

УДК 620.197.3

Применение полимеризуемых и алкоксидных гелей для формирования конверсионных покрытий на металлах

Ю.Б. Макарычев*, О.Ю. Графов и Д.Б. Вершок

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

**E-mail: makarychev-1949@mail.ru*

Аннотация

Проведены исследования применения полимеризуемых и алкоксидных гелей для формирования пористых покрытий на металлах. Отмечены основные принципы построения полимеризуемых гелей и их преимущества перед частичными гелями, которые получают из высокодисперсных оксидов металлов. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования морфологии и химического состава модифицированной с помощью гелей поверхности стальных и магниевых сплавов. Установлено, что при взаимодействии стироль-акриловой дисперсии с магниевым сплавом на его поверхности формируется пористая структура, состоящая из магнийорганических и полимерных структур. На поверхности низкоуглеродистой стали образуется равномерное полимерное покрытие с хорошей адгезией к подложке. Рассмотрен механизм формирования пористых структур диоксида титана на поверхности стали, полученных с помощью золь-гель технологии. Показано, что включение органосиланов в состав пористого геля диоксида титана значительно повышают механическую прочность покрытия и его адгезию к поверхности стали.

Ключевые слова: полимеризуемые гели, конверсионные покрытия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, адгезия.

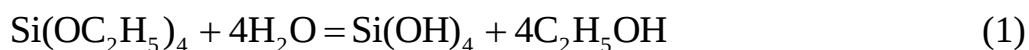
Поступила в редакцию 10.07.2024 г. После доработки 15.07.2024 г.; Принята к публикации 18.07.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-3-159-173](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-3-159-173)

1. Введение

Алкоксидные и полимеризуемые гели нашли широкое применение для получения конверсионных покрытий (КП) [1–8], которые являются промежуточными слоями между лакокрасочными материалами и металлом. Они состоят из оксидов металла, имеют пористую структуру и должны обладать хорошей адгезией к подложке.

Процесс получения алкоксидного геля из тетраэтоксисилана описывается двумя простыми уравнениями:



Диспергированные в воде наночастицы SiO_2 образуют частичные гели, которые в результате желатинизации и последующего отжига образуют пористые слои из оксидов кремния. Эти слои без связующих реагентов не обладают достаточной прочностью и адгезией к металлам. В качестве связующих реагентов обычно применяют триалкосиланы, которые добавляют в водные растворы тетраэтоксисилана [9–15]. После пропитки пористого покрытия органическими герметиками полученные композиционные покрытия обладают достаточно высокими защитными свойствами. Недостатками золь-гель методов является дороговизна и нестабильность рабочих растворов, что делает их применение нерентабельным. Кроме того покрытия, полученные по золь-гель технологии, требуют высокотемпературного отжига, что не всегда применимо для крупногабаритных изделий. Поэтому наибольший интерес представляют полимеризуемые гели, которые в виде промышленных латексов используются в лакокрасочной промышленности.

Полимеризуемые гели состоят из мицелл, внутри которых находятся полимерообразующие компоненты, а с внешней стороны поверхностно-активные вещества (ПАВ). В качестве ПАВ применяются обычно соли фосфоновых кислот, в которых органическая часть молекулы находится внутри мицелл, а фосфоновая группа с отрицательным зарядом – с внешней стороны. Отрицательно заряженные мицеллы геля, адсорбируясь на анодных участках металлов, уменьшают их разрушение в коррозионно-активных средах. Наибольшее распространение в промышленности получили стирол-акриловые дисперсии (САД), состоящие из акриловой кислоты и стирола. Присутствие карбоновой кислоты в дисперсии способствует повышению адгезионной силы САД к поверхности металлов.

В данной работе будут рассмотрены механизмы взаимодействия алкоксидных и полимеризуемых гелей с поверхностью низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2. Проведены исследования химического состава межфазной границы и влияния гетерогенных реакций на адгезию полимеров к поверхности этих металлов.

2. Методика эксперимента

2.1. Материалы и растворы

В работе были использованы образцы из низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2, составы которых представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевого сплава МА2.

Образец	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
---------	----	----	----	----	----	----	----	----

Ст3	0,3	93–97	0,3	0,4	–	0,15–0,35	–	–
МА2	до 0,1	–	до 0,05	0,5	94–97	–	0.2	3–4

Для составления рабочих растворов были использованы следующие вещества: стирол-акриловая дисперсия Lacryl, винилтриметоксисилан (ВС), этиленгликоль.

В качестве фонового раствора при электрохимических исследованиях использовали боратный буферный раствор, содержащий 0.01 М NaCl. Перед исследованиями образцы (50 мм×20 мм×3 мм) шлифовали на станке наждачной бумагой различной зернистости (600, 800 и 1200 мкм), затем промывали в проточной и дистиллированной воде. Сушку образцов проводили в ацетоне и сжатым воздухом.

2.2. Измерение адгезии

Испытание покрытия на адгезию при отрыве проводилось с использованием электронного измерителя адгезии ПСО-МГ4 (Россия). Образцы с исследуемым покрытием помещали в фиксированный держатель. На поверхность алюминиевого штока диаметром 10 мм наносили суперклей и затем приводили в соприкосновение с исследуемыми образцами. После отверждения клея стык растягивали с постоянной скоростью 5 мм/мин. Для каждого теста было использовано пять повторяющихся образцов с указанным среднего значения.

2.3. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

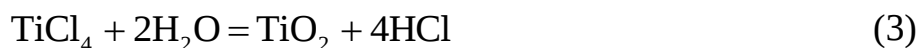
Рентгеновские фотоэлектронные спектры (XPS) регистрировали на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре Omicron+ (FRG). Давление в камере анализатора не превышало 10^{-8} Торр. В качестве источника использовалось излучение рентгеновского Al-анода (энергия излучения 1486,6 эВ, мощность 200 Вт). Энергия пропускания анализатора установлена на 20 эВ. Энергия связи электронов калибровалась по пику электронов C1s, энергия связи которого принималась равной 285,0 эВ и обусловлена осевшими слоями диффузионных паров нефти. Для количественной оценки использовались сечения фотоионизации соответствующих электронных оболочек, взятые из [16]. Интегральные интенсивности пиков были получены после вычитания фона по методу Ширли [17] и подгонки наблюдаемых пиков к кривым Гаусса с учетом лоренцевой компоненты.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Алкоксидные гели на основе четырехвалентных соединений титана

Пористые покрытия TiO_2 широко используются в медицине в качестве катализаторов, пористых носителей, биосорбентов. Эти покрытия состоят из нанодисперсных частиц TiO_2 , нанесенных на подложку механическим или химическим путем. Наиболее

простым и технически доступным способом получения таких покрытий является осаждение из геля TiO_2 по реакции:



В результате протекания этой реакции образуется дисперсный гель TiO_2 , который при желатинизации на поверхности металла образует пористый слой слабо связанных между собой частиц. На рисунке 1 показано СЭМ-изображение поверхности стального образца с осажденным из геля слоем TiO_2 .

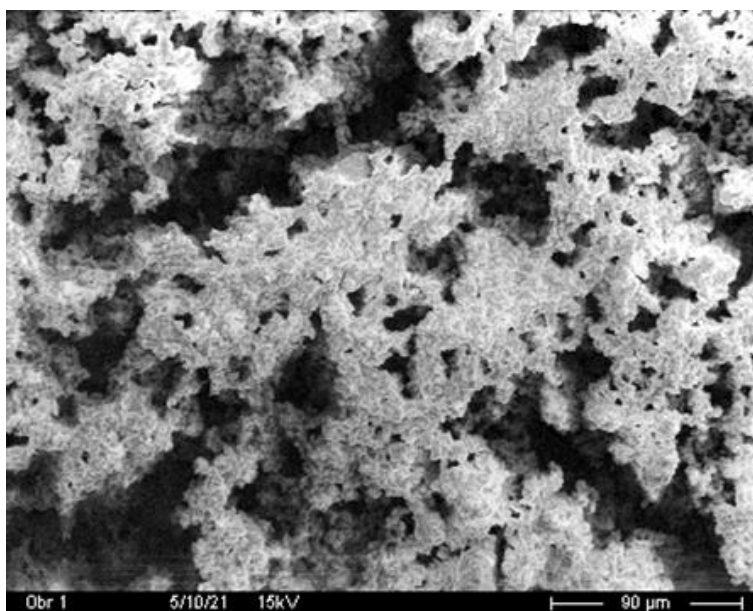
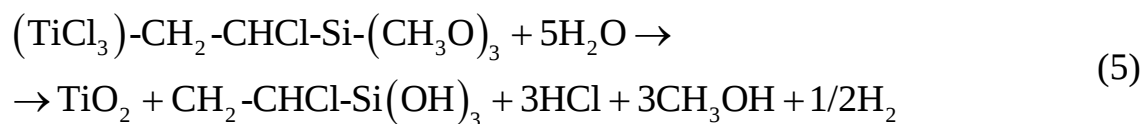
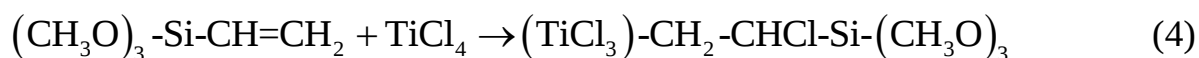


Рисунок 1. СЭМ-изображение поверхности стали с осажденным слоем TiO_2 .

Механическая прочность и адгезия к поверхности стали такого слоя очень малы. Кроме того, реакционная способность TiCl_4 чрезвычайно высока, и без специально принятых мер использование этого реактива весьма затруднительно. Нами был предложен способ получения геля, с помощью которого удастся получать слой TiO_2 на поверхности стали с высокими эксплуатационными свойствами. При смешивании TiCl_4 с винилтриметоксисиланом образуется комплексное соединение TiRSi , которое при гидролизе в щелочном растворе образует гель, состоящий из TiO_2 и силанола $\text{CH}_2\text{-CHCl-Si(OH)}_3$ по реакциям:



Силанолы в результате протекания реакции поликонденсации образуют на поверхности металла полимерные структуры, внутри которых находятся наночастицы

TiO₂. Были проведены РФЭС исследования поверхности образцов Ст3 после осаждения геля TiRSi на их поверхность. На рисунке 2 приведены РЭ-спектры осажденного на Ст3 композиционного покрытия. На этом рисунке линии Si2p и Ti2p принадлежат соединениям титана и кремния в композиционном покрытии.

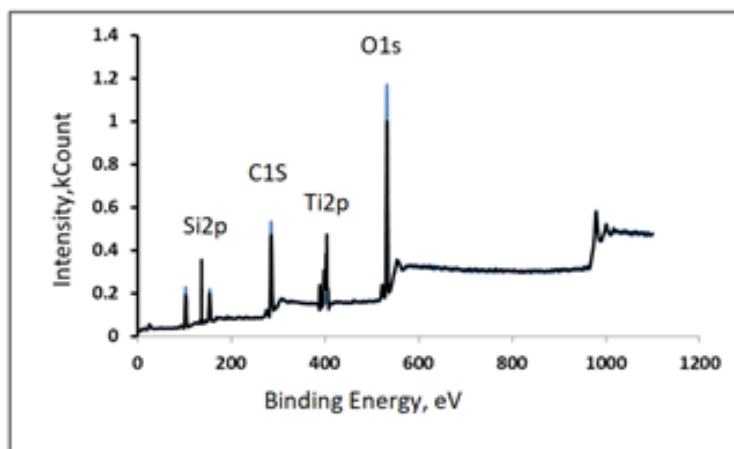


Рисунок 2. РЭ-спектры композиционного покрытия.

Для определения химического состояния титана в композиционном покрытии были сняты спектры Ti2p, показанные на рисунке 3.

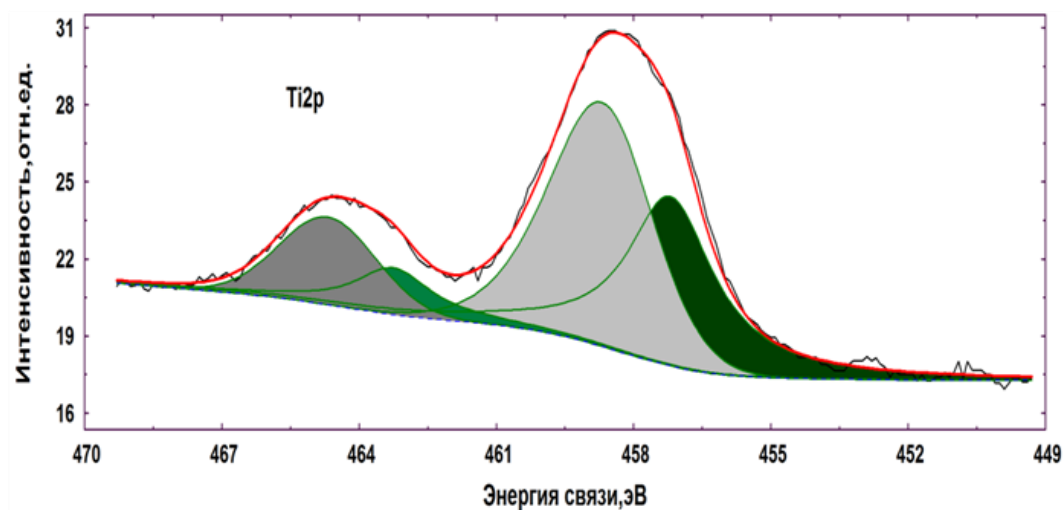


Рисунок 3. РЭ-спектры Ti2p композиционного покрытия.

На спектре Ti2p пик с энергией 457,4 эВ принадлежит молекулам TiRSi, а пик с энергией 458,7 эВ – молекулам TiO₂. Из рисунка видно, что в композиционном покрытии находятся значительные количества негидролизированных молекул TiRSi. После отжига покрытия при T=150°C количество TiO₂ в нем увеличивается до 80-90% (Рисунок 4).

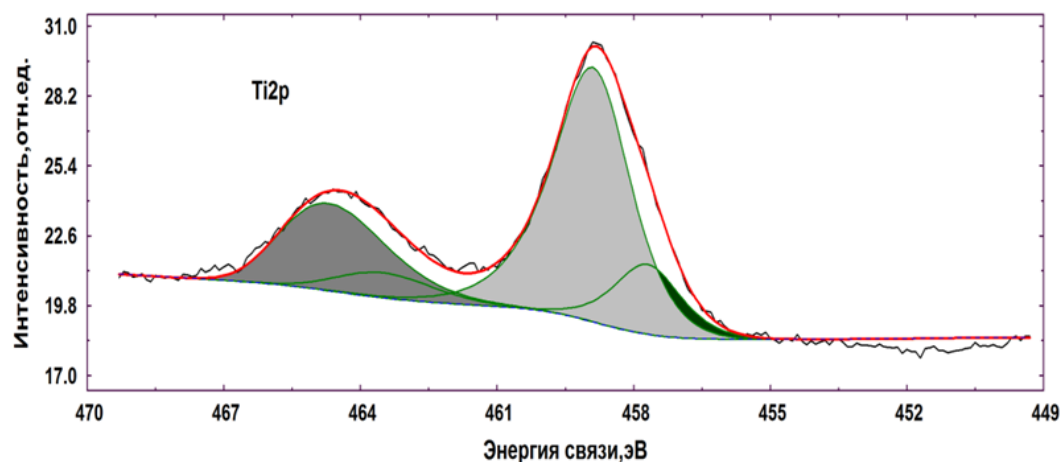


Рисунок 4. РЭ-спектры Ti2p композиционного покрытия после отжига при $T = 150^{\circ}\text{C}$ в течение 20 минут.

На рисунке 5 показано СЭМ-изображение композиционного покрытия из геля, содержащего в мицеллах TiRSi-композицию.

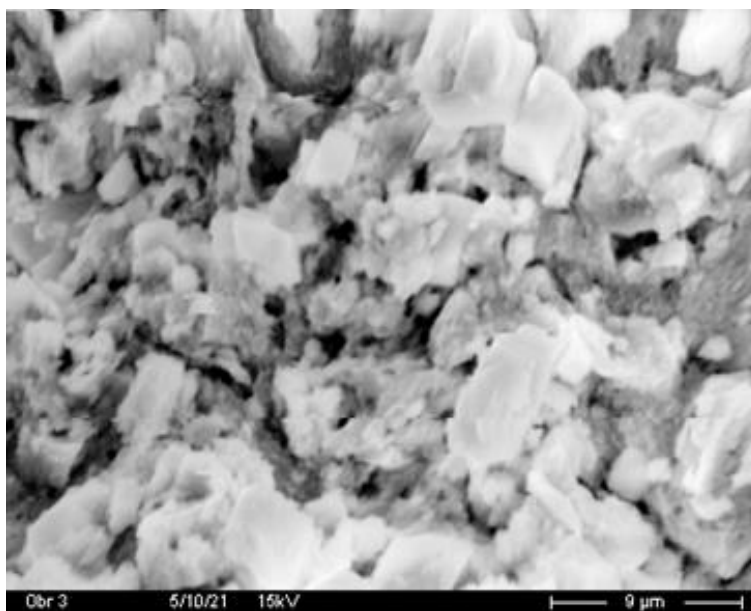


Рисунок 5. СЭМ-изображение поверхности стали с композиционным покрытием из геля TiRSi.

Из рисунка видно, что композиционное покрытие состоит из кристаллов TiO_2 , помещенных в силиконовую полимерную матрицу. Количество полимерной составляющей в покрытии зависит от соотношения компонентов в уравнении реакции (4–5). Механическая прочность и адгезия такого покрытия значительно больше, чем при осаждении чистого TiO_2 .

3.2. Полимеризуемые гели на основе органосилоанов

Винилтриметоксисилан (ВС) является эффективным ингибитором коррозии полимерного типа. Метокси-группы ВС гидролизуются при добавлении воды в систему. Образующиеся силанольные группы Si-OH могут вступать в реакцию с гидроксидами металла на поверхности подложки с образованием прочной химической связи. После гидролиза силанольные группы могут взаимодействовать друг с другом с образованием полимерного покрытия. Конечным результатом взаимодействия ВС с металлом является образование плотного покрытия с высокими барьерными свойствами. Обычно органосилоаны применяют для защиты металлов от атмосферной коррозии. Для охлаждающих систем эти соединения не используются, поскольку в водном растворе происходит неконтролируемая полимеризация органосилоанов. Однако, если отделить органосилоаны от водного раствора, а полимеризацию проводить только на поверхности металла, они могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии в охлаждающих системах. Для этих целей наиболее пригодными являются полимеризуемые дисперсии. Была исследована дисперсия, в состав которой входил раствор ВС в гидрофобном растворителе CHCl_3 . Дисперсия стабилизировалась ПАВ Strodex TH-100. Структурная модель полимеризуемой дисперсии показана на рисунке 6.

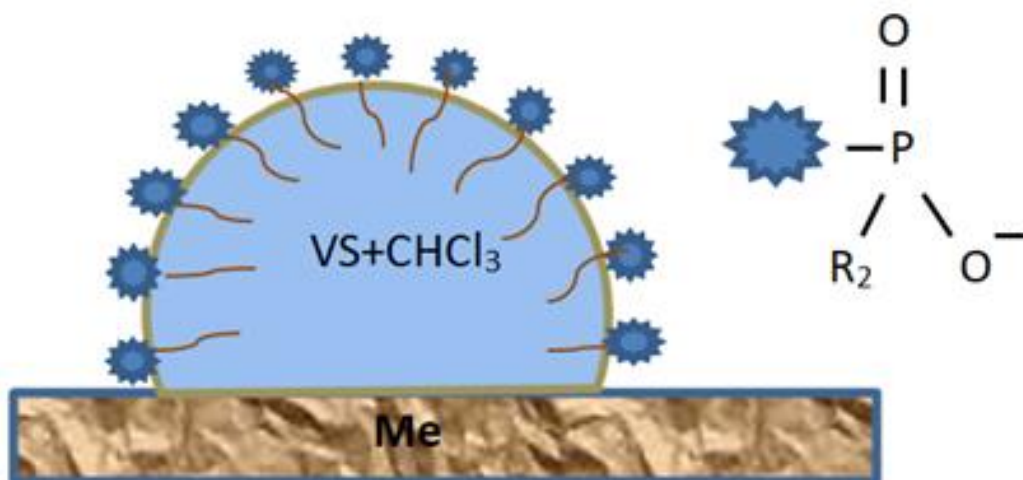


Рисунок 6. Структурная модель полимеризуемой дисперсии.

При столкновении с поверхностью металла мицеллы коагулируют, при этом молекулы ВС накапливаются на межфазной границе, а гидрофобный растворитель выводится из реакции. Для оценки защитного действия гидрофобной дисперсии были проведены электрохимические исследования. На рисунке 7 приведены потенциодинамические кривые в фоновом электролите: 0.4 М H_3BO_3 +0.1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0.01 М NaCl pH 6.7.

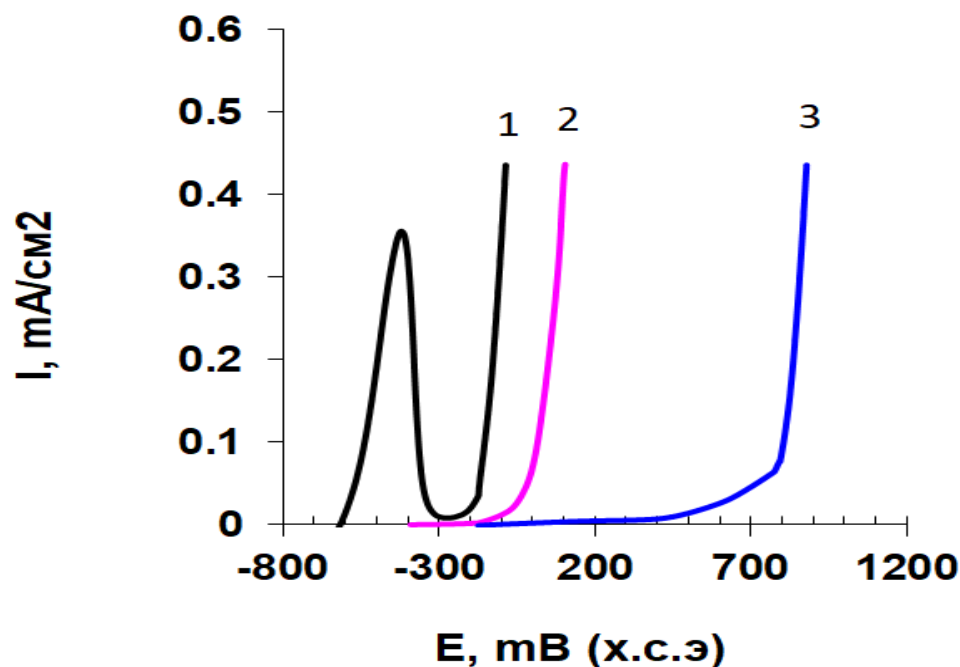


Рисунок 7. Результаты электрохимических исследований Ст3 в фоновом растворе с добавлением гидрофобных ингибиторных дисперсий: 1 – Ст3 в фоновом растворе, 2 – Ст3+1% Strodex TH-100, 3 – Ст3 в растворе дисперсии 0.01 моль/л ВС+1% Strodex.

Из данных, представленных на рисунке 7, видно, что потенциал питтингообразования в гидрофобной дисперсии смещается в анодную сторону примерно на 1.2 В. Добавка в фоновый раствор Strodex также приводит к смещению потенциала питтингообразования, но в значительно меньшей степени. Проведенные электрохимические испытания свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости низкоуглеродистой стали в водных растворах, содержащих дисперсию ВС+CHCl₃.

Высокая коррозионная стойкость Ст3 связана с формированием на его поверхности полимерного слоя, обладающего высокими барьерными свойствами. В проточных системах эффективность защитного действия полимеризуемых дисперсий возрастает за счет облегчения процесса коагуляции мицелл на поверхности стали. В водных растворах ВС образует полимерные пленки на поверхности металла в две стадии. На первой стадии происходит гидролиз молекул ВС с образованием силанолов. Далее силанолы в результате протекания реакции гидролитической конденсации образуют полимерные структуры (R-Si-O-Si-R)OH_n, которые с течением времени или в результате температурного отжига превращаются в трехмерные плотно упакованные силоксановые структуры (-O-Si-O-)_n. Согласно данным [18] на поверхности Ст3 в водных растворах ВС образуются силанольно-силоксановые структуры толщиной 3-4 нм.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были проведены исследования поверхности стальных образцов после выдержки в дисперсии ВС+CHCl₃ в течение 60 минут при постоянном перемешивании и

температуре 60°C. В таблице 2 приведен химический состав защитного слоя на поверхности стали. Образцы после выдержки в дисперсии тщательно промывались в дистиллированной воде с использованием ультразвука.

Таблица 2. Химический состав защитного покрытия на Ст3 после выдержки в дисперсии ВС+CHCl₃.

Образец	Fe, % ат.	Si, % ат.	C, % ат.	O, % ат.
Ст3	2.1	11.2	52.5	34.2

Наличие атомов кремния и значительного количества углерода в покрытии свидетельствуют о наличии органосиланового покрытия. На рисунке 8 приведены РЭ-спектры Si2p, на которых, после разложения на составляющие, можно выделить два пика.

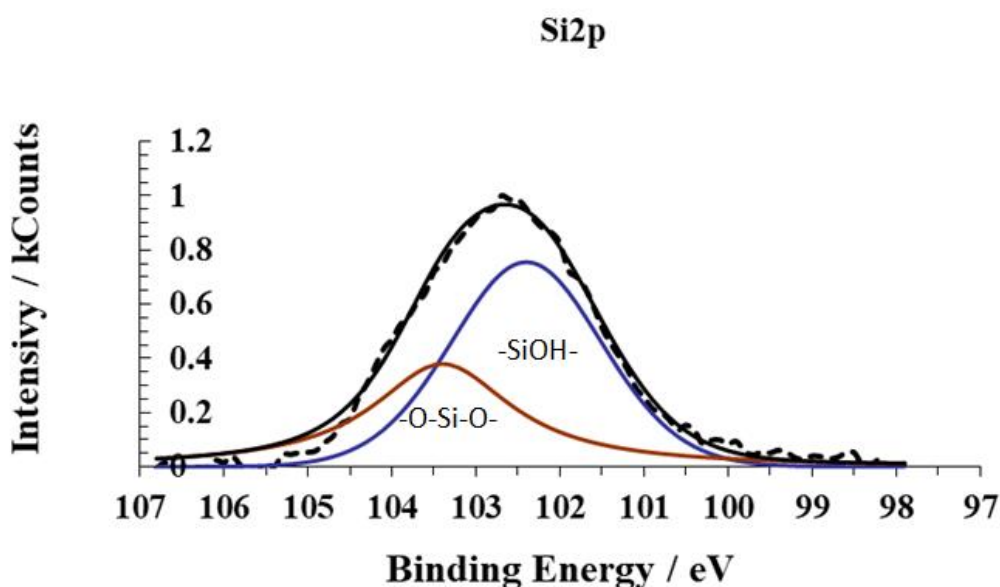


Рисунок 8. РЭ-спектры Si2p защитного покрытия на Ст3.

Пик с энергией 102.4 эВ принадлежит силанольным, а пик с энергией 103.4 эВ – силоксановым структурам. Приведенные на рисунке 8 спектры указывают на частичную полимеризацию ВС на поверхности стали при коагуляции дисперсии. На рисунке 9 приведены РЭ-спектры Fe3p.

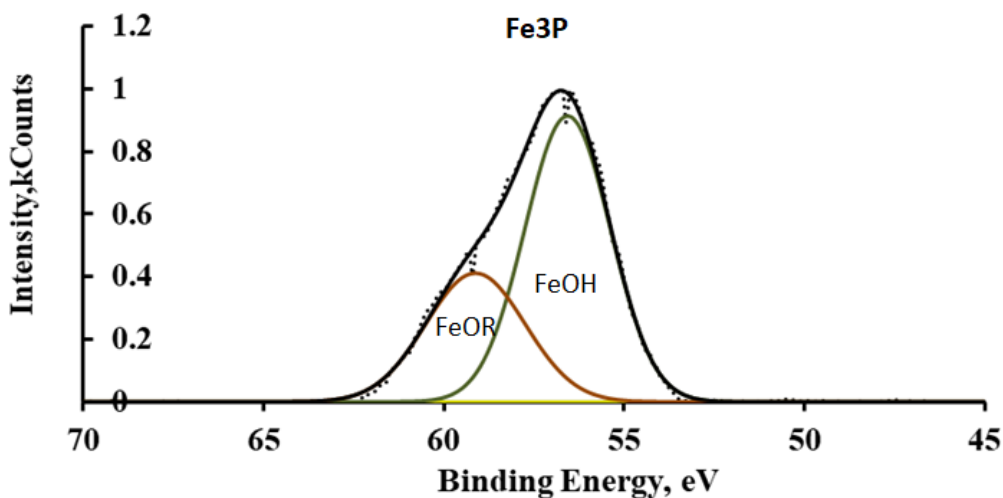
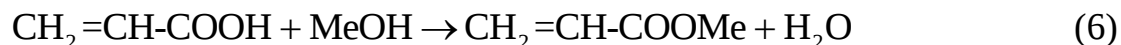


Рисунок 9. РЭ-спектры Fe3р защитного покрытия на Ст3.

Как видно из представленного на рисунке 9 РЭ-спектра, атомы железа присутствуют в покрытии в виде гидроксида железа подложки и комплексного соединения в составе полимерной пленки. Количество атомов железа в полимерном покрытии незначительно и его присутствие не оказывает существенного влияния на защитные свойства пленки. Барьерные свойства полимерного покрытия, образующегося на поверхности Ст3 в дисперсии ВС+CHCl₃, определяются его толщиной и плотностью структуры. Толщина полимерного покрытия согласно РФЭС-исследованиям составляет 8–10 нм и меняется незначительно в диапазоне температур 30–50°C. Структура покрытия зависит от концентрации дисперсии и времени эксплуатации оборудования.

3.3. Полимеризуемые гели на основе стирол-акриловой дисперсии

Для защиты металлов от атмосферной коррозии применяют стирол-акриловые дисперсии (САД). В состав этих дисперсий входит акриловая кислота, которая вступает в химическую реакцию с гидроксидами металлов по уравнению:



В результате протекания реакции конденсации происходит образование прочной химической связи САД с металлами. Нами были проведены исследования взаимодействия стирол-акриловой дисперсии с магниевым сплавом МА2. Магниевые сплавы широко используются в медицине в качестве имплантатов и других изделий. Низкая химическая стойкость этих сплавов в водных растворах требует применения их защиты с помощью конверсионных покрытий. Обычно для этих целей применяют химическое или электрохимическое оксидирование. Для магниевых сплавов химическое оксидирование применяется редко из-за сложности образования пористых покрытий, а электрохимическое оксидирование не всегда может быть

реализовано для изделий сложной формы. Стирол-акриловая дисперсия активно взаимодействует с поверхностью магниевых сплавов с образованием пористых магнийорганических покрытий. На рисунке 10 показано СЭМ-изображение поверхности магниевого сплава МА2 после взаимодействия со стирол-акриловой дисперсией.

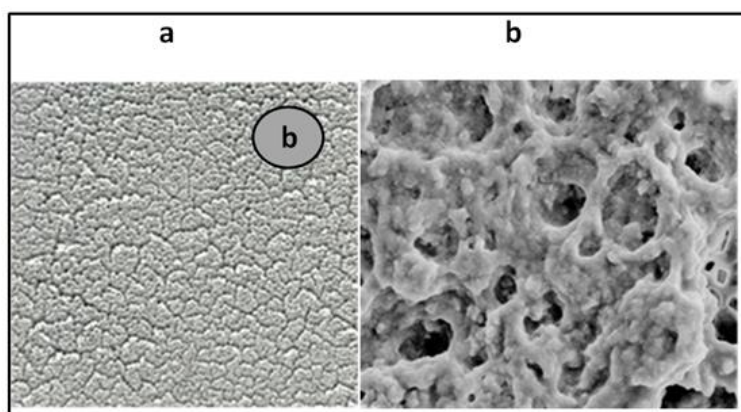


Рисунок 10. СЭМ-изображение поверхности магниевого сплава МА2 после взаимодействия со стирол-акриловой дисперсией.

Видно, что покрытие состоит из крупных зерен, в состав которых входят монолитные полимеры с сильно развитой пористой структурой. С помощью РФЭС были проведены исследования химического состава полимерной пленки на магниевых образцах. На РЭ-спектрах $Mg2p$ полимерного покрытия на магниевом сплаве были обнаружены пики, принадлежащие соединению $Mg(OH)_2$ и углеродсодержащим соединениям магния (Рисунок 11).

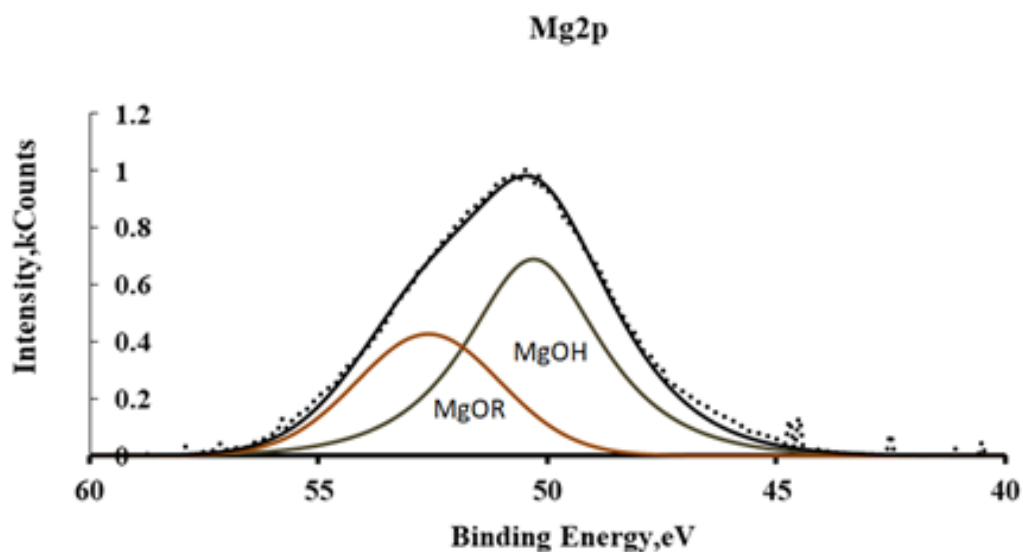


Рисунок 11. РЭ-спектры $Mg2p$ полимерной пленки на магниевом сплаве.

На рисунке 12 приведены РЭ-спектры C1S конверсионного покрытия.

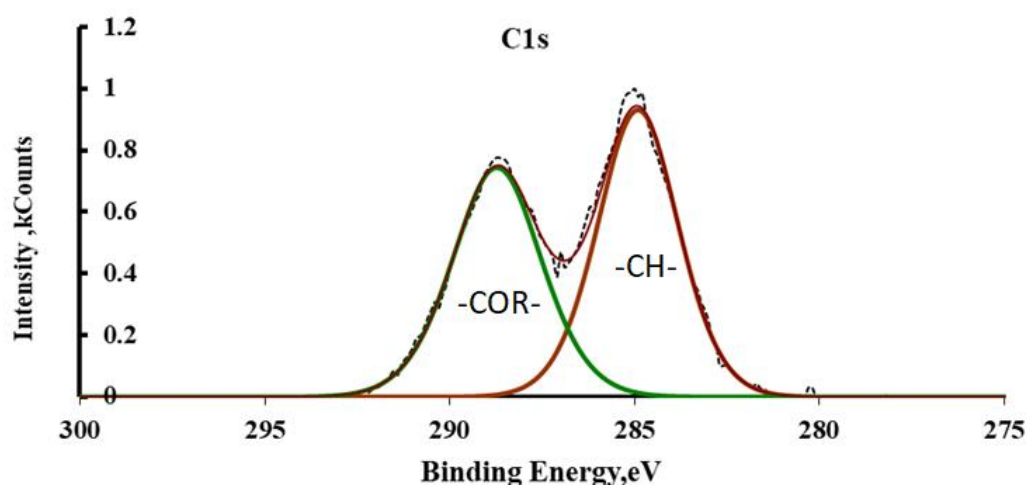
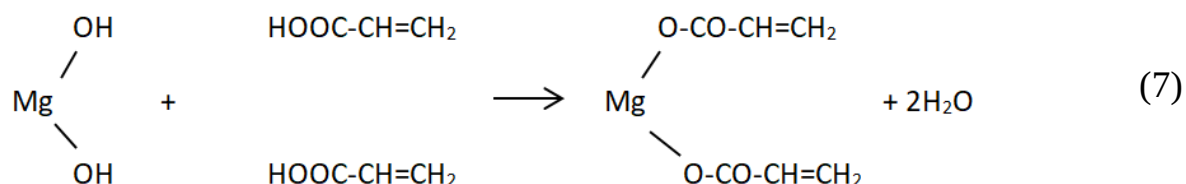


Рисунок 12. РЭ-спектры C1S конверсионного покрытия.

На них пик с энергией 287.6 эВ принадлежит углероду в карбонильных соединениях магния, образующихся по реакции (7).



Проведенные выше исследования указывают на высокую химическую активность стирол-акриловой дисперсии по отношению к магниевым сплавам. В результате такого взаимодействия на поверхности магния формируется пористая полимерная структура, состоящая из магний органических соединений. Измерение адгезии на отрыв с помощью электронного измерителя адгезии ПСО-МГ4 указывает на высокую адгезионную силу конверсионного покрытия к сплаву МА2, равную 6.1 мПа, что в 4–5 раз больше адгезии алкидных красок к чистой поверхности магниевых сплавов. Такие конверсионные покрытия могут быть использованы для различных применений, в том числе и как праймеры перед нанесением лакокрасочных материалов.

Выводы

Рассмотрены механизмы взаимодействия полимеризуемых гелей с поверхностью низкоуглеродистой стали Ст3 и магниевое сплава МА2. Показано, что полимеризуемые гели являются эффективными ингибиторами коррозии в водных охлаждающих системах и для защиты металлов от атмосферной коррозии. Защита металлов обеспечивается полимерными покрытиями, которые образуются в

результате желатинизации полимеризуемых гелей. Показано, что высокая адгезия полимерных покрытий связана с химическим взаимодействием гелей с поверхностью магниевых и стальных сплавов. При взаимодействии стирол-акриловой дисперсии с магниевыми сплавами образуется пористое покрытие с хорошей адгезией. Такие покрытия могут быть использованы как эффективные праймеры перед нанесением красок. Преимуществом полимеризуемых гелей является разделение полимерообразующих компонентов и дисперсионной среды. За счет этого достигается высокая стабильность рабочих растворов и делает возможным длительного их использования и складского хранения. Рассмотрен механизм взаимодействия алкоксидного геля на основе TiCl_4 и винилтриметоксисилана с поверхностью Ст3. Исследован химический состав и морфология покрытий, полученных с помощью предложенного геля. Показано, что при введении в водные растворы органических солей четыреххлористого титана образуется алкоксидный гель, который может быть использован для получения конверсионных покрытий на металлах.

Список литературы:

1. Q. Wang, S. Fu, T. Yu, Emulsion polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 1994, **19**, no. 4, 703–753. doi: [10.1016/0079-6700\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)90031-0)
2. H. Kawaguchi, Functional polymer microspheres, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, no 8, 1171–1210. doi: [10.1016/S0079-6700\(00\)00024-1](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(00)00024-1)
3. A. Gharieh, S. Khoei, A.R. Mahdavian, Advances in colloid and interface science emulsion and miniemulsion techniques in preparation of polymer nanoparticles with versatile characteristics, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 152–186. doi: [10.1016/j.cis.2019.04.010](https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.04.010)
4. W. Wang, M.-J. Zhang and L.-Y. Chu, Functional polymeric microparticles engineered from controllable microfluidic emulsion, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, no. 2, 373–384. doi: [10.1021/ar4001263](https://doi.org/10.1021/ar4001263)
5. J.P. Rao and K.E. Geckeler, Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control parameters, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, no. 7, 887–913. doi: [10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001](https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.001)
6. С.Н. Степин, Т.В. Николаева и П.В. Гришин, Применение водно-дисперсионных материалов на основе акриловых сополимеров для антикоррозионной защиты металлов, *Вестник Казанского технологического университета*, 2014, **17**, № 6, 219–220.
7. G.A. Howarth, Polyurethanes, polyurethane dispersions and polyureas: Past, present and future, *Surf. Coat. Int. Part B*, 2003, **86**, no. 2, 111–118. doi: [10.1007/BF02699621](https://doi.org/10.1007/BF02699621)
8. P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen and C.E. Weinel, Anticorrosive coatings: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2009, **6**, no. 2, 135–176. doi: [10.1007/s11998-008-9144-2](https://doi.org/10.1007/s11998-008-9144-2)

-
9. R. Kasemann and H.K. Schmidt, Coatings for mechanical and chemical protection based on organic-inorganic sol-gel nanocomposites. *New J. Chem.*, 1994, **18**, no. 10, 1117–1123. doi: [10.22028/D291-24466](https://doi.org/10.22028/D291-24466)
 10. G. Schottner, Hybrid sol-gel-derived polymers: applications of multifunctional materials, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3422–3435. doi: [10.1021/cm011060m](https://doi.org/10.1021/cm011060m)
 11. S.V. Lamaka, M.F. Montemor, A.F. Galio, M.L. Zheludkevich, C. Trindade, L.F. Dick and M.G.S. Ferreira, Novel hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of AZ31B magnesium alloy, *Electrochim. Acta*, 2008, **53**, 4773–4783. doi: [10.1016/j.electacta.2008.02.015](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.015)
 12. S.Y. Zhang, Q. Li, J. Fan, W. Kang, W. Hu and X.K. Yang, Novel composite films prepared by sol-gel technology for the corrosion protection of AZ91D magnesium alloy, *Prog.Org.Coat.*, 2009, **66**, no. 3, 328–335. doi: [10.1016/j.porgcoat.2009.08.011](https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.08.011)
 13. A.N. Khramov, V.N. Balbyshev, N.N. Voevodin and M.S. Donley, Nanostructured sol-gel derived conversion coatings based on epoxy- and amino-silanes, *Prog.Org. Coat.*, 2003, **47**, no. 3–4, 207–213. doi: [10.1016/S0300-9440\(03\)00140-1](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(03)00140-1)
 14. X. Pan, J. Wu, Y. Ge, K. Xiao, H. Luo, S. Gao and X. Li, Preparation and characterization of anticorrosion Ormosil sol-gel coatings for aluminum alloy, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2014, **72**, 8–20. doi: [10.1007/s10971-014-3414-5](https://doi.org/10.1007/s10971-014-3414-5)
 15. R.B. Figueira, C.J.R. Silva and E.V. Pereira, Influence of experimental parameters using the dip-coating method on the barrier performance of hybrid sol-gel coatings in strong alkaline environments, *Coatings*, 2015, **5**, no. 2, 124–141. doi: [10.3390/coatings5020124](https://doi.org/10.3390/coatings5020124)
 16. R.A. Waldo, An iteration procedure to calculate film compositions and thicknesses in electron-probe microanalysis, *Microbeam Analysis*, 1988, 310–314.
 17. P.J. Cumpson and M.P. Seah, Elastic scattering correction in AES and XPS. II. Estimating attenuation lengths and conditions required for their valid use on overlayer/substrate experiments, *Surf. Interface Anal.*, 1997, **25**, no. 6, 430–446. doi: [10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199706\)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199706)25:6<430::AID-SIA254>3.0.CO;2-7)
 18. Yu. Makarychev, N. Gladkikh, I. Arkhipushkin and Yu. Kuznetsov, Corrosion inhibition of low-carbon steel by hydrophobic organosilicon dispersions, *Metals*, 2021, **11**, no. 8, 1269. doi: [10.3390/met11081269](https://doi.org/10.3390/met11081269)

Application of polymerizable and alkoxide gels for formation of conversion coatings on metals

Yu.B. Makarychev*, O.Yu. Grafov and D.B. Vershok

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

*E-mail: makarychev-1949@mail.ru

Abstract

The application of polymerizable and alkoxide gels for the formation of porous coatings on metals has been investigated. The basic principles of construction of polymerizable gels and their advantages over partial gels, which are obtained from highly dispersed metal oxides, are noted. The morphology and chemical composition of the surface of steel and magnesium alloys modified with the help of gels have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that when styrene-acrylic dispersion interacts with magnesium alloy, a porous structure consisting of organomagnesium and polymer structures is formed on its surface. A uniform polymer coating with good adhesion to the substrate is formed on the surface of low carbon steel. The mechanism of formation of porous titanium dioxide structures on the steel surface obtained by sol-gel technology is considered. It is shown that the inclusion of organosilanes in the composition of porous titanium dioxide gel significantly increases the mechanical strength of the coating and its adhesion to the steel surface.

Keywords: *polymerizable gels, conversion coatings, X-ray photoelectron spectroscopy, adhesion.*