

PRIMERJAVA KOROZIJSKIH LASTNOSTI RAZLIČNIH MULTIFUNKCIONALIZIRANIH POSS-PREVLEK NA ZLITINI AA 2024

Ivan Jerman, Angela Šurca Vuk, Matjaž Koželj, Boris Orel

Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Dva različna sol-gel funkcionalizirana poliedrična oligomerna silseskvioksana (POSS) smo pripravili s hidrotermalno sintezo, ki ji je sledila reakcija z izooktiltrimetoksilanom, ju nanесли na aluminijevo zlitino AA 2024 in preizkusili njune antikorozijske lastnosti. Prvi POSS (U_2IO_6 POSS) je funkcionaliziran z dvema 3-(3-(3-trietoksililpropil)ureido)propilnimi in šestimi izooktilnimi skupinami, medtem ko je drugi ($U_2IO_4PF_2$ POSS) z dvema 3-(3-(3-trietoksililpropil)ureido)propilnimi, štirimi izooktilnimi in dvema perfluorooktilnimi skupinami. Prisotnost etoksililnih skupin v strukturi omogoča reakcije hidrolize in kondenzacije, ki vodijo do premreženja POSS-struktur z -Si-O-Si-vezmi in s tem do nastanka gostih in močno premreženih prevlek. Antikorozijske lastnosti obeh vrst POSS-prevlek smo preizkusili z uporabo slane komore, potenciodinamičnih polarizacijskih meritev in ciklične voltmetrije z redoks probo. Vse izvedene meritve so pokazale, da izraža POSS s perfluorooktilnimi skupinami boljše antikorozijske lastnosti, ki izhajajo iz manj urejenih in naključno sestavljenih molekulskih plasti, kar smo ugotovili z IR absorpcijsko in IR refleksijsko-absorpcijsko spektroskopijo. K izboljšanim antikorozijskim lastnostim $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek pa znatno prispevajo tudi perfluoro skupine zaradi svoje vodoodbojnosti.

Comparison of corrosion properties of various multifunctionalised POSS coatings on AA 2024 alloy

ABSTRACT

Two different sol-gel functionalised polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) were synthesised using hydrothermal synthesis followed by reaction with isooctyltrimethoxysilane, and were then tested as corrosion protective coatings for AA 2024 aluminium alloy. The first POSS structure (U_2IO_6 POSS) was functionalised with two 3-(3-(3-triethoxysilylpropyl)ureido)propyl and six isooctyl groups, while the second ($U_2IO_4PF_2$ POSS) was characterised with two 3-(3-(3-triethoxysilylpropyl)ureido)propyl, four isooctyl and two perfluorooctyl groups. The presence of ethoxy groups enabled the hydrolysis and condensation reactions leading in this way to bridging of POSS molecules with -Si-O-Si- bonds and to formation of dense and highly cross-linked coatings. The corrosion protective effect of both POSS coatings was tested using salt-spray chamber, potentiodynamic polarisation technique and cyclic voltammetry with a redox probe. All tests revealed the predominant corrosion protective effect of POSS with perfluorooctyl groups, which was ascribed to less ordered molecular layers as revealed from IR absorbance and IR reflection-absorption measurements. The presence of perfluoro groups also had a highly decisive role in improved corrosion protective effect of $U_2IO_4PF_2$ POSS coatings due to their hydrophobicity.

1 UVOD

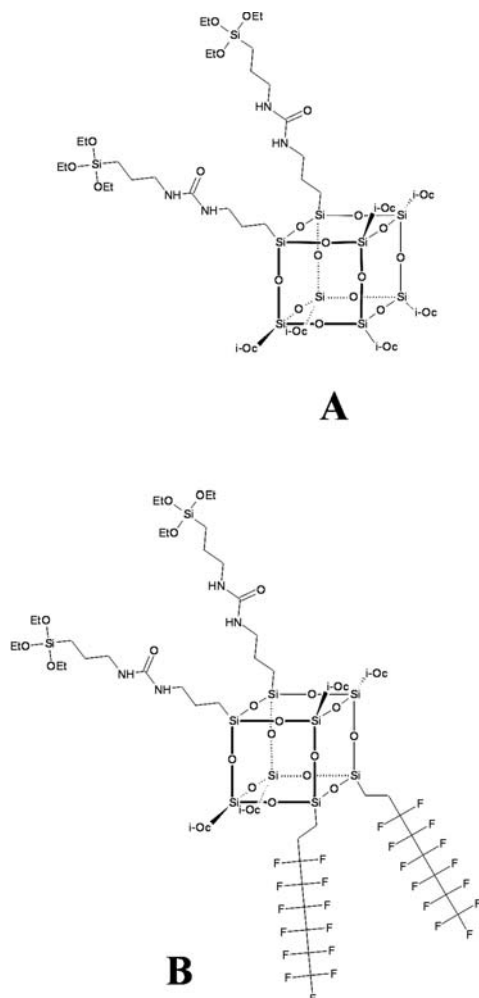
Po prepovedi uporabe kromovih (VI) spojin za pripravo antikorozijskih prevlek so začele potekati v svetu intenzivne raziskave z namenom poiskati nadomestne prevleke z ustreznimi lastnostmi ⁽¹⁻⁴⁾. Ena od možnosti je tudi priprava sol-gel prevlek, katerih lastnosti lahko uravnavamo že pri sintezi na molekulskem

nivoju in njihovem nanosu ⁽⁵⁾. Za pripravo antikorozijskih sol-gel prevlek se najboljše obnesejo nestrupeni alkoxisilani. Za sol-gel proces silanov so značilne alkoxisililne (metoksi, etoksi ...) skupine, ki so izpostavljene hidrolizi po dodatku vode in katalizatorja, pri čemer nastanejo silanolne skupine (-Si-OR + H₂O → -Si-OH + R-OH). Te sodelujejo pri reakcijah kondenzacije (-Si-OH + HO-Si- → -Si-O-Si- + H₂O), to je pri nastajanju siloksanjskih vezi in – odvisno od reakcijskih pogojev – pri tvorbi goste in neprepustne tridimenzionalne mreže, želene s stališča antikorozijskih prevlek ⁽⁶⁾, poskrbijo pa tudi za kovalentno vezavo silanolnih skupin na kovino.

Številni alkoksidi prekursorji ⁽⁷⁾, substituirani z različnimi funkcionalnimi skupinami ^(8,9), in njihove mešanice ⁽¹⁰⁻¹⁴⁾ so že bili raziskovani s stališča priprave antikorozijskih prevlek za različne kovine in zlitine. V primeru aluminijeve zlitine AA 2024 so najboljše rezultate dosegli s prekursorji 1,2-bis(trietoksisilil)etan (BTSE) ⁽¹⁵⁾, bis-[3-(trietoksisilil)propil]tetrasulfid (BTESPT) ^(8,9) in (bis[(trietoksisilil)propilureidopropil]-zaključen-poli(dimetilsiloksan) 1000 (PDMSU) ⁽¹⁶⁾. Skupna lastnost teh sol-gel prekursorjev je prisotnost trietoksisililnih skupin na obeh straneh molekule (*bis end-capped precursors*), kar je pomemben pogoj za pripravo močno premreženih in gostih prevlek. Omeniti velja, da spada PDMSU med organsko-anorganske hibride, ki v svoji nanokompozitni strukturi združujejo upogljivost organske in trdnost anorganske faze. Dodatno pa k dobrim antikorozijskim lastnostim PDMSU-prevlek prispevajo tudi hidrofobne verige PDMS, za katere je značilna visoka elastičnost ter oksidativna in termična stabilnost ⁽¹⁴⁾. Naše dosedanje raziskave PDMSU-prevlek ^(16,17) so pokazale, da se v prevlekah PDMS-verige deloma samouredijo (*self-assembly*) le v neposredni bližini meje med zlitino in PDMSU prevleko, medtem ko v notranjosti prevleke nastanek urejene strukture preprečuje hitro izhlapevanje etanola in hiter kondenzacijski proces.

V nasprotju z zgoraj opisanimi dvostransko (*bis end-capped*) alkoksi funkcionaliziranimi prekursorji so za poliedrične oligomere silseskvioksane (POSS) značilne urejene strukture (*cage-like*) s stabilnim Si-O-Si-jedrom (1–3 nm), ki ga obkrožajo enake ali različne organske skupine (izooktilna, izobutilna, aminopropilna ...). Opišemo jih lahko s splošno formulo (R'-SiO_{3/2})_n (n = 6, 8, 10, 12 ...) in so navadno

pripravljeni s hidrotermalno sintezo. V našem laboratoriju smo pripravili oktamerno T_8 POSS-strukturo z dvema 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnima skupinama (U_2IO_6 POSS na sliki 1A), ki je zaradi prisotnosti etoksi skupin lahko izpostavljena sol-gel procesu ⁽¹⁸⁾. Prisotnost dveh takšnih skupin v strukturi POSS daje možnost za nastanek goste tridimenzionalne mreže in zato dokaj neprepustne antikorozijske prevleke, ki se veže tudi na kovino. Glede na naše vedenje je bil to prvi poskus uporabe POSS-molekul za pripravo antikorozijskih prevlek. Rezultati so bili ohrabrujoči in so že vodili k sintezi novega POSS-prekurzorja, funkcionaliziranega s 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi in perfluorooktilnimi skupinami ($U_2IO_4PF_2$ POSS na sliki 1B) ⁽¹⁹⁾. Za slednje skupine so značilne dobre hidrofobne in oleofobne lastnosti, zato smo predpostavljali, da bodo te še dodatno izboljšale antikorozijske lastnosti pripravljenih prevlek.



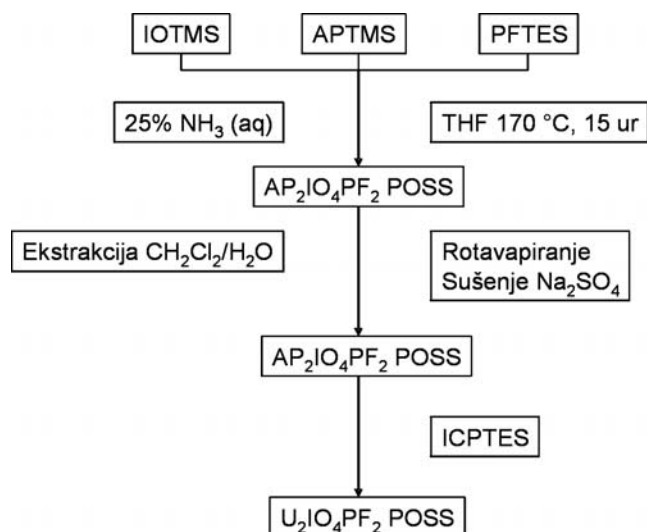
Slika 1: Strukturi poliedričnih oligomernih silseskvioksanov (POSS) sol-gel prekurzorjev: A) di-(3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propil)heksaizooktiloktasilseskioksan (U_2IO_6 POSS) in B) di-(3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propil)-di-(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorooktil)tetraizooktiloktasilseskioksan ($U_2IO_4PF_2$ POSS)

V tem članku predstavljamo primerjavo antikorozijskih lastnosti obeh vrst prevlek, pripravljenih iz prekursorskih POSS-molekul, U_2IO_6 POSS in $U_2IO_4PF_2$ POSS. IR absorbančno in IR refleksijsko-absorpcijsko (IR RA) spektroskopsko tehniko smo uporabili za spremljanje reakcij hidrolize in kondenzacije z namenom, da bi določili strukturo pripravljenih POSS-prevlek na AA 2024. Potenciodinamično elektrokemijsko tehniko in preizkušanje v slani komori smo uporabili kot klasični tehniki za določanje antikorozijskih lastnosti. Začetek točkovne korozije (*pitting corrosion*) $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek pa smo spremljali še s ciklovoltometričnimi (CV) meritvami v elektrolitu z redoks parom Cd^{2+}/Cd . Pri tej tehniki se stabilnost in neprepustnost močno premreženih prevlek izraža v začetnih zanemarljivih tokovih, pojav točkovne korozije pa povzroči sigmoidalno oblikovan tokovni odziv, ki spominja na difuzijo elektrokemijsko aktivnih zvrsti k seriji mikroelektrod ⁽²⁰⁻²³⁾. V primeru znatnih poškodb v strukturi antikorozijskih prevlek, ki odkrijejo večjo površino spodaj ležeče zlitine, pa se v CV-odzivu razvijejo jasno oblikovani tokovni vrhovi redoks para.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Sinteza POSS in priprava prevlek

Slika 2 prikazuje sintezo $U_2IO_4PF_2$ POSS. Sinteza U_2IO_6 POSS je potekala po enakih korakih ⁽¹⁸⁾, razen dodajanja 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorooktiltrietoksisilana (PFTES; ABCR, 95 %) na začetku postopka. Najprej smo zmešali izooktiltrimetoksisilan (IOTMS; ABCR, 97 %), 3-aminopropiltrimetoksisilan (APTMS; ABCR, 97 %) in PFTES v tetrahidrofuranu (THF; Merck, >99 %) v molskem razmerju 4 : 2 : 2. Nato smo izvedli bazično hidrolizo z dodatkom 25-odstotnega NH_3 (aq) pri molskem razmerju silan : H_2O =



Slika 2: Sintezni postopek za pripravo $U_2IO_4PF_2$ POSS.

1 : 3. Po avtoklaviranju je NMR spekter ^{29}Si pokazal le T^3 -signale pri $-67,3$ in $-69,2$ ppm, kar je v skladu z nastankom $\text{AP}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS (2 aminopropilni, 4 izooktilne in 2 perfluorooktilni skupini). Izkoristek je bil 82-odstoten. V zadnjem koraku smo dodali ICP TES v molskem razmerju $\text{NH}_2 : \text{NCO} = 1 : 1.05$ in tako uvedli v strukturo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS trietoksasililne skupine, ki lahko sodelujejo v sol-gel reakcijah (hidroliza, kondenzacija).

Antikorozijske prevleke iz obeh vrst POSS smo pripravili iz 4-odstotnih raztopin v etanolu, hidrolizo pa smo izvedli z $0,1$ M HCl, ki smo ga dodali v molskem razmerju $\text{EtOSi} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$. Po končani hidrolizi (2 h) smo nanесли prevleke na podlage iz AA 2024-T3 (AlCu, Domžale), katerih sestava, podana od proizvajalca, je 93,3 % Al, 0,5 % Si, 0,5 % Fe, 4,9 % Cu, 0,3 % Mn, 0,25 % Zn, 0,15 % Ti, 0,10 % Cr. Pred nanosom smo podlage polirali z uporabo polirne paste *3M Perfect-IT III* in jih nato očistili v ultrazvočni kopeli v heksanu, acetonu, metanolu in destilirani vodi (po 15 min). Prevleke smo termično obdelali pri 120 °C (30 min).

2.2 Instrumentalne tehnike

IR absorbančne spektre prevlek, ki smo jih nanесли na silicijeve rezine, smo izmerili na spektrometru Bruker IFS 66/S. *Near Grazing Incidence Angle* (NGIA) IR refleksijsko-absorpcijske (IR RA) meritve prevlek na zlitini AA 2024 smo izvedli v posebni celici (*Specac specular reflectance accessory*) z vpadnim kotom 80° in P-polarizirano svetlobo. Več detajlov o teh meritvah smo podali v ^(16,17). Pri meritvah smo uporabljali ločljivost 4 cm^{-1} .

Elektrokemijske meritve smo izvedli na potencio-statu-galvanostatu Autolab PGSTAT30. Za potencio-dinamične meritve smo POSS-prevleke nanесли na podlage AA 2024 in jih vpeli kot delovno elektrodo v trielektrodno celico (*Flat cell K0235, Princeton Applied Research*). Kot nasprotno elektrodo smo uporabili Pt-mrežico, kot referenčno pa Ag/AgCl/KCl_{sat}. Elektrolit je bil $0,5$ M NaCl, potencial pa smo spreminjali od $-0,9$ do $-0,2$ V s hitrostjo preleta potenciala $0,5$ mV/s. Ciklovoltometrične meritve $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek in podlage iz AA 2024 smo izvedli na istem potencio-statu-galvanostatu v navadni elektrokemijski celici, napolnjeni s 120 mL 1 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ -elektrolita. Nosilni elektrolit je bil $0,1$ M KCl. Redoks par Cd^{2+}/Cd smo izbrali zato, ker je njegov potencial redukcije pod korozijskim potencialom naših vzorcev ($-0,6\text{ V} < E_{\text{corr}} < -0,5\text{ V}$), zaradi česar je dober indikator za nastanek defektov na površini zaščitne prevleke (*pitting corrosion*). Preizkusne vzorce smo namakali v 1 mM $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 0,1$ M KCl 15 dni in v določenih presledkih merili ciklo-

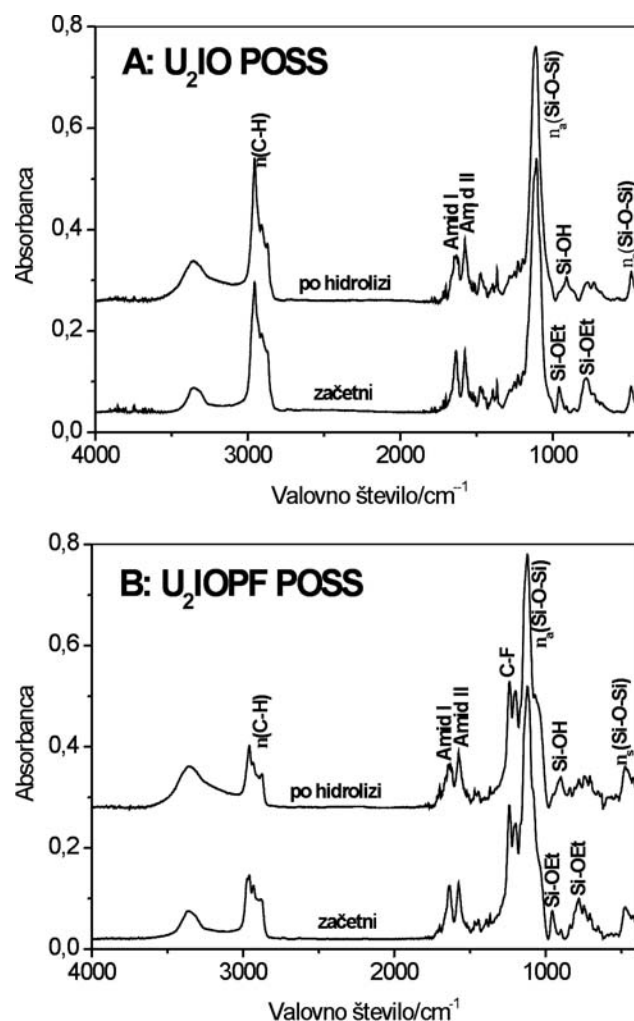
voltamogramne na enak način: vzorce smo prenesli iz čaš v elektrokemijsko celico in posneli dva zaporedna ciklovoltamograma s hitrostjo preleta potenciala 10 mV/s. Zadnje strani vzorcev in njihove robove smo zaščitili s parafinom, sprednji – izpostavljeni – del površine pa je imel dimenzijo $1,7\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}^2$.

POSS-prevleke smo za 72 h izpostavili slani komori v skladu s standardom ASTM B117 (5% NaCl, pH = $6,5$ – $7,2$, $T = 35,0 \pm 1,1$ °C) ⁽²⁴⁾.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 IR spektroskopske meritve

Strukturi U_2IO_6 in $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prekurzorjev smo analizirali z različnimi tehnikami, kot so ^{29}Si NMR, IR, masno spektroskopijo, XRD, AFM. Detajli o strukturi so objavljeni v ^(18,19). V tem članku podajamo le rezultate IR-spektroskopije, ki jasno potrjujejo strukturo POSS-prekurzorskih molekul in tvorbo gostih in neprepustnih prevlek.



Slika 3: IR absorbančni spektri U_2IO in U_2IOPF_2 POSS pred hidrolizo in po njej z $0,1$ M HCl (10 min). Prevleke smo nanесли na silicijeve rezine, ki delno prepuščajo IR-svetlobo.

Pomembna značilnost IR absorbančnih spektrov POSS-prekurzorjev (slika 3) je prisotnost močnega asimetričnega valenčnega nihanja $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ pri $1105\text{--}1120\text{ cm}^{-1}$ in simetrične komponente $\nu_s(\text{Si-O-Si})$ pri $486\text{--}418\text{ cm}^{-1}$ (25). Sočasen pojav teh dveh trakov je značilen za prisotnost kockastih (*cube-like*) struktur v začetnem materialu. Glede na Voronkova in Lavrent'eva (26) položaj $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ -traku oligosilseskvioksanov ni močno odvisen od narave substituentov, kljub temu pa prisotnost daljših alkilnih skupin namesto vodika vodi do zniževanja frekvence od 1140 cm^{-1} do 1115 cm^{-1} . Poročali so tudi, da heksa(organilsilseskvioksani), ki vsebujejo napete obročje, premaknejo ta trak k še nižjim vrednostim (do 1057 cm^{-1}) (26). Te ugotovitve se skladajo z našimi IR-spektri, v katerih smo asimetrične $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ -trakove opazili pri 1105 cm^{-1} (U_2IO_6) in 1120 cm^{-1} ($\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$), torej premaknjene k nižjim frekvencam glede na 1140 cm^{-1} zaradi prisotnosti aminopropilnih, izooktilnih in – v primeru $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-perfluorooktilnih skupin. Poudariti moramo tudi, da je masna spektroskopija potrdila prevladujočo prisotnost kockastih struktur T_8 v obeh mešanicah produktov (18,19), ne moremo pa izključiti prisotnosti majhne količine drugih POSS-zvrsti kot so T_7 , T_9 ... Možna prisotnost odprtih silseskvioksanov, na primer $\text{T}_6(\text{OH})_2$ in $\text{T}_7(\text{OH})_3$, lahko prispeva k znižanju frekvence $\nu_a(\text{Si-O-Si})$ traku, saj njune trakove lahko najdemo med 985 cm^{-1} in 1112 cm^{-1} (27-29).

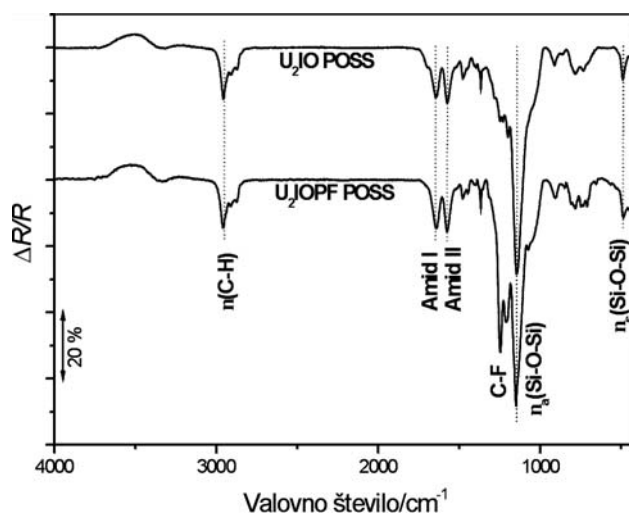
Funkcionalizacija U_2IO_6 in $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-molekul z 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi skupinami omogoča, da te molekule sodelujejo v sol-gel reakcijah, pri čemer nastane premreženje prekurzorskih POSS-molekul in posledično do nastanka goste in neprepustne prevleke, primerne za antikorozijske prevleke (6). Nastanek silanolnih (Si-OH)-skupin med hidrolizo v etanolni raztopini POSS z 0,1 M HCl lahko spremljamo v IR absorbančnih spektrih (slika 3). Začetni IR-spektri obeh vrst POSS-prekurzorjev kažejo karakteristične trakove etoksi skupin pri 957 cm^{-1} in 779 cm^{-1} , ki izginejo iz spektrov po hidrolizi, to je 10 min po dodatku kisle vode. Namesto tega se v tem spektralnem območju pojavi široko valenčno nihanje silanolnih skupin ($\nu(\text{Si-OH})$), kar kaže, da kondenzacija med silanolnimi skupinami ($-\text{Si-OH} + \text{HO-Si-} \rightarrow -\text{Si-O-Si-} + \text{H}_2\text{O}$) ni tako hitra. V primeru $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS smo opazili močno izraženo ramo pri $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ (slika 3B), ki kaže na večje sterične ovire pri kondenzaciji tega prekurzorja, pri čemer nastanejo bolj lestvičaste strukture.

Naslednja pomembna lastnost je pojav C-F-nihanj perfluorooktilnih skupin pri 1240 cm^{-1} in 1198 cm^{-1} , ki se pojavijo na račun znižanja intenzitete valenčnih $\nu(\text{C-H})$ trakov med 2800 cm^{-1} in 3000 cm^{-1} . Trakovi amida I (1635 cm^{-1}) in amida II (1576 cm^{-1}) imajo podobno intenziteto pri obeh POSS (slika 3) zaradi

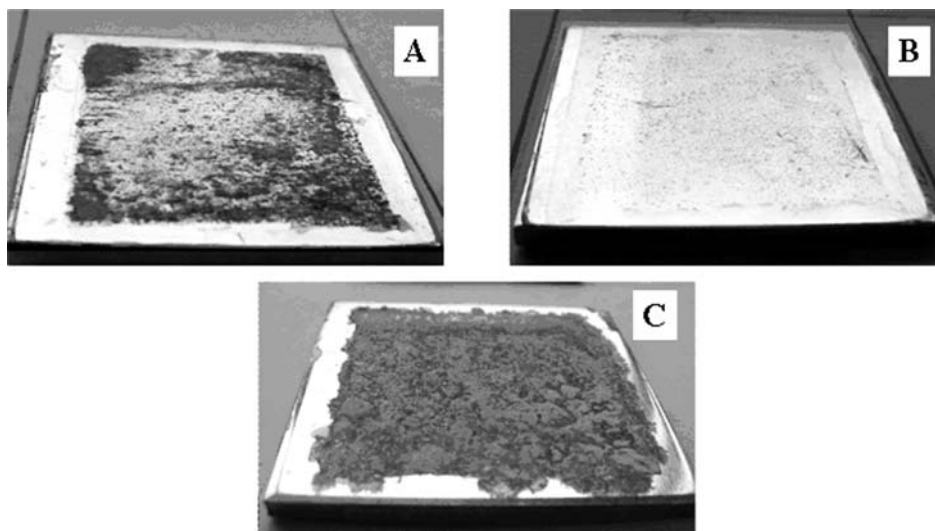
enakega molskega razmerja 3-APTMS-prekurzorja v izhodnih mešanicah. Opazimo tudi lahko, da se po 10 min hidrolize intenziteta amida I zmanjša relativno glede na amid II. Ker je trak amida I občutljiv za različne vodikove vezi, pri katerih sodelujejo karbonilne skupine, njegovo znižanje kaže na zmanjšanje števila vodikovih vezi med začetnimi fazami hidrolize. Po drugi strani pa amid II poleg medmolekulskih vodikovih vezi izraža tudi spremembe v konformaciji verig.

IR-spektre POSS-plasti, nanesenih na zlitino AA 2024 in termično obdelanih pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h), smo izmerili s spektroskopsko tehniko IR RA, primerno za merjenje tankih plasti na visoko reflektirajočih podlagah. S to tehniko dobimo v spektrih longitudinalna optična (LO) nihanja (slika 4), ki so premaknjena k višjim frekvencam glede na transverzalna optična (TO) nihanja v IR absorbančnih spektrih (slika 3). Ti premiki so največji pri siloksanskih trakovih, ki se v spektrih IR RA pojavijo pri 1140 cm^{-1} (LO-nihanja), z ramo pri $1040\text{--}1072\text{ cm}^{-1}$. Večji premiki k višjim LO-frekvencam v primerjavi s PDMSU-prevlekami (16,17) kaže na bolj definirano strukturo POSS-prevlek. Razlog je v tem, da smo izhajali iz POSS-spojnin, ki so že imele urejeno siloksansko strukturo, zato intenziteta teh trakov prevlada nad tistimi, ki so tvorjeni s sol-gel reakcijami med 3-(3-(3-trietoksisililpropil)ureido)propilnimi skupinami. Nasprotno pa smo pri pripravi PDMSU-prevlek (16,17) izvedli sol-gel reakcije z dodatkom kisle vode kot katalizatorja direktno v mešanici prekurzorja in topila, brez predhodne sinteze bolj urejenih siloksanskih zvrsti. Posledično so se PDMS-verige samouredile le v neposredni bližini podlage iz AA 2024.

IR RA-spektri termično obdelanih POSS-prevlek (Slika 4) so pokazali podobne $\nu(\text{C-H})$, amidne I, II in



Slika 4: IR RA-spektri U_2IO in U_2IOPF_2 POSS-prevlek na AA 2024 po termični obdelavi pri $120\text{ }^\circ\text{C}$ (1 h).



Slika 5: Fotografije vzorcev, izpostavljenih v slani komori za 72 h: A) U_2IO POSS, B) U_2IOPF_2 POSS in C) podlaga iz AA 2024

C-F-trakove kot IR absorbančni spektri hidroliziranih solov (slika 3), zmanjšala se je le intenziteta silanolnega traku pri 910 cm^{-1} . Prisotnost slednjega traku v IR RA-spektru pomeni, da so nekondenzirane silanolne Si-OH skupine še prisotne v POSS-prevlekah, tudi v notranjosti le-teh.

3.2 Meritve v slani komori

U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke na zlitini AA 2024, termično obdelane pri 120 °C (1 h), smo preizkušali 72 ur v slani komori po standardu ASTM B117⁽²⁴⁾. V enakih razmerah smo tretirali tudi samo zlitino AA 2024. Rezultati so jasno pokazali, da obe vrsti POSS-prevlek izboljšata antikorozijsko zaščito, vendar je boljše lastnosti izkazala $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleka. Očitno perfluorooktilne skupine močno izboljšajo hidrofobne in oleofobne lastnosti teh prevlek.

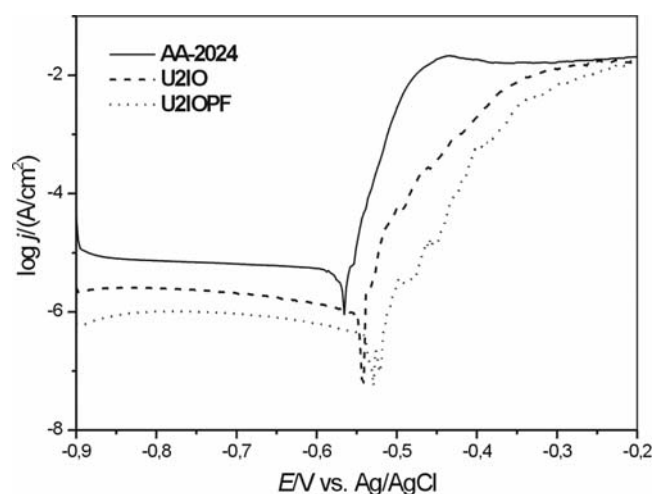
3.3 Elektrokemijske meritve

Potenciodinamične meritve U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek na zlitini AA 2024 (slika 6) potrjujejo rezultate, dobljene v slani komori (slika 5). Obe vrsti POSS-prevlek ščitita zlitino, vendar so $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke bolj učinkovite (slika 6). V katodnem delu potenciodinamične krivulje se tok zmanjša za en velikostni red v primeru U_2IO_6 POSS, za $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke pa za dva velikostna razreda. Podobne rezultate smo opazili tudi v anodnem delu, in sicer smo večje zmanjšanje anodnega toka opazili za $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevleke. Korozijski potencial je bil med $-0.55\text{ V} < E_{\text{corr}} < -0.5\text{ V}$ za obe vrsti POSS-prevlek, vendar se je nahajal pri bolj pozitivnih potencialih v primeru $U_2IO_4PF_2$ POSS.

Opazimo lahko, da je bilo zmanjšanje toka v potenciodinamičnih meritvah manj izraženo v primeru POSS prevlek kot za PDMSU-prevleke^(16,17). Ta rezul-

tat je presenetljiv in ga lahko deloma pripišemo manjši debelini POSS-prevlek (30–80 nm) v primerjavi s PDMSU-prevlekami (210 nm). Sol-gel prevleke se namreč vedejo kot fizične pregrade⁽⁸⁾, to je njihove zaščitne lastnosti so močno odvisne od njihove debeline in nimajo inhibicijskega učinka. Dodatni razlog lahko poiščemo v strukturi POSS-prevlek. Reakcije kondenzacije 3-(3-(3-trietoksisililpropil) ureido)propilnih skupin so zaradi steričnih ovir otežene, zaradi česar se nekatere POSS-molekule ne vežejo čvrsto v sol-gel mrežo. Prisotnost traku Si-OH v IR RA-spektrih termično obdelanih POSS podpira zgornjo domnevo.

Glede na različen potenciodinamični odziv U_2IO_6 in $U_2IO_4PF_2$ POSS-prevlek je zanimivo, da je intenziteta silanolnega traku pri 910 cm^{-1} v IR RA praktično enaka. To kaže na podobno količino Si-OH skupin, ki so še prisotne v obeh prevlekah. Po drugi strani pa so IR RA-spektri pokazali razlike v območju



Slika 6: Potenciodinamične meritve U_2IO in U_2IOPF_2 POSS-prevlek v elektrolitu 0,5 M NaCl. Prevlake so bile nanesene na AA 2024 in termično obdelane pri 120 °C 1 h.

Si-O-Si-nihanj. Intenziteta ram pri 1072 cm^{-1} in $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ je močnejša za $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS, kar kaže na to, da so sterične ovire zaradi perfluorooktilnih skupin vplivale na nastanek krajših lestvičastih struktur, medtem ko je v primeru U_2IO_6 POSS-prevlek nastala bolj premrežena tridimenzionalna struktura. Glede na opisane razlike v strukturi obeh POSS-prevlek lahko sklepamo, da na izboljšane antikorozijske lastnosti $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek vpliva predvsem prisotnost

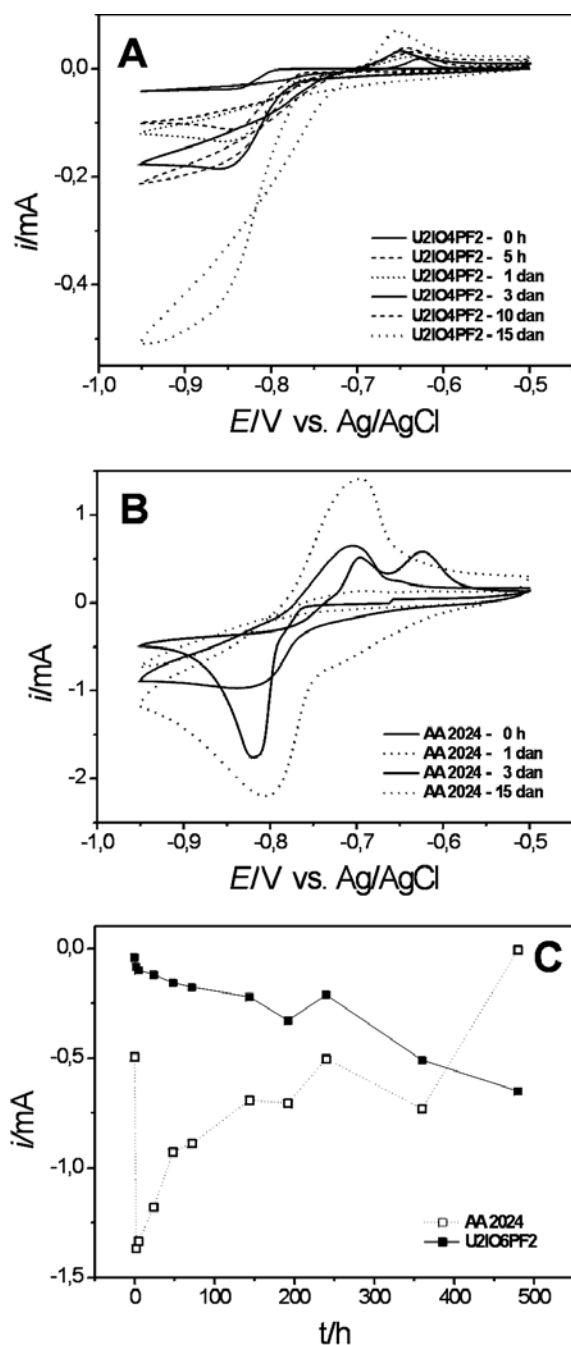
perfluorooktilnih skupin, dodatno pa tudi manj urejena struktura teh prevlek.

Tretja tehnika, ki smo jo uporabili za analizo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek, je bila ciklična voltametrika redoks para na modificirani elektrodni površini⁽²⁰⁾. Ta način je postal pomemben z naraščajočim razvojem na področju iono-selektivnih senzorjev in drugih modificiranih elektrod za specialne aplikacije kot na primer samourejene monoplasti na zlatih elektrodah⁽²²⁾. Omejeno proceduro lahko uporabimo tudi za preizkušanje stabilnosti, kot so demonstrirali s študijem degradacije silikatnih plasti na stekleni elektrodi⁽²¹⁾, ali za oceno učinkovitosti antikorozijskih prevlek⁽¹⁶⁾.

Za analizo $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek smo uporabili proceduro, ki je že opisana v⁽¹⁶⁾. Kot aktivni redoks par smo uporabili Cd^{2+}/Cd , predvsem zaradi primerne standardnega redoks potenciala, to je -0.4026 V ⁽²⁰⁾, ki je nekoliko bolj negativen kot korozijski potencial POSS-prevlek v realnem elektrokemijskem sistemu. $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevleke (Slika 7A) kot tudi nezaščiteni podlago iz AA 2024 (slika 7B) smo namakali v elektrolitu $1\text{ mM Cd}(\text{NO}_3)_3$ z nosilnim elektrolitom $0,1\text{ M KCl}$ med vsem obdobjem preizkušanja. Pred elektrokemijskimi CV-meritvami smo vzorce prenesli v elektrokemijsko celico in posneli dva zaporedna ciklovoltamograma s hitrostjo preleta potenciala 10 mV/s med $-0,5$ in $-0,95\text{ V}$ napram Ag/AgCl referenčni elektrodi. Zaradi možnosti depozicije kadmija prikazujemo kot rezultat prve posnete CV-krivulje (slika 7A,B).

Rezultati so pokazali sigmoidalen CV z velikostjo toka $-0,042\text{ mA}$ pri $-0,95\text{ V}$ za začetno (prej nenamočeno) $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevleko (slika 7A). Ta prevleka torej že v začetnem stanju ($t = 0\text{ h}$) delno prepušča elektrokemijsko aktivni redoks par Cd^{2+}/Cd , kar pomeni, da so v strukturi že prisotna določena mesta defektov (*pinholes*), ki omogočajo radialno difuzijo proti njim. V tem so se POSS-prevleke razlikovale od debelejših PDMSU-prevlek, ki v začetnem stanju niso izkazovale nobenega Faradayevega toka⁽¹⁶⁾.

Že po 5 h namakanja je sigmoidalna oblika CV-krivulj prešla v CV-krivuljo z dobro izraženim katodno/anodnim tokom in s tem nakazala porast defektnih mest v strukturi $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS-prevlek, pa tudi postopen prehod od radialne difuzije k planarni. Ta efekt je jasno viden na sliki 7C, ki prikazuje postopen porast absolutnih vrednosti katodnega toka pri $-0,95\text{ V}$ s časom izpostavitve elektrolitu $\text{Cd}(\text{NO}_3)_3$. CV-krivulje nezaščitenega AA 2024 so bile karakterizirane z večjimi in dobro izraženimi tokovnimi vrhovi. Zmanjševanje vrednosti katodnih tokov kaže na pasivizacijo površine aluminijeve zlitine zaradi nastanka Al_2O_3 , pa tudi na nanos kadmija na površino zlitine.



Slika 7: Časovno odvisne ciklovoltametrične meritve: A) $\text{U}_2\text{IO}_4\text{PF}_2$ POSS in B) nezaščiteni podlaga iz AA 2024. C) Spremembe toka v odvisnosti od časa izpostavitve vzorcev elektrolitu $0,001\text{ M Cd}(\text{NO}_3)_2$ z nosilnim elektrolitom $0,1\text{ M KCl}$. Prikazane so vrednosti tokov pri $-0,95\text{ V}$ proti Ag/AgCl.

4 SKLEP

Prevleke, pripravljene iz poliedričnih oligomernih silseskvioksanov (POSS), funkcionaliziranih s sol-gel skupinami, smo preizkusili kot antikorozijsko zaščito za aluminijevo zlitino AA 2024. Primerjava dveh vrst prekursorskih POSS-molekul je pokazala, da prisotnost perfluorooktilnih skupin zaradi svojih hidrofobnih lastnosti učinkovitost antikorozijskih prevlek še poveča. V primerjavi z drugimi silanskimi prevlekami so opisane POSS-prevleke zelo učinkovite glede na svojo majhno debelino (<100 nm). Preizkusi v slani komori so potrdili obstojnost teh prevlek v vsem obdobju izpostavitve, to je 72 ur.

ZAHVALA

Delo je bilo opravljeno v okviru ARRS-programa P1-0030 in CRP-projekta 22238. Matjaž Koželj se zahvaljuje ARRS za financiranje doktorskega študija.

5 LITERATURA

- ¹R. L. Twite, G. P. Bierwagen, *Prog. Org. Coat.*, 33 (1998), 91–100
- ²M. Bethencourt, F. J. Botana, J. J. Calvino, M. Marcos, M. A. Rodríguez-Chacón, *Corr. Sci.*, 40 (1998), 1803–1819
- ³V. Palanivel, D. Zhu, W. J. van Ooij, *Prog. Org. Coat.*, 47 (2003), 384–392
- ⁴S. K. Poznyak, M. L. Zheludkevich, D. Raps, F. Gammel, K. A. Yasakau, M. G. S. Ferreira, *Prog. Org. Coat.*, 62 (2008), 226–235
- ⁵C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*, Academic Press, Boston, 1990
- ⁶N. S. Sangaj, V. C. Malshe, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004), 28–39
- ⁷J. Rams, A. J. Lopez, M. D. Lopez, A. Urena, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2007), 1144–1148
- ⁸D. Zhu, W. J. van Ooij, *Corr. Sci.*, 45 (2003), 2177–2197
- ⁹A. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich, M. G. S. Ferreira, *Corr. Sci.*, 47 (2005), 869–881
- ¹⁰T. P. Chou, C. Chandrasekaran, S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, M. J. Forbess, C. Nguyen, G. Z. Cao, *J. Non-Cryst. Solids*, 290 (2001), 153–162
- ¹¹M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, *Corr. Sci.*, 45 (2003), 2893–2904
- ¹²A. Conde, A. Durán, J. J. de Damborenea, *Prog. Org. Coat.*, 46 (2003), 288–296
- ¹³T. L. Metroke, J. S. Gandhi, A. Apblett, *Prog. Org. Coat.*, 50 (2004), 231–246
- ¹⁴K. H. Wu, C. M. Chao, C. J. Yang, T. C. Chang, *Polym. Degrad. Stability*, 91 (2006), 2917–2923
- ¹⁵W. J. van Ooij, T. F. Child, *Silane Coupling Agent Treatments of Metals for Corrosion Protection*, Proceedings of Fourth International Forum and Business Development Conference on Surface Modification, Couplants and Adhesion Promoters, Adhesion and Coupling Agent Technology 97, Boston, MA, Sept 22–24, 1997; Portlane, ME, 1997
- ¹⁶M. Fir, B. Orel, A. Šurca Vuk, A. Vilčnik, R. Ješe, V. Francetič, *Langmuir*, 23 (2007), 5505–5514
- ¹⁷A. Šurca Vuk, M. Fir, R. Ješe, A. Vilčnik, B. Orel, *Prog. Org. Coat.*, 63 (2008), 123–132
- ¹⁸I. Jerman, A. Šurca Vuk, M. Koželj, B. Orel, J. Kovač, *Langmuir*, 24 (2008), 5029–5037
- ¹⁹I. Jerman, B. Orel, A. Šurca Vuk, M. Koželj, J. Kovač, poslano v objavo v *Thin Solid Films*
- ²⁰K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, *J. Electroanal. Chem.*, 171 (1984), 219–230
- ²¹M. M. Collinson, H. Wang, R. Makote, A. Khramov, *J. Electroanal. Chem.*, 519 (2002) 65–71
- ²²O. Chailapakul, R. M. Crooks, *Langmuir*, 11 (1995), 1329–1340
- ²³G. Che, C. R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, 417 (1996), 155–161
- ²⁴Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus B117, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002
- ²⁵M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, R. Imhof, *J. Phys. Chem.*, 98 (1994), 2817–2831
- ²⁶M. G. Voronkov, V. I. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.*, 102 (1982), 199–236
- ²⁷J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965), 4313–4316
- ²⁸J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, 87 (1965), 4317–4324
- ²⁹B. Orel, R. Ješe, A. Vilčnik, U. Lavrenčič Štangar, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 34 (2005), 251–265
- ³⁰Handbook of Chemistry and Physics, R. C. Weast (Ed.), CRC Press, Cleveland, 1974, D-120