

И. Д. ЮДИН

**ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ЖЕЛЕЗЕ ИЗ ПАРОВ  
КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 10 X 1939)

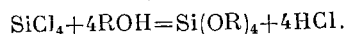
Обработка металлов газом с целью придания антикоррозионных свойств металлической поверхности представляет большой производственный интерес. Подобного рода методы дают возможность обрабатывать детали, имеющие сложный рельеф, а также являются незаменимыми в тех случаях, когда возникает необходимость вместе с сохранением первоначального габарита изделий усилить антикоррозионные свойства их. Существующие способы обработки металлов в газообразной и парообразной фазах либо относятся, как правило, к высоким температурам (1000—1200°C) и имеют специальное назначение<sup>(1)</sup>, либо данные, касающиеся подобного рода процессов, запатентованы<sup>(2)</sup>, что затрудняет их практическое использование. Среди наиболее поздних работ можно указать на работы Беккера и др.<sup>(3)</sup>, Н. А. Изгарышева и Э. С. Саркисова<sup>(4)</sup>, Э. С. Саркисова<sup>(5)</sup>.

В настоящей работе ставилась цель получить защищающие от коррозии пленки из паров кремнеорганических соединений типа  $\text{Si}(\text{OR})_4$  (где R — спиртовый радикал) при температуре не выше 500° С.

Исходными веществами для получения соединений типа  $\text{Si}(\text{OR})_4$  служили четыреххлористый кремний ( $\text{SiCl}_4$ ) фирмы Shering—Kahlbaum и обезвоженные спирты (метиловый, этиловый, пропиловый)<sup>(1)</sup>. Метод получения кремнеорганических соединений сравнительно прост<sup>(6)</sup>. Мы в своей работе придерживались метода Гельфериха и Ганзена, хотя некоторые экспериментальные соображения заставили нас внести изменения в процесс синтеза ортоэфиров кремневой кислоты.

Вследствие того, что при недостаточном количестве спирта образуются галоидоэфиры ортокремневой кислоты, мы намеренно брали некоторый избыток безводного спирта по сравнению с его эквивалентным количеством по отношению к взятому количеству  $\text{SiCl}_4$ .

Общую схему взаимодействия спирта с четыреххлористым кремнием можно представить в таком виде<sup>(8)</sup>:



Образующийся при этом хлористый водород отсасывается водоструйным насосом через холодильник Либиха. Продукт реакции ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ) после тщательного освобождения от соединений хлора использовался нами

<sup>(1)</sup> Не до степени абсолютного спирта.

с целью выяснения возможности получения антикоррозионных защитных пленок на железных и стальных образцах.

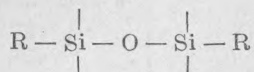
В результате опытов, проделанных с метиловым, этиловым и частично пропиловым ортоэфирами кремневой кислоты, были найдены следующие оптимальные условия получения антикоррозионных пленок из паров этилового эфира: температура печи 280—300° С, время обработки 15—20 минут. Метиловый и пропиловый эфиры пока что однозначных результатов не дали. Работа с метиловыми и пропиловыми эфирами ортокремневой кислоты еще не закончена.

Образцы из металла (<sup>1</sup> размером 10×30××0.4 мм, предварительно отполированные обычным способом, кипятились в течение 10 минут в 10% растворе щелочи. Затем тщательно промывались горячей дистиллированной водой, после чего производилось удаление органических остатков путем дополнительной полировки с венской известью ручным способом, и вновь промывались горячей дистиллированной водой. Далее следовало выдерживание образца в безводном бензоле (1—2 минуты), просушивание и подвешивание на стеклянной крючке в пробирку (см. фигуру, *E*). На дне пробирки помещалось около 1 см<sup>3</sup> кремнеорганического соединения. Электрическая печь (заранее отрегулированная на 300° С) постепенно нагревалась до 300° С. Температура печи измерялась с помощью пирометра (термопара Pt—Pt+Rd). Время нахождения образца в печи менялось от 15 до 20 минут, после чего печь выключалась, и образцы самопроизвольно охлаждались вместе с остывающей электропечью.

Затем образцы подвергались дополнительной температурной обработке при 80° С в течение 5—6 часов и после этого подвергались обработке в вазелиновом масле при температуре 230—240° С в течение 3—5 часов, далее образцы протирались фильтровальной бумагой и ставились на коррозионные испытания.

Полученные нами пленки по способу, описанному выше в парах соединений типа Si(OR)<sub>4</sub>, являются бесцветными и имеют блестящий вид. Внешний вид полированной поверхности металла после нанесения на нее пленки из паров тетраэтилкремния (<sup>2</sup> не меняется, начальный габарит деталей сохраняется).

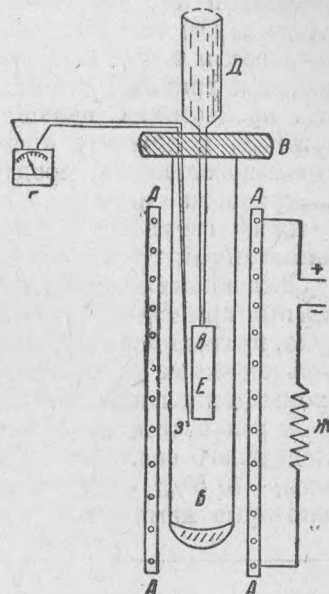
Известно, что кремний склонен образовывать силоксанные группировки атомов (<sup>3</sup>) такого типа (<sup>3</sup>):



(<sup>1</sup> Результаты анализа: кремния—следы; С—0.010%; серы—0.064%, Р—0.040%, марганца—0.46%.

(<sup>2</sup> Физико-химические свойства данного соединения описаны G. Alati—La Gazette chimica italiana, 27 (2), стр. 452 (1897) и у Sugden u. Wilkins'a, J. of the Chem. Soc. (London), стр. 126 (1931).

(<sup>3</sup> Если присутствует вода, при синтезе параллельно с ортоэфирами образуются и оксиэфиры, в наших условиях имеющие общую формулу (OR)<sub>3</sub>—Si—O—Si(RO)<sub>3</sub>.



*A*—электропечь, *B*—пробирка, *B*—пробка, *Г*—пирометр, *Д*—стеклянный крючок, *E*—образец, *Ж*—регулирующее сопротивление, *З*—термопара.

Эта способность кремния имеет большое значение для пленкообразующих веществ. Имея ненасыщенные связи в силоксанных группировках, кремнеорганические соединения адсорбируются на поверхности металла, создавая тем самым антикоррозионный слой на металлах. Металлографическое исследование поверхности металла, обработанного ортоэфиром кремневой кислоты, показало ячеистое строение пленки. Это ячеистое строение <sup>(10)</sup> часто в слабо выраженной форме сохраняется на некоторых образцах и после дополнительной обработки в вазелиновом масле. Межячеистые границы являются наиболее уязвимыми местами при коррозионных процессах. С целью придания больших антикоррозионных свойств металлу, покрытому кремнеорганическим соединением, было применено вазелиновое масло, продукты распада которого легко адсорбируются на поверхности металла, не занятой кремнеорганическим соединением, а также вступают в химическое взаимодействие с свободными связями силоксанных группировок.

Для наших опытов мы брали вазелиновое масло парафинового происхождения при температуре 230—240° С в условиях свободного доступа воздуха, приводимого в контакт с металлом, на поверхности которого находилась пленка из этилового эфира ортокремневой кислоты; при этом проходил процесс окисления вазелинового масла.

В результате окисления вазелинового масла образуется смесь кислот следующего состава <sup>(11)</sup>: карбоновые кислоты—62.75%; лактоны (и лактиды)—18.8%; оксикислоты—18.45%. Для большей ясности приводим некоторые химические константы данных кислот (табл. 1).

Таблица 1

Показатели	Карбоновые кислоты	Лактоны	Оксикислоты
Кислотное число . . . . .	131.9	16.4	122.3
Число омыления . . . . .	196.0	156.9	227.8
Эфирное число . . . . .	64.1	140.5	105.5
Иодное число . . . . .	16.87	16.76	23.23

С целью проверки наличия поверхностно-активных веществ в вазелиновом масле нами было произведено измерение удельной поверхности энергии водной и щелочной вытяжек вазелинового масла на границе вытяжка/химически чистый гексан <sup>(1)</sup> в приборе П. А. Ребиндера.

Данные измерения поверхностного натяжения приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Вытяжка	Исходное вазелиновое масло $\sigma \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	Вазелиновое масло после нагревания при 230—240° С в течение 3 часов $\sigma \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$	Вазелиновое масло после кипячения при 230—240° С в течение 3 часов при контакте с металлом $\sigma \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}$
Водная . . . . .	47.48	40.46	44.82
Щелочная . . . . .	45.80	27.27	21.24

<sup>(1)</sup> Гексан фирмы Shering—Kahlbaum, лишенный поверхностно-активных веществ.

Как видно из табл. 2, в вазелиновом масле в условиях нашего опыта образуются, главным образом, легкоомыляемые поверхностно-активные вещества, преимущественно типа карбоновых кислот. Большое иодное число данных кислот (см. табл. 1) характеризует наличие соединений с двойными связями (например, типа олеиновой кислоты).

Схему образования антикоррозионных пленок мы себе представляем таким образом: полярные группы поверхностно-активных веществ реагируют с поверхностными атомами металла кристаллической решетки и с свободными связями силоксанных группировок, образуемых из кремнеорганических соединений, создавая тем самым весьма стойкие антикоррозионные пленки на металле.

В условиях нашего опыта возможно отщепление спиртового радикала за счет ослабления связи и по свободной единице сродства присоединяются карбоновые кислоты (продукты разложения вазелинового масла).

Лабораторные испытания показали высокие антикоррозионные свойства пленок, полученных из тетраэтилкремния. Для примера можно привести такие данные. Все образцы выдерживают испытания на коррозию в капле 3% раствора хлористого натрия. В течение 5 месяцев не подверглись коррозии образцы металла в условиях меняющейся упругости водяного пара, в то время как контрольные образцы в тех же условиях корродировали через 15—20 дней. Образцы, подвергнутые вышеописанной обработке тетраэтилкремнием, в течение 4—5 месяцев не подвергались коррозии над раствором 3% хлористого натрия, т. е. в условиях несколько сниженной упругости пара. Образцы, защищенные от коррозии вышеописанным способом, выдерживают испытания при погружении в 3% раствор хлористого натрия в течение 5—7 суток, в то время как контрольные образцы и обработанные только вазелиновым маслом в тех же условиях корродируют через 5—7 часов. Кроме того, нами испытывались на коррозию образцы, покрытые пленками из паров тетраэтилкремния, в насыщенных парах иода в течение двух часов. Испытания показали, что пленки, полученные нами из этилового эфира ортокремневой кислоты, хорошо защищают от такого сильного аггрессора, как пары иода.

Автор выражает благодарность академику В. А. Кистяковскому и Д. И. Мирлису за ряд ценных замечаний, а также проф. И. В. Кротову за выдвинутую им идею данной работы и за руководство при выполнении ее.

Коллоидо-электрохимический институт  
Академия Наук СССР

Поступило  
15 X 1939

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Минкевич, Свойство, тепловая обработка и назначение стали и чугуна, стр. 582, 548, 446 (1934); W. Rohland, «Stahl u. Eisen», № 2 (1927); В. И. Николаев, Сборн. «Коррозия металлов», стр. 72—95 (1931); Н. А. Минкевич, Курс термической обработки стали и чугуна, стр. 338—382, 399—412 (1935); Пагодин и Лифшиц, Труды института металлов, вып. 14—17, стр. 187. <sup>2</sup> Е. С. Гуревич, Сборник нотаций советских и иностранных патентов (1938). <sup>3</sup> Wesker, Herdt, Koster, Z. ph. Chemie, A. 177, 213 (1936). <sup>4</sup> Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов, ДАН, XVIII, № 7 (1938); Н. А. Изгарышев и Э. С. Саркисов, ЖОХ, XIII, вып. 9, стр. 830 (1939). <sup>5</sup> Э. С. Саркисов, ДАН, XXII, № 6 (1939); Э. С. Саркисов, Жур. прикл. химии, XII, № 4 (1939). <sup>6</sup> Ebelman, Ann. der Ch. u. Pharmacie, 57, стр. 319 (1841); D. Freitag, Oberflächentechnik, 7, стр. 145 (1930); H. Friedel, Berichte der D. ch. Gesellschaft, 5, 327 (1872); L. Klippert, Berichte der D. ch. Gesellschaft, 8, 713 (1875); Kaniokof, J. of prakt. Chemie, 31, 359 (1885); Gino Abati, Z. f. phys. Chemie, 25, 362 (1898). <sup>7</sup> В. Helferich u. Hansen, Berichte der D. ch. Gesellschaft, 57, 795 (1924). <sup>8</sup> Б. Н. Долгов, Химия кремнеорганических соединений, стр. 76 (1933). <sup>9</sup> Андриянов, Промышленность органической химии, № 4—5 (1938). <sup>10</sup> И. Лангмюир, Химические реакции на поверхности твердых тел (1925). <sup>11</sup> В. С. Варламов, Продукты окисления нефтяных углеводородов (1937).