

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 620.193.7

ФОРМИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ  
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ  
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ  
И КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛА

© 2019 г. М. А. Петрунин<sup>1</sup>, Н. А. Гладких<sup>1</sup>, М. А. Малеева<sup>1</sup>, Л. Б. Максаева<sup>1</sup> \*,  
Ю. В. Костина<sup>2</sup>, А. В. Шапагин<sup>1</sup>, Т. А. Юрасова<sup>1</sup>, В. А. Котенев<sup>1</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: [lmaksaeva@mail.ru](mailto:lmaksaeva@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.03.2019 г.

После доработки 25.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Адсорбция на поверхности углеродистой стали винилтриметоксисилана и  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилана из водного раствора изучена методами ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной спектроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Предложен механизм формирования поверхностного слоя. Показано, что силаны при адсорбции взаимодействуют с гидроксильными группами поверхности металла с образованием связей Fe–O–Si. Исследовано влияние кремнийорганических слоев на электрохимическое поведение стали. Установлено, что в присутствии кремнийорганических слоев потенциал питтингообразования стали смещается в область положительных значений, что указывает на ингибирование локального анодного растворения металла. Проведены ускоренные коррозионные испытания стальных образцов в климатической камере и показано ингибирующее коррозию действие винил- и аминосодержащих поверхностных слоев.

DOI: 10.1134/S0044185619050206

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродистая сталь является одним из наиболее востребованных промышленностью конструкционных материалов. Однако, несмотря на целый ряд ценных свойств, сталь имеет низкую коррозионную устойчивость в природных средах [1, 2], поэтому стальные сооружения даже в относительно “мягких” атмосферных условиях, обычно защищают от коррозии полимерными или лакокрасочными покрытиями [3–6], а при эксплуатации в подземных и подводных условиях, дополнительно используют электрохимическую защиту [7–9]. Обычно при использовании антикоррозионных полимерных и лакокрасочных покрытий, поверхность металла подвергают предварительной химической обработке для повышения коррозионной стойкости металла и улучшения адгезии лакокрасочного (полимерного) покрытия к поверхности. До недавнего времени в химической обработке поверхности металла использовали соединения шестивалентного хрома [10, 11]. Хроматные слои эффективно защищают металл от коррозии, одновременно обеспечи-

вая высокую адгезию покрытия [12]. Однако входящий в химический состав компонентов Cr(VI) является экологически небезопасным соединением [13], применение которого в настоящее время является крайне нежелательным и в перспективе подлежит полному запрету [14]. В последние годы предприняты усилия по поиску и замене технологий, использующих соединения Cr(VI) [15, 16], но, несмотря на большое количество проведенных исследований, экологически чистая технология предобработки металлической поверхности до настоящего времени не предложена. Поэтому разработка эффективных и экологически чистых способов предварительной обработки металлических поверхностей является важной научно-технической и практически актуальной задачей.

Органосиланы ( $R_nSi(OC_2H_5)_{4-n}$ ) являются экологически безопасными соединениями, которые адсорбируются на поверхности металлов с образованием поверхностных самоорганизующихся силоксановых слоев [17–22]. При этом образуются прочные гидролитически стабильные

**Таблица 1.** Структурные формулы используемых силоксанов

№	Силан	Формула
1	BC	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
2	ДАС	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

связи  $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$  с гидроксильной поверхностью металла, а органический радикал  $\text{R}$  молекулы силана можно менять, вводя в него разные функциональные группы [23]. Эти группы способны взаимодействовать с компонентами широкого ряда полимерных покрытий, обеспечивая высокое сродство поверхностного слоя к широкому ряду полимерных и лакокрасочных материалов, что широко использовалось при разработке композиционных материалов для повышения адгезии полимерного связующего к поверхностям неорганических наполнителей в композитах [17, 23]. Формирование поверхностных слоев на основе экологически безопасных органосиланов способно успешно конкурировать и, в перспективе, заменить хроматную обработку металлов [24, 25].

Однако, несмотря на многолетний интерес к изучению кремнийорганических слоев на неорганических поверхностях [17–29], данных об их влиянии на коррозионные свойства конструкционных металлов недостаточно.

В связи с этим, целью настоящей работы стало изучение электрохимического и коррозионного поведения углеродистых сталей в присутствии на поверхности металла кремнийорганических самоорганизующихся слоев.

### МЕТОДИКА

На поверхности стали Ст3 формировали кремнийорганические слои на основе винилтриметоксисилана (BC) и аминоэтиламинопропилтриметоксисилан – диаминосилан (ДАС) (табл. 1).

Растворы с концентрациями органосиланов 1% по массе выдерживали в течение 60 мин для гидролиза силана [25]. Нанесение органосиланов на поверхность стальных пластин проводили, погружая образцы на 10 мин в растворы при комнатной температуре. Избыток силана смывали в воде в течение 1 мин, затем пластины высушивали на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч и термостатировали в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 1.5 ч.

Коррозионные исследования проводили методом ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере МНК\_408CL (Тайвань), RH 95%,  $t = 60^\circ\text{C}$ . Коррозию стали оценивали гравиметрически, взвешивая испытываемые образцы на аналитических весах до и после испыта-

ний (после удаления продуктов коррозии в соответствии с [30]).

После нанесения слоев органосиланов поверхность образцов исследовали физико-химическими методами.

Инфракрасные спектры зеркального отражения регистрировали на ИК-микроскопе Nupregion 2000 (36-кратный объектив), сопряженном с вакуумным ИК-Фурье спектрометром IFS-66v/s (Bruker), разрешением  $2\text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $600-4000\text{ см}^{-1}$ . Обработку спектров проводили с помощью ПО “OPUS” (Bruker), коррекция с использованием преобразования Крамерса–Кронига выполнялась автоматически.

Микрофотографии поверхности получали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а изучение распределения элементов на поверхности образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Для этого использовали сканирующий электронный микроскоп VEGA 3 SB (Teskan, Голландия), укомплектованный энергодисперсионной приставкой – микроанализатором INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профиля состава, карт распределения элементов.

Электрохимическое поведение углеродистой стали изучали методом снятия поляризационных кривых [30]. В электрохимических исследованиях фоновым раствором служил боратный буферный раствор ( $0.1\text{ М Н}_3\text{В}\text{O}_3 + 0.4\text{ М Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) с pH 6.7, содержащий  $0.01\text{ М NaCl}$ . Поляризационные кривые стали Ст3 снимали в трехэлектродной стеклянной ячейке с разделенными электродными пространствами с помощью потенциостата IPC-Pro. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. В качестве вспомогательного электрода использовалась платина. Для удаления образованной на воздухе оксидной пленки, стальной электрод катодно поляризовали при  $E = -0.65\text{ В}$  в течение 15 мин, а затем потенциостат отключали до стабилизации потенциала коррозии  $E_k$ , после чего в фоновый раствор вводили исследуемый органосилан. После установления нового значения  $E_k$  снимали анодные поляризационные кривые [31] в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала  $V = 0.1\text{ мВ/с}$ .

Влияние поверхностных кремнийорганических слоев оценивали по изменению потенциала питтингообразования (локальной депассивации). Потенциал питтингообразования ( $E_{\text{пит}}$ ) [31–33] определяли из анодных поляризационных кривых [32–34]. Эффективность ингибирующего действия кремнийорганического слоя оценивали по увеличению потенциала питтингообразования

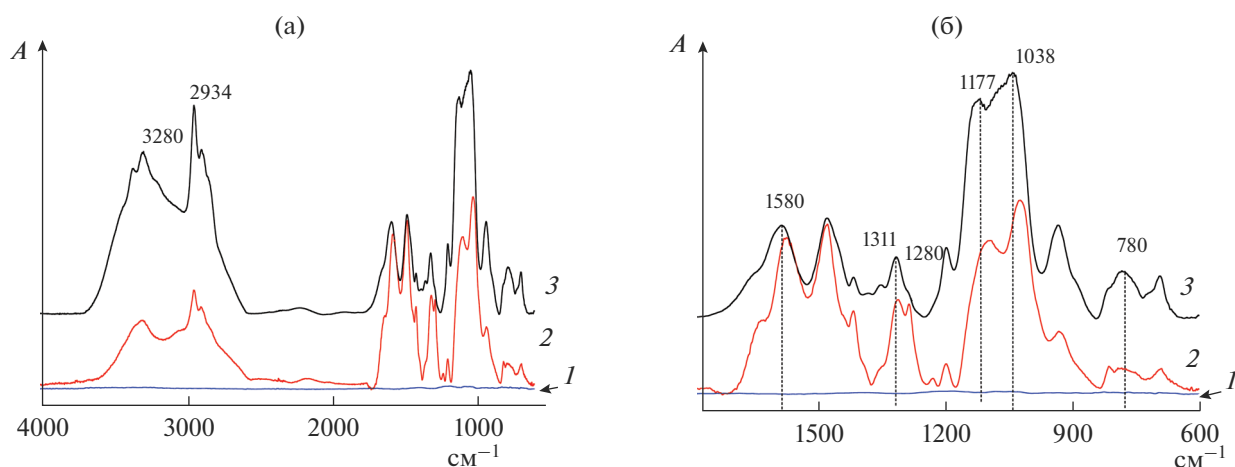


Рис. 1. ИК-спектры зеркального отражения (а) и фрагмент ИК-спектра в области 1800–600 см<sup>-1</sup> (б) капли ДАС (кривая 3), ДАС, нанесенного на стальную пластину (кривая 2) в сравнении с ИК-спектром стали (кривая 1).

$E_{\text{пт-нс}}$  в сравнении с величиной, измеренной для немодифицированной стали в фоне  $E_{\text{пит-ст}}$  [35] (уравнение (1)):

$$\Delta E_{\text{пит}} = E_{\text{пит-нс}} - E_{\text{пит-ст}}. \quad (1)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Неорганические поверхности, в частности поверхности металлов, покрыты слоем оксида металла, который в растворах и в атмосфере (с естественной влажностью) гидроксيليруется [36]. В ИК-спектре поверхности стальной пластины отчетливо регистрируются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний групп –ОН (область 3600 см<sup>-1</sup> и ниже), что далее дает возможность учитывать гидроксильрованную поверхность ферродистой стали при обсуждении механизма формирования на ней кремнийорганических слоев.

После модификации поверхности стальной пластины водными растворами ВС и ДАС спектры силоксанов изменяются в сравнении со спектрами их исходных растворов. Так, в ИК-спектре ДАС, нанесенном на поверхность пластины (кривая 2, рис. 1), можно наблюдать изменение контура полос поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{NH}}$  (3350, 3280 см<sup>-1</sup>), а также смещение максимума полос поглощения деформационных колебаний  $\delta_{\text{NH}}$  в первичной аминогруппе (при 1580 см<sup>-1</sup>) в длинноволновую область. Колебания СН-групп основной цепи логично не затронуты изменениями, полосы поглощения валентных ( $\nu_{\text{CH}}$ , максимумы при 2934, 2882 см<sup>-1</sup>) и основных деформационных колебаний (СН<sub>2</sub>, 1470 см<sup>-1</sup>) не меняют положения максимумов. Регистрируется и характеристичная полоса поглощения  $\nu_{\text{CH}}$  в метоксигруппах (плечо при 2843 см<sup>-1</sup>). При этом метокси-

силановую группу изменения затрагивают: максимумы поглощения колебаний С–О (при 1177 см<sup>-1</sup>), и Si–O (при 1038 см<sup>-1</sup>) смещены в длинноволновую область более чем на 15 см<sup>-1</sup> по сравнению с их положением в ИК-спектре капли ДАС (кривая 3, рис. 1), но снижения их относительной интенсивности практически не происходит. Изменения относительной интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах отражения не связаны линейно с изменением содержания функциональных групп на поверхности пластины, однако появление новых малоинтенсивных полос поглощения с максимумом при 1280 и 1226 см<sup>-1</sup>, вкупе со снижением относительной интенсивности полосы поглощения при 780 см<sup>-1</sup>, предполагает необратимые изменения в области поглощения связей С–Si (рис. 1).

Обработка пластины ВС приводит к более кардинальным изменениям в структуре силана и, следовательно, в ИК-спектрах образцов. Наличие двойной связи в ВС значительно меняет его свойства по сравнению с ДАС. В исходном ИК-спектре жидкого ВС (кривая 2, рис. 2а) интенсивная характеристичная полоса поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  от метоксигруппы (2840 см<sup>-1</sup>) имеет четкий контур, а вторая полоса (с максимумом при 2944 см<sup>-1</sup>) – неявно выраженные плечи при 2050 и 2980 см<sup>-1</sup>, что характеризует поглощение валентных колебаний СН в нескольких группах –О–СН<sub>3</sub>. Полоса поглощения гидроксильных групп имеет незначительную интенсивность, протоны при двойной связи дают малоинтенсивные полосы поглощения с максимумами при 3060 и 3022 см<sup>-1</sup>. После обработки стальной пластины в ВС в ИК-спектре ее поверхности регистрируется интенсивная широкая полоса поглощения ассоциированных ОН-групп (при 3320 см<sup>-1</sup>), при этом сохраняется полоса поглощения валентных

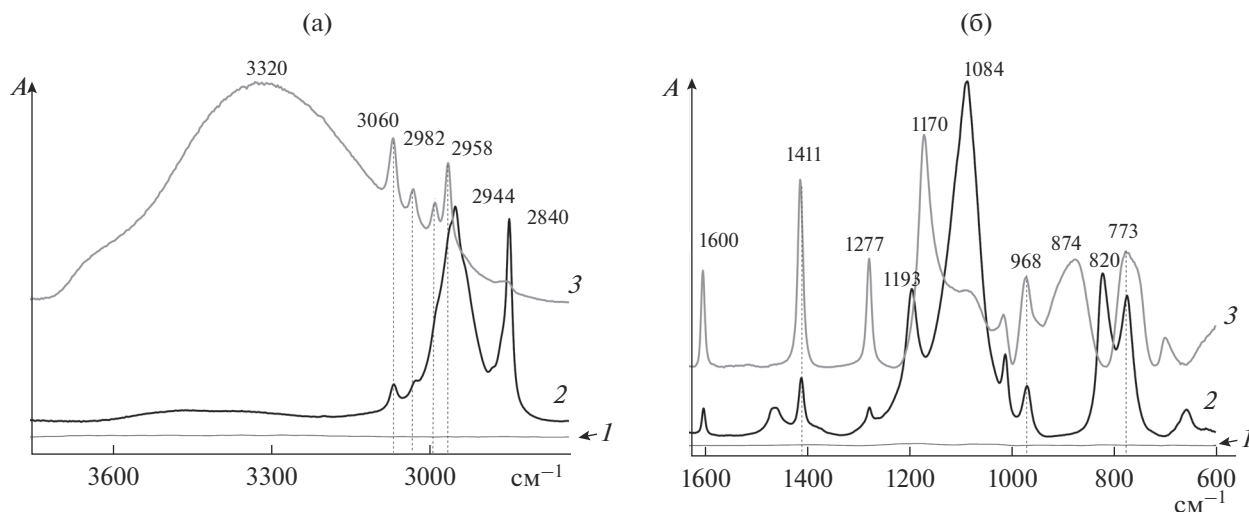


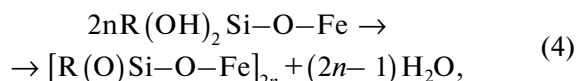
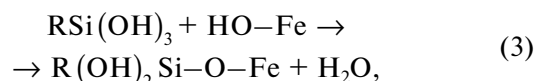
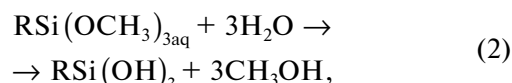
Рис. 2. Фрагменты ИК-спектров зеркального отражения капли ВС (кривая 2), ВС, нанесенного на стальную пластину (кривая 3), в сравнении с ИК-спектром стали (кривая 1) в области 3700–3650 см<sup>-1</sup> (а) и 1800–600 см<sup>-1</sup> (б).

колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  метильной группы при кислороде (при 2982 см<sup>-1</sup>), плечо при 2958 см<sup>-1</sup> становится самостоятельной полосой поглощения, и резко снижается интенсивность характеристической полосы поглощения валентных колебаний  $\nu_{\text{CH}}$  метоксигруппы. Это может объясняться частичным сохранением метоксигрупп при Si, однако часть их необратимо отщепляется. В этом случае в области “отпечатков пальцев” должны наблюдаться как изменения, характерные для уменьшения количества метоксигрупп при Si, так и новые полосы поглощения от образовавшихся связей.

Действительно, при сохранении в ИК-спектре поверхности стали, обработанной ВС, полос поглощения винильной группы (1600, 1411, 1011, 968 см<sup>-1</sup>), и связей Si–O (1084 см<sup>-1</sup>), последняя резко падает по интенсивности, одновременно перестает регистрироваться полоса поглощения при 820 см<sup>-1</sup>, отвечающая маятниковым колебаниям метоксигрупп. В то же время интенсивные полосы поглощения при 1170, 874 и 756 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии в образце связей C–O, и Si–C, соответственно. Другими словами, при гидролизе винилметоксисилана и модифицировании гидролизированным ВС поверхности стали происходит разрыв связи O–CH<sub>3</sub>, сопровождающийся образованием метанола и групп –Si–OH. Последние, в свою очередь, могут образовывать ковалентные связи с металлом пластины, о чем косвенно свидетельствует рост поглощения ниже 600 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре поверхности пластины, обработанной ВС (кривая 3, рис. 2б).

Результаты анализа ИК-спектров поверхности стали, модифицированной силанами, позволяет предложить схему (реакции (2)–(4)) формирования поверхностного самоорганизующегося крем-

нийорганического слоя на углеродистой стали, подтверждающую предложенные ранее механизмы формирования кремнийорганических слоев на поверхностях железа, алюминия и цинка [21, 22, 37, 38].



где R: –CH=CH<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–NH–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–.

На первой стадии (реакция (2)) происходит гидролиз молекул органосилана. Вторая стадия – конденсация силанольных и поверхностных гидроксильных групп с образованием поверхностных металл-силоксановых связей (реакция (3)). Третья стадия – конденсация соседних силанольных групп и образование силоксанового олигомера (реакция (4)). Степень олигомеризации  $n$  может быть от 6 до нескольких сотен, учитывая плотность гидроксильных групп на поверхности, составляющую от 6 до 20 групп/нм<sup>2</sup> [36] и длины связи Si–O, равную 1.61 Å [39].

С использованием СЭМ и ЭДС было проведено исследование поверхности стали с нанесенным винилсодержащим нанослоем. На рис. 3 представлена микрофотография поверхности и картирование микрофотографии в соответствии с распределением элементов по поверхности: зеленый цвет на карте поверхности соответствует содержанию кремния, бирюзовый – кислорода, си-

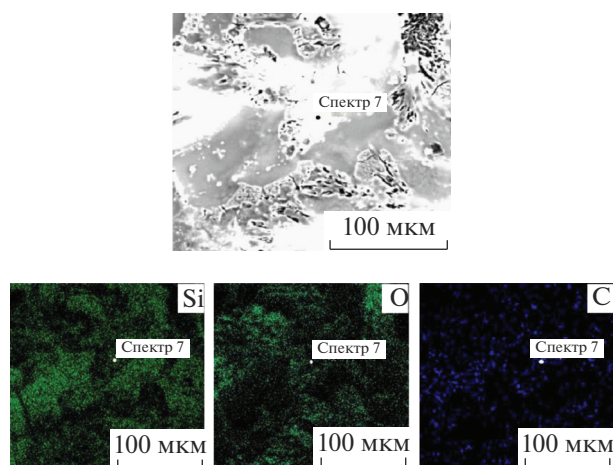


Рис. 3. Микрофотография поверхности углеродистой стали, покрытой винилсодержащим кремнийорганическим слоем (ВС).

ний – углерода. Можно видеть равномерный “толстый”, хотя и дефектный слой на поверхности, элементный анализ которого (рис. 3) показал, что в изучаемом слое присутствует в основном кремний, а кроме него углерод и кислород, причем обнаруженные элементы равномерно распределены по поверхности. Это указывает на формирование равномерного кремнийорганического слоя на поверхности углеродистой стали.

Спектр, снятый в точке (рис. 4), показал в основном наличие кремния и углерода. Небольшое количество железа, которое содержится в стальной подложке, указывает на то, что толщина кремнийорганического слоя составляет 1–2 мкм.

На рис. 5 представлена микрофотография поверхности Ст3, модифицированной ДАС. Как и в случае с ВС на поверхности образовался довольно плотный, но дефектный слой. Элементный анализ показал на стальной поверхности наличие кремния, кислорода, углерода и азота.

Спектр, снятый в точке 2 (рис. 6) показал в основном наличие кремния и углерода. Однако в случае с ДАС толщина пленки составила 2–3 мкм, поскольку такова чувствительность по глубине проникновения метода ЭДС.

Для оценки устойчивости поверхностного слоя было проведено исследование поверхности стали с винил- и аминоксодержащим слоем после снятия анодных поляризационных кривых (рис. 7 и 8).

Электронная микроскопия образцов углеродистой стали с винил- и аминоксодержащим слоем толщиной более 1 мкм, нанесенных из раствора с концентрацией 1% ВС и ДАС, показала, что после снятия анодной поляризационной кривой на поверхности стали обнаружены следы продуктов растворения и питтинга диаметром от

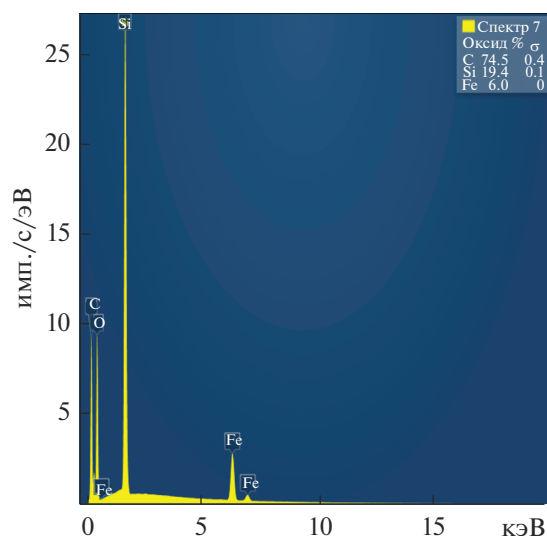


Рис. 4. ЭДС спектр, снятый в точке на Ст3, модифицированной ВС.

15 до 30 мкм, как и ожидалось, учитывая, что при снятии анодной кривой значение электродного потенциала превышало  $E_{\text{пит}}$  на несколько сотен милливольт. ЭДС элементный анализ показал наличие на поверхности кремния, углерода и кислорода. Таким образом, установлено, что поверхностный кремнийорганический слой сохраняется на поверхности металла в условиях проводящих локальное анодное растворение металла, что указывает на высокую устойчивость поверхностного слоя.

В табл. 2 представлены результаты оценки ингибирующей эффективности поверхностных кремнийорганических слоев, сформированными в водных растворах органосиланов с концентрациями 1% на стали Ст3, по значению  $\Delta E_{\text{пит}}$ . Видно, что наличие на поверхности металла кремнийорганического слоя ингибирует локальное анодное растворение стали, поскольку способствуют увеличению потенциала питтингообразования [34] (потенциала локальной депассивации) (табл. 2).

Из табл. 2 можно видеть, что винил- (ВС) и аминоксодержащие (ДАС) слои эффективно ингибируют локальное анодное растворение углеродистой стали. Таким образом, можно ожидать, что поверхностные кремнийорганические слои будут ингибировать как равномерную, так и ло-

Таблица 2. Оценка ингибирующей эффективности поверхностных кремнийорганических слоев по изменению  $E_{\text{пит}}$

Система	Сталь Ст3	Ст3 + ВС	Ст3 + ДАС
$\Delta E_{\text{пит}}, \text{В}$	0	0.1	0.2

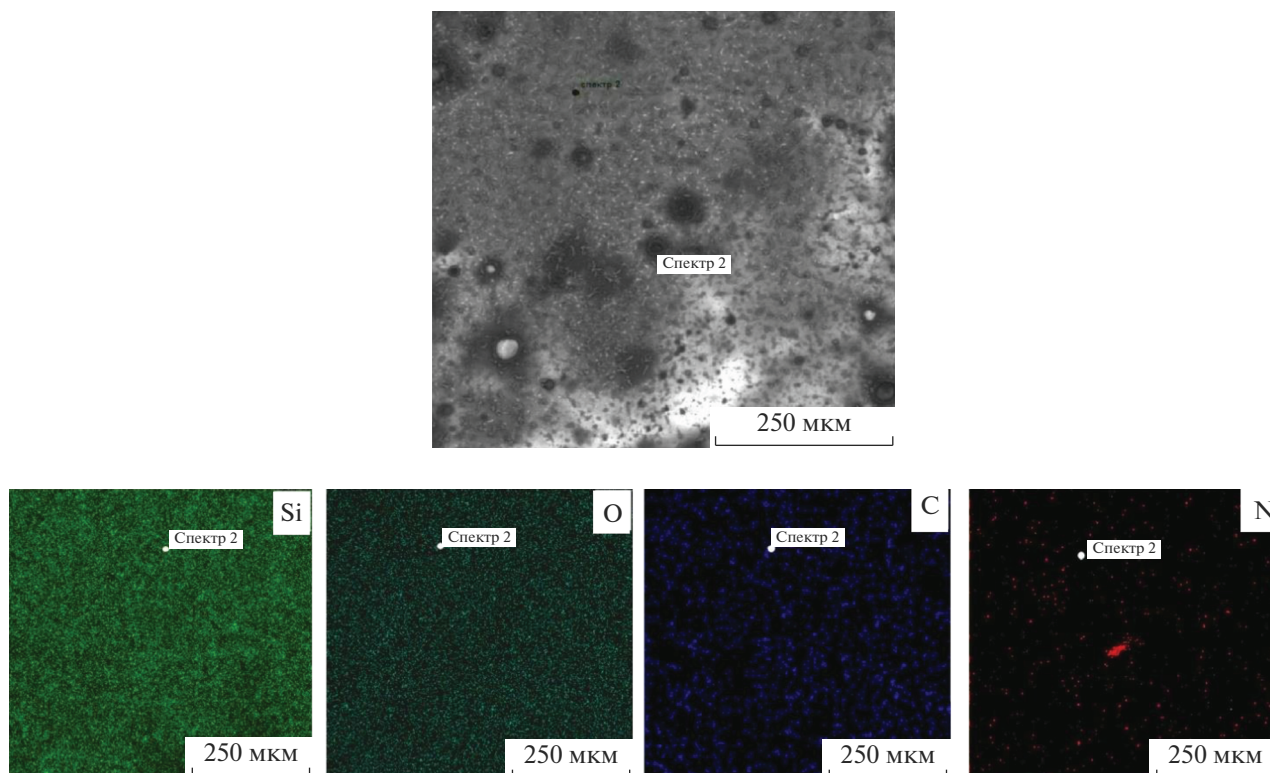


Рис. 5. Микрофотография поверхности углеродистой стали модифицированной ДАС.

кальную коррозию углеродистой стали, что ранее наблюдали на алюминии, железе и цинке [21, 22, 40, 41].

Ускоренные коррозионные испытания углеродистой стали с нанесенными самоорганизующимися поверхностными кремнийорганически-

ми слоями, проведенные в климатической камере при  $t = 60^\circ\text{C}$  и  $\text{RH } 90\%$ , показали ингибирование атмосферной коррозии металла (табл. 3).

Наиболее эффективно ингибирует равномерную коррозию диаминосодержащий слой, снижающий скорость коррозии в более, чем 4 раза. Винилсодержащий слой способен уменьшать скорость коррозии стали в 2 раза. Таким образом, показано, что винил- и диаминосодержащие по-

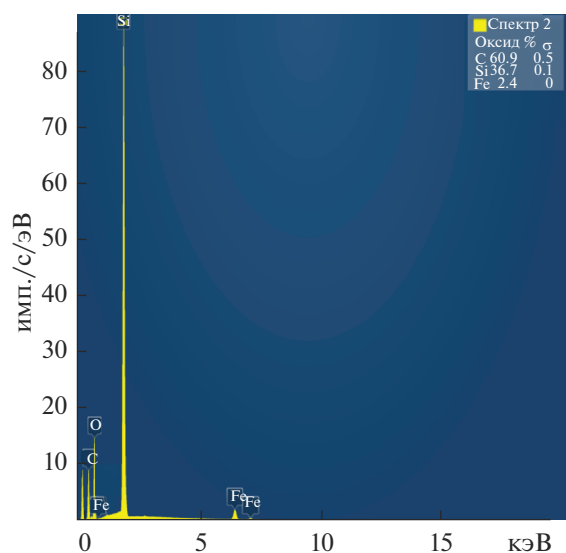


Рис. 6. ЭДС спектр, снятый в точке на Ст3 модифицированной ДАС.

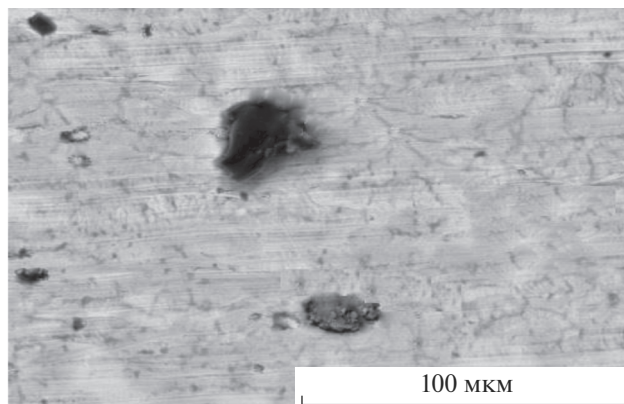
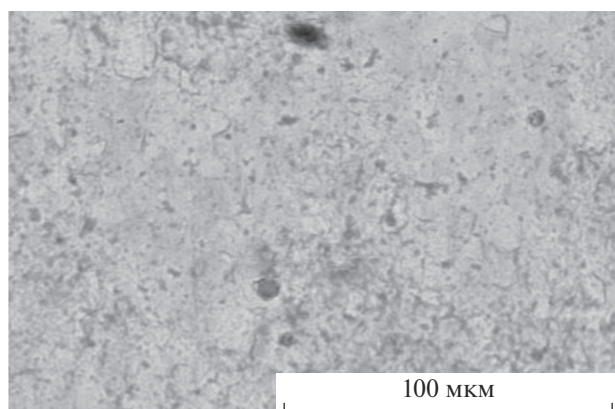


Рис. 7. Микрофотография поверхности углеродистой стали, содержащей ДАС, после проведения электрохимических исследований.



**Рис. 8.** Микрофотография поверхности углеродистой стали, содержащей ВС, после проведения электрохимических исследований.

верхностные слои способны эффективно ингибировать как локальное анодное растворение, так и равномерную коррозию металла.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что в результате адсорбции органических соединений из их водных растворов на поверхности углеродистой стали формируется равномерный самоорганизующийся ковалентно-связанный с поверхностными группами металла кремнийорганический слой. На основании результатов анализа экспериментальных данных предложена схема механизма формирования кремнийорганического слоя.

2. Установлено, что винил- и диаминосилоксановые слои эффективно ингибируют локальное анодное растворение и коррозию углеродистой стали.

3. Показано, что винилсилоксановый самоорганизующийся поверхностный слой устойчив к действию анодной поляризации, вызывающей равномерное и локальное растворение металла и сохраняется на поверхности стали, что указывает на его устойчивость к действию воды и коррозионно-активных компонентов<sup>1</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-00232, программы фундаментальных исследований президиума РАН 34П “Актуальные проблемы физикохимии поверхно-

<sup>1</sup> Необходимо отметить, что сходный механизм защитного действия могут оказывать самоорганизующиеся слои фталоцианинов [42]. С другой стороны, в работе [43] для повышения защитных свойств, слой силана модифицировали органическими молекулами (Bisphenol A, Isosorbide and Resorcinol). Кроме того, в [44] было показано, что для существенного роста коррозионной стойкости металла, последний можно модифицировать слоем композита наночастиц в матрице силана (Nano-silica, nano-alumina and micro-alumina powders).

**Таблица 3.** Скорость коррозии углеродистой стали с нанесенными кремнийорганическими поверхностными слоями после 10 сут испытаний в климатической камере,  $t = 60^\circ\text{C}$ ,  $\text{RH} = 95\%$

Система	Сталь Ст3	Ст3 + ВС	Ст3 + ДАС
Скорость коррозии, мм/год	0.22	0.11	0.05

сти и создания новых композитных материалов”, направление 4 и частично в рамках госзадания ИНХС РАН, тема № АААА-А19-119020490054-7.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коррозия. Справочник под ред Шрайера Л.Л. (или Corrosion Ed by Shreir L.L. London; Boston: Newnes-Butterworths, 1976. P. 73. 2.) М.: Металлургия. 1981. С. 17.
2. *Keue Г.* Коррозия металлов. М.: Металлургия. 1984. С. 323.
3. *Romanoff M.* Underground Corrosion (Classic Reprint). Fb&C Limited. 2018. P. 234.
4. *Leygraf C., Wallinder I.O., Tidblad J., Graedel T.* Atmospheric Corrosion. 2nd Edition. John Wiley & Sons. Inc., New Haven. USA. 2016. P. 470.
5. Outdoor Atmospheric Corrosion. Herbert E. Townsend, editor. ASTM Int. West Conshohocken, PA. USA. 2002. P. 385.
6. *Forsgren A.* Corrosion Control Through Organic Coatings. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton. FL. USA 2006. P. 155.
7. ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии. М. Стандартинформ. 2016. С. 86.
8. *Стрижевский И.В., Белоголовский А.В., Дмитриев В.И., Петров Н.А., Филиновский В.Ю., Фрейман Л.* Защита подземных металлических сооружений от коррозии. Справочник. Защита подземных металлических сооружений от коррозии. М.: Стройиздат. 1990. С. 303.
9. *Baeckmann W.V., Schwenk W.* Des katodisches Korrosionsschutzes. Theorie und Praxicedes der elektrochemischer Schutzverfahren. Verlag Chemie. Weinheim, Deerfield, Florida. Basel 1980. P. 30.
10. *Robert G. Kelly, John R. Scully, David W. Shoesmith, Rudolph G. Buchheit* “Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering”. Marcel Dekker, Inc. N.Y. Basel. 2003. P. 263.
11. *Schweitzer Ph.A.* Paint and coatings: applications and corrosion resistance. CRC Press. Taylor & Francis Group. Boca Raton. FL. USA 2005. P. 71.
12. *Kendig M.W., Davenport A.J., Isaacs H.S.* // Corrosion Science. 1993. V. 34. № 1. P. 41–49.
13. *Osborne J.H., Blohowiak K.Y., Taylor S.R. et al.* // Progress in Organic Coatings. 2001. V. 41. P. 217–225.
14. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council.

15. *Buchhet R.G., Guan H., Mahajanam S., Wong F.* // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 74–182.
16. *Sathiyarayanan S., Azim S.S., Venkatachari G.* // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 65. № 1. P. 152–157.
17. *Erickson P.W., Plueddemann E.P.* Historical Background of the Interface-Studies and Theories in Composite materials, edited by Bnutman L.J., Krock R.H. V. 6. Interfaces in Polymer Matrix Composites. Edited by E.P. Plueddemann. Academic Press. N.Y.–London. 1974. P. 2329.
18. *Ron J., Sagiv J.* // J. Colloid and Interface Science. 1986. V. 112. P. 457–472.
19. Silanes and Other Coupling Agents, Ed. Mittal K.L. VSP. Leyden. Netherlands. Boston. USA 2009. V. 54. P. 349.
20. *Plueddemann E.P.* Silane Adhesion Promoters for Polymeric Coatings in Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. *K.L. Mittal*. Ed. Plenum Press. N.Y.–London. 2011. P. 363–379.
21. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Гладких Н.А., Наркевич Е.Н., Юрасова Т.А., Рыбкин А.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 457–465.
22. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 6. С. 606–613.
23. *Plueddemann E.P.* Silane Coupling Agents. 2nd edition. Springer Science + Business Media. N.Y. 1991. P. 253.
24. *Avdeev Yu.P., Karpov V.A., Maksaeva L.B., Petrunin M.A.* // J. Corros. Scale Inhib. 2014. 3. № 3. P. 198–203.
25. *Palanivel V., Zhu D.G., van Ooij W.J.* // Progress in Organic Coatings 2003. V. 47. P. 384–392.
26. *Maο Z.R., Sagiv J.* // Thin Solid Films. 1985. V. 132. P. 135.
27. *Семенов В.В.* Успехи химии. 2011. Т. 80. № 4. С. 313–416.
28. *Peng N., Wen Y., He Y.* // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 127. P. 151–156.
29. *Aakkula J., Jokinen J., Saarela O.* // International J. Adhesion and Adhesives. 2017. V. 79. P. 83–94.
30. Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation. Robert Baboian Editor. Second Edition ASTM Int. 2005. Baltimore. MD. USA. P. 43.
31. *Розенфельд И.Л., Жигалова К.А.* // Методы ускоренных коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия. 1966. С. 347.
32. *Szklarska-Smialowska Z.* Pitting and Crevice Corrosion. NACE International. 2005. P. 605.
33. *Galvele R.* // Corrosion Science. 2005. V. 47. P. 3053–3067.
34. *Soltis J.* // Corrosion Science. 2015. V. 90. P. 5–22.
35. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 79–93.
36. *McCafferty E.* Surface Chemistry of Aqueous Corrosion Processes. 2015 Springer Heidelberg N.Y. Dordrecht London. 89 p.
37. *Ishida H., Koenig L.* // J. Colloid and Interface Sci., 1978. 64. P. 555.
38. *Matinlinna J.P., Laajalehto K., Lassila L.V.J., Yli-Urpo A., Vallittu P.K.* FT-IR and XPS surface characterization of allyltrimethoxysilane and 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane mixture adsorbed onto titanium substrate. in Silanes and Other Coupling Agents. Ed. K.L. Mittal/VSP. Utrecht. Netherlands. Boston. USA 2004. V. 3. P. 21–37.
39. *Крешков А.П., Борк В.А., Бондаревская В.А., Мышляева Л.В., Сявцилло С.В., Шемятенкова В.Т.* Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. Государственное научно-техническое издательство химической литературы. М.: Госхимиздат. 1962. С. 360.
40. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Гладких Н.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 656–663.
41. *Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Гладких Н.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 1–9.
42. *Mehrdad Davoodi, Mojtaba Nasr-Esfahani.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. № 1. P. 149.
43. *More Aarti P., Mhaske S.T.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. № 5. P. 864.
44. *Zhan Zhang, Junsheng Wu, Yuntao He, Xuequn Cheng, Xiaogang Li.* // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2018. V. 54. № 4. P. 632–641.