

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ ЦИНКНАОЛНЕННОЙ ГРУНТ-ЭМАЛЬЮ НА ОСНОВЕ ЭТИЛПОЛИСИЛИКАТА

Шинкарева Е.В., Статкевич П.И., Леонович С.Н., Будревич Н.А.

Цель работы – изучение возможности получения антикоррозионной термостойкой цинк-наоленной грунт-эмали на основе этилполисиликата, модифицированного наночастицами углерода, исследование процесса окисления частиц цинка при нагреве на воздухе в присутствии силикатного связующего и изучение физико-химических свойств покрытий.

**Экспериментальная часть.** В качестве связующего использовали этилполисиликат (эфир кремниевой кислоты) марки Dynasylan MKS (Evonik Industries AG) с массовым содержанием  $\text{SiO}_2$ , равным 19.3%; металлического пигмента – цинковую пыль марки ZnDustSF производства Eckart; наномодификатора – углеродные нанотрубки HCU-5 (ГОСТ СТБ 1873-2008) – количество структурированного углерода в материале – более 90%; средний размер трубок и волокон 10-20 нм; массовая доля графитоподобного углерода – 3-4%; массовая доля аморфного углерода – 3-7%; насыпная плотность –  $0.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ; удельная адсорбционная поверхность –  $70\text{-}80 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ; антиседиментационного агента, стабилизатора пигмента и антикоррозионной добавки – гидрофобный пиро-генный диоксид кремния, поверхность которого обработана диметилдихлорсиланом (AERO-SILR 972, Evonik Industries AG). Содержание  $\text{SiO}_2$  –  $\geq 99.8\%$ , углерода – 0.6-1.2%, средний размер частиц – 16 нм, удельная их поверхность –  $110 \pm 20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ .

Соотношение Dynasylan MKS : Zn : аэросила составляло 1 : 20 : 0.2 (в пересчете на сухое вещество). Наномодификатор вводили в количестве 0,2% (в пересчете на сухое вещество). Количество цинкового пигмента в композициях сохранялось постоянным.

Для изучения структуры образцов применялся сканирующий электронный микроскоп LEO 1420 и оптический металлографический микроскоп ММР-2Р. Термографические исследования проводили на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости подъема температуры  $5^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$  и навеске 53.3 мг в атмосфере воздуха в интервале температур 20-900°C.

Структурно-реологические исследования образцов проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar Germany GmbH) с программным обеспечением RheoPlus с использованием измерительного устройства «пластина-пластина» с зазором между пластинами 0.05 мм.

Относительную твердость покрытий определяли с помощью маятникового прибора 2124 ТМЛ (Россия) по ГОСТу 5233-89, адгезию – методом параллельных надрезов по ГОСТу 15140-78, толщину сухого слоя лакокрасочного покрытия – по ГОСТу 6-10-403-77 с помощью магнитного толщиномера МТЦ-2М-4.

Стойкость покрытий к воздействию климатических факторов в условиях умеренно-континентального климата для эксплуатации ХЛ1, УХЛ1 тип атмосферы I (метод 3) – определяли в климатической испытательной камере КРК-800 3826/16. Один цикл испытаний включал: выдержку образцов при 40°C и относительной влажности 97% в течение 2 ч; – при -30°C – 6 ч; – при 15-30°C по режиму дождь – 5 ч и без дождя – 5 ч; – при -60°C – 4ч; – при 15-30°C и относительной влажности 80% – 6 ч.

Электросопротивление покрытий измеряли при помощи комбинированного прибора тераомметра Е-6-13А. Удельное объемное сопротивление покрытий определяли расчетным путем [5].

В составе цинковой пыли присутствуют частицы шарообразной и овальной формы, HCU-5 – округлой формы и нанотрубки, аэросила – агломерированные мелкодисперсные частицы. Данные рентгенофазового анализа наночастиц углерода HCU-5 свидетельствуют о присутствии в нем графита,  $\text{Fe}_{0.94}\text{C}_{0.06}$  и  $\text{Fe}_{2.9}\text{O}_4$  [6].

На микрофотографии Dynasylan MKS, высушенного при 20°C, можно увидеть совокупность частиц овальной (близкой к округлой) формы, находящихся в затвердевшем каркасе.

По данным РФА Dynasylan MKS, высушенный при 20°C представляет собой аморфный диоксид кремния с весьма малой степенью кристалличности [номер фазы по каталогу ASTM

00-029-0085]. После термообработки этилполисиликата DynasylanMKS в интервале температур 400-700°C, он становится рентгеноаморфным.

На электронно-микроскопических снимках высушенной при 20°C композиции, содержащей DynasylanMKS и Zn, можно увидеть, что связующее обволакивает и хорошо смачивает поверхность частиц цинка, склеивая их между собой. В пленкообразующем покрытии отдельные частицы SiO<sub>2</sub>. На микрофотографии образца, термообработанного при 400°C, поверхность частиц цинка укрыта коркообразным покрытием, в котором находятся мелкодисперсные частицы диоксида кремния. При этом округлая форма частиц цинка сохраняется. В результате термообработки образца при 600°C, покрытие является плотным, монолитным, бездефектным, полностью обволакивающим частицы цинка.

ДТА-кривая DynasylanMKS имеет один эндотермический эффект при температуре 91°C и три экзотермических эффекта различной интенсивности при температурах 291°C, 353°C, 572°C. Эндозффект является суммирующим эффектом процессов, сопровождающихся выделением паров воды и органических составляющих, а также, вероятно, частичной термодеструкцией этилсиликатного геля. Потери массы в температурном интервале 20-260°C составляют 12.7%. Наиболее активно процесс термодеструкции DynasylanMKS протекает в температурном интервале 260-640°C. При этом потери массы составляют 31.0%. Процесс термоокислительной деструкции протекает вплоть до температуры 900°C. Общие потери массы составляют 45.9%.

На кривой ДТА цинкового пигмента - эндотермический пик при температуре 414°C, который соответствует плавлению цинка [7]. Окисление цинкового пигмента начинается при температуре 315°C. Это подтверждается данными ТГ и ДТА. Так, в интервале температур 315-660°C наблюдаются два экзотермических пика с максимумами при температурах 327°C и 543°C. В данном температурном интервале, по-видимому, в результате плавления металла внутри частиц и объемного расширения расплава, происходит растрескивание оксидной пленки и непосредственный контакт расплава цинка с кислородом воздуха [8]. Прирост массы при достижении температуры 660°C составляет 21.3%. В температурном интервале 660-900°C окисление частиц металла лимитируется диффузией окислителя (кислорода воздуха) через образовавшуюся пленку ZnO на частицах цинка, которая становится плохо проницаемой для окислителя. Низкая проницаемость оксидной пленки на частицах цинкового пигмента подтверждается малой долей металла окислившегося при нагреве образца в температурном интервале 660-900°C - 0.3%.

Рентгенофазовым анализом как исходного цинкового пигмента, так и термообработанного при температурах 400°C, 500°C 600°C обнаруживается присутствие двух фаз – Zn и ZnO. В образце, термообработанном при 700°C, РФА обнаруживает только одну фазу – оксид цинка.

На кривой ДТА композиции, содержащей цинковую пыль и DynasylanMKS, наблюдаются два эндотермических пика с максимумами при 84°C, 414°C и два экзотермических – при 304°C и 564°C. Потеря массы образца по достижении 450°C составляет 20.5%. На наш взгляд в области температур 450-900°C наблюдается два процесса – небольшое окисление цинка и дальнейшая термодеструкция этилполисиликатного связующего. В соответствии с ТГ, в температурном диапазоне 450-760°C прирост массы образца составляет 5.1%, - 760-900°C потери массы - 0.2%. Эндотермический пик при 414°C соответствует плавлению цинка.

Следует отметить, что в присутствии DynasylanMKS процесс окисления частиц цинка начинается только при достижении 450°C, а не при 315°C, как это характерно для исходного образца цинкового пигмента. При этом и прирост массы образца меньше  $\approx$  в 4.2 раза в сравнении с индивидуальным порошком.

В образце композиции цинковой пыли и DynasylanMKS, высушенной при 20°C, обнаружена одна фаза – Zn, термообработанной в интервале температур 400-600°C - две фазы – Zn и ZnO, при 700°C – одна фаза ZnO. На всех рентгенограммах в диапазоне 20-30 2 $\theta$  присутствуют размытые пики, указывающие на присутствие фазы аморфного диоксида кремния.

На кривой ДТА композиции, содержащей цинковый пигмент и DynasylanMKS, аэросил и нанодобавку, в интервале температур 460-740°C наблюдается уширенный экзотермический пик с максимумом при 650°C и два эндотермических пика при 84°C и 415°C. Потеря массы

образца по достижении 460°C составляет 18%, прирост массы в интервале температур 460-740°C – 4.8%, масса образца в интервале температур 740-900°C остается постоянной.

На микрофотографии данного образца, высушенного при 200°C, видно, что частицы цинка сопряжены между собой и их поверхность покрыта пленкой, включающей в себя паутиноподобные включения аэросила и нанодобавки, а также мелкие округлые частицы диоксида кремния.

На кривых вязкости проявляется участок *I* - пластического течения, характеризующийся течением структурирующегося раствора с постепенным переходом к участку *II* - течение ориентированных под действием механического поля анизотропных агрегатов. Связующее DynasylanMKS и композиции на его основе являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям со значительным падением вязкости с увеличением скорости сдвига. Исходный DynasylanMKS при  $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$  характеризуется максимальной вязкостью ( $\eta_{max}$ ) не разрушенной структуры, равной 2.63 Па · с. Присутствие аэросила, наномодификатора или цинковой пыли в связующем повышает его вязкость при малых скоростях сдвига. Так, при  $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$  для композиции Dynasylan MKS+цинковая пыль, характерно увеличение  $\eta_{max}$  до 9.19 Па · с; Dynasylan MKS+AEROSIL R 972 – до 12.09 Па · с; Dynasylan MKS+НСУ-5 - до 22.15 Па · с.

Наблюдается условный динамический (бингамовский) предел текучести  $P_{k2}$ , указывающий на коагуляционное структурообразование в системе, и критическое напряжение сдвига  $P_m$ , показывающее границу предельного разрушения структуры. Введение добавок в DynasylanMKS повышает прочность структуры образованных композиций по сравнению с исходным связующим, о чем свидетельствует увеличение значений реологических характеристик  $P_{k2}$  и  $P_m$ . Более высокие значения  $P_{k2}$  композиций с добавками свидетельствуют об упрочнении структурного каркаса. По влиянию на прочность структуры этилполисиликата добавки располагаются в следующий ряд, где каждая последующая добавка упрочняет структуру меньше, чем предыдущая: НСУ-5 > AEROSIL R 972 > Zn.

Приготовление однокомпонентной грунт-эмали осуществлялось с помощью лабораторного диссольвера с фиксированной скоростью вращения фрезы 900 оборотов в минуту в металлической емкости. В ее рецептуре наряду со связующим, цинковой пылью, аэросилом, нанодобавкой использованы растворители (нефтяной сольвент и уайт-спирит).

Готовую композицию наносили кистью на предварительно обезжиренные растворителем Р5 металлические образцы из стали марки 3 кп по ГОСТ 9.083-78 размером 150x70x1 мм. Наблюдалось хорошее смачивание подложки. Степень отверждения при 20°C и относительной влажности не менее 35% однослойного покрытия «до отсутствия отлипа» достигалась через 1 ч, спустя 24 ч наносили второй слой. Толщина однослойного покрытия составляла 80 мкм, двухслойного – 160 мкм.

На поверхности покрытия образца после 115 циклов его испытаний в условиях умеренно-континентального климата наблюдаются изменения в виде отдельных светлых пятен, белая рыхлая ржавчина отсутствует, на поверхности металла под покрытием следы коррозии не выявлены.

Введение нанодобавки в композицию приводит к повышению твердости покрытий. Оптимальное время сушки покрытий при 20°C - 7 сут. Наибольшие значения твердости покрытия приобретают после их термообработки при 400°C в течение 1 ч, но при этом наибольшей твердостью характеризуются покрытия, содержащие нанодобавку.

Величина удельного объемного сопротивления покрытий зависит от их состава. Так, покрытия, сформированные на основе композиции, содержащей DynasylanMKS, цинковую пыль и аэросил, характеризуются более высокими значениями удельного сопротивления по сравнению с покрытиями системы (Dynasylan MKS)-цинк-аэросил-нанодобавка. Термическая обработка покрытий существенного влияния на величину их сопротивления не оказывает.

Капли воды на двухслойном покрытии, высушенного при 20°C в течение 7 сут поверхности не растекаются по ней, наблюдается так называемый «эффект лотоса», возникший как следствие низкой смачиваемости поверхности.

**Выводы.** 1. Установлено, что окисление частиц цинковой пыли начинается при достижении температуры 315°C, в присутствии этилполисиликата DynasylanMKS процесс их окисления несколько замедляется. В области температур 450-900°C наблюдается протекание двух процессов – термодеструкция связующего и небольшое окисление частиц цинка.

2. Установлено, что по влиянию на прочность структуры этилполисиликата добавки располагаются в следующий ряд, где каждая последующая добавка упрочняет структуру меньше, чем предыдущая: HCV-5 > AEROSIL R 972 > ZnDustSF.

3. Предложен состав антикоррозионной, термостойкой грунт-эмали. Коррозии металла под покрытием после 115 циклов испытаний для эксплуатации ХЛ1, УХЛ1 не наблюдалось. Длительная термостабильность покрытий составляет не менее 400°C, кратковременная – до 600°C.

4. Присутствие в составе грунт-эмали нанодобавки способствует увеличению твердости покрытий и уменьшению их сопротивления. Покрытия устойчивы к действию дождя, наблюдается так называемый «эффект лотоса».

5. Цинкэтилсиликатная наномодифицированная грунт-эмаль является однокомпонентной, может применяться в условиях умеренно-континентального климата при температурных колебаниях.

#### Список источников

1. Шинкарева, Е.В. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. – № 3. – С. 68-78.
2. Шитов Д.Ю., Бабина К.С., Пачина А.Н., Кравченко Н.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 3(152). С. 83-85.
3. Шитов Д.Ю., Илатовский Д.А., Жиронкина Н.В., Кравченко Н.В., Будницкий Ю.М. // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. № 3(152). – С. 86-88.
4. Херрверт А., Кениг А., Зименс М. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2014. – № 9. С. 39-41
5. Кузнецов С.И., Rogozin К.И. Краткий курс физики: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 215 с.
6. Шинкарева Е.В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2017. – № 3. – С. 68-78.
7. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. – С. 392.
8. Похил П.Ф., Беляев А.Ф., Фролов Ю.В. и др. Горение порошкообразных металлов в активных средах. М.: Наука, 1972. – 294 с.