

ODREĐIVANJE ZAŠTITNIH SVOJSTAVA POLIMERNIH PREVLAKA DOBIJENIH POSTUPKOM ELEKTROFORETSKOG TALOŽENJA

Na osnovu rezultata dobijenih iz spektroskopije elektrohemijske impedancije, termogravimetrijske analize, diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, sorpcionih merenja i optičke mikroskopije, ispitivana je koroziona stabilnost polimernih prevlaka i pretpostavljen je mehanizam prodiranja elektrolita kroz njih. U prvom stupnju dolazi do absorpcije molekula vode koji difunduju u mikropore polimerne mreže prema Fikovom zakonu difuzije. U drugom stupnju molekuli vode i joni prodiru kroz makropore u prevlaci do metalne osnove, što dovodi do degradacije prevlake i procesa korozije na supstratu. Takođe su određeni oblik i dimenzije provodnih makropora i izračunat je sadržaj elektrolita u prevlaci.

Opšte je prihvaćeno shvatanje da polimerne prevlake na površini metala obezbeđuju zaštitu od korozije tako što predstavljaju barijerni sloj za jonski transport i električnu provodljivost u uslovima delovanja korozionog agensa, gde sorpcija i transport naelektrisanih (joni) i nenaelektrisanih čestica (voda, kiseonik) utiču na korozionu stabilnost zaštitnog sistema polimerna prevlaka-metal. Sa produžavanjem vremena delovanja korozionog agensa dolazi do postepenog slabljenja barijernog sloja kako voda, kiseonik i joni prodiru kroz prevlaku. Kao posledica toga, u prevlaci nastaju sporadična, elektrolitom aktivirana, provodna područja (provodni kanali ili provodne "staze") koja kroz prevlaku stižu do metala, gde dolazi do elektrohemijskih reakcija na graničnoj površini metal-elektrolit [1-5].

Svojstva zaštitnog sistema polimerna prevlaka-metal zavise od mnogih faktora: a) kvaliteta prevlake, tj. njenog hemijskog sastava, sorpcionih karakteristika, propustljivosti za vodu, kiseonik i jone elektrolita, adhezije; b) karakteristika površine metala i modifikacije površine metala i c) karakteristika granice faza prevlaka-metal [6, 7]. Pokazano je da su sorpcija vode i prodiranje jona kroz prevlaku posebno važni faktori koji određuju korozionu stabilnost polimernih prevlaka i da je pri tome difuzija glavni proces kojim se odigrava transport vode i jona kroz prevlaku [8, 9].

EKSPERIMENTALNI DEO

Zaštitne epoksidne prevlake na čeliku dobijene su postupkom kataforetskog taloženja iz rastvora polimera na bazi epoksidne smole modifikovane aminom i izocijanatom, pri sledećim uslovima taloženja: koncentracija polimera u rastvoru 10 mas%, napon 250 V, temperatura 26°C i vreme 3 min [10, 11]. Posle sušenja na 180°C u

toku 30 min u cilju formiranja umrežene strukture, prevlake su izlagane dejstvu različitih korozivnih agenasa (H₂O, 3% NaCl, 3% Na₂SO₄ i 3% Na so 2-naftol-3,6 disulfonske kiseline) na različitim temperaturama.

Za ispitivanje korozivne stabilnosti dobijenih prevlaka korišćene su sledeće metode: a) spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI), za određivanje elektrohemijskih osobina prevlake (otpornost, kapacitivnost i relativna permitivnost); b) termogravimetrijska analiza (TGA), za određivanje sadržaja elektrolita u prevlaci; c) gravimetrijska metoda određivanja sorpcionih karakteristika prevlake; d) diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC), za određivanje entalpije isparavanja elektrolita i sadržaja elektrolita u prevlaci; e) optička mikroskopija za određivanje dimenzija i raspodele pora po dubini prevlake.

Impedansna merenja su izvedena u 3% rastvoru NaCl na potencijalu otvorenog kola, sa amplitudom naimeničnog napona od 5 mV i u opsegu frekvencije od 100 kHz do 10 mHz. Korišćene su zasićena kalomelova elektroda kao referentna i platinska mrežica kao suprotna elektroda.

TG merenja su izvedena u opsegu temperature od 20 do 600°C, u struji azota pri brzini grejanja 10 °C min⁻¹, posle različitog vremena delovanja 3% rastvora NaCl.

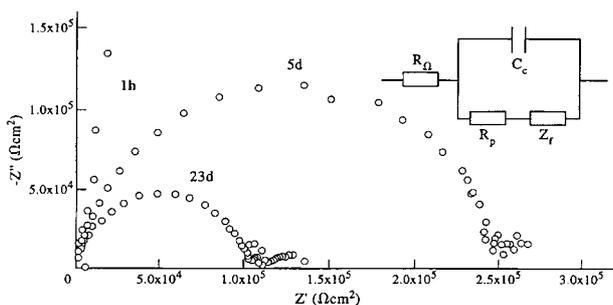
Sorpcione krive su dobijene gravimetrijskom metodom, periodičnim merenjem mase prevlake na analitičkoj vagi, u različitim korozivnim agensima i na različitim temperaturama. Na osnovu sorpcionih krivih izračunate su vrednosti koeficijenata difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku u različitim korozivnim agensima.

DSC merenja su izvedena u opsegu temperature od 18 do 110°C, u struji azota pri brzini grejanja 5°C min⁻¹, posle 7 dana delovanja različitih korozivnih agenasa.

Analiza površine optičkom mikroskopijom pri uvećanju 50X (Quantimet 520 Image Analyzer) na različitim slojevima prevlake po njenoj dubini, omogućila je određivanje dimenzija i raspodele pora po dubini prevlake.

REZULTATI I DISKUSIJA

Na slici 1 prikazani su impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni za epoksidnu kataforetsku prevlaku na čeliku posle različitog vremena delovanja 3% rastvora NaCl i opšte ekvivalentno električno kolo za sistem metal-polimerna prevlaka u elektrolitu, gde je R_{Ω} otpornost elektrolita, R_p otpornost elektrolita u porama prevlake, C_c kapacitivnost prevlake i Z_f impedancija koja predstavlja faradejske reakcije na graničnoj površini metal-elektrolit ispod prevlake.



Slika 1. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni za epoksidnu kataforetsku prevlaku na čeliku posle različitog vremena delovanja 3% rastvora NaCl i opšte ekvivalentno električno kolo za sistem metal-polimerna prevlaka.[14]

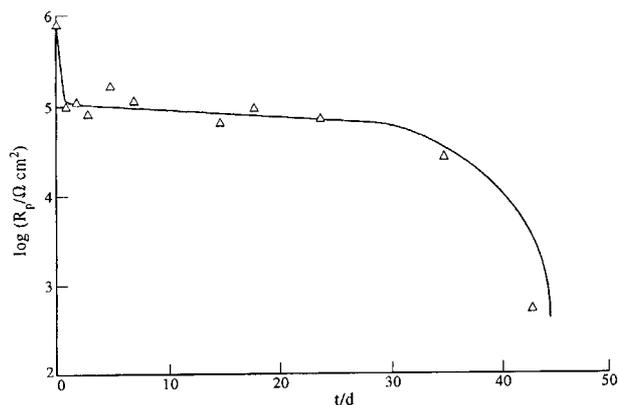
Figure 1. Complex plane plots for an epoxy coating electrodeposited on steel after various exposure times in 3% NaCl and a general equivalent electrical circuit of a polymer-coated metal.[14]

Na osnovu impedansnih dijagrama u kompleksnoj ravni i odgovarajućeg računarskog programa [12] korišćenog za fitovanje eksperimentalnih podataka sa slike 1, određene su vrednosti otpornosti elektrolita u porama prevlake, R_p , i kapacitivnosti prevlake, C_c . Relativna permitivnost prevlake, ϵ_r , izračunata je na osnovu jednačine:

$$\epsilon_r = \frac{C_c \delta}{\epsilon_0} \quad (1)$$

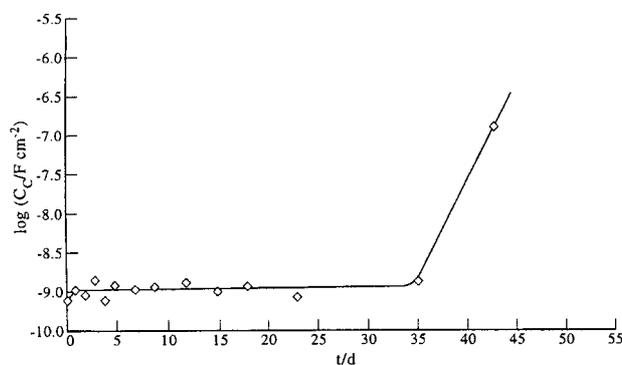
gde je $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$, permitivnost vakuuma i δ debljina prevlake. Vremenske zavisnosti ovih parametara su prikazane na slikama 2, 3 i 4 i na njima se mogu uočiti tri karakteristična područja koja ukazuju na različite faze prodiranja elektrolita u prevlaku [13, 14].

Početni pad otpornosti elektrolita u porama prevlake (slika 2) i porast kapacitivnosti prevlake (slika 3) i relativne permitivnosti (slika 4) označavaju ulazak elektrolita u prevlaku [7, 9, 15]. Drugo područje linearne zavisnosti ovih parametara od vremena predstavlja period zasićenja prevlake elektrolitom, tokom koga ona zadržava još uvek dobra zaštitna svojstva. Naglo povećanje kapacitivnosti i relativne permitivnosti prevlake i pad otpornosti elektrolita u porama u trećem području posle dužeg plata, označava odvajanje prevlake od metala usled gubitka adhezije i njenu degradaciju, kao i početak elektrohemijskog procesa na graničnoj površini metal-elektrolit.



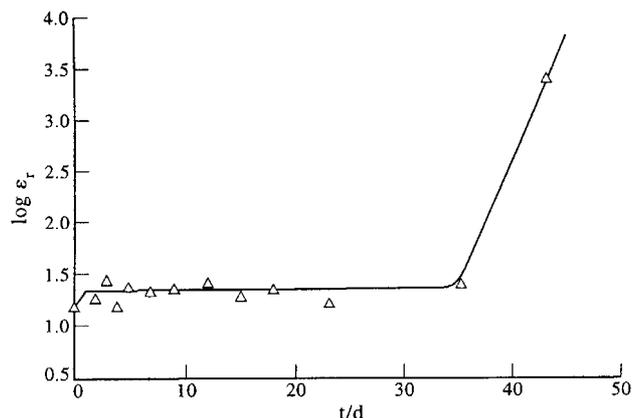
Slika 2. Zavisnost otpornosti elektrolita u porama epoksidne prevlake, R_p , od vremena delovanja 3% rastvora NaCl.[13]

Figure 2. The time dependence of pore resistance, R_p , for an epoxy coating during exposure to 3% NaCl.[13]



Slika 3. Zavisnost kapacitivnosti epoksidne prevlake, C_c , od vremena delovanja 3% rastvora NaCl.[13]

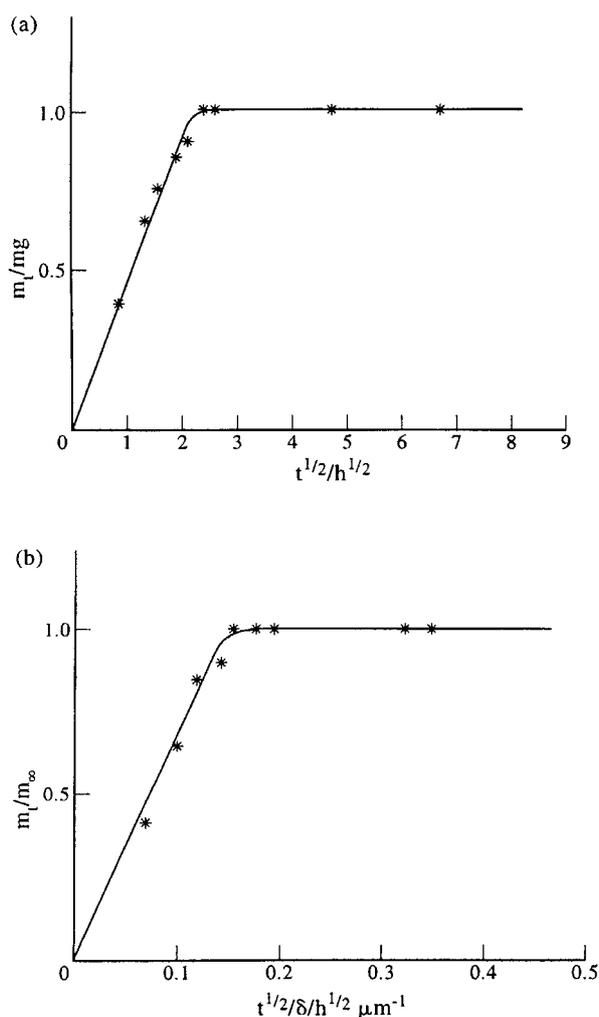
Figure 3. The time dependence of coating capacitance, C_c , for an epoxy coating during exposure to 3% NaCl.[13]



Slika 4. Zavisnost relativne permitivnosti epoksidne prevlake, ϵ_r , od vremena delovanja 3% rastvora NaCl.[13]

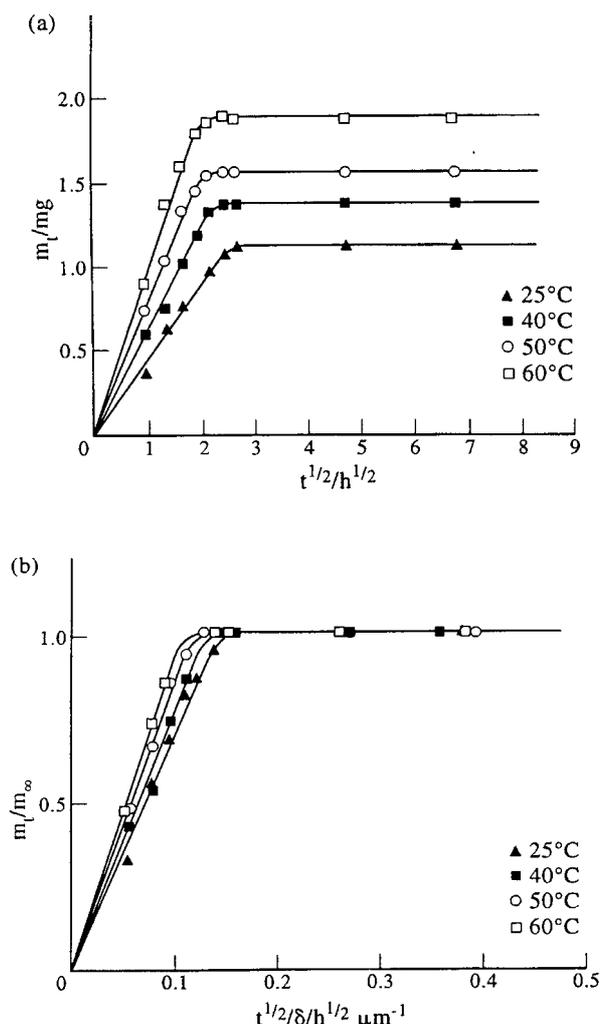
Figure 4. The time dependence of relative permittivity, ϵ_r , for an epoxy coating during exposure to 3% NaCl.[13]

Ista karakteristična područja, koja ukazuju na način prodiranja elektrolita u prevlaku, se mogu uočiti na krivoj vremenske zavisnosti integralnog sadržaja elektro-



Slika 7. Sorpciona (a) i redukovana sorpciona kriva (b), na 25°C za epoksidnu prevlaku u destilovanoj vodi [14].

Figure 7. Sorption (a) and reduced sorption curve (b), at 25°C for an epoxy coating during exposure to distilled H₂O [14].



Slika 8. Sorpcione (a) i redukovane sorpcione krive (b) na različitim temperaturama za epoksidnu prevlaku u 3% rastvoru NaCl [14].

Figure 8. Sorption (a) and reduced sorption curve (b), at different temperatures for an epoxy coating during exposure to 3% NaCl [14].

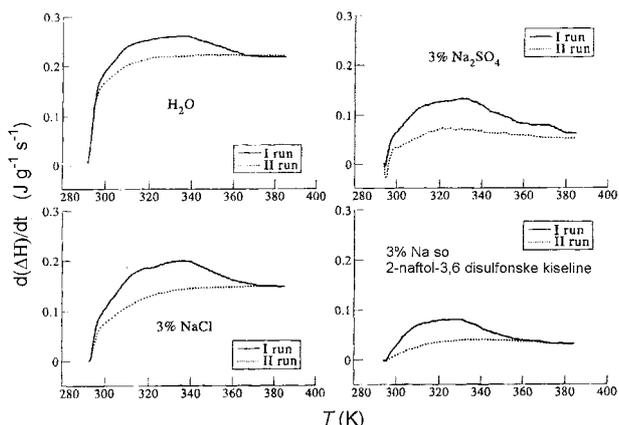
Tabela 1. Vrednosti koeficijenta difuzije za vodu, $D(H_2O)$, na 25°C i energije aktivacije difuzije, E_a , kroz epoksidnu prevlaku, entalpije isparavanja, $\Delta_{vap}H$ i sadržaja vode u prevlaci u različitim korozivnim agensima

Table 1. The values of the diffusion coefficient for water, $D(H_2O)$, at 25°C and activation energy of water diffusion, E_a , across the epoxy coating, enthalpy of vaporisation, $\Delta_{vap}H$ and water content inside the coating in different corrosive agents

Elektrolit	H ₂ O	3% NaCl	3% Na ₂ SO ₄	3% Na so 2-naftol-3,6 disulfonske kiseline
$D(H_2O) \cdot 10^{11}/cm^2s^{-1}$	3,16	2,83	3,85	3,85
$E_a/kJ mol^{-1}$	14,3	12,0	12,5	13,7
$\Delta_{vap}H / J g^{-1}$	18,8	23,3	24,7	21,8
Sadržaj vode / mas. %	0,80	1,0	1,1	0,93

Iz redukovanih sorpcionih krivih (slika 8b, za 3% NaCl) izračunate su vrednosti koeficijenta difuzije za vodu u različitim korozivnim agensima. Na osnovu Arrheniusove temperaturne zavisnosti koeficijenta difuzije izračunate su i vrednosti energije aktivacije difuzije vode kroz epoksidnu prevlaku (Tabela 1).

Približno iste vrednosti koeficijenta difuzije i energije aktivacije difuzije za vodu kroz epoksidnu prevlaku dobijene u različitim elektrolitima, potvrđuju pretpostavljeni model prodiranja elektrolita po kome u prvom stupnju dolazi do absorpcije vode, tokom koga molekuli vode difunduju u mikropore polimerne mreže prema Fi-



Slika 9. DSC termogrami za epoksidnu prevlaku posle delovanja različitih korozivnih agenasa [13]

Figure 9. DSC thermograms for an epoxy coating after exposure to various corrosive agents [13]

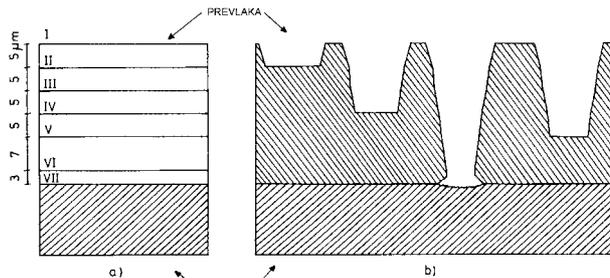
kovom zakonu difuzije, nezavisno od vrste i veličine jona u elektrolitu.

Još jedna potvrda ispravnosti pretpostavljenog modela je dobijena na osnovu izračunatih vrednosti entalpije isparavanja i sadržaja elektrolita u prevlaci dobijenih metodom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) [13,14]. Iz DSC termograma snimljenih u intervalu temperature od 18°C do 110°C (slika 9) za epoksidnu prevlaku koja je bila isto vreme izložena dejstvu različitih korozivnih agenasa, iz površine endoternog pika određene su entalpije isparavanja elektrolita, $\Delta_{vap}H$ i na osnovu tih vrednosti izračunat je sadržaj elektrolita u prevlaci (Tabela 1) znajući srednju vrednost entalpije isparavanja vode u istom temperaturnom intervalu.

Približno iste vrednosti entalpije isparavanja različitih elektrolita i njihovog sadržaja u prevlaci dodatno potvrđuju pretpostavku da je prvi stupanj u mehanizmu

Tabela 2. Broj pora, N , srednja površina pora, A_p , srednji poluprečnik pora, r_p , % površine pokrivena porama na svakom sloju i njegova debljina, δ , za epoksidnu prevlaku
Table 2. The pore number, N , mean pore area, A_p , mean pore radius, r_p , % of a surface covered by pores for each level and its thickness, δ , for an epoxy coating

Sloj	δ μm	N	A_p μm^2	% površine pokrivena porama	r_p μm
I	30	94	165	6,65	7,2
II	25	34	109	1,61	5,9
III	20	33	104	1,49	5,8
IV	15	30	65	0,85	4,5
V	10	11	53	0,25	4,1
VI	3	10	30	0,13	3,1
Pore kroz poslednji sloj		4	29	0,05	3,0
Metal		4	85	0,14	5,2



Slika 10. Shematski prikaz različitih slojeva prevlake (a) i model provodnih makropora kroz prevlaku (b) [16].

Figure 10. A schematic presentation of different layers of the coating (a) and the model of conducting macropores through the coating (b) [16].

prodiranja elektrolita u prevlaku absorpcija molekula vode u mikropore polimerne mreže.

U drugom stupnju koji odgovara platou na krivama vremenske zavisnosti otpornosti R_p (slika 2), kapacitivnosti C_c (slika 3), relativne permitivnosti ϵ_r (slika 4) i sadržaja elektrolita u prevlaci (slika 5), dolazi do daljeg prodiranja jona kroz makropore u prevlaci, koje vremenom postaju sve dublje i stižu do metalne osnove. Broj, dimenzije i raspodela makropora po dubini prevlake određene su optičkom mikroskopijom pomoću analizatora slike, i to na različitim slojevima prevlake po njenoj dubini [16,18]. Ovi slojevi su dobijeni sukcesivnim mehaničkim uklanjanjem po 5 μm sloja prevlake počevši od prvobitnog sloja čija je debljina iznosila 30 μm (slika 10a). Optička mikroskopija pomoću analizatora slike omogućava statističku analizu broja makropora, N , srednjeg poluprečnika pora, r_p , srednje površine pora, A_p , i srednjeg stepena pokrivenosti površine porama na svakom sloju (Tabela 2).

Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da su srednji poluprečnik pora i srednja površina pora veći u gornjim slojevima prevlake nego u donjim i da pore imaju oblik i dimenzije kao na slici 10b. Ovakav oblik makropora je razlog za smanjenu pokretljivost jona kroz njih, što se registruje kao plato na krivama $\log R_p + t$, $\log C_c + t$ i $\log \epsilon_r + t$. Naime, pošto su makropore šire u gornjim slojevima prevlake i uže u donjim slojevima, to dolazi do akumulacije jona u donjim slojevima prevlake po njenoj dubini i ima za posledicu smanjenu pokretljivost jona. Veća srednja površina i srednji poluprečnik pora na metalnom supstratu u odnosu na pore kroz poslednji sloj prevlake ukazuje na širenje elektrolita ispod prevlake, što dovodi do odvajanja (delaminacije) prevlake od površine supstrata i do korozije metala. To je u saglasnosti sa povećanjem sadržaja elektrolita određenog na osnovu TGA (slika 5) i povećanjem kapacitivnosti i relativne permitivnosti prevlake određenih na osnovu impedansnih merenja (slike 3 i 4) posle platoa.

Na osnovu podataka o dimenzijama makropora kroz epoksidnu prevlaku i znajući broj makropora na svakom sloju, izračunata je količina elektrolita u njima od

Tabela 3. Izračunate vrednosti otpornosti elektrolita u porama, R_p , za sve pore koje prodiru do definisane dubine, na osnovu optičke mikroskopije

Table 3. Calculated values of the pore resistance, R_p , based on optical microscopy examination for all pores penetrating to defined depths

Pore koje prodiru kroz slojeve	δ_i μm	p_i μm^2	N_i	P_i μm^2	$R_{p,i} \cdot 10^{-4}$ Ω	$R_{p,\text{total}} \cdot 10^{-4}$ Ω^*
I, II	5	1,75	32	56,2	2,0	
I, II, III	10	3,20	1	3,2	71,3	
I, II, III, IV	15	3,15	3	9,5	36,0	
I, II, III, IV, V	20	2,16	19	41,2	11,1	
I, II, III, IV, V, VI	27	4,82	1	4,8	128	
Do metala	30	3	4	12	57,0	1,53

*Izračunato iz svih $R_{p,i}$ vrednosti i jednačine (4)

$8,4 \cdot 10^{-8}$ g [16]. S druge strane, iz TGA je izračunato da je integralna količina elektrolita u prevlaci $5,5 \cdot 10^{-5}$ g ili 2,3 mas. % uzorka. To znači da je samo 0,1 mas. % elektrolita (od ukupnih 2,3 mas. %) smešten u provodnim makroporama, a da je ostatak elektrolita smešten u mikroporama polimerne mreže, izazivajući bubrenje polimera. To takođe znači da je količina elektrolita u mikroporama polimerne mreže za red veličine veća od količine elektrolita u provodnim makroporama. Koristeći sledeći postupak [16] može se pokazati da elektrolit smešten u mikroporama polimerne mreže ne utiče na provodljivost prevlake, tj. da je provođenje kroz mikropore polimerne mreže (prva faza procesa prodiranja elektrolita) zanemarljivo u odnosu na provođenje kroz makropore (druga faza procesa). Na osnovu podataka dobijenih optičkom mikroskopijom može se izračunati otpornost elektrolita u porama prevlake, R_p , iz sledećih jednačina:

$$\frac{1}{R_p} = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{R_{p,i}} \quad (4)$$

i

$$R_{p,i} = \frac{\rho \delta_i}{P_i} \quad (5)$$

gde je $R_{p,i}$ otpornost elektrolita u porama u svakom sloju prevlake, ρ otpornost elektrolita ($22,8 \Omega \text{ cm}$ za 3% NaCl), δ_i debljina svakog sukcesivnog sloja ispunjenog elektrolitom i P_i površina tog sloja izračunata iz jednačine:

$$P_i = p_i N_i \quad (6)$$

gde je p_i specifična srednja površina pora koja se izračunava deljenjem srednje površine pore na svakom sloju, A_p , sa brojem pora na tom sloju (Tabela 2) i N_i broj pora koje prodiru kroz prevlaku od svakog sukcesivnog sloja do metala. Rezultati su prikazani u Tabeli 3.

Tako je na bazi optičke mikroskopije izračunata teorijska vrednost otpornosti elektrolita u makroporama prevlake od $1,53 \cdot 10^4 \Omega$. Poređenjem ove vrednosti sa

eksperimentalno dobijenom iz impedansnih merenja od $1,78 \cdot 10^4 \Omega$ za isto vreme delovanja korozionog agensa, može se zaključiti da otpornost elektrolita u porama prevlake zavisi samo od provođenja kroz makropore, a da elektrolit smešten u mikroporama polimerne mreže ne utiče na provođenje kroz prevlaku, iako je njegova količina za red veličine veća od količine elektrolita u makroporama. To se može objasniti činjenicom da polimerne lanci sprečavaju kretanje molekula vode i jona, što je, međutim, omogućeno u makroporama koje na kraju prodru i do metalne osnove.

U trećoj fazi procesa prodiranja elektrolita kroz prevlaku, kada su makropore stigle do površine metala, dolazi do naglog opadanja R_p i porasta C_c , ϵ_r i sadržaja elektrolita u prevlaci (slike 2, 3, 4 i 5).

ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih iz spektroskopije elektrohemijske impedancije, termogravimetrijske analize, diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, sorpcionih merenja i optičke mikroskopije, pretpostavljen je mehanizam prodiranja elektrolita kroz polimernu prevlaku. U prvom stupnju dolazi do absorpcije molekula vode koji difunduju u mikropore polimerne mreže prema Fikovom zakonu difuzije, nezavisno od vrste i veličine jona u elektrolitu. U drugom stupnju molekuli vode i joni prodiru kroz makropore u prevlaci do metalne osnove, što dovodi do degradacije prevlake i procesa korozije na supstratu. Elektrolit smešten u mikroporama polimerne mreže ne utiče na provodljivost prevlake. Provođenje kroz mikropore polimerne mreže, kao prva faza procesa, je zanemarljivo u odnosu na provođenje kroz makropore, iako je količina elektrolita u njima za red veličine veća u odnosu na količinu elektrolita u makroporama.

LITERATURA

- [1] R.E. Touhsaent and H. Leidheiser Jr, Corrosion, **28** (1972) 435.
- [2] M.W. Kendig and H. Leidheiser Jr, J. Electrochem. Soc., **123** (1976) 982.

- [3] F. Mansfeld, *Corrosion*, **37** (1981) 301.
- [4] F. Mansfeld, M.W. Kendig and S. Tsai, *Corrosion*, **38** (1982) 478.
- [5] M.W. Kendig, F. Mansfeld and S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23** (1983) 317.
- [6] G.W. Walter, *Corros. Sci.*, **26** (1986) 681.
- [7] G. Reinhard, *Prog. Org. Coat.*, **18** (1990) 123.
- [8] J. Parks and H. Leidheiser Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25** (1986) 1.
- [9] F. Bellucci and L. Nicodemo, *Corrosion*, **49** (1993) 235.
- [10] D.M. Dražić and V.B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.*, **18** (1990) 253.
- [11] D.M. Dražić and V.B. Mišković-Stanković, *Corros. Sci.*, **30** (1990) 575.
- [12] B. Boukamp, *Sol. St. Ionics*, **20** (1986) 31.
- [13] V.B. Mišković-Stanković, D.M. Dražić and Z. Kačarević-Popović, *Corros. Sci.*, **38** (1996) 1513.
- [14] V.B. Mišković-Stanković and D.M. Dražić, in "Organic and Inorganic Coatings for Corrosion Prevention" (Eds. L. Fedrizzi and P.L. Bonora), EFC Publications No. 20, The Institute of Materials, London (1997) 33.
- [15] F. Deflorian, V.B. Mišković-Stanković, P.L. Bonora and L. Fedrizzi, *Corrosion*, **50** (1994) 438.
- [16] V.B. Mišković-Stanković, D.M. Dražić and M.J. Teodorović, *Corros. Sci.*, **37** (1995) 241.
- [17] J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1970.
- [18] V.B. Mišković-Stanković and D.M. Dražić, *Glas CCCLXXX Srpske akademije nauka i umetnosti, Odelj. tehn. nauka*, **32** (1996) 67.

SUMMARY

DETERMINATION OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF ELECTRODEPOSITED ORGANIC COATINGS

(Review paper)

Vesna B. Mišković-Stanković
Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade

Using electrochemical impedance spectroscopy, thermogravimetric analysis, gravimetric liquid sorption experiments, differential scanning calorimetry and optical microscopy, the corrosion stability of organic coatings was investigated. It was suggested that electrolyte penetration through an organic coating occurs in two steps. The first step is related to water uptake, when molecules of pure water diffuse in the micropores of the polymer network according to Ficks law, and it is independent of the type and dimensions of ion in the corrosive electrolyte. The second step is related to water and ions penetration through the macropores which leads to contact between the electrolyte and the metal surface and the beginning of electrochemical processes at the metallic interface.

Statistical analysis of different layers of the coating through its thickness using optical microscopy and image analysis enabled determination of the pore number, pore size distribution, mean pore diameter, mean pore area and mean percentage of the surface covered by pores. These results suggested the dimensions of the pores through the coating and, knowing the number of the pores on each layer, the quantity of electrolyte inside the macropores was calculated. It was shown that conduction through the coating depends only on conduction through the macropores, although the quantity of electrolyte in the micropores of the polymer network is about one order of magnitude greater than that inside the conducting macropores.

Key words: Epoxy coatings • Electrodeposition • Corrosion stability • Ključne reči: Epoksidne prevlake • Elektroforetsko taloženje • Koroziona stabilnost •

