

Антикоррозионные золь-гель SiO_2 покрытия для защиты металлических поверхностей

Д. Л. КОВАЛЕНКО¹, В. Е. ГАЙШУН¹, КИЁНГ-ХВАНГ ЛИ²,
В. В. ВАСЬКЕВИЧ¹, Н. А. АЛЕШКЕВИЧ¹

В работе представлен способ получения золь-гель методом защитных антикоррозионных SiO_2 покрытий на основе различных металлоорганических соединений кремния. Рассмотрены условия синтеза и описаны параметры, влияющие на свойства синтезированных покрытий. Проведены исследования механической стойкости и стойкости к кислотам полученных антикоррозионных золь-гель покрытий, сформированных на металлических поверхностях.

Ключевые слова: золь-гель технология, защитные покрытия, коррозия, стойкость, твердость.

In the article the protective anticorrosive SiO_2 covering based on various organometallic compounds of silicon is synthesized by sol-gel method. The influence of the synthesis conditions on properties of the obtained covering is reviewed. The mechanical resistance and resistance to acids of the anticorrosive sol-gel covering deposited on metal substrates are investigated.

Keywords: sol-gel technology, protective covering, corrosion, resistance, hardness.

Введение

Известно, что пленки окислов кремния химически устойчивы к различным реагентам, таким как вода, разбавленные растворы кислот и органические жидкости. Устойчивость окисных пленок в кислотах и щелочах также имеет важное значение при различных технологических операциях изготовления изделий, таких как промывка деталей и подготовка поверхности металлов перед серебрением или алюминированием [1].

В настоящее время для защиты металлической поверхности широко используются кремнийоксидные лаки марки КО. Альтернативными защитными пленками могут выступать золь-гель покрытия. Так, лак КО представляет собой смесь раствора полифенилсилоксановой смолы в толуоле и раствора полибутилметакрилатной смолы в смеси ацетона, этилацетата и бутилацетата; применяется для антикоррозионного, термо-, атмосферо- водо- и бензостойкого покрытия, подвергающегося действию температур от -30 до $+300^\circ\text{C}$; предназначен для защитной окраски металлических, бетонных, стеклянных, керамических поверхностей для придания гидрофобных свойств, морозо- и коррозионностойкости. В свою очередь, пленкообразующий золь представляет собой гидролизат смеси органических соединений кремния в спирте; предназначен для создания антикоррозионного, термо-, атмосферо- водо- и бензостойкого покрытия, подвергающегося действию температур от -50 до $+500^\circ\text{C}$; применяется для защитной (антикоррозионной) окраски металлического оборудования, а также металлических поверхностей, подвергающихся в процессе эксплуатации воздействию температур от -50°C до $+500^\circ\text{C}$.

Характерной чертой золь-гель пленок, получаемых химическими методами, является их высокая твердость и плотность, которая зависит от структуры пленки [2].

Данная работа посвящена исследованию физико-химических свойств антикоррозионных золь-гель SiO_2 покрытий для металлических поверхностей.

1 Синтез антикоррозионных золь-гель SiO_2 покрытий.

Синтез покрытий включает следующие этапы:

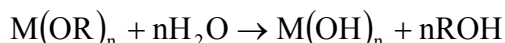
1. Смешивание исходных компонент.
2. Созревание золя (гидролиз, поликонденсация).

3. Нанесение золя на металлическую подложку методом распыления.
4. Термообработка на воздухе.

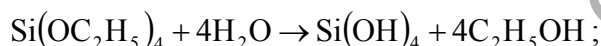
На начальной стадии золь-гель процесса происходит растворение исходных компонентов (алкоксидов металлов) с образованием гомогенных водных или органических растворов. Далее наступает гидролиз и поликонденсация продуктов реакции, приводящая к образованию золя, а затем коллоидной фазы. Гидролиз протекает при кислотном (HCl , HNO_3) катализе. Катализатор влияет не только на скорость гидролиза, но и на структуру продукта поликонденсации: в кислой среде образуются линейные полимеры, в щелочной – разветвленные кластеры.

Алкоксиды металлов могут иметь различный состав, выражаемый общей формулой M(OR)_n , где M – Si , Fe , Mn , Ni , Zn , Co , Cr ; R – алкильная группа, например CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 ; n – степень окисления металла. Для получения гомогенного раствора алкоксиды должны быть растворимы в смеси спирта (или другого растворителя) и воды (вызывающей гидролиз).

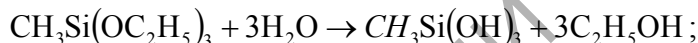
Алкоксиды металлов подвергаются гидролизу по уравнению:



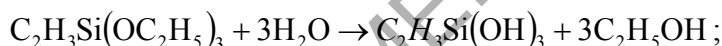
Для тетраэтилортосиликата (ТЭОС) $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ реакция выглядит следующим образом:



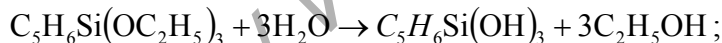
для метилтриэтоксисилана (МТЭС) $\text{CH}_3\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_3$:



для винилтриэтоксисилана (ВТЭС) $\text{C}_8\text{H}_{28}\text{O}_3\text{Si}$:



для фенилтриэтоксисилана (ФТЭС) $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{Si}$:



На скорость реакций гидролиза и поликонденсации также оказывают влияние многочисленные технологические факторы: наличие катализатора, температура, pH, концентрация растворителя и т.д.

Пленкообразующие растворы были приготовлены на основе тетраэтилортосиликата (ТЭОС), винилтриэтоксисилана (ВТЭС), метилтриэтоксисилана (МТЭС), фенилтриэтоксисилана (ФТЭС). В качестве подложек использовали металлические пластины.

Перед нанесением защитных покрытий, поверхность подложек шлифуют, затем тщательно обезжиривают в щелочах, прогревают до 60–70°C. Пленкообразующий раствор (ПОР) наносят методом распыления на поверхность детали. После нанесения образцы помещались в муфельную печь, где были нагреты до температуры 400°C в течение 10 минут.

В ходе термообработки происходит испарение растворителя и усиление поликонденсационных процессов, образование пространственной структуры кремнийорганического полимера с последующим уплотнением. Ровная окраска поверхности получается только при равномерном прогреве детали.

2 Физико-механические свойства синтезированных покрытий

К физико-механическим свойствам покрытий относятся: механическая прочность, химическая и биологическая стойкость, твердость и т.д.

Механическая прочность тонких золь-гель пленок, получаемых химическими методами на поверхности изделий из стекла и полупроводниковых материалов, наиболее точно может быть охарактеризована сопротивляемостью к истиранию. При этом пленка постепенно стирается, утоньшается и, наконец, снимается совсем. Если адгезия незначительная и плотность небольшая, то пленка снимается при малейшем прикосновении истирающего материала.

ла. Прочность покрытий определялась методом истирания металлическим наконечником, представляющим собой шарик диаметром 4 мм, при следующих параметрах: частота вращения – 600 об/мин; нагрузка на наконечник – 50 г; расстояние от оси вращения – 3 мм.

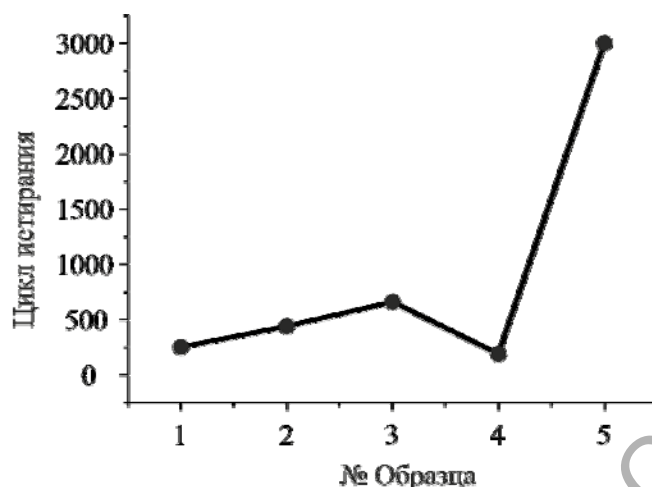


Рисунок 1 – Зависимость максимального количества циклов истирания от состава пленкообразующего раствора
(1 – ТЭОС; 2 – ФТЭС; 3 – ВТЭС; 4 – МТЭС; 5 – МТЭС+ТЭОС)

Анализ механических свойств золь-гель пленок в зависимости от состава показал, что наиболее устойчивыми к механическим повреждениям являются пленки на основе тетраэтилортосиликата и винилтриэтоксисилана.

Испытания золь-гель покрытий в агрессивных средах по определению химической стойкости проводили лабораторным методом путем проверки изменений их свойств вследствие воздействия на них химических реактивов, концентрированной соляной, азотной и муравьиной кислоты. Сущность методов испытаний химической стойкости покрытий или материалов заключается в определении изменений внешнего вида и параметров образцов покрытий и материалов, возникающих в результате воздействия на них химических реактивов, имитирующих агрессивную среду при эксплуатации.

Для определения изменений физических и геометрических параметров приготовили 5 образцов с защитными покрытиями в зависимости от состава пленкообразующего раствора. Лабораторные испытания проводили при комнатной температуре (20–22°C), под вытяжным шкафом (таблица 1).

Таблица 1 – Испытания золь-гель покрытий в агрессивных средах

| Тип органического соединения кремния | Время, за которое произошло разрушение пленки, с | | |
|--------------------------------------|--|------------------------|-------|
| | HCL, 37% | HNO ₃ , 67% | HCOOH |
| ТЭОС | 20 | 936 | * |
| ФТЭС | 23 | 1323 | * |
| ВТЭС | 39 | 435 | * |
| МТЭС | 46 | * | * |
| МТЭС+ТЭОС | 59 | * | * |

* – не произошло разрушение пленки в течение 1 часа

При воздействии на золь-гель покрытия концентрированной соляной кислоты происходит разрушение всех покрытий в течение одной минуты. При воздействии концентрированной азотной кислоты более 25 минут подверглись разрушению образцы на основе ТЭОС, ФТЭС и ВТЭС. На образцах на основе МТЭС и МТЭС+ТЭОС внешних изменений на по-

верхности покрытия не наблюдалось. Все образцы к муравьиной кислоте проявили устойчивость на протяжении 1 часа.

В таблице 2 представлены основные требования к пленкообразующим кремнийорганическим золям и покрытиям.

Таблица 2 – Требования к пленкообразующим кремнийорганическим золям и покрытиям

| Наименование показателя | Норма для марки |
|---|--|
| | Пленкообразующий золь |
| 1. Внешний вид пленки | После высыхания золь образует гладкую однородную прозрачную пленку. Цвет варьируется добавлением различного типа красителей. |
| 2. Кинематическая вязкость при температуре $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ по вискозиметру типа ВПЖ-2, сСт. | 6–9 |
| 3. Продолжительность высыхания пленки, ч. не более: – при $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ – при $(400 \pm 5)^\circ\text{C}$ | 1 0,5 |
| 4. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ч. не менее | Не ограничена |
| 5. Стойкость пленки к статическому воздействию бензина при $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ ч. не менее | Не ограничена |

Заключение

Представленная методика может успешно применяться в машиностроении, металлообработке, медицинской и электронной промышленности. Благодаря с хорошей адгезии к металлам, полупроводникам и стеклу покрытие обеспечивает хорошую антикоррозионную защиту изделий. Высокая термостойкость, устойчивость к влаге и другим агрессивным средам позволяет использовать покрытия для защиты металлических изделий, работающих при температурах $400\text{--}700^\circ\text{C}$ в течение длительного времени. Например, выхлопные трубы, детали котлов т.д.

Литература

- 1 Герасименко, А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений / А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 618 с.
- 2 Васильев, В.А. Получение, структура и свойства силикатных пленок, модифицированных различными органическими группами / В.А. Васильев, К.А. Воротилов, А.С. Сигов // Межфазная релаксация в полиматериалах: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Москва, 2001. – С. 43–49.

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 08.11.11

²Научно-исследовательский институт науки и технологии, Улсан, Корея