

ŽELJKA JOVANOVIĆ
VESNA B. MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ
JELENA B. BAJAT

Originalni naučni rad
UDC:620.193.197.6;667.637.2.4-036.8=861

Koroziona stabilnost prevlaka viniltrietoksisilana

U radu je ispitivan uticaj uslova taloženja prevlake, tj. koncentracije rastvora silana, vremena taloženja i vremena pečenja na korozionu stabilnost prevlaka viniltrietoksisilana (VTES) na aluminijumu.

Zaštitna svojstva prevlaka viniltrietoksisilana na aluminijumu su ispitivana u 3 mas. % rastvoru NaCl primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI), metode potencijal-vreme, gravimetrijske metode određivanja sorpcionih karakteristika i određivanjem adhezije. Pokazano je da veću korozionu stabilnost imaju prevlake viniltrietoksisilana taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %, a da vreme taloženja i vreme pečenja prevlaka nemaju uticaja na njihova zaštitna svojstva.

Ključne reči: *Prevlake, viniltrietoksisilan, korozija, spektroskopija elektrohemijske impedancije*

1. UVOD

Jedan od osnovnih uslova za dugotrajnu zaštitu metala od korozije jeste kvalitetna priprema površine. Na komercijalnom nivou, najčešće korišćen način pripreme površine metala je hromatiranje, zbog izuzetne efikasnosti hromatnih prevlaka i njihove isplativosti. Ipak, proces hromatiranja dovodi do oslobađanja šestovalentnog hroma, koji je veoma toksičan, stoga i opasan po ljude i okolinu. Iz tog razloga je primetno povlačenje procesa hromatiranja iz upotrebe, i sve veća primena jedinjenja koji su ekološki prihvatljivi, a jednako efikasni i ekonomični kao hromatiranje.

Silani su ekološki prihvatljiva jedinjenja koja na efikasan način zamenjuju toksični Cr(VI) [1,2]. U literaturi je navedeno [3,4] da priprema površine metala prevlakama na bazi silana poboljšava otpornost legura aluminijuma i pocinkovanog čelika. Silani takođe obezbeđuju veoma dobru adheziju organskih prevlaka na metalnoj površini, pa se stoga koriste i kao vezujućim agensi [5].

Trialkoksisilani (silani) su organsko-neorganska jedinjenja opšte formule $X_3Si(CH_2)_nY$ gde je X alkoksi grupa (etoksi-, metoksi-) podložna hidrolizi, a Y organofunkcionalna grupa (vinil-, merkapt-, amino-) kojom se silan vezuje za organsku prevlaku. Molekul silana se za površinu metala vezuje svojim X-krajem, preko silanolnih grupa, SiOH, koje nastaju tokom hidrolize rastvora silana.

Adresa autora: Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd

Prevlake silana taložene na legurama aluminijuma su pokazale visok kvalitet [3,5,6] obezbeđujući i poboljšanje adhezije i zaštitu od korozije [5]. Za formiranje prevlake silana sa dobrim zaštitnim karakteristikama i adhezijom, i stabilne u atmosferi i korozionom agensu, najvažnije je optimizovati parametre procesa taloženja. Ova optimizacija je esencijalna za korozionu stabilnost prevlake tokom vremena i odnosi se na parametre u vezi sa pripremom površine metala, parametre u vezi sa pripremom rastvora silana kako bi se dostigli optimalni uslovi za maksimalnu hidrolizu i minimalnu kondenzaciju, i parametre u vezi sa stepenom pečenja, koje se smatra ključnim stadijumom za umrežavanje prevlake silana [7]. Raniji radovi su pokazali da alkalna priprema metala daje najbolje rezultate [1,8-12], jer je za vezivanje prevlake silana za metal neophodan što veći broj slobodnih hidroksidnih grupa na površini metala [13]. Takođe, navodi se da je koncentracija rastvora silana najuticajniji faktor na debljinu prevlake, a da pH vrednost i temperatura rastvora silana nemaju uticaj na debljinu prevlake [7,14].

Cilj ovog rada je ispitivanje korozione stabilnosti prevlaka viniltrietoksisilana na aluminijumu u 3 mas. % NaCl i uticaja koncentracije rastvora silana, vremena taloženja i vremena pečenja na elektrohemijske i sorpcione karakteristike i adheziju formiranih prevlaka.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Priprema površine aluminijuma

Pločice aluminijuma čistoće 99,5 % (50 mm x 40 mm x 1 mm, za određivanje adhezije pull-off

testom, 20 mm x 20 mm x 0,23 mm, za elektrohemijska i sorpciona merenja) su odmaščene u alkalnom rastvoru (Tabela 1), tokom 30 s na 65-75 °C, isprane destilovanom vodom i osušene na vazduhu.

Tabela 1 - Sastav rastvora za alkalno odmaščivanje površine aluminijuma

| Komponenta | Koncentracija, g dm ⁻³ |
|------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| NaOH | 7,5 |
| Na ₃ PO ₄ · 12H ₂ O | 45 |
| Na ₂ SiO ₃ | 4 |
| Površinski aktivna materija* | 3 |

* etoksilat nonilfenola sa 9 molekula etilen oksida, dodat u rastvor zagrejan na 40°C

U eksperimentu je korišćen viniltrietsilana (VTES) proizvođača Gelest, Inc., čija je strukturna formula CH₂ = CH Si (OC₂H₅)₃.

Rastvori silana (koncentracija 2 vol. % i 5 vol. %) su pripremljeni rastvaranjem silana u smeši etanola i destilovane vode. Odnos silan/d.voda/etanol je bio 2/6,5/91,5 v/v za rastvorenje silana koncentracije 2 vol. % i 5/5/90 v/v za rastvorenje koncentracije 5 vol. %. pH vrednost za sve ispitivane rastvorenje je bila 5,5. Rastvorenje su kontinualno mešani tokom 1 h i potom ostavljeni na sobnim uslovima tokom 2 dana pre upotrebe, kako bi hidrolizovali u dovoljnom stepenu.

Pripremljene pločice aluminijuma su potapane u rastvor silana tokom 30 s i 10 min. Pločice sa prevlakom su potom vadene iz rastvora i sušene na sobnim uslovima tokom 2 h, a potom pečene na 100 °C (10 min i 30 min).

2.2. Određivanje elektrohemijskih karakteristika prevlaka viniltrietsilana

2.2.1. Metoda potencijal - vreme

Potencijal otvorenog kola, E_{pok}, uzoraka čistog aluminijuma i uzoraka sa prevlakom VTES izloženih dejstvu 3 mas. % NaCl u destilovanoj vodi, je meren pomoću multimetra ISO-TECH, IDM 73. Kao referentna elektroda je korišćena zasićena kalomelova elektroda (ZKE).

2.2.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

U cilju merenja impedancije jednosmerne struje, pločice aluminijuma sa prevlakama VTES su izlagani dejstvu 3 mas. % NaCl u destilovanoj vodi tokom 24 dana. Eksperimentalna ćelija je sadržala sistem od tri elektrode – radna elektroda je bila pločica aluminijuma sa prevlakom silana, u teflon-

skoj ćeliji, kao kontra elektroda je korišćena platinasta mrežica velike radne površine, a kao referentna elektroda je korišćena ZKE. Podaci su sakupljeni na potencijalu otvorenog kola, a korišćeni su PAR 173 potencijostat i PAR 5208 dvofazni lock-in analyzer. Impedansna merenja su izvedena u opsegu frekvencija od 100 kHz do 10 mHz sa amplitudom sinusoidalnog napona od 5 mV.

2.3. Određivanje sorpcionih karakteristika prevlaka viniltrietsilana

Sorpciona merenja gravimetrijskom metodom su izvedena merenjem mase pločica aluminijuma sa prevlakama silana na analitičkoj vagi nakon potapanja u 3 mas. % NaCl na 25 °C. Uzorci su periodično vadeni iz elektrolita i mereni. Merenja su izvedena sa ciljem određivanja koeficijenta difuzije vode kroz prevlake silana.

2.4. Određivanje kvašljivosti površine prevlaka viniltrietsilana vodom

Kvašljivost površine prevlaka viniltrietsilana vodom određena je grafički iz podataka dobijenih primenom metode kapljice [15].

2.5. Određivanje adhezije prevlaka viniltrietsilana

2.5.1. Određivanje adhezije metodom otkidanja

Adhezija prevlaka VTES na aluminijumu je određivana metodom otkidanja, merenjem čvrstoće pri kidanju pomoću Erichsen Adhesionmaster 513 MC/525 MC, pri brzini kidanja od 100 Ns⁻¹, pre izlaganja uzoraka dejstvu 3 mas. % NaCl rastvora ("suva" adhezija), kao i posle pet dana delovanja 3 mas. % NaCl rastvora ("mokra" adhezija).

Prema ISO 4624, pre lepljenja pečatnika na prevlaku silana, pečatnici valjkastog oblika (prečnika osnove 20 mm) su odmaščeni u acetonu, nakon čega je prevlaka silana fino išmirglana (papirom br. 1000) i odmaščena brisanjem acetonom. Korišćeni su cijanoakrilatni lepkovi, Loctite 401 (Henkel) i Super Glue Pen 2.0 (BISON International, Netherlands), kao i dvokomponentni epoksidni lepak Epoxy metal (BISON International, Netherlands). Nakon sušenja lepka tokom 24 h merena je sila kidanja. Za svaki sistem je izvršeno merenje na po 5 uzoraka.

2.5.2. Određivanje adhezije NMP testom

Adhezija prevlaka VTES na aluminijumu je određivana i NMP testom – određivanjem vremena za koje se prevlaka potpuno odvoji od metalnog supstrata, NMPRT (NMP retention time) [16]. Pločice aluminijuma sa prevlakama silana površine 2 cm² su potapani u N-metil pirolidon (NMP) na

60 °C, i mereno je vreme NMPRT. Za svaki sistem eksperiment je ponovljen 5 puta, uz korišćenje svežeg NMP.

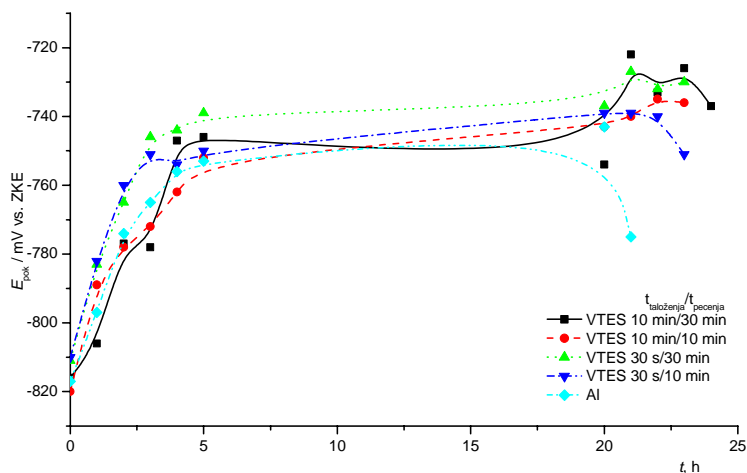
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Elektrohemijske karakteristike prevlaka viniltrietskoksilana

Elektrohemijske karakteristike prevlaka viniltrietskoksilana određivane su dvema metodama: metodom potencijal - vreme i metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije.

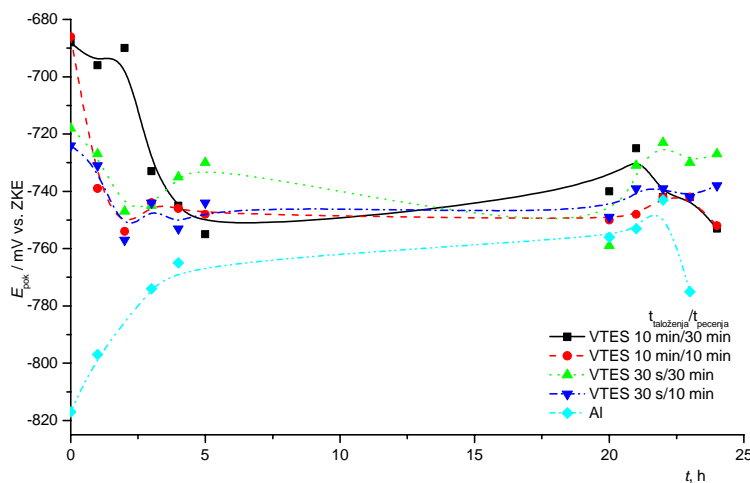
3.1.1. Metoda potencijal - vreme

Na slikama 1 i 2 je prikazana zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{pok} , od vremena delovanja korozionog agensa, za čist aluminijum i prevlake VTES na aluminijumu taložene iz rastvora silana koncentracije 2 vol. % (sl. 1) i rastvora silana koncentracije 5 vol. % (sl. 2), pod različitim uslovima formiranja prevlake. Radi poređenja, na slikama je prikazana i zavisnost potencijala otvorenog kola čistog aluminijuma od vremena delovanja 3 mas. % NaCl.



Slika 1 - Zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{pok} , od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za aluminijum i prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. %

Sa slike 1, poređenjem sa izgledom krive vremenske zavisnosti potencijala otvorenog kola čistog aluminijuma, može se uočiti da krive za prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. % imaju izgled krivih karakterističnih za oksidne filmove na površini metala. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja prevlaka na zavisnost potencijala otvorenog kola od vremena delovanja 3 mas. % NaCl nije uočen.



Slika 2 - Zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{pok} , od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za aluminijum i prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %

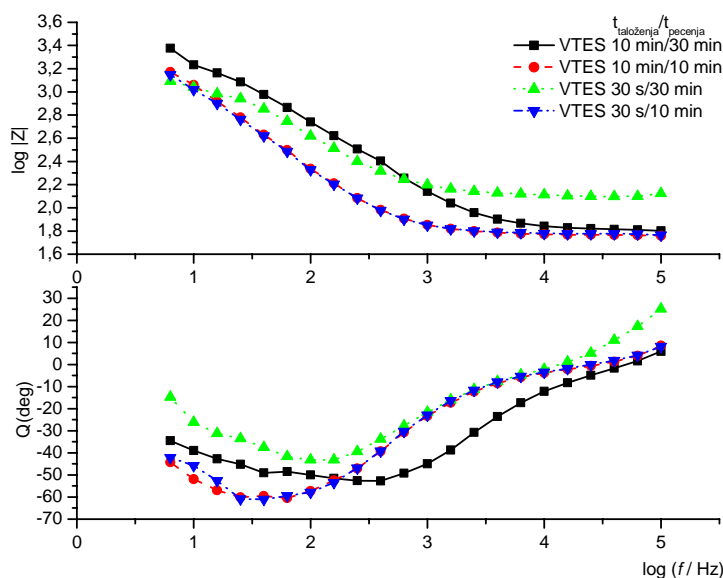
Sa slike 2 uočava se da krive vremenske zavisnosti potencijala otvorenog kola za prevlake viniltrietskoksilana taložene iz 5 vol. % rastvora imaju izgled krivih karakterističnih za barijerne filmove, nezavisno od uslova taloženja prevlake. Naime, tipičan izgled krive vremenske zavisnosti potencijala otvorenog kola, E_{pok} , za barijerne filmove podrazumeva tri dela: početno opadanje vrednosti E_{pok} , potom porast, i na kraju pad potencijala, nakon dostignutog maksimuma, pri čemu se periodom dobrih zaštitnih osobina prevlake smatra vreme do dostizanja maksimuma na krivoj [15].

Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da koncentracija rastvora za taloženje prevlake ima uticaja na vremensku zavisnost potencijala otvorenog kola prevlaka silana, dok vreme

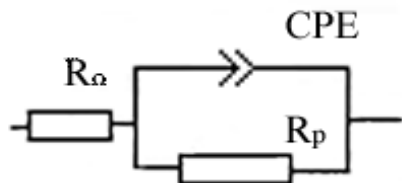
taloženja i pečenja prevlake nemaju uticaj na kvalitet prevlake.

3.1.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Na slici 3 su prikazani Bodeovi (Bode) dijagrami za prevlake VTES taložene pod različitim uslovima iz rastvora koncentracije 5 vol. % posle 24 h izlaganja dejstvu 3 mas. % rastvora NaCl. Sa slike 3 se vidi da najveću korozionu stabilnost pokazuju prevlake viniltrietskoksilana taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % sa vremenom taloženja od 10 min i vremenom pečenja formirane prevlake od 30 min, s obzirom na najveću početnu vrednost logaritamske vrednosti intenziteta vektora frekvencije, $\log |Z|$.



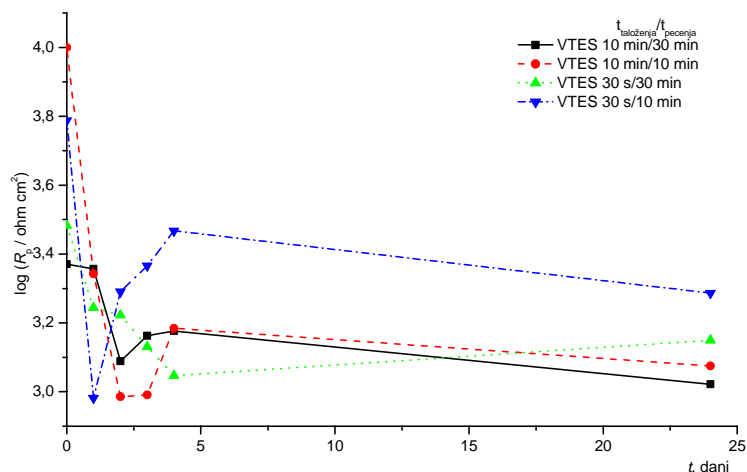
Slika 3. Bodeovi dijagrami za prevlake VTES formirane pod različitim uslovima iz rastvora koncentracije 5 vol. % posle 24 h delovanja 3 mas. % rastvora NaCl



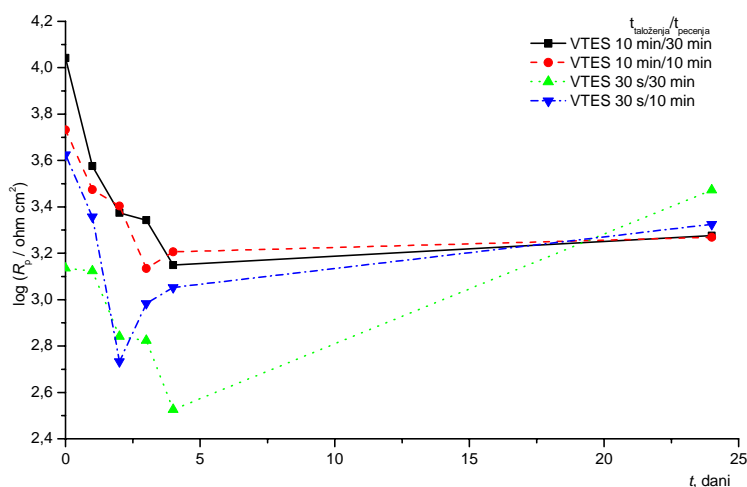
Slika 4. Električno ekvivalentno kolo

Vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , su dobijene fitovanjem podataka dobijenih metodom SEI, u programu ZView2, ekvivalentnim električnim kolom (sl. 4) sa jednom vremenskom konstantom, gde je otpornost elektrolita, $R_Ω$, na red vezana sa paralelnom vezom elementa sa konstantnim faznim uglom, CPE, i otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p .

Na slikama 5 i 6 je prikazana zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. % i 5 vol. %, respektivno.



Slika 5. Zavisnost otpornosti u porama, R_p , od vremena delovanja 3 mas% NaCl za prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. %



Slika 6. Zavisnost otpornosti u porama, R_p , od vremena delovanja 3 mas% NaCl za prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %

Sa slike 5, koja prikazuje vremensku zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za prevlake taložene iz rastvora 2 vol. % koncentracije, može se uočiti da prevlake VTES imaju oblik krivih karakterističnih za barijerne filmove [17]. Naime, inicijalni pad vrednosti otpornosti u porama prevlake, R_p , do dostizanja minimuma podrazumeva prodor molekula elektrolita do supstrata. Porast vrednosti otpornosti R_p posle minimuma se objašnjava popunjavanjem pora prevlake produktima korozije, nastalim u reakciji na površini supstrata, između samog supstrata i elektrolita. Na taj način, produkti korozije formi-

raju pasivni film na površini metala ispod prevlake. Periodom dobre zaštite se smatra vreme potrebno da se dostigne minimum na krivoj $\log R_p$ -t, i što je duži taj period, bolje su zaštitne osobine prevlake [17-19].

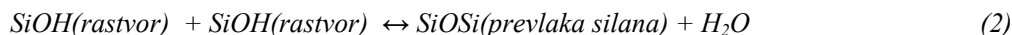
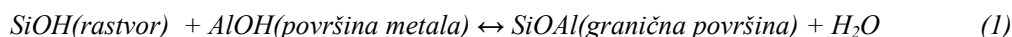
Slika 6 prikazuje vremensku zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za prevlake taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %. Sa slike se može uočiti da prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % takođe imaju oblik krivih karakterističnih za barijerne filmove. Uticaj vremena taloženja i pečenja prevlake na zavisnost $\log R_p$ -t nije uočen.

3.2. Sorpcione karakteristike prevlaka viniltrietskoksilana

Redukovane sorpcione krive za polimerne prevlake na metalnom supstratu prikazuju se kao zavisnost $m_t/m_\infty - t^{1/2} / \delta$, na osnovu jednačine drugog Fikovog zakona difuzije za ravnu ploču i mala vremena. Početna linearna zavisnost ukazuje da se sorpcija može opisati drugim Fikovim zakonom difuzije, pa se iz vrednosti nagiba početnog pravolinijskog dela redukovane sorpcione krive izračunavaju vrednosti koeficijenta difuzije, D, za vodu kroz polimernu prevlaku na ispitivanim supstratima [20].

Pošto se tokom 72 h izlaganja dejstvu 3 mas. % NaCl na 25 °C periodično merena masa prevlaka silana nije promenila, može se zaključiti da ne dolazi do difuzije molekula vode u mikropore polimerne mreže. Izostanak početnog stupnja prodi-

ranja elektrolita u polimerni film – prodiranja vode [21] je posledica hidrofobnosti prevlake. Naime, proces formiranja prevlake silana podrazumeva dva stupnja: u prvom, alkoksi grupe silana hidrolizuju dajući silanolne grupe, koje se u drugom stupnju adsorbuju na površinu metala i vezuju za nju vodoničnim vezama. Posle procesa umrežavanja na povišenoj temperaturi, vodonične veze zamenjuju jake kovalentne metalo-siloksanke veze (MeOSi). Istovremeno, silanolne grupe koje nisu adsorbovane na površini metala, reaguju međusobno, dajući siloksanke veze (SiOSi). Siloksanke veze grade siloksanšku mrežu koja predstavlja osnovnu karakteristiku prevlaka silana: gusto umrežen sistem cikličnih i lančanih siloksanških veza koje prevlaci silana daju osobinu visoke hidrofobnosti. Proces se odvija preko sledećih reakcija [3,22,23]:



Smatra se da se sloj granične površine aluminijum/prevlaka silana sastoji od SiOSi i SiOAl veza formiranih reakcijama kondenzacije SiOH grupa među sobom i između SiOH i AlOH grupa. Takođe se ukazuje [3] da visok stepen umreženosti granične površine daje najvažniji doprinos u zaštiti aluminijuma od korozije, jer površina metala nije više podložna adsorpciji vode, čime je sprečena tendencija metala da korodira u prisustvu vode. Na ovaj način, prevlaka silana deluje kao inhibitor adsorpcije vode [13].

3.3. Kvašljivost površine prevlaka viniltrietskoksilana vodom

Vrednosti ugla kvašenja prevlaka viniltrietskoksilana vodom, dobijene geometrijskom metodom, pod različitim uslovima taloženja prevlake date su u Tabeli 2.

Tabela 2 - Ugao kvašenja prevlaka VTES na aluminijumu vodom, ϕ

| VTES, koncentracija rastvora | Uslovi taloženja prevlake VTES, $t_{taloženja}/t_{pečenja}$ | | | |
|------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------|------------------|--------------------|
| | 30 s/ /10 min | 10 min/ /10 min | 30 s/ /30 min | 10 min/ /30 min |
| | Ugao kvašenja *, $\phi / ^\circ$ | | | |
| 2 vol. % | 82,4 | 80,1 | 71,6 | 71,6 |
| 5 vol. % | 82,7 | 81,3 | 75,4 | 81,0 |

* srednja vrednost četiri merenja

Iz Tabele 2 se vidi da su vrednosti ugla kvašenja prevlaka silana vodom velike, što ukazuje na malu kvašljivost površine prevlake vodom. Rezultati su očekivani, s obzirom na strukturu površine prevlake silana za koju je pokazano da nije ravna, već trodimenzionalna, oblika lotosovog cveta (lotus effect) [24]. Takva struktura površine onemogućava molekulima vode da uđu unutar prevlake, već se molekuli vode nalaze na vrhovima latica. Na taj način prevlake silana samom strukturom štite supstrat od destruktivnih agenasa. Uticaj koncentracije rastvora silana, vremena taloženja i vremena pečenja na vrednosti ugla kvašenja nije primećen.

3.4. Određivanje adhezije prevlaka viniltrietskoksilana

3.4.1. NMP test

N-metil pirolidon je izuzetno polaran rastvarač, zbog čega gradi jake vodonične veze sa organskom prevlakom, difundujući u organsku prevlaku, izazivajući time njeno bubrenje. Posle izvesnog vremena prevlaka će se odvojiti od supstrata, pri čemu duže vreme potrebno da se prevlaka odvoji od podloge ukazuje na njenu bolju adheziju [16].

NMP test je primenjen pre delovanja korozionog agenasa, 3 mas. % NaCl, tj. na "suvoj" prevlaci. NMP test je pokazao dobru adheziju prevlaka VTES na aluminijumu. Na svim prevlakama vinil-

trietoksisilana nije bilo promene tokom jednog sata od početka tretmana rastvorom N-metil piroolidona, na 60°C, što ukazuje na veoma dobro prijanjanje prevlaka VTES na aluminijumu, tj. izuzetno dobru adheziju na graničnoj površini aluminijum-prevlaka.

3.4.2. Metoda otkidanja

Metoda otkidanja (pull-off test) je primenjena za određivanje adhezije prevlaka VTES na aluminijumu. Čvrstoća pri kidanju pre delovanja korozionog agensa nije mogla da se odredi, jer se kidanje uvek događalo na graničnoj površini lepak/prevlaka, i niti u jednom slučaju na graničnoj površini prevlaka/metal. Ovo ukazuje na odličnu adheziju na graničnoj površini prevlaka/aluminijum.

Uticaj vremena delovanja korozionog agensa na adheziju prevlake silana odredivan je izlaganjem nekih od uzoraka 3 mas. % rastvoru NaCl na sobnoj temperaturi tokom 5 dana, posle čega je odredivana tzv. "mokra" adhezija. U Tabeli 3 prikazana je adhezija posle pet dana delovanja agensa korozije.

Tabela 3 - Vrednosti čvrstoće pri kidanju prevlaka VTES taloženih iz 2 i 5 vol. % rastvora, posle 5 dana delovanja 3 mas. % NaCl

| VTES | 2 vol. % | | 5 vol. % | |
|---------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $t_{\text{taloženja}} / t_{\text{pečenja}}$ | 10 min / 30 min | 10 min / 10 min | 10 min / 30 min | 10 min / 10 min |
| Čvrstoća pri kidanju / $N\text{ mm}^{-2}$ | 1,1 | 1,24 | 1,52 | 1,88 |

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 3 može se zaključiti da su izmerene veće vrednosti čvrstoće pri kidanju za prevlake silana dobijenih iz rastvora koncentracije 5 vol. %. Ovo ukazuje na jaču adheziju prevlaka dobijenih iz rastvora veće koncentracije, odnosno na njihovu veću korozionu stabilnost. Ovi rezultati su u saglasnosti sa elektrohemijским merenjima (SEI merenja i određivanje E_{pok}), gde je takođe pokazano da prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % pokazuju bolja zaštitna svojstva.

NMP i pull-off testovi su pokazali veoma dobru adheziju prevlaka viniltrietoksisilana na aluminijumu, nezavisno od parametara taloženja. Ovo se objašnjava potpunom umreženošću prevlake silana, uslovljene SiOSi and SiOAl vezama. Dobijeni

rezultati su u saglasnosti sa sorpcionim merenjima, koja su potvrdila odsustvo difuzije molekula vode i jona elektrolita, i SEI merenjima, koja ukazuju na dugotrajnu zaštitu metala od korozije.

4. ZAKLJUČCI

Elektrohemijske karakteristike prevlaka viniltrietoksisilana (VTES) su određivane metodom merenja zavisnosti potencijala otvorenog kola od vremena delovanja korozionog agensa, 3 mas. % NaCl, i metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije, na osnovu koje su dobijene vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake. Na osnovu oblika krivih vremenskih zavisnosti potencijala otvorenog kola, uočava se uticaj koncentracije rastvora silana: prevlake VTES taložene iz 2 vol. % rastvora imaju oblik krivih karakterističnih za oksidne filmove na površini metala, dok krive za prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % imaju oblik krivih karakterističnih za barijerne polimerne filmove. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja nije uočen na krivama vremenskih zavisnosti potencijala otvorenog kola.

Na osnovu oblika krivih zavisnosti otpornosti elektrolita u porama prevlake može se videti da prevlake VTES taložene iz rastvora obe koncentracije, 2 i 5 vol. %, imaju oblik krivih karakterističnih za barijerne polimerne filmove. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja na vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake nije uočen.

Određivanje sorpcionih karakteristika prevlaka viniltrietoksisilana na aluminijumu ukazuje na nepropustljivost silana za vodu i jone elektrolita zbog njihove hidrofobne strukture.

Metodom merenja ugla kvašenja je određivana kvašljivost površine viniltrietoksisilana vodom. Velike vrednosti ugla kvašenja ukazuju na malu kvašljivost površine VTES vodom, što je u saglasnosti sa rezultatima određivanja sorpcionih karakteristika, zbog velike hidrofobnosti umrežene siloksanske strukture.

Korišćenjem NMP testa i metode otkidanja (pull-off testa) za određivanje adhezije, pokazana je izuzetno dobra "suva adhezija" prevlaka VTES na aluminijumu, nezavisno od uslova taloženja. Na osnovu merenja čvrstoće pri kidanju posle 5 dana delovanja 3 mas. % NaCl pokazano je da prevlake VTES taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % imaju veću čvrstoću pri kidanju u odnosu na prevlake taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. %.

LITERATURA

- [1] M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor, A. Simões, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2927.
- [2] M. F. Montemor, A. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards, *Prog. Org. Coat.* 38 (2000) 17.
- [3] D. Zhu, W. J. van Ooij, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177.
- [4] D. Zhu, W. J. van Ooij, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1113.
- [5] E. P. Pluddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York 1991.
- [6] J. Kim, M. Teo, P. C. Wong, K. C. Wong, K. A. R. Mitchell, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1305.
- [7] B. Chico, M. L. Pérez, D. de la Fuente, M. Morcillo, *EUROCORR* 2005, P-500-9
- [8] D. Zhu, W. J. van Ooij, in: K. L. Mittal (Ed.), *Adhesion Aspects of Polymeric Films*, vol 2, Utrecht, Boston, 2003, p. 81.
- [9] W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M. F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 284.
- [10] M. F. Montemor, A. Rosquist, H. Fagerholm, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 188.
- [11] T. L. Metroke, J. S. Gandhi, A. Appleh, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 231.
- [12] N. Tang, W. J. van Ooij, G. Górecki, *Prog. Org. Coat.* 30 (1997) 255.
- [13] N. K. Bruun, SASAK, Project 7 - Levetid, FORCE Institutet, oktober 1999.
- [14] A. Franquet, H. Terry, J. Vereecken, *Thin Solid Films*, 441 (2003) 76.
- [15] V. B. Mišković-Stanković, *Organske zaštitne prevlake, SITZAMS*, Beograd (2001).
- [16] W. J. van Ooij, R. A. Edwards, A. Sabata, J. Zapia, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (1993) 897.
- [17] V. B. Mišković-Stanković, F. Deflorian, P. L. Bonora, L. Fedrizzi, *J. Serb. Chem. Soc.* 58 (1993) 813.
- [18] V. B. Mišković-Stanković, D. M. Dražić, M. J. Teodorović, *Corros. Sci.* 37 (1995) 241.
- [19] J. B. Zotović, V. B. Mišković-Stanković, M. D. Maksimović, *Zaštita materijala*, 38 (1997) 33.
- [20] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [21] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 183.
- [22] A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 322.
- [23] V. Palanivel, Y. Huang, W. J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153.
- [24] K. C. Chang, Y. K. Chen, H. Chen, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 957.

SUMMARY

CORROSION PROTECTION OF ALUMINUM BY VINYLTRIETHOXYSILANE COATINGS

In this work the influence of the deposition parameters, i.e. silane solution concentration, deposition time and curing time on the corrosion stability of vinyltriethoxysilane (VTES) coatings on aluminum was investigated.

The protective properties of vinyltriethoxysilane coatings on aluminum were investigated during exposure to 3 wt. % NaCl solution using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potential-time measurements, gravimetric liquid sorption measurements and adhesion measurements. It was shown that films deposited from 5 vol. % solution exhibited better corrosion stability, while the deposition time and curing time have no influence on corrosion resistance of VTES coatings.

Key words: *Coatings, vinyltriethoxysilane, corrosion, electrochemical impedance spectroscopy*