PRACA DOKTORSKA

INSTYTUT CHEMII FIZYCZNEJ PAN

PRZEMIANY W FILMACH WINYLOTRÓJETOKSYSILANU NA ŻELAZIE W OBECNOŚCI WODY I ICH WPŁYW NA WŁASNOŚCI OCHRONNE FILMÓW

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. inż. Janusza Flisa w Zakładzie Elektrochemii, Korozji

i Fizykochemii Powierzchni

けいい ¹コハ Biblioteka Instytutu Chemii Fizycznej PAN



Warszawa 2003



B 362/04

Składam serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi Panu **prof. dr hab. inż. Januszowi Flisowi** za opiekę naukową i pomoc przy realizacji pracy doktorskiej. Dziękuję za okazaną mi życzliwość, wsparcie, dobre słowo i radę.

Słowa podziękowania kieruję do Pana doc. dr hab. inż. Tadeusza Zakroczymskiego za pomoc w badaniach EIS, XPS, poświęcony mi czas i wiele cennych wskazówek.

Dziękuję Pani **Barbarze Narowskiej** za pomoc w pomiarach elektrochemicznych.

Koleżankom i Kolegom z Zakładu Elektrochemii i Korozji składam podziękowania za życzliwość i wsparcie.

Spis treści

1. Wstęp5						
2.	Częś	ć liter	aturowa8			
	2.1.	Cha	rakterystyka, otrzymywanie i właściwości silanów i ich produktów8			
	2.2.	Hyd	lroliza i polikondensacja silanów14			
	2.3.	Met	ody nanoszenia na podłoże19			
	2.4. Adsorpcja silanów na metalach i budowa warstw powierzchniowych 20					
	2.5. Zachowanie układów metal/warstwa silanu w środowiskach korozyjnych. 24					
		2.5.1.	Silany jako samoistne powłoki25			
		2.5.2.	Silany jako składnik wodnego roztworu28			
		2.5.3.	Silany jako warstwa pośrednia między metalem a powłoką organiczną. 28			
		2.5.4.	Silany z inkorporowanymi inhibitorami			
	2.6.	Rola	a adhezji w utrzymaniu odporności na korozję powłok organicznych 29			
	2.7.	Zac	howanie powłok silanowych w warunkach eksploatacyjnych30			
3.	Cel p	oracy .				
4. Metodyka badań						
	4.1.	Mat	eriały, odczynniki i powłoki winylotrójetoksysilanu (WTES)33			
	4.2.	Met	ody badawcze			
		4.2.1.	Pomiary elektrochemiczne			
		4.2.2.	Analiza powierzchni AES/XPS			
		4.2.3.	Spektroskopia w podczerwieni			
	4.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna					
		4.3.1.	Podstawy spektroskopii impedancyjnej			
		4.3.2.	Analiza danych impedancyjnych			
5.	Wyn	iki i ic	h omówienie45			
A	Bada	nia el	ektrochemiczne45			
	5.1.	Zac	howanie Fe/WTES w środowisku agresywnych anionów45			
		5.1.1.	Potencjał korozyjny45			
		5.1.2.	Parametry impedancyjne i szybkość korozji			

5.2.	Zach	owanie Fe/WTES/Epidian 112 i Fe/WTES/poliwinylobutyral w				
	roztw	orze siarczanu sodu i chlorku sodu	55			
5.3.	Ocena	a przemian w filmie WTES na podstawie pomiarów impedancyjny	ych			
	układ	lu Fe/WTES w 0,01 M Na ₂ HPO ₄	67			
5.4.	Parar	metry impedancyjne Fe i Fe/WTES z różną grubością WTES po				
	starze	eniu w powietrzu i zanurzeniu w 0,01 M Na ₂ HPO ₄	76			
5.5.	Pomia	ary impedancyjne	78			
B. Anal	iza pow	ierzchni metodami AES i XPS	88			
5.6.	Profil	le stężeń pierwiastków na Fe i w Fe/WTES (analiza AES)	88			
5.7.	Anali	za XPS układu Fe/WTES po starzeniu w powietrzu i w 0,01 M				
	Na ₂ H	PO ₄	91			
	5.7.1.	Warstwy WTES cienkie (Fe/0.2M WTES; 3,3 nm)	91			
	5.7.2.	Warstwy WTES grubsze (Fe/WTES reagent; 8,1 nm)	99			
	5.7.3.	Wnioski z badań XPS	104			
C. Bada	nia w p	oodczerwieni (FTIR)	105			
5.8.	Apara	atura i metodyka pomiarowa	105			
5.9.	Widn	na absorpcyjne w podczerwieni	106			
5.10). Propo	onowane reakcje	110			
6. Dyskusja113						
7. Pods	umowa	nie i wnioski	120			
Literatı	ıra		123			

1. Wstęp

Przedmiotem niniejszej pracy są cienkie filmy silanów oraz ich zachowanie w wodnych środowiskach. Filmy takie są stosowane dla zwiększenia trwałości powłok organicznych na metalach.

Powłoki organiczne (farby, lakiery) są powszechnie stosowane do ochrony metali przed korozją w różnych środowiskach. Własności ochronne tych powłok zależą od barierowego działania polimeru i od stabilności granicy faz metal/polimer, określonej przede wszystkim siłą adhezji między powłoką a metalem oraz odpornością na działanie korozyjnego środowiska, a zwłaszcza wody. W większości przypadków ochronne działanie powłok nie jest zadowalające na skutek niestabilności granicy faz metal/polimer. Najnowsze wyjaśnienie procesów zachodzących na granicy faz zaproponowane zostało przez Stratmanna i in. [1, 2, 3] na podstawie badań tej granicy za pomocą skanującej sondy Kelvina, umożliwiającej lokalny pomiar potencjału elektrodowego nawet pod grubą warstwą nieprzewodzącego polimeru. Badania te wskazują, że za zmniejszenie adhezji między metalicznym podłożem a powłoką organiczną odpowiedzialne są reakcje elektrochemiczne, biegnące między lokalną katodą na granicy faz metal/powłoka (redukcja tlenu) a metalem; autorzy uważają, że niszczenie polimeru w pobliżu granicy faz jest spowodowane chemicznym działaniem, powstających w tych reakcjach produktów podwyższonego pH i utleniających rodników [3].

Głównym sposobem poprawienia własności ochronnych powłok jest zastosowanie warstw pośrednich, które zwiększają adhezję metal/polimer i trwałość tej granicy faz. W tym celu od dawna są stosowane konwencjonalne wstępne obróbki powierzchniowe [4], obejmujące przede wszystkim nanoszenie powłok konwersyjnych: fosforanowych, tlenkowych i chromianowych [5]. Powłoki fosforanowe są obecnie powszechnie stosowane jako podkład pod lakier do karoserii samochodowych. Natomiast doskonałe pod względem ochronnym powłoki chromianowe są wycofywane z powodu ich toksyczności. Poszukiwane są nowe środki do wytworzenia warstwy przejściowej między metalem a polimerem, skutecznej pod względem ochronnym i obojętnej ekologicznie. Cechy takie wykazują silany [6, 7, 8], dzięki czemu są one obecnie intensywnie badane i coraz szerzej stosowane w różnych dziedzinach, w tym do ochrony metali przed korozją.

Szerokie zainteresowanie silanami organofunkcyjnymi trwa już ok. 30 lat [6] i jest związane głównie z polepszeniem adhezji powłok organicznych do metali i innych materiałów. Dlatego związki te nazywane są czynnikami sprzęgającymi ("coupling

5

elements") lub promotorami adhezji. Polepszenie adhezji jest następstwem tworzenia wiązań siloksanowych Si-O z metalem (M-O-Si-) od strony krzemu, oraz chemicznych wiązań z polimerem przez organiczną grupę funkcyjną; poprawę adhezji daje również tworzenie łańcuchów siloksanowych -Si-O- i wzajemne przenikanie sieci polimerowych na granicy faz polisiloksan-powłoka organiczna [6].

Według poprawnej nomenklatury, silany [9, 10] są związkami krzemu z wodorem, podobnie jak alkany, które są związkami węgla z wodorem. Nazwy tej używa się również do związków, w których atomy krzemu są połączone z atomami węgla, tlenu, azotu, chlorowców. Organofunkcyjne silany są przedstawiane ogólnym wzorem $\mathbf{R_nSiX_{4-n}}$, gdzie \mathbf{R} jest grupą organiczną (organofunkcyjną), a \mathbf{X} jest grupą zdolną do hydrolizy (grupa alkoksylowa -OR lub halogenowa, np. -Cl). Dzięki organofunkcyjnej grupie \mathbf{R} silany łatwo reagują z substancjami organicznymi, a dzięki grupie \mathbf{X} mogą one reagować z substancjami nieorganicznymi, co pozwala na wytworzenie trwałego powiązania poprzez silan różnych rodzajów materii. Ma to szczególne znaczenie dla uzyskania trwalszych powłok organicznych na metalach. Jeśli \mathbf{R} jest reaktywna i reaguje z organiczną powłoką, wówczas silany poprawiają przyczepność i własności mechaniczne powłoki. Jeśli zaś \mathbf{R} jest grupą nie reaktywną, to silany są stosowane do poprawienia połysku, łatwości mieszania i do rozprowadzenia pigmentu [11].

Grupy alkoksylowe -OR są zdolne do hydrolizy w obecności wilgoci, z wytworzeniem silanoli -Si(OH). Grupy silanolowe mogą reagować z uwodnionymi tlenkami na metalach z wytworzeniem wiązań Si-O-M, poprawiając zwilżalność metalu i siłę jego wiązania z polimerem (adhezję). Silanole mogą też kondensować między sobą, co prowadzi do powstania polimerów liniowych lub usieciowanych, które zawierają wiązania -Si-O-Si-.

Polimery z wiązaniem siloksanowym -Si-O- (polisiloksany, zwane także żywicami lub polimerami silikonowymi) mają w dziedzinie powłok największe znaczenie [12]. Poprzez modyfikację polisiloksanu żywicami epoksydowymi, akrylowymi lub alkilowymi, można otrzymać powłoki o zwiększonej odporności do różnych zastosowań; koszt tych powłok jest wyższy niż powłok tradycyjnych, jednak wobec większej trwałości, łatwiejszego nanoszenia i niższych kosztów likwidacji odpadów, ich stosowanie przynosi wymierne oszczędności [13].

Dzięki zdolności zwiększenia wytrzymałości powłok organicznych, ich przyczepności i odporności na działanie czynników atmosferycznych, silany znajdują zastosowanie jako materiał podkładowy szczególnie do powłok na elementy pracujące w

środowiskach ekstremalnych i o zwiększonych wymaganiach niezawodności, jak np. w lotnictwie wojskowym [14].

Korzystne właściwości silanów uzyskiwane są po zastosowaniu odpowiedniej technologii nanoszenia i starzenia. Na jakość silanowego podkładu wpływają głównie trzy czynniki: czas starzenia roztworu silanu, rodzaj rozpuszczalnika i czas oraz temperatura suszenia [14]. Warunki te dobierane są doświadczalnie, co wynika ze złożoności zachodzących reakcji i ich niedostatecznego poznania. Dla odpowiedniego dobrania związków chemicznych i warunków ich nanoszenia, potrzebna jest rozległa wiedza w zakresie chemii tych związków, szybkości ich hydrolizy i kondensacji oraz własności otrzymanych powłok.

Celem badań przeprowadzonych w niniejszej pracy było lepsze poznanie przemian zachodzących w filmie silanowym na żelazie pod wpływem starzenia w powietrzu i w roztworach wodnych oraz określenie towarzyszących temu procesowi zmian własności ochronnych filmu w wodnych elektrolitach.

7

2. Część literaturowa

2.1. Charakterystyka, otrzymywanie i właściwości silanów i ich produktów

Nazewnictwo

- Silany są to monomery podstawionych związków krzemu. Budowę tych monomerów wyraża ogólny wzór: R_nSiX_{4-n} gdzie R jest grupą organiczną, a X jest grupą zdolną do hydrolizy (grupa alkoksylowa -OR lub halogenowa) [9, 13].
- Oksysilany -Si(OR)-; przynajmniej jeden z podstawników jest grupą alkoksylową, akryloksylową, lub hydroksylową; związki z grupą -OH nazywane są silanolami -Si(OH)-
- Siloksany -Si(R)_nO-; są to związki z organicznymi podstawnikami (typowo po dwa przy każdym atomie krzemu), w których atomy krzemu są połączone przez tlen.

Polimery silikonowe - zwyczajowa nazwa polimerów lub żywic polisiloksanowych [12].

Cechy odróżniające od związków węgla

Wiązanie -Si-O- jest mocniejsze od wiązania -C-C- w organicznych związkach węgla: siła wiązania -Si-O- wynosi 452 kJ/mol, a siła wiązania -C-C- wynosi 347 kJ/mol. Siloksany są niepalne i są bardziej odporne na promieniowanie ultrafioletowe.

Otrzymywanie

Monomery krzemoorganiczne można otrzymać następującymi metodami [15, 16].

 Bezpośrednia synteza z chlorku alkilu i masy kontaktowej, złożonej z Si (80-95%) oraz Cu (20-5%) jako katalizatora:

$$RCl + Si \xrightarrow{Cu}_{250-300^{\circ}C} \rightarrow (R)_{x}SiCl_{4-x}$$
(1)

- 2. Synteza z udziałem związków metaloorganicznych (magnezo- lub glinoorganicznych).
 - a) Synteza związków magnezoorganicznych (metoda Griniarda)

$$Mg + RX \xrightarrow{\text{eter}} R - MgX \tag{2}$$

a następnie ich reakcja z czterochlorkiem krzemu:

$$RMgX + SiCl_4 \longrightarrow RSiCl_3 + MgClX$$
(3)

 b) Reakcja magnezu i czterochlorku krzemu w eterze, a następnie wprowadzenie halogenku alkilowego RX.

Metody wykorzystujące związki metaloorganiczne pozwalają na wprowadzenie złożonych rodników organicznych i otrzymanie organochlorosilanów zawierających różne podstawniki przy atomie krzemu, np.:

$$CH_3MgCl + SiCl_4 \longrightarrow CH_3SiCl_3 + MgCl_2$$
(4)

$$CH_3SiCl_3 + C_6H_5MgCl \longrightarrow CH_3C_6H_5SiCL_2 + MgCl$$
(5)

3. Przyłączenie olefin lub węglowodorów acetylenowych do chlorku krzemu:

$$HC = CH + HSiCl_3 \longrightarrow H_2C = CHSiCl_3$$
(6)

Katalizatorem tej reakcji są nadtlenki organiczne, platyna, zasady organiczne.

4. Otrzymywanie alkoksysilanów.

Związki te otrzymuje się w reakcji czterochlorku krzemu lub organochlorosilanów z alkoholem:

$$SiCl_4 + 4 C_2H_5OH \xrightarrow{\text{pirydyna}} Si(OC_2H_5)_4 + 4 HCl$$
(7)

$$(CH_3)_3SiCl + C_4H_9OH \longrightarrow (CH_3)_3SiOC_4H_9 + HCl$$
(8)

Reakcje z wodą

Silany charakteryzują się dużą reaktywnością. Grupy halogenowe, alkoksylowe lub oksyacylowe związane bezpośrednio z atomem krzemu, w obecności wody łatwo hydrolizują z wytworzeniem grup silanolowych **=Si-OH**:

$$\equiv \text{Si-Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv \text{Si-OH} + \text{HCl}$$
(9)

$$\equiv \text{Si-OR'} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv \text{Si-OH} + \text{R'OH}$$
(10)

Silanole charakteryzują się różną trwałością, zależną od ilości grup -OH i rodzaju rodnika organicznego. Ogólnie, silanole zawierające rodniki aromatyczne są trwalsze od silanoli z rodnikami alifatycznymi. Im więcej grup -OH, tym mniejsza stabilność silanolu wobec skłonności do zachodzenia reakcji kondensacji z odszczepieniem wody. W wyniku kondensacji dwóch grup silanowych powstaje wiązanie siloksanowe Si-O:

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{HO-Si} \equiv \rightarrow \equiv \text{Si-O-Si} \equiv + \text{H}_2\text{O}$$
(11)

Jeśli w reakcji udział biorą dwufunkcyjne silanole, powstaje liniowy poliorganosiloksan:

$$n R_{2}Si(OH)_{2} \rightarrow H - \begin{bmatrix} R \\ I \\ -Si - O - \\ I \\ R \end{bmatrix}_{n} -OH + (n-1) H_{2}O$$
(12)

Wraz ze zmieniającą się liczbą atomów tlenu lub węgla przy atomie krzemu, wyróżnić można kilka grup poliorganosiloksanów między krzemionką (krzemianami) a związkami krzemoorganicznymi (rys. 1). Polisiloksany pod względem budowy i własności zajmują miejsce pośrednie między polimerami organicznymi i związkami krzemionkowymi.



Rys. 1. Grupy poliorganosiloksanów w zależności od liczby atomów tlenu i węgla przy atomie krzemu [12].

Własności i zastosowanie

Dzięki obecności w cząsteczce dwóch grup funkcyjnych: grupy organofunkcyjnej **R** i grupy zdolnej do hydrolizy **X**, organofunkcyjne silany są związkami o wielostronnych możliwościach reagowania z wieloma różnymi materiałami organicznymi i nieorganicznymi. Dzięki temu wykazują unikatowe własności czynników sprzęgających (*coupling agents*) o szybko wzrastającej liczbie zastosowań od czasu, gdy przed ok. 50 laty zostały po raz pierwszy wprowadzone na rynek [17].

Grupa hydrofobowa (ogólnie liofobowa), w części z atomem krzemu, nadaje szczególne powierzchniowo-czynne własności, które mogą występować zarówno w roztworach wodnych jak i organicznych. Silanowe związki powierzchniowo czynne są głównie związkami oligomerowymi lub polimerowymi, których działanie może silnie zależeć od stopnia kondensacji, a więc i metody syntezy. Silany są używane jako

stabilizatory piany, czynniki zwilżające, emulgatory; znalazły one szerokie zastosowanie do produkcji środków kosmetycznych, w przemyśle włókienniczym i jako dodatki do farb [17].

Producent szerokiego asortymentu silanów organofunkcyjnych, UNION CARBIDE®, wymienia m. in. następujące dziedziny zastosowań [18]: do materiałów przylepnych i powłok (dla zwiększenia adhezji), do obróbki piasku przy wydobyciu ropy naftowej, do elastomerów, do włókien szklanych dla poprawienia adhezji i zwilżalności, jako wypełniacze do żywic, w hutnictwie do form odlewniczych, do modyfikacji polimerów, do farb drukarskich, do szpachlówek. Charakterystyczną cechą silanów jest ich hydrofobowość; cechę tę wykorzystuje się do powlekania wyrobów tekstylnych, skóry, papieru i materiałów budowlanych.

Dużym działem zastosowań silanów organofunkcyjnych są powłoki ochronne [11]. Głównym wykorzystaniem jest wytworzenie przez silan warstwy przejściowej między nieorganicznym podłożem a zasadniczą powłoką organiczną, jak pokazano na rys. 2. Silan chemicznie wiąże powłokę z podłożem, zwiększając wytrzymałość powłoki, jej adhezję, trwałość, odporność na korozję atmosferyczną i na ścieranie.



Rys.2. Silanowa warstwa pośrednia między powłoką a nieorganicznym podłożem, wiążąca się z powłokę poprzez grupę organofunkcyjną **R**, a z podłożem - poprzez grupę siloksanową -**SiO**-.

Silany są używane jako dodatki do mieszaniny składników na powłoki, powodując obniżenie lepkości, skrócenie czasu mieszania, nadania połysku, zwiększenie zdolności krycia. Wynika to z wytworzenia większej kompatybilności między cząstkami wypełniacza lub pigmentu a głównym polimerem. Podobnie jak podano na rys 2 dla podłoża, silan łączy się z powierzchnią cząstki reagując grupami alkoksylowy ze śladami wilgoci, a z polimerem - poprzez grupy organofunkcyjne **R** (rys. 3).



Rys. 3. Monomer silanu wiąże się z powierzchnią cząstki poprzez grupy siloksanowe –Si-O [11]. Sfera zewnętrzna nadaje cząstce chemiczne własności grupy R.

Silany są składnikami żywic w syntezie kopolimerów, dodawanymi dla zwiększenia sieciowania, co poprawia trwałość i wytrzymałość polimerowego wyrobu. Sieciowanie zachodzi w temperaturze otoczenia w obecności wilgoci w następstwie dwustopniowej reakcji - hydrolizy i kondensacji:

1. hydroliza

polimer—Si-OR + HOH \Rightarrow polimer—Si-OH + ROH

2. kondensacja

polimer—Si-OH + HO-Si—polimer \Rightarrow polimer—Si-O-Si—polimer + HOH

Pokazuje to rys. 4.



Rys. 4. Grupy alkoksylowe silanu w obecności wilgoci hydrolizują, a zachodząca następnie kondensacja (odszczepienie wody od grup -SiOH) prowadzi do sieciowania polimeru (wytworzenie wiązań siloksanowych Si-O-Si) [11].

Dodatek alkoksysilanu do polimeru poprawia szereg własności użytkowych powłoki, a pośród nich także odporność na korozję [19].

Silany posiadają doskonałe własności elektroizolacyjne w szerokim zakresie temperatur i wilgotności. W wyniku przebicia polimeru krzemoorganicznego tworzy się warstewka tlenku krzemu SiO₂ o właściwościach izolacyjnych i nie następuje zwęglenie, jak w przypadku polimerów z łańcuchami węglowymi [16].

Poliorganosilany odznaczają się dużą odpornością termiczną w temperaturach nie przekraczających 200-220°C i wytrzymują krótkotrwałe działanie temperatury do 300°C. Tę właściwość wykorzystuje się od ponad 30 lat do pokrywania pieców, grzejników i kominów [12].

Żywice silikonowe są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Nie są one rozpuszczalne w wodzie, ale mogą być w niej zdyspergowane. Wodorozcieńczalne farby zawierające dyspersje żywic silikonowych są stosowane na szeroką skalę od lat osiemdziesiątych [20]. Dzięki odporności na czynniki atmosferyczne i izolacji przeciwwodnej, polimery polisiloksanowe używane są m.in. do renowacji zabytków architektonicznych. Stanowią one dobrą zaporę dla penetracji wody głównie dzięki `swej hydrofobowości i niezwilżalności, nie zaś na skutek fizycznej szczelności, gdyż nie ograniczają one wnikania pary wodnej i gazów (CO₂, powietrze) [12].

2.2. Hydroliza i polikondensacja silanów

Hydroliza grupy alkoksylowej jest podstawową reakcją silanów, która prowadzi do wytworzenia wiązań kowalentnych z nieorganicznym podłożem i do otrzymania polimerów polisiloksanowych. Woda wprowadzana jest do środowiska jako ciekły reagent, lub może pochodzić z wilgoci powietrza. Powstające w wyniku tej reakcji silanole (-Si-OH) są nietrwałe i ulegają kondensacji (z odszczepieniem wody), przekształcając się w siloksanole (-RO-SiOH) i następnie w polisiloksany [(-R_n-Si-O)_m]. Własności końcowego produktu zależą od rodzaju silanu i od szeregu innych czynników, pośród których do najistotniejszych należy szybkość i stopień przereagowania silanu z wodą.

Estry kwasu ortokrzemowego Si(OR)4

Ogólnych informacji o typowych przemianach zachodzących w trakcie hydrolizy i kondensacji silanów może dostarczyć zachowanie prostszych związków, jak np. estrów kwasu ortokrzemowego Si(OR)₄. Powstają one w reakcji alkoholi z tetrachlorosilanem SiCl₄ [12, 21]

$$SiCl_4 + 4 ROH \rightarrow Si(OR)_4 + 4 HCl$$
(13)

Najszerzej stosowanym związkiem w tej grupie jest tetraetoksysilan Si $(OC_2H_5)_4$. Jest on powszechnie używany przy wykorzystaniu metody zol-żel (ang. *sol-gel*) do otrzymywania ochronnych powłok tlenkowo-organicznych [22, 23] lub do zamykania molekuł chemicznych w szklistej matrycy [24].

Maruszewski [24] podaje, że już w latach pięćdziesiątych ubiegłego stulecia Ebelman [25] zauważył, że roztwory tetraetoksysilanu (TEOS) mogą tworzyć w procesie żelowania półstałe bryły, a po dłuższym suszeniu, można nawet uzyskiwać twarde elementy optyczne. Na tej podstawie Dislich [26] zaproponował metodę otrzymywania materiałów szklistych, wykorzystując przejście zoli w żele. Metoda otrzymywania szkła z roztworu jest znana obecnie jako metoda zol-żel (*sol-gel*) [27]. Przedstawione informacje o procesie zol-żel z udziałem TEOS zaczerpnięte zostały z pracy [24]. Zole (roztwory koloidalne) są roztworami cząstek o wielkości od ok. 1 nm do ok. 100 nm. Cząstki te mogą koagulować, dając półstałe żele. Podczas starzenia zachodzi wychodzenie cieczy z wnętrza, a podczas suszenia uzyskuje się szkliste *kserożele*. Ich wygrzewanie w temperaturze ok. 1250°C daje materiał podobny do topionego szkła.

W technologii zol-żel, najpierw otrzymuje się zol zhydrolizowanego silanu (np. TEOS) w układzie silan/roztwór wodno-alkoholowy. TEOS słabo rozpuszcza się w wodzie, więc proces hydrolizy zachodzi w nie mieszającym się układzie dwufazowym. Dla zwiększenia powierzchni kontaktu TEOS z wodą, stosowane jest intensywne mieszanie lub rozdrabnianie ultradźwiękami do wytworzenia emulsji. W trakcie procesu powstaje mieszanina związków o różnym stopniu hydrolizy wiązań =Si-O-C₂H₅ i jednocześnie powstaje alkohol:

$$= Si-O-C_2H_5 + H_2O \Leftrightarrow = Si-OH + C_2H_5OH$$
(14)

Następnym stadium jest żelowanie, zachodzące w wyniku kondensacji i tworzenia wiązań =Si-O-Si=:

$$\equiv Si-O-C_2H_5 + HO-Si \equiv \Leftrightarrow \equiv Si-O-Si \equiv + C_2H_5OH$$
(15)

oraz

$$\equiv \text{Si-OH} + \text{HO-Si} \Longrightarrow \equiv \text{Si-O-Si} = + \text{H}_2\text{O}$$
(16)

Powyższe reakcje biegną jednocześnie. Praktycznie nie jest możliwe w takim układzie rozgraniczenie hydrolizy od kondensacji i ich dokładne opisanie. Właściwości końcowego produktu zależą m. in. od molowego stosunku $R \equiv H_2O$:silan, a szybkość hydrolizy zależy od pH. Hydroliza zachodzi najwolniej w środowisku obojętnym, ale żelowanie zachodzi łatwiej przy pH \geq 7. W przypadku małych wartości R (< 5) i niskich pH, uzyskuje się wysoki stopień polimeryzacji wobec umiarkowanej hydrolizy i powolnego żelowania - warunki te stosowane są do otrzymywania materiałów włóknistych i cienkich filmów; przy wysokich R (\approx 50) i wysokich pH uzyskuje się niski stopień polimeryzacji wobec szybkiej hydrolizy i szybkiego żelowania - w warunkach tych powstają materiały sypkie. W procesach technologicznych możliwe jest przeprowadzenie najpierw hydrolizy przy pH < 7, a następnie podniesienie pH do ok. 7 w celu spowolnienia hydrolizy i przyspieszenia kondensacji. Typowe czasy są następujące: ok. 100 godz. dla procesu jednoetapowego zasadowego lub kwasowego, ok. kilku godzin dla procesu dwuetapowego i ok. 1000 godz. dla procesu niekatalizowanego [24].

Cienkie filmy zolu są nanoszone z wykorzystaniem najczęściej trzech metod:

- 1. zanurzenie podłoża w ciekłej mieszaninie silanu lub jego hydrolizatu w wodnoalkoholowym roztworze i następnie bardzo powolne wyciąganie;
- 2. nanoszenie kroplami preparatu na obracające się podłoże;
- przesuwanie podłoża nad powierzchnią walca pokrytego ciekłą warstwą preparatu, z wykorzystaniem menisku cieczy.

Reakcje podobne do wyżej opisanych dla Si(OR)₄ zachodzą również w silanach organofunkcyjnych R-Si(OR)₃ zaadsorbowanych lub naniesionych w postaci cienkiego filmu na podłożu nieorganicznym.

Dla zwiększenia adhezji są używane głównie oksysilany. Przed naniesieniem na modyfikowaną powierzchnię lub w trakcie użytkowania podlegają one procesom hydrolizy, kondensacji i wiązania z podłożem, które schematycznie przedstawiono na rys. 5.



Rys. 5. Schemat reakcji hydrolizy, kondensacji i wiązania alkoksylanów z nieorganicznym podłożem (wg [28]).

W celu uzyskania odpowiedniej i powtarzalnej modyfikacji powierzchni podłoża silanem, wskazane jest kontrolowanie szybkości przebiegu tych reakcji, jednak jest to trudne, gdyż różne reakcje przebiegają na ogół jednocześnie.

Najwolniej zachodzi reakcja hydrolizy. Alkoksylany w czystej wodzie mogą być stabilne tygodniami lub miesiącami, natomiast w wodzie wodociągowej hydroliza może zakończyć się już w ciągu kilku godzin [28]. Najbardziej reaktywnymi produktami pośrednimi są silanole, które są odpowiedzialne za wytworzenie wiązania z podłożem, za adsorpcję na powierzchni podłoża i za reakcje kondensacji. Uzyskanie możliwie dużego stężenia silanoli i ich znacznej trwałości byłoby bardzo pożądane w zastosowaniach praktycznych, gdyż silanole mają znacznie większą rozpuszczalność w wodzie i reaktywność niż ich prekursory - alkoksysilany. Monomeryczne silanole na ogół utrzymują się w typowych roztworach nie dłużej niż kilka godzin [28].

Zależność szybkości hydrolizy alkoksysilanu i kondensacji silanolu oraz reakcji wypadkowej pokazana jest na rys. 6.



Rys. 6. Odwrotność szybkości hydrolizy alkoksysilanu i kondensacji silanolu oraz reakcji sumarycznej w zależności od pH (według [9]).

Szybkość hydrolizy i kondensacji regulować można podobnie jak podano powyżej dla TEOS oraz na rys. 6, poprzez zastosowanie środowiska kwaśnego lub zasadowego.

RIBLIOTE

Schemat wpływu jonów OH^- i H^+ na te procesy przedstawia rys. 7 (na podstawie pracy [29]). Ogólnie, katalizatory reakcji hydrolizy są zazwyczaj również katalizatorami kondensacji, ale środowisko kwaśne silniej przyśpiesza hydrolizę, a środowisko zasadowe w większym stopniu przyśpiesza kondensację i żelowanie.



Rys. 7. Wpływ pH na hydrolizę i kondensację alkoksysilanów (według [29]).

Wpływ podstawnika R.

Poza aminosilanami, większość silanów jest stosowana w warunkach katalizy kwaśnej, w której wobec dużej szybkości reakcji wpływ podstawnika jest raczej nieduży. Szybkość hydrolizy na ogół maleje ze wzrostem wielkości podstawnika; np. metoksysilan hydrolizuje 6-10 razy szybciej niż etoksysilan. W środowiskach zasadowych szybkość hydrolizy jest mniejsza, i znacznie większy jest wpływ podstawnika [28]. Ze wzrostem liczby podstawników R w cząsteczce, zwiększa się szybkość hydrolizy [30].

Stałych równowag hydroliz wybranych alkiloalkoksysilanów wyznaczył Arkles i in. [28] wykorzystując metody FTIR i NMR.

Wpływ pH

Szybkość hydrolizy alkoksysilanów jest najmniejsza przy pH między 6 a 7 (rys. 6). W przypadku alkiloalkoksysilanów przy pH poniżej 10, hydroliza zachodzi etapami, a każdy następny etap (odszczepianie kolejnej grupy alkoksylowej) przebiega szybciej niż etap pierwszy [31]. Zagadnienia kinetyki i mechanizmu reakcji hydrolizy i kondensacji alkiloalkoksysilanów zostały obszernie przedstawione w artykule przeglądowym Osterholtza i Pohla [32].

2.3. Metody nanoszenia na podłoże

Silany z grupami organofunkcyjnymi i alkoksylowymi wprowadzone zostały na rynek do praktycznego stosowania w latach 1950-tych [6]; używane są one głównie jako czynniki sprzęgające (*coupling agents*) i czynniki sieciujące (*crosslinkers*). Jako czynniki sprzęgające, zwiększają one adhezję między fazą nieorganiczną i fazą organiczną, np. w kompozytach polimerowych z włóknem szklanym lub z wypełniaczem mineralnym. Są one ponadto używane jako uszczelniacze, wypełniacze, szpachlówki, warstwy podkładowe pod powłoki, a ich głównym efektem jest zwiększenie siły wiązania, wytrzymałości i odporności na wilgotne środowisko. Do tego celu są używane najczęściej alkilotrójalkoksy silany. Jako czynniki sieciujące są one używane do tworzenia wiązań między polimerowymi łańcuchami.

Można wyróżnić cztery główne zastosowania silanów [33]:

- Obróbka powierzchni podłoża (podkład pod powłoki i materiały adhezyjne). Silany są nanoszone przeważnie z roztworu, ale możliwe jest także ich osadzanie z fazy gazowej lub z plazmy. Roztwór zawiera zazwyczaj wodę z alkoholem i silan w stężeniu 1-2 % wag. Większe stężenia silanu są niepożądane ze względu na wytwarzanie zbyt grubych filmów, które na skutek niedostatecznej polimeryzacji nie dają mocnego wiązania z podłożem. Nałożony film może być przemyty wodą przed naniesienem powłoki lub przed wygrzaniem.
- *Obróbka powierzchni wypełniaczy* (włókien lub wypełniaczy, przed ich zalaniem żywicą). Obróbka jest podobna do opisanej powyżej.
- Składniki podkładu. Silany są mieszane ze składnikami błonotwórczymi i wytwarzają filmy o określonej grubości i wytrzymałości, służące do nadania zwilżalności przez nanoszoną żywicę i do wytworzenia warstwy pośredniej między podłożem a polimerem.

 Dodatki do żywic. Są one wprowadzane do żywic bezpośrednio przed ich użyciem lub jako składnik w trakcie wytwarzania. Ten drugi sposób jest najbardziej efektywnym sposobem użycia i jest ogólnie pożądany. Problemem jest przedwczesny rozkład w wyniku zachodzenia reakcji między silanem a innymi składnikami, oraz trudność pozbycia się wody ze wszystkich składników przed ich zmieszaniem.

Walker [33] przebadał osiem silanów do układów: stal niskowęglowa, aluminium i szkło z polimerami epoksydowymi i poliuretanowymi i stwierdził, że na metalach silany działają efektywniej jako podkład pod powłoki niż jako dodatki do żywic (ok. 0.2% wag.). Autor ten podkreśla, że dla uzyskania optymalnie korzystnych efektów jest konieczny staranny dobór silanów i warunków aplikacji do konkretnych układów podłoże/powłoka.

Wpływ różnych czynników na efektywność działania silanów dla poprawienia siły i trwałości wiązania podłoże/powłoka omówiony został przez Bella i in. [34]. Pośród wielu czynników, ważne znaczenie ma grubość międzywarstwy sprzęgającej; dla silanów optymalna grubość wynosi 5 – 20 nm [34].

2.4. Adsorpcja silanów na metalach i budowa warstw powierzchniowych

Sposób wiązania czynników sprzęgających z powierzchnią łączonych materiałów jest głównym elementem w rozpatrywanych teoriach działania tych czynników. Teorie te zostały przedstawione w artykułach przeglądowych [35, 36].

Powszechnie przyjęty jest pogląd, że silany wiążą się z nieorganicznym podłożem w wyniku reakcji grup silanolowych -SiOH z grupami hydroksylowymi -OH podłoża, z wytworzeniem wiązań wodorowych i chemicznych kowalentnych (wiązania oksanowe) (rys. 5). Grupy hydroksylowe występują powszechnie na powierzchniach metali, tlenków metali czy krzemianach. W naturalnych warunkach, powierzchnia każdego metalu jest w istocie powierzchnią tlenków i uwodnionych tlenków, jak to wykazano m. in. w pracy [37] i schematycznie przedstawiono na rys. 8.

20



Rys. 8. Schematyczne przedstawienie warstw tlenków, grup hydroksylowych i wody na powierzchni metalu [37].

Dokładniejszych informacji o adsorpcji silanów na powierzchni metali dostarczają badania z użyciem zaawansowanych technik, jak NMR, odbiciowa spektroskopia w podczerwieni (FTIR), spektroskopia Ramana czy spektroskopia foto-elektronów rentgenowskich (XPS) [7]. Stosując FTIR, Allen [38] sugeruje, że w cienkich filmach silanów bardziej dostępne są ich grupy hydroksylowe, dzięki którym tworzy się wiązanie wodorowe z tlenkiem podłoża. W innych pracach w próżni [39, 40] wykazano obecność wiązań -M-O-Si. Adsorpcję aminosilanów na powierzchni krzemu i kilku metali (Fe, Ti, Al, Ni i Mn) badali Horner i in. [41] za pomocą XPS. Autorzy doszli do wniosku, że amino grupy w γ -aminopropylotrójetoksysilanie (γ -APS) (najczęściej używany promotor adhezji do układu metal/żywica epoksydowa) są w różnym stopniu protonowane w wyniku oddziaływania z grupami hydroksylowymi podłoża, i że silan jest adsorbowany na utlenionej powierzchni podłoża częściowo poprzez te grupy.

Niezależnie od reakcji silanoli z powierzchniowymi grupami hydroksylowymi podłoża, silanole kondensują do oligomerowych siloksanoli, które początkowo są

rozpuszczalne i galaretowate, lecz w końcu kondensują do sztywnych, usieciowanych struktur [42].

Nazarov i in. [43] otrzymywali grube warstwy silanów przez zanurzenie w 1% wodnym roztworze silanu o pH 10.5-11.0, i cienkie warstwy (1-10 monowarstw) przez adsorpcję z nasyconej pary silanu w obecności pary wodnej. Na podstawie badań impedancyjnych, XPS i skanująco-wibrującej sondy Kelvina zaproponowali oni budowę γ - APS zaadsorbowanego na żelazie jak pokazano na rys. 9. Autorzy ci podają, że początkowo tworzą się zarówno wiązania jonowe z udziałem grupy aminowej, jak i wiązania żelazo-siloksanowe Fe-O-Si. Przechowywanie w wodnym elektrolicie lub w wilgotnym powietrzu powoduje reorientację cząsteczek z utworzeniem trwalszego wiązania żelazo-siloksan. Maksymalny stopień pokrycia siloksanem powierzchni żelaza obserwowano podczas jednoczesnej adsorpcji par silanu i wody.



Rys. 9. Proponowana budowa zaadsorbowanych warstw γ-APS na żelazie: (a) adsorpcja przez grupę aminową, (b) adsorpcja przez grupy hydroksylowe na atomie Si, (c) polimer uformowany, (d) budowa granicy γ-APS/powietrze [43].

Wiązania M-O-Si i wiązania wodorowe są proponowane także przez Leidheisera i in. [44] w modelach oddziaływania silanów z tlenkami na żelazie. Na podstawie badań za pomocą XPS i FTIR autorzy pracy [44] przedstawili schematy zaadsorbowanych warstw, jak pokazuje rys. 10. Autorzy sugerują, że silany łączą się z powierzchnią stali po odszczepieniu pojedynczych grup alkoksylowych -OR, a następnie kondensują z utworzeniem wiązań -Si-O-Si-. Widma FTIR zawierają piki, które mogą pochodzić od grup -Si-OX, gdzie X może być krzemem lub żelazem z podłoża. Atomy tlenu w grupach alkoksylowych mogą wiązać atomy wodoru z grup hydroksylowych na powierzchni metalu.

A. Oddziaływanie PTS z tlenkiem żelaza



B. Oddziaływanie MTS z tlenkiem żelaza



C. Oddziaływanie GPTS z tlenkiem żelaza



Rys. 10. Schematy wiązania silanów: fenylotrójmetoksy (PTS), metylotrójacetoksy (MTS) i glicydoksypropylotrójmetoksy (GPTS) z tlenkiem żelaza na stali [44].

2.5. Zachowanie układów metal/warstwa silanu w środowiskach korozyjnych

Zastosowanie silanów pozwoliło na uzyskanie znaczącego zwiększenia siły wiązania organicznych polimerów z nieorganicznym podłożem i na zwiększenie trwałości powłok polimerowych. Wielu autorów uważa, że ochronne działanie silanów jest następstwem hamowania nagromadzania wody na granicy metal/powłoka, które jest wiązane m. in. z hydrofobowością silanowego podkładu [6]. Pomimo tego, w obecności wody lub wilgoci w powietrzu, ochronne działanie silanowej warstwy zmniejsza się z upływem czasu, co tłumaczone jest głównie nietrwałością wiązania M-O-Si. Wiązanie to powstało w wyniku odwracalnej reakcji kondensacji:

$$-M-OH + HO-Si \equiv \Leftrightarrow -M-O-Si \equiv + H_2O$$
(17)

Może ono ulec rozerwaniu w przypadku kontaktu z wodą. W pracy [45] zaproponowano, że w wodnych środowiskach hydrolizują one do wiązań wodorowych.

Zachowanie układów metal/silany/powłoka organiczna w obecności wody lub wilgoci jest częścią obszernego zagadnienia odporności tych układów na działanie środowisk korozyjnych. Według Plueddemanna [6], utrata adhezji jest poprzedzona zawsze korozją. W artykule przeglądowym na temat adhezji silanów i ich wpływu na korozję metali, Ogarev i Selector [46] przedstawiają m. in. wyniki swoich badań nad korozyjnym zachowaniem aluminium pokrytego aminosilanami, a głównie γ-APS [47, 48]. Na próbki aluminium nanoszono silany poprzez zanurzenie na czas 10 min. do 1% wodnego roztworu silanu, a następnie przetrzymywano je w destylowanej wodzie w temperaturze 80 °C. Autorzy wskazali na pozytywne działanie silanów, przejawiające się w hamowaniu korozji aluminium w obojętnym środowisku i w zwiększonym tworzeniu wodorotlenkowych produktów korozji. To ostatnie jest korzystne ze względu na zwiększoną hydratację powierzchni w trakcie zanurzenia do roztworu silanu, co jest potrzebne dla uzyskania lepszej adhezji. Z drugiej strony, świadczy to o intensywniejszej korozji tego metalu w obecności γ-APS.

Silany rozważane są jako zamiennik chromianów lub tlenków i fosforanów chromu, stosowanych jako podkład pod powłoki organiczne. Związki chromu powinny być wyeliminowane ze względu na toksyczność, jednak żadne dotychczas znane zamienniki nie mogą dorównać tym związkom pod względem ich doskonałych własności ochronnych. Własności ochronne warstw silanowych silnie zależą m. in. od sposobu przygotowania tych warstw. Na ogół, na metal są nanoszone roztwory zhydrolizowanego silanu, aby

uzyskać jak najwięcej grup silanolowych zdolnych do reakcji z tlenkami metalu. W pracach [49, 50] badano odporność korozyjną w 0,5M NaCl powłok z silanu BTSE (bis-1,2-trójetoksy-silyl-etan). BTSE należy do silanów nie-funkcyjnych, czyli nie posiadających grup organofunkcyjnych takich jak Cl, NH, epoksy, merkapto, umożliwiających chemiczne połączenie z powłoką organiczną. Bez tych grup organofunkcyjnych, adhezja do powłok organicznych jest słaba. Silany takie zwane są również "sieciującymi", gdyż ich działanie związane jest głównie z powstawaniem polikondensatów; częściowe sieciowanie uzyskiwane jest na drodze wygrzewania. Roztwór BTSE z wodą, kwasem octowym i metanolem (pH 4,5 -5) mieszano w ciągu 24 h, a po tym czasie płytkę aluminium wkładano do tej mieszaniny na 100 s. Dodatkowo stosowano również wygrzewanie w 200 °C w czasie do 180 min. Wygrzewanie spowodowało poprawienie własności ochronnych filmu [49] oraz zmniejszenie jego grubości i zwiększenie gęstości [50], co jest zgodne również z innymi danymi literaturowymi o korzystnym wpływie wygrzewania na własności ochronne warstw silanowych.

Zucchi i in. [51] zanurzali płytki aluminium do roztworów silanów w wodzie w temperaturze 80°C, lub w metanolu z wodą w 25°C, o pH między 3.5 a 8. Następnie próbki były starzone w powietrzu w 100 °C, a ich odporność na korozję była badana w 0,1 M NaCl. Silanizacja z roztworu wodno-metanolowego dawała warstwy o lepszej odporności na korozję niż silanizacja z roztworu wodnego. Natomiast pH roztworów dla silanizacji nie miało istotnego znaczenia.

Dane literaturowe wskazują, że wpływ silanów na korozyjną odporność metali jest zróżnicowany i niejednoznaczny. Zdecydowana większość prac donosi o wpływie wybitnie korzystnym, lecz niektóre publikacje przedstawiają odmienne wnioski. Badania korozyjne prowadzono na silanach naniesionych na powierzchnię metalu w formie powłoki, a w nielicznych przypadkach również jako dodatku do korozyjnego roztworu dla określenia ewentualnego inhibicyjnego działania tych związków.

2.5.1. Silany jako samoistne powłoki

Alagar i in. [52, 53] proponują użycie powłok silanowych do ochrony czasowej. Odporność korozyjną powłok naniesionych na stal oceniano w wodzie morskiej w 50° C na podstawie rozmiarów plam rdzy i wzrostu masy związanej z tworzeniem produktów korozji. Odporność powłoki na korozję wzrastała w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego i rozgałęzienia cząsteczek silanu. Za jedną z przyczyn lepszych własności ochronnych rozgałęzionych cząsteczek autorzy upatrują ich niższe napięcie powierzchniowe, sprzyjające lepszemu zwilżaniu stali.

Leidheiser i in. [44] nanosili na powierzchnię stali silany czyste lub w roztworze wodno-metanolowym, a następnie przechowywali próbki w eksykatorze w ciągu 3-5 dni. Badania prowadzono w roztworze boranowo-chlorkowym o pH 6,5. Wyniki pomiarów impedancyjnych (rys. 11) i krzywe polaryzacji, wskazywały na wyraźne własności ochronne, zależne od rodzaju silanu. Spośród dziesięciu zbadanych związków, najlepsze własności ochronne dawał silan metylo-trójacetoksylowy (Me)Si(OOCCH₃)₃ (MTS).



Rys. 11. Wykresy Bode'go z pomiarów impedancyjnych w roztworze boranowochlorkowym na stalowych płytkach pokrytych silanami: MTS - (Me)Si-(OOCCH₃)₃, GPTS - C₆H₁₁OSi(OMe)₃, PTS - C₆H₁₁Si(OMe)₃ [42].

Szerokie badania nad korozyjnym zachowaniem układów metal/silan w roztworach wodnych przeprowadzili Nazarov, Petrunin, Mikhailovski, Ogarev i Selector [43, 46, 47, 48, 54, 55, 56, 57, 58, 59]. Selector i in. [55] stwierdzili, że anodowe rozpuszczanie aluminium pokrytego warstwą γ-APS było w 0,1 M Na₂SO₄ szybsze niż samego aluminium. Było to, zgodne z wcześniejszą obserwacją intensywniejszego tworzenia wodorotlenku glinu [47, 48]. Warstwa ta aktywowała również występowanie korozji wżerowej aluminium w 0,1 M NaCl i zwiększała ilość wodoru wydzielanego podczas korozji [46]. Te niekorzystne pod względem korozji efekty, można wytłumaczyć kompleksującym działaniem grupy aminowej tego związku, powodującej rozpuszczanie tlenkowych produktów korozji.

Petrunin i in. [56] badali zachowanie stali niskowęglowej, magnezu i aluminium z powierzchnią modyfikowaną przez zanurzenie w 0,25 M toluenowych lub wodnych roztworach silanów (m.in. γ-APS, trójmetylometoksy, winylotrójetoksy, fenylotrójetoksy). Krzywe polaryzacji mierzono w 0,1 M NaSO₄, 0,1 M NaCl i 0,1 M NaSO₄ + 0,1 M NaCl przy pH od 1 do 10. Stwierdzono korzystne działanie warstw powstałych ze spolimeryzowanych silanów, przejawiające się w hamowaniu korozji wżerowej (przesunięcie potencjałów korozji wżerowej w stronę dodatnią), zmniejszeniu prądów wydzielania wodoru, zwiększeniu trwałości powłoki polimerowej na katodowe odwarstwianie. W pracy [57] autorzy ci rozpatrują jonowymienne własności silanów i ich wpływ na procesy korozyjne. Wnioskują oni, że obecność ujemnie naładowanych grup w silanach prowadzi do inhibitowania korozji w elektrolitach zawierających ujemne jony Cl⁻, a obecność grup dodatnich prowadzi do aktywowania procesów depasywacji w tych elektrolitach.

Adsorpcję silanów (tych samych jak w pracy [56]) na aluminium i stali badano metodą elipsometryczną i na mikrowadze kwarcowej oraz określono wpływ stopnia pokrycia na adhezję i odporność na wodę powłok epoksydowych na tych metalach [58]. Korzystny wpływ warstw z zaadsorbowanych silanów wyjaśniono utworzeniem siloksanowewgo polimeru i jego ujemnym ładunkiem, powodującym elektrostatyczne odpychanie agresywnych jonów Cl⁻. Pomiary impedancyjne na Fe z warstwami siloksanowymi utworzonymi z aminosilanów (γ-APS i inne) wykazały, że warstwy te przyspieszały korozję Fe w 0,2% NaCl, co Nazarov i in. [59] wyjaśniają obecnością dodatnich grup aminowych, sprzyjających adsorpcji Cl⁻. Jednak podobnie niekorzystna była po pewnym czasie również adsorpcja winylotrójmetoksysilanu ((CH₃O)₃-SiCH=CH₂), który wobec braku grupy aminowej nie powinien mieć przestrzennego ładunku dodatniego. Zatem, proponowana przez tych autorów koncepcja ładunku przestrzennego nie sprawdza się we wszystkich układach metal/siloksan.

Podobnie niekorzystny wpływ silanów na odporność korozyjną metalowego podłoża zaobserwowali również inni autorzy. Marsh i in. [60, 61] stwierdzili, że na stali warstwa silanu pod powłoką alkidową znacznie zwiększa adhezję na mokro tej powłoki, lecz albo nie ma wpływu na rozpoczęcie i intensywność korozji [60], albo korozję przyśpiesza [61]. Ten drugi przypadek obserwowano na stali pokrytej najpierw allylo-trójetoksysilanem (warstwa otrzymana z 2% obj. silanu w roztworze woda:etanol 1:1 po przetrzymywaniu przez 30 s, a następnie w etanolu przez 60 s), a następnie żywicą alkidową. Obróbka silanem poprawiła adhezję na mokro o ok. 40%, praktycznie nie zmieniła ona katodowego odwarstwienia, natomiast wyraźnie zwiększyła korozję zarówno w komorze solnej jak i w roztworze 3.5 % NaCl [61].

2.5.2. Silany jako składnik wodnego roztworu

Dodanie silanów do siarczanowych roztworów kwaśnych (pH 1 i 2) powodowało obniżenie na stali prądów anodowych i katodowych, natomiast dodanie silanów do roztworów siarczanowych lub boranowych obojętnych (pH 8.5) nie powodowało zmiany w anodowym zachowaniu stali [56]. Autorzy tłumaczą te różnice różną zdolnością adsorpcji silanów w zależności od pH; według nich, adsorpcja silanów zachodzi z roztworów kwaśnych, natomiast nie zachodzi z roztworów obojętnych.

2.5.3. Silany jako warstwa pośrednia między metalem a powłoką organiczną

Zdecydowana większość prac donosi jednak o pozytywnym wpływie silanowego podkładu na odporność korozyjną powłok organicznych. Stwierdzono, że impregnowanie rdzy na stali za pomocą metylotrójetoksy silanu zmniejsza o ok. połowę szybkość korozji w atmosferze wilgoci i SO₂, dając efekt porównywalny z powłoką fosforanu cynku i stearynianu cynku [62]. Spowolnienie korozji wyjaśniono zakryciem gniazd siarczanów przez siloksanowy żel. Ooij i Sabata [63] wskazują na perspektywy szerokiego stosowania silanów do zwiększenia trwałości powłok lakierowych na karoseriach samochodowych. Autorzy ci zastosowali zhydrolizowane silany dla zwiększenia przyczepności epoksy-uretanowego podkładu do powłoki fosforanowej. Układy takie wykazywały zwiększoną

trwałość w roztworze soli (brak hydrolitycznej degradacji polimeru i zachowanie dobrej adhezji), rokując nadzieję na użycie silanów do tego celu w dużej skali. Produktem handlowym silanów do wstępnej obróbki powierzchni jest *Oxsilan*® [64], który może być stosowany do pokrywania elementów złożonych z różnych metali, np. stali zimnowalcowanej, stali ocynkowanej i aluminium w jednym procesie.

2.5.4. Silany z inkorporowanymi inhibitorami

Serię badań nad wytwarzaniem i ochronnymi własnościami cienkich (rzędu monowarstwy) warstewek silanowych Z wbudowanymi inhibitorami korozji przeprowadzili Nozawa i Aramaki [65-70]. Zaadsorbowane monowarstwy inhibitorów korozji: alkano-tioli [65-67] i alkiloamin [68] na powierzchni żelaza, modyfikowano przez naniesienie alkilo-etoksy silanów i badano ich odporność na korozję w 0,5 M NaCl i w powietrzu, wykonując pomiary krzywych polaryzacji, impedancyjne, XPS, FTIR i kąta zwilżania cieczą. Uzyskiwano stopień ochrony od ok. 76% do ok. 98%. Podobny, bardzo wysoki efekt ochronny uzyskiwano również po zainkorporowaniu inhibitora oktylotiopropionianu sodu do spolimeryzowanego filmu z alkilosilanu [69, 70]; szczególnie korzystną właściwością takiego układu była bardzo skuteczna ochrona przed korozją również w miejscach zarysowania do metalicznej powierzchni, świadcząca o wybitnej zdolności zaleczania powierzchniowych uszkodzeń. Autorzy wyjaśniają tę zdolność uwalnianiem inhibitora z warstwy silanu.

2.6. Rola adhezji w utrzymaniu odporności na korozję powłok organicznych

Dla lepszego zrozumienia działania silanów w poprawianiu przyczepności i odporności na korozję powłok organicznych na metalach, celowym jest przypomnienie ważniejszych poglądów o trwałości wiązania metal/powłoka i przyczyn degradacji tego wiązania pod wpływem agresywnego środowiska.

Na temat roli adhezji w odporności korozyjnej powłok organicznych na stali rozpowszechnione są zwłaszcza dwa poglądy:

- Walker [71] uważa, że jeśli osiągnięta została ostateczna siła adhezji, to aktualna siła adhezji filmu nie jest związana z odpornością na korozję;
- Funke [72, 73, 74,] postuluje, że siła adhezji (zwłaszcza na mokro) jest głównym czynnikiem, który decyduje o antykorozyjnej jakości powłoki. Funke [74] uważa, że

dobrą adhezję mogą dać związki łączące się z metalem poprzez sztywne wiązania; wobec sztywności wiązań, związki te mogą być kruche i nietrwałe. Dla zapobieżenia mechanicznej nietrwałości, Funke zaleca nanoszenie warstw bardzo cienkich, rzędu nano-metrów. Autor ten podaje, że szczególnie dobrze działają związki z grupami polarnymi, np. polikwasy (akrylowe lub metaakrylowe), w których grupy karboksylowe hydrolizują i wytwarzają z metalem podłoża ochronne związki kompleksowe [74]. Związki takie powinny być nanoszone jako podkład na metalu pod organiczną powłoką.

Utrata przyczepności występuje szczególnie intensywnie w miejscach defektów w izolacji podziemnych urządzeń (rurociągów), które są chronione katodowo. Ochrona ta zmniejsza szybkość korozji w defektach, ale z drugiej strony może ona prowadzić do utraty przyczepności powłoki, alkalizacji, tworzenia szczelin i do odwarstwiania. Do ważniejszych hipotez zaproponowanych dla wyjaśnienia katodowego odwarstwiania należą:

- redukcja międzyfazowego tlenku,
- alkaliczny atak na organiczną powłokę
- alkaliczne rozpuszczanie międzyfazowego tlenku,
- niekorzystny stan energetyczny łączących powierzchni lub ładunek powierzchniowy.

Dla zoptymalizowania własności użytkowych - siły i trwałości wiązania metal/polimer

- prowadzone są badania nad wpływem warunków otrzymywania warstw i obróbki powierzchni podłoża na te właściwości.

2.7. Zachowanie powłok silanowych w warunkach eksploatacyjnych

W celu osiągnięcia pożądanego efektu ochronnego, silany i metody nanoszenia dobierane są do konkretnego podłoża. Silany są najpierw hydrolizowane, następnie nanoszone dla utworzenia warstwy i sezonowane, celem polimeryzacji i usunięcia wody; odnośniki literaturowe do opracowanych metod są podane w pracy [75]. Od tych czynników w dużym stopniu zależą własności eksploatacyjne układu metal/silan/powłoka.

Silany zwiększają siłę wiązania metal/powłoka organiczna, jednak w warunkach eksploatacji na zewnętrz pomieszczeń nie są one zadowalająco trwałe. Polisiloksany ulegają fotochemicznemu rozkładowi w wyniku ultrafioletowego promieniowania [76]. W obecności wody lub wilgoci z powietrza zachodzi depolimeryzacja z wytworzeniem monomerów, a w obecności światła monomery rozpadają się ostatecznie do SiO₂ i CO₂.

Reakcję tę inicjują wolne rodniki HO[•], które powstają na świetle w powietrzu w obecności aktywatorów takich jak np.: tlenki azotu [9].

W następstwie hydrolizy [9], powłoki polisiloksanowe zawierają grupy silanolowe -Si-OH, a poza tym mogą w nich być obecne także monomery. W pracach [75, 77] stwierdzono obecność niezhydrolizowanych grup Si-OC₂H₅ w powłokach otrzymanych po hydrolizie w ciągu 60 min. i następnym sezonowaniu w 60 °C w ciągu 1 godz.

W realnych układach metal/silan/powłoka organiczna może być obecna woda oraz różne składniki hydrolizy i kondensacji alkoksysilanów. Składniki te mogą mieć wpływ na korozyjne właściwości układu. Najważniejszym z nich jest woda, gdyż od niej zależą procesy hydrolizy, kondensacji i degradacji warstwy silanu. Zbadanie tych procesów jest potrzebne dla pełniejszego poznania przyczyn degradacji powłok i dla zaproponowania właściwych środków zaradczych.

3. Cel pracy

Zamierzeniem niniejszej pracy było określenie zależności między elektrochemicznym i korozyjnym zachowaniem układu żelazo/silan, a zmianami w składzie warstwy silanu zachodzącymi w środowiskach zawierających wodę - w wilgotnym powietrzu i w roztworach wodnych. Eksponowanie układu Fe/silany w środowiskach o różnej agresywności miało na celu uzyskanie zróżnicowanego stopnia przemian, jakie mogą wystąpić w warstwach silanów stosowanych w praktyce - od silanów niemodyfikowanych służących do ochrony czasowej, do usieciowanych polisiloksanów przeznaczonych do długoczasowego użytkowania.

W szczególności, celem tej pracy było:

- Określenie własności elektrochemicznych i korozyjnych układu Fe/silan w zależności od czasu przebywania w powietrzu i w roztworach elektrolitów;
- Określenie zmian chemicznych w warstwach silanu w wyniku działania powietrza i roztworów elektrolitów;
- Powiązanie efektu ochronnego z przemianami chemicznymi w warstwach.

Do oceny własności elektrochemicznych układu żelazo/silan zastosowano metody stało-prądowe i elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną (ESI), a do określenia przemian chemicznych w tym układzie przeprowadzono badania powierzchni technikami XPS (ESCA) i spektroskopii w podczerwieni FTIR.

4. Metodyka badań

4.1. Materiały, odczynniki i powłoki winylotrójetoksysilanu (WTES)

Silan

Do badań użyto winylotrójetoksysilan (WTES) $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$. Siloksan ten jest używany w praktyce dla zwiększenia siły wiązania między włóknem szklanym lub innymi nieorganicznymi wypełniaczami a żywicami, które są reaktywne względem grup winylowych, tzn. które utwardzają się według mechanizmu wolnych rodników. WTES znajduje szerokie zastosowanie np. do obróbki włókna szklanego lub cząstek mineralnych, do żywic poliestrowych lub do elastomerów utwardzanych związkami nadtlenkowymi.

Siloksan WTES został wybrany do niniejszych badań z tego powodu, że jego grupa organiczna -CH=CH₂ nie jest reaktywna w stosunku do metalu, gdyż nie zawiera grupy aminowej -NH₂. Wobec tego można oczekiwać, że zmiany w oddziaływaniu WTES na metal pod wpływem wilgoci będą następstwem prawie wyłącznie przemian związanych z grupą -OC₂H₅ - jej hydrolizy i następnie kondensacji, nie zaś reakcji grupy organicznej z metalem.

WTES jest cieczą o lekko słomkowym zabarwieniu, o temperaturze wrzenia 161 °C i ciężarze właściwym 0,903 g/cm³. Ciężar cząsteczkowy równy jest 190,31 g/mol, więc stężenie molowe czystego związku wynosi 4,75 mol/l. WTES jest dobrze rozpuszczalny w większości organicznych rozpuszczalników, a nierozpuszczalny w wodzie o pH 7, lecz rozpuszczalny w wodzie zakwaszonej kwasem octowym do pH 3.0 - 3.5.

Stosowano WTES o czystości 98 % produkcji firmy ABCR. WTES wprowadzano na metalowe podłoże poprzez zanurzenie blaszki metalu do czystego związku lub do jego 0,2 M, 0,25 M lub 1,0 M roztworów w bezwodnym alkoholu etylowym o czystości 99,8 %.

Metalowe podłoże

Silan nanoszono na blaszki z żelaza, zawierającego jako główne zanieczyszczenie (% wag.): 0,019 C, 0,003 S, 0,009 P, 0.013 Si, 0,051 Mn, 0,033 Cr, 0,0027 Ni, 0;027 Cu i 0,003 Al. Blaszki o wymiarach 80 x 20 x 1 mm polerowano mechanicznie na papierach ściernych 600 i 800 na mokro, po czym przemywano wodą i odtłuszczano w acetonie w płuczce ultradźwiękowej.

Nanoszenie silanu na powierzchnię żelaza

Bezpośrednio po oczyszczeniu, blaszki zanurzano w pozycji pionowej do czystego WTES lub jego 0,20 M, 0,25 M lub 1,0 M alkoholowych roztworów na czas 3 min lub 10 min, a następnie wyjmowano z szybkością ok. 5 cm/s. Po wyjęciu blaszek usuwano z nich nadmiar roztworu przez dotyk bibuły filtracyjnej do dolnej krawędzi. Blaszki z silanem przechowywano ("starzono") w powietrzu o wilgotności względnej 70±5 % w temperaturze otoczenia (od ok. 19 do ok. 24 °C) w czasie od 20 min. do 12 dni. Wymaganą wilgotność utrzymywano w eksikatorze z żelem krzemionkowym o dobranej zawartości wody.

Grubość wytworzonych warstewek WTES na żelazie oceniono na podstawie masy naniesionego silanu i ciężaru właściwego czystego związku. Oznaczenia te wykonano na blaszkach żelaza o wymiarach 50x50x0,28 mm; blaszki wypolerowano na papierze Nr 800, odtłuszczono w acetonie w płuczce ultradźwiękowej i zważono na wadze analitycznej z dokładnością 10⁻⁵ g do ustalenia wskazań. Silan nanoszono poprzez zanurzenie do czystego reagenta na 10 min, oraz do 0,2 M WTES w etanolu na 3 min. Po wyjęciu z cieczy blaszki pozostawiono w pozycji pionowej w powietrzu na czas jednej doby, po czym ponownie zważono. Ze zmiany masy i z gęstości WTES równej 0,903 g cm⁻³ wyznaczono grubości naniesionych warstw. Były one następujące (średnia arytmetyczna z 7 pomiarów oraz błąd standardowy tej średniej):

$3,3 \pm 0,42$ nm	- z 0,2 M WTES, 3 min zanurzenia
8,1 \pm 0,47 nm	- z reagenta, 10 min zanurzenia.

Grubości te odpowiadają grubościom, jakie mają decydujące znaczenie dla adhezji warstw do metalu (Funke [72, 73]).

W dalszej części pracy dla układu Fe z warstewką WTES stosowano oznaczenia: Fe/0,2M WTES - dla warstewki naniesionej przez zanurzenie do 0,2 M WTES w alkoholu na 3 min (grubość ok. 3,3 nm);

Fe/WTES reagent - dla warstewki naniesionej przez zanurzenie do samego odczynnika WTES (bez rozcieńczania) na 10 min. (grubość ok. 8,1 nm).

Dla innych warstewek podawano stężenie alkoholowego roztworu WTES, z którego nanoszono warstewkę i czas zanurzenia w tym roztworze, np. Fe/0,25M WTES, 10 min.
Powłoki organiczne

Oddziaływanie silanu jako warstwy pośredniej między metalem a powłoką organiczną badano w układzie z powłoką epoksydową i z powłoką poliwinylobutyralową. Powłoki z poliwinylobutyralu używane są w niektórych badaniach nad szybkością odwarstwienia w następstwie korozji [78]. W niniejszej pracy używano poliwinylobutyral firmy *Acros Organics*, USA, o ciężarze cząsteczkowym między 26 000 a 35 000. Powłoki otrzymywano przez malowanie pędzlem blaszek z żelaza 25% roztworem poliwinylobutyralu w bezwodnym alkoholu etylowym.

Roztwory do pomiarów elektrochemicznych i korozyjnych

Do określenia wybranych własności układu Fe/WTES stosowano następujące wodne roztwory.

• Do określenia odporności na korozję

Pomiary prowadzono w roztworze zawierającym najważniejsze agresywne aniony: chlorki, węglany, kwaśne węglany i siarczany. W pracach Rozenfelda [79] bardzo często stosowano roztwory z tymi anionami w stężeniu $0,4 \cdot 10^{-3}$ do $5 \cdot 10^{-3}$ M. W niniejszej pracy stosowano roztwór, w którym stężenia Na₂CO₃ i Na₂SO₄ były takie same jak w roztworze Rozenfelda, natomiast stężenia NaCl i NaHCO₃ były zwiększone do 0,1 M; skład używanego roztworu był następujący:

0,1 M NaCl + 0,1 M NaHCO₃ + 0,005 M Na₂CO₃ + 0,0004 M Na₂SO₄; pH 9,0 (oznaczenie: Cl⁻/HCO₃⁻²/CO₃⁻²/SO₄⁻², pH 9,0)

• Do określenia zmian elektrochemicznych pod wpływem wilgoci

Parametry impedancyjne układu Fe/WTES w funkcji czasu działania powietrza ("starzenie" w powietrzu) i wody w elektrolicie wyznaczano w roztworze:

0,01 M Na₂HPO₄; pH 8,7

Roztwór ten ma wystarczająco dobre przewodnictwo do wykonania pomiarów elektrochemicznych, a przy tym nie powoduje znaczących zmian korozyjnych na żelazie, dzięki czemu jest wygodny do badania ochronnych własności powłok, np. fosforanowych [80].

• Do określenia odporności na korozję układu Fe/WTES/poliwinylobutyral

Zastosowano 3% roztwór chlorku sodu, który jest powszechnie używany w badaniach odporności korozyjnej powłok organicznych na metalach. Pomiary impedancyjne w 3% NaCl wykonano po jednej dobie ekspozycji próbek w roztworze. Stosowano elektrodę kalomelową jako elektrode odniesienia. Wszystkie roztwory były sporządzone w wodzie podwójnie destylowanej. Odczynniki miały czystość cz.d.a.

4.2. Metody badawcze

4.2.1. Pomiary elektrochemiczne

Pomiary wykonywano w temperaturze otoczenia w roztworach nieodpowietrzanych, na poziomej powierzchni próbek, skierowanej do góry. Próbki mocowano w dnie szklanego naczynia, którego dolna część ma stożkowe zwężenie. Otwór w dnie miał średnicę 0,89 cm (eksponowana powierzchnia 0,622 cm²). Krawędź otworu była płasko zeszlifowana. Między krawędzią a próbką umieszczano uszczelkę z chemoodpornej gumy, a próbkę dociskano śrubą w obejmie. Do każdego pomiaru używano świeży roztwór w ilości ok. 130 ml.

Potencjały elektrodowe próbek mierzono i przedstawiono w tej pracy względem elektrody odniesienia siarczanowo-rtęciowej Hg|Hg₂SO₄|0,1 M Na₂SO₄, oznaczanej tu przez "ESR" lub "Hg|Hg₂SO₄". Potencjał tej elektrody względem elektrody wodorowej i nasyconej elektrody kalomelowej (NEK) jest jak następuje:

$$E^{\circ}(ESR) = +0,661 V(NEW) = +0,420 V(NEK)$$

Konstrukcja elektrod zapewniała na tyle niski opór elektryczny, że w pomiarach impedancyjnych nie obserwowano zakłóceń. Było to osiągnięte dzięki szerokiemu otworowi (ok. 1 mm) rurki elektrody i luźnemu zamknięciu tego otworu bawełnianym włóknem. W rurce przejściowej miedzy elektrodą odniesienia a naczyniem pomiarowym znajdował się roztwór z naczynia, co eliminowało zanieczyszczenie roztworu w naczyniu roztworem w elektrodzie.

Krzywe polaryzacji anodowej mierzono przy szybkości przesuwania potencjału 10 mV/s po przetrzymywaniu w ciągu ok. 5 min. przy potencjale o 0,1 V bardziej

ujemnym niż potencjał obwodu otwartego; taka wstępna polaryzacja katodowa miała na celu standaryzację stanu powierzchni próbek poprzez częściowe zredukowanie tlenków powstałych w powietrzu. Do pomiarów używano potencjostat EP 20 firmy ELPAN.

Pomiary impedancyjne wykonywano z użyciem analizatora funkcji przejścia Solartron Schlumberger SI 1255 HF Frequency Response Analyzer, i połączonego z nim elektrochemicznego interfejsu Solartron Schlumberger 1286 Electrochemical Interface. Widma impedancyjne mierzono przy potencjałach obwodu otwartego w zakresie częstotliwości od 20 kHz do 0,01 Hz, nakładając sinusoidalny sygnał potencjałowy o amplitudzie 10 mV między minimum a maksimum ("peak-to-peak"). Używano program komputerowy *ZPLOT* firmy Scribner Associates Inc. do nastawienia i kontroli układu pomiarowego oraz do analizy graficznej otrzymanych wartości pomiarowych. Dopasowywanie danych pomiarowych do elektrycznych obwodów zastępczych prowadzono za pomocą programu Boukampa *Equivalent Circuit* [81].

4.2.2. Analiza powierzchni AES/XPS

Skład pierwiastkowy warstw powierzchniowych określano metodą spektroskopii elektronów Auger (AES), a skład chemiczny wyznaczano metodą spektroskopii elektronów wzbudzonych wiązką rentgenowską (*X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)*, lub *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA)*). Badania wykonano osobiście na spektrometrze AES Spectrometer VG Microtech. Ltd., składającego się z elementów: komora próżniowa MT300, zestaw pomp próżniowych (pompa turbomolekularna, jonowa i sublimacyjna tytanowa), działo elektronowe LEG62, hemisferyczny analizator energii elektronów CLAM2, działo jonowe AG5000, program kontroli VGX900IC. Nabór danych i ich analiza realizowane były za pomocą programu Data Acquisition System, opracowanego i użyczonego przez Per Winding z Physics Department, Odense University, Dania (Version4-2-1999).

Do badań tych użyto czyste żelazo. Próbki były w kształcie prostopadłościanów o boku 12 mm i grubości 1 mm. W badaniach AES, wiązka elektronowa wytwarzana była przy napięciu 3,0 kV. W celu uzyskania profili stężeń pierwiastków w funkcji głębokości w warstwie, stosowano trawienie jonami Ar^+ przy napięciu 3,0 kV i prądzie działa jonowego 1 μ A cm⁻² na powierzchnię trawienia 1,44 cm². Widma XPS otrzymywano dla promieniowania Al K α przy napięciu 10,0 kV i prądzie 10 mA.

W badaniach AES, widma rejestrowano w systemie bezpośredniego zliczania impulsów. Stężenie atomowe C_x było wyznaczane z zależności:

$$C_x = (I_x/S_x)/\Sigma(I_i/S_i) \tag{18}$$

gdzie I_x jest wysokością piku pierwiastka x, a S_x jest współczynnikiem względnej czułości pierwiastka, wziętym z opracowania [82]. I_i i S_i są odpowiednimi wielkościami dla pierwiastka *i*. Sumowanie było wykonywane dla jednego największego piku każdego pierwiastka.

4.2.3. Spektroskopia w podczerwieni

Badania wykonano na spektrometrze HATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance) z transformatą Fouriera (Fourier Transform Infrared Spectroscopy - FTIR). Szerszy opis przedstawiono w rozdziale 5.6.

4.3. Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna

4.3.1. Podstawy spektroskopii impedancyjnej

Elektrochemiczna spektroskopia impedancyjna (ESI) jest szeroko stosowana do badania procesów elektrodowych i złożonych granic faz. W metodzie tej analizowana jest odpowiedź układu na periodyczny sygnał zmienno-prądowy o niskiej amplitudzie. Nazwa "spektroskopia" została nadana tej metodzie w związku z wykonywaniem pomiarów w szerokim zakresie częstotliwości sygnału pobudzającego. ESI opisana jest w książkach [83, 84] i w wielu artykułach przeglądowych [85-90].

Impedancja oznacza opór dla przepływu prądu zmiennego. W przypadku prądu stałego, jedynie oporniki hamują przepływ prądu, natomiast w przypadku prądu zmiennego hamowanie jest spowodowane dodatkowo przez elementy pojemności (kondensatory) i indukcji. Impedancja może być wyrażona jako liczba zespolona, w której oporniki są częścią rzeczywistą, a pojemność wspólnie z indukcją są częścią urojoną. Elementy te występują również w układzie elektrochemicznym; mogą one opisywać powolne procesy elektrodowe, powolną poprzedzającą reakcję chemiczną, powolną dyfuzję składników uczestniczących w reakcji elektrochemicznej [91].

Rys. 12 (a) ukazuje typowy przebieg sinusoidalnej fali napięcia (V) przyłożonego do obwodu i fali wywołanego prądu zmiennego (I) (odpowiedź prądowa). Przebiegi te różnią się amplitudą i są przesunięte w fazie. Przesunięcie w fazie nie wystąpiłoby, gdyby w obwodzie znajdywały się tylko oporniki.



Rys. 12.(a) Zmiennoprądowe sinusoidalne fale przyłożonego napięcia (V) i odpowiedzi prądowej (I).

Przedstawienie zmiennoprądowych sinusoidalnych fal w formie wektorów:

- (b) poprzez kąt fazowy Θ i amplitudę |I|,
- (c) na płaszczyźnie zespolonej ze współrzędną rzeczywistą (I') i urojoną (I") (rysunek na podstawie [91]).

Zmiennoprądowe sinusoidalne fale mogą być łatwo opisane jako wektory poprzez kąt fazowy Θ i amplitudę prądu (rys. 12 (b)), lub na płaszczyźnie zespolonej poprzez składową rzeczywistą (I') i urojoną (I'') (rys. 12 (c)). W tym drugim przypadku, wektor prądu zmiennego jest definiowany jako suma składowej rzeczywistej i urojonej:

$$\mathbf{I}_{t} = \mathbf{I}' + \mathbf{I}'' \mathbf{j} \tag{19}$$

gdzie j = $\sqrt{-1}$.

Sinusoidalna fala prądu I(t) opisana jest równaniem:

$$I(t) = I_{m} \sin(\omega t + \Theta)$$
(20)

gdzie I_m jest amplitudą, ω jest częstotliwością w radianach na sekundę $\omega=2\pi f$ (f - częstotliwość w Hz), t - czas, Θ - przesunięcie fazowe w radianach.

Impedancja opornika nie ma części urojonej, bo prąd jest w fazie z napięciem (brak przesunięcia fazowego), a prąd i impedancja nie zależą od częstotliwości. Natomiast impedancja kondensatora (pojemności) nie ma części rzeczywistej, zaś część urojona jest funkcją pojemności i częstotliwości. Prąd przez kondensator zawsze wyprzedza napięcie w fazie o 90°. Ponieważ impedancja kondensatora jest odwrotnie proporcjonalna do częstotliwości, więc przy bardzo wysokich częstotliwościach impedancja kondensatora dąży do zera (przez kondensator swobodnie przepływa prąd), a przy niskich - do nieskończoności (prąd nie przepływa).

Układy elektrochemiczne badane są poprzez przypisanie im równoważnego (zastępczego) obwodu elektrycznego, który wyznaczany jest na podstawie analizy danych z pomiarów impedancyjnych wykonanych w szerokim zakresie częstotliwości.

Impedancja układów elektrochemicznych z granicą faz metal/elektrolit jest często modelowana jednym z dwóch prostych obwodów zastępczych:

• obwód R_{Ω} ($C_{DL} R_P$) (rys. 13 (a));

opisuje on dobrze wiele układów elektrochemicznych, a elementy obwodu można przypisać fizycznym procesom, np. adsorpcji, oporowi przejścia ładunku;

obwód R_Ω (C_c [R_{PO} (C_{DL} R_T)] (rys. 13 (b));
 jest powszechnie używany do opisu impedancji metalu pokrytego nieprzewodzącą porowatą powłoką (powłoki organiczne - farby, lakiery).





d



- Rys. 13. Najczęściej używane zastępcze obwody elektryczne do modelowania granicy faz metal/elektrolit:
 - (a) obwód R_Ω (C_{DL} R_p), gdzie: R_Ω -opór omowy elektrolitu między elektrodą roboczą (badaną) a końcówką elektrody odniesienia; C_{DL} - pojemność warstwy podwójnej na granicy faz metal/elektrolit; R_p - opór przejścia ładunku przez granicę faz.
 - (b) obwód R_{Ω} (C_c [R_{po} (C_{DL} R_t)], gdzie: C_c pojemność powłoki, R_{po} opór w porach powłoki, C_{DL} , R_t pojemność i opór przejścia ładunku na metalu w porach powłoki.

Najczęściej stosowane formaty wykresów:

- (c) wykres Nyquista dla prostego układu Ro (C Rp)
- (d) wykres Bode, przedstawiający wartość bezwzględną impedancji |Z| i kąta przesunięcia fazowego Θ w funkcji częstotliwości. (rysunek na podstawie [91]).

Dane z pomiarów impedancyjnych przy różnych częstotliwościach przedstawić można na wykresach o różnych formatach, lecz najpowszechniej są używane dwa wykresy:

- (a) wykres Nyquista (zwany również wykresem Cole-Cole, lub wykresem na płaszczyźnie zespolonej), na którym składowa urojona Z" jest przedstawiana względem składowej rzeczywistej Z' dla każdej częstotliwości; wykres taki dla prostego obwodu R_{Ω} (C R_P) pokazany jest na rys. 13 (c);
- (b) wykres Bode, przedstawiający wartość bezwzględną impedancji |Z| i kąta przesunięcia fazowego Θ w funkcji częstotliwości. Wykres taki dla prostego układu R_Ω (C_{DL} R_P) pokazany jest na rys. 13 (d);

Proste obwody zastępcze często z dobrym przybliżeniem opisują rzeczywiste układy elektrochemiczne. Przeważnie jednak impedancja takich układów ma bardziej złożony przebieg, który modelowany jest rozbudowanymi układami zastępczymi. Wówczas problemem jest fakt, że te same wyniki mogą być modelowane różnymi obwodami zastępczymi [92], co utrudnia jednoznaczne określenie badanych parametrów elektrodowych. Metody analizy i interpretacji pomiarów impedancyjnych omówione są w książce [93].

W celu dopasowania danych pomiarowych do wybranych obwodów zastępczych, dostępne są różne programy komputerowe, pośród których zwłaszcza program Boukampa *EQUIVCRT.PAS* [71] jest bardzo rozpowszechniony.

W rzeczywistych układach półokręgi na wykresach Nyquista są zaburzone; ich podstawa jest nachylona pod kątem α (kąt depresji) do osi składowej rzeczywistej Z'. Zaburzenie takie występuje m. in. w układach korozyjnych z dyfuzją [84]. Układy takie mogą być przedstawione przez obwód z elementem stałofazowym - *Constant Phase Element* (CPE) [81, 94].

Dla obwodu z CPE, impedancja $Z(\omega)$ jest wyrażona równaniem [81]:

1

$$Z(\omega) = (j\omega)^{-n} / Y_o \tag{21}$$

gdzie $n = 1 - 2\alpha/180$, a α jest kątem depresji w stopniach. Równanie to przedstawia czystą pojemność ($Y_o = C$) dla n = 1, impedancję dyfuzji dla n = 0,5, czystą oporność ($1/Y_o = R$) dla n = 0 i czystą indukcyjność dla n = -1 [81]. CPE może być związany z niejednorodnym rozmieszczeniem prądu.

4.3.2. Analiza danych impedancyjnych

Do opracowania wyników z pomiarów impedancyjnych stosowano w niniejszej pracy dwie metody:

- analizę graficzną;
- dopasowanie do zastępczych obwodów elektrycznych programem Boukampa [81].

Analiza graficzna

Analizę tę zastosowano do niektórych pomiarów, przyjmując prosty obwód zastępczy $R_o(C_d \ R_{ct})$ i procedurę oprogramowania ZPLOT. Oprogramowanie to automatycznie dopasowuje okrąg (wykresy Nyquista na płaszczyźnie zespolonej) lub linię prostą (wykresy Bode'go) do zmierzonych wartości. Na płaszczyźnie zespolonej duża część półokręgu występowała w obszarze wysokich częstotliwości, co wskazywało, że w obszarze tym powyższy obwód może być użyty.

Stosując analizę graficzną, wyznaczano wartości:

- R_{ct} (opór przejścia ładunku) z ekstrapolowanej średnicy półokręgów (rys. 13 (c)),
- C_d (pojemność warstwy podwójnej) z zależności $C_d = (\omega |Z|)^{-1}$ dla nachylonego prostego odcinka $\log |Z|/\log \omega$ na wykresie Bode'go ($C_d = 1/|Z|$ przy częstotliwości $\omega = 1$) (rys. 13 (d)). Nachylenie prostej było często większe od (-1), więc w tych wypadkach otrzymane wartości nie mogły być przypisane czystej pojemności, gdyż obejmowały one również inne procesy. Tym niemniej, wartości C_d są tu przedstawiane w jednostkach pojemności.

Dopasowanie do obwodów zastępczych

Nachylenie prostej $\log |Z|/\log \omega$ o wartości mniejszej niż -1 wskazywało na występowanie elementu stałofazowego CPE. Parametry impedancyjne obwodu z tym elementem wyznaczano poprzez dopasowanie odpowiedniego obwodu za pomocą programu Boukampa [81]. Uzyskiwano dobre dopasowanie do dwóch prostych obwodów:

R_o(QR_{cl}), gdzie *Q* jest elementem stałofazowym (rys. 14); jest on stosowany do wykresów z jednym półokręgiem (jedną stałą czasową);

R_o(Q₁[R₁(Q₂R₂)], który jest podobny do obwodu dla metalu z nieprzewodzącą powłoką organiczną (rys. 13 (b)), w którym pojemności zostały zastąpione przez elementy stałofazowe Q. Obwód taki (schemat przedstawiony jest na rys. 14) został zastosowany również do układu metal/warstwa pasywna/elektrolit [95], w którym warstwa pasywna traktowana jest jak warstwa nieprzewodzącą.



Rys. 14. Schemat zastępczego obwodu elektrycznego dla układu z warstwą nieprzewodzącą.

http:/rcin.org.pl

44

5. Wyniki i ich omówienie

A. Badania elektrochemiczne

5.1. Zachowanie Fe/WTES w środowisku agresywnych anionów

5.1.1. Potencjał korozyjny

Pomiar potencjału korozyjnego (potencjał obwodu otwartego) pozwala na określenie stanu elektrochemicznego, w jakim znajduje się dany układ; najogólniej, określa on tendencję metalu do występowania w stanie aktywnym lub pasywnym.

Potencjały korozyjne mierzono w roztworach:

- 0,1 M NaCl + 0,1 M NaHCO₃ + 0,005 M Na₂CO₃ +0,0004 M Na₂SO₄, pH 9,0 (oznaczenie: Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻²)
- 0,1 M NaCl + 0,1 M NaHCO₃ (jak wyżej, lecz bez dodatku Na₂CO₃ i Na₂SO₄)
- 0,1 M NaHCO₃ + 0,02 M Na₂SO₄

Podłożem było żelazo lub stal St3 (w celu zbliżenia do warunków w praktyce), po wypolerowaniu na mokro na papierze Nr 800, wypłukaniu wodą destylowaną i odtłuszczeniu w acetonie. Warstewki silanu nanoszono przez zanurzenie do roztworów WTES w bezwodnym alkoholu etylowym.

Krzywe polaryzacji anodowej żelaza bez WTES (Fe) i z WTES (Fe/0,2M WTES) w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻² pokazane są na rys. 15. Obie krzywe wykazują maksima przy potencjale ok. -1,0 V i mały spadek prądu przy bardziej dodatnich potencjałach, świadczący o niewielkiej pasywacji. Dla Fe/WTES spadek prądu był większy niż dla Fe. Późniejszy stromy wzrost jest związany z zachodzeniem korozji wżerowej. W obecności WTES prąd anodowy jest niższy, a potencjał początku korozji wżerowej (potencjał przebicia) jest bardziej dodatni, co świadczy o wykazywaniu przez warstewkę WTES działania ochronnego.



Rys. 15. Krzywe polaryzacji anodowej Fe i Fe/0.2M WTES w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻² /SO₄⁻², pH 9,0; pomiary wykonywano po 2 godz. przechowywania w powietrzu.

Z krzywych polaryzacji widać, że w roztworze $Cl^{-}/HCO_{3}^{-2}/SO_{4}^{-2}$ stan pasywny żelaza bez warstewki jak i z warstewką WTES jest nietrwały, wobec czego powierzchnie te mogą podlegać samorzutnemu aktywowaniu.

Miarą szybkości samorzutnego aktywowania jest prędkość przesuwania potencjału korozyjnego od obszaru pasywnego do aktywnego. Zastosowano to do przybliżonej oceny własności ochronnych i stabilności warstw silanowych na żelazie. Potencjały korozyjne w funkcji czasu działania roztworów dla różnych warunków przedstawiono na rys. 16-18.



Rys. 16. Potencjał korozyjny Fe i Fe/0,25M WTES w funkcji czasu działania roztworu Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻² po różnych czasach starzenia (przebywania) Fe/WTES w powietrzu. Warstewka naniesiona przez zanurzenie do 0,25 M WTES na 10 min.

47



Rys. 17. Potencjał korozyjny stali St3 i St3/WTES w funkcji czasu działania roztworu 0,1 M NaCl + 0,1 M NaHCO₃ po różnych czasach starzenia St3/WTES w powietrzu. Warstewka naniesiona przez zanurzenie na czas 15 s do: (a) 10⁻⁴ M WTES, (b) 0,2M WTES.



Rys. 18. Potencjał korozyjny stali St3 i St3/WTES w funkcji czasu działania roztworu 0,1 M NaCl + 0,1 M NaHCO₃ po zanurzeniu St3/WTES do NH_{3 aq} (3 ml 25% NH_{3 aq} + 100 ml H₂O) i po 3 dobach starzenia w powietrzu. Warstewka naniesiona przez zanurzenie do 0,2 M WTES na 30 min.

Wnioski z tych pomiarów są następujące:

- Aktywowanie Fe/WTES zachodzi wolniej niż powierzchni Fe niepokrytej silanem (rys. 16-18); wskazuje to, że warstewka WTES spowalnia procesy korozyjne, a więc przejawia pewne działanie ochronne.
- Działanie ochronne przejawiają nawet bardzo cienkie warstewki powstałe po zanurzeniu do 10⁻⁴ M WTES (<< 3,3 nm) (rys. 17 (a)). Wpływ starzenia jest nieznaczny w przypadku tak cienkiej warstewki (rys. 17 (a)). Natomiast jest on wyraźny w przypadku warstewki grubszej (ok. 3 nm), otrzymanej w 0,2 M WTES, 15 s (rys. 17 (b)).

• Krótkotrwałe działanie wodnego roztworu amoniaku na układ St3/WTES zwiększa stabilność stanu pasywnego silniej niż 3-dobowe starzenie w powietrzu (rys. 18);

Powyższe pomiary wskazują, że warstewki WTES mają wyraźne działanie ochronne, a intensywność tego działania zwiększa się w warunkach sprzyjających hydrolizie (wilgotne powietrze, amoniak). Zwiększenie działania ochronnego w miarę starzenia w powietrzu lub oddziaływania amoniaku można tłumaczyć hydrolizą i następnie polikondensacją WTES, ale nie wykluczone jest także równoczesne tworzenie grubszej warstewki tlenkowej na metalowym podłożu.

Inne warunki przygotowania powierzchni pod warstewkę WTES obejmowały katodową polaryzację w 0,05 M Na₂SO₄ (w celu usunięcia filmu tlenkowego utworzonego w powietrzu) oraz cykliczną polaryzację w 1,0 M NaOH (w celu wytworzenia tlenków, głównie Fe₃O₄ i α -FeOOH [96]). Obróbki te nie miały znaczącego wpływu na korozyjne zachowanie układu Fe/WTES.

5.1.2. Parametry impedancyjne i szybkość korozji

Pomiary impedancyjne wykonano na żelazie i na układzie Fe/WTES w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻² przy potencjale obwodu otwartego po różnym czasie starzenia w powietrzu i przebywania w roztworze. Typowe widma impedancyjne na płaszczyźnie zespolonej (Nyquista) dla próbek niepokrytych (Fe) i pokrytych warstwa silanu (Fe/WTES) przedstawiono na rys. 19. Wyraźne zróżnicowanie widm impedancyjnych występowało po krótkotrwałym przebywaniu w roztworze: najmniejszą impedancję wykazywało żelazo bez silanu, a impedancja układu z silanem zwiększała się w miarę wydłużania czasu starzenia w powietrzu. Z upływem czasu przebywania w roztworze impedancja i jej zróżnicowanie dla badanych próbek maleją, i po 24 h ekspozycji w roztworze widma impedancyjne dla próbek pokrytych silanem jak i bez silanu nie wykazują praktycznie różnic. Zmniejszanie impedancji jest przejawem aktywowania próbek, o czym świadczy również spadek potencjałów korozyjnych opisany powyżej (rys. 16 - 18). Podobnie jak potencjały, także i impedancja wskazuje, że zdolność ochronna warstwy silanu w badanym roztworze jest ograniczona: jest ona znacząca w ciągu 0,5 h zanurzenia do roztworu Cl⁻/HCO₃⁻²/CO₃⁻²/SO₄⁻², ale prawie całkowicie zanika w ciągu 24 h zanurzenia.

50



Rys.19. Typowe widma impedancyjne dla Fe i Fe/0,2 M WTES zmierzone w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻²przy potencjale obwodu otwartego po czasie starzenia w powietrzu od 1/72 dnia (20 min) do 5 dni i po przebywaniu w roztworze w czasie 0,5 h (a) i 24 h (b).

Analizę graficzną widm impedancyjnych przeprowadzono dla ich wysokoczęstotliwościowej części, poprzez przypisanie do prostego obwodu zastępczego R_{Ω} (C_{DL} R_P) i odczytanie wartości dwóch parametrów impedancyjnych: C_{DL} - pojemność warstwy podwójnej i R_P -opór przejścia ładunku, w sposób przedstawiony na rys. 13. W dalszym ciągu pracy wielkości te będą oznaczane odpowiednio C_d i R_{ct} (*ct* od "charge transfer"). Dopasowanie okręgu (na wykresie Nyquista) lub linii prostej (na wykresie Bode'go) do zmierzonych wartości było realizowane przez program ZPLOT.

Wyznaczone wartości R_{ct} dla Fe i Fe/0,2 M WTES w zależności od czasu działania roztworu na próbki i po różnym czasie starzenia Fe/WTES w powietrzu są przedstawione na rys. 20.



Rys. 20. Opór przejścia ładunku R_{ct} dla Fe i Fe/0.2M WTES 10 min w roztworze Cl⁻/HCO₃⁻⁷/CO₃⁻²/SO₄⁻² przy potencjale obwodu otwartego po czasie starzenia w powietrzu od 1/72 d (20 min) do 7 d w funkcji czasu działania roztworu.

Dla Fe bez silanu, R_{ct} było niskie i praktycznie stałe podczas przebywania w roztworze, natomiast dla Fe/WTES było ono początkowo tym większe, im dłuższy był czas starzenia w powietrzu. Po przebywaniu w roztworze przez 1/72 d, R_{ct} dla Fe/WTES było do ok. 10x wyższe niż dla Fe niepokrytego silanem. Po 24 h w roztworze spadło ono do niskiej wartości, jednakowej dla wszystkich czasów starzenia i prawie takiej samej jak dla Fe bez

silanu. Wskazuje to, że warstwa silanu może mieć w roztworze agresywnych anionów znaczące działanie ochronne, zwłaszcza po uprzednim starzeniu w powietrzu. W badanym roztworze działanie to nie było jednak długotrwałe.

Opór przejścia ładunku R_{ct} może być użyty do określenia szybkości korozji, wyrażonej poprzez prąd korozji i_k , z równania Sterna-Geary [97]:

$$i_k = B R_{ct}^{-l} \tag{22}$$

gdzie $B = b_a b_c /2,3(b_a + b_c)$. Biorąc nachylenia Tafela (b_a - anodowe, b_c - katodowe) jako równe 0,12 V/dekada, otrzymamy B = 0,026 V [98].

Obliczone z powyższego równania wartości prądu korozji i_k przedstawiono na rys. 21.



Rys. 21. Prąd korozji (wyznaczony z R_{ct} (rys. 20) i równania (22)) dla Fe i Fe/0.2 WTES 10 min w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}/CO₃⁻²/SO₄⁻², warunki jak na rys. 20.

Dane te zostały wyliczone z wyników na rys. 20, więc wnioski o zachowaniu powłok są takie same; wskazują one mianowicie, że długie starzenie układu Fe/WTES w powietrzu (5 dni) sprzyja zwiększeniu odporności tego układu na korozję, lecz korzystny efekt powłoki zanika po dłuższym przebywaniu w roztworze. Po 1dobie przebywania w roztworze, czas starzenia w powietrzu nie ma istotnego znaczenia - wszystkie próbki Fe/WTES zachowują się wówczas podobnie jak żelazo niepokryte silanem.

Z danych impedancyjnych wyznaczono również C_d - pojemność warstwy podwójnej. Pojemność ta przedstawiona jest na rys. 22. Pojemność Fe cały czas była większa niż pojemność układu Fe/WTES.



Rys. 22. Pojemność warstwy podwójnej C_d dla Fe i Fe/0.2 WTES 10 min w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}CO₃⁻²/SO₄⁻², w zależności od czasu działania roztworu, po różnym czasie starzenia w powietrzu, warunki jak na rys. 20.

Po 30 min. przebywania w roztworze, pojemność Fe/WTES zawierała się w zakresie 40 do $160 \ \mu\text{F} \text{ cm}^{-2}$, co w przybliżeniu odpowiadało pojemności warstwy podwójnej na żelazie (ok. $50 - 100 \ \mu\text{F} \text{ cm}^{-2}$). Najniższą pojemność wykazywał układ po najdłuższym starzeniu w powietrzu (7 dni). W miarę wydłużania czasu działania roztworu, pojemności małe w niewielkim stopniu wzrastały, a pojemności większe wykazywały tendencję spadkową.

Wzrost pojemności warstwy podwójnej może być związany z rozwinięciem powierzchni, z adsorpcją składników roztworu na powierzchni metalu, lub też z pseudopojemnością reakcji redoks. Duże pojemności elektryczne granicy faz żelazo (lub stal) /elektrolit, przekraczające 1 mF cm⁻², obserwowano m. in. w pracach [80, 95, 99-105]. W pracy [103] zaproponowano, że duże pojemności mogą być związane z procesami utleniania/redukcji (redoks) związków Fe (II) i Fe(III) w produktach korozji, nagromadzających się na powierzchni metalu. Duża pseudopojemność, związana z

procesami redoks uwodnionych tlenków metali przejściowych (RuO_2 , IrO_2) i ze specyficzną adsorpcją anionów, wykorzystywana jest w kondensatorach elektrochemicznych [106, 107].

Wzrost pojemności Fe i Fe/WTES (rys. 22) może być spowodowany powyższymi czynnikami (rozwinięcie powierzchni, adsorpcja, nagromadzanie produktów korozji), a jej spadek - polepszaniem zdolności ochronnej warstwy. Rys. 22 wskazuje, że pojemność malała w miarę wydłużania czasu starzenia w powietrzu. Pokazuje to, że procesy zachodzące w warstwie silanu w obecności wilgoci (hydroliza, kondensacja) poprawiają własności ochronne tej warstwy.

5.2. Zachowanie Fe/WTES/Epidian 112 i Fe/WTES/poliwinylobutyral w roztworze siarczanu sodu i chlorku sodu

Pomiary opisane powyżej pokazały, że zdolność ochronna warstwy silanu jest ograniczona w czasie w roztworze agresywnych anionów, jednak nie może to stanowić negatywnej oceny w warunkach głównego zastosowania silanów, a mianowicie jako warstwa podkładowa pod powłoki organiczne. W warunkach takich dostęp składników środowiska do warstwy silanu jest utrudniony; składniki te przenikają powoli i w małych ilościach, więc ich działanie będzie znacznie słabsze niż działanie objętości roztworu. W celu określenia oddziaływania silanu pod powłoką organiczną, zbadano układy Fe/WTES/lakier epoksydowy oraz Fe/WTES/lakier poliwinylobutyralowy.

Fe/WTES/lakier epoksydowy

Układem z powłoką epoksydową był Fe/WTES/Epidian 112, gdzie Epidian 112 jest nazwą handlową (*Epidian*[®]112) dwuskładnikowego lakieru epoksydo-poliamidowego, przeznaczonego głównie do wytwarzania powłok antykorozyjnych i ochronnodekoracyjnych; jest to lakier elastyczny (według prospektu producenta: Zakłady Chemiczne "Organika-Sarzyna").

Zgodnie z zaleceniami producenta, żywicę otrzymano przez zmieszanie składnika *A* (roztwór żywicy epoksydowej typu lakierniczego) i składnika *B* (roztwór utwardzacza poliamidowego o nazwie *Saduramid*) w stosunku: 100 części wagowych składnika *A* i 90 części wagowych składnika *B*. Otrzymaną jednorodną ciecz nanoszono na próbki Fe i na przygotowane w różny sposób próbki Fe/WTES przez ich zanurzenie na 3 min. Po wyjęciu z płynnej żywicy, próbkę trzymano w pozycji pionowej przez 3 min dla usunięcia

nadmiaru żywicy. Producent podaje, że przy utwardzaniu powłok w temperaturze pokojowej maksymalną twardość uzyskuje się po 7 dniach, zaleca się jednak dalsze ich sezonowanie nie krócej niż 14 dni przed oddaniem do eksploatacji. W niniejszych badaniach próbki utwardzano (przechowywanie w powietrzu, w pozycji poziomej) w krótszym czasie - 5 dni, aby otrzymać lakier o umiarkowanej przepuszczalności dla elektrolitu i dzięki temu uzyskać mierzalny efekt w krótkim czasie. Po 5-dniowym utwardzaniu wykonywano pomiary impedancyjne.

Badania przeprowadzono na czterech rodzajach próbek Fe/WTES/Epidian 112, różniących się w części WTES:

- Fe/Epidian 112 jako próbka odniesienia (bez WTES)
- Fe/WTESH₂O/Epidian 112 WTESH₂O oznacza mieszaninę odczynnika WTES i wody w ilości stechiometrycznej dla hydrolizy wszystkich trzech grup etoksylowych w cząsteczce. Blaszkę Fe zanurzano do tej mieszaniny na 3 min, a po wyjęciu przechowywano w powietrzu w ciągu 1 doby, po czym nanoszono lakier Epidian 112.
- Fe/WTESRH0%/Epidian 112 WTESRH0% oznacza odczynnik WTES naniesiony przez zanurzenie na 3 min., z następnym przechowywaniem w ciągu 1 doby w powietrzu suchym (eksykator z P₂O₅; wilgotność względna RH=0%). Po tym czasie nanoszono lakier.
- Fe/WTESRH100%/Epidian 112 WTESRH100% oznacza jak wyżej odczynnik WTES naniesiony przez zanurzenie na 3 min. z następnym przechowywaniem w ciągu 1 doby w powietrzu, lecz o wilgotności 100% (nad H₂O w zamkniętym naczyniu; wilgotność względna RH=100%). Po tym czasie nanoszono lakier.

Pomiary impedancyjne wykonywano w roztworze 0,1 M Na₂SO₄, pH 6.4, po różnych czasach jego działania (do ok. 25 dni). Oddziaływanie tego roztworu na żelazo (bez WTES i bez lakieru) obrazuje krzywa polaryzacji (rys. 23). W roztworze tym żelazo ma dość szeroki obszar aktywny i wyraźny obszar pasywny. Nie ma tu przebicia charakterystycznego dla korozji wżerowej (inaczej niż w roztworze Cl⁻/HCO₃^{-/}CO₃⁻²/SO₄⁻² (rys. 15)), co jest zrozumiałe wobec braku chlorków. Potencjał prądu zerowego wynosił ok. -1,15 V_{RES}.

56



Rys. 23. Krzywa polaryzacji anodowej żelaza (bez powłok) w 0,1 M Na₂SO₄, pH 6,4; $\Delta E/\Delta t = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

Zbliżone potencjały korozyjne $(-1.15 \pm 0.07 \text{ V(ESR)})$ miały również próbki Fe/WTES/Epidian 112 już po 30 min. zanurzenia i dłużej, co świadczy o znacznej przepuszczalności lakieru dla elektrolitu i o możliwości wykonywania pomiarów impedancyjnych.

Wyniki pomiarów impedancyjnych na czterech badanych układach Fe/WTES/Epidian 112 w 0,1 M Na₂SO₄, w obwodzie otwartym, po 1 h i po 10 - 12 dniach ekspozycji w tym roztworze są przedstawione odpowiednio na rys. 24 i 25. Początkowo (rys. 24) najniższą impedancję miał układ Fe/WTESH₂O/Epidian 112, co może oznaczać, że zwiększona reaktywność jest związana z dużą ilością wody w silanie. Wykresy impedancyjne wskazują na występowanie jednej stałej czasowej. Po dłuższej ekspozycji (10-12 dni, rys. 25) impedancja dla układów z silanem była wyraźnie większa niż bez silanu. Przegięcie na wykresach Z"/Z' i log|Z|/log f oraz dwa maksima na wykresie Θ/log f

świadczą o występowaniu dwóch stałych czasowych, co wskazuje na celowość zastosowania w tym przypadku obwodu zastępczego $R_o(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ do opisu uzyskanych wyników.



Rys. 24. Wyniki pomiarów impedancyjnych na czterech badanych układach Fe/WTES/Epidian 112 w 0,1 M Na₂SO₄ po 1 h ekspozycji w tym roztworze.

58

http:/rcin.org.pl



Rys. 25. Wyniki pomiarów impedancyjnych na czterech badanych układach Fe/WTES/Epidian 112 w 0,1 M Na₂SO₄ po 10 - 12 dniach ekspozycji w tym roztworze.

Obwód ten użyto również do danych w początkowym okresie zanurzenia.

Wartości czterech parametrów impedancyjnych (R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2) z powyższego obwodu zastępczego dla badanych układów w funkcji czasu przebywania w roztworze są pokazane na rys. 26.



Rys. 26. Parametry impedancyjne R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 w roztworze 0,1 M Na₂SO₄ przy potencjale obwodu otwartego dla czterech badanych układach Fe/WTES/Epidian 112 w funkcji czasu działania tego roztworu. Początkowe punkty odnoszą się do czasu 1 h.

W ciągu 25-dniowego zanurzenia, R_1 nie ulegał znaczącym zmianom w czasie (poza stanem początkowym) i był prawie taki sam dla wszystkich badanych układów. Przyjmując, że R_1 wyraża opór elektrolitu w porach powłoki (rys. 14), możemy wnioskować, że porowatość powłoki była podobna dla wszystkich badanych układów oraz nie zmieniała się ona w czasie. Jest to uzasadnione tym, że powłoka lakierowa (Epidian 112) była taka sama na wszystkich próbkach.

W przypadku R_2 , występowały znaczące różnice dla badanych układów. Wartości R_2 były najmniejsze dla układu bez silanu (Fe/Epidian 112), a największe dla układu z silanem i wodą (Fe/WTESH₂O/Epidian 112). Ponieważ R_2 reprezentuje opór przejścia ładunku w porach powłoki (rys. 14), to otrzymane wartości wskazują, że naniesione warstwy silanu wywierają wyraźne hamujące działanie na procesy korozyjne zachodzące pod powłoką epoksydowego lakieru. Działanie to było szczególnie znaczące, gdy silan zmieszany był ze stechiometryczną ilością wody, a więc gdy możliwa była jego daleko posunięta hydroliza i polikondensacja.

Podobnie jak R_1 i R_2 , również elementy stałofazowe Q_1 i Q_2 charakteryzują powłokę i procesy elektrodowe w porach organicznej powłoki (rys. 14). Z wyłączeniem Fe/WTESRHO%/Epidian 112, wartości Q_1 dla pozostałych trzech układów były podobne w czasie do ok. 10 dni; może to oznaczać podobne własności powłoki, co jest sensowne, gdyż użyta była ta sama powłoka epoksydowa. Wartości Q_2 były większe niż Q_1 ; pomimo braku wyraźnego zróżnicowania, można zaobserwować tendencję do osiągania przez układy z silanem większych wartości niż przez układ bez silanu.

Zgodnie z równaniem $Z(\omega) = (j\omega)^{-n}/Y_{o}$, element stałofazowy reprezentuje impedancję pojemności w przypadku n=1,0,1 a impedancję dyfuzji w przypadku n=0,5[81]. Wartość wykładnika *n* może być wskazaniem, jakie procesy dominują w impedancji.

Wartości n_1 i n_2 , odnoszące się do elementów stałofazowych odpowiednio Q_1 i Q_2 , pokazane są na rys. 27. Wartości n_1 należy przypisać samej powłoce Epidianu 112; były one podobne dla różnych materiałów, co jest zrozumiałe wobec takiej samej powłoki. Zawierały się one w zakresie ok. 0.6 do 0.8, a więc mogą oznaczać znaczny udział ograniczeń dyfuzyjnych. Wartości n_2 mieściły się w zakresie 0.6 do 0.9 i były znacznie bardziej zróżnicowane: dla układów z WTES i wyraźnie wyższe niż dla układu bez silanu. Większe n_2 może oznaczać, że w obecności silanu mniejsze są ograniczenia dyfuzyjne, prawdopodobnie na skutek spowolnienia procesów korozyjnych.



Rys. 27. Wartości n_1 i n_2 z równania $Z(\omega) = (j\omega)^{-n}/Y_o$ odnoszące się do Q_1 i Q_2 (rys. 26) w funkcji czasu działania roztworu.

Fe/WTES/lakier poliwinylobutyralowy (Fe/WTES/pwbut)

Warstewki WTES na Fe były takie same jak w przypadku układu Fe/WTES/Epidian 112, natomiast zamiast lakieru Epidianu 112 zastosowano lakier z poliwinylobutyralu (*skrót*: pwbut). Powłokę pwbut otrzymywano przez malowanie Fe/WTES alkoholowymi roztworami:

- 0,616 g pwbut + 2,5 ml etanol bezwodny (50:50 % wag.) (oznaczenie: *pwbut*)
- 0,616 g pwbut + 2,5 ml etanol + 0,007 g krzemionka SiO₂ (oznaczenie:*pwbutSiO₂*); Użyto krzemionkę MN -Kieselgel 60 przeznaczoną do chromatografii kolumnowej, o rozmiarach ziaren poniżej 0.08 mm (minus 200 mesh ASTM); dodatek krzemionki miał na celu utworzenie powłoki o zwiększonej porowatości. Pomiary impedancyjne wykonywano po 5 dniach od chwili naniesienia powłoki.

Badania przeprowadzono na czterech rodzajach próbek Fe/WTES/pwbut różniących się w części WTES, i na jednej różniącej się w powłoce pwbut (bez i z SiO₂)

- Fe/pwbut jako próbka odniesienia (bez WTES)
- Fe/WTESH₂O/pwbut WTESH₂O oznacza mieszaninę WTES i wody w ilości stechiometrycznej dla hydrolizy wszystkich trzech grup etoksylowych w cząsteczce. Blaszkę Fe zanurzano do tej mieszaniny na 3 min, a po wyjęciu przechowywano w powietrzu w ciągu 1 doby, po czym nanoszono lakier pwbut.
- Fe/WTESRH0%/pwbut WTESRH0% oznacza odczynnik WTES naniesiony przez zanurzenie na 3 min., z następnym przechowywaniem w ciągu 1 doby w powietrzu suchym (eksykator z P₂O₅; wilgotność względna RH=0%). Po tym czasie nanoszono lakier.
- Fe/WTESRH100%/pwbut WTESRH100% oznacza jak wyżej odczynnik WTES naniesiony przez zanurzenie na 3 min. z następnym przechowywaniem w ciągu 1 doby w powietrzu, lecz o wilgotności 100% (nad H₂O w zamkniętym naczyniu; wilgotność względna RH=100%). Po tym czasie nanoszono lakier.
- Fe/WTESH₂O/pwbutSiO₂ podobnie jak Fe/WTESH₂O/pwbut, lecz w tym przypadku lakier zawierał krzemionkę.

Pomiary impedancyjne wykonywano w obwodzie otwartym (przy potencjale korozyjnym) w roztworze 3% NaCl w czasie do 11 dni. Wyniki pomiarów po 11 dniach ekspozycji w tym roztworze są pokazane na rys. 28. Widma impedancyjne są skomplikowane. Największą impedancję ma układ Fe/WTESH₂O/pwbut, w którym

warunki dla hydrolizy i polikondensacji WTES były najkorzystniejsze. Wynik ten jest podobny jak dla układu Fe/WTESH₂O/Epidian112, dla którego R_2 było największe po dłuższej ekspozycji (rys. 26).



Rys. 28. Wyniki pomiarów impedancyjnych na układach Fe/WTES/pwbut w 3% NaCl po 11 dniach ekspozycji w tym roztworze.

http:/rcin.org.pl

Podobnie jak w przypadku użycia lakieru epoksydowego, do opisu wyników zastosowano obwód zastępczy $R_o(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$. Wartości parametrów R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 z powyższego obwodu dla badanych układów w funkcji czasu przebywania w roztworze są pokazane na rys. 29.



Rys. 29. Parametry impedancyjne R_1 , R_2 , Q_1 , Q_2 w roztworze 3% NaCl przy potencjale obwodu otwartego dla układów Fe/WTES/pwbut w funkcji czasu działania roztworu. Punkty początkowe odnoszą się do czasu 1 h.

W ciągu 11-dniowego zanurzenia, R_1 wykazywał tendencję do obniżania się, co może oznaczać spadek oporności w porach powłoki (rys. 14), a więc powiększanie rozmiarów lub liczby porów. Największy R_1 obserwowano dla Fe/WTESH₂O/pwbut, najmniejszy zaś - dla Fe/WTESH₂O/pwbutSiO₂, w którym powłoka powinna być bardziej porowata na skutek obecności SiO₂.

Wartości R_2 były największe dla układu z WTESH₂O, zarówno dla samego pwbut jak i przez pewien czas dla pwbutSiO₂. Świadczy to, że silan zmieszany ze stechiometryczną ilością wody (możliwy jest wysoki stopień hydrolizy i kondensacji), wykazuje pod powłoką organiczną dobre własności ochronne.

Odpowiednio do najwyższych wartości R_1 i R_2 , wartości Q_1 i Q_2 były dla układu Fe/WTESH₂O/pwbut najniższe. Q_1 i Q_2 były dla tego układu o rzędzie wielkości 1 µF cm⁻² s⁻⁽ⁿ⁺¹⁾, co jest o ok. dwa rzędy wielkości niżej niż pojemność warstwy podwójnej na żelazie. Podobnie jak R_1 i R_2 , wskazuje to na znaczne ograniczenie kontaktu metalu z elektrolitem, a więc na dobre własności ochronne powłoki zawierającej WTESH₂O.

Najwyższe wartości Q_1 i Q_2 występowały dla układu z powłoką pwbutSiO₂, co można wytłumaczyć porowatością związaną z SiO₂. Z reguły wartości Q_1 i Q_2 zwiększały się w miarę wydłużenia czasu ekspozycji; co oznaczać powiększanie się porów i/lub zwiększanie ich liczby w wyniku korozji.

Wartości n_1 z równania $Z(\omega) = (j\omega)^{-n}/Y_o$ zawierały się w zakresie ok. 0.3 do 0.6, a wartości n_2 - w zakresie ok. 0.4 do 1. Wartości n = 0.5 określają impedancję dyfuzji [81], więc obserwowane tu niskie wartości wykładnika potęgowego n wskazują na kontrolę dyfuzyjną. Prawdopodobnie jest ona spowodowana powolnym transportem reagentów lub produktów korozji w porach powłoki pwbut.

Wnioski

Badania przeprowadzone na układach Fe/WTES/Epidian i Fe/WTES/pwbut pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

- WTES jako warstwa pośrednia między żelazem a powłoką organiczną może skutecznie hamować korozję metalowego podłoża.
- Wykazana zdolność WTES do hamowania korozji oznacza, że korzystny wpływ silanów na własności ochronne powłok organicznych jest związany nie tylko z ich działaniem adhezyjnym, ale również z inhibicją procesów korozyjnych.

- Działanie WTES silnie zależy od zawartości wody i jej wiązania podczas hydrolizy. Jeśli woda jest niezwiązana, to powoduje ona przyśpieszenie korozji (jest to obserwowane w okresie początkowym po zmieszaniu WTES ze stechiometryczną ilością wody); po związaniu wody w wyniku hydrolizy, silan uzyskuje dobre własności ochronne (jest to obserwowane po dłuższym czasie).
- Określenie optymalnej zawartości wody w warstewce silanu może być trudne, gdyż woda z jednej strony poprawia własności ochronne warstewki, z drugiej zaś strony wzmaga korozję metalicznego podłoża.

5.3. Ocena przemian w filmie WTES na podstawie pomiarów impedancyjnych układu Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄

Polepszenie własności ochronnych warstewki silanu w warunkach kontaktu z wodą może być spowodowane przemianami w silanie (hydroliza, kondensacja, sieciowanie) i również narastaniem warstewki tlenkowej na powierzchni metalu. Narastanie tlenków jest możliwe na skutek przenikania wody i tlenu z powietrza poprzez pory w warstewce silanu. Można przypuszczać, że wspólna obecność tlenków i silanu jest korzystna dzięki wypełnianiu por, a w efekcie uszczelnianiu warstewek.

Zmiany we własnościach elektrochemicznych wyznaczano na podstawie pomiarów impedancyjnych na układzie Fe/WTES.

Elektrolit

Do wyznaczenia zmian w samej warstewce silanu odpowiednim byłby elektrolit, który posiada:

- niską agresywność w stosunku do żelaza,
- nie powoduje jego szybkiego pasywowania,
- ma dobre przewodnictwo elektryczne.

W pracy [80] pokazano, że dobre zróżnicowanie elektrochemiczne między żelazem bez powłok fosforanowych i z powłokami uzyskuje się w roztworach Na₂HPO₄ o stężeniu do ok. 0,01 M; do obecnych pomiarów użyto roztwór z górnej granicy tych stężeń: 0,01 M Na₂HPO₄. Roztwór ten wydaje się być odpowiednim ze względu na dobre spełnianie powyżej podanych wymogów.

Materiał

Badano żelazo bez powłoki (Fe) i z powłoką WTES, naniesioną przez zanurzenie blaszki Fe na 3 min. do 0,2 M roztworu WTES w bezwodnym alkoholu etylowym (Fe/WTES). Blaszki z powłoką przechowywano w powietrzu w temperaturze otoczenia (starzono) w czasie do kilku dni.

Potencjał korozyjny

Zmiany potencjału korozyjnego podczas zanurzenia w roztworze 0,01 M Na₂HPO₄ (rys. 30 (a)) wskazują na znaczne zróżnicowanie elektrochemicznego zachowania Fe i Fe/WTES. Z upływem czasu działania roztworu, potencjał próbek Fe przesuwał się w stronę ujemną do stanu aktywnego, natomiast potencjał próbek Fe/WTES przesuwał się w stronę dodatnią. Wskazuje to, że w badanym roztworze powierzchnia niepokrytego Fe nie podlegała pasywowaniu, a więc wzrost potencjału Fe/WTES może być związany z polepszaniem własności ochronnych samej warstwy WTES, nie zaś metalicznego podłoża.

Przesunięcie potencjału Fe/WTES w stronę dodatnią zachodziło również w miarę wydłużania czasu starzenia w powietrzu (rys. 30 (b)). Dane te wskazują na wzrost potencjału w miarę przebywania w powietrzu, niezależnie od czasu zanurzenia w roztworze.



Rys. 30. Potencjał korozyjny próbek Fe (bez silanu) i Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji: (a) czasu działania roztworu (po przechowywaniu w powietrzu od 2 godz. do 12 dni), (b) czasu starzenia w powietrzu (dla różnych czasów działania roztworu po starzeniu).

Pomiary impedancyjne

Na rys. 31 pokazane są widma impedancyjne próbek Fe/WTES po różnym czasie starzenia w powietrzu i próbek Fe, zmierzone po 20 min. zanurzenia w roztworze.



Rys. 31. Widma impedancyjne dla Fe i Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ po 20 min. od chwili zanurzenia, po czasie starzenia warstewki WTES w powietrzu w ciągu 2 h oraz 2, 5 i 7 dni.
Impedancja próbek pokrytych warstwą WTES była znacznie większa niż dla czystej powierzchni żelaza, i zależała od czasu starzenia. Na ogół impedancja rosła z upływem czasu starzenia.

Analiza graficzna - dopasowanie do obwodu $R_o(R_{ct} C_d)$

Analizę graficzną danych pomiarowych wykonano dla prostego obwodu zastępczego $R_o(R_{ct} C_d)$ (rys. 13 (a)), stosując pogram ZPLOT. R_{ct} (opór przejścia ładunku) wyznaczano z ekstrapolowanej od wysokich częstości średnicy półokręgów (rys. 13 (c)), a C_d (pojemność warstwy podwójnej) wyznaczano z zależności $C_d = (\omega |Z|)^{-1}$ dla nachylonego prostego odcinka $\log |Z|/\log \omega$ na wykresie Bode'go ($C_d = 1/|Z|$ przy częstotliwości $\omega = 1$) (rys. 13 (d)).

Otrzymane w ten sposób wartości R_{ct} i C_d przedstawiono w funkcji czasu przebywania w roztworze odpowiednio na rys. 32.

Odpowiednio do potencjałów korozyjnych (rys. 30), opór przejścia ładunku R_{ct} był dla Fe najniższy i prawie stały w całym czasie zanurzenia w roztworze, natomiast dla Fe/WTES zwiększał się on prawie liniowo z czasem. Wyraźny wpływ działania roztworu na układ Fe/WTES widoczny był również dla pojemności C_d ; dla Fe/WTES pojemność ta była niższa niż dla Fe i zmniejszała się w czasie, podczas gdy dla Fe jej zmiany były nieregularne. Zachodzenie zmian parametrów impedancyjnych dla Fe/WTES przy praktycznie braku zmian dla Fe może oznaczać, że obserwowane zmiany związane są przede wszystkim z przemianami zachodzącymi w warstewce WTES, a nie na powierzchni metalicznego podłoża. Przemiany te świadczą o polepszaniu własności ochronnych warstewki silanu.



Rys. 32. Dane z dopasowania do obwodu $R_o(R_{ct} C_d)$ dla układu Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji czasu przebywania w tym roztworze, po różnych czasach starzenia w powietrzu: (a) opór przejścia ładunku R_{ct} , (b) pojemność warstwy podwójnej C_d .

Z rys. 32 widać również znaczący wpływ czasu starzenia w powietrzu. Wyraźniej jest to uwidocznione na rys. 33, na którym R_{ct} i C_d (dane z rys. 32) przedstawione są w funkcji czasu starzenia w powietrzu.



Rys. 33. Dane z rys. 32 przedstawione w funkcji czasu starzenia w powietrzu, po różnych czasach przebywania w roztworze: (a) opór przejścia ładunku R_{ct} , (b) pojemność warstwy podwójnej C_d .

Niezależnie od czasu działania roztworu, R_{ct} był w ciągu pierwszych 5 dni starzenia prawie stały lub nieznacznie malał, a później silnie wzrastał. Kierunek zmian oporu pod wpływem działania wodnego roztworu i powietrza był podobny - w obu przypadkach opór zwiększał się. Można z tego wnioskować, że wzrost oporu R_{ct} podczas starzenia w powietrzu jest następstwem działania wilgoci, która powoduje hydrolizę i polikondensację w warstewce silanu.

Zmiany w układzie Fe/WTES podczas starzenia w powietrzu ujawniały się jeszcze wyraźniej na pojemności warstwy podwójnej C_d (rys. 33 (b)). O ile R_{ct} był w ciągu pierwszych 5 dni prawie stały lub nieco malał, to C_d wyraźnie wzrastała, a po 5 dniach gwałtownie spadała i później obniżała się wolniej. Gwałtownemu spadkowi pojemności po 5 dniach starzenia towarzyszył wzrost oporu R_{ct} (rys. 33 (a)), natomiast dużemu wzrostowi pojemności w ciągu pierwszych 5 dni nie odpowiadały znaczące zmiany oporu. Wskazuje to, że pojemność jest znacznie bardziej czułym parametrem zmian w warstewce niż opór R_{ct} . Można zauważyć, że po 5 dniach starzenia w powietrzu nastąpił również szybszy wzrost potencjału (rys. 30 (b)), ale wzrost ten był znacznie mniejszy niż zmiany R_{ct} i C_d .

Duże wartości R_{cb} sięgające prawie 1 M Ω cm² (rys. 33(a)) i niska pojemność C_d , spadająca do ok. 70 μ F cm⁻² (rys. 33(b)) świadczą, że w wyniku starzenia i następnie przebywania w roztworze 0,01 M Na₂HPO₄ warstewka uzyskała znacznie lepsze własności ochronne. Poprawę własności ochronnych można przypisać przede wszystkim hydrolizie i polikondensacji silanu, zachodzącym pod wpływem wilgoci w powietrzu lub wody w roztworze elektrolitu. Nie jest jednak wykluczona także możliwość narastania produktów korozji żelaza (tlenków) na metalicznym podłożu; mogą one samoistnie działać ochronnie, a także mogą blokować pory w warstewce silanu, przez co może ujawniać się synergizm oddziaływania silanu i powstających tlenków.

Dopasowanie do obwodu $R_o(Q_1R_1)$

Zasadniczą różnicą między analizą graficzną danych dla obwodu $R_o(R_{ct}C_d)$ a dopasowaniem za pomocą programu *Equivcircuit* [81] do obwodu zastępczego $R_o(RQ)$ jest zastąpienie pojemności C_d przez element stałofazowy Q· i objęcie analizą danych dla szerszego zakresu częstotliwości, włączając również częstotliwości niższe. Obwód ten wydaje się być odpowiednim dla otrzymanych widm (rys. 31), gdyż widma te wskazują, że proces ma jedną stałą czasową.

Rys. 34 przedstawia widmo impedancyjne dla Fe/WTES po 5 dniach starzenia w powietrzu i 20 min. działania roztworu (dane z rys. 31), z dopasowaniem graficznym do

obwodu $R_o(R_{ct}C_d)$ i dopasowaniem za pomocą programu *Equivcircuit* [81] do obwodu $R_o(RQ)$. Dopasowanie programem *Equivcircuit* było oczywiście lepsze niż dopasowanie graficzne, ale i to ostatnie można uznać za zadowalające. Wartości parametrów impedancyjnych otrzymane z dopasowania tych obwodów są następujące:



Rys. 34. Widmo impedancyjne dla Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ po 5 dniach starzenia w powietrzu i 20 min. zanurzenia, z analizą graficzną dla obwodu $R_o(R_{ct}C_d)$ i dopasowaniem do obwodu $R_o(RQ)$ za pomocą programu Boukampa [81].

obwód $R_o(R_{ct} C_d)$: $R_{ct} = 85,75 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ $C_d = 1,786 \text{ 10}^{-4} \text{ F cm}^{-2}$ n = 0,79obwód $R_o(RQ)$: $R = 84,32 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ $Q = 1,761 \text{ 10}^{-4} \text{ F cm}^2 \text{ s}^{(n-1)}$ n = 0,83

Porównanie powyższych dwóch metod wskazuje, że analiza graficzna - choć mniej dokładna - daje wyniki porównywalne z wynikami bardziej dokładnego dopasowania programem Boukampa.

Opisane pomiary wykonane zostały na układzie Fe/WTES z cienką warstewką WTES (3,3 nm), przez którą elektrolit łatwo może przenikać do metalicznego podłoża. Otrzymane parametry impedancyjne mogą być wypadkową zmian metalicznego podłoża i warstewki silanu, a określenie udziału każdego z tych materiałów w zmierzonych parametrach nie jest możliwe. W celu lepszego poznania udziału silanu, przeprowadzono badania na układach Fe z warstewkami WTES o różnych grubościach.

5.4. Parametry impedancyjne Fe i Fe/WTES z różną grubością WTES po starzeniu w powietrzu i zanurzeniu w 0,01 M Na₂HPO₄

Pomiary potencjału korozyjnego i impedancji wykonano w 0,01 M Na₂HPO₄ na czterech układach:

- Fe
- Fe/WTES (oznaczenie Fe/0,2 M WTES 3 min), z warstewką WTES naniesioną przez zanurzenie do 0,2 M WTES na 3 min; grubość warstewki ok. 3,3 nm;
- Fe/WTES (oznaczenie Fe/1,0 M WTES 3 min), z warstewką WTES naniesioną przez zanurzenie do 1,0 M WTES na 3 min;
- Fe/WTES (oznaczenie Fe/WTES reagent 10 min), z warstewką WTES naniesioną przez zanurzenie do czystej, nie rozcieńczonej substancji ("reagentu") WTES na 10 min; grubość warstewki ok. 8,1 nm.

Pomiary wykonywano po czasach starzenia w powietrzu i zanurzenia w 0,01 M Na_2HPO_4 jak w pomiarach opisanych powyżej. Na poniższych rysunkach wyniki przedstawiono w funkcji czasu działania roztworu (rys. (a)) i te same wyniki w funkcji czasu starzenia w powietrzu (rys. (b)).

76



Rys. 35. Potencjał korozyjny Fe i układów Fe/WTES (wyjaśnienie w tekście) w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji: (a) czasu działania tego roztworu, po różnych czasach starzenia w powietrzu, (b) czasu starzenia w powietrzu, po różnych czasach działania roztworu.

http:/rcin.org.pl

Rys. 35 (a) pokazuje, że z wydłużeniem czasu działania roztworu następuje wzrost potencjału dla wszystkich badanych układów. Znaczy to, że roztwór ten dość łatwo przenika przez nałożone warstewki WTES.

Dostrzegalne natomiast było zróżnicowanie miedzy Fe i Fe/WTES w zmianie potencjału w funkcji czasu starzenia w powietrzu (rys. 35 (b)): potencjały układów Fe/WTES były z reguły niższe niż dla Fe, co może być oznaką utrudnionej pasywacji pod warstewką WTES.

5.5. Pomiary impedancyjne

Widma impedancyjne po różnych czasach działania roztworu (rys. 36) pokazują, że układy Fe/WTES z cienką warstewką WTES miały większą impedancję niż samo Fe w przypadku krótkiego działania roztworu (20 min na rys. 36 (a)), natomiast nie różniły się one od Fe po długotrwałym działaniu roztworu (24 godz. na rys. 36 (b)). Oznacza to, że w agresywnym roztworze warstewka WTES wykazuje działanie ochronne dość krótko.

Starzenie w powietrzu (rys. 37) powodowało wzrost impedancji głównie Fe i Fe/WTES z cienką warstewką, natomiast Fe/WTES z grubszymi warstewkami przejawiały tendencję do znacznie mniejszego wzrostu impedancji.



Rys. 36. Widma impedancyjne dla Fe i układów Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ po 2 dniach starzenia w powietrzu i następnie po zanurzeniu do roztworu na (a) 20 min, (b) 24 godz.



Rys. 37. Widma impedancyjne dla Fe i układów Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ po 20 min od chwili zanurzenia, po uprzednim starzeniu w powietrzu w ciągu (a) 1 dnia, (b) 4 dni, (c) 6 dni, (d) 12 dni.

Wzrost impedancji w tych warunkach jest z związany z tworzeniem tlenków, więc mniejszy wzrost impedancji w obecności warstwy grubszej można tłumaczyć ochronnym działaniem tej warstwy przed utlenianiem żelaza w powietrzu.

Dopasowanie do obwodu $R_o(RQ)$

Otrzymane widma impedancyjne można opisać obwodem zastępczym z jedną stałą czasową $R_o(RQ)$. Poniżej przedstawiono wartości R, Q i n w funkcji czasu działania roztworu (rysunki (a)) i czasu starzenia w powietrzu (rysunki (b)).

Wartości *R* tego obwodu (rys. 38 (a) i (b)) po 24 godz. zanurzenia w roztworze są znacząco wyższe niż po krótkich czasach do ok. 170 min.



Rys. 38 (a). Opór przejścia ładunku R w obwodzie $R_o(RQ)$ dla Fe i układów Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji czasu działania roztworu, po różnych czasach starzenia w powietrzu.

Z pewnością są one następstwem uszkodzenia warstewki, więc nie należy ich uwzględniać przy rozpatrywaniu zmian w warunkach łagodnych. Po odrzuceniu wartości dla 24 godz. okaże się, że im grubsza warstewka WTES, tym powolniejszy jest wzrost R w funkcji czasu działania roztworu (rys. 38 (a)). Może to oznaczać mniejsze zmiany na granicy faz Fe/WTES (na powierzchni Fe), a więc przejawianie się działania ochronnego warstewki WTES.



Rys. 38 (b). Wyniki z rys. 38 (a) przedstawione w funkcji czasu starzenia w powietrzu, dla różnych czasów działania roztworu.

Wykresy w funkcji czasu starzenia w powietrzu (rys. 38 (b)) pokazują, że R wzrasta najbardziej na Fe; dla układów Fe/WTES wzrost R jest wolniejszy i zmniejsza się on w miarę wzrostu grubości warstewki. Można to interpretować jako ochronne działanie WTES przeciw korozji w atmosferze. Różnice w szybkościach narastania R między Fe a układami Fe/WTES można ewentualnie użyć do oceny wkładu do R od produktów korozji żelaza i od przemian we WTES.

Wartości Q z reguły malały z upływem czasu działania roztworu (rys. 39 (a)). W przypadku cienkich warstewek WTES zmiany Q były podobne jak dla Fe, natomiast dla grubszej warstewki (Fe/WTES reagent) i dłuższych czasów starzenia w powietrzu, początkowe wartości Q były niższe, ale później wzrastały. Odmienne zachowanie tego

układu jest widoczne również na wykresie w funkcji czasu starzenia (rys. 39 (b)): Q dla tego układu systematycznie malało z upływem czasu starzenia, podczas gdy dla Fe i warstewek cieńszych Q początkowo spadało, a później rosło.



Rys. 39 (a). Element stałofazowy Q w obwodzie $R_o(RQ)$ dla Fe i układów Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji czasu działania roztworu, po różnych czasach starzenia w powietrzu.

Obniżenie i wzrost Q można tłumaczyć odpowiednio zmniejszeniem i zwiększeniem ilości produktów korozji. Systematyczne obniżanie Q dla Fe/WTES reagent oznacza polepszanie własności ochronnych warstewki WTES, co jest zgodne ze wzrostem R na rys. 38 (b).



Rys. 39 (b). Wyniki z rys. 39 (a) przedstawione w funkcji czasu starzenia w powietrzu, dla różnych czasów działania roztworu.

Dla obwodu zawierającego element stałofazowy, równanie impedancji $Z(\omega) = (j\omega)^{-n}/Y_o$ przedstawia czystą pojemność ($Y_o = C$) dla n = 1, a impedancję dyfuzji dla n = 0,5. Wartości n pozwalają ocenić, jaki jest udział tych procesów w zmierzonym parametrze Q.

Rys. 40 (a) pokazuje, że we wszystkich przypadkach wartości n wzrastały podczas działania roztworu, od ok. 0,84 do ok. 0,89, a więc zwiększał się charakter pojemnościowy impedancji. W miarę upływu czasu starzenia w powietrzu (rys. 40 (b)), dla Fe wartość n osiągała w przybliżeniu stały poziom, natomiast dla układów Fe/WTES z grubszą warstewką WTES n rosło a następnie malało z upływem czasu starzenia. Duży spadek n

(do ok. 0,72) wystąpił zwłaszcza dla Fe/WTES reagent. Spadek ten oznacza zwiększenie kontroli dyfuzyjnej w warstewce WTES w czasie starzenia.



Rys. 40 (a). Wykładnik potęgowy *n* z równania $Z(\omega) = (j\omega)^{-n}/Y_o)$ dla Fe i układów Fe/WTES w 0,01 M Na₂HPO₄ w funkcji czasu działania roztworu, po różnych czasach starzenia w powietrzu.



Rys. 40 (b). Wyniki z rys. 40 (a) przedstawione w funkcji czasu starzenia w powietrzu, dla różnych czasów działania roztworu.

Czy można dopasować obwód $R_o(Q_1[R_1(Q_2R_2)]$

Odpowiedzi raczej przeczącej dostarczają widma impedancyjne (rys. 36) z jednym pojemnościowym półokręgiem, wskazujące na występowanie tylko jednej stałej czasowej. Z drugiej strony, można oczekiwać, że powyższy obwód powinien dobrze opisywać badane układy Fe z warstewką silanu, gdyż obwód ten jest często stosowany do układów metal/powłoka organiczna; ponadto, może on być przydatny również do układów metal/warstwa pasywna [95]. Elementy tego obwodu mogą reprezentować części układu metal/warstwa/elektrolit jak przedstawiono schematycznie na rys. 14.

Możliwość przyporządkowania innego obwodu wynika również z faktu, że te same dane mogą być przedstawione przez różne obwody zastępcze. Wiąże się z tym problem niejednoznaczności modelowania, co zostało opisane przez P. Żołtowskiego [92]; np. układ z jednym półokręgiem pojemnościowym może być dokładnie opisany przez dwa różne obwody:



Dopasowanie do obwodu $R_o(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ pozwoliłoby na odróżnienie właściwości warstwy (parametry Q_1 i R_1) od reakcji elektrochemicznej na metalicznym podłożu $(Q_2$ i R_2). Elementy Q_1 , R_1 , Q_2 i R_2 dla wyżej opisanych danych (podrozdział Dopasowanie do obwodu $R_o(R Q)$ wyznaczono programem Boukampa EQUIVCRT.PAS [81].

Stwierdzono, że dane pomiarowe można dopasować równie dobrze do obwodu $R_o(RQ)$ jak i $R_o(Q_I[R_I(Q_2R_2)])$. Wyniki z dopasowania do drugiego z tych obwodów nie wnosiły jednak jednoznacznych informacji, i dlatego nie zostały one tutaj przedstawione. Ogólnie, z porównania wartości elementów tych dwóch obwodów wynikało, że:

- $R_2 \cong R$
- $Q_1 \cong Q$

 $Q_2 \le Q_1 (Q_2 \cong 0.2 Q_1 \text{ i jest mało zależne od czasu działania środowiska})$

 R_1 jest do ok. dwóch rzędów wielkości mniejsze od R_2 , i nie jest w sposób regularny zależne od czasu działania środowiska.

Wartości R_1 nie mogą dlatego służyć do oceny jakości warstwy WTES, a wartości Q_2 nie mogą być wykorzystane do oceny procesów zachodzących na metalu w porach warstewki.

Dopasowanie do obwodu $R_o(Q_1[R_1(Q_2R_2)])$ nie dostarcza więc dla badanych układów informacji bogatszej niż prosty obwód $R_o(RQ)$.

B. Analiza powierzchni metodami AES i XPS

5.6. Profile stężeń pierwiastków na Fe i w Fe/WTES (analiza AES)

Profile stężenia (w ułamkach atomowych) pierwiastków Fe, O, Si i C w niestarzonej warstwie Fe/WTES reagent są pokazane na rys. 41. Od strony zewnętrznej (czas trawienia do ok. 80 min), spektrometr AES wykazywał tylko pierwiastki wchodzące w skład WTES (C, O, Si), natomiast podłoże Fe nie było widoczne. Oznacza to, że grubość warstwy WTES była większa od głębokości analizy elektronów Auger. W zewnętrznej części warstwy stosunek atomowy Si:O:C wynosił ok. 1:3:6.5, co było bliskie do stosunku tych atomów w WTES: 1:3:8. Nawet długotrwałe jonowe trawienie (do 600 min) nie spowodowało całkowitego usunięcia tej warstwy.



Rys. 41. Profile AES stężenia pierwiastków Fe, O, Si i C w nie starzonej warstwie Fe/WTES reagent (grubość 8,1 nm).

Profile stężenia pierwiastków Fe, O i C na powierzchni Fe pokazane są na rys. 42 (a), a profile tych samych pierwiastków oraz Si w warstwie Fe/0,2M WTES po różnych czasach starzenia na powietrzu (2 h, 2 d, 5 d, i 7 d) przedstawione są na rys. 42 (b, c, d, e). Dla wszystkich powierzchni parametry pracy spektrometru AES były takie same: działo elektronowe - 3,1 kV, 50 μ A; działo jonowe - 3,0 kV, 1 μ A.

Na Fe/WTES zawsze stwierdzano Si, co jest potwierdzeniem obecności WTES (lub produktów jego przemiany), pomimo małej grubości warstewki. Stężenie O w warstewce Fe/WTES było większe niż w tlenkowej warstewce na Fe, a kształt profili O na Fe/WTES był dość podobny do kształtu profili Si: stopniom na profilach O na ogół odpowiadały stopnie na profilach Si. Jest charakterystyczne, że czas trawienia do osiągnięcia stałego



poziomu tlenu (0,02 ułamka atomowego) był dla Fe/WTES dłuższy niż dla Fe, i że dla Fe/WTES wydłużał się on w miarę zwiększania czasu starzenia w powietrzu.

Rys. 42. Profile AES stężenia pierwiastków na powierzchni Fe (rys. a) i w warstwie Fe/0,2M WTES po różnych czasach jej starzenia w powietrzu: 2 h (b); 2 d (c); 5 d (d) i 7 d (e).

http:/rcin.org.pl

Na rys. 43 przedstawiono zawartości O, Si i Fe (w ułamkach atomowych) w warstwie Fe/0,2M WTES (rys. a) oraz stosunki atomowe O/Fe i O/Si (rys. b) w funkcji czasu starzenia w powietrzu.



Rys. 43. Zawartości O, Si i Fe (w ułamkach atomowych) w warstwie Fe/0,2M WTES (rys. a) oraz stosunki atomowe O/Fe i O/Si (rys. b) w funkcji czasu starzenia w powietrzu. Zawartości określono jako pole pod profilami AES (rys.42) dla czasów trawienia do chwili osiągnięcia poziomu tlenu równego 0,02 ułamka atomowego; O/Fe i O/Si wyznaczono jako stosunki ułamków atomowych. Na rysunku podano równania linii prostych (*t* oznacza czas).

Zawartości oceniono jako pole pod profilami AES na rys. 42 dla czasów trawienia do chwili osiągnięcia poziomu tlenu równego 0,02 ułamka atomowego; np. na rys. 42 (a) czas ten wynosił 20 min, a na rys. 42 (d) - 40 min. Wartości O/Fe i O/Si wyznaczono jako stosunki ułamków atomowych.

Rys. 43 (a) pokazuje, że z upływem czasu starzenia zawartość krzemu pozostawała niezmieniona, natomiast zawartości O i Fe zwiększały się podobnie - nachylenia tych prostych wynosiły odpowiednio 1,38 i 1,77. Zgodnie z tym, stosunek O/Fe był w przybliżeniu stały, a stosunek O/Si wzrastał. Pewien udział we wzroście zawartości tlenu może mieć absorpcja wody, prowadząca do hydrolizy WTES i uwolnienia alkoholu. Jednak stała w przybliżeniu wartość O/Fe wskazuje, że główną przyczyną wzrostu zawartości tlenu było tworzenie tlenku żelaza. Jest oczywistym, że cienka warstewka silanu nie mogła stanowić skutecznej zapory dla przenikania wilgoci z powietrza, pozostaje jednak nieokreślone, czy tlenek narasta pod warstewką, czy też wrasta w warstewkę tworząc złożony układ tlenku w warstewce silanu. W przypadku przenikania się tlenków i WTES może powstać struktura, w której siloksany i tlenki działałyby synergicznie, wzmagając ochronne działanie drugiego składnika.

W celu określenia składu chemicznego tworzących się produktów, przeprowadzono badania z użyciem XPS.

5.7. Analiza XPS układu Fe/WTES po starzeniu w powietrzu i w 0,01 M Na₂HPO₄

5.7.1. Warstwy WTES cienkie (Fe/0.2M WTES; 3,3 nm)

2 godz. w powietrzu.; 2 dni w powietrzu + 170 min. w 0,01 M Na₂HPO₄

Rys. 44 pokazuje widma XPS i profile stężeń atomowych Fe, O, C, Si i P (P - tylko po zanurzeniu do roztworu fosforanu) w Fe/0,2M WTES po 2 godz. starzenia w powietrzu (rys. 44a) oraz po 2 dniach starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. (rys. 44 (b)). Po przebywaniu w roztworze fosforanu, Si występował w mniejszej ilości i na mniejszej głębokości niż w warstwie nie poddanej działaniu tego roztworu. Oznacza to, że silan uległ częściowemu rozpuszczeniu. Równolegle z krzemem występował P, przypuszczalnie jako produkt reakcji fosforanu z żelazem w porach warstewki. Duże ilości O i C w zewnętrznej części warstwy (czasy jonowego trawienia do ok. 30 min.) mogą pochodzić od warstewki silanu, a także od tlenków i/lub fosforanów (w przypadku O), a w przypadku C - od zewnętrznego zanieczyszczenia.



Rys. 44. Widma XPS (po 1 min. jonowego trawienia) i profile stężeń atomowych pierwiastków w Fe/0,2M WTES (grubość ok. 3,3 nm) po 2 godz. starzenia w powietrzu (a) oraz po 2 dniach starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. (b). Stężenia wyznaczono z linii o największej intensywności: Fe 2p_{3/2}, O 1s, C 1s, Si 2p, P 2p.

Umownie w tej pracy przy opisie wyników XPS wyrażano grubość warstwy poprzez czas jonowego trawienia do osiągnięcia śladowych ilości Si, odczytywany z profili stężeń atomowych. Z rys. 44 grubość tę odczytano jako równą 210 min. trawienia w przypadku warstwy starzonej w powietrzu, a 20 min. w przypadku warstwy po zanurzeniu do fosforanu. Według grawimetrycznej oceny, grubość naniesionej warstwy wynosi 3,3 nm, więc 1 min trawienia odpowiada grubość ok. 0,016 nm.

7 dni w powietrzu.; 7 dni w powietrzu + 170 min. w 0,01 M Na₂HPO₄

Badania wykonano po 7 dniach starzenia w powietrzu oraz po tym samym czasie starzenia i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min Widma XPS i profile stężeń atomowych pokazano na rys. 45.

W porównaniu z warstwą badaną po 2 godz. starzenia w powietrzu (rys. 44 (a)), warstwa po 7 dniach starzenia (rys. 45 (a)) wydaje się być grubszą, gdyż C, O i Si występują w większych stężeniach i na większych głębokościach. Jednak należy to wiązać raczej z różnymi grubościami naniesionych warstewek (pomimo przestrzegania tych samych warunków nanoszenia) niż z różnymi czasami starzenia. Natomiast podobnie jak w poprzednim przypadku (rys. 44), po przebywaniu w roztworze fosforanu warstewka silanu znacznie zmniejszyła się, i P występował równolegle z Si. Może to oznaczać, że warstewka silanu częściowo rozpuściła się, i że tworzący się po reakcji z podłożem fosforan żelaza jest zatrzymywany przez tę warstewkę.

Linie widma XPS o największej intensywności (Fe 2p_{3/2}, O 1s, C 1s, Si 2p, P 2p) po różnych czasach jonowego trawienia po 7 dniach starzenia oraz po starzeniu i zanurzeniu do roztworu fosforanu są pokazane na rys. 46. Na rysunku zaznaczono pionowymi kreskami wartości energii wiązania elektronu dla wybranych związków; są to wartości średnie, wyliczone z wartości przytoczonych w bazie danych [108]. Poza chemicznymi wzorami związków, zastosowano następujące oznaczenia:

- Fe_xO_y dla linii O 1s oznacza tlenki żelaza Fe_2O_3 , Fe_3O_4 i FeO (prawie jednakowe energie),
- *Psil* oznacza polisiloksan (-Si(CH₃)₂)O-)n i/lub polimer (-CH₂CH(Si(OCH₃)₃)-)n o tej samej energii 102,4 eV;
- Fe/SiO₂ i SiO₂ oznaczają związek o energii wiązania elektronu w linii Si 2p ok.
 103,6 eV; w badanym układzie raczej nie jest to czysty SiO₂, ale prawdopodobnym może być jakaś zhydrolizowana forma wyjściowego WTES, np. CH₂=CH Si O(OH).
 W dalszej części opisu ten niewiadomy związek będzie oznaczany jako ≈SiO₂.



Rys.45. Widma XPS (po 1 min. jonowego trawienia) i profile stężeń atomowych w Fe/0,2M WTES (a) po 7 dniach starzenia w powietrzu oraz (b) po tym samym czasie starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min.



Rys.46. Linie widma XPS dla pierwiastków układu Fe/0,2M WTES po 7 dniach starzenia w powietrzu oraz po tym samym czasie starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. Linie pokazano dla różnych czasów jonowego trawienia. Pionowymi kreskami zaznaczono średnie energie wiązania elektronu dla podanych związków na podstawie bazy danych [108].

W linii C 1s, energia ok. 284,6 eV odpowiada wiązaniu C-C (np. w graficie) i C-H (w węglowodorach) [109]. Sygnał o tej energii może pochodzić od węgla obecnego w podłożu.

Warto w tym miejscu przypomnieć, że energie mogą być jednakowe dla różnych związków lub zbliżone, wobec czego identyfikacja tych związków nie zawsze jest jednoznaczna.

Przedstawione linie XPS można zinterpretować w następujący sposób:

Fe/0,2M WTES po 7 dniach starzenia w powietrzu

Grubość tej warstwy określić można z profilu stężenia atomowego Si (rys. 45) jako równą 280 min. trawienia.

- Fe 2p_{3/2}: Linia ta pojawiła się dopiero na głębokości odpowiadającej ok. 30 min trawienia. Obok piku Fe^o z podłoża, na głębokości ok. 80 min. występuje pik wskazujący na obecność tlenków Fe₂O₃/Fe₃O₄.
- O 1s: Linia ta świadczy, że na głębokości do ok. 5 min. trawienia jest H₂O i prawdopodobnie polisiloksan. Głębiej linia ta przesuwa się do niższych energii, które mogą odpowiadać polisiloksanowi. Na granicy z podłożem występują słabe piki odpowiadające tlenkom Fe (FeOOH/Fe_xO_y).
- *C 1s*: Pik na głębokości do ok. 5 min. trawienia może oznaczać C₂H₅OH (alkohol ten powstaje w wyniku hydrolizy grup etoksylowych w WTES); głębiej (ponad ok. 10 min. trawienia) linia ta może oznaczać polisiloksan i/lub węglowodory (zanieczyszczenie), a w głębi (280 min.) C w podłożu.
- Si 2p: Na głębokości do ok. 5 min. może być ≈SiO₂ (prawdopodobny produkt hydrolizy WTES), a głębiej - polisiloksan i WTES. Si widoczny był przy czasach trawienia do ok. 280 min. (rys. 45).

Ogólnie: warstwa WTES jest na tyle gruba, że przykrywa podłoże (dla analizy XPS podłoże jest niedostępne). Warstwy wierzchnie zawierają H₂O i produkty hydrolizy WTES: ≈SiO₂, C₂H₅OH i polisiloksan; polisiloksan występuje także głębiej - do ok. 100 min.

Fe/0.2M WTES po 7 dniach starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na_2HPO_4 na 170 min

Grubość tej warstwy określić można z profilu stężenia atomowego Si (rys. 45) jako równą 40 min. trawienia.

- Fe 2p_{3/2}: Po zanurzeniu do roztworu fosforanu, sygnały od tlenków żelaza występowały już na powierzchni warstwy. Linia ta wskazuje, że w zewnętrznej części występuje FeOOH, Fe₂O₃ i Fe₃O₄. Pik tlenków jest wyraźny dla czasów trawienia do ok. 20 min.
- O 1s: Linia ta świadczy, że na głębokości do ok. 5 min. trawienia jest H₂O i/lub FeOOH, co wskazuje na silne uwodnienie tlenków żelaza. Głębiej (10-40 min. trawienia) dominują bezwodne tlenki Fe (Fe_xO_y, obejmujące Fe₂O₃, Fe₃O₄ i FeO). Pik przy ok. 531,5 eV raczej nie może być związany z polisiloksanem, gdyż ilości krzemu są znacznie mniejsze.
- *C 1s*: Pik na głębokości do ok. 5 min. trawienia może oznaczać C₂H₅OH; głębiej (ok. 10 min. trawienia) linia ta może oznaczać polisiloksan i/lub węglowodory (z komory spektrometru), a w głębi (60 min.) C w podłożu. Na powierzchni mogą być ślady węglanów z powietrza (289,5 eV).
- Si 2p: Na głębokości 5 min. może być ślad polisiloksanu, a na 10 min. ślad WTES, jednak wobec małej intensywności linii Si interpretacja jest niepewna.
- *P 2p*: W zewnętrznej części mogą być FePO₄ i Na₂HPO₄; wobec małej intensywności linii P interpretacja jest niepewna.

Ogólnie: Warstwa jest dużo cieńsza niż w przypadku nie zanurzania do roztworu fosforanu. Głównym składnikiem są tlenki żelaza Fe_2O_3 i Fe_3O_4 ; w części zewnętrznej są one uwodnione (obecność H₂O i FeOOH). Warstwa zawiera związki Si (polisiloksan, WTES) i P (FePO₄ i Na₂HPO₄).

Na podstawie linii XPS z rys. 46 można przedstawić schemat składu warstw jak podano na rys. 47. Skład ten można opisać następująco:

Przed zanurzeniem:

polisiloksan sięgał tylko do niewielkiej głębokości (ok. 100 min. trawienia) prawdopodobnie odpowiadało to głębokości wniknięcia wilgoci z powietrza. Tlenki żelaza identyfikowano poniżej pewnej głębokości.

Po zanurzeniu:

warstwa była znacznie cieńsza niż bez tego zabiegu, co wskazuje na jej rozpuszczanie w wodnym roztworze. W całej warstwie stwierdzono obecność tlenków żelaza, fosforanu żelaza i sodu oraz polisiloksanu; obecność FePO₄ świadczy, że roztwór przeniknął przez warstwę i oddziaływał na podłoże. W warstwie utworzyła się mieszanina produktów korozji (FePO₄ i tlenki żelaza) oraz produktów hydrolizy WTES (polisiloksan). Można się spodziewać, że składniki tej mieszaniny mogą mieć synergiczny wpływ na własności ochronne warstwy.

W obu przypadkach w cienkiej przypowierzchniowej warstewce stwierdzono obecność H_2O , \approx SiO₂ i C₂H₅OH. Można to tłumaczyć wniknięciem wody na małą głębokość i w następstwie zachodzeniem hydrolizy w tych miejscach.



Rys. 47. Schemat składu warstw Fe/0,2M WTES: (a) po 7 dniach starzenia w powietrzu,
(b) po starzeniu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. Głębokość warstw wyrażono w jednostkach czasu jonowego trawienia, a grubość - jako czas trawienia do zaniku Si na profilu stężenia (rys. 45). Oznaczenia: Fe_xO_y - FeOOH, Fe₂O₃, Fe₃O₄ i/lub FeO; *psil* - polisiloksan, ≈SiO₂ - niezidentyfikowany związek krzemu bogaty w tlen, EtOH - C₂H₅OH.

W opisanych badaniach na cienkiej warstwie WTES (3,3 nm) elektrolit reagował z podłożem. W celu oceny działania elektrolitu na samą warstwę silanu bez kontaktu z podłożem, badania wykonano na warstwach grubszych, naniesionych z reagenta.

5.7.2. Warstwy WTES grubsze (Fe/WTES reagent; 8,1 nm)

7 dni w powietrzu; 7 dni w powietrzu + 170 min. w 0,01 M Na₂HPO₄

Badania wykonano dla Fe/WTES reagent po 7 dniach starzenia w powietrzu oraz po tym samym czasie starzenia i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. Widma XPS i profile stężeń atomowych pokazano na rys. 48.



Rys.48. Widma XPS (po 1 min. jonowego trawienia) i profile stężeń atomowych w Fe/WTES reagent: (a) po 7 dniach starzenia w powietrzu, (b) po tym samym czasie starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min.

Z profilu stężenia Si wynika, że warstwa Fe/WTES reagent miała grubość odpowiadającą 410 min. trawienia. Według oceny grawimetrycznej, grubość naniesionej warstwy wynosi 8,1 nm, więc 1 min trawienia odpowiada grubość ok. 0,02 nm, co jest zbliżone do 0,016 nm/min ocenionej dla Fe/0,2M WTES.

W zewnętrznej części warstwy sygnał od Fe był ledwo dostrzegalny. Odpowiednio do liczby atomów w cząsteczce WTES ($CH_2=CH$ Si (OC_2H_5)₃: Si - 1 atom, O - 3 atomy, C - 8 atomów), stężenia atomowe w warstwie rosły w kolejności Si<O<C. Po przebywaniu w roztworze fosforanu, stężenie tlenu było nieco wyższe niż bez działania tego roztworu, co może oznaczać większą ilość wody w warstwie.

Widma XPS nie wykazywały linii P. Oznacza to, że P wykrywany w cienkiej warstwie Fe/0,2M WTES po zanurzeniu do roztworu fosforanu (rys 44 (b), 45 (b)) nie był fosforanem zaadsorbowanym z roztworu, lecz powstał w wyniku reakcji z podłożem (świadczy o tym również linia P 2p odpowiadająca FePO₄, rys 46).

Podobnie jak w przypadku cienkiej warstwy, po przebywaniu w roztworze fosforanu, Si był obecny do mniejszej głębokości niż w warstwie nie poddanej działaniu tego roztworu, co wskazuje na częściowe rozpuszczenie silanu.

Linie widma XPS o największej intensywności po różnych czasach jonowego trawienia po 7 dniach starzenia oraz po starzeniu i zanurzeniu do roztworu fosforanu są pokazane na rys. 49.



Rys.49. Linie widma XPS dla pierwiastków układu Fe/WTES reagent po 7 dniach starzenia w powietrzu oraz po tym samym czasie starzenia w powietrzu i następni zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄ na 170 min. Linie pokazano dla różnych czasów jonowego trawienia. Pionowymi kreskami zaznaczono średnie energie wiązania elektronu dla podanych związków na podstawie bazy danych [108]. Przedstawione linie XPS można zinterpretować w następujący sposób:

Fe/WTES reagent po 7 dniach starzenia w powietrzu

- Fe 2p_{3/2}: Linia ta pojawiła się dopiero na głębokości odpowiadającej ok. 40 min. Obok piku Fe^o z podłoża, na głębokościach ok. 40-160 min. występują słabe piki wskazujące na FeOOH/Fe₂O₃/Fe₃O₄.
- O 1s: Linia ta świadczy, że na głębokości do ok. 5 min. trawienia jest H₂O i prawdopodobnie polisiloksan. Na głębokości ok. 10-80 min. trawienia linia ta może odpowiadać polisiloksanowi, a głębiej tlenkom Fe (FeOOH/Fe_xO_y).
- C 1s: Pik na głębokości do ok. 5 min. trawienia może oznaczać C₂H₅OH (alkohol ten powstaje w wyniku hydrolizy grup etoksylowych w WTES); głębiej linia ta może oznaczać polisiloksan i/lub węglowodory (zanieczyszczenie) lub C w podłożu.
- Si 2p: Na głębokości do ok. 5 min. może być ≈SiO₂ (prawdopodobny produkt hydrolizy WTES), do ok. 100 min. trawienia polisiloksan, a głębiej WTES.

Ogólnie: skład warstwy WTES "grubszej" jest podobny jak warstwy "cienkiej". W obu przypadkach warstwy przykrywają podłoże tak, że dla analizy XPS jest ono niedostępne. Warstwy wierzchnie zawierają H₂O i produkty hydrolizy WTES: \approx SiO₂, C₂H₅OH i polisiloksan; polisiloksan występuje także głębiej - do ok. 100 min. trawienia.

Fe/WTES reagent po 7 dniach starzenia w powietrzu i następnie zanurzeniu do $0,01 \text{ MNa}_2\text{HPO}_4$ na 170 min

Podobnie jak w przypadku warstwy cienkiej (rys. 45), zanurzenie do roztworu fosforanu spowodowało znaczne zmniejszenie grubości warstwy (160 min. trawienia).

- Fe 2p_{3/2}: Obraz tej linii dla różnych czasów trawienia jest bardzo podobny do obrazu po starzeniu w powietrzu bez zanurzenia do fosforanu, co świadczy, że roztwór fosforanu nie spowodował korozji żelaza, a więc że nie przeniknął do podłoża.
- O 1s: Obraz tej linii jest podobny jak w przypadku starzenia tylko w powietrzu, ale przesunięcie, które można przypisać polisiloksanowi (energia ok. 532,3 eV), występuje do większej głębokości. Widocznie, hydroliza WTES zaszła głębiej.
- *C 1s*: Obraz tej linii jest podobny jak w przypadku starzenia tylko w powietrzu, jednak pik polisiloksanu był dostrzegalny prawie na całej grubości (do ok. 160 min. trawienia). Może to oznaczać hydrolizę na większej głębokości.

- Si 2p: Obraz tej linii jest podobny jak w przypadku starzenia tylko w powietrzu, jednak do większej głębokości (do ok. 90 min. trawienia) sięga pik, który ewentualnie można przypisać substancji ≈SiO₂ (energia ok. 103,6 eV).
 - *P 2p*: Brak sygnału tej linii.

Ogólnie: Widma XPS i profile stężeń atomowych wskazują, że roztwór fosforanu nie wniknął do warstwy w wykrywalnych ilościach (brak linii P) i nie reagował z materiałem podłoża (brak FePO₄ i zwiększonych ilości tlenków Fe), natomiast po przebywaniu w tym roztworze zwiększył się zakres głębokości, na jakich zaszła hydroliza WTES; przejawem tego było wystąpienie na większych głębokościach linii XPS, które można przypisać polisiloksanow i ≈SiO₂.

Na podstawie linii XPS z rys. 49 można zaproponować schemat składu warstwy jak podano na rys. 50.



Fe/WTES reagent

Rys. 50. Schemat składu warstw Fe/WTES reagent: (a) po 7 dniach starzenia w powietrzu, (b) po starzeniu i następnie działaniu 0,01 M Na₂HPO₄. Głębokość warstw wyrażono w jednostkach czasu jonowego trawienia, a grubość - jako czas trawienia do zaniku Si na profilu stężenia (rys. 48).

W obu przypadkach (starzenie w powietrzu bez i z dodatkowym działaniem roztworu fosforanu) w cienkiej przypowierzchniowej warstewce jest woda i produkty hydrolizy

alkoksysilanu: polisiloksan, C₂H₅OH i \approx SiO₂; ten ostatni związek może być produktem pełnej hydrolizy WTES, np. może to być CH₂=CH Si O(OH). Głębiej w obu przypadkach jest polisiloksan, a przy podłożu występują tlenki Fe; prawdopodobnie były one na powierzchni podłoża jeszcze przed naniesieniem silanu. Istotną różnicą jest to, że w przypadku zanurzeniu do roztworu fosforanu, polisiloksan i \approx SiO₂ występują na większej głębokości. Oznacza to, że roztwór ten wniknął do warstwy i przyśpieszył przemiany we WTES.

5.7.3. Wnioski z badań XPS

Badania XPS pozwalają na sformułowanie następujących wniosków dotyczących zmian w warstwach WTES pod wpływem wilgoci w powietrzu i wodnego roztworu 0,01 M Na₂HPO₄:

- po 1 tygodniu przebywania w powietrzu, w cienkiej przypowierzchniowej warstewce (głębokość odpowiadająca ok. 5 min. jonowego trawienia) występuje prawdopodobnie H₂O, C₂H₅OH i \approx SiO₂, a na większych głębokościach (do ok. 100 min. trawienia) polisiloksan.

- powyższe substancje świadczą o wnikaniu wody z powietrza do warstwy WTES i o zachodzeniu hydrolizy grup etoksylowych (produktem jest C₂H₅OH) oraz kondensacji powstałego silanolu (produktem jest polisiloksan). Związek oznaczony jako $\approx SiO_2$ może być produktem pełnej hydrolizy WTES, jak np. CH₂=CH Si O(OH).

 dodatkowe działanie roztworu 0,01 M Na₂HPO₄ (170 min.) wywołuje zmiany zależnie od grubości warstwy:

- jeśli warstwa jest dostatecznie gruba, wówczas zmiany ograniczone są tylko do samej warstwy i polegają na zachodzeniu hydrolizy i polikondensacji na większych głębokościach niż w powietrzu ($\approx SiO_2$ sięga głębiej - do ok. 90 min. trawienia),

 jeśli warstwa jest cienka, wówczas roztwór przenika do podłoża i reaguje z nim obok produktów hydrolizy, powstają tlenki i fosforany Fe. Produkty te są prawdopodobnie wbudowane w warstwę WTES i mogą w znaczącym stopniu modyfikować jej własności ochronne.

- warstwa WTES po działaniu roztworu fosforanu jest cieńsza; oznacza to, że w wodnych roztworach ulega ona częściowemu rozpuszczaniu.

C. Badania w podczerwieni (FTIR)

5.8. Aparatura i metodyka pomiarowa

Badania w podczerwieni z transformatą Fouriera (FTIR) wykonano na urządzeniu do pomiaru słabnącego, całkowitego odbicia wiązki światła w próbce umieszczonej na poziomej powierzchni (Horizontal Attenuated Total Reflectance -HATR)^{*}. Urządzenie to umożliwia otrzymanie widma z cienkich warstw; jest ono także stosowane do analizy materiałów, które absorbują podczerwień zbyt silnie, aby mogły być na nich wykonane konwencjonalne pomiary w świetle przechodzącym.

W urządzeniu HATR, wiązka podczerwonego światła wchodzi do kryształu, który przepuszcza podczerwień i ma wysoki współczynnik załamania światła. Wewnętrzne odbicie wiązki w tym materiale daje słabnącą falę. Przy każdorazowym odbiciu, fala kontynuuje swą drogę poza powierzchnię kryształu i wchodzi do przylegającej próbki. W stosowanym urządzeniu kryształ jest wykonany z ZnSe, głębokość penetracji jest rzędu kilku mikrometrów, zachodzi 12 odbić pod kątem 45 °.

Głębokość wnikania wiązki (d_p) badanego materiału jest obliczana na podstawie równania:

$$d_{p} = \frac{\lambda/n_{c}}{2\pi [0.5 - (n_{s}/n_{c})^{2}]^{1/2}}$$
(23)

gdzie: λ – dlugość fali (µm)

 n_c – współczynnik załamania swiatła dla ZnSe, wynoszący 2,4 przy λ =10 µm

ns - współczynnik załamania swiatła dla WTES, wynoszący 1,396

Dla WTES, głębokość wnikania wiązki przy długości fali 10 m wynosi ok.1,65 μm, zatem wiązka przechodzi przez całą grubość warstewki silanu.

Pomiary wykonano na warstwach WTES reagent (grubość 8,1 nm) na blaszkach żelaza, bezpośrednio po naniesieniu oraz po starzeniu w powietrzu i zanurzeniu do 0,01 M Na₂HPO₄. Widma zmierzono także dla ciekłych próbek w świetle przechodzącym.

^{*} Badania FTIR wykonano pod kierunkiem dr Andrzeja Dąbrowskiego na aparaturze znajdującej się w Instytucie Chemii Organicznej PAN. Autorka dziękuje Profesor dr hab. Krystynie Treli- Kamieńskiej za pomoc w interpretacji otrzymanych widm.

5.9. Widma absorpcyjne w podczerwieni

Rys. 51 pokazuje widma WTES reagent (ciecz w kuwecie) w świetle przechodzącym i świeżo naniesionej warstwy WTES w świetle odbitym (po 2 godz. od chwili naniesienia). Na widmach zaznaczono charakterystyczne częstości dla grup, które mogą występować w badanym związku (na podstawie danych z książek [110, 111, 112]).



Rys. 51. Widma absorpcyjne w podczerwieni związku WTES: (a) reagent WTES (ciecz) w świetle przechodzącym, (b) świeża warstwa WTES na żelazie naniesiona przez zanurzenie do reagenta na 10 min (pomiar po 2 godz. od chwili naniesienia), w świetle odbitym. Na obu widmach występują pasma dla -CH=CH₂.
Wszystkie pasma można przypisać odpowiednim grupom we WTES. Grupę winylową -CH=CH₂ charakteryzują częstości 3060, 1889 i 1599 cm⁻¹. Widmo dla warstewki na żelazie (rys. 51 (b)) jest takie samo jak dla ciekłego odczynnika WTES (rys. 51 (a)), co dowodzi, że WTES w świeżo naniesionej warstewce występuje w niezmienionej postaci. W widmach dla ciekłego odczynnika i dla warstewki wyraźne są piki grupy winylowej.

Pików grupy winylowej nie obserwowano jednak po starzeniu warstewek w powietrzu w ciągu 7 dni. Nie było ich w widmach warstewek naniesionych na Fe (rys. 52 (a)), ani na innych materiałach: teflon (rys. 52 (b)) lub szkło (widmo na szkle nie jest tu pokazane). Widoczne było natomiast pasmo -Si-OH (płaskie szerokie pasmo 3700 – 3200 cm^{-1}) i Si-O (955-830 cm⁻¹).



Rys. 52. Widma absorpcyjne w podczerwieni w świetle odbitym dla warstewki WTES: (a) Fe/WTES reagent (WTES na podłożu żelaza), (b) teflon/WTES reagent (WTES na podłożu teflonu) po 7 dniach przebywania w powietrzu o wilgotności 100 % RH. Na obu widmach brak pasm dla -CH=CH₂ (3060, 1889 i 1599 cm⁻¹).

Zanik grupy winylowej po dłuższym przebywaniu w powietrzu był charakterystyczny dla warstw cienkich, niezależnie od rodzaju podłoża. Jednocześnie zwiększyła się ilość grup - Si-OH, które świadczą o hydrolizie grup alkoksylowych -Si-OC₂H₅.

W celu określenia, czy w procesie prowadzącym do zaniku grup winylowych decyduje obecność wody, reagent WTES zmieszano z wodą w ilości 4-krotnie większej niż ilość stechiometryczna dla hydrolizy wszystkich grup hydroksylowych, a następnie mieszaninę pozostawiono bez mieszania na 4 doby. Mieszanina rozdzieliła się na fazę WTES i fazę wodną; widma tych faz są pokazane na rys. 53.



Rys. 53. Widma absorpcyjne w podczerwieni w świetle odbitym dla ciekłych faz mieszaniny WTES/woda po 4 dniach od chwili zmieszania: (a) faza WTES, (b) faza wodna. Widma obu faz zawierają pasma dla -CH=CH₂ (3060, 1889 i 1599 cm⁻¹).

Widmo fazy WTES (rys. 53 (a)) wykazuje obecność grup winylowych, podobnie jak w świeżym reagencie (rys. 51 (a)). Oznacza to, że kontakt WTES z wodą w fazie ciekłej nie powoduje w ciągu 4 dni dostrzegalnych zmian chemicznych, a w szczególności, nie powoduje rozkładu grup winylowych. Grupy winylowe były obecne również w widmie fazy wodnej (rys. 53 (b)). Widmo to jest podobne jak dla reagenta świeżego (rys. 51 (a)). Oznacza to, że w fazie ciekłej grupy winylowe nie przereagowały nawet przy nadmiarze wody. Można z tego wnioskować, że zanik grup winylowych w cienkich warstwach WTES nie był wyłącznie następstwem działania wody. Prawdopodobnie, istotne znaczenie miał tu kontakt z powietrzem.

Wpływ roztworu 0,01 M Na_2HPO_4 na WTES badano na układzie Fe/WTES reagent, który najpierw starzono w ciągu 7 dni w powietrzu, następnie przetrzymywano w tym roztworze przez 4 doby, płukano wodą i suszono w strumieniu powietrza przez 5 godz., a później trzymano w powietrzu w ciągu 1 doby. Widmo po takim traktowaniu jest pokazane na rys. 54.



Rys. 54. Widmo absorpcyjne w podczerwieni w świetle odbitym dla układu Fe/WTES reagent po traktowaniu: w powietrzu 7 dni, w 0,01 M Na₂HPO₄ 4 dni, płukanie wodą, w powietrzu 1 doba. Widmo zawiera nowe pasmo ok. 1740 cm⁻¹ charakterystyczne dla -C=O.

Widmo pokazuje obecność grup Si-OH (ok. 3400 cm⁻¹) i brak grup winylowych (podobnie jak po starzeniu w powietrzu 7 dni (rys. 52), a ponadto ukazuje obecność grup C=O (1743 cm⁻¹), świadczących o utlenieniu WTES. Obniżył się pik przy ok. 1060-1110 cm⁻¹

dla grup -Si-O-CH₂-. Można to tłumaczyć zmniejszeniem ilości grup alkoksylowych i odpowiednio ich zaawansowaną hydrolizą. Z kolei pasmo grupy Si-O-Si może oznaczać zachodzącą kondensację i/lub polikondensację. Wszystko to wskazuje na znaczne przyspieszenie przemian we WTES pod wpływem fosforanu, i ewentualnie zachodzenie dodatkowych reakcji utleniania.

5.10. Proponowane reakcje

Wnioski z badań FTIR

Widma w podczerwieni wskazują, że:

- WTES w fazie ciekłej (bez wody lub z wodą) przejawia dużą trwałość;
- WTES w postaci cienkiej warstewki łatwo podlega hydrolizie (powstawanie grupy -Si-OH) i reakcji w obrębie grupy winylowej (zanik tej grupy);
- roztwór fosforanu przyspiesza przemiany obejmujące hydrolizę, kondensację i zanikanie grupy winylowej, a także przyspiesza lub inicjuje reakcję utleniania, przejawiającą się w powstawaniu grupy -C=O.

Powyższe przemiany przedstawiono schematycznie na rys. 55.



Rys. 55. Schemat głównych przemian w warstwie WTES zachodzących w powietrzu i w 0,01 M Na₂HPO₄.

Przyspieszenie hydrolizy i kondensacji przez roztwór fosforanu dwusodowego (pH = 8,7) jest procesem spodziewanym, gdyż w roztworach zasadowych i kwaśnych, proces ten zachodzi szybciej niż w roztworach obojętnych. Natomiast nie było opisane zanikanie grupy winylowej i zachodzenie reakcji utleniania w warstwach siloksanów.

Proponowane reakcje Zanik grupy winylowej

Zanik grupy winylowej w warstwie WTES po starzeniu w powietrzu może być ewentualnie efektem katalitycznego działania podłoża w przypadku żelaza lub szkła, ale nie w przypadku teflonu. Dlatego wydaje się, że zanik tych grup jest związany z działaniem tlenu z powietrza; reakcja może zachodzić na powierzchni lub w warstwie przypowierzchniowej na głębokości dyfuzji tlenu.

Pośród możliwych reakcji prowadzących do zaniku grupy winylowej można wymienić następujące:

• Przyłączenie tlenu do podwójnego wiązania z utworzeniem epoksydów -

$$H_2C - CH_2$$

Rozerwanie podwójnego wiązania zachodzi w obecności tlenu i katalizatorów (np. Ag) w podwyższonej temperaturze (250 °C), w obecności halogenów i wody, lub nadtlenokwasów; czynniki te podczas starzenia nie mogły działać, a poza tym żadne z otrzymanych widm IR nie zawierało pasm wskazujących na obecność grup epoksydowych (częstości (cm⁻¹): epoksydy 1280-1230, jedno-podstawione 950-815, 880-750, trans-epoksydy 950-860, cis-epoksydy 865-785, trój-podstawione 770-750 [110]). Zatem reakcję z powstawaniem epoksydów należy wykluczyć.

- Addycja grup wodorotlenowych do wiązania podwójnego z wytworzeniem
- -C(OH)-C (OH)-

Reakcja ta zachodzi w obecności silnych utleniaczy, np. KMnO₄ lub kwasu nadmrówkowego, więc podczas starzenia warstwy w powietrzu nie powinna ona mieć miejsca.

- Wolnorodnikowa polimeryzacja prowadząca do wielkocząsteczkowych związków
- $(-CH_2CH_2-)_n$

Inicjatorem polimeryzacji są wolne rodniki, które powstają m. in. w wyniku rozpadu nadtlenków.

Zachodzenie polimeryzacji jest najbardziej prawdopodobną przyczyną zaniku grupy winylowej w warstwach WTES. Reakcje polimeryzacji (sieciowania) winylosilanów opisane są m. in. w monografii o związkach krzemoorganicznych [9]. Reakcje te zachodzą w temperaturach powyżej ok. 100 °C, jednak mogą one przebiegać również w temperaturach niższych z foto-aktywacją i katalizą kwasową, lub w wyniku działania fotowzbudzonych rodników. Można przypuszczać, że w warstwach WTES zachodziła polimeryzacja, którą inicjowały wolne rodniki, powstające w wyniku działania światła na tlen lub wodę.

Tworzenie grupy karbonylowej -C=O

O powstawaniu tej grupy po 4-dobowym przebywaniu w roztworze fosforanu świadczyło pasmo w widmie IR o częstotliwości 1743 cm⁻¹. Absorpcja światła przez grupy karbonylowe w ketonach i aldehydach jest prawie identyczna: nasycone ketony alifatyczne mają pasmo 1745-1715 cm⁻¹, a nasycone alifatyczne aldehydy absorbują silnie w paśmie ok. 1740-1720 cm⁻¹. Również w podobnym paśmie absorbują grupy -C=O w nasyconych alifatycznych kwasach karboksylowych: bardzo silna absorpcja zachodzi w paśmie 1740-1700 cm⁻¹ [110].

Pasmo 1743 cm⁻¹ w widmie warstwy po działaniu roztworu fosforanu może więc pochodzić od każdego z tych trzech typów związków. Reakcje mogą być podobne jak w przypadku foto-degradacji silikonów (RR'SiO)_n [9]. W środowisku, a szczególnie w glebie gliniastej, polimery te ulegają samorzutnemu rozkładowi. Najpierw zachodzi depolimeryzacja z wytworzeniem monomerów; potrzebna jest do tego woda w niewielkiej ilości, aby nie utrudniała ona bezpośredniego kontaktu silikonu z gliną. Rozpad monomerów ostatecznie do SiO₂ i CO₂ jest kaskadową reakcją foto-utleniania w obecności aktywatorów takich jak tlenki azotu. Tlenki te inicjują tworzenie rodników HO[•], które działają utleniająco [9]. W przypadku przyspieszonej degradacji w obecności wysoko energetycznego promieniowania i tlenu, rozkład silikonu prowadzi najpierw do utlenienia węgla, następnie rozszczepienia wiązania Si-C z wytworzeniem silanoli, a później ich kondensacji i sieciowania. Ostatecznymi produktami są CO₂ i SiO₂. Pośród produktów utleniania węgla może występować m. in. formaldehyd H₂C=O [9].

Przez analogię do przedstawionych powyżej reakcji w silikonach, przemiany w warstwach WTES można przypisać polimeryzacji (zanik grupy winylowej) i utlenianiu (powstawanie C=O) w następstwie procesów fotochemicznych w powietrzu. Reakcje te są prawdopodobnie inicjowane przez rodniki HO[•], które mogą powstać w powietrzu w obecności tlenków azotu lub innych aktywatorów. Należy zwrócić uwagę, że wśród produktów utleniania silikonów znajduje się SiO₂; fakt ten stanowi uzasadnienie dla obecności $\approx SiO_2$, stwierdzonej w przypowierzchniowej części warstwy WTES badaniami XPS (rys. 46 i 49).

6. Dyskusja

Organofunkcyjne silany znalazły szerokie zainteresowanie głównie jako promotory adhezji powłok organicznych do różnych materiałów, a zwłaszcza do metali [6]. Związki wyjściowe muszą zawierać co najmniej dwie grupy zdolne do hydrolizy (grupy alkoksylowe). W konwencjonalnych metodach stosowania tych związków, są one najpierw poddawane hydrolizie i w takiej zhydrolizowanej formie są nanoszone na podłoże. Powłoki te są następnie poddawane obróbkom polimeryzacji i suszenia. Odnośniki do prac przedstawiających rodzaje nanoszenia i parametry obróbek są cytowane w publikacji [75].

Badania opisane w niniejszej pracy dotyczą przemian w alkoksysilanie **niezhydrolizowanym**. Silany w takiej formie mogą być nanoszone na metal celem ochrony czasowej lub mogą być stosowane jako inhibitory. Badania na nie-zhydrolizowanych silanach są potrzebne do poznania przemian zachodzących w środowiskach korozyjnych zarówno w warstwach silanowych niemodyfikowanych, jak i w warstwach naniesionych w sposób tradycyjny. W tym ostatnim przypadku badania na silikonowych monomerach są potrzebne dla lepszego poznania procesów degradacji polimerów, gdyż jednym z pierwszych stadiów tych procesów jest powstawanie monomerów.

Powszechnie jest uznane, że silany działają poprzez poprawienie adhezji. Czynnik ten jest decydujący w przypadku eksploatacji w środowiskach mało agresywnych, jednak nie może on być wystarczający w warunkach przenikania wody przez powłokę organiczną. Pierwotnie uważano, że powłoki organiczne chronią metal przed korozją dzięki swym własnościom barierowym - poprzez hamowanie przenikania wody i tlenu do granicy faz metal/powłoka [113]. Rohwerder i in. [114] przypominają jednak, że wiele powłok ochronnych jest dobrze przepuszczalnych dla wody i tlenu, a więc czynnik barierowy nie decyduje o korozyjnej stabilności takiego układu. Istotne znaczenie mają własności elektrochemiczne granicy faz metal/powłoka. Stabilność tej granicy jest określona w pierwszym rzędzie przez hamowanie redukcji tlenu na granicy faz, gdyż podczas tej redukcji powstają bardzo agresywne produkty (wolne rodniki HO[•] oraz aniony OH⁻), które natychmiast atakują i niszczą wiązania chemiczne polimeru [114, 115].

W celu poprawienia odporności na działanie agresywnych czynników (tlen, woda, OH⁻), koniecznym jest zwiększenie siły wiązania pomiędzy metalicznym podłożem a pierwszą monowarstwą powłoki organicznej [114]; Stratmann i in. [116, 117] lansują koncepcję "molekularnych promotorów adhezji", które zakotwiczałyby się na reaktywnych

113

centrach metalicznego podłoża. W zasadzie, koncepcję tę realizują silany, i z tego względu m. in. na tych związkach prowadzone były badania opisane w [114].

Poniżej dyskutowane są reakcje w winylotrójetoksysilanie (WTES) i w układzie Fe/WTES zachodzące w powietrzu, w wodzie i w wodnym elektrolicie. Rozważane są również skutki tych reakcji dla własności ochronnych warstw silanowych, a także możliwe reakcje w warstwach stosowanych w praktyce, naniesionych w formie zhydrolizowanej.

Działanie powietrza

Przemiany chemiczne w warstwach WTES

Po przebywaniu w powietrzu, badaniami XPS stwierdzono w przypowierzchniowej warstwie obecność wody, $\approx SiO_2$, C₂H₅OH i polisiloksanu (rys. 47(a), 50(a)), natomiast badaniami FTIR stwierdzono tworzenie grup -Si-OH i zanik grup winylowych (rys. 55).

Występowanie wody, C_2H_5OH , -Si-OH i polisiloksanu wskazuje, że z powietrza przenika do warstw WTES woda i że w warstwach tych zachodzą procesy hydrolizy i kondensacji, których produktami są C_2H_5OH , -Si-OH i polisiloksan. Należało się tego spodziewać przez analogię do odpowiednich procesów w roztworach wodnych.

Nowym jest natomiast stwierdzenie obecności $\approx SiO_2$ i zaniku grup winylowych. Zjawiska tego nie zaobserwowano w fazie ciekłej, można więc uważać, że reakcje te są specyficzne dla cienkich warstw i dla działania na nie czynników atmosferycznych. Prawdopodobnie, procesy przebiegają w podobny sposób jak podczas degradacji silikonów w środowisku naturalnym [9]. Jak już wcześniej przedstawiono w rozdz. 5.8, w przypadku silikonów (RR'SiO)_n najpierw zachodzi depolimeryzacja z wytworzeniem monomerów, a rozpad monomerów ostatecznie do SiO₂ i CO₂ przebiega przy udziale wolnych rodników HO[•]. Rodniki te powstają w powietrzu w obecności światła i aktywatorów takich jak tlenki azotu. Rozpad monomerów zachodzi więc w wyniku reakcji foto-utleniania. Należy zwrócić uwagę, że rodniki inicjują także polimeryzację alkenów (-CH=CH₂).

W badanych warstwach WTES, związek $\approx SiO_2$ występował tylko w cienkiej przypowierzchniowej części, co jest zgodne z powyższą sugestią o udziale wolnych rodników. Przypowierzchniowa część ma bezpośredni kontakt z powietrzem; jest tam swobodny dostęp tlenu i mogą występować wolne rodniki dzięki działaniu światła, aktywatorów (m. in. tlenki azotu) i katalitycznego efektu powierzchni.

Zanik grup winylowych w warstewce jest prawdopodobnie wynikiem zachodzenia polimeryzacji -CH=CH₂ do -CH-CH-CH-CH-. Reakcja ta jest inicjowana przez rodniki,

więc podobnie jak w przypadku powstawania $\approx SiO_2$, jej zachodzenie można przypisać działaniu HO[•]. Obserwowany zanik grup winylowych tylko w warstwie WTES na powietrzu, a nie w fazie objętościowej, można wytłumaczyć większym stężeniem tych rodników na powierzchni bezpośrednio stykającej się z powietrzem.

Przypuszczalny wpływ przemian chemicznych na własności ochronne warstw

Powyższe reakcje powinny mieć korzystny wpływ na własności ochronne warstw WTES. Wpływu takiego można oczekiwać z następujących względów:

- ≈ SiO₂ jest formą krzemionki SiO₂ i/lub krzemianów; mogą to być ewentualnie krzemiany żelaza, gdyż energia wiązania elektronu 103.4 eV odpowiada połączeniu Fe/SiO₂ [108]. Krzemionka może działać poprzez efekt barierowy (hamowanie transportu wody i tlenu), a krzemiany poprzez inhibitowanie reakcji korozyjnych (krzemiany są skutecznymi inhibitorami korozji w środowiskach obojętnych i słabo alkalicznych).
- Polimeryzacja (jako przypuszczalny efekt zaniku grup winylowych) prowadzi do sieciowania, a więc do bardziej zwartej budowy. Budowa taka zapewnia lepsze właściwości barierowe. Z drugiej jednak strony, zanik grup winylowych może oznaczać osłabienie organofunkcyjnych cech silanu, które są odpowiedzialne za wiązanie silanu z powłoką organiczną. Konsekwencją może być słabsze wiązanie na granicy faz silan/powłoka.
- Hydroliza i kondensacja (powstawanie polisiloksanów) oznacza sieciowanie, a więc polepszenie właściwości barierowych. Niewielki pozytywny efekt może się też ewentualnie wiązać z uwalnianiem alkoholu C₂H₅OH w wyniku hydrolizy; alkohol może rozcieńczać penetrującą wodę i w ten sposób zmniejszać jej korozyjność.

Z powyższego wynika, że w powietrzu zachodzą w warstwach WTES reakcje, które prowadzą do polepszenia własności ochronnych tych warstw. Ponadto, reakcje te w pewnym stopniu wiążą wodę i przez to hamują jej przenikanie do metalowego podłoża.

Działanie roztworu 0,01 M Na₂HPO₄

Przemiany chemiczne w warstwach WTES

Po zanurzeniu do roztworu elektrolitu, przemiany w warstwie zachodziły znacznie dalej niż podczas przebywania w powietrzu.

Zaobserwowano jedno podobieństwo: wspólnym dla obu warunków jest to, że warstwa przypowierzchniowa ma prawie taką samą grubość i skład - zawiera ona wodę, \approx *SiO*₂ i C₂H₅OH (rys. 47 i 50 na podstawie danych XPS). Wynika to prawdopodobnie z tego, że warstwa ta ma bezpośredni kontakt ze środowiskiem, a w szczególności z wodą.

Natomiast różnic było wiele i były one znaczące. Należą do nich:

- Po przebywaniu w roztworze, warstwy były znacznie cieńsze niż po starzeniu w powietrzu (rys. 47 i 50). Świadczy to o rozpuszczaniu WTES w fosforanie, choć nie prowadzi to do jej całkowitego zniknięcia.
- Głębokości występowania ≈ SiO₂ i polisiloksanu w nierozpuszczonej części warstwy były większe niż po starzeniu w powietrzu, i obejmowały całą tę część. Dowodzi to, że roztwór wniknął do warstwy i spowodował w niej hydrolizę, kondensację i utlenianie na większej głębokości niż wystąpiło to w powietrzu.
- W przypadku warstw cienkich, na granicy z podłożem więcej jest tlenków żelaza niż po starzeniu w powietrzu (rys.45) i są obecne fosforany (Fe, Na)PO₄. Świadczy to o przeniknięciu roztworu i o oddziaływaniu bezpośrednio na podłoże. Należy zwrócić uwagę, że produkty tego oddziaływania (tlenki i fosforany) występują obok WTES i produktów jego przemiany ($\approx SiO_2$, polisiloksan), a więc w efekcie powstaje układ wieloskładnikowy.
- Dłuższe działanie roztworu prowadzi również do reakcji utleniania WTES (badania FTIR - rys. 54 i55). Jest to przejawem degradacji warstwy.

Wyniki te wskazują, że wodny roztwór fosforanu oddziałuje na warstwę WTES bardziej intensywnie niż powietrze, a poza tym może przeniknąć do metalowego podłoża i powodować jego korozję.

Obserwowane rozpuszczanie warstwy silanu nie jest cechą wyłącznie nie zhydrolizowanego WTES. W pracy [75] doniesiono o rozpuszczaniu zhydrolizowanych i następnie suszonych w 60 °C alkoksysilanach γ -amino-propylo-trójetoksy-silanu (γ -APS) i bis-trójetoksy-silylo-etanu (BTSE) w 3% NaCl; trwałość tych warstw była różna: warstwy γ -APS rozpuszczały się znacznie szybciej niż warstwy BTSE.

116

Przypuszczalny wpływ przemian chemicznych na własności ochronne warstw

Inaczej niż po starzeniu w powietrzu, kontakt z wodnym roztworem powoduje zmiany, które obok korzystnego wpływu na własności ochronne warstw WTES mogą mieć także wpływ niekorzystny.

Wpływ niekorzystny może wynikać z następujących powodów:

- rozpuszczanie warstwy; prowadzi to do ścienienia warstwy i pogorszenia jej barierowego oddziaływania.
- utlenianie silanu; pociąga to za sobą degradację własności barierowych warstwy.
- Wpływ korzystny może być następstwem czynników:
- przemian w warstwie, obejmujących tworzenie większych ilości ≈ SiO₂ i polisiloksanu, działających poprzez inhibitowanie korozji (krzemiany) i zwiększenie efektu barierowego.
- reakcji z metalowym podłożem, powodującym powstawanie fosforanów i tlenków żelaza. Znane jest działanie ochronne tych produktów na powierzchni żelaza. Można przypuszczać, że produkty te mogą wbudowywać się do warstwy i tworzyć wieloskładnikowy układ polimer/tlenki/fosforany. Układ taki może mieć lepsze własności ochronne niż sama warstwa organiczna dzięki zmniejszonej porowatości (wypełnienie por przez tlenki) i inhibicyjnemu działaniu fosforanów.

Odniesienie do warstw otrzymanych po zhydrolizowaniu alkoksysilanów

Wyniku z niniejszych badań na nie zhydrolizowanym alkoksysilanie WTES mogą mieć odniesienie również do zhydrolizowanych alkoksysilanów. Pomimo spodziewanej trwałości, jakiej można oczekiwać od sieci -Si-O-Si-O-, powłoki z alkoksysilanów nie są trwałe w warunkach ekspozycji nazewnętrz pomieszczeń. Powłoki te mogą podlegać degradacji (powstawanie pęknięć, żółknięcie) podczas obróbki sezonowania, lub fotochemicznemu rozkładowi w wyniku ultrafioletowego promieniowania [76]. Reakcje mogą być podobne jak przy rozpadzie silikonów w obecności światła i aktywatorów (tlenki azotu) [9], w których decydującą rolę odgrywają wolne rodniki HO[•].

W powłokach polisiloksanowych mogą poza tym występować grupy silanolowe -Si-OH w wyniku depolimeryzacji w obecności wody [9], a także pierwotne monomery. W pracach [75, 76] stwierdzono obecność niezhydrolizowanych grup Si-OC₂H₅ w powłokach otrzymanych po hydrolizie w ciągu 60 min. i następnym sezonowaniu w 60 °C w ciągu 1 godz.

Badany w tej pracy układ Fe/WTES zawierał składniki obecne także w warstwach stosowanych w praktyce.

Procesy korozyjne w układzie Fe/WTES

Pomiary elektrochemiczne jednoznacznie pokazują, że warstwy WTES przejawiają działanie ochronne w środowisku wodnych elektrolitów, oraz że działanie to polepsza się podczas ekspozycji w powietrzu. Badania XPS i FTIR wskazały, jakie przemiany zachodzą w tych warstwach podczas ekspozycji w powietrzu i w wodnym elektrolicie.

Przemiany we WTES w powietrzu powinny być korzystne dla własności ochronnych z kilku względów:

- zachodzą one w środowisku neutralnym, w którym grupy silanolowe są względnie trwałe (rys. 6) (jednak w przypadku BTSE, stężenie tych grup było największe podczas hydrolizy przy pH od 4 do 6; przy pH > 6, szybkość kondensacji zhydrolizowanych cząsteczek była tak duża, że stężenie wolnych grup -SiOH było praktycznie zerowe [76]). Można oczekiwać, że grupy silanolowe tworzą z powierzchniowymi tlenkami żelaza wiązania Fe-O-Si, które są bardziej odporne na działanie elektrolitów niż wiązania wodorowe, jakie mogą tworzyć się między tlenkami żelaza a tlenem w siloksanach lub tlenem nie zhydrolizowanych grup estrowych SiOC₂H₅ [76].
- unika się nadmiaru wody, który prowadziłby do hamowania kondensacji i sieciowania, natomiast powodowałby korozję podłoża;
- nie zhydrolizowany alkoksysilan zużywa wodę do reakcji hydrolizy, dzięki czemu opóźnia jej dopływ do podłoża;
- przy niedomiarze wody, grupy estrowe SiOC₂H₅ mogą ulegać rozkładowi przez kationy metalu, z wytworzeniem wiązań Si(O-Fe);
- na powietrzu zachodzi polimeryzacja wiązań SiCH=CH₂, co poprawia usieciowanie i własności barierowe.

Poprawa własności ochronnych podczas starzenia w powietrzu może być związana z wymienionymi wyżej czynnikami, a więc z tworzeniem większej ilości wiązań Fe-O-Si, z postępującą kondensacją oraz sieciowaniem w wyniku polikondensacji i polimeryzacji. Uszczelnienie warstwy może też następować od ewentualnie powstających silanolanów żelaza Si(O-Fe). Ważnym składnikiem starzonej w powietrzu warstwy jest przypowierzchniowy związek $\approx SiO_2$; może on skutecznie zwiększyć własności ochronne poprzez inhibicję korozji i efekt barierowy.

Przemiany we WTES zachodzące pod wpływem wodnego elektrolitu są pod względem efektu ochronnego mniej jednoznaczne. Krótkotrwałe działanie powinno mieć efekt podobny do ekspozycji w powietrzu, ale działanie dłuższe spowoduje również niekorzystne zmiany. Będzie ono związane z następującymi czynnikami:

- rozpuszczanie prowadzące do ścienienia warstwy;
- depolimeryzacja (hydroliza wiązań siloksanowych Si-O-Si;
- utlenianie z wytworzeniem kwasów karboksylowych i ich soli z kationami podłoża (Fe(III)) lub elektrolitu (Na⁺); zwiększy to przewodnictwo jonowe warstw.

Niezależnie jednak od powyższych procesów, warstwa w dalszym ciągu będzie przejawiała efekt ochronny, gdyż nie zanika ona całkowicie. Pomimo ścienienia, zachowuje ona przypowierzchniowy związek $\approx SiO_2$. Być może, w przypadku małej grubości oddziałuje ona podobnie jak inhibitory, które mogą być efektywne już przy grubości począwszy od pojedynczych warstw.

Warstwy cienkie stają się przepuszczalne dla roztworu, tracąc właściwości barierowe. Jednak i wówczas można oczekiwać pewnego korzystnego oddziaływania, polegającego na blokowaniu porów w warstwie przez produkty korozji. W przypadku roztworów fosforanów, warstwa może sprzyjać akumulacji fosforanów i w ten sposób zwiększać ich inhibicyjne działanie.

W przypadku stosowania silanów jako warstwy podkładowej między podłożem a powłoką organiczną, rozpuszczanie i degradacja zachodzić będą w znacznie mniejszym stopniu, więc tym dłużej będzie utrzymywało się ich działanie ochronne.

Niniejsze badania pokazują, że pomimo podatności na degradację w powietrzu i zwłaszcza w wodnych elektrolitach, silany w znaczącym stopniu hamują korozję żelaznego podłoża. Ich ochronne działanie w układach metal/silan/powłoka polega nie tylko na zwiększaniu adhezji powłoki, ale także na inhibitowaniu procesów korozyjnych.

7. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy przeprowadzono badania cienkich warstw winylotrójetoksysilanu (WTES) o grubości od ok. 3,3 nm do ok. 8,1 nm, naniesionych na podłoże z żelaza (układy Fe/WTES) i jako międzywarstwy (układy Fe/WTES/polimer). Warstwy silanów stosowane są m. in. jako podkład pod powłoki organiczne na metalach w celu poprawienia trwałości tych powłok. Korzystne działanie silanów jest przypisywane głównie polepszeniu przyczepności (wzrost adhezji między podłożem a powłoką). W ostatnich latach zainteresowanie silanami wiązane jest także z użyciem ich jako zamiennika chromianów dla zwiększenia korozyjnej odporności powłok organicznych.

Celem przeprowadzonych badań było określenie własności ochronnych warstw WTES i zachodzących w nich przemian chemicznych w wyniku oddziaływania powietrza i elektrolitów wodnych. Badano warstwy WTES otrzymane z monomeru (nie hydrolizowane). Własności ochronne określano metodami elektrochemicznymi (głównie impedancją EIS), a przemiany chemiczne w warstewce badano na układzie Fe/WTES za pomocą spektroskopii elektronowej (AES i XPS) oraz spektrofotometrii w podczerwieni (FTIR).

Główne wnioski wynikajace z przeprowadzonych badań:są następujące:

- Warstwy WTES wykazują znaczące własności ochronne w słabo-zasadowych elektrolitach wodnych. Odporność tych warstw na elektrolity nie jest jednak duża: w roztworze 0,01 M Na₂HPO₄ warstwy te ulegają znacznemu rozpuszczeniu po kilku godzinach, a ich działanie ochronne prawie zanika.
- Własności ochronne warstw WTES polepszają się w trakcie przebywania w powietrzu ("starzenie") w ciągu kilku dni.
- Polepszenie własności ochronnych po przebywaniu w powietrzu, można wytłumaczyć przemianami chemicznymi we WTES i na granicy faz Fe/WTES. Badania AES, XPS i FTIR wykazały, że przemiany te obejmują:
 - Powstawanie związków typu krzemionki i/lub krzemianu (oznaczenie:≈ SiO₂), polisiloksanu i silanoli -Si-OH, oraz prawdopodobnie zachodzenie polimeryzacji grup winylowych. Wniosek o polimeryzacji, jest oparty na obserwowanym zaniku grup winylowych. Powyższe związki powstają w wyniku reakcji WTES z zaabsorbowaną z powietrza wodą, natomiast można wytłumaczyć polimeryzację działaniem wolnych rodników HO[•] powstających w

reakcji fotochemicznej. Wolne rodniki mogą mieć również udział w reakcjach utleniania, prowadzących do powstawania związków typu $\approx SiO_2$. Zanikanie grup winylowych obserwowano tylko w wartswach eksponowanych na powietrzu, natomiast w objętości roztworu grupy te były trwałe. Na tej podstawie zaproponowano, że zanikanie grup winylowych (prawdopodobnie w wyniku polimeryzacji) jest związane z wolnymi rodnikami powstającymi w wyniku ekspozycji na światło.

- Powstawanie tlenków żelaza na granicy faz Fe/WTES; dominującymi składnikami w mieszaninie tlenków były Fe₂O₃ i Fe₃O₄.
- W elektrolicie przemiany w warstwie zachodziły w znacznie większym stopniu i głębiej niż w powietrzu. Podobnym dla obu warunków ekspozycji był prawie taki sam skład warstwy przypowierzchniowej (występowanie H₂O, ≈ SiO₂ i C₂H₅OH), natomiast wiele było różnic, z których najistotniejszymi są:
 - ^D Znaczne ścienienie warstwy, świadczące o jej rozpuszczaniu.
 - ^D Występowani $\approx SiO_2$ i polisiloksanu na większej głębokości warstwy.
 - W przypadku warstw cienkich (3,3 nm), na granicy z podłożem więcej jest tlenków żelaza i są obecne fosforany (Fe, Na)PO₄. Świadczy to o przeniknięciu roztworu i o jego oddziaływaniu bezpośrednio na podłoże. W efekcie powstaje układ wieloskładnikowy WTES z produktami jego przemiany i z produktami oddziaływania elektrolitu na podłoże (tlenki, fosforany). Układ taki może mieć lepsze własności ochronne niż każdy ze składników z osobna, gdyż w wyniku wzajemnego przenikania się powinna zmniejszyć się porowatość warstw.
 - Dłuższe działanie roztworu (kilka dni) prowadzi do utleniania WTES (powstawanie grup -C=O), będące przejawem degradacji warstwy.

Obserwowane przemiany wskazują, że wodny roztwór fosforanu oddziałuje na warstwę WTES znacznie intensywniej niż powietrze, a poza tym może przeniknąć do metalowego podłoża i powodować jego korozję.

Badania układów Fe/WTES w elektrolicie, można traktować jako próby przyśpieszone. Mogą one mieć istotne znaczenie dla poznania zachowania silanu w znacznie mniej agresywnych warunkach, np.: jako podkładu pod powłoki organiczne. W warunkach takich należy oczekiwać przemian korzystnych dla poprawienia własności

ochronnych warstw, podobnych do przemian obserwowanych podczas starzenia w powietrzu.

Niniejsze badania pokazały, że warstwy silanów hamują procesy korozyjne. Znaczy to, że ich korzystne działanie w układach metal/silan/powłoka polega nie tylko na zwiększaniu adhezji powłoki, ale także na inhibitowaniu korozji.

Literatura

- 1. M. Stratmann, R. Feser, A. Leng, Electrochim Acta, 39, 1207 (1994).
- 2. W. Furbeth, M. Stratmann, Proceedings ECASIA'95, Montreux, Oct. (1995).
- 3. M. Stratmann, M. Rohwerder, C. Reinarzt, Ch. Jung, Ch. Bram, Proceedings ECASIA'97, Göteborg, Sweden, June 16-20 (1997), p. 13.
- 4. J. Edwards, "Coating and Surface Treatment System for Metals: A Comprehensive Guide". ASM International, Materials Park, OH (1997).
- 5. T. Biestek, J. Socha, J. Werber, "Nowoczesne metody wytwarzania konwersyjnych i metalicznych powłok ochronnych". PWT, Warszawa (1960).
- 6. E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents". Plenum, New York (1982).
- 7. K.L. Mittal (Editor), "Silanes and Other Coupling Agents". VSP, Utrecht, Tokyo (1992).
- 8. R. M. Hill (Editor), "Silicon Surfactants. Surfactant Science Series". Marcel Dekker Inc., New York, Basel (1999).
- 9. M. A. Brook, "Silicon in Organic, Organometallic and Polymer Chemistry". J Wiley & Sons, Inc., New York, Cichester (2000).
- 10. D.E. Leyden (Ed.), "Silanes, Surfaces and Interfaces". Gordon and Breach, Amsterdam (1986).
- 11. OrganoSilicon Product Information. Union Carbide® Organofunctional Silanes for Coatings. Union Carbide (1992).
- 12. T. Spychaj, S. Spychaj, "Farby i kleje wodorozcieńczalne", WNT, Warszawa, (1996).
- 13. N. C. Duvic, ECJ 10, 703 (1995).
- 14. S.J. Shaw and D.A. Tod, Materials World, 523, Oct. (1994).
- 15. S. Porejko, J. Fejnigin, L. Zakrzewski, "Chemia związków wielocząsteczkowych". PWN, Warszawa (1972).
- 16. N. Sokołow, "Metody syntezy poliorganosiloksanów". PWN, Warszawa (1961).
- 17. B. Grünig and G. Koerner, Tenside Surf. Det. 26, 312 (1989)
- 18. OrganoSilicon Product Information. Union Carbide® Organofunctional Silanes Products and Applications. Union Carbide (1991).
- 19. M. Ohito and A. Noshiro, Japanese Kokai, 39, 200 (1974). Chem. Abstr. 82:126029c.
- W. Sittenthalter, "Silicone Emulsion Paints A New Development in Paint Technology", w "Waterbone Coatings", Vol. 3 (Eds.: A.D. Wilson, J.W. Nicholson, J.J. Prosser). Elsevier App. Sci., London (1990), s. 155-177.
- 21. I. S. Ochromienko, W. W. Wierchołancew, "Chemia i technologia substancji błonotwórczych" (tłum. z rosyjskiego). WNT, Warszawa (1982).
- 22. J. Głuszek, Inżynieria Powierzchni, Nr 4, 17 (1998).
- 23. J. Głuszek, "Tlenkowe powłoki ochronne otrzymywane metodą sol-gel". Oficyn Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław (1998).

- 24. K. Maruszewski, "Fizykochemia molekuł zamkniętych w zeolitach i zol-żelach". Wydawnictwo Uniwersytetu Wrocławskiego, Wrocław (2000).
- 25. H. Ebelman, C. R. Acad. Sci., 25, 854.
- 26. H. Dislich, Glastechn. Ber., 44, 1 (1971).
- 27. C.J. Brinker, G.W. Scherer, "Sol-Gel Science". Academic Press, San Diego (1990).
- 28. B. Arkles, J. R. Steinmetz, J. Zazyczny, P. Mehta, odnośnik [7], s. 91.
- 29. M. Prassas and L. L. Hench, w "Ultrastructure Processing of Ceramics" (Eds.: L. Hench and D. Ulrich). J. Wiley, New York (1984), s. 100.
- 30. K. Smith, J. Org. Chem. 51, 3827 (1986).
- 31. K.J. McNeil, J.A. DiCapri, D.A. Walsh, and R. F. Pratt, J. Am. Chem. Soc., 96 1859 (1980).
- 32. F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, odnośnik [7], s. 119.
- 33. P. Walker, odnośnik [7], s. 21.
- 34. J.P. Bell, R.G. Schmidt, A. Malofsky and D. Mancini, odnośnik [7], s. 49.
- 35. M. R. Rosen, J. Coatings Technol. 50, 70 (1978).
- 36. P. Walker, w "Surface Coatings" (Eds.: A.D. Wilson, J. W. Nicholson and H.J. Prosser). Elsevier, Barking (1987), s. 193.
- 37. J. C. Bolger and A. S. Michaels, in "Interface Conversion" (Eds.: P. Weiss and D. Cheervers), Chapter 1. Elsevier, New York (1969).
- 38. K. W. Allen, odnośnik [7], s. 81.
- 39. W. J. Van Ooij, A. Sabata, J. Adhesion Sci. Technol., 843 (1991).
- 40. S. Naviroj, J. L. Koenig, H. Ishida, J. Adhesion 24, 315 (1987).
- 41. M.R Horner, F. J. Boerio and H. M. Clearfield, odnośnik [7], s. 241.
- 42. E. P. Plueddemann, odnośnik [6], s. 3.
- 43. A. P. Nazarov, P. Traverso, A.M. Beccaria i D. Thierry, Zashch. Metal. 35, 453 (1999).
- 44. H. Leidheiser, M. De Costa, R. Granata, Corrosion 43, 6 (1987).
- 45. H. Ishida, J.L. Koenig, Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 18, 233 (1980).
- 46. V. A. Ogarev and S. L. Selector, Progress in Organic Coatings 21, 135 (1992).
- 47. S. L. Selector, V. V. Arslanov and V. A. Ogarev, Int. J. Adhes. Adhesiv. 10, 99 (1990).
- 48. S. L. Selector, V. V. Arslanov and V. A. Ogarev, Zash. Met. 26, 583 (1990).
- C. Le Pen, A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, 15th International Corrosion Congress, Granada, Sept. 22-27 (2002). 15th ICC, session 12C, paper 537.
- 50. A. Franquet, H. Terryn, J. Vereecken, 15th International Corrosion Congress, Granada, Sept. 22-27 (2002). 15th ICC, session 17, paper 496.
- 51. Z. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi, A. Frignani, 15th International Corrosion Congress, Granada, Sept. 22-27 (2002). 15th ICC, session 12C, paper 014.

- 52. M. Alagar, N. Aristotle, V. Mohannand and V. Krishnasamy, Br. Corros. J. 21, 102 (1986).
- 53. M. Alagar and V. Krishnasamy, Br. Corros. J. 22, 32 (1987).
- 54. A. P. Nazarow, M. A. Petrunin, Yu. N. Mikhailovski, Zashch. Met. 23, 1007 (1987).
- 55. S.L. Selector, M. A. Petrunin, A.P. Nazarov, and V.A. Ogarev, *Zashch. Met.* **26**, 848 (1990).
- 56. M. A. Petrunin, A. P. Nazarow, Yu. N. Mikhailovski, Zashch. Met. 26, 970 (1990).
- 57. A. P. Nazarow, M. A. Petrunin, Yu. N. Mikhailovski, Zashch. Met. 28, 564 (1992).
- M. A. Petrunin, A. P. Nazarow, Yu. N. Mikhailovski, Proc. Congress on Corrosion of Metals, Houston (1993)., vol. 1, p. 386.
- 59. A. P. Nazarow, P. Traverso, A.M. Beccaria, D. Thierry, Eurocorr'99.
- 60. J. Marsh, J.D. Scantlebury S.B. Lyon, "Surface Engineering" (Eds.: P.K. Datta, J.S. Gray). Royal Society of Chemistry, London (1993), s. 191.
- 61. J. Marsh, J.D. Scantlebury S.B. Lyon, Proc. Corrosion Protection of Organic Coatings. Electrochemical Soc., Pennington (1994), s. 23.
- 62. O. Kušnierik, J. Votradovcová, Br. Corros. J. 25, 52 (1990).
- 63. W. J. van Ooij and A. Sabata, Ext. Abstracts, Symposium Corrosion Research in Progress, Nashville, Tennessee, Apr. 27-29 (1992), s. 43.
- 64. J. Mulder, Corrosion Management, 44, 19 (2001).
- 65. K. Nozawa, H. Nishihara and K. Aramaki, Corros. Sci. 39, 1625 (1997).
- 66. K. Nozawa and K. Aramaki, Corros. Sci. 41, 57 (1999).
- 67. K. Aramaki, Corros. Sci. 41, 1715 (1999).
- 68. H. Tsuji, K. Nozawa, and K. Aramaki, Corros. Sci. 42, 1523 (2000).
- 69. K. Aramaki, Corros. Sci. 42, 1975 (2000).
- 70. K. Aramaki, Corros. Sci. 42, 2023 (2000).
- 71. P. Walker, Off. Dig. 37, 1561 (1965).
- 72. W. Funke, Oil Colour Chem. Assoc. 54, 313 (1971).
- 73. W. Funke, "Protection by organic coatings against corrosion", w Materiały IV Konferencji KOROZJA'93, Warszawa, 1-4.06.1993, s. 11.
- 74. W. Funke, 15th International Corrosion Congress, Granada, Sept. 22-27 (2002). 15th ICC, Plenary, 4pdf.
- 75. V. Subramanian, W.J. van Ooij, Corrosion, 54, 204 (1998).
- 76. S. Hofacker, M. Mechtel, M. Mager, H. Kraus, Progr. Org. Coat., 45,159 (2002).
- 77. Z. Pu, W. J. van Ooij, J.E. Mark, J. Adhesion Sci. Technol. 11, 29 (1997).
- H. N. McMurray, G. Wiliams, Research in Progress Symposium at 56th Annual NACE Conference "Corrosion 2001", Houston, USA, March 11-16 (2001), s. 35.
- 79. I.L. Rozenfeld, "Zamedliteli korrozii w nejtralnych sredach". AN SSSR, Moskwa (1953).

- 80. J. Flis, Y. Tobiyama, K. Mochizuki, C. Shiga, Corros. Sci. 39, 1757 (1997).
- 81. B. A. Boukamp, EQUIVALENT CIRCUIT (EQUIVCRT.PAS), version 4.51. University of Twente (1993).
- 82. E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R. E. Weber, "Handbook of Auger Electron Spectroscopy" Physical Electronics Div. Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN (1976).
- 83. J.R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems." Wiley, New York (1987).
- 84. Z. B. Stoynov, B.M. Grafov, B.S. Savova-Stoynova, V.V. Elkin, B.B. Damaskin, "Elektrochimiczeskaja Impedancija" (ros.). Nauka, Moskwa (1991).
- D.D. Macdonald, in "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes" (Eds.: R. Varma and J.R. Selman). Wiley, New York (1991), s. 515.
- F. Mansfeld and W. J. Lorenz, in "Techniques for Characterization of Electrodes and Electrochemical Processes" (Eds.: R. Varma and J.R. Selman). Wiley, New York (1991), s. 581.
- 87. M. Sluyters-Rehbach and J.H. Sluyters, "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Vol. 9. Plenum, New York (1984), s.177.
- D.D. Macdonald and M.C.H.McKurbe, in "Modern Aspects of Electrochemistry" (Eds.: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, and R.E. White), Vol. 14. Plenum Press, New York (1982), s. 61.
- 89. C. Gabrielli, "Use and Applications of Electrochemical Impedance Techniques", Technical Report No 24. Solartron, Hampshire (1990).
- A. Lasia, in "Modern Aspects of Electrochemistry" (Eds.: J.O'M. Bockris, B.E. Conway, and R.E. White), Vol. 32. Kluwer Academic/Plenum Press, New York (1999), s. 143.
- 91. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Application Note AC-1. EG&G Princeton Applied Research, USA (1989).
- 92. P. Zoltowski, J. Electroanal. Chem. 375, 45 (1994).
- 93. J.R. Scully, D. C. Silverman, and M. V. Kendig (Eds.) "Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation". ASTM, Philadelphia (1993).
- 94. B.A. Boukamp, w "Computer Aided Acquisition of Corrosion Data" (Ed.: M.W. Kendig). The Electrochemical Society, Penington, NJ, (1985), s. 146.
- 95. J. Flis, A. Gajek, J. Electroanal. Chem. 515, 82 (2001).
- A. Hugot-Le Goff, J. Flis, N. Boucherit, S. Joiret, J. Wilinski, J. Electrochem. Soc. 137, 2684 (1990).
- 97. M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc. 104, 56 (1957).
- 98. F. Mansfeld, w "Advances in Corrosion Science and Technology" (Eds.: M. Fontana, R. Staehle), Vol. 6. Plenum Press, New York (1976), s. 163.
- 99. S. G. Ehrlich, P.J. Moran, Corrosion 45, 689 (1989).
- 100. A. Zayed, A. A. Sagues, Corros. Sci. 30, 1025 (1990).

- 101. J. Flis, J.L. Dawson, J. Gill, G.C. Wood, Corros. Sci. 32, 877 (1991).
- 102. E. Sikora, A. Sadkowski, J. Flis, Electrochim. Acta 38, 2443 (1993).
- 103. J. Flis, E. Sikora, Electrochim. Acta 39, 1145 (1994).
- 104. J. Flis, H. W. Pickering, K. Osseo-Asare, Electrochim. Acta 43, 1921 (1998).
- 105. J. Flis, T. Zakroczymski, J. Electrochem. Soc. 143, 2458 (1996).
- 106. B. E. Conway, J. Electrochem. Soc. 138, 1539 (1991).
- B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications". Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York (1999).
- 108. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.0 (Data compiled and evaluated by C.D. Wagner, A.V. Naumkin, A. Kraut-Vass, J.W. Allison, C.J. Powell, J.R. Rumble Jr.).
- 109. D. Briggs, M.P. Seah, "Practical Surface Analysis", Wiley (1990).
- 110. G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts." John Wiley & Sons, Chichester, New York (2001)
- 111. H. Guenzler, H.-U. Gremlich, "IR Spectroscopy. An Introduction". Wiley-VCH, Weinheim (2002).
- 112. H. A. Szymański, R. E. Erickson, "Infrared Band Handbook". IFI/Plenum, New York, Washington, London (1970).
- 113. A. J. Kinloch, "Adhesion 3" (Ed: K.W. Allen). Applied Science, London (1979).
- 114. M. Rohwerder, G. Grundmeier, M. Stratmann, "Corrosion Prevention by Adsorbed Organic Monolayers and Ultrathin Plasma Polymer Films". W książce "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice" (Ed.: Ph. Marcus). Marcel Dekker, New York (2002), s. 479.
- 115. H. Leidheiser, Jr. (Ed.), "Corrosion Control by Organic Coatings". NACE, Houston (1981).
- 116. M. Stratmann, Adv. Mater. 2, 191 (1990).
- 117. M. Rohwereder, M. Stratmann, MRS Bull., 24, 43 (1999).



