

# Structure and properties of organic layers deposited on aluminum surfaces

Arkadiusz Żydek

## Streszczenie

Aluminium i jego stopy są szeroko stosowane w wielu sektorach przemysłu lekkiego ze względu na ich niską gęstość, dobrą odlewalność i odporność na korozję zapewnianą przez cienką pasywną warstwę. Obecność natywnej warstwy tlenku na powierzchni Al oraz jej dobre właściwości ochronne nie są wystarczające do zapewnienia całkowitej ochrony przed korozją. Aby zapobiec procesowi degradacji powierzchni metali zaproponowane zostały różne strategie. Jedną z nich jest modyfikacja powierzchni poprzez osadzanie warstw organicznych na powierzchni metalu.

W niniejszej rozprawie przeprowadzono symulacje atomistyczne skonfrontowane z pomiarami eksperymentalnymi dla warstw organicznych osadzonych na powierzchni Al w celu opisu ich zachowania w kontakcie z 3.5 % wag. NaCl. Wykorzystano związki organiczne, takie jak 1-H benzotriazol (BTAH) i kwas stearynowy (SA). Symulacje atomistyczne dostarczyły wiedzy na temat oddziaływań między warstwą organiczną a podłożem, co jest ważne dla uzyskania silnie przylegających, szczelnie pokrywających warstw i poprawy właściwości antykorozyjnych podłoży aluminiowych. Obecność warstw organicznych potwierdzono za pomocą technik spektroskopowych, takich jak spektroskopia Ramana i spektroskopii w podczerwieni. Mechanizm adsorpcji BTAH i SA na podłożu Al został szczegółowo opisany. Określono również energię adsorpcji, aby ocenić stabilność warstwy na powierzchni Al. Odporność na korozję warstw organicznych osadzonych na podłożach Al została oceniona eksperymentalnie, przy użyciu metod elektrochemicznych i testów zanurzeniowych. Eksperymenty elektrochemiczne i testy zanurzeniowe przeprowadzono na próbkach aluminium pokrytych warstwami organicznymi. Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono przy użyciu takich metod, jak napięcie obwodu otwartego (VOC), cykliczna polaryzacja potencjodynamiczna (CPP) oraz elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej (EIS).

Pomiary te i symulacje atomistyczne wykazały, że zmodyfikowane powierzchnie Al z warstwami organicznymi poprawiły odporność na korozję w porównaniu z niezmodyfikowanymi powierzchniami Al. Warstwa BTAH znacznie ogranicza dyfuzję jonów Cl<sup>-</sup> do podłoża Al na początkowym etapie korozji w porównaniu z warstwą SA. Fizyosorpcja sprawia, że warstwa BTAH jest niestabilna przy dłuższym czasie ekspozycji ze względu na jej rozpuszczenie, co prowadzi do korozji wżerowej. Wiązania kowalencyjne pomiędzy warstwą SA a powierzchnią Al powodują powstanie silnie przylegającej warstwy, jednak jest nierównomiernie rozłożona na powierzchni Al i sprzyja korozji wżerowej.

## **Abstract**

Aluminum and its alloys are widely used in many sectors of the light industry due to their low density, good castability, and corrosion resistance provided by a thin passive oxide layer. The presence of a native oxide layer on the Al surface and its good protective properties are insufficient to protect against corrosion. To prevent pitting corrosion, various strategies have been considered. One of them is a surface modification by a deposit of organic layers on the metal surface.

In this thesis, atomistic simulations together with experimental measurements were performed for organic layers deposited on the Al surface and for a description of their behavior in contact with 3.5 wt. % NaCl. Organic compounds such as 1-H benzotriazole (BTAH) and stearic acid (SA) were used. Atomistic simulations provided knowledge about interactions between the organic layer and substrate that is important for obtaining strongly adherent, tightly covering layers and for improving the anticorrosive properties of aluminum substrates. The presence of organic layers was confirmed using spectroscopic techniques such as Raman and Infrared spectroscopy. The adsorption mechanism of BTAH and SA on the Al substrate was described in detail. Adsorption energy was also determined to assess the stability of layer on Al surface. The corrosion resistance of the organic layers deposited on Al substrates was assessed experimentally, using electrochemical methods and immersion tests. Electrochemical experiments and immersion tests were performed on aluminum samples covered with organic layers. Electrochemical measurements were performed using methods such as open circuit voltage (VOC), cyclic potentiodynamic polarization (CPP), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

These measurements and atomistic simulations showed that the modified Al surfaces with organic layers improved corrosion resistance compared to unmodified Al surfaces. A BTAH layer significantly limits the diffusion of Cl<sup>-</sup> ions to the Al substrate at the initial stage of corrosion compared to an SA layer. Physisorption makes the BTAH layer unstable at longer exposure times due to its dissolution which leads to pitting corrosion. Covalent bond between SA layer and Al surface leads to a strongly adherent layer, which is unevenly distributed on the Al surface and promotes pitting corrosion.

[Recenzja dr. hab. Dariusza Chrobaka](#)

[Recenzja prof. dr. hab. inż. Roberta Filipka](#)

[Recenzja dr. hab. inż. Przemysława Kwolka](#)