

УДК 620.197.3

## **Парогазовое осаждение полимерных плёнок на основе силанов для защиты от коррозии алюминиевого сплава АМгЗ.**

**Ю.Б. Макарычев, Ю.А. Кузенков, Д.О. Чугунов, О.Ю. Графов и  
А.Д. Алиев**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Ленинский пр., д.31/4,  
E-mail: [osvpkz@outlook.com](mailto:osvpkz@outlook.com)*

### **Аннотация**

Кремнийорганические грунтовки на основе силанов часто используют для повышения адгезии между поверхностью металла и лакокрасочным покрытием. Вместе с тем, возможно нанесение полимерных плёнок из органосиланов с помощью парогазового осаждения. Эта методика позволяет получать равномерные тонкие полимерные слои с высокими барьерными свойствами. В настоящей работе были исследованы адсорбция и полимеризация винилтриметоксисилана на поверхности алюминиевого сплава АМгЗ в присутствии паров воды и этиленгликоля. Показано, что этиленгликоль является эффективным промотором полимеризации за счёт сшивки гидроксильных и этанольных групп при поликонденсации молекул силана и этиленгликоля на поверхности металла. С помощью рентгенофотоэлектронного микроанализа и коррозионно-электрохимических методов были изучены защитные свойства полученных полимерных плёнок и их взаимодействие с исходной поверхностью алюминиевого сплава АМгЗ и оксидированной в конвертирующем составе ИФХАНАЛ-2. Показано, что пропитка оксидных покрытий органосиланами методом парогазового осаждения существенно повышает их коррозионную стойкость.

**Ключевые слова:** алюминий, конверсионные покрытия, питтинговая коррозия, ингибиторы коррозии, силаны, парогазовое осаждение, полимерные плёнки

Поступила в редакцию 17.04.2024 г.; После доработки 17.05.2024 г.; Принята к публикации 17.05.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-2-108-121](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-2-108-121)

### **Введение**

Для защиты алюминиевых и магниевых сплавов от атмосферной коррозии обычно применяют лакокрасочные покрытия (ЛКП), которые наносят на гладкую или оксидированную поверхность. Часто для обеспечения хорошей адгезии ЛКП применяют электрохимическое оксидирование алюминия [1, 2]. Анодные

покрытия имеют микропористую структуру и вследствие этого обладают высокой адсорбционной способностью, что повышает адгезию ЛКП к поверхности деталей. Наряду с электрохимической обработкой применяется и химическое оксидирование [3, 4]. Плёнки, получаемые при химическом оксидировании алюминия, уступают по эксплуатационным характеристикам анодным, однако они имеют технологические и экономические преимущества.

Значительное количество ЛКП не имеет в своем составе веществ, способных к химическому взаимодействию с металлами, поэтому применяют грунтовки, имеющие в своем составе химически активные вещества. Для этих целей в последнее время часто используют кремнийорганические соединения на основе органосиланов [5, 6]. Высокая химическая активность органосиланов по отношению к металлам, спиртам и карбоновым кислотам связана с наличием силанольных групп  $-\text{Si}(\text{OH})_n$ , которые участвуют в реакциях поликонденсации и образования полимерных покрытий. Образование полимерных покрытий на алюминии из водных растворов и их антикоррозионные свойства хорошо изучены [7–9]. Однако проведенные нами исследования [10] показали высокую эффективность защиты меди и стали полимерными покрытиями, которые были получены при конденсации органосиланов из парогазовой фазы. Летучие ингибиторы коррозии широко применяются для защиты металлов от воздействия агрессивной среды [11–13]. Механизм действия этих ингибиторов основан на образовании тонкого хемосорбционного слоя молекул на поверхности металлов. Преимуществами таких технологий является возможность получать равномерные покрытия на гладких и пористых подложках, обладающие хорошей адгезией и высокими барьерными свойствами. Поэтому парогазовое осаждение органосиланов даёт возможность нанесения покрытий заданной толщины и хорошей химической активностью к ЛКП, а также к стенкам пористых покрытий. Представляет научный и прикладной интерес исследовать возможность парогазового модифицирования пор химически оксидированного алюминия с целью улучшения механических свойств конверсионных покрытий и адгезионных связей ЛКП с поверхностью металла.

## Методика эксперимента

### *Получение конверсионных покрытий*

Конверсионные покрытия и полимерные плёнки на основе силана получали на образцах алюминиевого сплава АМг3 размером 50×25 мм. Состав сплава приведён в Таблице 1.

**Таблица 1.** Содержание легирующих элементов (%масс) в сплаве АМг3 по ГОСТ 4784 – 97.

Сплав	Al	Mg	Fe	Si	Mn	Zn	Cu	Ti	Примеси
АМг3	93,8–96,0	3,2–3,8	до 0,5	0,5–0,8	0,3–0,6	до 0,2	до 0,1	до 0,1	0,1

Образцы шлифовали наждачной бумагой разной зернистости, обезжировали

этанолом, травили 1 мин в 10%–ном растворе NaOH ( $t=65-67^{\circ}\text{C}$ ), промывали горячей дистиллированной водой, осветляли 3 мин в 50%–ном растворе  $\text{HNO}_3$ , снова промывали водой и сушили. После выдержки в течение суток в эксикаторе над хлористым кальцием образцы взвешивали на аналитических весах ( $\pm 0,0001\text{г}$ ), а затем погружали в щелочной конвертирующий раствор ИФХАНАЛ-2 ( $t=80^{\circ}\text{C}$ ) [3, 14]. После оксидирования образцы вынимали из раствора, промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе при комнатной температуре не менее 12 ч и взвешивали.

Толщину конверсионных покрытий в мкм оценивали по потере массы образца с покрытием после 15 мин. травления образцов в стандартном хроматно–фосфатном растворе (20 г/л  $\text{CrO}_3$  и 50 г/л  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при  $t=80^{\circ}\text{C}$ ). Далее образцы промывали дистиллированной водой, сушили и через сутки взвешивали. Толщину покрытий ( $h$ ), мкм рассчитывали по формуле (с учетом поправки на образцы–свидетели):

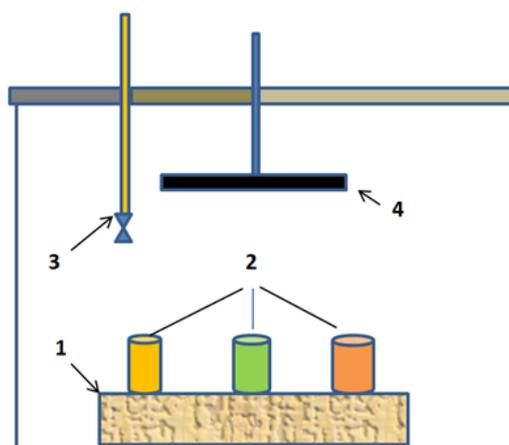
$$h = \frac{m_0 - m_n}{S_{\text{обр}} \cdot \rho} \cdot 10^7$$

где  $m_0$  – масса образца с покрытием, г;  $m_n$  – масса образца после снятия покрытия, г;  $\rho$  – плотность покрытия, г/см<sup>3</sup>;  $S_{\text{обр}}$  – площадь покрытия на образце, см<sup>2</sup>.

Толщина полученных оксидных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ составляла 0,2–0,4 мкм.

#### *Получение полимерных плёнок на основе силанов*

Обработка образцов в парах органосиланов проводилась в герметичной камере (Рисунок 1), снабженной дисковым нагревателем для испарения рабочих растворов.



**Рисунок 1.** Камера для нанесения покрытий: 1 – дисковый нагреватель, 2 – мерные цилиндры, 3 – термометр, 4 – держатель образцов.

В мерные цилиндры помещались азеотропные смеси. Количество жидкостей в цилиндрах измерялось до и после паровой обработки образцов. Для

создания оптимального состава паровой фазы применялись азеотропные смеси, состав и параметры которых приведены в таблице 2. В таблице 3 указано количество и свойства смесей во время нанесения полимерных плёнок в камере.

**Таблица 2.** Состав и параметры азеотропных смесей, используемых для нанесения полимерных плёнок из парогазовой смеси.

Состав смесей	Концентрация вещества в парах, %масс	Температура кипения, °С	Плотность d, г/см <sup>3</sup>
Этиленгликоль+40% толуол	38,6	110,8	1,08
Винилтриметоксилан (ВС)+20% бутанол	44,0	108,5	0,94
H <sub>2</sub> O+70% этиленгликоль	83,5	112,3	0,96

**Таблица 3.** Парциальные давления и другие параметры компонентов азеотропных смесей в камере при осаждении плёнок при 120°С в течение 60 минут.

Состав смесей	Количество смеси в цилиндре, мл	Общие потери вещества при испарении, мл	Потери компонентов смеси, мл	Парциальные давления компонентов в камере, атм.	Мольная доля в 1 мл раствора
Этиленгликоль+ +40% толуол	2	0,7	0,58	0,35	0,032
ВС+20% бутанол	10	5,0	2,20	0,13	0,012
H <sub>2</sub> O+70% этиленгликоль	5	3,4	1,31	0,24	0,023

Потери компонентов в смеси рассчитывались по формуле

$$V_{\text{потерь}} = \frac{V_{\text{сумм}} \cdot C_{\text{сумм}}}{100}$$

где  $V_{\text{сумм}}$  – общие потери вещества при испарении, мл;  $C_{\text{сумм}}$  – концентрация вещества в смеси, %масс.

Исходя из предположения, что для развития полимерной цепи на одну молекулу ВС необходимо иметь 2 молекулы этиленгликоля и три молекулы H<sub>2</sub>O соотношение компонентов ВС/ этиленгликоль / H<sub>2</sub>O в мерных цилиндрах должно быть, как 1/2/3 в мольных долях. Мольная доля ВС перешедшего из испарителя в газовую фазу определялась по формуле:

$$n_x = \frac{V_{\text{сумм}} \cdot d}{N_x}$$

где  $V_{\text{сумм}}$  – общие потери вещества при испарении, мл;  $d$  – плотность смеси, г/см<sup>3</sup>;

$n_x$  – молярная масса смеси, г/моль.

Парциальное давления ВС в рабочей камере объемом 3 л при  $t=120^\circ\text{C}$ , для значения  $n_x=0,012$  можно рассчитать по формуле:

$$P_{\text{BC}} = mRT/\mu V = n_x \cdot 0,0821 \cdot 393/3 = 0,13 \text{ атм.}$$

### *Электрохимические исследования*

Анодные поляризационные кривые получали с помощью потенциостата IPC-Pro MF на образцах с покрытиями (рабочая поверхность  $0,5 \text{ см}^2$ ) в боратном буферном растворе (рН 7,4), содержащем 0,01 М NaCl, в стандартной электрохимической ячейке при  $t=20\pm 2^\circ\text{C}$ . Вспомогательным электродом служил пирографит. Поляризацию электродов (1 мВ/с) начинали с потенциала коррозии после 15–20 мин экспозиции их в исследуемом растворе.

Импедансные исследования образцов с покрытиями проводили с помощью потенциостата IPC-Pro MF с блоком импеданса FRA-2 (Россия) в диапазоне частот 60000–0,01 Гц с амплитудой гармонического сигнала 10 мВ. Рабочий электрод с покрытием ( $S=0,5 \text{ см}^2$ ) и вспомогательный (Pt,  $50 \text{ см}^2$ ) располагались в ячейке коаксиально. Импедансные спектры рабочего электрода получали при его стационарном потенциале в боратном буферном растворе с рН 7,4. На основе полученных данных подбиралась оптимальная эквивалентная схема. С помощью специально разработанного программного обеспечения Dummy Circuits Solver были рассчитаны номиналы эквивалентных элементов схемы. Диаграммы Найквиста и Боде были построены с использованием программного обеспечения ZMonitor.

### *Методы микроанализа*

Рентгенофотоэлектронные спектры (РФЭС) регистрировали с помощью рентгенофотоэлектронного спектрометра Omicron+ (ФРГ). Давление в камере анализатора не превышало  $10^{-8}$  Торр. В качестве источника использовали излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена равной 20 эВ. Энергию связи электронов ( $E_{\text{св}}$ ), выбиваемых с внутренних оболочек атомов, калибровали по РФЭ пику Cls электронов, энергия связи которого принималась равной 285,0 эВ и который обусловлен осевшими слоями паров диффузионного масла. Для количественной оценки были использованы сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, взятые из работы [15]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фона по методу Ширли [16] и путем подгонки наблюдаемых пиков кривыми Гаусса со вкладом компоненты Лоренца.

Для получения информации о толщинах слоев, сформированных на поверхности, использовалась программа MultiQuant [17], выбраны сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, приведенных Скофилдом [15]. Для расчёта толщин слоёв использовали значения длин свободного пробега электронов (или средние коэффициенты затухания),

рассчитанные по методу, предложенному Кампсоном и Сихом [18].

Изображения сканирующего электронного микроскопа были получены на микроскопе JSM-6400 с интенсивностью электронного пучка 20 кэВ. Разрешающая способность микроскопа при максимальном увеличении составляла 0,5 мкм. Анализ элементного состава проводился с помощью анализатора WinEDS EUMEX (Германия). Толщина покрытий определялась с помощью алгоритма коррекции ZAF для К-соотношений.

### Коррозионные испытания

Коррозионные испытания покрытий проводили в камере влажности при 100% относительной влажности и  $t = 65^\circ\text{C}$ .

### Результаты и их обсуждение

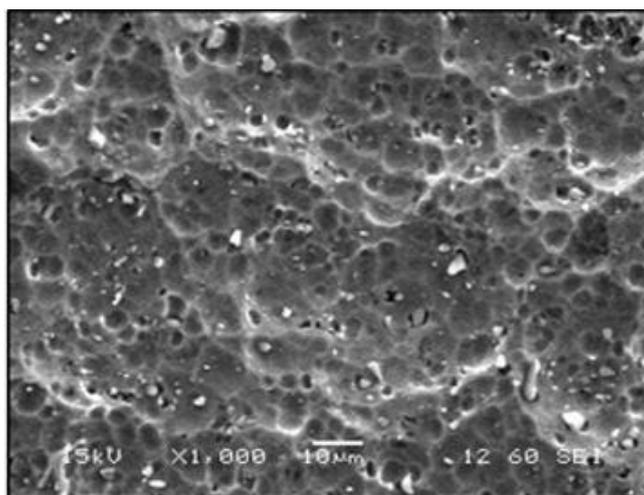
Основной проблемой парогазового нанесения полимерных покрытий является низкие парциальные давления паров органосиланов и высокие температуры кипения. Выровнять парциальные давления компонентов смеси можно с помощью азеотропных смесей. В качестве основных компонентов полимеробразующих смесей были выбраны винилтриметоксисилан (ВС) и этиленгликоль (ЭГ). Эти химические соединения имеют в своем составе пять функциональных групп способных участвовать в реакциях полимеризации и химического взаимодействия с поверхностью металлов и ЛКП. Для решения поставленной задачи необходимо использовать азеотропные смеси с компонентами полимеробразующих композиций позволяющие обеспечить высокие парциальные давления при относительно низких температурах ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ).

Химический состав полимерной пленки, полученной на необработанной поверхности алюминиевого сплава АМг3, был изучен с помощью РФЭС (таблица 4). В соответствии с этими данными, молекулы ВС и ЭГ присутствуют в полимерном покрытии в эквивалентном количестве. Соединений алюминия в составе покрытия обнаружено не было. Это указывает на то, что алюминий на границе с полимерным покрытием находится в пассивном состоянии. РФЭС исследования границы металл/покрытие на начальных стадиях формирования полимерной плёнки показали, что при нанесении покрытий толщиной 8–10 нм происходит незначительное окисление алюминия с образованием гидроксида алюминия. Таким образом, парогазовое осаждение органосиланов происходит на пассивную поверхность, а химический состав покрытий соответствуют силоксановым полимерным покрытиям.

**Таблица 4.** Химический состав и толщина полимерного покрытия после обработки образцов сплава АМг3 в парах ВС и ЭГ при  $120^\circ\text{C}$  в течение 60 минут.

Полимерное покрытие	Состав покрытия, %ат					Толщина, нм
	–Si– (OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	–Si(OH)	–O–Si–O–	HO– CH=	–CH–	
ВС+ЭГ	2,4	5,6	3,8	28,5	24,1	140±10

При химическом оксидировании алюминиевого сплава АМгЗ на его поверхности формируется плотная структура с точечными дефектами в виде пор, размером 5–10 мкм (Рисунок 2). В таблице 5 приведён химический состав оксидного покрытия на алюминии до и после нанесения полимерной плёнки из органосиланов. Для получения корректных результатов после осаждения полимерного покрытия образцы выдерживались в печи при  $t=150^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин. для удаления влаги и летучих компонентов смеси. Из результатов, приведенных в таблице 5, видно, что происходит адсорбция органосиланов на поверхности и в объёме оксидного покрытия.



**Рисунок 2.** Микрофотография поверхности оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2 на сплаве АМгЗ.

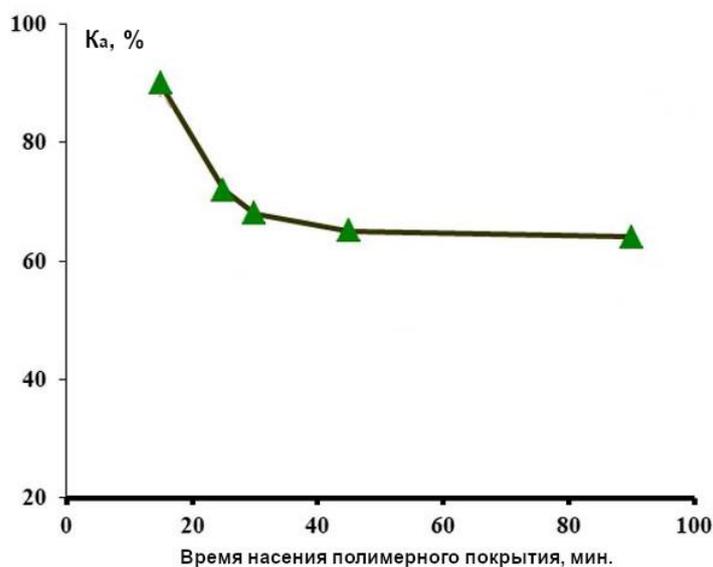
**Таблица 4.** Содержание элементов в оксидном покрытии и после его обработки в парогазовой смеси органосилана по данным РФЭС. Кислород (остальное) не указан.

Покрытие	Содержание элементов в покрытии, % ат			
	Al	Mg	Si	C
Оксидное покрытие ИФХАНАЛ-2	49,7	1,5	1,2	21,4
ИФХАНАЛ-2 + полимерная плёнка	28,7	1,5	7,2	32,4

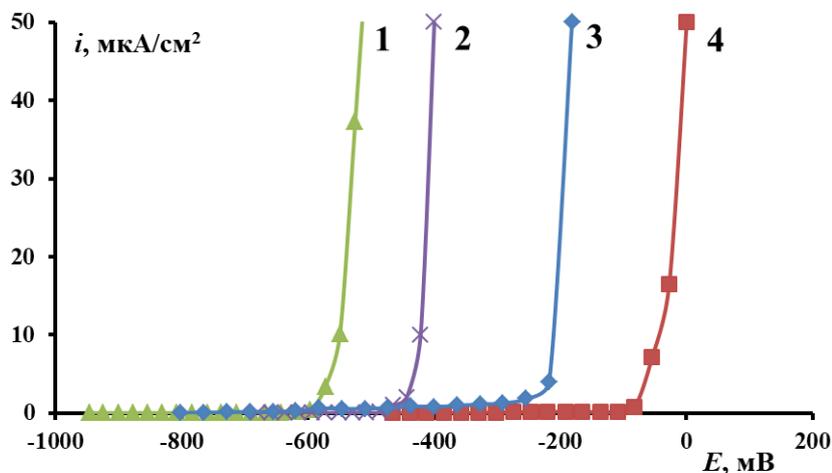
Сопоставляя  $K_{\alpha}$ -отношение Al, которое представляет собой отношение между интенсивностью сигнала для Al на образце с покрытием и интенсивностью – для образца без покрытия, для разного времени нанесения полимерного покрытия была определена скорость заполнения оксидной плёнки продуктами полимеризации. По мере роста полимерной плёнки интенсивность излучения от подложки падает и при полном насыщении наблюдается плато на зависимости  $K_{\alpha}$ -отношения от времени (Рисунок 3). Используя полученные данные можно определить время необходимое для формирования полимерной плёнки для полного заполнения пор оксидного покрытия. Оно составляет ~60 мин.

РФЭС исследования на образцах алюминиевого сплава АМгЗ без оксидного покрытия показали, что на поверхности алюминия при парогазовом осаждении

органосилана в течение 60 мин. формируется полимерная пленка толщиной  $140 \div 160$  нм. По данным поляризационных измерений она слабо защищает подложку в хлоридном растворе (Рисунок 4). При небольшой поляризации сплава от потенциала коррозии ( $E_{корр}$ ) наблюдается резкое увеличение анодного тока растворения без пассивации электрода. На образце с оксидным покрытием появляется область пассивного состояния, но потенциал питтингообразования ( $E_{пт}$ ) не увеличивается в сравнении с электродом без покрытия. Нанесение силановой плёнки на поверхность такого электрода приводит к существенному увеличению  $E_{пт}$ , но больший эффект от силана достигается при предварительном химическом оксидировании подложки. В этом случае  $E_{пт}$  увеличивается на 0,15 В относительно образца без оксидной плёнке.

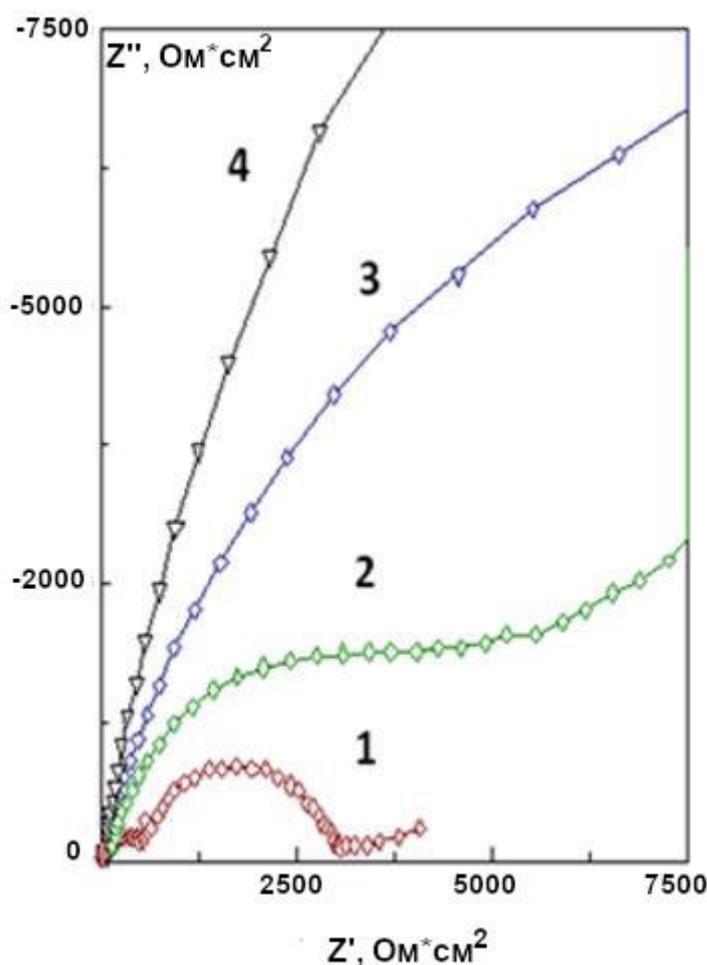


**Рисунок 3.** Изменение величины  $K_a$  от времени выдержки образцов с оксидным покрытием в камере с парогазовой смесью органосилана.



**Рисунок 4.** Анодные поляризационные кривые на сплаве АМг3 в боратном буферном растворе, содержащем 0,01М NaCl (рН 7,4): 1 – для исходной поверхности, 2 – оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, 3 – полимерного покрытия из органосилана, 4 – ИФХАНАЛ-2 + полимерное покрытие.

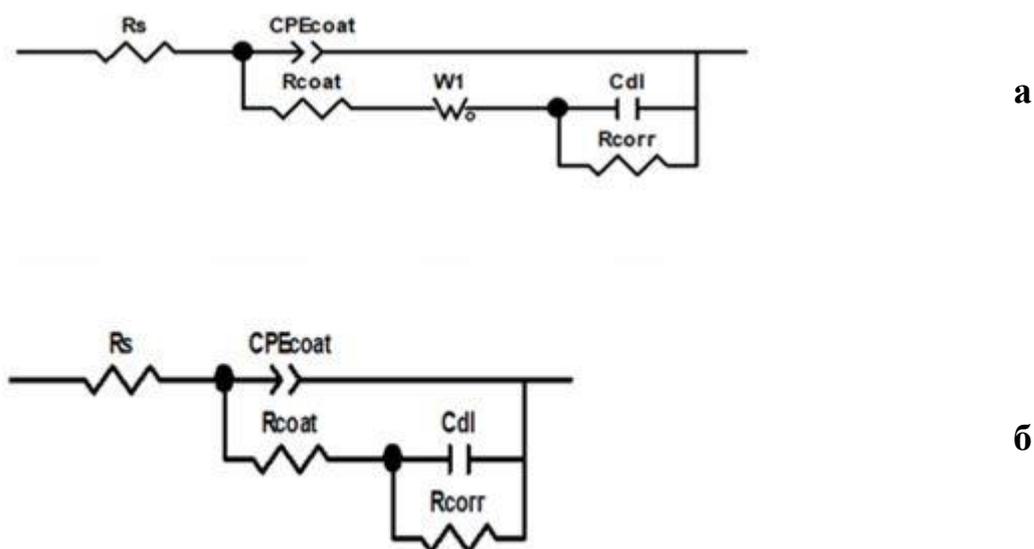
На рисунке 5 показаны диаграммы Найквиста для исследованных покрытий. Годограф исходной поверхности без покрытия имеет вид симметричной полуокружности с небольшим прямолинейным лучом в низкочастотной области, связанный с шероховатостью поверхности. Для оксидной плёнки годограф на диаграмме Найквиста имеет вид симметричной полуокружности в высокочастотной области и прямолинейного участка при низких частотах менее 100 Гц. Такой вид годографа характерен для пористых покрытий с диффузионными ограничениями и соответствует импедансу Варбурга. На образцах без оксидной плёнки и с полимерной плёнкой годограф на диаграмме Найквиста приобретает вид полуокружности с более высокими значениями мнимой и действительной составляющими импеданса, что указывает на увеличение сопротивления переносу заряда. При последовательном нанесении оксидной и полимерной плёнки пористость покрытия уменьшается, а симметричная полуокружность трансформируется в вертикальную дугу, характерную для полимерных покрытий с высокими защитными свойствами.



**Рисунок 5.** Диаграмма Найквиста на сплаве АМг3 в боратном буферном растворе (рН 7,4): 1 – для исходной поверхности, 2 – оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, 3 – полимерного покрытия из органосилана, 4 – ИФХАНАЛ-2 + полимерное покрытие.

Для расчета параметров графиков Найквиста использовались две

эквивалентные схемы, представленные на рисунке 6. В таблице 5 приведены данные расчета элементов эквивалентных схем для исследуемых покрытий. Они позволяют сделать вывод о высоких защитных свойствах полимерных покрытий на исходной и оксидированной поверхности сплава АМг3. На исходной поверхности сплава формируется сплошная силоксановая плёнка, омическое сопротивление переноса заряда которой составляет  $\sim 1,1 \times 10^5$  Ом·см<sup>2</sup>, что соизмеримо с сопротивлением лакокрасочных покрытий. Оксидирование значительно, более, чем в 2 раза увеличивает значение сопротивления, а значит и защитные свойства полимерной плёнки. Это происходит за счёт того, что продукты полимеризации паров силана и этиленгликоля, вероятно, не только осаждаются на поверхности оксидного покрытия, но и заполняют его микропоры.

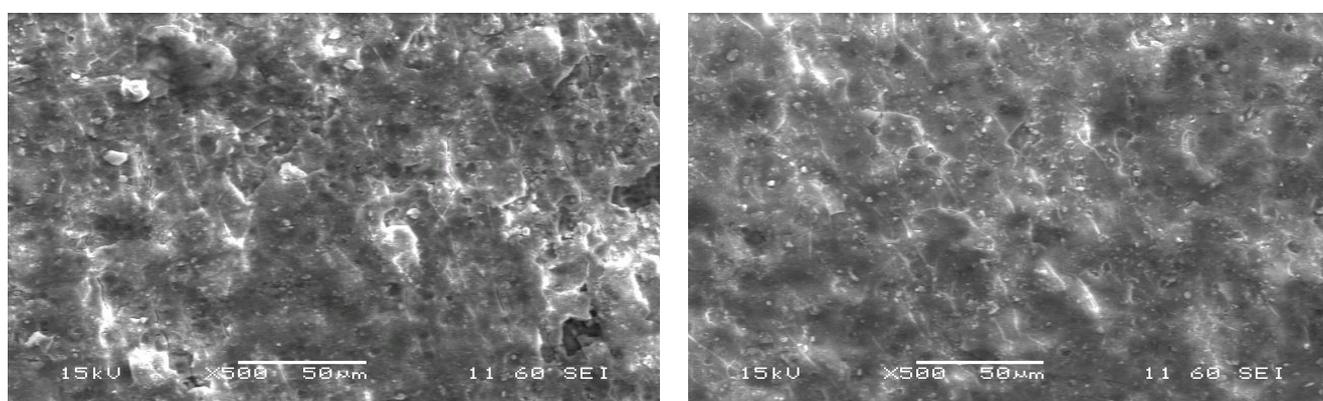


**Рисунок 6.** Эквивалентная схема импеданса для образцов : (а) – для оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2, (б) – для полимерной плёнки на исходной поверхности и на оксидном покрытии, где  $R_s$  – сопротивление электролита;  $CPE_{coat}$  – элемент постоянной фазы;  $R_{coat}$  – омическое сопротивление покрытия;  $C_{dl}$  – ёмкость двойного электрического слоя на границе металл/покрытие;  $R_{corr}$  – сопротивление электрохимической реакции;  $W_1$  – импеданс Варбурга.

**Таблица 5.** Результат расчёта импедансных измерений для выбранных эквивалентных схем.

Покрытие	Данные для эквивалентной схемы				
	$R_{coat}$ , кОм·см <sup>2</sup>	$R_{corr}$ , кОм·см <sup>2</sup>	$C_{dl}$ , μF·см <sup>2</sup>	$CPE_{coat}$ , μFм <sup>2</sup>	$W_1$ , кОм·см <sup>2</sup>
Оксидное покрытие ИФХАНАЛ-2.	8,6	4,5	9,8	0,21	47,3
ИФХАНАЛ-2+BC	265,7	68,1	0,11	0,0046	–
Полимерная плёнка BC	110,6	44,8	0,34	0,057	–

Коррозионные испытания в камере тепла и влаги подтверждают данные поляризационных исследований. На рисунке 7 показаны изображения поверхности образцов со сканирующего электронного микроскопа после 6 суток выдержки образцов с покрытиями в этой камере при температуре 65°C. Существенные повреждения поверхности после таких испытаний наблюдаются на образцах без оксидного покрытия с полимерной плёнкой. Видно, что коррозионные повреждения носят локальный характер в местах разрыва полимерных плёнок, которые образуются из-за внутренних напряжений и инородных включений. На образцах с оксидным покрытием и полимерным покрытием таких коррозионных дефектов не наблюдается. Таким образом, пропитанные с помощью парогазового осаждения ВС оксидированные покрытия на алюминиевом сплаве АМг3 обладают хорошими барьерными свойствами против проникновения коррозионных компонентов к поверхности металла.



а

б

**Рисунок 7.** Микрофотографии поверхности полимерной плёнки ВС на исходной поверхности сплава АМг3 (а) и поверх оксидного покрытия ИФХАНАЛ-2 (б) после коррозионных испытаний в камере влажности.

## Выводы

1. Разработаны составы азеотропных смесей, позволяющие уравнивать парциальные давления основных компонентов парогазовой смеси и получать качественные полимерные слои на основе винилтриметоксилана.
2. Показано, что винилтриметоксилан эффективно адсорбируется из парогазовой фазы на поверхности оксидированного сплава АМг3, заполняя поры, примерно, в течение 1 часа обработки.
3. Электрохимические и коррозионные испытания показали, что оксидированные покрытия на сплаве АМг3 с полимерными плёнками из винилтриметоксилана обладают высокими барьерными свойствами против диффузии коррозионноактивных веществ к поверхности металла.

## Список литературы

1. G. Yoganandan and J.N. Balaraju, Synergistic effect of V and Mn oxyanions for the corrosion protection of anodized aerospace aluminum alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2014, 252, 15, 35–47 doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.04.062](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.062)

2. O. Zubillaga, F.J. Cano, I. Azkarate, I.S. Molchan, G.E. Thompson and P. Skeldon, Anodic films containing polyaniline and nanoparticles for corrosion protection of AA2024T3 aluminium alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 2009,203(10–11), 1494–1501 doi: [10.1016/j.surfcoat.2008.11.023](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.11.023)
3. Ю.А. Кузенков, С.В. Олейник, Н.П. Нырков и И.А. Архипушкин, Ультратонкие конверсионные покрытия на алюминиевом сплаве АМгЗ. Ч. II. Модификация покрытия для его применения в качестве праймера под порошковую краску, *Коррозия: материалы, защита*, 2021, 7, 36–41 doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-7-36-41](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-7-36-41)
4. R.del Olmo, M. Mohedano, E. Matykina and R. Arrabal, Permanganate loaded Ca-Al-LDH coating for active corrosion protection of 2024-T3 alloy, *Corros. Sci.*, 2022, 198, 110144 doi: [10.1016/j.corsci.2022.110144](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110144)
5. Z. She, Q. Li, S. Wang, F. Luo, F. Chen and L. Li, Inhibiting and healing effects of potassium permanganate for silane films, *Thin Solid Films*, 2013, 539, 139–144 doi: [10.1016/j.tsf.2013.05.099](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.05.099)
6. M. Zhang, J. Lu, P. Li, X. Li, G. Yuan and Y. Zuo, Construction of high-efficiency fixing structure of waterborne paint on silicate-modified poplar surfaces by bridging with silane coupling agents, *Prog. Org. Coat.*, 2022, 167, 106846 doi: [10.1016/j.porgcoat.2022.106846](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106846)
7. Wim J. Van Ooij, V. Subramanian and C. Zhang, Method of preventing corrosion of metals using silanes, US Patent #6261638, 1998-01-08.
8. I. De Graeve, E. Tourwé, M. Biesemans, R. Willem and H. Terryn, Silane solution stability and film morphology of water-based bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane for thin-film deposition on aluminium, *Prog. Org. Coat.*, 2008, 63(1), 38–42 doi: [10.1016/j.porgcoat.2008.04.002](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.002)
9. А.М. Семилетов, Защита алюминиевых сплавов АМг6 и Д16 от атмосферной коррозии водными растворами ингибиторов. *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(3), 102–113.
10. Yu.B. Makarychev, A.Yu. Luchkin, O.Yu. Grafov and N.N. Andreev, Vapor-phase deposition of polymer siloxane coatings on the surface of copper and low-carbon steel, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2022, 11(3), 980–1000 doi: [10.17675/2305-6894-2022-11-3-6](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2022-11-3-6)
11. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, I.A. Archipushkin, N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Vapor-phase protection of steel by inhibitors based on salts of higher carboxylic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8(3), 586–599 doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-3-9](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-3-9)
12. Ю.И. Кузнецов и Н.Н. Андреев, Защита металлов от коррозии в парогазовой фазе. Обзор. Ч.1. Летучие ингибиторы коррозии. *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(2), 1–15.
13. И.Л. Розенфельд и В.П. Персианцева, Ингибиторы атмосферной коррозии. М.:Наука, 1985, 277 с.

- 
14. Ю.А. Кузенков, А.С. Коновалов, О.Ю. Графов и А.Ю. Лучкин, Модификация ультратонких конверсионных покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 и их взаимодействие с лакокрасочным покрытием, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1(2), 37–48.
  15. J.H. Scofield, Hartree-Slater Subshell Photoionization Cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1976, 8, 129–137.
  16. D.A. Shirley, High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev.*, 1972, 5, 4709–4713.
  17. M. Mohai, XPS MultiQuant: multimodel XPS quantification software, *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36(8), 828–832. doi: [10.1002/sia.1775](https://doi.org/10.1002/sia.1775)
  18. M. Mohai, I. Bertoti, Calculation of overlayer thickness on curved surfaces based on XPS intensities, *Surf. Interface Anal.*, 2004, 36(8), 805–808. doi: [10.1002/sia.1769](https://doi.org/10.1002/sia.1769)

---

## Vapor-phase deposition of polymer films based on silanes for corrosion protection of AMg3 aluminum alloy.

**Yu.B. Makarychev, Yu.A. Kuzenkov, D.O. Chugunov, O.Yu. Grafov  
and A.D. Aliev**

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy  
of Sciences, Leninskii pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation*

*E-mail: [osvpkz@outlook.com](mailto:osvpkz@outlook.com)*

### **Abstract**

Silicone primers based on silanes are often used to increase adhesion between the metal surface and the paint coating. At the same time, it is possible to apply polymer films from organosilanes using vapor-phase deposition. This method makes it possible to obtain uniform thin polymer layers with high barrier properties. In this work, the adsorption and polymerization of vinyltrimethoxysilane on the surface of the AMg3 aluminum alloy in the presence of water vapor and ethylene glycol was studied. It has been shown that ethylene glycol is an effective promoter of polymerization due to crosslinking of hydroxyl and ethanol groups during the polycondensation of silane and ethylene glycol molecules on the metal surface. Using X-ray photoelectron microanalysis and corrosion-electrochemical methods, the protective properties of the resulting polymer films and their interaction with the initial surface of the AMg3 aluminum alloy and oxidized in the converting composition IFKhANAL-2 were studied. It has been shown that impregnation of oxide coatings with organosilanes using the vapor-phase deposition method significantly increases their corrosion resistance.

**Keywords:** *aluminum, conversion coatings, pitting corrosion, corrosion inhibitors, silanes, vapor-phase deposition, polymer films.*