УДК 544.72:538.9

А.Г.СЫРКОВ
Факультет фундаментальных и гуманитарных дисциплин,
профессор кафедры общей и технической физики
А.Н.ПОПОВА
Факультет фундаментальных и гуманитарных дисциплин,
аспирант кафедры общей и технической физики
И.В.ПЛЕСКУНОВ, Е.Н.КУЛЕШОВ
Горный факультет, группа ТПП-03,
ассистенты профессора

НАНОСТРУКТУРНОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ И ВЗАИМОСВЯЗЬ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ И ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛИ

Проанализированы данные по коррозии стали 3 с различными покрытиями в воздушной атмосфере, содержащей примеси KCl, HCl, SO_2 ниже ПДК, и выявлена линейная зависимость между гидрофобностью и защитными свойствами наносимых на сталь покрытий как для стандартных составов, так и для составов с наноструктурированным наполнителем (1 % по массе), полученным методом твердотельного гидридного синтеза.

Data on corrosion of Mk.3 steel with various coatings in the atmospheric air containing impurities of potassium chloride, hydrogen chloride and sulfur dioxide below maximum permissible concentrations are analyzed. Linear dependence between hydrophobic behavior and protective properties of coatings layered on steel is revealed both for standard compositions and for the compositions with nanostructure filling compound (1 mass %), obtained by hydride solid-state synthesis.

Проблема разработки наноструктурированных защитных покрытий, повышающих ресурс работы деталей конструкций и механизмов, относится к числу приоритетных направлений развития науки и техники. В последнее десятилетие, помимо традиционных методов защиты, все чаще используют нанопленки поверхностно-активных веществ (ПАВ) и нанопорошки металлов в составе композиций на органической основе. Благодаря нанометровому размеру добавки, удается на атомно-молекулярном уровне воздействовать на величину адгезии покрытия к металлу и реакционную способность покрытий. Актуальна оценка устойчивости подобных покрытий на стали в атмосфере соляных рудников горно-химических производств, где в воздухе с относительной влажностью 50-100 % содержатся малые (ниже ПДК) примеси химически активных веществ (HCl, SO_2 и KCl).

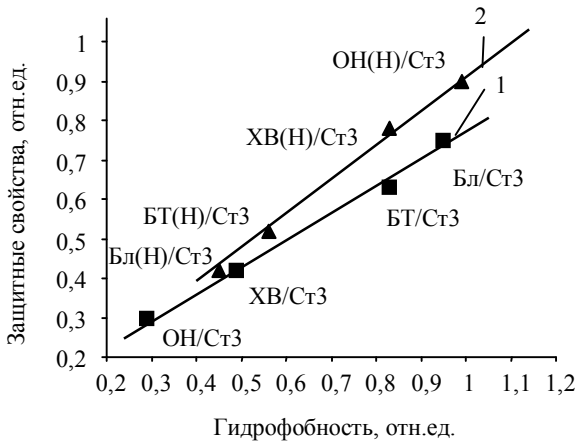
В работе И.К.Ярцева с соавторами* получены ряды усиления защитных свойств, которые увеличиваются с ростом гидрофобности образцов как для традиционных покрытий лакокрасочных материалов (ЛКМ), так и для однослойных покрытий ЛКМ с подслоями, нанесенными из растворов катионактивных ПАВ. Представляло интерес проанализировать, имеет ли место симбатная зависимость между гидрофобностью и защитными свойствами однослойных покрытий, наполненных наноструктурированным наполнителем, а так же как эта зависимость соотносится с аналогичной зависимостью для тех же покрытий без наполнителя.

* *Ярцев И.К.* О взаимосвязи гидрофобности покрытий на поверхности стали с их защитными свойствами и о роли наноструктурных добавок / И.К.Ярцев, В.Н.Плескунов, А.Г.Сырков // Наноструктурированные металлы и материалы. 2005. № 1. С.72-77.

Цель работы – установить зависимость защитных свойств от водооталкивающих свойств (гидрофобности) для ряда однослойных покрытий ЛКМ, содержащих 1 % по массе наноструктурированного металлического порошка-наполнителя с кремнийорганической пленкой на поверхности, и проанализировать отличия от известной зависимости для покрытий без наполнителя.

В качестве исходных образцов использовались пластины из стали 3 (Ст3) с габаритными размерами 1,5 × 1,5 см^2 и 4,5 × 4,5 см^2 и толщиной 1,5-3 мм. Защитные однослойные покрытия наносились обработкой поверхности пластин битумным лаком (Бл), грунтовкой-эмалью ХВ-0278, «серебрянкой» (БТ) и натуральной олифой (ОН). В другой серии опытов сталь покрывали теми же ЛКМ, но содержащими добавку наполнителя (Н). Наполнитель представляет собой Si-C-содержащий металлический порошок с субмикронным размером агрегатов частиц, полученный последовательным восстановлением оленегорского суперконцентрата (близкого по составу к Fe_3O_4) парами метилдихлорсилана и метаном в условиях твердотельного гидридного синтеза (ТГС)*, предотвращающих образование силицидов и карбидов в объеме твердой фазы. По данным предыдущих исследований, частицы полученного ферромагнитного порошка имеют внутреннюю структуру и являются, по сути, агрегатами, состоящими из более мелких блоков размером не более 100-200 нм. Особенность строения порошка состоит в том, что на поверхности его частиц в условиях ТГС формируется достаточно сплошная тончайшая пленка (~ 5 нм) кремнийорганической природы, состоящая из метил- и карбосилоксановых фрагментов**. Последними определяются гидрофобные и органофильные свойства наполнителя. Испытания металлических образцов с покрытиями проводились в воздушной атмосфере: над парами воды и при комбинированном воздействии компонентов SO_2 (0,50 мг/м^3), HCl (0,20 мг/м^3), KCl (0,07 мг/м^3) при относительной влажности 70 % в специальных эксикаторах. О величине коррозии (поглощении влаги) судили гравиметрически, анализируя удельный прирост массы образцов ($\Delta m/m$) через равные промежутки времени.

При выбранной методике оценки коррозии максимальные защитные свойства соответствуют минимальному $\Delta m/m$ (в смеси агрессивных компонентов), наибольшая гидрофобность (самые высокие водооталкивающие свойства) отвечает образцу, который имеет наименьшее влагопоглощение ($\Delta m/m$ в парах воды). На рисунке защитные свойства и гидрофобность приведены в относительных единицах: за единицу приняты защитные свойства покрытия с наименьшей величиной коррозии и гидрофобность образца с наименьшим влагопоглощением.



Зависимость защитных свойств покрытий от гидрофобности

Графики, построенные на основе опытных данных работы И.К.Ярцева с соавторами, свидетельствуют, что для покрытий без наполнителя гидрофобность и защитные свойства возрастают в ряду 2 (см. рисунок):

ОН/Ст3 → ХВ/Ст3 → БТ/Ст3 → Бл/Ст3

Для покрытий с наполнителем аналогичный ряд 1 выглядит следующим образом:

Бл(Н)/Ст3 → БТ(Н)/Ст3 → ХВ(Н)/Ст3 → ОН(Н)/Ст3 →

* *Сырков А.Г.* Новые твердотельные синтезы и основы нанотехнологии металлов / А.Г.Сырков, А.В.Федотов, Т.В.Стоянова // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 1. С.11-15.

** Там же.

Из этих рядов видно, что покрытие олифой (наименее гидрофобное) с наполнителем становится самым гидрофобным и коррозионностойким.

Эмаль-грунтовка ХВ-0278, являющаяся суспензией пигментов и наполнителей в растворе перхлорвиниловой, алкидной и эпоксидной смол в органических растворителях с введенным модификатором ржавчины и другими добавками, при наполнении также улучшает свои свойства в отличие от БТ(Н)/Ст3 и Бл(Н)/Ст3.

Таким образом, введение наноструктурированного наполнителя позволяет улучшать свойства ОН и ХВ. Деградацию свойств Бл, как и БТ, можно связать с тем, что силоксановые группы на поверхности наполнителя, по-видимому, имеют худшие органофильные и гидрофобные свойства, чем органическая матрица битумного лака (состоит в основном из твердых предельных углеводородов), что не способствует стабилизации Бл (БТ) наполнителем.

Данные рисунка свидетельствуют, что зависимости между защитными свойствами и гидрофобностью для исходных (кривая) и наполненных (кривая) покрытий являются практически линейными. Для покрытий с наполнителем прямая зависимости расположена заметно выше, т.е. при одной и той же гидрофобности защитные свойства наноструктурированных покрытий лучше. Это интересный факт, очевидно, является еще одним экспериментальным подтверждением общего положения о том, что нанометровый масштаб материи открывает новые свойства вещества.

Найденная корреляция водоотталкивающих и защитных свойств покрытий может быть использована для прогноза и отбора антикоррозийных составов, улучшения и регулирования свойств традиционных ЛКМ введением небольших добавок гидрофобных наноструктурированных веществ.