

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 546.26–162:544.72.023.26:667.6

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЧАСТИЦЫ АЛМАЗА В РАЗРАБОТКЕ ЗАЩИТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2024 г. Ю. А. Кондратенко^{a,*}, Н. К. Голубева^{a,b}, А. Г. Иванова^a, В. Ю. Долматов^c,
В. Л. Уголков^a, О. А. Загребельный^a, В. А. Алексеев^a, Chi Văn Nguyễn^d, Т. А. Кочина^a

^aИнститут химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034, Россия

^bСанкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, д. 29, Санкт-Петербург, 195251, Россия

^cФГУП “Специальное конструкторско-технологическое бюро “Технолог”,
Советский пр., д. 33а, Санкт-Петербург 192076, Россия

^dCoastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center,
Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

*e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.04.2023 г.

После доработки 10.02.2024 г.

Принята к публикации 25.08.2024 г.

В данной работе наноструктурированные частицы алмаза были рассмотрены в качестве наполнителей для эпоксидных покрытий. Наноалмазы и алмазная шихта, полученные в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена, были охарактеризованы методами ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и термического анализа. Показано, что наноалмазы характеризуются термической устойчивостью до 450°C и повышают термическую устойчивость эпоксидного покрытия. Изучено влияние наноалмазов и алмазной шихты в зависимости от их количества и условий синтеза на физико-механические свойства (твердость, краевой угол смачивания, адгезия, прочность при ударе и изгибе) эпоксидных покрытий. Представлены результаты исследования антикоррозионной устойчивости эпоксидных покрытий с 10 мас. % наноалмазов в сравнении с покрытием на основе полиметилфенилсилоксановой смолы с использованием методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансометрии, дополненных натурными испытаниями в условиях влажного тропического климата.

Ключевые слова: наноалмазы, наноалмазная шихта, эпоксидная смола, антикоррозионные покрытия, атмосферная коррозия

DOI: 10.31857/S0044185624040118, **EDN:** LYDDDY

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время широко используется подход, основанный на использовании наноразмерных частиц в составах композиционных материалов. Введение наноструктурированных добавок в полимерную матрицу позволяет повысить их антикоррозионную устойчивость и стойкость к биологическому обрастанию, улучшить

механические и физико-химические свойства [1–5]. В литературе известен широкий ряд неорганических нанонаполнителей, среди которых следует выделить оксиды: TiO₂ [6,7], SiO₂ [8,9], CeO₂ [10,11], ZrO₂ [12,13], ZnO [14,15], нанотрубки галлуазита [16,17] и углерода [18,19], слоистые двойные гидроксиды [20,21] и др., обеспечивающие превосходную защиту от коррозии. Введение наночастиц углерода (углеродные

нанотрубки, фуллерены, алмазосодержащие частицы, графен, оксид графена и др.) способствует повышению целостности, однородности и антикоррозионных свойств полимерных покрытий [2, 22–26].

Наноалмазы (НА) представляют собой наночастицы уникального строения, характеризующиеся трехслойной структурой, которая включает алмазное ядро (4–6 нм, 70–90% углерода), переходную углеродную оболочку (0.4–1.0 нм, 10–30% углерода) и поверхностный слой [27]. Алмазное ядро отвечает за основные физико-механические свойства, такие как механическая твердость, термическая и химическая стабильность, низкая электропроводность [28]. НА получают путем взрывного разложения смесей взрывчатых веществ (например, смесь тротил-гексоген) [27–29]. Алмазная шихта (АШ) является промежуточным продуктом в синтезе НА. Специфическими особенностями АШ являются повышенная реакционная способность ввиду развитой активной поверхности, дефектность углеродных структур и высокая дисперсность. Методы очистки НА основаны на использовании различных окислительных систем, воздействующих на неалмазные формы углерода [27, 28, 30, 31].

В работах [27, 28, 31, 32] продемонстрирована эффективность введения НА и АШ в полимерные покрытия и пленки. В целом, наблюдалось повышение прочностных и трибологических характеристик, увеличение сопротивления разрыву. Так, в работе [33] показано, что введение 1 мас. % НА и АШ в эпоксидную матрицу способствует существенному повышению разрывной прочности. Кроме того, литературные данные свидетельствуют о перспективности применения НА в биомедицинских областях. Благодаря содержанию поверхностных полярных OH , NH_2 , $\text{C}(\text{O})\text{NH}_2$ групп НА обладают антиоксидантной активностью, участвуют в регулировании свободнорадикальных процессов. В составах композиционных материалов НА способны подавлять жизнедеятельность микроорганизмов, вызывающих биологическую деструкцию мрамора [27, 34].

Цель настоящей работы — изучить влияние добавок НА и АШ на физико-механические свойства и устойчивость к коррозии покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. Ранее нами было показано, что циклоалифатическая эпоксидная смола является перспективной матрицей для разработки защитных антикоррозионных покрытий с улучшенными физико-механическими характеристиками [35, 36].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе были использованы циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г/экв (KUKDO Chemical Co., Ltd), слюда-мусковит $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (дисперсность <160 мкм, АО “ЛенРеактив”), TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО “ЛенРеактив”), полиэфирамин Т-403 с эквивалентной массой 81 г/экв (Huntsman Holland B.V.), толуол квалификации х.ч., 99.94% (АО “Вектон”).

Детонационные наноалмазы (НА) и алмазную шихту (АШ) получали путем подрыва зарядов из смеси тротила (2,4,6–нитротолуол) и гексогена (1,3,5–тринитро–1,3,5–триазадиоксептан) в соотношении ~50/50 в специальной взрывной камере хранения “Альфа – 2М”, емкостью 2,14 м³ производства “Сибэнергомаш” (г. Барнаул, Россия). Более подробно условия синтеза представлены в табл. 1. Заряд формировался методом литья или прессования, массой 750 или 500 г соответственно. В момент смешения компонентов заряда в него, как правило, вносили расчетное количество добавки (элемент или химическое соединение с нужным элементом). Состав помещали в пластиковый пакет с водой или водным раствором уротропина и подрывали в газовой атмосфере предыдущих подрывов. После подрыва образовавшуюся водную суспензию АШ сливали в приемную емкость из взрывной камеры, отделяли от воды и сушили. Часть АШ отправляли на химическую очистку, работающую в непрерывном режиме (азотная кислота ~40%-ной концентрации, температура 220°–230°С, давление – до 100 атм), а часть АШ использовали в виде порошка в нативном виде.

Для получения композиций 2–13 (табл. 2) эпоксидную смолу, НА и/или АШ в толуоле загружали в шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) для получения однородной суспензии. После 48 часов вращения шаровой мельницы полученную композицию выгружали и определяли массовую долю нелетучих компонентов (w) согласно ГОСТ 31939–2012.

Покрытия составов 1–13 были получены добавлением полиэфирамина Т-403 в количестве 40 мас. % (в пересчете на эпоксидный компонент) в эпоксидную смолу (состав 1) и композиции 2–13 и нанесены на стеклянные (76×26×1 мм), стальные (сталь 08ПС, 70×150×0.9 мм) и алюминиевые (100×100×1.5 мм) пластины, алюминиевую ленту (20×150×0.2 мм).

Таблица 1. Условия синтеза образцов НА и АШ

Образец	Условия получения			Мас.% НА в АШ	количество примесей, % мас.	
	состав заряда	добавка в заряд, % мас.	среда подрыва		несгор.	окисл.
АШ–I (содержание бора 0,91% мас.)	Прессован. тротил/гексоген 50/50	аморфный бор, 2,5%	водн. раствор уротропина	14.7	6.02	79.28
АШ–II	Сплав тротил/ гексоген 60/40	—	H ₂ O	70.8	1.68	27.52
НА–I	Прессован. тротил/гексоген 50/50	двуокисный фосфат аммония, 10%	H ₂ O	30.4	0.67	0.61
НА–II	Литье тротил/гексоген 50/50	тетрабутил фосфоний, 6%	H ₂ O	51.0	0.53	0.54

Таблица 2. Составы композиций 113

Состав	Мас.% эпоксидной матрицы	Наполнители	Мас.% наполнителей	w, %
1	100	—	—	
2	98	1) АШ-I 2) НА-I	1) 1 2) 1	90
3	95	АШ-I	5	90
4	95	НА-I	5	90
5	90	1) АШ-I 2) НА-I	1) 5 2) 5	90
6	90	НА-I	10	
7	90	АШ-I	10	90
8	80	1) АШ-I 2) НА-I	1) 10 2) 10	80
9	90	НА-II	10	85
10	90	АШ-II	10	85
11	60	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂	1) 35 2) 5	60
12	60	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂ 3) НА-I	1) 25 2) 5 3) 10	60
13	50	1) Слюда-мусковит 2) TiO ₂ 3) НА-I	1) 35 2) 5 3) 10	60

Спустя 7 суток после отверждения покрытий определяли твердость согласно ГОСТ 5233–89 “Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору”, прочность при ударе согласно ГОСТ 4765–73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе”, прочность при изгибе согласно ГОСТ 6806–73 “Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе”. Адгезия покрытия нанесенного на стальную пластину была определена методом решетчатых надрезов (3×3 мм) с помощью адгезиметра-решетка “Константа АР” (ООО “К-М”) согласно ГОСТ 31149–2014 “Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза”. Краевой угол смачивания (КУС) на поверхности покрытия определен с помощью гониометра ЛК-1. Электронные микрофотографии НА и АШ были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss SUPRA 55-VP. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре “ИнфралЮМ ФТ-08” с использованием приставки НПВО в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹.

Кривые термогравиметрического анализа (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) были сняты на установке синхронного термоанализатора Netzsch STA 449 C в интервале температур 40°–800°C со скоростью нагрева 20°C/мин в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 мл/мин).

Для изучения устойчивости к атмосферной коррозии покрытия составов 6 и 12 (табл. 2) были нанесены на стальные (сталь 08ПС, 70×150×0.9 мм) пластины. Испытания проводились в головном (КИС Хоа Лак, г. Ханой) отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра. Пластины были установлены на открытой бетонной площадке под углом 45° к горизонту. Период экспозиции образцов составил 2 мес. (декабрь 2022 г. по февраль 2023 г.). Атмосферные параметры, г. Ханой: средняя температура воздуха – 14.6°–24.1°C, средняя относительная влажность – 85.3–100%.

Для проверки коррозионной устойчивости состава 6 были проведены электрохимические испытания (кратность эксперимента равна трем) с использованием методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансной спектроскопии. Для сравнения антикоррозионных свойств дополнительно был подготовлен состав (состав 14), содержащий 90 мас.%

полиметилфенилсилоксановой смолы и 10 мас.% НА-I, полученный аналогично составам 2–13. В качестве отвердителя был использован аминпропилтриэтоксисилан (1 мас.%). Для электрохимических испытаний использовали трехэлектродную электрохимическую ячейку, которую поочередно подключали к потенциостату Р–45Х (“Electrochemical Instruments”) и к импедансметру Z-1500J (“Electrochemical Instruments”).

Электрохимическая ячейка представляла собой стеклянную трубку цилиндрической формы с внутренним диаметром 3 см, которая была наклеена торцевой стороной на поверхность покрытия, нанесенного на стальную пластину (сталь 08ПС, 70×70×0.9 мм). Точно такая же стеклянная трубка была наклеена и на стальную пластину без покрытия. Образовавшееся при этом основание цилиндра, являлось рабочим электродом, площадь которого составляла 7,1 см². Вспомогательным электродом являлась платиновая пластина, а электродом сравнения – серебряная проволока, которые располагались в цилиндре, не соприкасаясь с его основанием. В качестве электролита использовался 3% раствор NaCl.

Измерение электрохимических параметров проводили 1 раз в нед. в течение трех мес, при постоянной экспозиции испытуемых участков поверхностей покрытий в 3% растворе NaCl. Перед началом всех измерений в потенциодинамическом режиме проводили измерение потенциала рабочего электрода при разомкнутой электрической цепи в течение 200 с. Измерения в потенциодинамическом режиме проводили при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в диапазоне потенциалов $-1 \div 0$ В. Измерения с использованием метода линейного поляризационного сопротивления проводили при скорости развертки потенциала 1 мВ/с при потенциалах, которые отличаются от значения стационарного потенциала рабочего электрода, измеренного при разомкнутой электрической цепи, на ± 10 мВ. Поляризационное сопротивление (R_p) рассчитывалось с помощью программы ES8 по углу наклона прямой линии, проведенной между начальной точкой стационарного потенциала ($I = 0$) и точками, соответствующими значениям $+10$ мВ и -10 мВ [37].

Для определения тока коррозии (I_k) и потенциала коррозии (E_k) экстраполировали линейные участки катодной и анодной поляризационных кривых до пересечения их друг с другом с помощью программы ES8. Поляризационные кривые были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I - E$). Координаты точки

пересечения линейных участков поляризационных кривых соответствуют на оси абсцисс — потенциалу коррозии, а на оси ординат — плотности тока коррозии [38].

Эффективность ингибиторной защиты покрытий (θ) была рассчитана по формуле [39]

$$\theta = (I_0 - I / I_0) \cdot 100\%,$$

где I_0 — ток коррозии стальной пластины без покрытия, I — ток коррозии стальной пластины с покрытием (составы 6 и 14).

Измерение импеданса стальных пластин с покрытием состава 14 проводились в диапазоне частот от 0,01 Гц до 3 МГц при определенном значении потенциала коррозии. Импеданс покрытия состава 6 не удалось зафиксировать в течение 3 мес испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора — импедансметра. Расчет элементов эквивалентной схемы при аппроксимации экспериментальных импедансов стальных пластин с покрытием проводился с помощью программы ZView.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве объектов исследования были выбраны НА (НА-I и НА-II) и АШ (АШ-I и АШ-II), полученные в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена. Сухой порошок НА имеет светло-серый цвет, а АШ характеризуется черным насыщенным цветом. Элементный состав несгораемых примесей (зола) представлен в табл. 3. Вне зависимости от степени чистоты АШ и НА, главной примесью (20–30% мас.) являются оксиды железа, причем в АШ их значительно больше (в 15 – 25 раз), затем идет медь и кремний. Значительные количества титана появляются в очищенных НА из-за коррозии титановой аппаратуры.

Метод ИК спектроскопии был использован для характеристики поверхностных групп в НА-I и НА-II (рис. 1). Положение полос в обоих ИК спектрах довольно схоже, что указывает на идентичный состав поверхностных групп в НА-I и НА-II. Уширенные полосы в области 3400–3200 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH}_2)$ групп. Полосы в области 1754–1736 см^{-1} связаны с валентными колебаниями связей $\nu(\text{C}=\text{O})$. Присутствие $\text{C}=\text{O}$ групп вызвано окислительными процессами во время очистки НА от неалмазных форм углерода [40]. Полосы в области 1650–1630 см^{-1} , вероятно, относятся

Таблица 3. Элементный состав несгораемых примесей АШ и НА (без кислорода)

Элементы	Состав примесей, % мас.			
	АШ-I	АШ-II	НА-I	НА-II
Na	—	—	0,0011	—
Mg	0,0263	—	0,0002	—
Al	0,0140	0,0109	0,0009	0,0007
Si	0,0550	0,0679	0,0022	0,0065
P	0,0039	—	0,0094	0,0441
K	0,0028	0,0018	0,0006	0,0004
Ca	0,0144	0,0211	0,0002	0,0005
Ti	0,0028	0,0046	0,0493	0,1804
Cr	0,0137	—	0,0008	0,0263
Mn	—	0,0084	—	—
Fe	0,5422	1,0078	0,0321	0,0481
Ni	—	—	0,0004	—
Cu	0,0291	0,2184	0,0006	0,0086
Zn	—	—	0,0004	—
W	—	—	0,0031	0,0029
S	0,0018	—	—	—
V	—	—	0,0009	—
Mo	—	—	—	0,0015
Zr	—	—	0,0029	—
Pb	—	—	0,0006	—
B	0,9600	—	—	—
Σ^*	3,5	1,68	0,18	0,53

* — сумма указана с кислородом

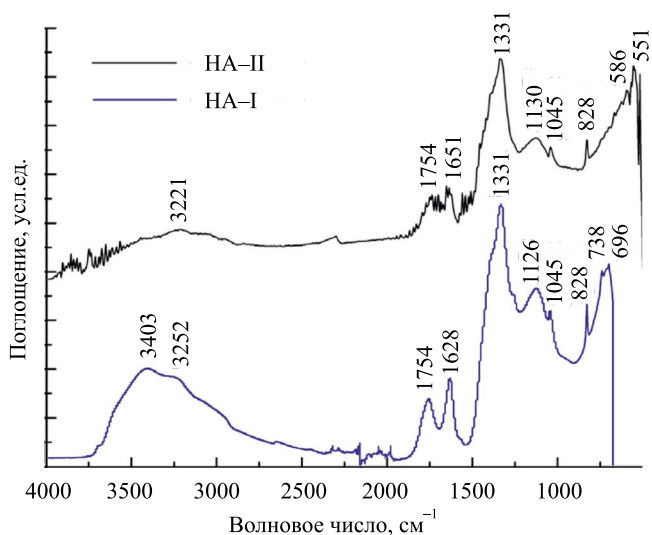


Рис. 1. ИК-спектры НА-I и НА-II.

к деформационным колебаниям $\delta(\text{OH})$ групп. Смещение полосы $\delta(\text{OH})$ в область более высоких волновых чисел (до 1650 см^{-1}) указывает на развитую систему водородных связей ОН групп с соседними функциональными группами [41]. Как известно, спектральную область ниже 1500 см^{-1} в спектрах НА довольно сложно интерпретировать, поскольку колебания алмазного ядра и поверхностных групп перекрываются. В этой области наблюдается очень интенсивная полоса при 1331 см^{-1} , которая связана с колебаниями как алмазной решетки, так и С–О связей поверхностных групп. Полосы с максимумами в области 1130 и 1045 см^{-1} обусловлены деформационными колебаниями групп $\delta(\text{CO})$, $\delta(\text{OH})$, а также азотсодержащих групп, присутствующих как в алмазной решетке, так и в поверхностном слое.

Методом СЭМ была исследована структура частиц АШ и НА (рис. 2). Как видно, структура частиц представляет собой фрактальную систему с различным размером зерен. Наночастицы объединены в агломераты. Наличие большого количества функциональных поверхностных групп приводит к тому, что наноразмерные алмазы склонны к агрегации с образованием первичных

и вторичных структур. Детонационные НА-I и НА-II (рис. 2 в, г) характеризовались размытой хлопьевидной поверхностью кристаллитов, плохо контрастируемой при высоких разрешениях.

На следующем этапе синтезированные наночастицы (НА-I, НА-II, АШ-I и АШ-II) при различном мас. соотношении были введены в состав циклоалифатической эпоксидной смолы для изучения их влияния на физико-механические характеристики покрытий. Составы представлены в табл. 2. Как можно заметить из табл. 4, введение НА и АШ в эпоксидную матрицу не оказывает существенного влияния на значения адгезии (0–1 балл) и КУС (58° – 69°) по сравнению с эпоксидной матрицей без наполнителей. При этом наблюдалось существенное увеличение показателей твердости (до 0.86 усл. ед.), прочности при ударе (до 75 см) и изгибе (до 1 мм). В ряду составов 2–10 низкие значения прочности при ударе (30–45 см) и изгибе (10–15 см) показали только составы, содержащие одновременно НА и АШ (составы 2, 5 и 8). Замена НА-I на НА-II и АШ-I на АШ-II (составы 9 и 10) привела к существенному понижению показателя прочности при изгибе. В случае состава 10 существенно

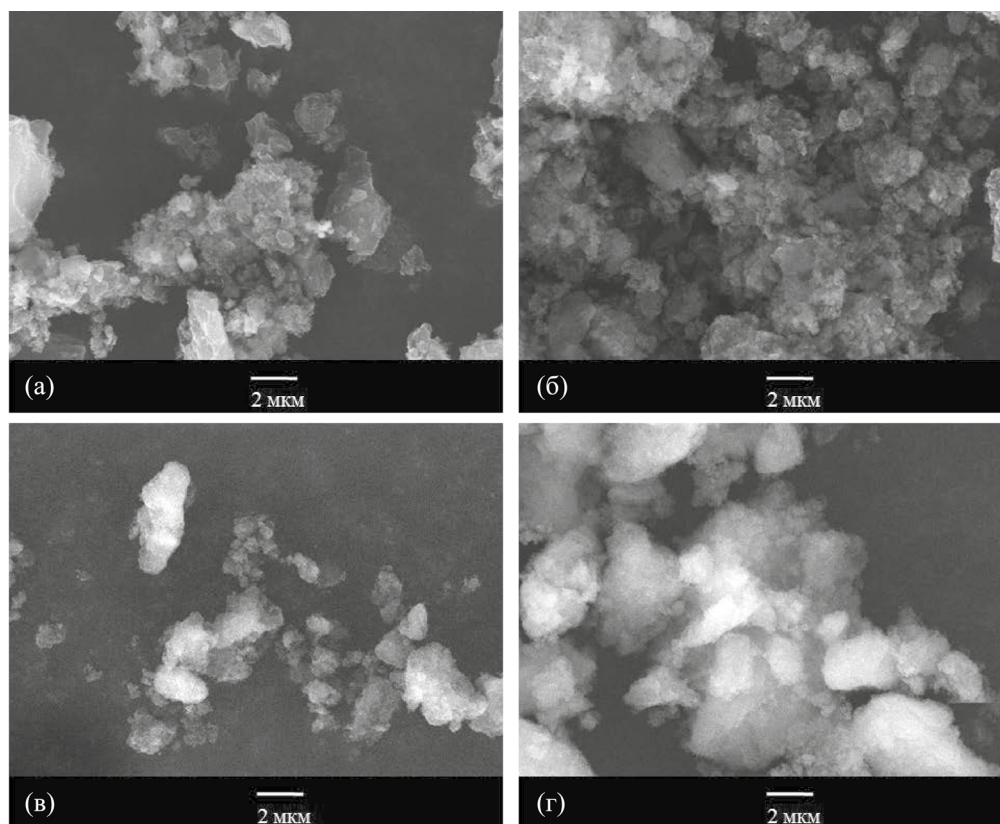


Рис. 2. Электронные микрофотографии (а) АШ-I; (б) АШ-II; (в) НА-I; (г) НА-II.

уменьшился показатель прочности при ударе (с 70 см до 45 см). Таким образом, в ряду рассмотренных составов 2–10 эпоксидные покрытия, содержащие 10 мас.% НА-I (состав 6) и АШ-I (состав 7), продемонстрировали наиболее высокие прочностные показатели в совокупности с высокими значениями твердости.

Таблица 4. Физико-механические свойства покрытий 1–13

№ со-става	Твер-дость, усл.ед.	Адге-зия, балл	КУС, °	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм
1	0.58	0	68	40	10
2	0.80	0	64	45	15
3	0.82	0	63	70–75	3
4	0.80	0	63	70–75	3
5	0.85	0	58	30–35	3
6	0.80	0	65	70	1
7	0.85	0	63	70	1
8	0.81	0	63	35	1
9	0.85	0	69	65–70	10
10	0.86	0	67	45	5
11	0.53	0	70	50	10
12	0.56	0	76	70	5
13	0.44	0	70	25	<1

На рис. 3а представлены ТГ и ДСК кривые НА-I и АШ-I в интервале температур 40–800°C. Начало термической деструкции наноалмазов наступает после 450°C и представляет собой одностадийный процесс с потерей массы – 97.5% при 668°C. На ДСК кривой наблюдается единственный уширенный экзотермический эффект в интервале температур 575–620°C. Начало термической деструкции АШ-I наступает значительно раньше (после 220°C), что, вероятно, связано с деструкцией органических фрагментов, присутствующих в поверхностных группах АШ. На ДСК кривой можно заметить слабый уширенный экзотермический эффект с двумя максимумами при 261° и 332°C. Потери массы на первой стадии деструкции в интервале температур 221–406°C составили –6.9%. Основная стадия деструкции АШ, как и в случае НА, наступает после 400°C и характеризуется сильным уширенным экзотермическим эффектом, который смещен в более низкотемпературную область (471°C) по сравнению с НА. На рис. 4 представлены микрофотографии образцов НА и АШ после термической деструкции. Известно [27, 42, 43], что после термообработки НА (>900°C) протекает процесс графитизации наноалмазов через структурный фазовый переход алмаз – графит. В случае АШ продукт термической деструкции после нагрева до 820°C характеризуется красно-коричневым цветом (рис. 4б), специфичным для Fe₂O₃, что свидетельствует о высоком содержании оксидов железа в АШ и о низком содержании оксидных примесей в составе НА (рис. 4а).

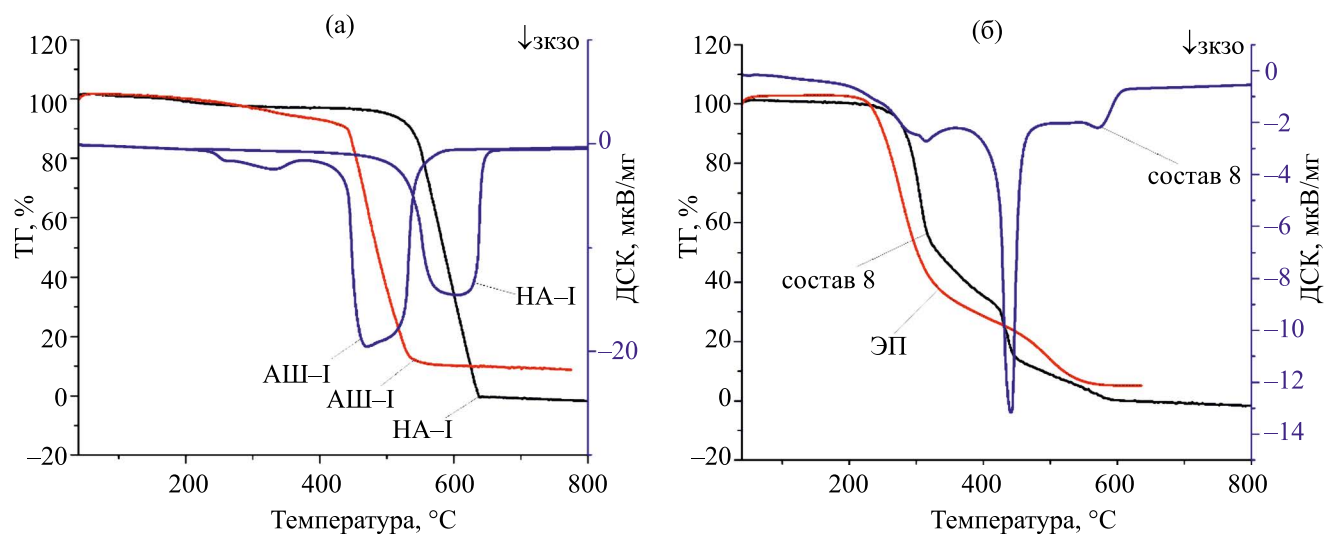


Рис. 3. Кривые ТГ и ДСК: (а) НА-I и АШ-I; (б) покрытия состава 8 и эпоксидной матрицы (ЭП).

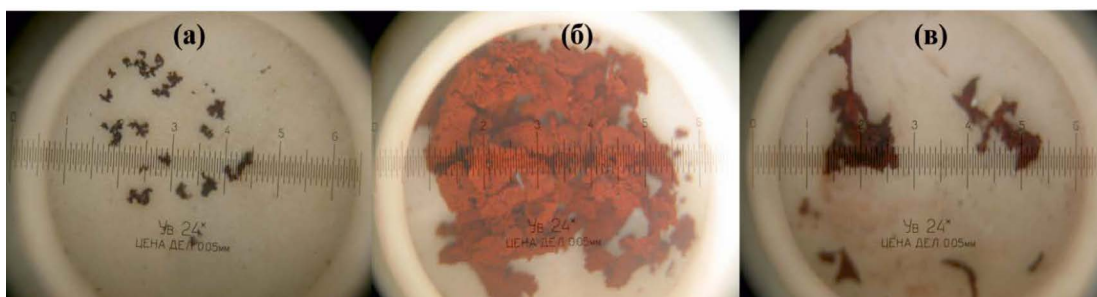


Рис. 4. Микрофотографии образцов после термического анализа при 24×кратном увеличении: (а) НА-I (950°C); (б) АШ-I (820°C); (в) покрытия состава 8 (1000°C).

На рис. 3б представлены кривые термического анализа эпоксидного покрытия, содержащего 10 мас. % АШ-I и 10 мас. % НА-I (состав 8) в сравнении с эпоксидным покрытием без наполнителей. Основная стадия термического разрушения покрытия состава 8 наступает после 230°C и сопровождается несколькими заметными стадиями потери массы. На ДСК кривой наблюдаются три экзотермических эффекта: уширенный пик при 314°C на первой стадии деструкции, сильный пик при 440°C на второй стадии и слабый уширенный пик при 571°C на последней стадии деструкции. Продукт термической деструкции после нагрева до 1000°C также характеризуется красно-коричневым цветом (рис. 4в), связанным с содержанием АШ в качестве нанонаполнителя. Характер термической деструкции эпоксидного связующего схож с составом 8 ввиду одинакового состава полимерной матрицы. Однако начало термической деструкции наступает значительно раньше, после 190°C. Сдвиг начальной температуры деструкции в более высокотемпературную область в случае состава 8, вероятно, связан со стабилизирующим действием введенных добавок НА-I и АШ-I в эпоксидную матрицу, которые в результате взаимодействия с ней в процессе получения композиции (нековалентные взаимодействия) и отверждения (ковалентные взаимодействия) приводят к получению более термически устойчивого материала.

На следующем этапе было исследовано влияние дополнительных наполнителей на физико-механические свойства покрытий. В состав, содержащий 10 мас. % НА-I, были введены слюда-мусковит и TiO_2 в качестве наполнителей (составы 12 и 13). Для сравнения физико-механических показателей был использован состав эпоксидного покрытия без НА-I, содержащий 35 мас. % слюды-мусковит и 5 мас. % TiO_2 (состав 11). Как можно заметить, переход

от составов 2–10 к составам 11–13 сопровождается понижением значений твердости (0.44–0.56 усл. ед.) без существенных изменений значений адгезии и КУС. В случае состава 12 прочность при ударе осталась неизменной, но ухудшилась прочность при изгибе по сравнению с составом 6. Повышение содержания слюды-мусковит до 35 мас. % за счет понижения мас. % эпоксидной матрицы (состав 13) приводит к сильному уменьшению прочности при ударе по сравнению с составами 11 (без НА-I) и 12. Таким образом, среди исследуемых составов покрытия 6 и 12 были выбраны для дальнейшего изучения устойчивости к атмосферной коррозии.

Период экспозиции образцов покрытий 6 и 12, нанесенных на стальные пластины, в условиях влажного тропического климата составил 2 мес (рис. 5). Покрытия характеризовались насыщенным серым (состав 6) и светло-серым цветом (состав 12) из-за высокого содержания НА-I и в процессе экспозиции не изменили внешнего вида. За 2 мес экспозиции следов коррозии, а также различного рода дефектов (отслоений, трещин и др.) на поверхности покрытий вне зависимости от состава зафиксировано не было. В настоящий момент испытания продолжаются.

В связи с этим были проведены дополнительные электрохимические испытания для оценки относительной коррозионной устойчивости эпоксидного покрытия на примере состава 6. Для сравнения наблюдаемого эффекта был использован состав на основе кремнийорганической матрицы (полиметилфенилсилоксан), содержащий 10 мас. % НА-I (состав 14).

Электрохимические коррозионные испытания стальных пластин с покрытиями 6 и 14 в 3%-ном растворе NaCl показали, что исследуемые покрытия обладают различной коррозионной устойчивостью, которая в большей степени определяется химическим составом, а также



Рис. 5. Внешний вид образцов покрытий составов 6 (обозначение Г-1) и 12 (обозначение Д-1) после 2 месяцев экспозиции на открытом испытательном стенде (Ханой, СР Вьетнам).

наличием дефектов (в основном пористостью), адгезионной и когезионной прочностью покрытия. Так, стальные пластины с покрытием состава 14 показали наибольший ток коррозии по сравнению с составом 6, где был зафиксирован наименьший ток коррозии (рис. 6). Стальные пластины с покрытием состава 14 на основе кремнийорганической матрицы показали ток коррозии после 15–20 дней экспозиции в растворе NaCl. Во всех трех экспериментах ток коррозии сначала увеличивается, потом, вероятно, после образования продуктов коррозии уменьшается, и через некоторое время снова

увеличивается. Потенциал коррозии во всех трех экспериментах оказался примерно одинаковым (≈ 500 мВ). Стальные пластины с покрытием состава 6 показали ток коррозии только после двух месяцев электрохимических испытаний. Тенденция изменения величины этого тока такая же, как и у стальных пластин с покрытием 14.

Ряд потенциодинамических поляризационных кривых стальных пластин с покрытиями составов 6 и 14 были построены в полулогарифмических координатах ($\lg I-U$) для сравнения с аналогичной кривой стальной пластины

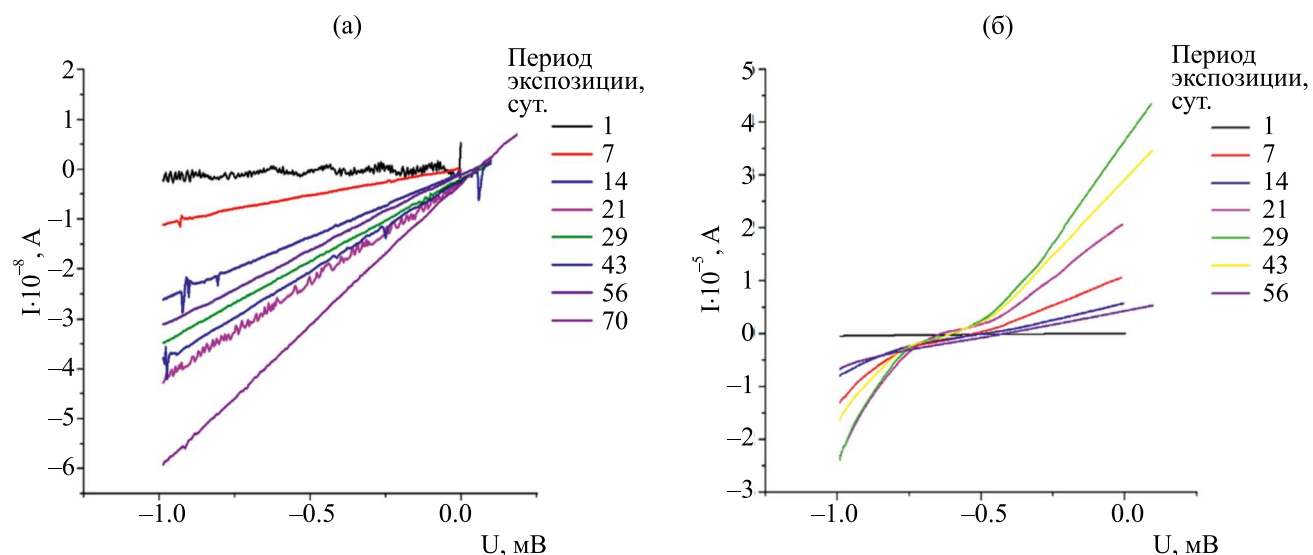


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые стальных пластин с покрытием состава 6 (а) и 14 (б) после экспозиции в 3%-ном растворе NaCl.

без покрытия и расчета их электрохимических параметров. Как видно из рис. 7 и табл. 5, ток коррозии стальных пластин с покрытиями 6 и 14 значительно ниже тока коррозии стальной пластины без покрытия. Повышение потенциала коррозии стальных пластин с покрытиями в отличие от пластины без покрытия (–730 мВ) свидетельствует об анодной защите. Наибольшую защиту обеспечивает покрытие состава 6. В данном случае значение тока коррозии было наименьшее ($\sim 10^{-10}$ А/см²), а потенциал коррозии значительно сдвинут в анодную область и достигал значений в интервале от +60 мВ до +127 мВ. В процессе экспозиции стальных пластин с покрытием 14 в растворе NaCl в течение ≥ 20 суток наблюдалось увеличение тока

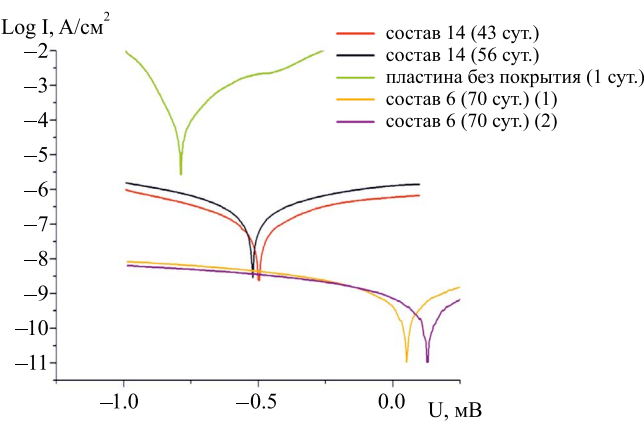


Рис. 7. Потенциодинамические поляризационные кривые, построенные в полулогарифмических координатах, пластин с покрытиями составов 6 и 14 и пластины без покрытия после экспозиции в 3%-ном растворе NaCl.

коррозии и сдвиг потенциала коррозии в сторону меньших потенциалов, приближенных к потенциалу коррозии стальной пластины без покрытия.

Полученные результаты электрохимических испытаний отражают достаточно высокие антикоррозионные свойства разработанных покрытий. При этом их антикоррозионная устойчивость оказалась значительно выше, чем, например, эпоксидных покрытий с добавкой графена в качестве ингибитора коррозии или органо-неорганических золь-гель покрытий [44, 45].

Расчетные значения импеданса стальных пластин с покрытием состава 14 коррелируют с полученными результатами потенциодинамической поляризации и линейного поляризационного сопротивления. Импеданс покрытия состава 6 не удалось зафиксировать в течение 3 месяцев испытаний из-за достаточно высокого сопротивления покрытия, превышающего входное сопротивление регистрируемого прибора.

Как известно, в результате проникновения коррозионного раствора через дефекты покрытия возникает граница раздела раствор–металл. Данной электролитической системе соответствует эквивалентная электрическая схема с двумя постоянными времени [46], изображенная на рис. 8. Необходимость использования элементов СРЕ с постоянной фазой, описывающих поведение емкости с распределенными в пространстве параметрами, возникает из-за наличия неоднородности и пористости поверхности покрытий.

Аппроксимация экспериментального импеданса пластины с покрытием 14 представлена

Таблица 5. Электрохимические параметры стальных пластин без покрытия и с покрытиями составов 6 и 14 после их экспозиции в 3%-ном растворе NaCl

Образец	Период экспозиции, сут.	I_k , А/см ²	U_k , мВ	Табелевские углы наклона, мВ β_a/β_k	R_p , кОм	Эффективность ингибиторной защиты
Пластина без покрытия	1	$7.8 \cdot 10^{-5}$	790	76/–51	0.04	–
6 (1)	70	$2.0 \cdot 10^{-10}$	127	118/–119	26500	100
6 (2)	70	$5.0 \cdot 10^{-10}$	60	125/–130	19275	100
14 (1)	29	$4.5 \cdot 10^{-8}$	–496	214/–212	84.3	99.9
14 (1)	56	$9.0 \cdot 10^{-8}$	–519	225/–215	55.8	99.7
14 (2)	14	$3.8 \cdot 10^{-8}$	–500	196/–211	41.0	99.9
14 (2)	29	$6.3 \cdot 10^{-8}$	–602	138/–192	24.0	99.9

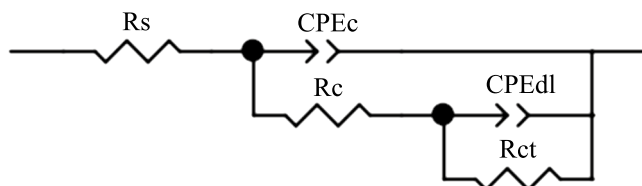


Рис. 8. Эквивалентная электрическая схема: R_s — сопротивление электролита; R_c — сопротивление слоя, образуемого покрытием; R_{ct} — сопротивление переноса заряда в окислительно-восстановительных реакциях на границе металл-электролит; CPE_c — емкость покрытия и CPE_{dl} — емкость двойного слоя на границе металл-электролит.

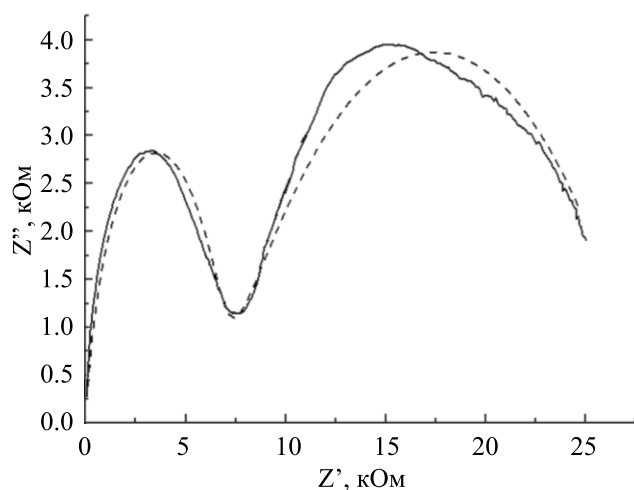


Рис. 9. Импеданс покрытия состава 14 после 29 суток экспозиции в 3%-ном растворе NaCl. Сплошная линия — экспериментальный импеданс, пунктирная линия — аппроксимация импеданса в программе ZView.

на рис. 9, а расчет элементов эквивалентной схемы — в табл. 6.

Сопротивление слоя покрытия R_c и сопротивление переноса заряда R_{ct} снижаются с увеличением доступности металла для коррозионно-активных веществ. Увеличение доступности металла может быть обусловлено прохождением электролита внутрь матрицы покрытия [47], нарушением его целостности, а также повреждением адгезионных связей между покрытием и подложкой [46]. Более низкое значение R_c и R_{ct} свидетельствует о том, что коррозионно-активные ионы проходят через покрытие с меньшими препятствиями, обуславливая таким образом более высокую скорость коррозии [48].

ВЫВОДЫ

Таким образом, впервые изучено влияние добавок наноструктурированных частиц алмаза, полученных в результате детонационного синтеза из смеси тротила и гексогена, на физико-механические и антикоррозионные свойства эпоксидных покрытий. Показано, что их введение в эпоксидную матрицу позволяет улучшить показатели твердости, прочности при ударе и изгибе. Кроме того, наноалмазы и алмазная шихта оказывают стабилизирующее действие и сдвигают начальную температуру деструкции эпоксидного покрытия в область более высоких температур. Электрохимические испытания с применением методов потенциодинамической поляризации, линейного поляризационного сопротивления и импедансометрии показали, что наноалмазы детонационного синтеза являются эффективными ингибиторами коррозии для эпоксидных

Таблица 6. Расчетные значения физико-химических параметров пластин с покрытием 14, полученные на основе импедансометрии

Период экспозиции, сут.		Est, мВ	R _s , Ом	CPE _c -T	CPE _c -P	R _c , Ом	CPE _{dl} -T	CPE _{dl} -P	R _{ct} , Ом
1	21	387	15.2	2.560·10 ⁻¹⁰	0.99909	9482	3.9288·10 ⁻⁵	0.30739	19084
	43	459	14.3	4.560·10 ⁻¹⁰	0.89709	4512	7.34·10 ⁻⁵	0.504439	8075
2	43	380	11.82	3.281·10 ⁻¹⁰	0.79825	52381	9.9288·10 ⁻⁶	0.30752	53128
	56	444	12.41	8.825·10 ⁻¹⁰	0.85625	38281	7.8624·10 ⁻⁵	0.32456	24284
3	14	428	12.54	9.522·10 ⁻¹⁰	0.77628	54580	7.9354·10 ⁻⁶	0.73362	51987
	29	479	10.81	1.028·10 ⁻⁹	0.87615	6621	9.5271·10 ⁻⁶	0.43826	21575

Est — стационарный потенциал пластины с покрытием при разомкнутой электрической цепи.

покрытий. Антикоррозионная устойчивость эпоксидного покрытия с 10 мас.% наноалмазов оказалась существенно выше покрытия на основе силиконовой матрицы. Натурные испытания в условиях влажного тропического климата подтвердили высокую антикоррозионную устойчивость эпоксидных покрытий с наноалмазными наполнителями. В течение 2 мес экспозиции следов коррозии на стальных пластинах зафиксировать не удалось.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081–2022–0005). Натурные испытания покрытий были выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре (Тропический центр) в рамках проекта Эколан Т-1.14–2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sehrish H., Amani H., Ramazan K. et al. // Mater. Des.* 2021. V. 207. Article № 109839.
2. *Hosseinpour A., Abadchi M.R., Mirzaee M. et al. // Surf. In.* 2021. V. 23. Article № 100994.
3. *Pourhashem S., Saba F., Duan J. et al. // J. Ind. Eng. Chem.* 2020. V. 88. P. 29.
4. *Dave P.N., Chopda L.V., Sahu L. Applications of Nanomaterials in Corrosion Protection Inhibitors and Coatings. In: Functionalized Nanomaterials for Corrosion Mitigation: Synthesis, Characterization, and Applications // ACS Symposium Series 2022.* V. 1418. P. 189.
5. *Кочина Т.А., Кондратенко Ю.А., Шилова О.А. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.
6. *Ubaid F., Radwan A.B., Naeem N. et al. // Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 372. P.121.
7. *Scalarone D., Lazzari M., Chiantore O. // Polym. Degrad. Stab.* 2012. V. 97. № 11. P.2136.
8. *Feng Y., Cheng Y.F. // Chem. Eng. J.* 2017. V. 315. P. 537.
9. *Lin B., Zhou Sh. // Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 145.
10. *Habib S., Fayyad E., Nawaz M. // Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 791.
11. *Nawaz M., Shakoor R.A., Kahraman R. et al. // Mater. Des.* 2020. V. 198. № 109361.
12. *Behzadnasab M., Mirabedini S.M., Kabiri K. et al. // Corros. Sci.* 2011. V. 53. P. 89.
13. *Ly X., Li X., Li N. et al. // Surf. Coatings Technol.* 2019. V. 358. P. 443.
14. *Dhoke S.K., Khanna A.S., Sinha T.J.M et al. // Prog. Org. Coat.* 2009. V. 64. P. 371.
15. *Aung M., Li W.J., Lim H. N. // Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V.59. P. 1753.
16. *Khan A., Hassanein A., Habib S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020. V. 12. P. 37571.
17. *Shchukina E., Grigoriev D., Sviridova T. et al. // Prog. Org. Coat.* 2017. V. 108. P. 84.
18. *Vahedi F., Shahverdi H.R., Shokrieh M.M. et al. // Neq. Carbon Materials.* 2014. V. 29. № 6. P. 419.
19. *Ma Ch., Liu H., Du X. et al. // Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 114. P. 126.
20. *Hang T.T.X., Truc T.A., Duong N.T. et al. // Prog. Org. Coat.* 2012. V. 74. № 2. P. 343.
21. *Li D., Wang F., Yu X. et al. // Prog. Org. Coat.* 2011. V. 71. P. 302.
22. *Meng L., Soucek M.D. // Prog. Org. Coat.* 2019. V. 130. P. 168.
23. *Куркин Т.С., Тикунова Е.П., Яблокова М.Ю. и др. // Докл. РАН.* 2014. Т. 457. № 1. С. 53.
24. *Kirkland N.T., Schiller T., Medhekar N. et al. // Corros. Sci.* 2012. V. 56. P. 1.
25. *Chang K., Hsu M., Lu H. et al. // Carbon.* 2014. V. 66. P. 144.
26. *Ramezanzadeh B., Ghasemi E., Mahdavian M. et al. // Carbon.* 2015. V. 93. P. 555.
27. *Долматов В.Ю. // Успехи химии.* 2007. Т. 76. №4. С. 375. [Dolmatov V. Yu. // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. № 4. P. 339]
28. *Долматов В.Ю. // Успехи химии.* 2001. Т. 70. № 7. С. 706. [Dolmatov V. Yu. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. № 7. P. 607.]
29. *Voznyakovskii A.P., Dolmatov V.Y., Shumilov F.A. // J. Superhard Mater.* 2014. V. 36. P. 165.
30. *Долматов В. Ю., Суцев В.Г., Марчуков В.А. и др. Пат. № 2109683 // Бюл. изобр.* 1996. С. 5
31. *Dolmatov V.Yu., Ozerin A.N., Kulakova I. I. et al. // Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. P. 1428. [Долматов В. Ю., Озерин А. Н., Кулакова И. И. и др. // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 12. С. 1428.]
32. *Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M. et al. // Composites Part A.* 2014. V. 64. P. 49.
33. *Haleem Y.A., Liu D.B., Chen W.X. et al. // Composites Part B.* 2015. V. 78. P. 480.
34. *Хамова Т.В., Шилова О.А., Власов Д.Ю. и др. // Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 7. С. 803.

- [Khamova T.V., Shilova O.A., Vlasov D.Y. et al. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. № 7. P. 702.]
35. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г. и др. // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1309–1319.
36. Голубева Н.К., Кондратенко Ю.А., Иванова А.Г. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 2. С. 211–220.
37. Tait W.S. // Chapter 5 – Electrochemical Corrosion Basics. In: Handbook of Environmental Degradation of Materials. 2018. P. 97–115.
38. Mattsson E. // Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers. Ellis Horwood, 1989. 193 p.
39. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. Семеновой И.В. М.: Физматлит, 2002. 336 с.
40. Petit T., Puskar L. // Diamond Relat. Mater. 2018. V. 89. P. 52.
41. Laporta M., Pegoraro M., Zanderighi L. // Phys. Chem. Chem. Phys. 1999. V. 1. P. 4619.
42. Xu N. S., Chen J., Deng S. Z. // Diamond Relat. Mater. 2002. V. 11. P. 249.
43. Chen J., Deng S.Z., Chen J. et al. // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. № 24. P. 3651.
44. Liu S., Gu L., Zhao H., et al. // J. Mater. Sci. Technol. 2016. V. 32. P. 425.
45. Suleiman R., Khalil A., Khaled M., et al. Hybrid organosilicone materials as efficient anticorrosive coatings in marine environment. In: Marine Coatings and Membranes / Central West Publishing, Australia, 2019, P. 81–114.
46. Bahremand F., Shahrabi T., Ramezanzadeh B. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 403. № 123722.
47. Deyab M.A., El Bali B., Mohsen Q. et al. // Sci. Rep. 2021. V. 11. № 8182.
48. Chhetri S., Samanta P., Murmu N.C. et al. // J. Compos. Sci. 2019. V. 3. № 11.