

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

**КУЛЮШИНА НАДЕЖДА ВИКТОРОВНА**

**РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ  
ЗАЩИТНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ  
АДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ**

05.17.03 – Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2012**

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических процессов  
Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.

Научный руководитель:

**Григорян Неля Сетраковна**  
кандидат химических наук, доцент,  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева

Официальные оппоненты:

**Кузнецов Юрий Игоревич**  
доктор химических наук, профессор,  
Институт физической химии и  
электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН  
заведующий лабораторией физико-  
химических основ ингибирования коррозии  
металлов

**Аверин Евгений Витальевич**  
кандидат технических наук,  
ООО «РТС Инжиниринг»  
руководитель проекта

Ведущая организация - ОАО «Научно-производственное объединение  
«Лакокраспокрытие» (г. Хотьково)

Защита диссертации состоится «13» декабря 2012 г. в \_\_\_\_\_ часов на  
заседании диссертационного совета Д 212.204.06 в Российском химико-  
технологическом университете им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047 г.  
Москва, Миусская пл., 9. в малом актовом зале

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2012 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета

Новиков В.Т.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время в качестве промежуточных адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия (ЛКП) на металлических поверхностях используют фосфатные покрытия. Однако в ряде случаев применение, достаточно сложных процессов нанесения фосфатных покрытий экономически и экологически неоправданно.

В качестве альтернативы фосфатным слоям в последние годы используются кремнийорганические покрытия, для формирования которых металлические изделия погружают в раствор триалкоксисиланов, затем подвергают сушке при высоких температурах. В процессе сушки происходит полимеризация органических соединений и образование тонких пленок, обеспечивающих хорошую адгезию и защитную способность последующего лакокрасочного покрытия. В связи с тем, что составы импортных растворов и режимы процессов не раскрываются, а отечественных аналогов не существует, разработка отечественной импортозамещающей технологии нанесения кремнийорганических покрытий является актуальной научно-технической задачей.

*Работа выполнена в соответствии с государственным контрактом № 14.740.11.037 и грантом №14.В37.21.1215 в рамках ФЦНТП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».*

**Цель работы.** Разработка процесса нанесения адгезионных защитных кремнийорганических покрытий под ЛКП.

### Научная новизна

Определены основные закономерности формирования адгезионных кремнийорганических покрытий из водных низкоконцентрированных растворов триалкоксисиланов на стальной и алюминиевой поверхности.

Показана возможность формирования кремнийорганических покрытий в растворах на основе азотсодержащих силикатов, синтезируемых из мелкодисперсного диоксида кремния и органического азотсодержащего соединения из ряда четвертичных аммонийных оснований или аминоспиртов. Выявлено, что в составе кремнийорганических покрытий, сформированных в указанных растворах, присутствуют протонированные атомы азота, что косвенно подтверждает образование азотсодержащих силикатов в результате синтеза

Предложен механизм формирования кремнийорганических покрытий в растворах силикатов аммонийных соединений.

Установлено, что защитная способность покрытий возрастает со снижением значения силикатного модуля азотсодержащих силикатов, в растворах которых они формируются.

### Практическая значимость

Разработаны процессы формирования кремнийорганических адгезионных покрытий под ЛКП в растворах на основе триалкоксисиланов и в растворах на основе диоксида кремния и пропаноламина, позволяющий формировать адгезионные покрытия, обеспечивающие высокую адгезию и защитную способность последующего лакокрасочного покрытия. Определен расход компонентов в процессе формирования покрытия и отработан режим корректировки растворов.

Установлено, что дополнительная последующая обработка кремнийорганического покрытия в растворе, содержащем ионы церия (III) повышает защитную способность покрытий.

**Апробация работы.** Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2010 и МКХТ-2011 (Москва, 2010 г., 2011г.), Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании» (Москва, 2010 г.), Международной конференции памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии» (Москва, 2011 г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, из них 2 статьи опубликованы в рецензируемых журналах, определенных ВАК, 1 заявка на патент № 2011123481 (положительное решение о выдаче патента на изобретение от 24.09.2012 г).

**Объем и структура работы.** Диссертация изложена на \_\_\_\_\_ страницах, содержит \_\_\_\_\_ рисунков, \_\_\_\_\_ таблиц и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, выводов и библиографического списка из \_\_\_\_\_ наименований.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Рассмотрены области применения защитных адгезионных покрытий, указаны их основные недостатки и направления совершенствования. Обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования.

**Обзор литературы.** Рассмотрены основные типы адгезионных покрытий, их назначение и области применения. Проанализированы существующие технологии их нанесения, представления о механизме и основных закономерностях формирования кремнийорганических адгезионных покрытий, описаны их структура и физико-механические свойства. Рассмотрены данные о роли основных компонентов растворов кремнийорганических соединений, влиянии предварительной подготовки поверхности металла перед нанесением адгезионных кремнийорганических покрытий и режима процесса на свойства покрытий. Проведен анализ известных рецептур для формирования адгезионных кремнийорганических слоев, указаны недостатки существующих технологий. Сделаны выводы о перспективах использования кремнийорганических покрытий в качестве адгезионных слоев под ЛКП; направлениях совершенствования существующих и разработки новых технологий.

**Методика испытаний.** Для приготовления растворов применяли реактивы квалификации не ниже «ч» и дистиллированную воду.

В качестве образцов использовали пластины листовой холоднокатаной низкоуглеродистой стали толщиной 8 мм по ГОСТ 9045-93 марки 08пс и алюминиевый сплав холодного прессования АД1 толщиной 8 мм, широко используемые для производства изделий, подлежащих окрашиванию, в автомобилестроении и других отраслях промышленности. Предварительная подготовка включала обезжиривание и активацию в специальных растворах. Для формирования защитных адгезионных слоев подготовленные образцы погружали в раствор кремнийорганических соединений, время обработки и температура варьировались. Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра-вольметра рН-410.

Для ускоренной оценки защитной способности кремнийорганических покрытий использовали капельный метод в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (п.6) с применением реактива Акимова – раствора на основе сульфата меди для стали и 1 М раствора хлорного олова для алюминия. Защитную способность покрытия (ЗСА – защитная способность по Акимову) определяли как время до изменения цвета контрольного участка покрытия под каплей от серого до красного – на стали и до черного – на алюминии.

Для оценки влагостойкости покрытий, образцы помещали на 10 мин в воду при комнатной температуре, после чего сушили в муфельной печи SNOL 7,2/1100 и определяли снижение ЗСА методом капельной пробы.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата IPC-Pro MF в потенциостатическом режиме. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод.

Определение размера частиц силикатов азотсодержащих соединений проводилось с помощью лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона методом МЗ-PALS (Phase Analysis Light Scattering).

Толщину кремнийорганических покрытий оценивали эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра фирмы Gartner с твердотельным лазером LSM-S-111.

Качественный состав покрытия определяли спектрометрическим методом: РФЭ спектры покрытий на стальных образцах получали при помощи РФЭ-камеры Оже-микроскопа НВ-100 (Vacuum Generators, GB), а ИК спектры Фурье - с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Perkin-Elmer Spectrum 100.

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5300LV с приставкой для рентгеновского микроанализа Link (Oxford).

Коррозионные испытания образцов с кремнийорганическими покрытиями в сочетании с катафорезным грунтом марки PPJ или порошковой полиэфирной краской ARSONSISI проводили в соответствии с международным стандартом VDA-Prufblatt 621-415, принятым в автомобильной промышленности (т.н. SCAB-тест), и в соответствии с ГОСТ 9.401-91. Испытания заключаются в циклическом чередовании воздействия агрессивной среды (5% NaCl), тропической атмосферы и условий внутри помещения. Критерием оценки защитных свойств суммарного покрытия является средняя ширина распространения подпленочной коррозии от надреза, величина которой не должна в соответствии с требованиями указанных стандартов превышать 2 мм после 1000 ч испытаний.

Адгезию защитного кремнийорганического покрытия с ЛКП к основе в сухом и влажном состоянии определяли методом решетчатого надреза в соответствии с ГОСТ 15140-78 и международным стандартом JIS K 5400.

### Результаты исследования и их обсуждение

Для разработки технологии нанесения адгезионных защитных кремнийорганических покрытий с учетом литературных данных в настоящей работе были выбраны триалкоксисиланы, проявляющие превосходные адгезионные свойства в составе клеев, лаков, герметиков (табл.1). Как известно, в водных растворах триалкоксисиланы гидролизуются с образованием силанольных соединений (силантриолов), необходимых для образования в процессе формирования покрытия связи с поверхностью металла за счет конденсации гидроксильной группы силанов с гидроксильными группами, присутствующих на металлической поверхности. Было установлено, что быстрее всего триалкоксисиланы гидролизуются при pH 3,0-4,5, поэтому в ряде случаев исходные растворы триалкоксисиланов подкисляли гексафторциркониевой или уксусной кислотой до указанных значений pH. Растворы для формирования кремнийорганических покрытий готовили разбавлением в воде образовавшихся в результате гидролиза 50 % концентратов силанольных соединений. Экспериментально были определены составы растворов и условия (температура, pH, концентрация раствора), в которых они оставались стабильными, в которых, в частности, не происходила конденсация соединений между собой, о чем свидетельствовало помутнение раствора. Было установлено, что стабильность растворов сильно зависит от их концентрации. Стабильными оказались разбавленные до 5% растворы силантриолов, в которых образовавшиеся в процессе гидролиза силанольные соединения относительно изолированы друг от друга и стабилизированы водородными связями с водой.

Лучшие по внешнему виду равномерные кремнийорганические покрытия формировались на стали из растворов № 1, 5, 6, 7, 11; на алюминии - № 1, 2, 5, 6, 7, 11. (табл. 1). Полученные кремнийорганические покрытия обладали хорошей защитной способностью, измеренной по методу Акимова, как на стали (30-60 сек.), так и на алюминии (20-50 сек.).

Как видно из результатов циклических коррозионных испытаний (SCAB-тест) окрашенных стальных и алюминиевых образцов ЛКП с адгезионными покрытиями, сформированными в растворах №1, 2, 11, 12 удовлетворяют предъявляемым - ширина распространения подпленочной коррозии от надреза не превышает 2,0 мм после 1000 часов испытаний (рис. 1).

В остальных случаях наблюдалось недопустимо большое (более 2 мм) распространение коррозии от места надреза и отслаивание лакокрасочного покрытия, косвенно свидетельствующее о плохой адгезии кремнийорганического покрытия в сочетании с ЛКП к основе.

Методом решетчатого надреза было установлено, что наилучшей адгезией как в сухом, так и во влажном состоянии обладают покрытия, сформированные в растворе №11, содержащем помимо триалкоксисилана гексафторциркониевую кислоту, что согласуется с литературными данными.

Состав растворов и внешний вид покрытий

раствор	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9	№ 10	№ 11
Компонент, г/л											
Аминосилан А-1120 N(бета-аминоэтил)гамма-аминопропилтриметоксисилан				50						10	10
Аминосилан Z-1124 (Бис(триметоксисилилпропил)-амин)	15	6			50	50	17,5	50	17,5		
Винилсилан Z-6075 Винилтриацетоксисилан	12	3									
Глицидосилан Z-6040 Глицидоксипропилтриметоксисилан			5				32,5		32,5		
Этиловый спирт				50	50	90	25	90	25		
Изопропиловый спирт										10	
Уксусная кислота								0,3	1,7	1,7	
Гексафторциркониевая кислота											5
Внешний вид покрытия На стали без промывки											
Внешний вид покрытия на алюминии											

– радужное, равномерное      – бесцветное, равномерное  
 – радужное, неравномерное      – серое, равномерное  
 – бесцветное, с подтеками      – со следами вторичной коррозии

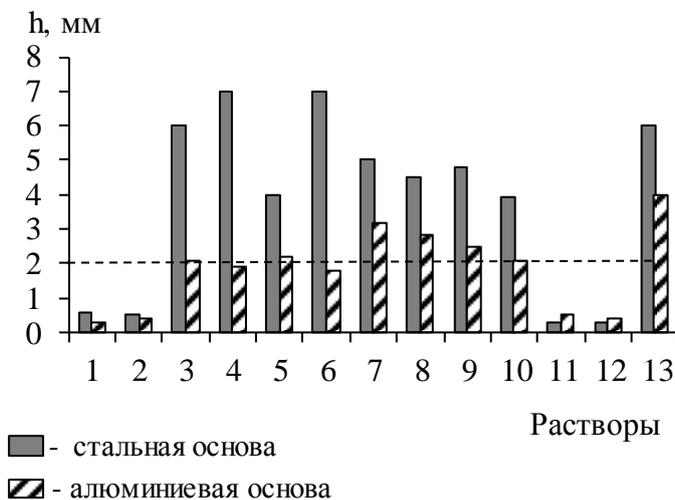


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний (SCAB-тест) окрашенных образцов с адгезионным Пк, сформированном в растворах: **1 - 11** - номера растворов как в таблице 2; **12** - фосфатирующие р-ры: КФ-7 (для стали); Экомет А 101 (для алюминия); **13** - сталь без покрытия.

Методом решетчатого надреза было установлено, что наилучшей адгезией как в сухом, так и во влажном состоянии обладают покрытия, сформированные в растворе №11, содержащем помимо триалкоксисилана гексафторциркониевую кислоту, что согласуется с литературными данными.

Согласно литературным рекомендациям была также исследована возможность улучшения адгезии покрытий за счет введения в раствор мелкодисперсного диоксида кремния  $\text{SiO}_2$  или соединений  $\text{Ce}(\text{III})$ . Однако, коррозионные испытания (SCAB-тест) показали, что ширина распространения коррозии от надреза для покрытий, сформированных в растворах с добавками указанных соединений превышает 2 мм (рис. 2).

ванных в растворах с добавками указанных соединений превышает 2 мм (рис. 2).

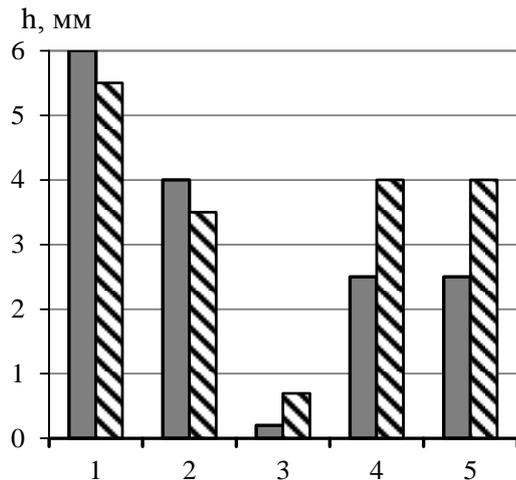


Рис. 2. Результаты коррозионных испытаний (SCAB-тест) окрашенных стальных образцов без адгезионного подслоя (1), с адгезионным Пк, сформированном в растворах без добавок (2), с добавками -  $Zr^{4+}$  (3);  $Ce^{3+}$  (4);  $SiO_2$  (5);  
 ■ — циклические коррозионные испытания;  
 ▨ — натуральные климатические испытания.

Однако разработанная технология имеет те же недостатки, что и известные импортные технологии - чрезмерная длительность стадии гидролиза триалкоксисиланов (48 - 120 ч.), нестабильность растворов и необходимость их частой корректировки в процессе эксплуатации. Кроме того, необходимые триалкоксисиланы отечественными производителями не выпускаются, закупаются по импорту и имеют высокую стоимость.

С учетом этого, была поставлена задача разработки технологии осаждения кремнийорганических покрытий, лишенной упомянутых недостатков, из растворов более доступных и дешевых соединений.

Как известно кремнийорганические покрытия связывается с поверхностью металла за счет образования связей  $Me - O - Si$  между гидроксидами металла подложки и атомами кислорода силанольных групп гидролизованных триалкоксисиланов, а функциональные группы углеводородного радикала обеспечивают связь с лакокрасочным покрытием, способствуя улучшению адгезии последнего.

Поскольку было установлено, что наиболее подходящими для формирования покрытий являются азотсодержащие триалкоксисиланы, было решено синтезировать вещества, содержащие в своем составе силикатную и аминогруппу, аналогичные по составу жидкому стеклу, но с органическим азотсодержащим катионом, из более простых кремний- и азот-содержащих веществ. Следует отметить, что использование растворов на основе жидкого стекла для формирования покрытий оказалось неприемлемым, поскольку формирующиеся в них покрытия обладали неудовлетворительной адгезией к металлической поверхности и легко смывались водой.

С учетом полученных результатов был разработан раствор, содержащий 1,0-1,5 г/л концентрата гидролизованного триалкоксисилана N(бета-аминоэтил) гаммааминопропилтриметоксисилана (Аминосилан А-1120) и 1,65-2,6 г/л гексафторциркониевую кислоту  $H_2ZrF_6$ , позволяющий формировать в течение 1-3 мин при температуре раствора 20-30 °С и температуре последующей сушки 110-150 °С покрытия, удовлетворяющие по защитной способности и адгезии предъявляемым требованиям. Исследована стабильность растворов, определен расход компонентов раствора в процессе формирования покрытия и отработан режим корректировки раствора в ходе его эксплуатации.

Таким образом, была разработана технология формирования кремнийорганических покрытий в растворах на основе триалкоксисиланов.

С учетом литературных сведений, для синтеза необходимых соединений были выбраны мелкодисперсный диоксид кремния с размером частиц не более 50 нм (в виде аэросила) и такие аминоксодержащие соединения, как четвертичные аммонийные основания и аминоспирты. Названия и структура азотсодержащих соединений, выбранных для синтеза силикатов, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Исходное вещество		Синтезированное соединение
Тетраметиламмония гидроксид (ТМА)	$(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+ \cdot n\text{HSiO}_3^-$
Тетраэтиламмония гидроксид (ТЭА)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+ \cdot \text{HSiO}_3^-$
Тетрабутиламмония гидроксид (ТБА)	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+ \cdot \text{HSiO}_3^-$
Моноэтаноламин (МЭА)	$\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})$	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{N}^+ \cdot n\text{HSiO}_3^-$
Диэтаноламин (ДЭА)	$\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2\text{H}_2\text{N}^+ \cdot n\text{HSiO}_3^-$
Триэтаноламин (ТЭА)	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$	$(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{HN}^+ \cdot n\text{HSiO}_3^-$
3-амино-1-пропанол (пропаноламин) (ПА)	$\text{NH}_2(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})$	$(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_3\text{N}^+ \cdot n\text{HSiO}_3^-$
Условия синтеза: $t = 45\text{ }^\circ\text{C}$ ; $\tau = 6\text{ ч}$		

Очевидно, что структура синтезированных кремнийорганических азотсодержащих соединений зависит от отношения мольных концентраций диоксида кремния и азотсодержащего соединения, которое называется силикатным модулем и отражается коэффициентом  $n$  в формуле соединения.

Для синтеза необходимых веществ в водный раствор соответствующего азотсодержащего соединения вводили диоксид кремния в таком мольном соотношении, чтобы обеспечить значение силикатного модуля  $n$  в интервале от 1 до 7. Было установлено, что значение силикатного модуля не должно превышать 7 единиц, поскольку в противном случае увеличивается вязкость растворов и затрудняется их использование. При значении силикатного модуля меньше единицы диоксида кремния в растворе недостаточно для синтеза силиката. В результате синтеза, который проводили при температуре 45-50 °С и перемешивании в течение примерно 6 часов, получали 30-60% водные концентраты силикатов азотсодержащих соединений, из которых готовили рабочие растворы (табл.1). С помощью лазерного анализатора методом МЗ-PALS (Phase Analysis Light Scattering) было определено, что размер частиц образующихся силикатов равен примерно 100 нм. Таким образом, строго говоря, растворы представляли собой микрогетерогенные системы – коллоидные растворы.

Из приведенных на рис. 3 данных видно, что ЗСА формирующихся в указанных растворах покрытий мало зависит от природы азотсодержащих соединений и составляет 30 - 35 сек. Общей тенденцией является снижение ЗСА покрытий с ростом величины силикатного модуля. В растворах на основе силикатов МЭА покрытие не формируется при  $n > 2$ , на основе силикатов ДЭА и ТЭА при  $n > 4$ .

Хронопотенциограммы процессов образования кремнийорганических покрытий свидетельствуют, что независимо от природы аммонийного соединения в растворах с различным силикатным модулем наблюдается смещение бестоковых потенциалов в область положительных значений на 150-200 мВ. Смещение потенциала тем меньше, чем больше значение силикатного модуля, что может свидетельствовать о формировании менее плотных покрытий с ростом  $n$ . Можно отметить, что во всех случаях стабилизация бестокового потенциала, а, следовательно, завершение формирования покрытия происходит в течение 50-100 сек.

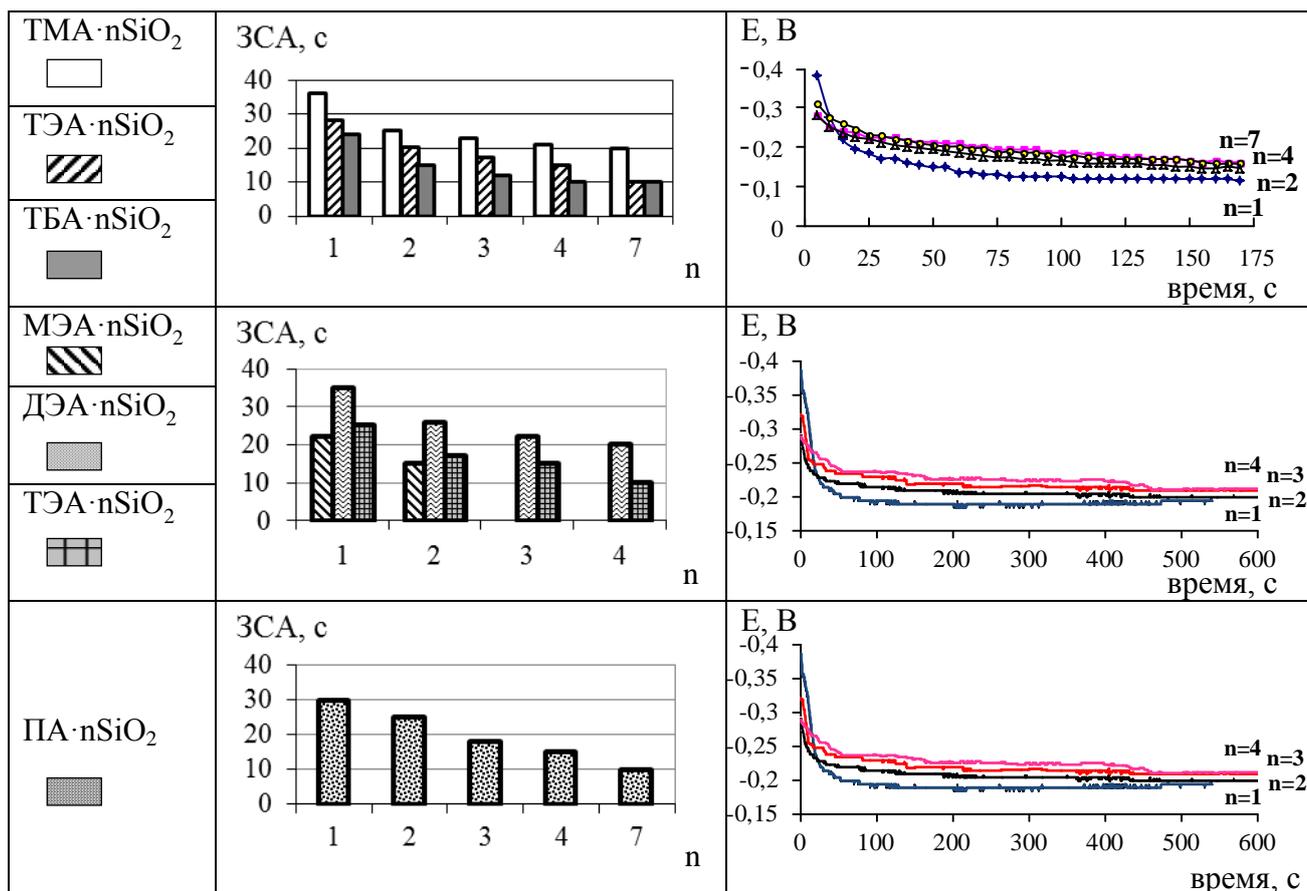


Рис. 3. Зависимость ЗСА покрытий от величины силикатного модуля ( $n$ ) и природы азотсодержащего соединения

Рис. 4. Хронопотенциограммы стальных образцов в процессе формирования кремнийорганического покрытия

Приведенные на рис. 5 данные о зависимости ЗСА покрытий от концентрации силиката аммонийного соединения в рабочем растворе показывают, что оптимальными являются 1-2% растворы. В более концентрированных растворах ухудшаются защитные характеристики покрытия, а при концентрации силиката менее 1 % осаждения покрытия не происходит. Формирование покрытия в 1-2% растворах завершается за 50 сек, о чем свидетельствует стабилизация

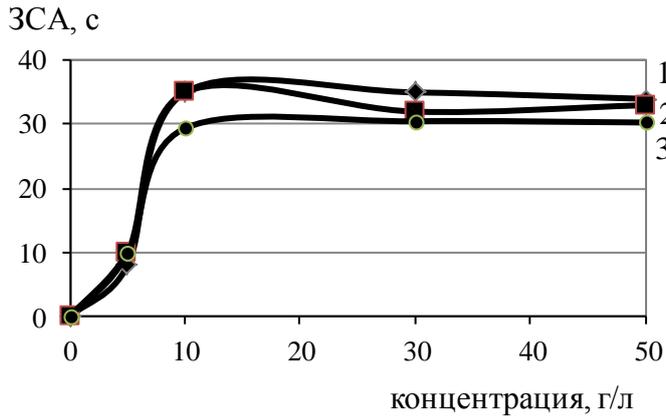


Рис. 5. Зависимость защитной способности от природы и концентрации раствора силиката азотсодержащего соединения.

1 – ТМА·SiO<sub>2</sub>; 2 – ДЭА·SiO<sub>2</sub>;

3 – ПА·SiO<sub>2</sub>.

pH = 10; τ = 1 мин; t<sub>раствора</sub> = 45°C; t<sub>сушки</sub> = 150°C.

зование тонких наноразмерных пленок, обеспечивающих адгезию и защитную способность последующего лакокрасочного покрытия. Для завершения формирования покрытия необходимо обеспечить его полное высыхание, которое происходит в течение 5-10 минут сушки при высокой температуре. Установлено, что с ростом температуры сушки от 60 до 160°C защитная способность адгезионных слоев увеличивается с 10 до 35 сек. Дальнейшее повышение температуры сушки может привести к снижению ЗСА, поэтому за оптимальный выбран диапазон температур сушки 150-160°C.

Поскольку современные методы окрашивания основаны на применении водорастворимых красок, то адгезионные слои под ЛКП должны быть влагостойкими. Влагостойкость оценивалась по снижению защитной способности после их десятиминутной выдержки в воде. Установлено, что наилучшей влагостойкостью обладают покрытия на основе силиката ПА: защитная способность покрытий сформированных в растворах на основе силикатов ТМА, ДЭА, ПА после выдержки в воде снижается на 70, 30 и 10 % соответственно.

Согласно литературным рекомендациям была исследована возможность повышения влагостойкости покрытий за счет включения в них ионов церия. Установлено, что последующая дополнительная обработка покрытий в течение 1-3 мин в растворе, содержащем 1,6-3,2 г/л Се (III) с последующей сушкой при температуре 150°C повышает как защитную способность, так и влагостойкость покрытий (рис. 6). Например, защитная способность покрытий из растворов на основе силиката пропаноламина возрастает с 30 до 50 сек, а снижение ЗСА после испытаний на влагостойкость составляет 5%. Введение ионов трехвалентного церия непосредственно в раствор силиката имеет аналогичный эффект, но при этом существенно снижается его стабильность – в течение нескольких часов раствор разрушается с образованием осадка кремниевой кислоты.

бестокового потенциала в течение этого времени. Исследования показали, что защитная способность покрытий мало зависит от температуры раствора, однако хронопотенциограммы свидетельствуют о том, что формирование слоев завершается быстрее при нагревании до 45-55°C. Повышение температуры растворов выше 60°C недопустимо, поскольку приводит к разложению азотсодержащего соединения.

Температура сушки является важным параметром процесса формирования покрытий, поскольку именно в процессе сушки происходит полимеризация органических соединений и обра-

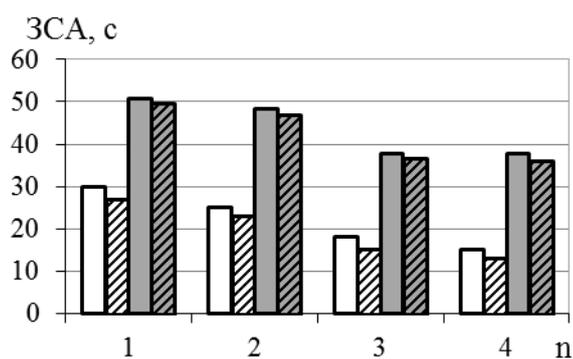
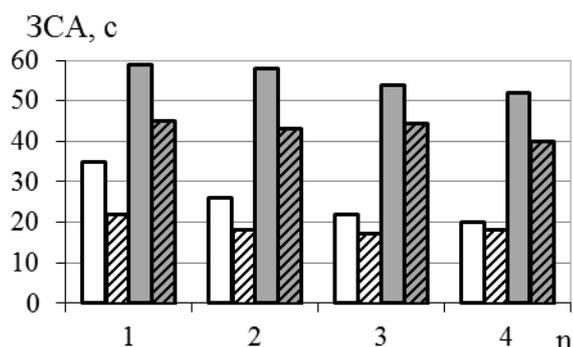
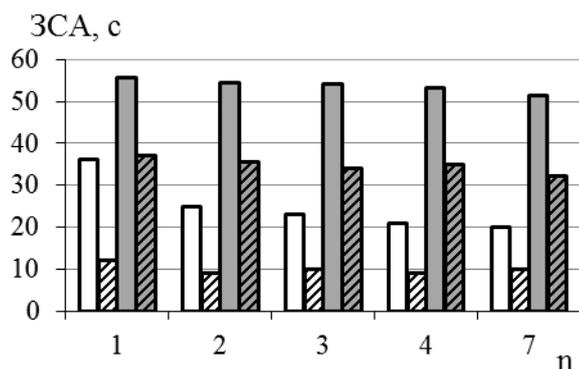


Рис.6. Зависимость защитной способности кремнийорганических церийсодержащих покрытий от силикатного модуля раствора (n) и природы силиката аммонийного соединения

а – ТМА·nSiO<sub>2</sub>; б – ДЭА·nSiO<sub>2</sub>; в – ПА·nSiO<sub>2</sub>.

- кремнийорганическое Пк;
- кремнийорганическое Пк после испытаний на влагостойкость;
- кремнийорганическое церийсодержащее Пк;
- кремнийорганическое церийсодержащее Пк после испытаний на влагостойкость.

а

Улучшение защитных характеристик и влагостойкости покрытий объясняется включением ионов трехвалентного церия в состав покрытий. Это подтверждается РФЭ спектром, на котором наблюдаются два дублета (пики  $Ce3d5/2$  при 882.4 и 886.0 эВ), характерные для трехвалентного состояния церия и слабый пик при 916 эВ, указывающий на следовые количества  $Ce^{4+}$  (рис. 7).

б

Рентгенофотоэлектронные спектры свидетельствуют о наличии в покрытии протонированных атомов азота (пик N1s электронов при 400,7 эВ), что подтверждает образование силиката аммонийного соединения в процессе синтеза. Кроме того, РФЭ спектры выявили наличие связей Si-O и C-O (широкий пик O1s электронов с максимумом 533,4 эВ), а также связей O-Me (соответствующий пик с максимумом 530,0 эВ). С другой стороны ИК спектры Фурье подтвердили наличие связи Si-O-Me (размытый пик в области  $960\text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии химических связей между покрытием и металлом основы.

в

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм формирования покрытий на металлической поверхности. Мелкодисперсный диоксид кремния в присутствии аминспирта образует в воде стабильные золи поликремниевой кислоты, имеющей связи Si-O-Si. В процессе синтеза за счет донорно-акцепторных связей между аминспиртом и поликремниевой кислотой образуется силикат аммонийного соединения, который в процессе сушки связывается с металлической поверхностью за счет образования связей Si-O-Me вследствие дегидратации (рис.8).

Эллипсометрическим методом определено, что толщина формирующихся покрытий, колеблется в интервале 70-100 нм.

Электронномикроскопические фотографии поверхности свидетельствуют о равномерности и пористости формирующихся покрытий.

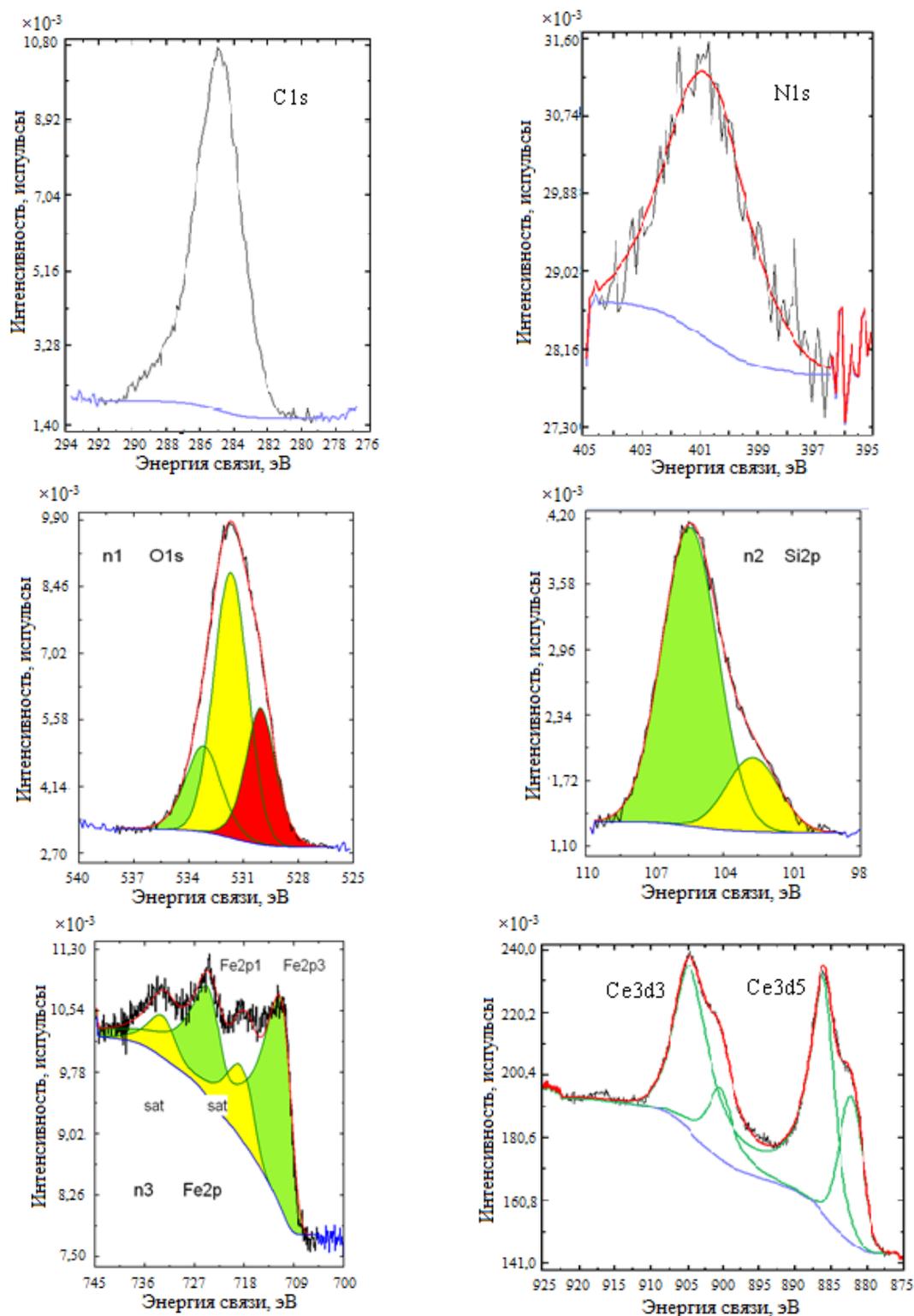


Рис. 7. Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры кремнийорганического и кремнийорганического церийсодержащего покрытия.

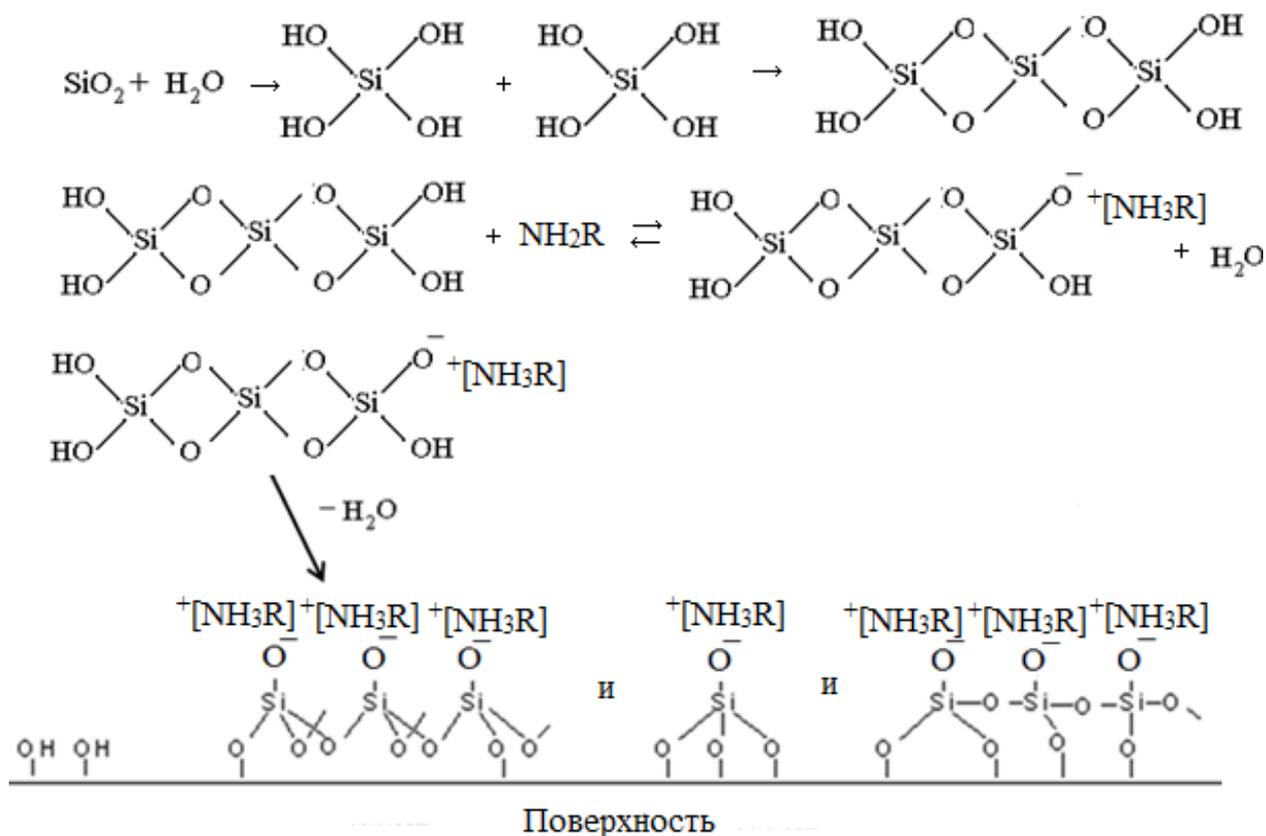


Рис. 8. Механизм образования связи кремнийорганического покрытия с металлической поверхностью.

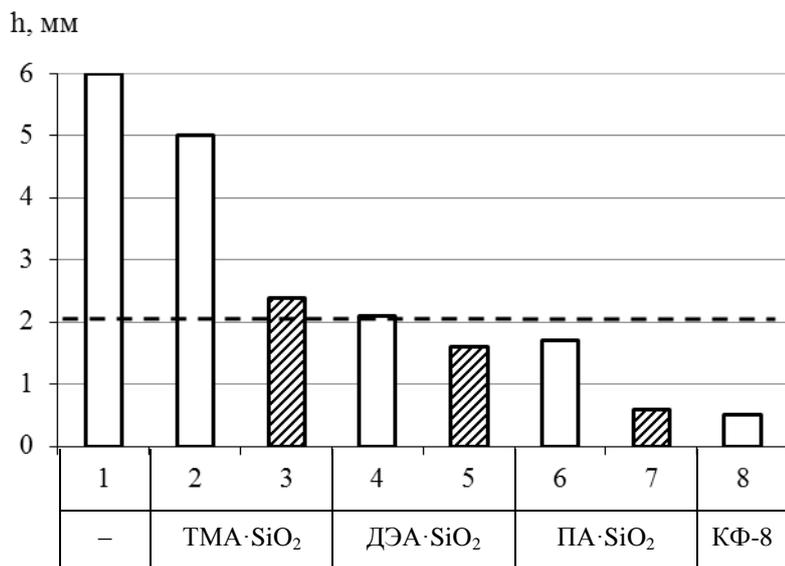


Рис. 9. Результаты коррозионных испытаний стальных окрашенных образцов:

а – без адгезионного подслоя; б, в, г, д, е, ж – с кремнийорганическим адгезионным подслоем; з - с фосфатным адгезионным подслоем.

- кремнийорганическое Пк;
- кремнийорганическое церийсодержащее Пк.

Проведенные циклические коррозионные испытания показали, что наилучшие защитные свойства проявляют образцы с адгезионным подслоем, сформированным в растворе силиката пропаноламина: ширина распространения коррозии от надреза не превышает 0,5 мм для церийсодержащих покрытий, 1,6 мм – для Пк, не содержащих церий (рис. 9 и рис. 10).

С учетом полученных результатов для разработки технологии был выбран раствор на основе силиката пропаноламина ПА·nSiO<sub>2</sub>, выявлены основные закономерности формирования покрытия в нем,

определены оптимальный состав раствора и режим процесса: концентрация раствора 10-20 г/л;  $n = 1$ ,  $pH = 10$ ;  $\tau = 1$  мин;  $t_{\text{раствора}} = 45-55^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{\text{сушки}} = 150-160^{\circ}\text{C}$ ; позволяющие получать адгезионные покрытия, удовлетворяющие предъявляемым требованиям.

Экспериментально определен расход компонентов в процессе формирования покрытия:  $0,4-0,8 \text{ г/м}^2$  – раствора силиката пропаноламина,  $0,8 - 1,1 \text{ г/м}^2$  церия в пересчете на металл. Отработан режим корректировки раствора в ходе его эксплуатации.

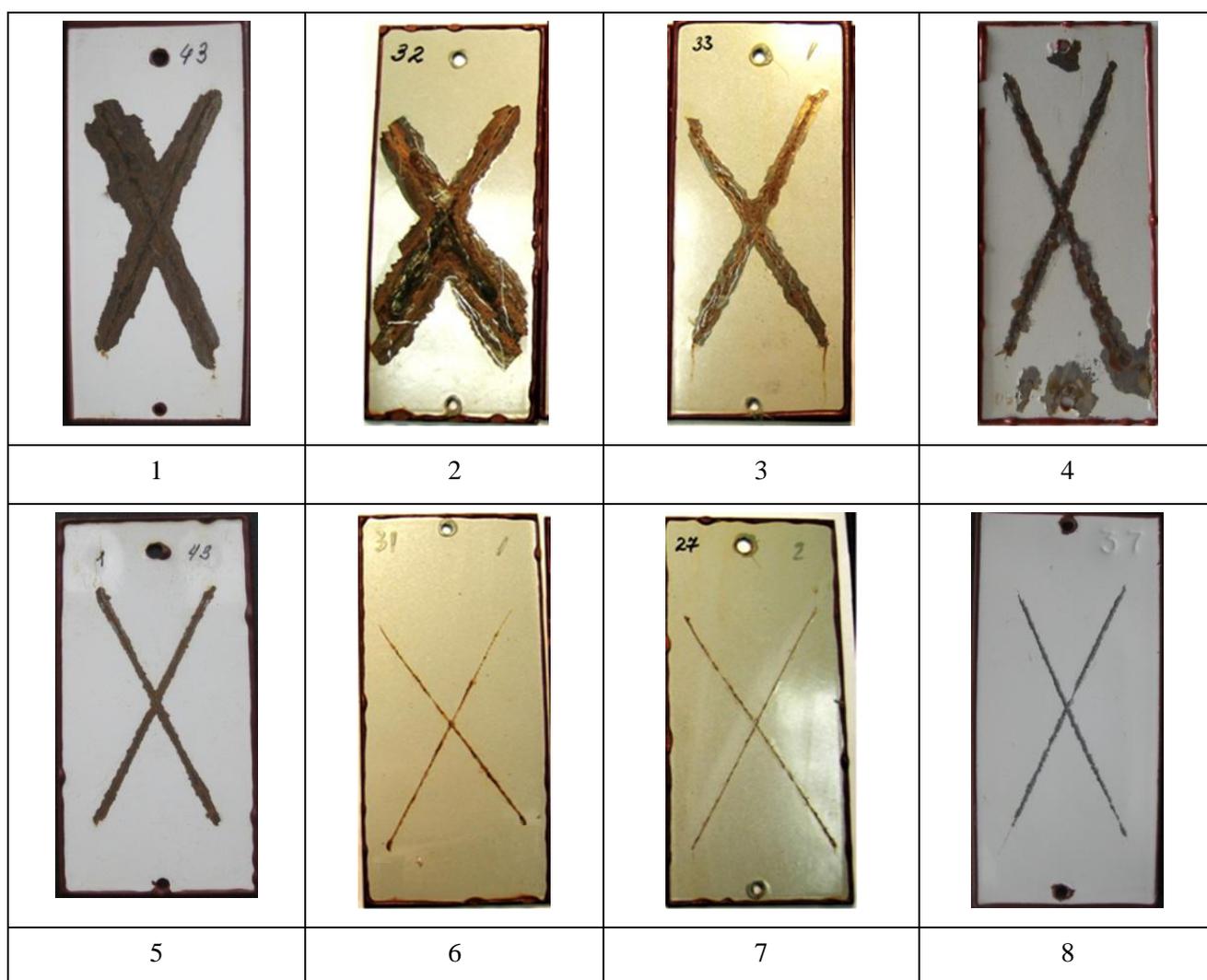


Рис. 10. Фотографии образцов после коррозионных испытаний (SCAB – тест).  
Описание образцов см. рис.9.

#### Основные выводы:

1. Разработан раствор для формирования кремнийорганических покрытий, содержащий 1,0-1,5 г/л гидролизованного N-бета-аминоэтил- гамма-аминопропилтриметоксисилана (аминосилана А-1120) и 1,65-2,6 г/л гексафторциркониевой кислоты  $\text{H}_2\text{ZrF}_6$ , позволяющий формировать в течение 1-3 мин при температуре раствора  $20-30^{\circ}\text{C}$  и температуре последующей сушки  $110-150^{\circ}\text{C}$  покрытия, удовлетворяющие по защитной способности и адгезии требовани-

ям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП. Определен расход компонентов раствора в процессе формирования покрытия и отработан режим корректировки, обеспечивающий длительную эксплуатацию раствора.

2. Циклические коррозионные испытания (SCAB-test) окрашенных стальных и алюминиевых образцов показали, что лакокрасочные покрытия в сочетании с адгезионным кремнийорганическим подслоем, сформированным в растворе аminosилана А-1120, удовлетворяют предъявляемым требованиям - ширина распространения коррозии от надреза не превышает 2,0 мм после 1000 часов испытаний. Установлено, что по коррозионным характеристикам кремнийорганические покрытия сопоставимы с кристаллическими адгезионными фосфатными покрытиями.

3. Показана возможность формирования кремнийорганических покрытий из растворов на основе азотсодержащих силикатов, синтезируемых из диоксида кремния и органического азотсодержащего соединения из ряда четвертичных аммонийных оснований или аминоспиртов.

4. Выявлено, что в составе кремнийорганического покрытия, сформированного в растворе на основе диоксида кремния и органического азотсодержащего соединения, присутствуют протонированные атомы азота, что подтверждает образование азотсодержащих силикатов в растворе.

5. Показано, что защитная способность кремнийорганических покрытий зависит от величины силикатного модуля азотсодержащих силикатов, в растворах которых они формируются, с увеличением значения силикатного модуля, защитная способность покрытий снижается.

6. Установлено, что защитная способность кремнийорганических покрытий возрастает с увеличением температуры сушки, а оптимальным является интервал 110-130°C - для растворов гидролизованых триалкоксисиланов, 150-160°C - для растворов азотсодержащих силикатов.

7. Выявлено, что влагостойкость покрытий зависит от природы азотсодержащего силиката и возрастает в ряду: ТМА→ДЭА→ПА

8. Показано, что последующая обработка покрытий в растворе, содержащем 1,6-3,2 г/л Се (III) в течение 1-3 мин с последующей сушкой при температуре 150°C повышает как защитную способность, так и влагостойкость покрытий. Например, защитная способность покрытий, полученных в растворах на основе силиката пропаноламина, возрастает с 23 до 50 сек, а влагостойкость возрастает на 5%.

9. С помощью РФЭС и ИК спектров Фурье выявлены связи Me-O, Si-O и Si-O-Me свидетельствующие, вероятно, о наличии химических связей между покрытием и металлом основы. Предложен механизм формирования покрытий в растворах силикатов азотсодержащих соединений.

10. Установлено, что формирующиеся покрытия отличаются равномерностью и пористостью и имеют толщину 70-150 нм.

11. Циклические коррозионные испытания (SCAB-test) окрашенных стальных образцов показали, что наилучшие защитные свойства проявляют образцы с адгезионным подслоем, сформированным в растворе силиката пропаноламина: ширина распространения коррозии от надреза не превышает 0,5 мм для церийсодержащих Пк, 1,6 мм – для Пк, не содержащих ионов церия.

12. Разработан раствор для формирования покрытий, содержащий 10-20 г/л ПА•SiO<sub>2</sub>; позволяющий при pH = 10 и температуре раствора 45-55°C и температуре последующей сушки 150-160°C осаждать в течение 1 мин на стальной поверхности покрытия, удовлетворяющие по защитной способности и адгезии требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП. Определен расход компонентов в процессе формирования покрытия и отработан режим корректировки, обеспечивающий длительную эксплуатацию раствора.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

##### **Статьи**

1. Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Калинкина А.А., Меньшиков В.В., Ваграмян Т.А. Осаждение защитных покрытий из водных растворов силикатов органических оснований четвертичного аммония // Коррозия: материалы, защита. М., 2010. № 10. С. 42-47.

2. Кулюшина Н.В., Акимова Е.Ф., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Аснис Н.А. Подготовка металлической поверхности с помощью кремнийорганических покрытий // Практика противокоррозионной защиты. М., 2011. № 4 (62). С. 6-11.

##### **Патенты**

1. Заявка на патент № 2011123481 от 10.06.2011 (положительное решение о выдаче патента на изобретение от 24.09.2012 г).

##### **Тезисы**

1. Кулюшина Н.В., Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Разработка процесса нанесения адгезионных кремнийсодержащих покрытий на стальную поверхность // Тез. Докл. 7-ой Международной Конф «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании». – Москва, СК «Олимпийский», 2010. – С. 53-54.

2. Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А. Исследование процесса нанесения защитных кремнийорганических покрытий на стали. Успехи в химии и химиче-

ской технологии: сб. научных тр. Том XXIV, № 9 (114). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2010. – С. 58-61.

**3.** Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Меньшиков В.В., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Разработка процесса нанесения защитных адгезионных покрытий из растворов на основе этаноламинов и диоксида кремния на стальную поверхность. // Технология лакокрасочных покрытий: сборник научных трудов / Науч.-исслед. ин-т лакокрасоч. покрытий с опыт. машиностроит. заводом «Виктория»; [редкол.: В.В. Меньшиков и др.]. – М.: Пейнт-Медиа, 2011. – С. 57-60.

**4.** Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. Адгезионные кремнийсодержащие покрытия под ЛКП. // Тез. докл. Международной конф. памяти Г.В. Акимова «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии». – М., 2011. – С. 104.

**5.** Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А. Защитные адгезионные покрытия на основе кремнийорганических соединений. Успехи в химии и химической технологии: сб. научных тр. Том XXV, № 9 (125). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – С. 99-100.

**6.** Кулюшина Н.В., Акимова Е.Ф., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Быков Е.Д. Формирование защитных адгезионных слоев на стальной поверхности // Технология лакокрасочных покрытий: сборник научных трудов / Науч.-произв. об-ние «Лакокраспокрытие»; [редкол.: В.В. Меньшиков и др.]. – М.: Пейнт-Медиа, 2012. – С. 114-119.