УДК 541.183:538.9

А.Г.СЫРКОВ, И.В.ПЛЕСКУНОВ, Е.Н.КУЛЕШОВ,
Санкт-Петербургский государственный горный институт (технический университет)
В.Н.ПЛЕСКУНОВ, А.А.КИБАЛКО
РУП ПО «Беларуськалий», Минск

МЕТОДЫ И ЭФФЕКТЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Исследована коррозия стали 3 и стали 3 с различными покрытиями в воздушной атмосфере, содержащей примеси HCl, SO_2, KCl (0,04-0,20 мг/м^3), с влажностью 70-100 %. Установлена симбатная взаимосвязь между водоотталкивающими свойствами покрытий и их защитными свойствами. Показано, что использование нанопленок катионных ПАВ и кремнийорганических соединений, наноструктурированных гидрофобных добавок содержащих Si-C в составе покрытия позволяет тонко регулировать и улучшать защитные свойства покрытия.

The corrosion of steel 3 and steel 3 with different coatings in air atmosphere, containing the impurities of HCl, SO_2, KCl (0,04-0,20 mg/m^3, humidity 70-100 %), under model conditions by gravimetric method was investigated. It was established the symbatic correlation between water-repellent properties of coatings and their protective properties. The opportunity of thin regulation and improving of protective properties of coating by using of nanofilms on cationic tensides, silicon-organic compounds base and by nanostructured hydrophobic Si-C-containing fillers in coating's composition was shown.

Несмотря на внедрение большого количества новых материалов, основным конструкционным материалом в промышленности по-прежнему остается сталь. Поэтому вопросы механизма коррозии стали и защиты ее поверхности остаются актуальными и в наши дни [5, 8]. В последнее десятилетие, 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 [1, 2]. 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. В реальных условиях коррозия металла происходит, как правило, в многокомпонентной паровоздушной среде и зависит от большого числа внешних факторов, что делает задачу математического моделирования подобного процесса крайне сложной.

В качестве исходных стальных образцов использовали пластины из стали 3 с геометрической поверхностью 6-34 см^2, подготовленной по ГОСТ 2789-73. Защитные покрытия наносили обработкой поверхности битумным лаком (ГОСТ 5631-79), грунтовкой-эмалью ХВ-0278 (ТУ 2313-091-05011907-200-2003), «серебрянкой» БТ-177 (ТУ 2310-007-45539771-98), олифой натуральной (ГОСТ 190-78), катионоактивными препаратами на основе ПАВ: «Алкамоном» (ГОСТ 10106-75), «Триамоном» (ТУ 6-19-1059-83) или их смесью (1:1) «Пимолюбом» (ТУ 2482-001-054198731-2000). Ряд стальных образцов обрабатывали феррофосфатирующими составами: «Фосфамиксом» («Фармос», Финляндия) и его российским аналогом «Керо», разработанным нами ранее [6]. Использовали также гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость ГКЖ-94 (ГОСТ 10832-76), которую для уси-

ления сцепления с металлом наносили на предварительно фосфатированную поверхность стали, согласно рекомендациям работы [9]. Величину коррозии контролировали гравиметрически [4]. Для коррозийных испытаний стальные образцы помещали в эксикаторы на керамическую сетку, под которой в фарфоровых чашечках находились водные растворы веществ, испаряющих соответствующую агрессивную примесь (HCl, SO_2). Методика приготовления растворов и расчета необходимой концентрации примеси в объеме эксикатора приведена в работе [7]. Расчетное количество KCl, обеспечивающее концентрацию примеси ≥0,04 мг/м^3, наносили непосредственно на поверхность стали. Для изучения влияния твердых гидрофобизированных добавок на защитные свойства покрытий в последние вводили наноструктурированные, содержащие Si-C металлические порошки, полученные методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС) [2, 10].

Данные табл.1 показывают, что относительный прирост массы (m – масса исходного образца) для стали 3 возрастает при раздельном действии агрессивных компонентов, в зависимости от среды, в ряду: SO_2, HCl, H_2O, KCl. Величина коррозии при действии на сталь HCl и SO_2 крайне незначительна: на порядок и более ниже, чем при действии H_2O, KCl и всех компонентов одновременно (табл.1). Интересно, что в выбранных для исследований концентрациях агрессивных компонентов, судя по $\Delta m/m$, образцы с покрытиями сильней «захватывают» HCl и SO_2, чем сталь 3. Учитывая, что визуально только на стали без покрытий наблюдали точечные пятна ржавчины, очевидно, что больший прирост массы на покрытых образцах связан с непосредственным взаимодействием HCl или SO_2 с материалом покрытия, а не с металлом. Защитный эффект нанесенных покрытий проявляется при воздействии KCl, H_2O и совместном действии компонентов наиболее отчетливо для образцов Бл/Ст3, ХВ/Ст3, Бт/Ст3, ОН/Ст3 и Бл/А/Ст3, в которых на сталь последовательно наносили и высушивали слои «Алкамона» и битумного лака. Обращает на себя внимание тот факт, что размер коррозии в парах воды имеет близкие значения с коррозией при совместном действии компонентов. Как следует из табл.1, устойчивость образцов к совместному действию всех компонентов возрастает в ряду: Бл/(Т/А)/Ст3 < Ст3 < ХВ/Ст3 < Бл/Ст3.

Таблица 1

Прирост массы стальных образцов при длительной выдержке (в числителе и знаменателе соответственно 17 и 71 сут) в воздушной атмосфере, содержащей агрессивные примеси (покрытия каждым материалом – однослойные), %

Образец	HCl (0,2мг/м^3)	SO_2 (0,5мг/м^3)	KCl (0,07 мг/м^3) в парах H_2O	H_2O (влажность 70 %)	Все компоненты
Ст3	0,0094 / 0,0234	0,0059 / 0,0184	0,2500 / 0,3161	0,0991 / 0,1730	0,0749 / 0,0792
Бл/Ст3	0,0391 / 0,0611	0,0941 / 0,1528	0,0465 / 0,0872	0,0479 / 0,0926	0,0197 / 0,0325
ХВ/Ст3	0,0764 / 0,1708	0,0666 / 0,1630	0,1250 / 0,1611	0,0916 / 0,1377	0,0415 / 0,0622
БТ/Ст3	0,0400 / 0,0815	–	–	–	0,0500 / 0,0436
А/Ст3	0,0794 / 0,0794	0,1670 / 0,2093	–	–	0,3322 / 0,2245
Бл/(Т/А)/Ст3	0,3410 / 0,5052	–	–	0,4790 / 0,6713	0,3220 / 0,4891
Бл/Т/Ст3	0,2320 / 0,3800	–	–	–	0,3700 / 0,5736
БТ/Т/Ст3	0,2220 / 0,4593	–	–	–	0,2440 / –
БТ/(Т/А)/Ст3	0,3220 / 0,6432	–	–	–	0,2780 / 0,6757
ОН/Ст3	–	–	–	–	0,0380 / 0,0707
Бл/А/Ст3	–	–	–	–	0,0503 / 0,0614

Примечание. Ст3 – сталь 3, Бл – битумный лак, ХВ – грунтовка-эмаль ХВ-0278, БТ – «серебрянка», А – «Алкамон», Т – «Триамон», Т/А – покрытие, содержащее равные части А и Т (1:1), ОН – олифа натуральная

В аналогичной последовательности возрастает устойчивость образцов к действию паров воды. Устойчивость к действию KCl, нанесенного на поверхность образца, в парах воды возрастает для изученных образцов в ряду: Ст3 < ХВ/Ст3 < Бл/Ст3. Из этих фактов вытекает, что чем больше гидрофобность (меньше $\Delta m/m$ в парах H_2O) образца (покрытия), тем выше его защитные свойства, как в смеси HCl, SO_2, H_2O, KCl, так и при воздействии самой агрессивной комбинации компонентов (KCl и H_2O). В отмеченную взаимосвязь гидрофобности и защитных свойств хорошо вписываются данные по устойчивости в смеси компонентов стальных образцов с внешним слоем из битумного лака, содержащих предварительно нанесенные подслои ПАВ различной гидрофобности: Бл/Т/Ст3 < Бл/(Т/А)/Ст3 < < Бл/А/Ст3. Молекулы ПАВ «Триамона» содержат маленькие углеводородные радикалы (C_1-C_3), а молекулы ПАВ в «Алкамоне» – существенно более крупные (C_{10}-C_{18}) гидрофобные радикалы у атома азота.

Опыты показывают, что предварительное фосфатирование поверхности и обработка высушенных на воздухе образцов кремнийорганической жидкостью ГКЖ приводит к заметному повышению водоотталкивающих свойств и коррозионной устойчивости образцов. Отчетливый гидрофобизирующий эффект проявляется при обработке фосфатированного образца уже 0,5-процентным водным раствором ГКЖ на образце Ст3/Керо/ГКЖ (0,5 %). Масса 1 $см^2$ высушенного слоя ГКЖ (сотни нанометров) составляет 0,05-0,10 мг, что примерно в 40 раз меньше, чем масса однослойного покрытия (≈ 20 мкм) битумным лаком или алкидной эмалью «Миранол» («Тиккурила», Финляндия) – 3,5-4,0 мг. Можно предположить, что соотношение $\Delta m/m$ в парах H_2O у образцов с защитными нанослоями ПАВ – Т > А > Т/А – связано с известным эффектом, обнаруженным методом РФЭ-спектроскопии: повышением энергии связи уровня N1S азота в нанопленке, полученной из раствора, где Т/А = 1 [3]. Относительное изменение массы стальных образцов с поверхностью, модифицированной ПАВ, в парах воды (24 ч, влажность 100 %) следующие:

Образец	$Ст3/А_{0,01}$	$Ст3/(Т/А)_{0,01}$	$Ст3/Т_{0,01}$
$\Delta m/m$, %	0,003	0,000	0,005

Примечание. Образцы стали обрабатывали в 0,01-процентном по ПАВ водном растворе препаратов (А, Т, Т/А = 1), затем высушивали на воздухе (48 ч).

На образце стали с подобной нанопленкой ранее [3, 10] наблюдали значительное (в 7-10 раз) повышение антифрикционных свойств, которые, согласно данным работы [1], коррелируют со степенью гидрофобизации твердой поверхности.

Наполнитель (табл.2) представляет собой порошок с субмикронным размером агрегатов частиц, полученный последовательным восстановлением оленегорского суперконцентрата (близок по составу к Fe_3O_4) парами метилдихлорсилана и метаном в условиях ТГС, предотвращающих образование силицидов и карбидов в объеме твердой фазы [2, 10].

Таблица 2

Влияние гидрофобизированного наполнителя (Н) в составе защитных покрытий на влагопоглощение стальных образцов

Образец	$m_{исх}$, г	m, г (H_2O, 7 сут)	m, г (H_2O, 9 сут)	$\Delta m/m$ (7 сут), %
Бл(Н)/Ст3	3,4641	3,4661	3,4667	0,0577
БТ(Н)/Ст3	3,2450	3,2463	3,2468	0,0400
ОН(Н)/Ст3	3,2795	3,2805	3,2805	0,0304
ХВ(Н)/Ст3	3,2911	3,2921	3,2923	0,0304

В результате ТГС на поверхности металлических частиц формируются достаточно инертные тончайшие метил- и карбосилоксановые пленки ($d \leq 5$ нм), обладающие органофильными и гидрофобными свойствами, а полученный порошок способен стабилизировать различные органополимерные композиции [2]. Введение в традиционные покрытия (Бл, БТ, ОН, ХВ) небольшого количества (до 1 %) такого порошка

позволяет направленно регулировать водоотталкивающие свойства покрытий, повышая их гидрофобность (уменьшая $\Delta m/m$ в парах H_2O), как, например, в случае ОН-, ХВ-покрытий, по сравнению с данными табл.1 (без наполнителя).

Таким образом, в результате проведенных исследований доказано, что выявление высокогидрофобных покрытий может быть полезно для предварительного отбора наиболее эффективных покрытий для защиты от коррозии стали в воздушной среде, содержащей примеси HCl, SO_2, KCl на уровне 40-200 мкг/м^3 и имеющей влажность более 50 %. Для повышения и регулирования защитных свойств покрытий во влажных средах целесообразно использовать нанопленки катионных ПАВ, кремнийорганических соединений, а также наноструктурированные гидрофобные твердые наполнители. Значимость гидрофобизации поверхности для защиты от коррозии металла и определяющую роль воды в механизме коррозии подчеркивает хорошо известный практикам факт: в соляных рудниках скорость коррозии металлоконструкций на открытом воздухе во много раз больше, чем в шахтах, где влажность среды существенно ниже.

Данная работа выполнена при поддержке международной программы образования в области точных наук (ISSEP), гранты D 307-2002, D 290-03, S 573-03.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамзон А.А.* Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А.Абрамзон, Л.П.Зайченко, С.И.Файнгольд. Л.: Химия, 1988. 200 с.

2. *Корсаков В.Г.* Физика и химия – в нанотехнологиях / В.Г.Корсаков, А.Г.Сырков, Л.П.Велютин. СПб: Изд-во РТП ИК «Синтез». СПбГТИ (ТУ). 2002. 64 с.

3. *Махова Л.В.* О влиянии энергии связи N1S адсорбированных наноструктур на смазывающее действие поверхностно-активных веществ на границе раздела металл – стекло и металл – полимер / Л.В.Махова, А.Г.Сырков, А.В.Федотов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2003. Т.5. № 4. С.423-428.

4. *Романов В.В.* Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 208 с.

5. *Семенова И.В.* Коррозия и защита от коррозии / И.В.Семенова, Г.М.Флорианович, А.В.Хорошилов. М.: Физматлит, 2002. 334 с.

6. *Сырков А.Г.* Современные тенденции в развитии химических методов обработки поверхности металлов и способов очистки оборудования нефтехимического комплекса / А.Г.Сырков, А.И.Волков, А.Е.Хованских // Вестн. АТН РФ. 2000. № 15. С.42-44.

7. *Таныгина Е.Д.* Влияние защитных пленок масляных композиций ТВК-1 на скорость атмосферной коррозии углеродистой стали / Е.Д.Таныгина, Н.В.Шель, Н.В.Орехова // Материалы Всерос. конф. «Фагран-2002». Воронеж: Изд-во Воронежского ун-та. 2002. С.139-140.

8. *Улиг Г.Г.* Коррозия и борьба с ней / Г.Г.Улиг, Р.У.Реви. Л.: Химия, 1989. 320 с.

9. *Хананашвили Л.М.* Технология элементоорганических мономеров и полимеров / Л.М.Хананашвили, К.А.Андрианов. М.: Химия, 1983. 380 с.

10. *Pleskunov I.V.* On uniform principles and ways of creation of nanostructured metallic and antifrictional materials / I.V.Pleskunov, A.V.Fedotov, A.G.Syrkov // Proc. Of 10th Int. Conf. «Modern Technique and Technologies». Tomsk: Tomsk Univers. ed. 2004. P.258-259.