

JELENA B. BAJAT¹
VESNA B.
MIŠKOVIĆ– STANKOVIĆ¹
ZORICA
KAČAREVIĆ–POPOVIĆ²

¹Tehnološko–metalurški fakultet,
Beograd
²Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

669.15'5-192+669.1+621.793:620.197

ZAŠTITNA SVOJSTVA EPOKSIDNIH KATAFORETSKIH PREVLAKA NA ČELIKU ELEKTROHEMIJSKI MODIFIKOVANOM Zn-Fe LEGURAMA

U radu je ispitan uticaj modifikacije čelika elektrohemijским taloženjem Zn-Fe legura na zaštitna svojstva epoksidnih kataforetskih prevlaka na čeliku. Koroziona stabilnost zaštitnog sistema Zn-Fe legura/epoksidna prevlaka na čeliku je određivana preko vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake i kapacitivnosti prevlake (metoda SEI). Sorpcione karakteristike su određivane gravimetrijskim merenjima, a količina apsorbovane vode u prevlaci termogravimetrijskom analizom (TGA). Ispitivane su brzine izdvajanja vodonika, kao prvog stupnja u kataforetskom taloženju epoksidne prevlake, na različitim supstratima, kao i kvašljivost supstrata rastvorom polimera. Pokazano je kako ova dva faktora zajedno utiču na poroznost epoksidnih prevlaka.

Priroda metalne osnove, kao i njena modifikacija različitim metalnim i nemetalnim prevlakama, ima velikog uticaja na zaštitna svojstva kataforetskih organskih prevlaka [1].

Svojstva cinka, kao široko korišćene prevlake na čeliku, mogu se znatno poboljšati njegovim legiranjem. Elementi koji se najčešće koriste za legiranje cinka su elementi grupe gvožđa – Ni, Co i Fe [2,3]. Koroziona stabilnost legura zavisi od sastava i homogenosti legure, a oni zavise od parametara taloženja [4–7]. Legure Zn-Fe se već vrlo mnogo koriste u automobilskoj industriji u Japanu, a poslednjih godina privlače sve veću pažnju i u Evropi i Severnoj Americi.

Cilj ovoga rada je modifikacija površine čeličnog supstrata, kao najrasprostranjenijeg materijala, slojem Zn-Fe legure pre nanošenja organske prevlake, a u cilju dobijanja zaštitnog sistema sa povećanom korozionom stabilnošću.

EKSPERIMENTALNI DEO

Legure Zn-Fe su taložene galvanostatski, gustinama struje 2,0, 4,0 i 10,0 A dm⁻², na temperaturi od 25°C, iz rastvora sastava [8]: 0,09 mol dm⁻³ ZnSO₄ · 7H₂O, 0,01 mol dm⁻³ FeSO₄ · 6H₂O, 0,01 mol dm⁻³ askorbinske kiseline, ~0,2 mol dm⁻³ trietanolamina, 30 g dm⁻³ Na₂SO₄ i 80 g dm⁻³ NaOH (pH vrednost rastvora 14).

Korišćene su sledeće radne elektrode:

1) Čelične pločice (čelik ISO T 57) dimenzija 20 x 20 x 0,25 mm za elektrohemijiska i sorpciona merenja. Pre elektrohemijiskog taloženja Zn-Fe legura, čelične pločice su polirane abrazivnim papirima No 240, 360, 800 i 1000, ispirane destilovanom vodom, a potom odmašćivane u zasićenom rastvoru NaOH u etanolu tokom 30 s, ispirane destilovanom vodom, nagrizane u HCl (1 : 1), ponovo ispirane vodom i sušene.

2) Radna elektroda za polarizaciona merenja bila je rotirajuća disk elektroda (RDE), (rotator "Pine Instrument Company", model AFASR), sa radnim diskom od čelika, ISO T 57 (prečnika 0,60 cm). Čelični disk je pripreman na isti način kao i čelične pločice.

Korišćene su sledeće pomoćne (kontra) elektrode:

1) Pločice cinka visoke čistoće (99,995 mas.%) dimenzija 30 x 30 x 0,35 mm, postavljene paralelno čeličnim pločicama na rastojanju od 1,5 cm (prilikom taloženja Zn-Fe legura na pločice čelika).

2) Spiralna traka od Zn visoke čistoće (99,995 mas.%) površine oko 8 cm², postavljena paralelno sa površinom RDE na rastojanju od 1,5 cm (prilikom taloženja Zn-Fe legura na rotirajuću disk elektrodu).

Referentna elektroda u svim eksperimentima je bila zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Svi potencijali su izraženi u odnosu na ZKE.

Hemijski sastav Zn-Fe legura određen je analizom energije disperzije X zraka (EDX), korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM).

Za taloženje epoksidne prevlake na površini čelika i čelika modifikovanog Zn-Fe legurama, korišćena je emulzija epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom u vodi (komercijalni proizvod CATOLAC 543.052, PPG). Koncentracija epoksidne smole u emulziji je bila 10 mas.%, radna temperatura 26°C i napon taloženja 250 V. Epoksidna emulzija je taložena 3 minuta, a dobijena prevlaka je ispirana vodom i sušena na 180°C tokom 30 minuta [9]. Debljina dobijenih prevlaka je bila 22 ± 1 μm.

Metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) određene su elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka (otpornost elektrolita u porama prevlake, kapacitivnost prevlake) u 3% NaCl tokom 40 dana, na sobnoj temperaturi. Sva merenja su vršena u standardnoj elektrohemijškoj ćeliji. Radna elektroda (čelična pločica sa prevlakom) je bila smeštena u specijalni teflonski držač, pomoćna elektroda je bila platinska mrežica znatno veće površine od radne elektrode i referentna elektroda je bila zasićena kalomelova elektroda.

Adresa autora: J. Bajat, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

Rad primljen: Septembar 15, 2004

Rad prihvaćen: Oktobar 11, 2004

Eksperimenti su izvedeni na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz korišćenjem amplitude naizmeničnog napona od 5 mV. Sistem za merenje impedancije sastojao se iz potencioštata PAR 273 i lock-in pojačivača PAR 5301, koji je povezan sa računarnom. Eksperimentalni rezultati su analizirani pomoću računarskog programa za izračunavanje parametara ekvivalentnog električnog kola [10].

Sorpcione karakteristike epoksidnih prevlaka određene su gravimetrijskom metodom. Uzorci približno iste debljine izlagani su kontinuirano delovanju korozionog agensa (3 % NaCl). Sorpcione karakteristike su određivane na temperaturi od 25°C praćenjem promene mase uzorka tokom vremena. Merenja mase su vršena na analitičkoj vagi sa tačnošću od 10^{-4} g. U početnom periodu vršeno je češće merenje mase, da bi se dobio veći broj tačaka i smanjila greška određivanja nagiba iz regresione prave. Posle dostizanja zasićenja merenje je prekidano. Na osnovu dobijenih redukovanih sorpcionih krivih određivan je koeficijent difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku.

Količina apsorbovane vode u epoksidnim prevlakama određena je termogravimetrijskom analizom (TGA). Za termogravimetrijsku analizu korišćen je Perkin-Elmer TGS-2 instrument. Pločice sa epoksidnom prevlakom su tokom 24 h držane u rastvoru 3 % NaCl na sobnoj temperaturi, ispirane vodom, sušene na vazduhu i prevlaka je mehaničkim putem skidana sa pločice. Merenja su vršena u struji azota u opsegu temperatura 20–200°C brzinom grejanja od $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Za određivanje brzine izdvajanja vodonika u emulziji epoksidne smole korišćena je rotirajuća disk elektroda od platine ($d=8\text{mm}$). Polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od $0,5\text{ mV s}^{-1}$ i brzini rotiranja od 2000 min^{-1} . Kontra elektroda je u ovim eksperimentima bila platinska žica u obliku spirale, a referentna elektroda ZKE.

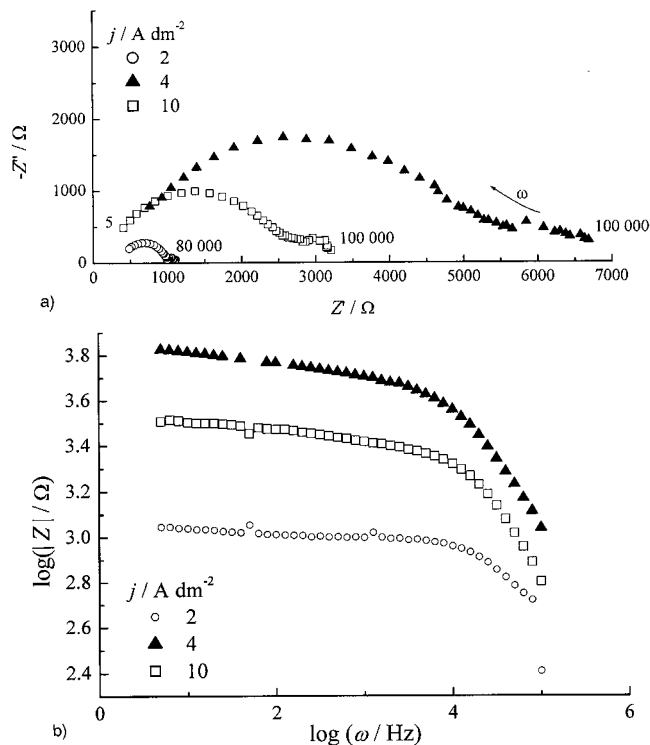
Kvašljivost supstrata emulzijom epoksidne smole je određena grafički iz podataka dobijenih primenom metode kapljice [11].

REZULTATI I DISKUSIJA

Elektrohemijske karakteristike epoksidnih prevlaka

Koroziona stabilnost epoksidnih prevlaka ispitivana je spektroskopijom elektrohemijske impedancije na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim gustinama struje 2, 4 i 10 A dm^{-2} . Na slikama 1a i 1b prikazani su impedansni dijagrami u kompleksnoj i Bodeovoj ravni, respektivno, za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje, posle jednog dana delovanja korozionog agensa.

Iz oblika impedansnih dijagrama prikazanih na slici 1 mogu se uočiti razlike između katarforetskih epoksidnih prevlaka formiranih na čeliku modifikovanom različitim Zn-Fe legurama. Za fitovanje impedansnih dijagrama u kompleksnoj ravni korišćeno je ekvivalentno kolo za sis-

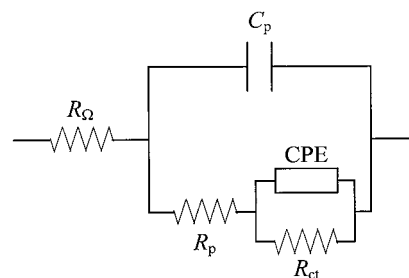


Slika 1. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni (a) i Bodeovi dijagrami (b) za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje, posle 1 dana delovanja 3% NaCl.

Figure 1. Nyquist (a) and Bode plots (b) for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities, after 1 day of exposure to 3% NaCl

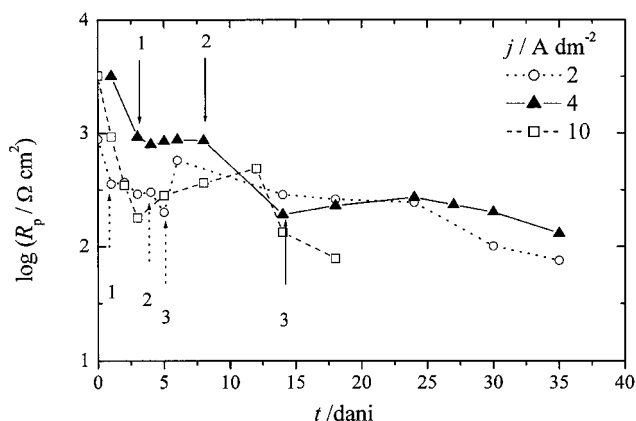
tem metal-organska prevlaka u elektrolitu prikazano na slici 2 [11, 12], gde je R_{Ω} otpornost elektrolita, R_p otpornost elektrolita u porama prevlaka, C_p kapacitivnost prevlaka, R_{ct} otpornost prenosa naelektrisanja na graničnoj površini metal-elektrolit, CPE element sa konstantnim faznim uglom koji predstavlja sve elektrohemijske fenomene na graničnoj površini metal-elektrolit, tj. kapacitivnost električnog dvojnog sloja i difuzione procese.

Sa slika 1a i 1b se vidi da epoksidna prevlaka na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom taloženom gustinom struje 4 A dm^{-2} ima veće vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlaka u odnosu na epoksidne



Slika 2. Ekvivalentno električno kolo za sistem metal-organska prevlaka u elektrolitu.

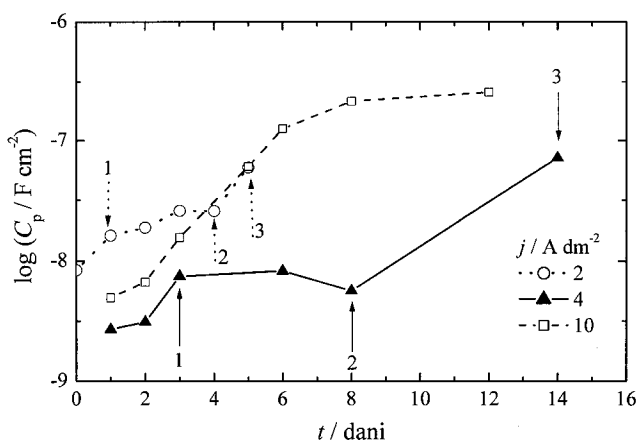
Figure 2. Equivalent electrical circuit of a polymer-coated metal



Slika 3. Vremenska zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim gustinama struje, tokom produženog delovanja 3% NaCl.

Figure 3. Time dependence of the pore resistance, R_p , for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities, during prolonged time of exposure to 3% NaCl

prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim gustinama struje 2 i 10 A dm⁻². Vremenske zavisnosti promene otpornosti elektrolita u porama prevlake i kapacitivnosti prevlake, određene iz SEI merenja, prikazane su na slikama 3 i 4. Kod epoksidnih prevlaka na čeliku modifikovanom legurama taloženim gustinama struje 2 i 4 A dm⁻² mogu se uočiti tri karakteristična perioda prodiranja elektrolita kroz prevlaku [13,14]: u početku, tokom prvih dana izlaganja rastvoru 3% NaCl, vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake opadaju, dok vrednosti kapacitivnosti prevlake rastu sa vremenom (slike 3 i 4, period do oznake 1) ukazujući na



Slika 4. Vremenska zavisnost kapacitivnosti prevlake, C_p , za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje, u početnom periodu delovanja 3% NaCl.

Figure 4. Time dependence of the coating capacitance, C_p , for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities during the initial time of exposure to 3% NaCl

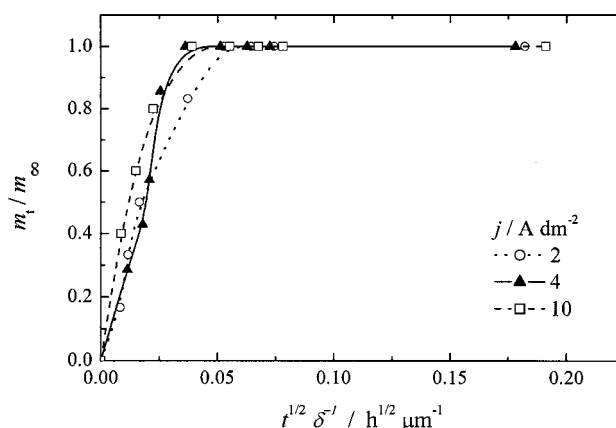
difuziju elektrolita u prevlaku. Period skoro nepromenjenih vrednosti otpornosti R_p i kapacitivnosti C_p (period 1-2 na slikama 3 i 4) karakteriše zadržavanje dobrih zaštitnih svojstava prevlake, a treći period (oznaka 3 na slikama 3 i 4) označava početak elektrohemijskih procesa na površini metala usled kontakta elektrolita sa metalnom osnovom.

Za razliku od njih, kod epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom legurom dobijenom sa 10 A dm⁻² nema platoa zavisnosti $\log R_p + t$ i $\log C_p + t$, već vrednosti C_p pokazuju trend konstantnog porasta. Dakle, epoksidna prevlaka na čeliku modifikovanom legurom dobijenom sa 4 A dm⁻² pokazuje najbolja svojstva, odnosno najveće vrednosti otpornosti elektrolita u porama i najmanje vrednosti kapacitivnosti prevlake, kao i najduži period skoro konstantnih vrednosti $\log R_p + t$ i $\log C_p + t$ koje ukazuju na zadržavanje dobrih zaštitnih svojstava.

Tokom produženog delovanja korozionog agensa (period posle oznake 3, slika 3) kod epoksidnih prevlaka na čeliku modifikovanom legurama taloženim gustinama struje 2 i 4 A dm⁻² mogu se uočiti skoro nepromenjene vrednosti R_p sa vremenom. To je posledica postojanja pseudo-pasivnog filma korozionih produkata, koji se sastoji uglavnom od ZnCl₂ · 4Zn(OH)₂ [7,15,16] i predstavlja barijerni sloj za transport vode, kiseonika i jona elektrolita, pri čemu su vrednosti otpornosti R_p nešto veće za epoksidnu prevlaku na Zn-Fe leguri dobijenoj sa 4 A dm⁻².

Sorpcione karakteristike epoksidnih prevlaka

Uticaj modifikacije površine supstrata na sorpcione karakteristike epoksidne prevlake (prvi stupanj prodiranja elektrolita) određen je primenom gravimetrijske metode. Redukovane sorpcione krive (slika 5) za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom legurama Zn-Fe prikazane su kao zavisnost $m_t / m_\infty - t^{1/2} / \delta$, na osnovu je-



Slika 5. Redukovane sorpcione krive na temperaturi od 25°C, za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje, u 3% NaCl.

Figure 5. Reduced sorption curves at 25°C for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities in 3% NaCl

dnačine drugog Fikovog zakona difuzije za ravnu ploču i mala vremena (jednačina 1).

$$\frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4D^{1/2}}{\delta \cdot \pi^{1/2}} t^{1/2} \quad (1)$$

gde je m_t masa apsorbovane vode u vremenu t , m_∞ masa apsorbovane vode pri zasićenju, D koeficijent difuzije kroz epoksidnu prevlaku, δ debljina epoksidne prevlake i t vreme.

Iz vrednosti nagiba početnog pravolinijskog dela redukovane sorpcione krive izračunate su vrednosti koeficijenta difuzije, $D(\text{H}_2\text{O})$, za vodu kroz epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom različitim Zn-Fe legurama (Tabela 1).

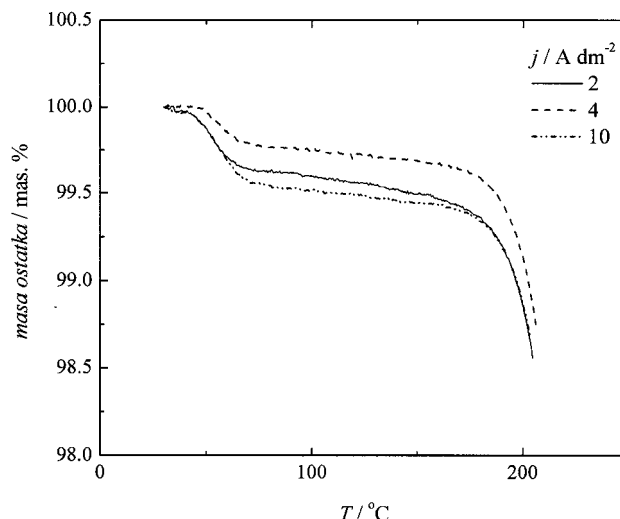
Tabela 1. Vrednosti sadržaja gvožđa, koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku na 25°C, $D(\text{H}_2\text{O})$, apsorbovane vode u prevlaci i ugla kvašenja, φ , za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje

Table 1. Values of the iron content, the diffusion coefficient of water at 25°C, $D(\text{H}_2\text{O})$, the absorbed water content and the contact angle, φ , for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities

Supstrat	Čelik + Zn-Fe legura, $j = 2 \text{ A dm}^{-2}$	Čelik + Zn-Fe legura, $j = 4 \text{ A dm}^{-2}$	Čelik + Zn-Fe legura, $j = 10 \text{ A dm}^{-2}$
Sadržaj Fe / / mas. %	1,0	1,3	2,2
$D(\text{H}_2\text{O}) \cdot 10^{10} / / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	5,0	3,7	6,8
Sadržaj vode / / mas. %	0,40	0,25	0,50
$\varphi / ^\circ$	4	potpuna kvašljivost	10

Najmanja vrednost koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku je na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijenom taloženjem sa 4 A dm^{-2} , što ukazuje na najmanju poroznost ove prevlake. Najveća vrednost $D(\text{H}_2\text{O})$, odnosno najveća poroznost, je za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom legurom dobijenom taloženjem sa 10 A dm^{-2} , što ukazuje na najlošija zaštitna svojstva. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima SEI merenja, kojima je takođe pokazano da najbolja svojstva ima prevlaka na leguri dobijenoj sa 4 A dm^{-2} , a najlošija ona dobijena sa 10 A dm^{-2} .

Sadržaj apsorbovane vode u prevlaci, kao mera njene korozione stabilnosti, određena je termogravimetrijskom analizom. Na slici 6 prikazane su TG krive procesa dehidracije koji se završava na temperaturi od oko 200°C, sa ukupnim gubitkom mase od oko 1,5 mas. % i koji se sastoji iz dva stupnja. U prvom stupnju, na temperaturi od oko 50°C, gubi se voda iz makropora prevlake, a u drugom stupnju, u temperaturnom intervalu od 50–180°C, dolazi do postepenog gubitka mase najverovatnije usled oslobađanja vode zaostale u mikro-



Slika 6. TG krive procesa dehidracije za epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje, posle 1 dana delovanja 3% NaCl (brzina zagrevanja $10^\circ\text{C min}^{-1}$).

Figure 6. TG curves of the dehydration for epoxy coatings on steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities, after 1 day of exposure to 3% NaCl (heating rate $10^\circ\text{C min}^{-1}$)

porama prevlake. Na osnovu gubitka mase uzorka u prvom stupnju izračunat je sadržaj vode u epoksidnoj prevlaci i dobijene vrednosti su date u tabeli 1.

Najmanji sadržaj vode ima prevlaka na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijenom taloženjem sa 4 A dm^{-2} , što takođe ukazuje na najmanje poroznu strukturu i, u skladu s tim, na najveću stabilnost u korozionoj sredini, dok najveći sadržaj vode ima prevlaka na leguri dobijenoj sa 10 A dm^{-2} . Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim iz SEI i sorpcionih merenja.

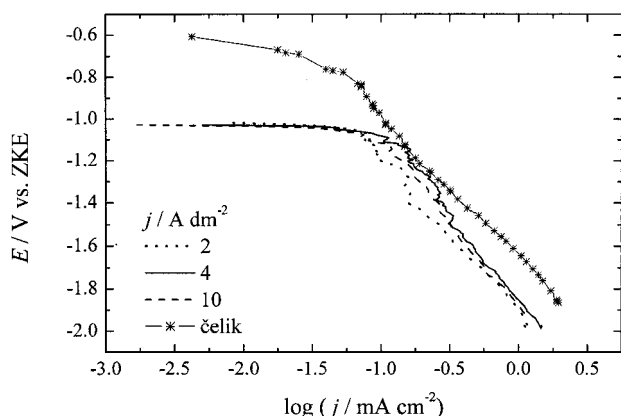
Hemijski sastav Zn-Fe legura određen je analizom energije disperzije X zraka (EDX), korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i rezultati su prikazani u tabeli 1. Legura dobijena taloženjem sa 4 A dm^{-2} , koja je pokazala najveću stabilnost u korozionoj sredini, ima 1,3 mas. % gvožđa.

Razlike u strukturi i svojstvima epoksidnih prevlaka na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje su posledica različitog površinskog napona emulzije epoksidne smole na različitim legurama i različite kinetike izdvajanja vodonika [9,12,17,18], kao prvog stupnja kataforetskog taloženja prevlake (jednačina 2) [19]:



Na slici 7 prikazane su polarizacione krive reakcije izdvajanja vodonika sa Zn-Fe legura i, radi poređenja sa čelika, a u tabeli 1 date su vrednosti ugla kvašenja ovih površina emulzijom epoksidne smole, izmerene metodom kapljice.

Na osnovu vrednosti ugla kvašenja vidi se da je kvašljivost svih ispitivanih Zn-Fe legura dobra, pri čemu

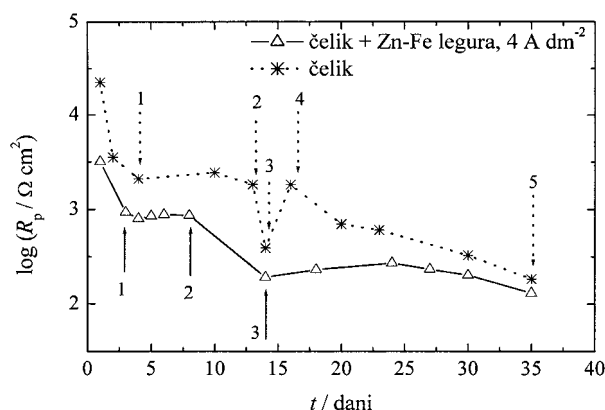


Slika 7. Polarizacione krive reakcije izdvajanja vodonika u rastvoru polimera na 25°C na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Fe legurama taloženim različitim gustinama struje ($\omega = 2000 \text{ o min}^{-1}$, $v = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$).

Figure 7. Polarization curves for hydrogen evolution on steel and steel modified by Zn-Fe alloys electrodeposited at different current densities, in polymer solution at 25°C ($\omega = 2000 \text{ rpm}$, $v = 0.5 \text{ mV s}^{-1}$).

je legura dobijena sa 4 A dm^{-2} pokazala potpunu kvašljivost. Vodonik se izdvaja skoro istom brzinom sa svih Zn-Fe legura (slika 7) ali, s obzirom na najveću kvašljivost legure dobijene sa 4 A dm^{-2} , on se na ovoj površini najkraće zadržava tokom taloženja epoksidne prevlake. Kao posledica toga dobija se najmanje porozna epoksidna prevlaka na ovoj površini (najmanji $D(\text{H}_2\text{O})$ vode, najmanji sadržaj vode). Najlošiju kvašljivost ima Zn-Fe legura dobijena sa 10 A dm^{-2} , pa se vodonik izdvojen iz emulzije epoksidne smole tokom prvog stupnja kataretskog taloženja najduže zadržava na ovoj površini, usled čega se formira najporoznija struktura epoksidne prevlake (najveći $D(\text{H}_2\text{O})$ i najveći sadržaj vode).

Poznato je da kod organskih prevlaka na Zn-Fe legurama dolazi do pojave plikova [20], koji su i na ovim uzorcima golim okom bili primećeni posle izvesnog vremena delovanja 3% NaCl. Naime, pokazano je da se produkti korozije kod ovakvih zaštitnih sistema sastoje uglavnom od Fe_3O_4 [20], koji verovatno odvajaju organsku prevlaku od metalne osnove i prouzrokuju nastanak plika ispod nje. Adhezija prevlake slabi i zato je period zaštite ovih sistema kraći nego kod drugih prevlaka legura cinka. Što je prevlaka poroznija, elektrolit će lakše i brže dolaziti u kontakt sa Zn-Fe legurom ispod nje, korozioni procesi će ranije početi da se odigravaju i prevlaka će se brže odvajati od površine legure. Ovo je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim iz gravimetrijskih i TGA merenja, kojima je pokazano da je najveći koeficijent difuzije vode i najveći sadržaj apsorbovane vode kod epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijenom taloženjem sa 10 A dm^{-2} , za koju su i elektrohemijaska merenja pokazala da ima najlošija svojstva. Najmanji koeficijent difuzije vode, najmanji sadržaj apsorbovane vode i najveću korozionu stabilnost ima



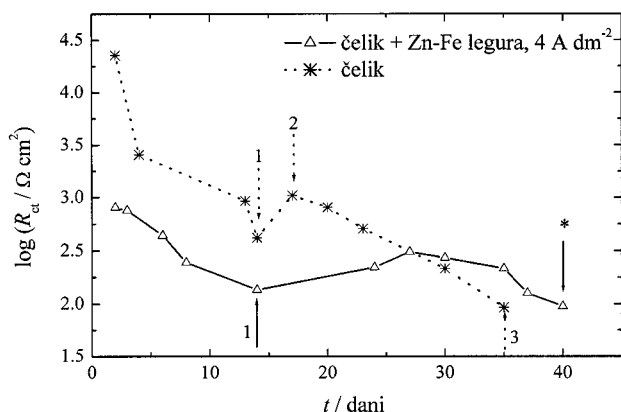
Slika 8. Vremenska zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom taloženom gustinom struje 4 A dm^{-2} , tokom produženog vremena delovanja 3% NaCl.

Figure 8. Time dependence of the pore resistance, R_p , for epoxy coatings on steel and steel modified by Zn-Fe alloy electrodeposited at 4 A dm^{-2} , during prolonged time of exposure to 3% NaCl.

epoksidna prevlaka na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijenom taloženjem sa 4 A dm^{-2} .

Na slici 8 prikazane su vremenske zavisnosti otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom taloženom gustinom struje 4 A dm^{-2} (legura sa najvećom korozionom stabilnošću). Sa slike se vidi da su u početnom periodu delovanja korozionog agensa (do oznake 3) vrednosti otpornosti R_p manje za prevlaku na Zn-Fe leguri u odnosu na prevlaku na čeliku. Međutim, posle početka elektrohemijskog procesa na supstratu (oznaka 3) otpornosti R_p prevlake na čeliku rastu (period 3-4), što se objašnjava zatvaranjem pora prevlake produktima korozije na čeliku. Kasnije opadanje otpornosti R_p na čeliku (period 4-5) nastaje usled rastvaranja ili desorpcije nastalih produkata korozije na čeliku tokom produženog delovanja korozionog agensa. S druge strane, otpornosti R_p za prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom imaju skoro nepromenjene vrednosti, usled postojanja pseudo-pasivnog filma korozionih produkata koji predstavlja barijerni sloj za transport vode, kiseonika i jona elektrolita. Može se zaključiti da, iako su vrednosti otpornosti R_p manje u slučaju epoksidne prevlake na Zn-Fe leguri nego na čeliku, sloj Zn-Fe štiti čelik od korozije svojim barijernim svojstvima, odlažući vreme prodiranja elektrolita do čelične osnove. Ovo važi za Zn-Fe legure dobijene taloženjem sa 2 A dm^{-2} i 4 A dm^{-2} , dok epoksidna prevlaka na Zn-Fe leguri dobijenoj sa 10 A dm^{-2} ima vrlo loša zaštitna svojstva (nema platoa konstantnih vrednosti otpornosti R_p , slika 3).

Vremenske zavisnosti otpornosti prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal-elektrolit, R_{ct} (slika 9) takođe potvrđuje ovakvo ponašanje. Početno opadanje otpornosti R_{ct} odgovara povećanju površine supstrata ispod epoksidne prevlake koja je u kontaktu sa elektrolitom (period do oznake 1). Dalji porast i opadanje R_{ct} u slučaju prevlake na čeliku (period 1-3 na slici



Slika 9. Vremenska zavisnost otpornosti prenosa naelektrisanja kroz granicu faza metal-elektrolit, R_{ct} , za epoksidne prevlake na čeliku i čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom taloženom gustinom struje 4 A dm^{-2} , u 3% NaCl.

Figure 9. Time dependence of the charge-transfer resistance, R_{ct} , for epoxy coatings on steel and steel modified by Zn-Fe alloy electrodeposited at 4 A dm^{-2} , during exposure to 3% NaCl

9) odgovara porastu i opadanju otpornosti R_p posle trećeg stupnja prodiranja elektrolita (period 3–5 na slici 8), dok se za prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijaju skoro nepromenjene vrednosti otpornosti R_{ct} tokom produženog delovanja korozionog agensa (period posle oznake 1 na slici 9). To takođe ukazuje na veliku stabilnost ovog zaštitnog sistema, usled postojanja pseudo-pasivnog filma produkata korozije na površini Zn-Fe legure. Posle određenog vremena dolazi do kontakta elektrolita sa površinom čelika ispod Zn-Fe legure i početka odigravanja korozivnih procesa na čeliku (period označen zvezdicom na slici 9) i to vreme je znatno produženo u odnosu na prevlaku na čeliku (tačka 1 na slici 9).

Vrednost koeficijenta difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku na čeliku iznosi $7,8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [21] i veća je od $D(\text{H}_2\text{O})$ za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom dobijenom taloženjem sa 4 A dm^{-2} ($3,7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, Tabela 1), što ukazuje na porozniju strukturu epoksidne prevlake na čeliku. Veći sadržaj vode unutar epoksidne prevlake na čeliku (0,4 mas.% [21]) u odnosu na epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom (0,25 mas.%, Tabela 1) je još jedna potvrda veće poroznosti prevlake na čeliku. Ovo se može objasniti intenzivnijim izdvajanjem vodonika sa površine čelika (slika 7), kao i njegovim zadržavanjem na katodi tokom kataforetskog taloženja epoksidne prevlake usled slabije kvašljivosti površine čelika emulzijom epoksidne smole (ugao kvašenja čelika je 48° [21], dok je kvašljivost površine Zn-Fe legure potpuna, Tabela 1).

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije, gravimetrijske metode određivanja sorpcionih karakteristika i termogravimetrijske analize, pokazan je uticaj modifikacije čeli-

čnog supstrata taloženjem Zn-Fe legura na korozionu stabilnost epoksidnih kataforetskih prevlaka. Od svih ispitivanih Zn-Fe legura najbolja svojstva, tj. najveće vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, najniže vrednosti kapacitivnosti prevlake, najmanji koeficijent difuzije vode kroz prevlaku, kao i najmanji sadržaj absorbirane vode u prevlaci, pokazuje legura dobijena taloženjem gustinom struje 4 A dm^{-2} .

Iako u početnom periodu delovanja korozionog agensa epoksidna prevlaka na čeliku modifikovanom ovom Zn-Fe legurom ima manje vrednosti otpornosti R_p i kraći plato na krivoj vremenske zavisnosti $\log R_p + t$ u odnosu na epoksidnu prevlaku na čeliku, Zn-Fe legura značajno poboljšava korozionu stabilnost epoksidne prevlake na čeliku. Uticaj legure se vidi tokom produženog delovanja korozionog agensa, kada su vrednosti otpornosti R_p i R_{ct} za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom skoro nepromenjene, usled postojanja pseudo-pasivnog filma korozivnih produkata, čime sloj Zn-Fe značajno odlaže kontakt elektrolita sa osnovnim supstratom. Pored toga, manja vrednost koeficijenta difuzije za vodu i manji sadržaj absorbirane vode za epoksidnu prevlaku na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom ukazuju na njenu manju poroznost, a time i na veću stabilnost u uslovima delovanja korozionog agensa. Manja poroznost epoksidne prevlake na čeliku modifikovanom Zn-Fe legurom u odnosu na epoksidnu prevlaku na čeliku je posledica manje brzine izdvajanja vodonika, kao i bolje kvašljivosti Zn-Fe površine emulzijom epoksidne smole za taloženje.

LITERATURA

- [1] Krylova, Prog.Org.Coat. **42** (2001) 119.
- [2] M.A. Pech-Canul, R. Ramanuskas, L. Maldonado, Electrochim. Acta **42** (1997) 255.
- [3] W. Kautek, M. Sahre, W. Paatsch, Electrochim. Acta **39** (1994) 1151.
- [4] S. Swathirajan, J. Electroanal. Chem. **221** (1987) 211.
- [5] D.E. Lay, W.E. Eckles, Plat.Surf.Fin. (1990) 10.
- [6] S. Swathirajan, J. Electrochem. Soc. **133** (1986) 671.
- [7] R. Fratesi, G. Lunazzi, G. Roventi, in Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention (Eds. L.Fedrizzi, P.L.Bonora), EFC Publications No 20, The Institute of Materials, London (1997) p.130.
- [8] V. Narasimhamurthy, B.S. Sheshadri, J. Appl. Electrochem. **26** (1996) 90.
- [9] V.B. Mišković-Stanković, J.B. Zotović, Z. Kačarević-Popović, M.D. Maksimović, Electrochim. Acta **44** (1999) 4269.
- [10] B. Boukamp, Sol.St.Ionics **20** (1986) 31.
- [11] V.B. Mišković-Stanković, Organske zaštitne prevlake, Savez inženjera i tehničara za zaštitu materijala Srbije (SIT-ZAMS), Beograd (2001).
- [12] J.B. Bajat, Z.M. Kačarević-Popović, V.B. Mišković-Stanković, M.D. Maksimović, Prog.Org.Coat. **39** (2000) 127.
- [13] F. Deflorian, V.B. Mišković-Stanković, P.L. Bonora, L. Fedrizzi, Corrosion **50** (1994) 438.
- [14] U. Rammelt, G. Reinhard, Prog.Org.Coat. **21** (1992) 205.

- [15] T.E. Graedel, J. Electrochem.Soc. **136** (1989) 193C.
- [16] C.V. D'Alkaine, M.N. Boucherit, J. Electrochem.Soc. **144** (1997) 3331.
- [17] J.B. Bajat, M.D. Maksimović, V.B. Mišković–Stanković, S. Zec, J.Appl.Electrochem. **31** (2001) 335.
- [18] J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, Z. Kačarević–Popović, Prog.Org.Coat. **45** (2002) 379.
- [19] F. Beck, in Comprehensive Treatise of Electrochemistry (Eds. J.O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White) Vol.2, Plenum Press, New York (1981) p.537.
- [20] K. Nishimura, Y. Miyoshi, T. Hada, Proc.Symp. Corrosion Protection by Organic Coatings (Eds. M.W. Kendig, H. Leidheiser Jr.) Vol. 87-2, Electrochemical Society, Pennington, N.J. (1987) p.140.
- [21] J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, Z. Kačarević–Popović, Prog. Org.Coat. **47** (2003) 49.

SUMMARY

PROTECTIVE PROPERTIES OF EPOXY COATINGS ELECTRODEPOSITED ON STEEL ELECTROCHEMICALLY MODIFIED BY Zn–Fe ALLOYS

(Scientific paper)

Jelena B. Bajat¹, Vesna B. Mišković–Stanković¹, Zorica Kačarević–Popović²

¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

²Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade

Epoxy coatings were electrodeposited on steel and steel modified by Zn–Fe alloys using the constant voltage method. Zn–Fe alloys were electrodeposited on steel at different current densities. The effect of the Zn–Fe alloy on the corrosion behaviour of the epoxy coating was interpreted in terms of the electrochemical and transport properties.

It was shown that the best properties, *i.e.* the largest values of the pore resistance and the smallest values of the coating capacitance, a longer period of almost constant R_p and C_p values, and the smallest diffusion coefficient of water through the epoxy coating, as well as the smallest amount of water absorbed inside the epoxy coating, were found for epoxy coatings on steel modified by a Zn–Fe alloy deposited at 4 A dm^{-2} .

During prolonged exposure to 3% NaCl, this Zn–Fe alloy significantly improves the corrosion stability of the epoxy coating: almost unchanged values of R_p and R_{ct} were observed, due to the formation of a pseudo-passive layer of corrosion products, which is a good barrier to the transport of water, oxygen and electrolyte ions.

Key words: electrodeposition • Zn–Fe alloys • Steel • Epoxy coatings • Corrosion • EIS •

Ključne reči: Elektrohemijsko taloženje • Zn–Fe legure • Čelik • Epoksidne prevlake • Korozija • SEI •