

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

Originalni naučni rad
UDC:620.4.5.197.6:667.637.2.4-036.8=861

Elektrohemijske i sorpcione karakteristike prevlaka metakriloksiopropiltrimetoksisilana

Cilj ovog rada je ispitivanje uticaja parametara taloženja prevlake (koncentracija rastvora silana, vreme taloženja i vreme pečenja) na elektrohemijske i sorpcione karakteristike prevlaka metakriloksiopropiltrimetoksisilana (MAPT) na aluminijumu.

Elektrohemijske i sorpcione karakteristike prevlaka metakriloksiopropiltrimetoksisilana na aluminijumu su ispitivane 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 metakriloksiopropiltrimetoksisilana taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %, a da vreme taloženja i vreme pečenja prevlaka nemaju uticaja na njihova zaštitna svojstva.

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

1. UVOD

Kontakt nekih metala, kakav je aluminijum, sa atmosferskim vazduhom ima za posledicu stvaranje oksidnog filma na površini metala koji ih delimično štiti od korozije. U uslovima agresivnijim od atmosferskih, neophodna je dodatna zaštita, koja se postiže najčešće organskim prevlakama. Poboljšanje adhezije organskih prevlaka i dodatna zaštita se obezbeđuju prethodnom pripremom površine, tj. formiranjem međuslojeva.

Jedan od netoksičnih načina pripreme površine je baziran na korišćenju organosilanskih vezujućih agenasa. Organosilani su poznati već duže vreme zbog svojih dobrih adhezionih karakteristika [1]. U novije vreme predlaže se upotreba organosilana kao inhibitora korozije za različite supstrate – aluminijum i legure, bakar, gvožđe, cink i legure magnezijuma [2,3]. Smatra se da formirani zaštitni film silana smanjuje koroziju metala ispod samog filma, i poboljšava adheziju organskih prevlaka, čak i više nego hromatne prevlake, koje su doskora smatrane najefikasnijim, a sada se postepeno eliminišu iz upotrebe zbog toksičnosti.

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-, mer

kapto-, 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.

Silani mogu da deluju kao vezujuće komponente duž organsko-neorganskih graničnih površina, ukoliko se pravilno upotrebe. U brojnim istraživanjima su pokazani različiti efekti upotrebe silana. Nađeno je da prevlake polimerizovanih alkoksilana poboljšavaju zaštitu od korozije, pa se pretpostavlja da negativno naelektrisanje alkoksilana inhibira tačkastu koroziju, zahvaljujući elektrostatičkom odbijanju hloridnih anjona, dok pozitivno naelektrisani aminosilani (npr. γ -aminopropiltrimetoksisilan, γ -APS) ubrzavaju tačkastu koroziju, zbog privlačenja ovih jona [4,5].

Osim poboljšanja adhezije, silani mogu da doprinesu zaštiti od korozije svojim barijernim karakteristikama. I adhezija i barijerne karakteristike variraju sa vremenom izlaganja dejstvu vazduha ili vodenih rastvora, jer su siloksanske veze, uključujući i metalosiloksanske veze, MeOSi, podložne hidrolizi. Hidroliza i fotohemijske reakcije prouzrokovane UV zračenjem mogu dovesti do hemijskih transformacija prevlaka silana, a vremenom i do degradacije prevlake [4].

Prevlake silana se različitim postupcima nanose na metal, a zatim dolazi do umrežavanja na povišenoj temperaturi (pečenje), kako bi se osigurala kondenzacija do siloksana i polisiloksana, $(SiOSi)_n$, i/ili polimerizacija, u cilju uklanjanja vode.

Adresa autora: Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd, E-mail: vesna@tmf.bg.ac.yu (Vesna Mišković-Stanković)

Kontrola uslova nanošenja prevlake je ključna za kasniji njen kvalitet, i podrazumeva kontrolu različitih parametara: pripreme površine supstrata, koncentracije, pH vrednosti i temperature rastvora silana, vremena i temperature pečenja. Pokazano je [2,6-10] da alkalna priprema površine metala daje najbolje rezultate, jer je za vezivanje prevlake silana za metal neophodan što veći broj slobodnih hidroksidnih grupa na površini metala [11].

Cilj ovog rada je ispitivanje korozione stabilnosti prevlaka metakriloksipropil-trimetoksisilana na aluminijumu u 3 mas. % NaCl rastvoru i uticaja koncentracije, 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 odmašćene 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 odmašćivanje 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 metakriloksipropiltrimetoksisilan (MAPT) proizvođača Gelest, Inc., čija je strukturna formula CH₂ = C (CH₃) COO (CH₂)₃ Si (OCH₃)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 rastvore silana koncentracije 2 vol. % i 5/5/90 v/v za rastvore koncentracije 5 vol. %. pH vrednost za sve ispitivane rastvore je bila 5,5. Rastvori 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 vađene iz rastvora i sušene na

sobnim uslovima tokom 2 h, a potom pečene na 100 °C (tokom 10 min i 30 min).

2.2. Određivanje elektrohemijskih karakteristika prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana

2.2.1. Metoda potencijal - vreme

Potencijal otvorenog kola, E_{pok}, uzoraka čistog aluminijuma i uzoraka sa prevlakom MAPT 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 silana su izlagane 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 teflonskoj 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 metakriloksipropiltrimetoksisilana

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 vađeni iz elektrolita i mereni. Merenja su izvedena sa ciljem određivanja koeficijenta difuzije vode kroz prevlake silana.

2.4. Određivanje kvašljivosti površine prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana vodom

Kvašljivost površine prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana vodom određena je grafički iz podataka dobijenih primenom metode kapljice [12].

2.5. Određivanje adhezije prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana

2.5.1. Određivanje adhezije metodom otkidanja

Adhezija prevlaka MAPT 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 odmašćeni u acetonu, nakon čega je prevlaka silana fino išmirglana (papirom br. 1000) i odmašćena 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 MAPT na aluminijumu je određivana i NMP testom – određivanjem vremena za koje se prevlaka potpuno odvoji od metalnog supstrata, NMPRT (NMP retention time) [13]. Pločice aluminijuma sa prevlakama silana površine 2 cm² su potapane 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.

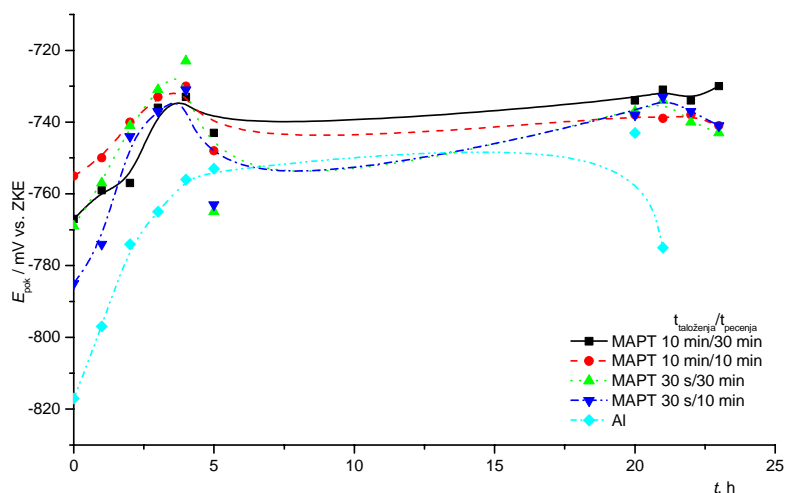
3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Elektrohemijske karakteristike prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana

Elektrohemijske karakteristike prevlaka MAPT 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 aluminijum sa prevlakama MAPT taloženim 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.

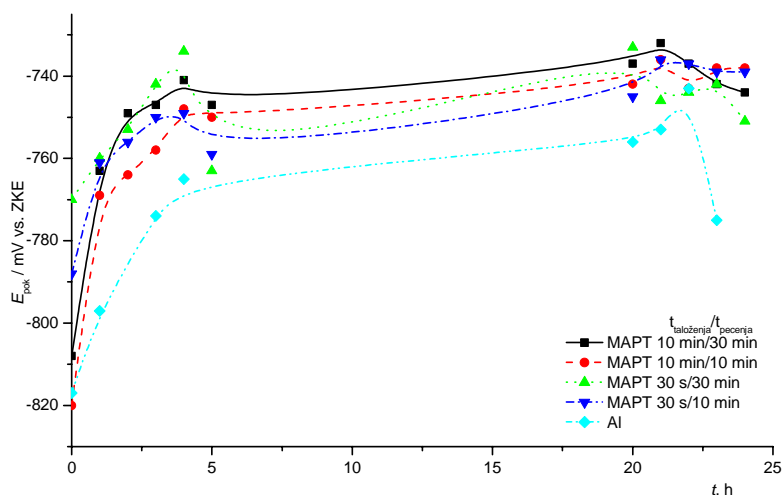


Slika 1. Zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{pok} , od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za aluminijum i prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. %

Sa slika 1 i 2, poređenjem sa izgledom krive čistog aluminijuma, može se uočiti da krive zavisnosti potencijala otvorenog kola, E_{pok} , za prevlake MAPT taložene iz rastvora obe koncentracije imaju oblik krivih karakterističnih za oksidne filmove na površini metala. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja prevlake na zavisnost

potencijala otvorenog kola prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana od vremena delovanja 3 mas. % NaCl nije uočen.

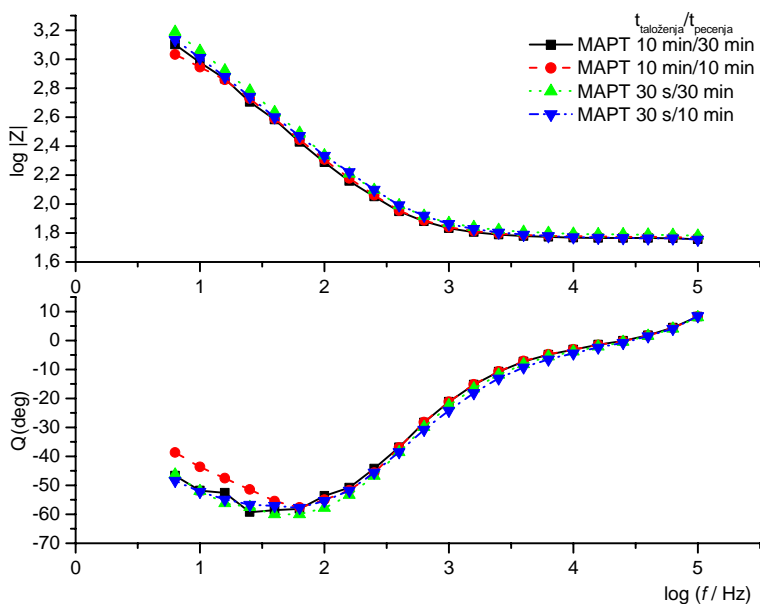
S obzirom da je metoda potencijal - vreme kvalitativna metoda, rezultati dobijeni ovom metodom su poređeni sa rezultatima dobijenim metodom SEI.



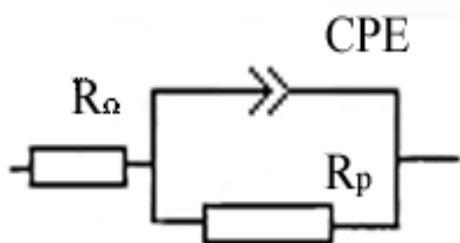
Slika 2. Zavisnost potencijala otvorenog kola, E_{pok} , od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za aluminijum i prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %

3.1.2. Spektroskopija elektrohemijske impedancije

Na slici 3 su prikazani Bodeovi (Bode) dijagrami za prevlake MAPT taložene pod različitim uslovima iz rastvora koncentracije 5 vol. % posle 24 h izlaganja dejstvu 3 mas. % NaCl. Sa slike 3 se vidi da prevlake metakriloksipropiltrimetoksisilana, nezavisno od uslova taloženja, pokazuju slično ponašanje, s obzirom na isti red veličine logaritamskih vrednosti intenziteta vektora frekvencije, $\log |Z|$. Bodeovi dijagrami prevlaka MAPT pokazuju istu međusobnu sličnost u ponašanju i nakon dužeg izlaganja dejstvu 3 mas. % NaCl.



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

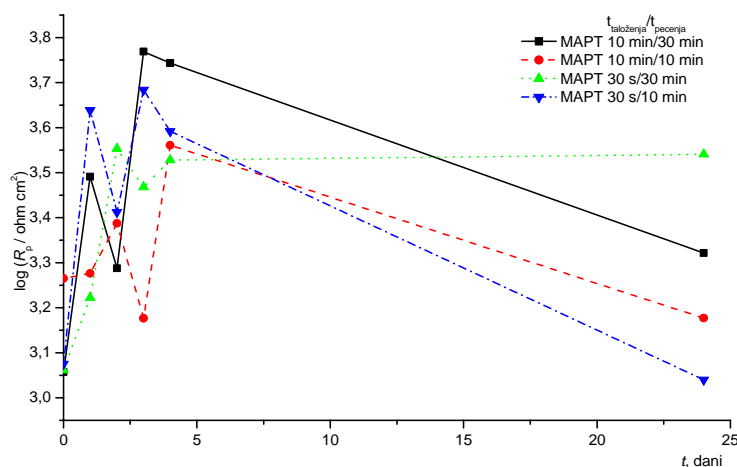


Slika 4. Električno ekvivalentno kolo

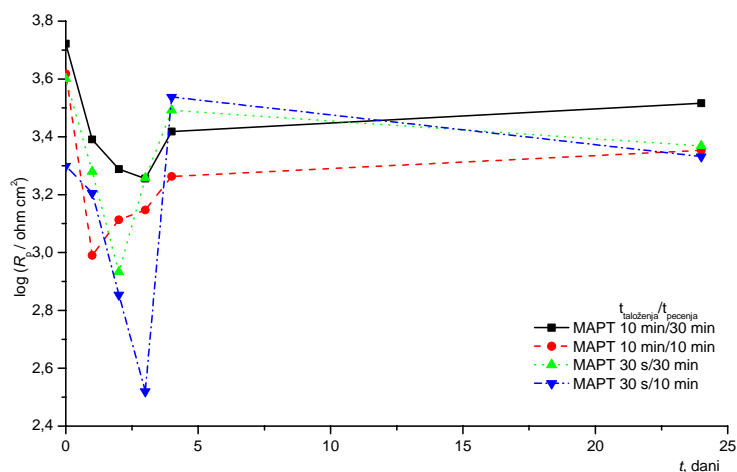
Vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , su dobijene fitovanjem podataka dobijenih metodom SEI, u programu ZView2, ekvivalentnim električnim kolom (sl. 4) sa jednom vre-

menском 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. % rastvora NaCl za prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. % i 5 vol. %, respektivno. Sa slike 5 se uočava da vremenske zavisnosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , za prevlake metakriloksipropiltrimetoksisilana taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. % imaju oblik karakterističan za prevlake elektroprovodnih polimernih filmova[14]



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



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

Sa slike 6 se može uočiti da krive za prevlake MAPT taložene iz 5 vol. % rastvora imaju oblik karakterističan za barijerne filmove [15]. Naime, inicialni pad vrednosti otpornosti u porama prevlake, R_p , do dostizanja minimuma podrazumeva prodor 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 formiraju 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 [15,16].

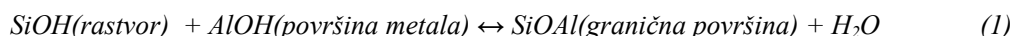
Upoređujući krive $\log R_p-t$ za prevlake MAPT taložene iz 2 i 5 vol. % rastvora (sl. 5 i 6) može se uočiti uticaj koncentracije rastvora silana na vremensku zavisnost otpornosti elektrolita u porama prevlake: prevlake taložene iz 2 vol. % rastvora pokazuju karakteristike elektroprovodnih polimernih filmova, dok prevlake taložene iz 5 vol. % rastvora pokazuju karakteristike barijernih filmova. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja na krivama zavisnosti $\log R_p-t$ nije uočen.

3.2. Sorpcione karakteristike prevlaka metakriloksipoltrimetoksisilana

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 [17].

S obzirom na to da 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 prodiranja vode u mikropore polimerne mreže. U slučaju MAPT prevlaka, početni stupanj prodiranja elektrolita u polimerni film – difuzija molekula vode [18] je izostao, što 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 umrežavanja na povišenoj temperaturi, vodonične veze zamenjuju jake kovalentne metalo-siloksanske veze, MeOSi. Istovremeno, silanolne grupe koje nisu adsorbovane na površini metala, reaguju međusobno, dajući siloksanske veze, SiOSi. Siloksanske veze grade siloksansku mrežu koja predstavlja osnovnu karakteristiku prevlaka silana: gusto umrežen sistem cikličnih i lančanih siloksanskih veza koje prevlaci silana daju osobinu visoke hidrofobnosti. Proces se odvija preko sledećih reakcija [5,19,20]:



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 [5] 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 [11].

3.3. Kvašljivost površine prevlake metakriloksipoltrimetoksisilana vodom

Vrednosti ugla kvašenja prevlaka metakriloksipoltrimetoksisilana, dobijene geometrijskom metodom, date su u Tabeli 2.

Tabela 2. Ugao kvašenja prevlaka MAPT na aluminijumu vodom, φ

| MAPT, koncentracija rastvora | Uslovi taloženja prevlake MAPT, $t_{taloženja}/t_{pečenja}$ | | | |
|------------------------------|---|--------------------|------------------|--------------------|
| | 30 s/ /10 min | 10 min/ /10 min | 30 s/ /30 min | 10 min/ /30 min |
| | Ugao kvašenja *, φ / ° | | | |
| 2 vol. % | 67,5 | 68,4 | 63,7 | 72,0 |
| 5 vol. % | 60,4 | 69,3 | 58,1 | 59,3 |

* srednja vrednost četiri merenja

Iz dobijenih podataka za ugao kvašenja može se uočiti mala kvašljivost površine prevlake MAPT vodom. Uticaj vremena taloženja i vremena pečenja na vrednost ugla kvašenja nije primećen.

3.4. Određivanje adhezije prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana

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 [13].

NMP test je primenjen pre delovanja korozionog agensa, 3 mas. % NaCl, tj. na "suvoj" prevlaci. NMP test je pokazao dobru adheziju prevlaka MAPT na aluminijumu: na svim uzorcima nije bilo promene na prevlaci tokom jednog sata od početka tretmana rastvorom N-metil pirolidona, na 60°C, što ukazuje na veoma dobro prijanjanje prevlaka MAPT 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 MAPT na aluminijumu. Čvrstoća pri kidanju pre delovanja 3 mas. % NaCl 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 "suvu" adheziju na graničnoj površini prevlaka/aluminijum.

Da bi se odredio uticaj vremena delovanja korozionog agensa na adheziju prevlake MAPT neki od uzoraka su izlagani 3 mas. % rastvoru NaCl na sobnoj temperaturi u periodu od 5 dana i posle toga je određivana tzv. "mokra" adhezija. U Tabeli 3 prikazana je adhezija posle pet dana delovanja agensa korozije.

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

| MAPT | 2 vol. % | | 5 vol. % | |
|---|---|-------------------|--------------------|--------------------|
| | $t_{\text{taloženja}} / t_{\text{pečenja}}$ | 10 min/ 10 min | 10 min/ /30 min | 10 min/ /10 min |
| Čvrstoća pri kidanju / N mm ⁻² | 1,2 | 1,08 | 1,45 | 1,40 |

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 MAPT taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % pokazuju bolja zaštitna svojstva. Može se takođe zaključiti da duže vreme pečenja neznatno povećava adheziju prevlake MAPT, za obe ispitivane koncentracije silana.

NMP i pull-off testovi su pokazali veoma dobru adheziju prevlaka metakriloksipropil-trimetoksisilana na aluminijumu, nezavisno od uslova 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

Prevlake metakriloksipropiltrimetoksisilana (MAPT) na aluminijumu su formirane taloženjem iz rastvora 2 i 5 vol. %, uz variranje vremena taloženja (30 s, 10 min) i vremena pečenja prevlake na 100 °C (10 min, 30 min).

Elektrohemijske karakteristike prevlaka MAPT su određivane metodom merenja zavisnosti potencijala otvorenog kola od vremena delovanja korozionog agensa, 3 mas. % NaCl, i metodom spektroskopije elektrohemijiske impedancije, na osnovu koje su dobijene vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake. Na osnovu oblika krivih zavisnosti potencijala otvorenog kola od vremena delovanja 3 mas. % NaCl za prevlake koje su taložene iz 2 i 5 vol. % rastvora ne uočava se uticaj koncentracije rastvora silana na zaštitna svojstva prevlake: prevlake MAPT taložene iz rastvora obe koncentracije imaju oblik krivih karakterističnih za oksidne filmove. Vreme taloženja i vreme pečenja prevlake, takođe, ne utiču na vrednost potencijala otvorenog kola prevlake.

Na osnovu oblika krivih zavisnosti otpornosti elektrolita u porama prevlake može se uočiti uticaj koncentracije rastvora silana na zaštitna svojstva prevlake: prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. % imaju oblik krivih karakterističnih za elektroprovodne polimerne filmove, a iste prevlake taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % imaju oblik krivih karakterističnih za barijerne polimerne filmove, što ukazuje na to da bolja zaštitna svojstva pokazuju prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. %. Uticaj

vremena taloženja i vremena pečenja na vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake nije uočen.

Određivanje sorpcionih karakteristika prevlaka metakriloksipropiltrimetoksisilana na aluminijumu pokazuje da ne dolazi do promene mase tokom delovanja korozionog agensa, nezavisno od parametara taloženja, što ukazuje na nepropustljivost silana zbog hidrofobne strukture.

Metodom merenja ugla kvašenja je određivana kvašljivost površine metakriloksipropil-trimetoksisilana vodom. Velike vrednosti ugla kvašenja ukazuju na malu kvašljivost površine silana 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 MAPT na aluminijumu, nezavisno od uslova taloženja. Na osnovu merenja čvrstoće pri kidanju posle 5 dana delovanja 3 mas. % NaCl pokazano je da prevlake MAPT taložene iz rastvora koncentracije 5 vol. % imaju veću čvrstoću pri kidanju u odnosu na prevlake taložene iz rastvora koncentracije 2 vol. %.

LITERATURA:

- [1] E. P. Pluddemann, *Silane Coupling Agents*, Plenum Press, New York 1991.
- [2] M. G. S. Ferreira, R. G. Duarte, M. F. Montemor, A. Simões, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 2927.
- [3] M. F. Montemor, A. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Williams, H. Edwards, *Prog. Org. Coat.* 38 (2000) 17.
- [4] J. Flis, M. Kanoza, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2338.
- [5] D. Zhu, W. J. van Ooij, *Corros. Sci.* 45 (2003) 2177.
- [6] D. Zhu, W. J. van Ooij, in: K. L. Mittal (Ed.), *Adhesion Aspects of Polymeric Films*, vol 2, Utrecht, Boston, 2003, p. 81.
- [7] W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M. F. Montemor, *Surf. Coat. Technol.* 192 (2005) 284.
- [8] M. F. Montemor, A. Rosquist, H. Fagerholm, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 51 (2004) 188.
- [9] T. L. Metroke, J. S. Gandhi, A. Apbleh, *Prog. Org. Coat.* 50 (2004) 231.
- [10] N. Tang, W. J. van Ooij, G. Górecki, *Prog. Org. Coat.* 30 (1997) 255.
- [11] N. K. Bruun, SASAK, Project 7 - Levetid, FORCE Instituttet, oktober 1999.
- [12] V. B. Mišković-Stanković, *Organske zaštitne prevlake*, SITZAMS, Beograd (2001).
- [13] W. J. van Ooij, R. A. Edwards, A. Sabata, J. Zappia, *J. Adhesion Sci. Technol.* 7 (1993) 897.
- [14] M. M. Popović, B. N. Grgur, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.* 52 (2005) 359.
- [15] V. B. Mišković-Stanković, F. Deflorian, P. L. Bonora, L. Fedrizzi, *J. Serb. Chem. Soc.* 58 (1993) 813.
- [16] V. B. Mišković-Stanković, D. M. Dražić, M. J. Teodorović, *Corros. Sci.* 37 (1995) 241.
- [17] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [18] J. B. Bajat, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.* 49 (2004) 183.
- [19] A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 322.
- [20] V. Palanivel, Y. Huang, W. J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.* 53 (2005) 153.

SUMMARY

ELECTROCHEMICAL AND SORPTION CHARACTERISTICS OF METACRYLOXYPROPYLTRIMETHOXYSILANE COATINGS

The aim of this work was to investigate the influence of deposition parameters (silane solution concentration, deposition time, curing time) on electrochemical and sorption characteristics of metacryloxypropyltrimethoxysilane (MAPT) coatings on aluminum.

The electrochemical and sorption characteristics of metacryloxypropyltrimethoxysilane 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. The coatings deposited from 5 vol. % solution exhibited better corrosion stability, while the deposition time and curing time have no influence on protective properties of MAPT coatings.

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