvo*, TMF, Univerzitet u Beogradu, 2011.

150. M. Bučko, J. Rogan, B. Jokić, M. Mitrić, U. Lačnjevac, J.B. Bajat, *J. Solid State Electrochem*. 17 (2013) 1409.

151. M. Bučko, J. Rogan, S. Stevanović, S. Stanković, J.B. Bajat, *Surf. Coat. Technol*. 228 (2013) 221.

152. A. Cziraki, B. Fogarassy, I. Gerocs, E. Toth-Kadar, I. Bakony, *J. Mater. Sci*. 29 (1994) 4771.

153. A.M. Rashidi, A. Amadeh, *Surf. Coat. Technol*. 202 (2008) 3772.

154. J.C. Hsieh, C.C. Hu, T.C. Lee, *J. Electrochem. Soc*. 155 (2008) D675.

155. H. Dietz, G. Hoogestraat, S. Laibach, D. von Borstel, K. Wiesener, *J. Power Sources* 53 (1995) 359.

156. M. Bučko, U. Lačnjevac, J.B. Bajat, *J. Serb. Chem. Soc.* 78 (2013) 1.

157. J.B. Bajat, S. Stanković, B. Jokić, *J. Solid State Electrochem*. 13 (2009) 755.

158. J.B. Bajat, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, D. Dražić, S. Zec, *J. Serb. Chem. Soc*. 69 (2004) 807.

159. S. Manov, A.M. Lamazouere, L. Aries, *Corros. Sci*. 42 (2000) 1235.

160. C. Cachet, F. Ganne, S. Joiret, G. Maurin, J. Petitjean, V. Vivier, R. Wiart, *Electrochim. Acta* 47 (2002) 3409.

161. Y. Hamlaoui, L. Tifouti, F. Pedraza, *Corros. Sci*. 52 (2010) 1883.

162. Y. Chen, S. Chung, H. Shih, *Corros. Sci*. 48 (2006) 3547.

163. M. Gharahcheshmeh, M. Sohi, *Mater. Chem. Phys*. 117 (2009) 414.

164. M. Mouanga, P. Bercot, J.Y. Rauch, *Corros. Sci*. 52 (2010) 3984.

165. J.B. Bajat, M.D. Maksimović, V.B. Mišković-Stanković, S. Zec, *J. Appl. Electrochem*. 31 (2001) 355.

166. B. Messaoudi, S. Joiret, M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2487.

167. N. Benzekri, R. Carranza, M. Keddam, H. Takenouti, *Corros. Sci*. 31 (1990) 627.

Biografija autora

Mihael Bučko je rođen 18.09.1982. godine u Vrbasu. Završio je gimnaziju opšteg smera Petro Kuzmjak u Ruskom Krsturu. Upisao je Vojnu akademiju 2001. godine, odsek Tehničke službe, Hemijsko-tehnološko usmerenje. Diplomirao je 2006. godine na Katedri vojnohemijskog inženjerstva, sa srednjom ocenom tokom studija 8,82.

Školske 2006/07. je upisao doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemija i hemijska tehnologija, profil Elektrohemija i elektrohemijsko inženjerstvo, pod rukovodstvom mentora vanr. prof. dr Jelene B. Bajat.

Mihael Bučko je od 2006. do 2009. godine radio kao odgovorno lice za zaštitu na radu i zaštitu životne sredine u 126. Centru VOJIN Vojske Srbije.

Zaposlen je kao asistent na Vojnoj akademiji od 2009. godine. Kao nastavnik na Vojnoj akademiji, drži predavanja i eksperimentalne vežbe na Katedri vojnohemijskog inženjerstva, sa studentima na osnovnim akademskim studijama i slušaocima Škole za rezervne oficire, iz predmeta: Korozija i zaštita materijala, Pogonska sredstva i Zaštita životne sredine.

Mihael Bučko je učestvovao u realizaciji projekta pod pokroviteljstvom Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske, pod nazivom „Razvoj tehnologije elektrohemijskog dobijanja zaštitnih prevlaka Zn-Mn legure“ (2010), a radovi objavljeni u tezi su urađeni u okviru projekata Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. 142061 i III 45019). U toku dosadašnjeg rada, bio je koautor šest radova u naučnim časopisima, od čega 5 radova u časopisima međunarodnog značaja i 1 rada u časopisu nacionalnog značaja i 13 naučnih saopštenja u zbornicima međunarodnih i nacionalnih skupova.

Mihael Bučko je član Srpskog hemijskog društva i Međunarodnog društva za elektrohemiju.

Oženjen je Milenom i ima ćerku Janu koja ima godinu dana. Govori rusinski, srpski i engleski jezik.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Михаел Бучко

број индекса ДС – 5/06

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Електрохемијско таложење и карактеризација заштитних превлака Zn-Mn легура

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 20. 08. 2013. године

Бучко Михаел

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора	Михаел Бучко
Број индекса	ДС – 5/06
Студијски програм	Електрохемија и електрохемијско инжењерство
Наслов рада	Електрохемијско таложење и карактеризација заштитних превлака Zn-Mn легура
Ментор	др Јелена Б. Бајат, ванредни професор
Потписани	Михаел Бучко

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.**

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 20. 08. 2013. године

Бучко Михаел

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Електрохемијско таложење и карактеризација заштитних превлака Zn-Mn легура

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 20. 08. 2013. године

Бојана Михаиловић