

## Антикоррозионные золь-гель $\text{SiO}_2$ покрытия для защиты металлических поверхностей

Д. Л. КОВАЛЕНКО<sup>1</sup>, В. Е. ГАЙШУН<sup>1</sup>, КИЁНГ-ХВАНГ ЛИ<sup>2</sup>,  
В. В. ВАСЬКЕВИЧ<sup>1</sup>, Н. А. АЛЕШКЕВИЧ<sup>1</sup>

В работе представлен способ получения золь-гель методом защитных антикоррозионных  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $-50^\circ\text{C}$  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  $\text{SiO}_2$  покрытий для металлических поверхностей.

### 1 Синтез антикоррозионных золь-гель $\text{SiO}_2$ покрытий.

Синтез покрытий включает следующие этапы:

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

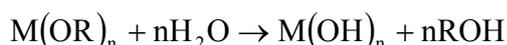
3. Нанесение золя на металлическую подложку методом распыления.

4. Термообработка на воздухе.

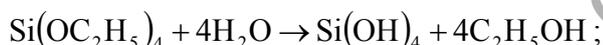
На начальной стадии золь-гель процесса происходит растворение исходных компонентов (алкоксидов металлов) с образованием гомогенных водных или органических растворов. Далее наступает гидролиз и поликонденсация продуктов реакции, приводящая к образованию золя, а затем коллоидной фазы. Гидролиз протекает при кислотном (HCl, HNO<sub>3</sub>) 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)<sub>n</sub>, где M – Si, Fe, Mn, Ni, Zn, Co, Cr; R – алкильная группа, например CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; n – степень окисления металла. Для получения гомогенного раствора алкоксиды должны быть растворимы в смеси спирта (или другого растворителя) и воды (вызывающей гидролиз).

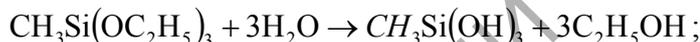
Алкоксиды металлов подвергаются гидролизу по уравнению:



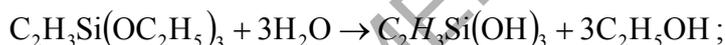
Для тетраэтилортосиликата (ТЭОС) Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> реакция выглядит следующим образом:



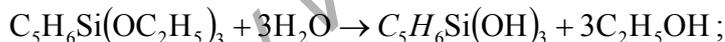
для метилтриэтоксисилана (МТЭС) CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>:



для винилтриэтоксисилана (ВТЭС) C<sub>8</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>Si:



для фенилтриэтоксисилана (ФТЭС) C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>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) наносили 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.

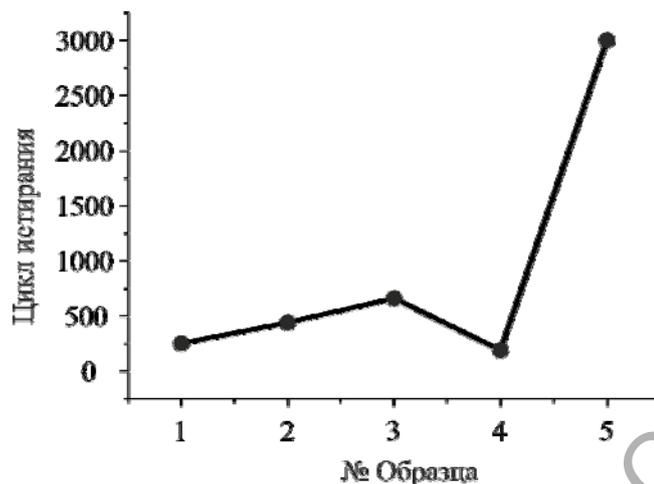


Рисунок 1 – Зависимость максимального количества циклов истирания от состава пленкообразующего раствора (1 – ТЭОС; 2 – ФТЭС; 3 – ВТЭС; 4 – МТЭС; 5 – МТЭС+ТЭОС)

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 <sub>3</sub> , 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±0,5) °С по вискозиметру типа ВПЖ-2, сСт.	6–9
3. Продолжительность высыхания пленки, ч. не более: – при (150±5) °С – при (400±5) °С	1 0,5
4. Стойкость пленки к статическому воздействию воды при (20±5) °С ч. не менее	Не ограничена
5. Стойкость пленки к статическому воздействию бензина при (20±5) °С 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 400–700°С 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.

<sup>1</sup>Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

Поступило 08.11.11

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт науки и технологии, Улсан, Корея