

УДК 656.6:620.193; 656.6:620.197

## СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ В ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЯХ В СУДО- И АВИАСТРОЕНИИ

Н.В. ФАТЪЯНОВА<sup>1</sup>

---

В статье излагаются современные, более оптимальные методы улучшения качества лакокрасочных материалов (ЛКМ) и лакокрасочных покрытий, и, как следствие, защиты корпусных конструкций судов от коррозионного разрушения, а также рациональность использования наночастиц в процессе производства ЛКМ, подробно рассмотрен метод применения наночастиц талька (НЧТ). Также в статье представлены и другие новейшие методы получения ЛКМ, которые имеют в своем составе наряду с базовыми компонентами какие-либо наноструктуры и образующие покрытия толщиной в пределах наноразмеров. Они называются нанолакокрасочными материалами (НЛКМ). Данное направление в производстве и применении НЛКМ открывает новые горизонты в использовании их необычных свойств. С применением НЛКМ получают сверхтонкие ЛКП толщиной в 4-10 нм. Сегодня, в эру развития нанотехнологий, разработки в данной сфере и инвестирование капиталовложений в эту отрасль является крайне целесообразным.

*Ключевые слова:* наночастицы талька (НЧТ), коррозия, нанотехнологии, лакокрасочные материалы (ЛКМ), лакокрасочные покрытия (ЛКП), стабилизация НЧТ, авиастроение.

---

**Введение.** Коррозия металлических конструкций и оборудования наносит непоправимый ущерб промышленному сектору экономики. Разработка новейших методов рациональных рецептур ЛКМ, в особенности методов применения нанопополнителей для судовых лакокрасочных материалов способствует увеличению срока эксплуатации металлоконструкций, а также предотвращению экономических потерь, связанных с заменой и ремонтом повреждённых коррозией участков.

**Постановка задачи.** Анализ особенностей разработки рационального состава рецептур приводит к выводу, что на сегодняшний день в лакокрасочное производство необходимым является внедрение нанотехнологий, методов применения нанопополнителей для судовых лакокрасочных материалов, в частности ЛКМ с добавками наночастиц талька (НЧТ) и др. наночастиц [6].

**Методы решения.** Нанотехнологии – это совокупность методов, которые применяются в процессе производства наноструктур, включающих модификацию и целенаправленный кон-

---

<sup>1</sup> Azerbaijan State Marine Academy, Fatyanova Natalya Vladimirovna, E-mail: nice.natali92@mail.ru

троль размера, формы, интеграции и взаимодействия наночастиц (до 100 нм), наличие которых приводит к улучшению свойств и характеристик получаемого продукта.

Сегодня нанотехнологии рассматриваются и как основное направление технологического развития, и как область науки в целом. В связи с этим появились понятия нанотехнологии, нанонауки и наноинженерии. Нанотехнология занимается созданием наноструктур, нанонаука – исследованиями свойств явлений в нанометровом масштабе и наноматериалов в общем, наноинженерия – поиском эффективных методов использования наноструктур [5].

Нанонаполнителем (англ. *nanofiller*) называется добавка, которая распределена в матрице композиционного материала. Размер обособленных частиц этого материала находится в нанодиапазоне как минимум по одному измерению [5].

Основные свойства композитов определяют интенсивностью межмолекулярного взаимодействия между наполнителем и материалами матрицы, а также площадью поверхности раздела. Частицы нанонаполнителя в основном имеют размер менее 100 нм, поэтому их более высокая удельная площадь поверхности позволяет существенно снизить степень наполнения композита. При оптимизации параметров синтеза наноразмерность наполнителя даёт возможность сократить его удельный расход, а также производить материалы с более высокими характеристиками в области эксплуатации. На сегодняшний день нанотехнологии позволяют управлять свойствами веществ, резко усиливая одни качества и ослабляя при этом другие. ЛКМ по существу являются взвесьями частиц пигментов и других компонентов в жидких плёнообразующих веществах. Уменьшение частиц до наноразмеров создает возможность более плотного и легкого заполнения микронеровностей окрашиваемой поверхности [2].

Одной из задач первостепенной важности при применении нанонаполнителей считается равномерное распределение нанонаполнителя в матрице композиционного материала.

Установленный механизм и природа взаимодействия нанонаполнителей в составе ЛКМ в корне отличаются от наполнителей микро-размера. Нано-наполнители, введённые в полимерную матрицу, в значительной мере изменяют взаимодействие макромолекул друг с другом, их упаковку и конформацию, а также влечёт к изменению реологических свойств композиционного материала, которыми являются судовые лакокрасочные материалы.

На сегодняшний день разработано огромное количество методов производства нанонаполнителей, которые позволяют в точности регулировать размеры частиц, их строение и форму.

По принципу воздействия все способы получения наночастиц делятся на две большие группы [1]:

- *диспергационные методы* – это методы получения наночастиц посредством механического измельчения;

- *конденсационные методы* – это методы “выращивания” наночастиц из отдельных атомов.

Диспергационные методы являются самым простым методом получения наночастиц, нечто вроде “мясорубки” для макротел, это подход “сверху вниз”, когда исходные тела измельчаются до наночастиц.

Конденсационные методы – это подход “снизу вверх”, т.е. получение наночастиц посредством объединения отдельных атомов. Данный принцип устроен на основе феномена конденсации [8].

Исходя из анализа методов получения нанонаполнителей для судовых лакокрасочных материалов, выявлено, что при точном регулировании концентрации и состава стабилизатора (ПАВ) диспергационные методы позволяют получать наночастицы размером в диапазоне 10-50 нм.

Существуют следующие современные методы использования наночастиц в производстве ЛКМ и ЛКП:

1) Применение наночастиц талька (НЧТ), при котором значительно улучшаются адгезионные и прочностные характеристики лакокрасочного покрытия, повышается коррозионная стойкость корпусных конструкций судна, что приводит к долговечности и увеличению срока эксплуатации судов.

2) Применение неочищенных частиц оксида цинка, легированных кобальтом и марганцем в борьбе с коррозионными разрушениями. Для того, чтобы добиться оптимального распределения их в матрице покрытия, использовался кремневодород. Такого рода наночастицы благоприятствуют улучшению антикоррозионных свойств покрытий следующими способами: предотвращение коррозии и остановка этого процесса [3].

Нанокomпозитные лакокрасочные материалы и на сегодняшний день подвергаются различным испытаниям. Их можно будет применять как антикоррозионные покрытия для обработки металлических промышленных поверхностей.

3) Высокими положительными значениями потенциала коррозии и скоростью коррозии характеризуются покрытия Ti-Cr-V-N. Они в 4 раза меньше, чем в покрытиях Ti-V-N. С увеличением содержания хрома в покрытиях Ti-Cr-V-N коррозионная стойкость повышается.

4) Одним из перспективных коррозионностойких материалов является диборидхрома (CrB<sub>2</sub>). У покрытий на его основе зафиксировано высокое сопротивление к износу в условиях воздействия коррозии. Наноструктурные покрытия в системе Cr-V-N, которые состоят из аморфных областей на основе нитрида бора и кристаллитов CrB<sub>2</sub>, обладают высокой стойкостью к коррозионным разрушениям.

5) Покрытия на основе нитрида титана (TiN). В целях формирования наноструктурного состояния в Ti-N вводятся другие элементы, бор или кремний. В итоге размер кристаллитов сокращался с сотен до единиц нанометров [5].

6) Модифицирование эмалей наночастицами кремния придаёт покрытию уникальные водоотталкивающие и противокоррозионные свойства.

7) Внедрение порошковых лакокрасочных материалов с наночастицами диоксида титана, которые способны к самоочищению поверхности от грязи. Покрытие осуществляется за счёт керамических наночастиц. Это позволяет в несколько раз повысить эффективность противокоррозионной защиты, а также защиты от разного рода повреждений.

8) Применение наноплёнкообразующих материалов - эпиламы, основой для которых служат фторорганические соединения. Эпиламинированные поверхности обладают необычайно высокими показателями по гидрофобности, адгезионной и коррозионной прочности.

На судоремонтном заводе «Биби-Эйбат» нами были проведены исследования с применением наночастиц талька (НЧТ). Формирование тонкой плёнки с сохранением размера наночастиц талька в целях обеспечения биоцидной функции представляет собой особый практический интерес. Для определения структуры сформированного лакокрасочного покрытия с гликолем и наночастицами талька методом эллипсометрии была разработана схема плёнообразования (рис.1).

На 0 стадии частицы, в процессе испарения воды, контактируют друг с другом, образуя при этом гель (1 стадия), который при последующем высыхании деформируется и, в процессе разрушения на поверхности адсорбционно-гидратных оболочек (2 стадия) через границы частиц диффундирует, при этом формируется сплошная плёнка (3



Рис.1. Многослойная модель лакокрасочного покрытия

стадия). На основе данной схемы была сформирована модель структуры покрытия (рис.2.), основываясь на которую была произведена съёмка эллипсометрических углов  $\Delta$  и  $\psi$  (рис.3.) и решение обратной-эллипсометрической задачи, что даёт возможность определить параметры слоёв покрытия (рис.4).

Существует два основных этапа процесса сухого помола тальцитов в шаровой мельнице: 1) процесс расслоения агрегатов на тонкие пакеты, и увеличения эффективной удельной поверхности (разрушение микроагрегатов талькита вдоль плоскости спайности); 2) процесс разламывания кристаллов перпендикулярно базальным плоскостям, и увеличения доли поверхности, которая приходится на сколы кристаллов (рис.5 и рис.6.).

Следовательно, было обнаружено, что наиболее рациональным состоянием применения тальцитов в составах ЛКМ является порошковое состояние [9].

Высокодисперсные порошки тальцитов производятся благодаря обеспечению оптимального режима помола в шаровых мельницах. Вместе с тем, при влажности воздуха в мельницах в интервале 70-80 % показывается наилучший результат.

Рациональным режимом помола талька обеспечивается высокая дисперсность порошков, высокая пластичность и обменная ёмкость. Длительность сухого помола для местного талькита составляет 8-10 часов [4].

Характеристиками высокодисперсных порошков являются большая удельная поверхность, набухание и ёмкости обмена катионов, а при высушивании они характеризуются малой усадкой и наиболее упорядоченной текстурой, чем и обеспечивается высокое качество ЛКП.

Необходимо отметить, что ЛКП с применением наночастиц талька можно применять и в авиастроении в целях противокоррозионной защиты металлических конструкций, экс-

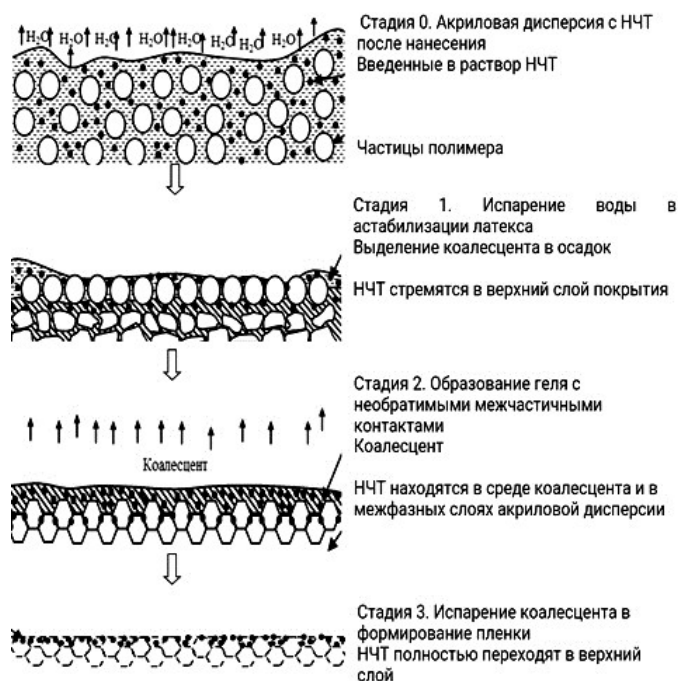


Рис.2. Схема процесса плёнообразования лакокрасочного материала

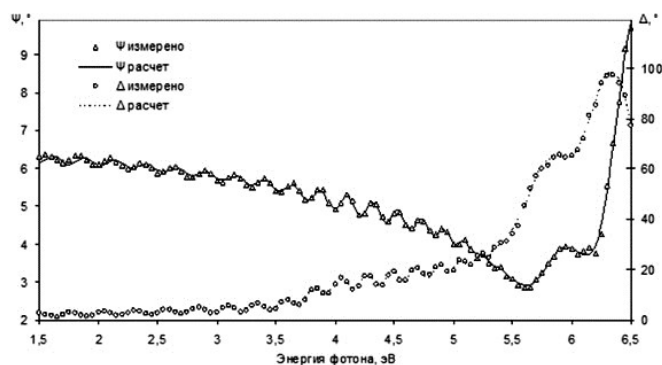


Рис.3. Расчётные и измеренные спектры эллипсометрических углов ( $\psi$ ,  $\Delta$ ) для лакокрасочного покрытия с наночастицами талька на стекле

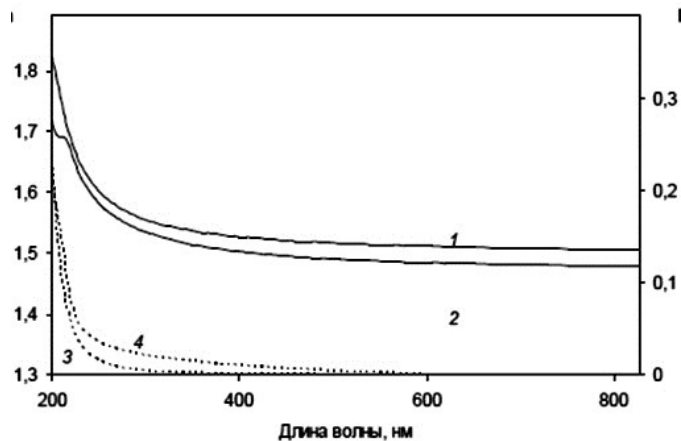


Рис.4. Спектральные соотношения показателя преломления  $n$  (1,2) и поглощения  $k$  (3,4) наночастиц талька для основного (1,3) и верхнего слоя (2,4)

плуатируемых в атмосферных условиях, защиты поверхностей и внутришовной герметизации клепаных, сварных и болтовых соединений авиационных конструкций, приборов, для окраски металлических, деревянных, бетонных и других поверхностей при наружных и внутренних отделочных работах, для применения в комплексных системах антикоррозионной защиты стальных крупногабаритных конструкций, подвергающихся коррозии, эксплуатирующихся в условиях промышленной атмосферы, в т. ч. для защиты системы современных противокоррозионных лакокрасочных покрытий длительного срока эксплуатации, применяемых в гражданском авиационном строении.

Одной из важных проблем в сфере надёжности и обеспечения ресурса эксплуатации изделий авиатехники является создание ЛКМ и разработка систем ЛКП на их основе, которые обладают полным комплексом защитных и декоративных свойств. Помимо этого, лакокрасочными покрытиями выполняется и ряд др. функций. Необходимо отметить, что в изделиях гражданской авиатехники с началом нового тысячелетия стали больше применяться полимерные композиционные материалы (ПКМ) и новые сплавы из металла, которые требуют всё новых систем противокоррозионной защиты. Главной проблемой, требующей определённого подхода, считается защита металлических сплавов, образующих всю конструкцию летательного аппарата, от коррозийного разрушения.

Для эксплуатации изделий и конструкций из металла необходима разработка новейших лакокрасочных материалов, которые обладали бы высокими защитно-адгезионными свойствами. К примеру, срок службы атмосферостойких лако-красочных покрытий должен составлять 30 лет [7].

ЛКП на металлоконструкциях, и конструкциях из ПКМ кроме декоративной функции (сохранение блеска, цвета, отсутствие меления, снижение грязеудержания) благо-приятствует понижению скорости деградации материала конструкций, чем способствует увеличению срока службы материалов конструкции и повышению ресурсов самой конструкции.

Важной задачей в ходе разработки ЛКМ считается защита узлов и деталей конструкций авиатехники от пагубного влияния окружающей среды. На поверхность деталей из металлических сплавов и ПКМ оказывает сложное воздействие многих факторов. Среди них такие, как большой диапазон перепадов температуры в воздушной атмосфере, сильная солнечная радиация, высокая доля ультрафиолета, эрозия, неотвратимое воздействие в ходе эксплуатации смазочно-горючих веществ и прочих агрессивных жидкостей. Помимо этого, ЛКМ несёт в себе и декоративные функции, а применяется для изделий военного характера назначения – защиту от особых факторов и уменьшения заметности в разном волновом диапазоне. В

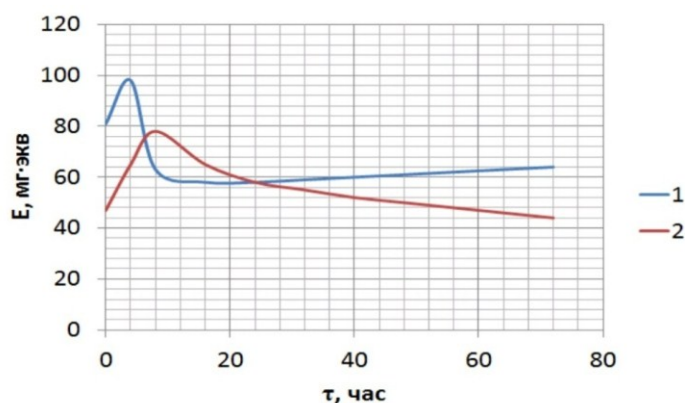


Рис.5. График зависимости влажности максимального набухания (1) и ёмкости обменных катионов кальцита (2) от длительности сухого помола

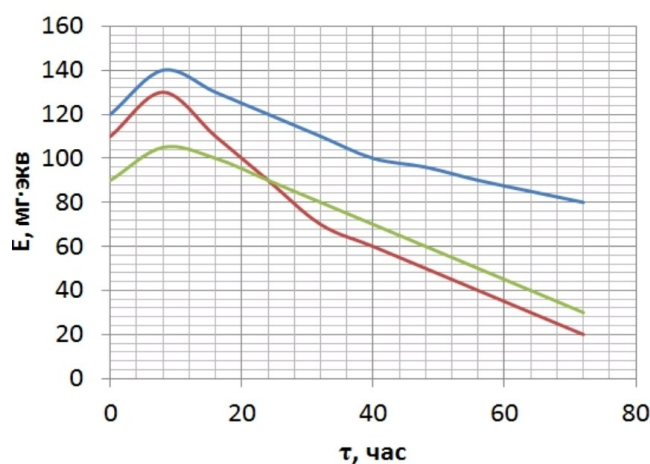


Рис.6. График зависимости влажности верхнего предела пластичности (1), влажности максимального набухания (2) и ёмкости

настоящее время десятки и сотни разных функциональных ЛКМ на полимерной основе, диапазоны рабочей температуры которых составляют от -60 до +600°C применяются на изделиях авиационной техники [7].

Самолёт может быть спроектирован и произведён в полном соответствии с предъявляемыми к конструкции и прочности материалов требованиями, однако эксплуатироваться длительно без специальных ЛКП он не может, поскольку поверхность металлических деталей авиатехники подвержена сложному влиянию различного рода факторов, таких как: широкий диапазон температурных перепадов воздушной атмосферы, в особенности в местах крепления двигателей, а также для сверхзвуковой авиации, интенсивная солнечная радиация, повышенная доля ультрафиолетового излучения и высокая концентрация озона на высоте, неотвратимое воздействие в ходе эксплуатации, гидрожидкостей, моющих, дезинфицирующих и антиобледенительных средств и т.д.

Досконально были изучены осмотические процессы диффузии молекул воды сквозь плёнку грунтовок, которые являются одним из важнейших факторов снижения адгезии лакокрасочного материала. В результате с применением хромата стронция впервые были разработаны уникальные составы грунтовок на основе акриловых, эпоксидных и кремнийорганических плёнкообразующих с высокими адгезионными и защитными свойствами, которые были получены в процессе хемосорбционного взаимодействия с поверхностью медьсодержащих алюминиевых сплавов и стали различных марок [7].

В целях постоянного удовлетворения потребностей авиа и др. отраслей промышленности вместе с разработкой рецептур отработывают и технологию изготовления новых ЛКМ. Промышленное изготовление данных лакокрасочных материалов осваивают на технологическом участке, оснащённом новейшим диспергирующим оборудованием современного типа. За последние годы были изготовлены тонны фторопластовых, эпоксидных и кремнеорганических материалов.

В целях проведения исследований, а также сдачи продукции на соответствие техническим условиям используют современное испытательное и исследовательское оборудование согласно требованиям ISO и ГОСТ.

**Заключение.** Основываясь на выполненные исследования, был предложен метод стабилизации лакокрасочных материалов с наночастицами талька, а также разработан режим и метод на базе диссольтверных технологий производства [4]. Посредством этого метода наночастицы талька предохраняются от потери устойчивости, щелочного воздействия, высоких скоростей сдвига при помоле и создаётся возможность применения технологических экологически чистых присадок.

Результатом данного исследования является предотвращение коррозионных процессов, продление долговечности защищаемых поверхностей, предотвращение экономических потерь посредством добавления наночастиц талька в ЛКП.

Результаты данного исследования могут быть применены и в других областях промышленности, в таких сферах, как в авиационной в целях защитно-декоративной окраски воздушных судов, для окраски внешней поверхности изделий авиационной техники.

## REFERENCES

1. **Rodkina A.V.** Zashita korpusnix konstrukciy sudov I plavuchix texniceskix soorujeniy ot lokalnix korrozionno-mexanicheskix razrusheniy. - Nijniy Novgorod, 2019
2. **Qichui T.** Noviye inqibitori korrozii dlya lakokrasochnix materialov. / T.Qichui, Sh. Prins, A.Adams, E. Balgeman // LKM, 2009, №1, s.24-28
3. **Indeykin E.A.** Sovremenniye metodi issledovaniya svoystv pigmentov i napolniteley. V kn. Siryo dlya proizvodstva LKM. Pribori i metodi kontrolya kachestva LKM / E.A.Indeykin – M.: Paint-Media, 2005, s.34-37
4. **Kalinskaya V., Drinberg A.S., Itsko E.F.** Nanotexnologii. Primeneniye v lakokrasochnoy promishlennosti. — M.;OOO «Izdatelstvo «LKM-press», 2011. - 184s.
5. **Feldblum V.** «Nano» na stike nauk: nanoobyekti, nanotexnologii, nanobudusheye. Yaroslavl – 2013
6. **Argent C.** The Current State of External Corrosion Protection for Offshore Pipelines // PCE. 1997, v.2, p.24-29

7. **Kablov E.N.** Strateqicheskiye napravleniya razvitiya materialov i texnologiy ix pererabotki na period do 2030 goda //Aviacionniye materialy i texnologii. 2012. №S. s. 7–17
8. **Babayev Q.M., Korablyov I.V.** Opredeleniye qidravlicheskoqo soprotivleniya pri turbulentnom rejime dvijeniya nyutonovskix jidkostey v sudovix truboprovodax // Vestnik Azerbajjanskoy inzhenernoy akademii, 2020, №2, S.43-46
9. **Pashaev A.M., Janahmadov A.Kh., Aliev A.A.** Opredelenie dolgovechnosti lakokrasochnyx pokrytij s ispol'zovaniem tribofaticheskix ispytaniy // Vestnik Azerbajdzhanskoj inzhenernoy akademii, 2018, T. 9, №1, s. 7-14.

---

## GƏMİDƏ VƏ TƏYYARƏDƏ BOYA ÖRTÜKLƏRDƏ NANOFİLLER İSTİFADƏSİ İLƏ METAL QURĞULARININ KORROZİYA MÜQAVİMƏTİNİ ARTIRMAĞIN MÜASİR METODLARI

N.V. FATYANOVA

Məqalədə lak və boya örtükərin keyfiyyətinin artırılması və nəticədə gəmilərin gövdə qurğularının korroziya zədələnməsindən qorunması üçün müasir, daha optimal üsullar, həmçinin boya materialları istehsalı prosesində nanohissəciklərin istifadəsinin rəşionallığı, talk nanohissəciklərindən (TNH) istifadə üsulu ətraflı nəzərdən keçirilmişdir. Məqalədə əsas komponentlərlə yanaşı, hər hansı bir nanostruktur və nanoölçülü birqalınlığa malik olan örtüklər daxil olmaqla, boya materialları əldə etmək üçün digər ən yeni üsullar təqdim olunur. Bunlara nano-lakmaterialları (NLBM) deyilir. NLBM istehsalında və tətbiqində bu istiqamət qeyri-adi xüsusiyyətlərinin istifadəsində yeni üfüqlər açır. NLBM istifadəsi ilə 4-10 nm qalınlığında ultra incə LBÖ-lər əldə edilir. Bu gün nanotexnologiyaların inkişaf etdiyi dövrdə bu sahədəki inkişaf və bu sahəyə investisiya qoyuluşu son dərəcə məqsədə uyğundur.

*Açar sözlər:* talk nanohissəcikləri (TNH), korroziya, nanotexnologiya, lak və boya örtükləri (LBÖ), lak örtükləri (LÖ), TNH-nin stabilizasiyası, təyyarə sənayesi.

## MODERN METHODS OF INCREASING THE CORROSION RESISTANCE OF METAL STRUCTURES WITH THE USE OF NANOFILLERS IN PAINT COATINGS IN SHIP AND AIRCRAFT

N.V. FATYANOVA

The article outlines modern, more optimal methods for improving the quality of paints and varnishes and paints and varnishes, and, as a result, protecting the hull structures of ships from corrosion damage, as well as the rationality of using nanoparticles in the process of manufacturing paintwork materials, the method of using talc nanoparticles (TNP) is considered in detail. The article also presents other newest methods for obtaining paintwork materials, which include, along with the basic components, any nanostructures and forming coatings with a thickness within nanoscale. They are called nano-varnish materials (NVM). This direction in the production and application of NVM opens up new horizons in the use of their unusual properties. With the use of NVM, ultrathin LQC with a thickness of 4-10 nm are obtained. Today, in the era of development of nanotechnology, development in this area and investment in this industry is extremely expedient.

*Key words:* talc nanoparticles (TNP), corrosion, nanotechnology, paints and varnishes (PVS), lacquer coatings (LQC), stabilization of TNPs, aircraft construction.

---

Поступило:	29.06.2020
После доработки:	05.12.2020
Принято к публикации:	09.12.2020