

УДК: 544.722.132

DOI: 10.20535/iwccmm2025326539

МІНЕРАЛЬНІ ЗАХИСНІ ПОКРИТТЯ З РОЗЧИНІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК: СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

Платон ТИХОНОВ,

Аспірант

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

tykhonov.platon@lil.kpi.ua

Олексій МИРОНЮК,

Д.т.н., доцент

КПІ ім. Ігоря Сікорського,

o.myronyuk@kpi.ua

***Анотація:** Предметом огляду є неорганічні золь-гель силанові покриття, що формуються на металевих поверхнях з метою захисту від корозії. Метою даного огляду є висвітлення підходів щодо формування удосконалених мінеральних золь-гель покриттів для захисту металевих поверхонь, з акцентом на вплив умов синтезу та використання гідрофобних добавок для досягнення антикорозійних і супергідрофобних властивостей. Вони відрізняються своєю підвищеною стійкістю до факторів навколишнього середовища, в тому числі УФ, екологічною дружністю в довгостроковій перспективі порівняно з органічними матрицями. Було проаналізовано фактори, що впливають на синтез таких покриттів (рН, розчинник, температура, концентрація, обробка поверхні та ін.) їх недоліки в експлуатації та обмеження в наявних дослідженнях. Особливу увагу приділено можливостям удосконалення шляхом введення різного типу гідрофобних наночастинок задля досягнення супергідрофобного стану Касі і корозійних інгібіторів. Основним результатом є обґрунтування перспективи використання таких покриттів як ефективного бар'єрного шару з потенціалом самоочищення, біозахисту та мінімальним впливом на довкілля.*

***Ключові слова:** мінеральні плівки, кремнійорганічні сполуки, антикорозійне покриття, золь-гель метод, алкоксисилани, текстуровані поверхні, супергідрофобність.*

Опір металевих поверхонь до корозійного руйнування є ключовим фактором, що визначає тривалість служби виробів та конструкцій. Метали у чистому вигляді, а також їхні сплави, як правило, демонструють недостатню стійкість до процесів окиснення, що поступово погіршує їхні функціональні характеристики, особливо при впливі вологи та агресивних середовищ, зокрема кисню (O_2) і хлорид-іонів (Cl^-).

Серед різноманітних підходів до захисту від корозії найбільш економічно доцільним і технологічно ефективним є застосування захисних покриттів. Одним із перспективних екологічно безпечних рішень є використання силанових покриттів, отриманих методом золь-гель. Ці покриття вирізняються високою стійкістю до вологи, температурних коливань, хімічних впливів і ультрафіолетового випромінювання, перевершуючи за цими показниками традиційні органічні матеріали. До цієї групи належать алкоксисилани — сполуки типу $\text{Si}(\text{OR})_4$, які можна розглядати як ефіри ортокремніевої кислоти, а також моноорганалкоксисилани формули $\text{SiR}'_x(\text{OR})_{4-x}$. Їм властива низька токсичність, а процес їх отримання в середовищі на основі води й спирту дозволяє істотно знизити негативний вплив на довкілля. Поширені представники: тетраетилортосилікат (TEOS), тетраметилортосилікат (TMOS), метилтриетоксисилан (MTES), вінілтриметоксисилан (VTMS), (3-амінопропіл)триетоксисилан (APTES), фенілтриметоксисилан (PTMS) та гліцидоксипропілтриетоксисилан (GPTEs).

У ході гідролізу частково гідролізовані алкоксисилани закріплюються на поверхні матеріалу завдяки формуванню слабких водневих зв'язків між групами $\text{Me}-\text{OH}$ на підкладці та $\text{Si}-\text{OH}$ в молекулах силану. Після цього, у процесі висушування й термічного затвердіння, відбувається реакція конденсації — як між функціональними групами на поверхні субстрату і силаном (див. Рис. 1), так і всередині силанового шару. Цей процес супроводжується виділенням води як побічного продукту. У результаті утворюються міцні ковалентні зв'язки $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$, що забезпечують високу міцність зчеплення з металевою основою, а також формуються силоксанові ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) фрагменти. За наявності органічного замісника біля атома кремнію, така оброблена поверхня може набути гідрофобних властивостей. Крім того, утворена тривимірна сітка з $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ зв'язків ефективно обмежує проникнення електrolітів, що значно покращує антикорозійний захист покриття

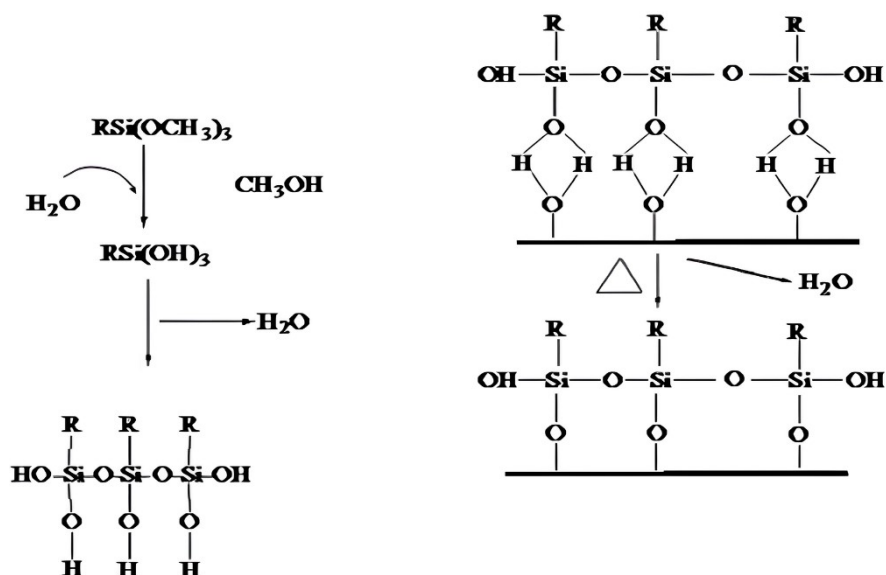


Рис. 1. Гідроліз, конденсація й утворення зв'язків між силаном і субстратом.[1]

Попри численні переваги, золь-гель покриття мають певні обмеження. Зокрема, вони виконують лише функцію пасивного фізичного бар'єра, не забезпечуючи активного антикорозійного захисту. Крім того, такі плівки можуть бути вразливими до формування мікропор та структурних дефектів, що спричиняє підвищену крихкість при збільшенні їхньої товщини [2]. Для подолання цих недоліків застосовують різноманітні підходи: налаштування параметрів синтезу (рН, температура, методи каталізу, тривалість процесу формування та способи нанесення), а також введення спеціалізованих інгібіторів корозії, таких як оксид церію, графеновий оксид, глиняні наночастинки, SiO_2 або неорганічні пігменти [3–4]. До додаткових методів покращення належать гідрофобізація поверхні та створення текстур з водовідштовхувальними властивостями.

Значення рН, при якому відбувається формування золю, залежить від хімічної природи використаного силану та бажаних характеристик покриття. У більшості випадків для металевих основ перевагу надають кислому середовищу з рівнем рН близько 3. Антикорозійна ефективність таких шарів підтверджується вимірюванням контактного кута з водою та електрохімічними дослідженнями [5].

Щоб забезпечити належну адгезію силанових плівок до основи, необхідно, щоб на її поверхні були присутні активні гідроксильні групи. Для цього

використовують попередню підготовку, яка зазвичай включає знежирення в органічному розчиннику за допомогою ультразвукової обробки, а також обробку в гарячому розчині луку [6].

Використання більш гідрофобних силанів потребує збільшення вмісту органічних розчинників, що може спричинити екологічні ризики. Під час гідролізу утворюються леткі спирти, які швидко випаровуються, викликаючи появу мікропор і тріщин у плівці. Це створює конфлікт між зменшенням органічного навантаження та необхідністю отримання стабільного, водовідштовхуючого шару. Використання розчинників із високою полярністю та великою діелектричною сталою сприяє більш ефективному гідролізу, стабілізуючи проміжні продукти реакції та запобігаючи небажаному агрегуванню [6].

Підвищення концентрації силану в розчині до 50 % сприяє збільшенню товщини плівки, що покращує її захисні властивості. Водночас надмірна кількість реагенту може провокувати появу дефектів і пор [7].

Температурний вплив активізує процес поліконденсації силанольних груп, сприяючи утворенню тривимірної мережі силоксанових зв'язків, які забезпечують щільність і водовідштовхувальні властивості покриття. Зазвичай оптимальний температурний інтервал становить від 20 до 250 °С. Тривалість експозиції може значно варіюватися залежно від типу основи та обраної методики нанесення — від кількох секунд до кількох годин. Також час сушіння може змінюватися в широкому діапазоні — від десятків хвилин до кількох десятків годин, що потребує індивідуального підходу відповідно до практичного призначення [7–8].

Наявність водовідштовхувальних властивостей є одним з основних параметрів сучасних захисних покриттів, що контактують з водою. На водостійкість поверхні впливає одразу 2 фактори - низька поверхнева енергія й наявність особливої шорсткості. Перший фактор - визначається присутністю інертних до води, неполярних груп. Другий - мікро-, нано нерівностей або їх поєднання - ієрархічної структури. Це характеризується у випадку

супергідрофобних властивостей статичним кутом змочування більше 150° і кутом скочування менше 10° . Ці показники описуються моделями станів Вентцеля (Рис.2. b) та Касі-Бакстера (Рис.2. a), які є метастабільними по відношенню один до одного - тобто можуть переходити один в інший. Така шорсткість поверхні здатна утримувати велику кількість повітря між краплею води та поверхнею, а це збільшує гідрофобність по відношенню до краплі .

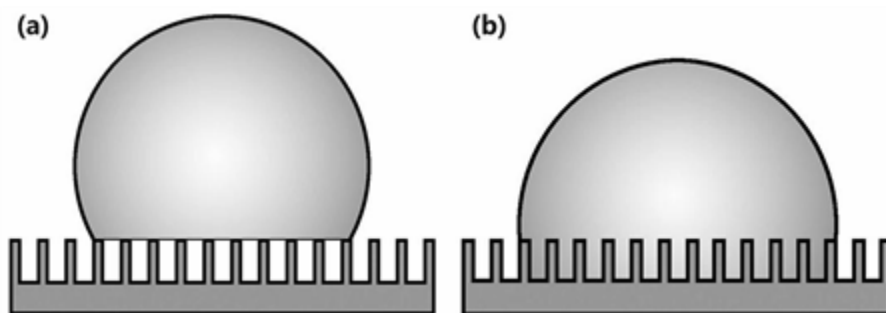


Рис. 2. а – стан Касі-Бакстера; b – стан Вентцеля [9]

Досягти таких станів в початково гідрофільній мінеральній матриці можна методом модифікації гідрофобними наночастинками, що можуть створювати необхідну текстуру. Крім цього такий спосіб досить добре масштабується і є не дорогим.

У роботі [10] було описано простий метод приготування майже прозорого гідрофобного покриття на основі TEOS методом Штобера з модифікатором поверхні і каталізатором HMDS(гексаметилдисилазан) на різних субстратах(кут змочування і скочування на алюмінієвій фользі – 148° , 25° відповідно).

Супергідрофобні, нефторовані, прозорі та стабільні мінеральні поверхні з кутом контакту з водою понад 170° та кутом скочування близько 3° були виготовлені за допомогою одностадійного золь-гель методу з використанням TEOS та гідрофобних частинок діоксиду кремнію на скляному субстраті [11].

В інших дослідженнях авторам вдалося досягти кути змочування близько 160° гідрофобізацією алкілсиланами [12]. Також відомо досягнення ієрархічної “малиноподібної” текстури з кутом скочування 5° (на скляних субстратах) [13].

Декілька досліджень присвячені розробці гідрофобних покриттів на папері і склі використовуючи ML- моделі, які отримуючи банк експериментальних даних можуть прогнозувати оптимальні умови синтезу таких покриттів із заданими параметрами [14-15].

Було доведено, що концентрація близько 1000 ppm чистих наночастинок монтморилоніту в силановому розчині покращує антикорозійні властивості отриманої золь-гель плівки на оцинкованих сталевих листах — згідно з результатами електрохімічних випробувань та тестів у сольовій камері [16].

Цікавим є дослідження [17]. Воно показує що модифікація силанового покриття іонами Ce^{3+} підвищує його антикорозійні властивості за рахунок, вірогідно, формування в місцях пошкодження нерозчинного гідроксиду церію, який заповнює дефекти та перешкоджає подальшому проникненню електроліту. Це забезпечує ефект «самовідновлення» покриття та збільшує його довговічність.

Не достатньо висвітленим у науковій літературі залишається питання дизайну таких антикорозійних покриттів на різних типах металевих підкладок, та універсальних підходів до цього. Крім того, такі дослідження зазвичай обмежуються в лабораторних масштабах і не завжди оцінюється стабільність супергідрофобних плівок, що є дуже важливим. Також в сучасному суспільстві постає потреба до максимально ефективного використання ресурсів й обмеження шкоди навколишньому середовищу, що часто упускається в типових дослідженнях на цю тему.

Отже, з огляду на властивості супергідрофобних покриттів на мінеральній основі можна очікувати їх перспективність у використанні як: самоочисних, оптично прозорих, для підвищеного захисту від корозії металів, антибактеріальних, біомедичних.

ВИСНОВКИ

У роботі показано основні механізми формування захисних покриттів з розчинів кремнійорганічних сполук. Розглянуто вплив умов реакційної

системи. Проаналізовано шляхи удосконалення властивостей таких покриттів за рахунок досягнення ними стану супергідрофобності. Оглянуто перспективи їх застосування і проблематику подальших досліджень.

Список літератури:

1. Shubhra, Q. T. H. (2013). CHAPTER 9. Long and short glass fibre reinforced natural rubber composites. In RSC polymer chemistry series (pp. 247–289). <https://doi.org/10.1039/9781849737654-00247>
2. Quinet, M., Neveu, B., Moutarlier, V., Audebert, P., & Ricq, L. (2006). Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil. *Progress in Organic Coatings*, 58(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.007>
3. Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2017). Enhancement of the Corrosion Protection Properties of a Hybrid Sol-Gel Based Silane Film through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(14), C1044–C1058. <https://doi.org/10.1149/2.1271714jes>
4. Asadi, N., & Naderi, R. (2020). Nanoparticles incorporated in silane sol–gel coatings. In Elsevier eBooks (pp. 451–471). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819359-4.00023-4>
5. Asadi, N., Naderi, R., Saremi, M., Arman, S. Y., Fedel, M., & Deflorian, F. (2014). Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 329–338. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3286-8>
6. Van Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., & Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/s1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/s1007-0214(05)70134-6)
7. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Mahdavian, M. (2018). Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 123, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.008>
8. Phanasgaonkar, A., & Raja, V. (2009). Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2260–2271. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.020>
9. Shen, Y., Guo, G., Zhang, Y., Lu, Y., & Wang, X. (2018). Simulation of hydrophobicity evaluation and structural optimization design method for Micro-Array units. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 08(02), 37–48. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.82004>
10. Wang, F., Wang, X., Xie, A., Shen, Y., Duan, W., Zhang, Y., & Li, J. (2011). A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Applied Physics A*, 106(1), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>
11. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., & Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid & Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>
12. Ramezani, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol–gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, 317, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>

13. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol–Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
14. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M. & Bahrami, Z. Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol–gel method for glass surfaces. *Sci Rep* 13, 548 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>
15. Manoharan, K., Anwar, M.T. & Bhattacharya, S. Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol–gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies. *Sci Rep* 11, 11352 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90855-7>
16. Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., & Motte, C. (2010). Electrochemical investigation of high-performance silane sol–gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.007>
17. Zanotto, F., Grassi, V., Frignani, A., & Zucchi, F. (2011). Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.013>

References:

1. Shubhra, Q. T. H. (2013). CHAPTER 9. Long and short glass fibre reinforced natural rubber composites. In *RSC polymer chemistry series* (pp. 247–289). <https://doi.org/10.1039/9781849737654-00247>
2. Quinet, M., Neveu, B., Moutarlier, V., Audebert, P., & Ricq, L. (2006). Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil. *Progress in Organic Coatings*, 58(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.007>
3. Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2017). Enhancement of the Corrosion Protection Properties of a Hybrid Sol-Gel Based Silane Film through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(14), C1044–C1058. <https://doi.org/10.1149/2.1271714jes>
4. Asadi, N., & Naderi, R. (2020). Nanoparticles incorporated in silane sol–gel coatings. In *Elsevier eBooks* (pp. 451–471). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819359-4.00023-4>
5. Asadi, N., Naderi, R., Saremi, M., Arman, S. Y., Fedel, M., & Deflorian, F. (2014). Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol–gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 329–338. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3286-8>
6. Van Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., & Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/s1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/s1007-0214(05)70134-6)
7. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Mahdavian, M. (2018). Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 123, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.008>
8. Phanasgaonkar, A., & Raja, V. (2009). Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2260–2271. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.020>
9. Shen, Y., Guo, G., Zhang, Y., Lu, Y., & Wang, X. (2018). Simulation of hydrophobicity evaluation and structural optimization design method for Micro-Array units.

- Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, 08(02), 37–48. <https://doi.org/10.4236/jsemat.2018.82004> ris2
10. Wang, F., Wang, X., Xie, A., Shen, Y., Duan, W., Zhang, Y., & Li, J. (2011). A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Applied Physics A*, 106(1), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>
 11. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., & Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid & Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>
 12. Ramezani, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, 317, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>
 13. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol-Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
 14. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M. & Bahrami, Z. Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol-gel method for glass surfaces. *Sci Rep* 13, 548 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>
 15. Manoharan, K., Anwar, M.T. & Bhattacharya, S. Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol-gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies. *Sci Rep* 11, 11352 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90855-7>
 16. Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., & Motte, C. (2010). Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.007>
 17. Zannotto, F., Grassi, V., Frignani, A., & Zucchi, F. (2011). Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.013>

MINERAL PROTECTIVE COATINGS FROM SOLUTIONS OF ORGANOSILICONE COMPOUNDS: CURRENT STATUS OF THE PROBLEM

Platon TYHONOV

PhD graduate,

Oleksiy MYRONYUK

Doctor of Technocal Sciences, Associate professor,
Igor Sikorsky Kyiv Politechnic Institute

Abstract: *The subject of this review is inorganic sol-gel silane coatings formed on metal surfaces for corrosion protection. The aim of this review is to highlight approaches to the formation of advanced mineral sol-gel coatings for the protection of metal surfaces, with a focus on the influence of synthesis conditions and the use of hydrophobic additives to achieve anticorrosive and superhydrophobic properties. These coatings are characterized by increased resistance to environmental factors, including UV radiation, and offer greater long-term environmental friendliness compared to organic matrices. The review analyzes the factors influencing the synthesis of such coatings (pH, solvent, temperature, concentration, surface treatment, etc.), their*

operational drawbacks, and limitations in existing studies. Special attention is given to the possibilities of improvement through the incorporation of various types of hydrophobic nanoparticles to achieve the Cassie superhydrophobic state, as well as corrosion inhibitors. The main outcome is the substantiation of the potential for using such coatings as an effective barrier layer with self-cleaning and bio-protective properties, while having minimal environmental impact.

Keywords: *mineral films, organosilicon compounds, anti-corrosion coating, sol-gel method, alkoxysilanes, textured surfaces, superhydrophobicity.*