

MILICA M. GVOZDENOVIĆ¹
BRANIMIR N. GRGUR¹
ZORICA M.
KAČAREVIĆ-POPOVIĆ²
VESNA B.
MIŠKOVIĆ-STANKOVIĆ¹

¹ Tehnološko-metalurški
fakultet, Beograd

² Institut za nuklearne nauke
"Vinča", Beograd

NAUČNI RAD

667.6-036.7:621.357.7:620.193:669.1

KOROZIONO PONAŠANJE DVOSLOJNE POLIANILIN/EPOKSIDNE PREVLAKE NA MEKOM ČELIKU U 3% RASTVORU NaCl

Koroziono ponašanje i termička stabilnost epoksidnih katarforetskih prevlaka na mekom čeliku i mekom čeliku sa elektrohemijски taloženim polianilinom (PANI) ispitivani su primenom metoda spektroskopije elektrohemijske impedancije i termogravimetrijske analize. PANI film na mekom čeliku je dobijen elektrohemijским taloženjem iz vodenog rastvora 0,5 mol dm⁻³ Na-benzoata i 0,1 mol dm⁻³ anilina pod galvanostatskim uslovima, gustinom struje od $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$. Epoksidne prevlake na mekom čeliku i mekom čeliku sa PANI dobijene su elektroforetskim taloženjem u uslovima konstantnog napona uz mešanje. Pokazano je da dvoslojna PANI/epoksidna prevlaka na mekom čeliku ima značajno veću korozionu stabilnost u 3% rastvoru NaCl u odnosu na epoksidnu prevlaku.

Organske prevlake dobijene katarforetskim taloženjem na metalnom supstratu dobro su poznate kao osnovni sloj u zaštiti od korozije i imaju veliku primenu u različitim industrijskim granama [1]. Zaštita metala od korozije nekom organskom prevlakom objašnjava se barijernim efektom koju ona predstavlja za transport jona, kiseonika i vode, čime se smanjuje brzina korozije osnovnog supstrata [2–4].

Elektroprovodni polimeri, naročito polianilin (PANI), poslednjih godina postaju interesantni u zaštiti od korozije konstrukcionih metala, naročito čelika. Nažalost, tanki filmovi PANI pružaju dobru, ali kratkotrajnu zaštitu. Da bi se povećala zaštita metala od korozije, potrebno je kombinovati osobine elektroprovodnih polimera i klasičnih organskih prevlaka. U literaturi se može naći samo nekoliko radova koji proučavaju koroziono ponašanje ovakvih sistema, sa kontradiktornim zaključcima [5,6]. U našim prethodnim istraživanjima [7] su određeni uslovi elektrohemijske sinteze tankog PANI filma na mekom čeliku. Takođe je pokazano da ovaj film, korišćen kao modifikacija površine mekog čelika pre katarforetskog taloženja epoksidne prevlake, značajno povećava korozionu stabilnost dvoslojne PANI/epoksidne prevlake u razblaženom rastvoru sumporne kiseline [8]. Cilj ovog rada je bio da se ispita koroziono ponašanje dvoslojne PANI/epoksidne prevlake u vodenom rastvoru natrijum-hlorida, kao i njena termička stabilnost.

EKSPERIMENTALNI DEO

Elektrohemijско taloženje polianilina (PANI)

Tanki film PANI na mekom čeliku (pločice dimenzija 20x20x0,25 mm) dobijen je elektropolimerizacijom iz vodenog rastvora 0,5 mol dm⁻³ Na-benzoata i 0,1 mol

dm⁻³ anilina u uslovima konstantne anodne gustine struje od $j = 1,5 \text{ mA cm}^{-2}$ [7]. Pre upotrebe anilin (Aldrich) je destilovan u atmosferi argona, a za pripremanje elektrolita korišćena je bidestilovana voda. Debljina PANI filma je iznosila oko 1,5 μm .

Elektrohemijско taloženje epoksidne prevlake

Epoksidne prevlake na mekom čeliku i mekom čeliku sa filmom PANI (pločice dimenzija 20x20x0,25 mm) dobijene su katarforetskim taloženjem iz vodene emulzije epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom (PPG) u uslovima konstantnog napona uz mešanje. Koncentracija vodene emulzije epoksidne smole u kupatilu za taloženje iznosila je 10 mas.%, pH = 5,7, temperatura je bila 26°C, a napon 250 V [8,9]. Nakon taloženja, uzorci su ispirani destilovanom vodom i sušeni na temperaturi od 180°C tokom 30 min. Izmerena prosečna debljina epoksidne prevlake je iznosila 30 μm .

Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Spektroskopija elektrohemijske impedancije je korišćena za određivanje elektrohemijских karakteristika epoksidne prevlake i dvoslojne PANI/epoksidne prevlake na mekom čeliku. Uzorci su izlagani dejstvu 3 % NaCl u trajanju od 60 dana. Da bi se izbegli efekti ivica, radna površina uzoraka je svedena na površinu od 1 cm² pomoću teflonskog nosača. Kao referentna elektroda korišćena je zasićena kalomelova elektroda (ZKE), dok je pomoćna elektroda bila Pt žica. Impedansna merenja su izvedena na potencijalu otvorenog kola u oblasti frekvencija od 50 mHz do 100 kHz, dok je za frekvencije manje od 5 Hz korišćena Furijeova transformacija (FFT). Za merenja je korišćen PAR 273 potencijostat povezan sa PAR 5301 lock-in pojačivačem, a dobijeni spektri su analizirani odgovarajućom nelinearnom numeričkom metodom [10].

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termička stabilnost i sadržaj vode u epoksidnoj i u dvoslojnoj PANI/epoksidnoj prevlaci određeni su termo-

Adresa autora: V.B. Mišković–Stanković, Tehnološko–metalurški fakultet, Karnegijeva 4, 11000 Beograd;

E–mail: vesna@tmf.bg.ac.yu

Rad primljen: Septembar 21, 2005

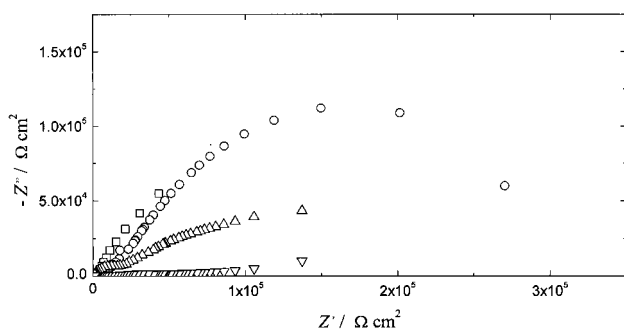
Rad prihvaćen: Oktobar 6, 2005

gravimetrijskom analizom. Čelične pločice sa epoksidnom i PANI/epoksidnom prevlakom su 24 časa držane u 3% NaCl na sobnoj temperaturi, ispirane destilovanom vodom i sušene na vazduhu, a zatim je prevlaka mehaničkim putem skidana sa pločice. Korišćen je Perkin-Elmer TGS-2 instrument, a merenja su izvedena u struji azota protoka $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pri brzini zagrevanja od $10^\circ\text{C min}^{-1}$ u intervalu temperature od 23 do 600°C .

REZULTATI I DISKUSIJA

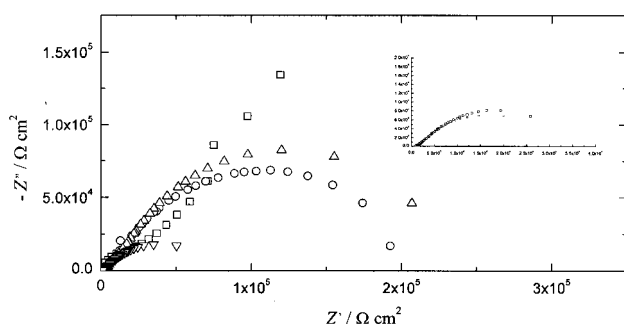
Elektrohemijske karakteristike

Elektrohemijske karakteristike epoksidne prevlake i dvoslojne PANI/epoksidne prevlake na mekom čeliku ispitivane su primenom spektroskopije elektrohemije impedancije. Na slikama 1 i 2 dati su Najkvistovi (Nyquist) dijagrami u kompleksnoj ravni za meki čelik sa epoksidnom prevlakom i meki čelik sa PANI/epoksidnom prevlakom respektivno, za različita vremena izlaganja 3% rastvoru NaCl.



Slika 1. Najkvistovi dijagrami za epoksidnu prevlaku na mekom čeliku posle (□) – 1 h; (O) – 2 dana; (Δ) – 7 dana i (∇) – 14 dana izlaganja 3% rastvoru NaCl.

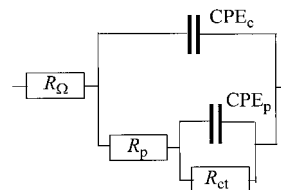
Figure 1. Nyquist plots of the epoxy coating on mild steel after (□) – 1 h; (O) – 2 days; (Δ) – 7 days and (∇) – 14 days of immersion in 3% NaCl.



Slika 2. Najkvistovi dijagrami za dvoslojnu PANI/epoksidnu prevlaku na mekom čeliku posle (□) – 1 h; (O) – 2 dana; (Δ) – 7 dana i (∇) – 14 dana izlaganja 3% rastvoru NaCl. Inset: posle (□) – 28 dana i (o) – 56 dana izlaganja 3% rastvoru NaCl.

Figure 2. Nyquist plots of the duplex PANI/epoxy coating on mild steel after (□) – 1 h; (O) – 2 days; (Δ) – 7 days and (∇) – 14 days of immersion in 3% NaCl. Inset: (□) – 28 days and (o) – 56 days of immersion.

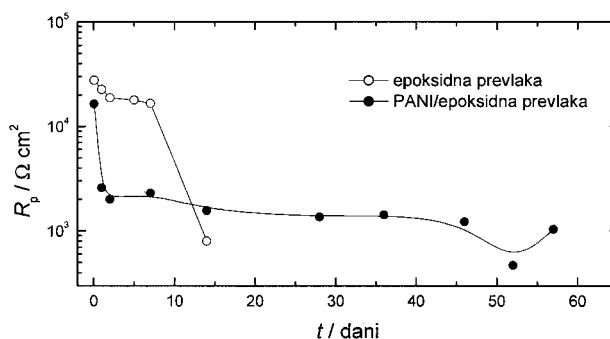
Ako se uporede vrednosti ukupne impedancije mekog čelika sa epoksidnom prevlakom i mekog čelika sa PANI/epoksidnom prevlakom na početku izlaganja 3% rastvoru NaCl, može se uočiti da su one istog reda veličine. Međutim, nakon 14 dana epoksidna prevlaka na mekom čeliku je izgubila svoja zaštitna svojstva (slika 1), a dvoslojna PANI/epoksidna prevlaka je zadržala zaštitna svojstva i nakon 56 dana izlaganja 3% rastvoru NaCl (insert na slici 2). Eksperimentalni podaci dobijeni primenom metode SEI analizirani su pomoću električnog ekvivalentnog kola prikazanog na slici 3.



Slika 3. Električno ekvivalentno kolo
Figure 3. Electrical equivalent circuit

Značenje parametara datog kola su: R_Ω otpornost elektrolita, CPE_c element sa konstantnim faznim uglom, povezan sa kapacitivnošću prevlake, R_p otpornost elektrolita u porama prevlake, CPE_p element sa konstantnim faznim uglom, povezan sa svim frekventno zavisnim elektrohemijskim veličinama, tj. sa kapacitivnošću električnog dvojnog sloja i difuzionim procesima i R_{ct} otpornost prenosa naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit, povezana sa korozionim procesima na dnu pora.

Na slici 4 je prikazana vremenska zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za meki čelik sa epoksidnom prevlakom i meki čelik sa PANI/epoksidnom prevlakom. Može se videti da PANI/epoksidna prevlaka ima značajno duži plato na log $R_p - t$ krivoj u poređenju sa epoksidnom prevlakom, iako su vrednosti R_p manje. S obzirom na to da plato na log $R_p - t$ krivoj



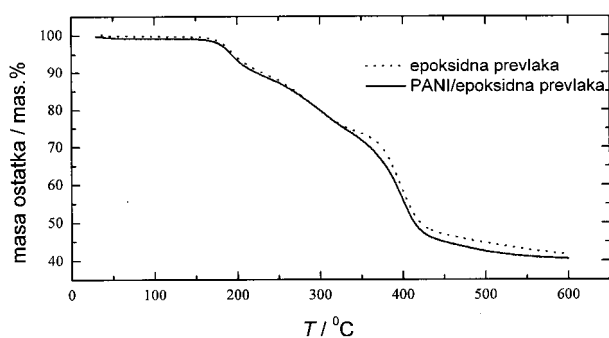
Slika 4. Vremenska zavisnost otpornosti elektrolita u porama, R_p , za epoksidnu prevlaku i dvoslojnu PANI/epoksidnu prevlaku na mekom čeliku u 3% rastvoru NaCl

Figure 4. Time dependences of the pore resistance, R_p , for the epoxy coating and duplex PANI/epoxy coating on mild steel in 3% NaCl

označava period zadržavanja dobrih zaštitnih svojstava organske prevlake [9,11,12], to znači da dvoslojna PANI/epoksidna prevlaka značajno povećava korozionu stabilnost mekog čelika u rastvoru 3% NaCl u poređenju sa epoksidnom prevlakom, zahvaljujući dodatnom barijernom efektu PANI filma.

Sorpcione karakteristike

Da bi se odredile sorpcione karakteristike epoksidne i PANI/epoksidne prevlake korišćene su TG krive (slika 5) u intervalu temperature od 23 do 200°C, iz kojih je određena količina vezane vode u epoksidnoj i u PANI/epoksidnoj prevlaci, kao mera njihove korozivne stabilnosti.



Slika 5. TG krive za epoksidnu prevlaku i dvoslojnu PANI/epoksidnu prevlaku na mekom čeliku posle 1 dana izlaganja 3% rastvoru NaCl (brzina grejanja 10°C min⁻¹).

Figure 5. TG curves of the epoxy coating and duplex PANI/epoxy coating on mild steel, after 1 day of exposure to 3% NaCl (heating rate 10°C min⁻¹).

Na osnovu gubitka mase na temperaturi od oko 50°C (temperatura maksimuma na DTG krivoj) [12–14] izračunato je da je sadržaj vezane vode 0,40 mas% za epoksidnu prevlaku i 0,68 mas% za PANI/epoksidnu prevlaku. Veća količina vezane vode u dvoslojnoj PANI/epoksidnoj prevlaci je u saglasnosti sa njenim manjim vrednostima otpornosti u porama u početnom vremenu izlaganja 3% rastvoru NaCl, dobijenih iz impedansnih merenja.

Termička stabilnost

Termička stabilnost epoksidne prevlake i dvoslojne PANI/epoksidne prevlake je određena na osnovu TG krivih u intervalu temperature od 23 do 600°C (slika 5) i temperature koja odgovara gubitku 40% mase uzorka, T_{40%}, koja predstavlja indikaciju brzine termičke degradacije polimera [15]. Izračunato je da je T_{40%} = 397°C za epoksidnu prevlaku i T_{40%} = 393°C za PANI/epoksidnu prevlaku. Nešto manja termička stabilnost PANI/epoksidne prevlake je posledica njene veće poroznosti u poređenju sa epoksidnom prevlakom. Ovi podaci su u saglasnosti sa većom količinom vezane vode unutar dvoslojne PANI/epoksidne prevlake (dobijeno

iz TGA) i manjom otpornošću elektrolita u porama u početnom vremenu izlaganja korozivnoj sredini (dobijeno iz SEI).

Velika vrednost masenog ostatka na 600°C od oko 40 mas% ukazuje na umreženu strukturu epoksidne i PANI/epoksidne prevlake. Osnovne reakcije pri neoksidativnoj termičkoj degradaciji umreženog epoksidnog polimera su karbonizacija posle poprečnog povezivanja, kidanje lanaca i destrukcija prstenova, ali može doći i do fuzije prstenova koji formiraju ugljenični produkt [15]. Ukoliko je karbonizacija favorizovana u odnosu na raskidanje lanca, gubitak mase je mali [16].

ZAKLJUČAK

Prevlaka PANI na mekom čeliku dobijena je elektrohemijom sintezom iz vodenog rastvora natrijumbenzoata i anilina pod galvanostatskim uslovima. Na mekom čeliku sa prevlakom PANI zatim je elektroforetski taložena epoksidna prevlaka. Na osnovu eksperimentalnih podataka dobijenih spektroskopijom elektrohemijske impedancije i termogravimetrijskom analizom, ispitano je korozivno ponašanje i termička stabilnost epoksidne prevlake i dvoslojne PANI/epoksidne prevlake na mekom čeliku u cilju određivanja uticaja PANI filma na zaštitu mekog čelika od korozije.

Tokom početnog perioda izlaganja rastvoru 3% NaCl, uočene su manje vrednosti otpornosti u porama prevlake, veća količina vezane vode i manja termička stabilnost dvoslojne PANI/epoksidne prevlake u poređenju sa epoksidnom prevlakom, što ukazuje na njenu porozniju strukturu i manju korozivnu stabilnost. Međutim, tokom dužeg izlaganja dejstvu 3% NaCl, skoro nepromenjene vrednosti otpornosti u porama PANI/epoksidne prevlake ukazuju na značajno povećanje njene korozivne stabilnosti kao rezultat dodatnog barijernog efekta PANI filma.

LITERATURA

- [1] F. Beck, Electrodeposition of Paint, in: Comprehensive Treatise of Electrochemistry (Eds. J. O'M. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager and R.E. White) Vol. 2, Plenum Press, New York, 1981, p. 537.
- [2] U. Rammelt and G. Reinhard, Prog. Org. Coat. **21** (1992) 205.
- [3] F. Deflorian, L. Fedrizzi and P.L. Bonora, Corrosion **50** (1994) 113.
- [4] E.P.M. Van Westing, G.M. Ferrari and J.H.W. De Wit, Corros. Sci. **37** (1994) 957.
- [5] D.E. Tallman, G. Springs, A. Dominis and G.G. Wallace, J. Solid State Electrochem. **6** (2002) 73.
- [6] D.E. Tallman, G. Springs, A. Dominis and G.G. Wallace, J. Solid State Electrochem. **6** (2002) 85.
- [7] M.M. Popović and B.N. Grgur, Synth. Met. **143** (2004) 191.
- [8] M.M. Popović, B.N. Grgur and V.B. Mišković-Stanković, Prog. Org. Coat. **52** (2005) 359.
- [9] V.B. Mišković-Stanković, D.M. Dražić, M.J. Teodorović, Corros. Sci. **37** (1995) 241.
- [10] B. Boukamp, Solid State Ionics **20** (1986) 31.

- [11] V.B. Mišković–Stanković, D.M. Dražić, Z. Kačarević–Popović, *Corros. Sci.* **38** (1996) 1513.
- [12] V.B. Mišković–Stanković, J.B. Zotović, Z. Kačarević–Popović, M.D. Maksimović, *Electrochim. Acta.* **44** (1999) 4269.
- [13] J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, Z. Kačarević–Popović, *Prog. Org. Coat.* **45** (2002) 379.
- [14] J.B. Bajat, V.B. Mišković–Stanković, Z. Kačarević–Popović, *Prog. Org. Coat.* **47** (2003) 49.
- [15] V.V. Korshak, *The Chemical Structure and Thermal Characterization of Polymers*, Keter Press, Jerusalem, 1971.
- [16] I. Mita, *Effect of Structure on Degradation and Stability of Polymers*, in: *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers* (Ed. H.G. Jellineck), Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 277.

SUMMARY

CORROSION BEHAVIOR OF DUPLEX POLYANILINE/EPOXY COATING ON MILD STEEL IN 3% NaCl

(Scientific paper)

Milica M. Gvozdencović¹, Branimir N. Grgur¹, Zorica M. Kačarević–Popović², Vesna B. Mišković–Stanković¹
¹Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade, ²Institute of Nuclear Sciences "Vinča", Belgrade

The corrosion behavior and thermal stability of epoxy coatings electrodeposited on mild steel and on mild steel with electrochemically deposited polyaniline (PANI) film were investigated by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and thermogravimetric analysis (TGA). The aim of the paper was to present new findings on the corrosion protection of mild steel by a duplex PANI/epoxy coating in 3% NaCl solution and to determine the effect of thin PANI film on the protective properties of the coating.

PANI film was deposited electrochemically on mild steel from an aqueous solution of 0.5 mol dm⁻³ sodium benzoate and 0.1 mol dm⁻³ aniline, at a constant current density of 1.5 mA cm⁻². Non-pigmented epoxy coatings on mild steel and on mild steel with PANI film were obtained by cathodic electrodeposition at constant voltage and stirring conditions. The resin concentration in the electrodeposition bath was 10 wt.% solid dispersion in water at pH 5.7. The applied voltage was 250 V, the temperature 26°C and the deposition time 3 min.

It was shown that thin PANI film could be used to modify the surface of mild steel prior to epoxy coating deposition, due to the increased corrosion protection of a duplex PANI/epoxy coating comparing to an epoxy coating on mild steel in 3% NaCl solution.

Key words: Polyaniline • Electrodeposition • Epoxy coatings • Corrosion • Thermal stability •

Ključne reči: Polianilin • Elektrohemijsko taloženje • Epoksidne prevlake • Korozija • Termička stabilnost •