УДК 544.72: 538.9

Л.А.ЖУРЕНКОВА
Металлургический факультет, группа ОНГ-06, ассистент профессора
И.В.ПЛЕСКУНОВ
Горный факультет, группа ТПП-03-1, ассистент профессора
Т.М.МАГОМЕДОВ
Горный факультет, группа ВД-04, ассистент профессора
А.Г.СЫРКОВ
Профессор кафедры общей и технической физики
В.В.ТАРАБАН
Доцент кафедры высшей математики

О ВЗАИМОСВЯЗИ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СТАЛИ И АЛЮМИНИЯ

Изучена взаимосвязь водоотталкивающих свойств и реакционной способности в процессе окисления для наноструктурированных материалов на основе стали и промышленных марок порошка алюминия. Анализ экспериментальных данных показал, что для образцов, содержащих нанопленки катионных ПАВ и кремнийорганических соединений на стали, наблюдается линейная зависимость между водоотталкивающими свойствами покрытий и их защитными свойствами. Образцы на основе алюминия обладают наивысшей интенсивностью окисления при среднем уровне гидрофобности.

It was examined the correlation between water-repellent properties and reactionary properties in the process of oxidation for nanostructured materials, based on steel and industry trademarks of aluminum powder. Analysis experimental data showed, that for samples, which have nanofilms on cationic tensides and silicon-organic compounds on steel there is the symbatic correlation between water-repellent properties of coatings and their protective properties. And samples, based on aluminum, have highest intensivity of oxidation with middle level of water-repellent properties.

Поиск новых путей и развитие фундаментальных основ применения нанотехнологий и наноматериалов для регулирования реакционной способности поверхности металлов является задачей большой научно-практической значимости.

В настоящее время помимо традиционных методов защиты от коррозии металла все чаще используют нанопленки поверхностно-активных веществ (ПАВ) и другие наноматериалы, например, в составе защитных композиций на органической основе. Перспективность подобных подходов связана с тем, что благодаря нанометровому масштабу толщины пленки или размера частиц наполнителя защитного покрытия удается на атомно-молекулярном уровне воздействовать на адгезию покрытия к металлу и реакционную способность покрытия [1]. Такие подходы также полезны для решения интереснейшей задачи современного материаловедения – создания наноструктурированных металлических материалов, поверхность которых обладает одновременно смазочными и противокоррозионными свойствами [1, 6].

Цель работы состояла в изучении взаимосвязи водоотталкивающих свойств и реакционной способности в процессе окисления для наноструктурированных материалов на основе стали и на основе промышленных марок алюминия.

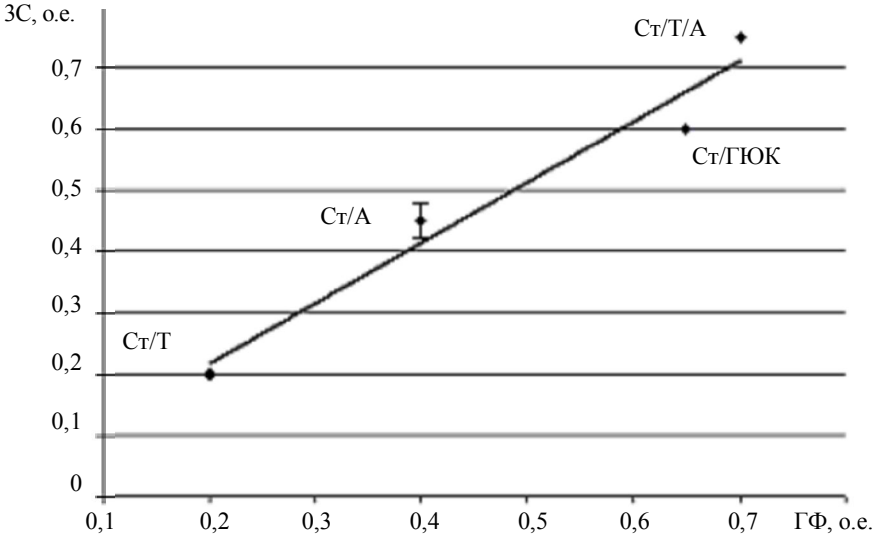


Рис.1. Зависимость защитных свойств (ЗС) наноструктурированных материалов, содержащих нанопленки из алкамона, триамона, их комбинации и ГКЖ, на основе стали от гидрофобности

В качестве исходных материалов использовали Al – пигмент (ТУ 48-08-09-7-85), применяемый для наполнения краски «серебрянки» БТ-177, с удельной поверхностью на уровне 10 $м^2/г$ в виде пудры; грубодисперсный Al-порошок, используемый в электронной промышленности (ГОСТ 48-58-43), и пластины из стали Ст 3 с поверхностью, подготовленной по ГОСТ 2789-73, и величиной геометрической поверхности в диапазоне 6-34 $см^2$. Для модифицирования поверхности порошка применяли катионактивный препарат алкамон (А) на основе четвертичных соединений аммония (ЧСА) со значительным углеводородным радикалом ($\geq C_{10}$) у атома азота и низкомолекулярный препарат этого же типа – триамон (Т) – технический трис (β-оксиэтил) – метил-аммоний-метилсульфат, а также гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость ГКЖ-94 на основе органосилоксанов [3]. Методика нанесения на металл наноструктур различных веществ подробно описана в работе [6].

Интенсивность окисления и влагопоглощения рассматривали гравиметрически. Окисляющие среды: для образцов на основе стали – воздушная атмосфера, имитирующая по составу (примеси, SO_2, HCl, KCl на уровне 4-120 $мг/м^3$) атмосферу соляных рудников [6], для образцов на основе алюминия – контролируемая по давлению и относительной влажности атмосфера муфельной печи при свободном доступе воздуха к образцам (T = 1173 К, время опыта – 300 с) [4]. Состав, строение, включая топографию поверхности образцов, контролировали современными физическими методами: методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и рентгенофлюоресцентного анализа.

Чем выше водоотталкивающие свойства поверхности образца, тем, как правило, лучше защитные свойства образца на основе стали при коррозии в воздушной атмосфере, содержащей агрессивные примеси. Для ряда образцов, содержащих как традиционные лакокрасочные покрытия*, так и покрытия с наноструктурными добавками Н**, наблюдается практически линейная зависимость $ÇÑ_1 = 0{,}8ÃÔ_1$ и $ÇÑ_2 = 0{,}9ÃÔ_2$, где ЗС – защитные свойства, ГФ – гидрофобность [3]. Подобная зависимость получается также при анализе экспериментальных данных по

* Бл – битумный лак (ГОСТ 5631-79), ХВ – грунтовка-эмаль (ТУ 2313-091-05011907-200-2003), БТ – «серебрянка» БТ-177 (ТУ 2310-007-45539771-98), ОН – олифа натуральная (ГОСТ 190-78).

** Н – гидрофобизированный наполнитель на основе железа, полученный методом твердотельного гидридного синтеза [7].

коррозии образцов на основе стали, содержащих в поверхностном слое нанопленки А, Т, их комбинацию и ГКЖ (рис.1).

Обсуждаемые зависимости означают, что с ростом влагопоглощения (снижением гидрофобности) образцов должна возрастать их реакционная способность в процессе окисления.

Изучение окисления на воздухе порошков на основе алюминия при нагревании дает более сложную зависимость (рис.2, 3). Из рис.2 видно, что образцы 5-9 (Al/(A+T), Al/T, Al/A, Al/ГКЖ, Al/T/A), достигая определенного максимального значения реакционной способности, затем сохраняют ее практически на одном уровне. Взаимосвязь реакционной способности названных образцов, предварительно две недели хранившихся на воздухе, с их влагопоглощением ($\Delta m H_2O/m$, возрастание соответствует положительному направлению оси абсцисс на рис.2) удовлетворительно аппроксимируется логарифмической зависимостью.

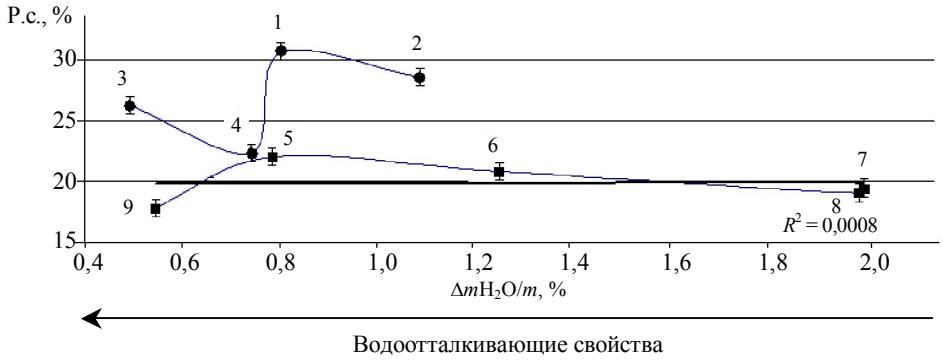


Рис.2. Взаимосвязь водоотталкивающих свойств и реакционной способности в процессе окисления для образцов на основе алюминия

Р.с. – реакционная способность в процессе окисления; Δm – прирост массы m; ■ – образцы на основе Al; ● – образцы на основе Al^n; номера образцов 1-9 соответствуют номерам образцов в таблице

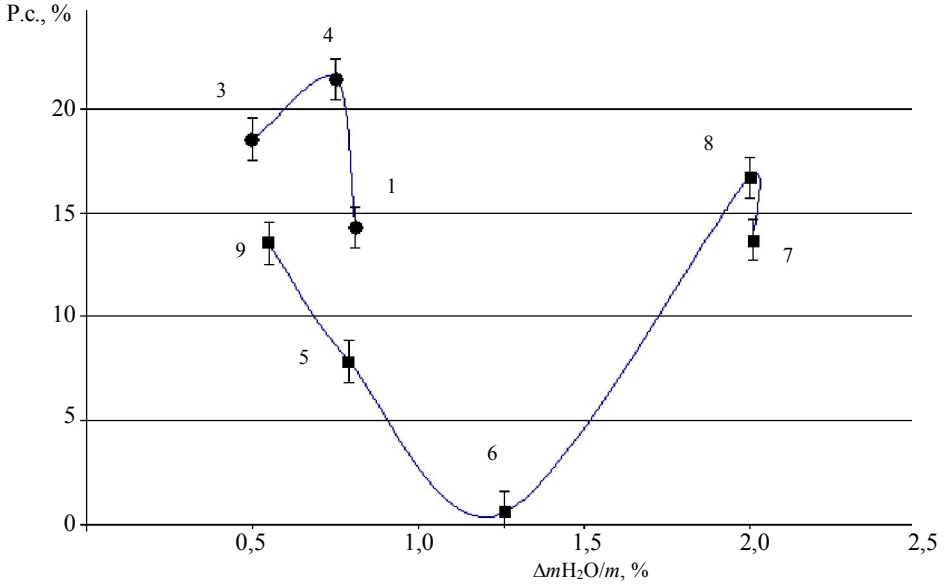


Рис.3. Взаимосвязь влагопоглощения и реакционной способности в процессе окисления для образцов на основе алюминия (образцы хранились в эксикаторе над силикагелем)

При анализе экспериментальных дан-

ных (рис.2, 3) отчетливо наблюдается тенденция: образцы после хранения на воздухе демонстрируют более высокую активность в процессе высокотемпературного окисления. Таким образом, присутствие молекул воды на поверхности металла стимулирует окисление алюминия. Это подтверждает составленная нами схема взаимосвязи взаимодействия поверхности с парами воды и окисления для фрагмента процесса на основе редко цитируемых данных классических опытов по окислению металла в парах воды [2] (рис.4).

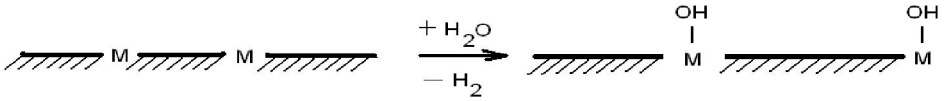


Рис.4. Схема фрагмента процесса окисления металла в парах воды

Из наших экспериментальных данных и сопоставления рядов влагопоглощения (см. таблицу) и реакционной способности образцов*, следует, что наивысшей интенсивностью окисления обладают образцы со средним уровнем гидрофобности. Это видно также и из графиков на рис.2, 3. Этот факт свидетельствует в пользу неблагоприятности присутствия избыточной влаги на поверхности. При нагревании за счет этой влаги происходит быстрое окисление верхних слоев вещества. В твердом веществе, которое увеличивается в объеме при образовании оксида, происходит закупорка мелких транспортных пор, ведущих к активной металлической поверхности. Следовательно, интенсивность окисления падает.

Влагопоглощение $\Delta m H_2O/m$ за две недели в парах воды при $PH_2O/Ps = 1$

№ п/п	Образец	$\Delta m/m$, %
1	Al^n/(A+T)	0,81
2	Al^n/T	1,10
3	Al^n/T/A	0,50
4	Al^n	0,75
5	Al/(A+T)	0,79
6	Al/T	1,26
7	Al/A	2,01
8	Al/ГКЖ	2,00
9	Al/T/A	0,55

* Ряды влагопоглощения для Al-порошков: Al/T/A < Al/(A+T) < Al/T < Al/ГКЖ ≈ Al/A; для Al-пудры: Al^n/T/A < Al^n/A < Al^n/ГКЖ <Al^n < Al^n/(A+T) <Al^n/T.

Ряды реакционной способности для Al-порошков: Al/T < Al/(A+T) < Al/T/A ≤ Al/A < Al/ГКЖ; для Al-пудры: Al^n/(A+T) < Al^n/T/A <Al^n.

Изученные взаимосвязи реакционной способности при окислении наноструктурированных металлов с их водоотталкивающими свойствами (гидрофобностью) или гидрофильными свойствами (способностью поглощать влагу) представляют интерес с точки зрения решения актуальной проблемы – развития прогностического аппарата для нанотехнологий и современной наноиндустрии [5]. Измерив адсорбцию паров воды для серии металлических образцов с наноструктурами на поверхности, можно производить предварительный отбор тех, которые будут максимально коррозионноустойчивы или, наоборот, высокоактивны в конструкциях средах.

Наноструктурированные покрытия на основе алкамона и триамона в настоящее время внедрены с экономическим эффектом для защиты от коррозии стальных металлоконструкций в соляных рудниках ПО «Беларуськалий» [3]. Порошки алюминия, модифицированные наноструктурами, вызвали интерес у специалистов СКТБ «Технолог», где налажено многотоннажное производство алюминийсодержащих взрывчатых материалов. Первые испытания показывают, что наши лучшие образцы обладают высокой детонационной способностью и устойчивы при хранении. Присутствие в образце алкамона и триамона позволяет решать проблемы накопления статического электричества при формировании заряда.

Работа выполнена по тематическому плану фундаментальных исследований и по заданию Федерального агентства РФ по

образованию (№ НИР 1.13.08) с привлечением специалистов Научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии» СПГГИ (ТУ).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Меретуков М.А.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М.А.Меретуков, М.А.Цепин, А.Г.Сырков. М.: Изд. дом «Руда и металлы». 2005. 128 с.

2. *Робертс М.* Химия поверхности раздела металл-газ / М.Робертс, Ч.Макки. М.: Мир, 1981. 359 с.

3. *Сырков А.Г.* Наноструктурное регулирование и взаимосвязь водоотталкивающих и защитных свойств покрытий на стали / А.Г.Сырков, А.Н.Попова, И.В.Плескунов // Записки Горного института, 2006. Т.167 (I). С.299-301.

4. *Сырков А.Г.* Разработка наноструктурированных защитных покрытий с антифрикционными свойствами для стали и алюминия / А.Г.Сырков, Д.С.Быстров, Е.В.Ремзова // Сб. трудов межд. конф. «Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов». Астрахань: Изд. дом «Астраханский университет», 2007. С.73-74.

5. *Третьяков Ю.Д.* Современные тенденции развития нанотехнологий и наноматериалов в стране и за рубежом // Вестник РАН, 2007. № 1. С.3-12.

6. *Ярцев И.К.* О взаимосвязи гидрофобности покрытий на поверхности стали и их защитных свойств и о роли наноструктурных добавок / И.К.Ярцев, В.Н.Плескунов, А.Г.Сырков и др. // Цветные металлы. 2005. № 9. С.36-40.

7. *Syrkov A.G.* Methods of Physics and Chemistry in Obtaining of Nanostructured Metals and in Nanotribology // Nano-Structured Metals and Materials. Non-Ferrous metals, 2006. № 4. P.10-15.