

УДК 691.32

*Д-р техн. наук А.А. Плугин,  
кандидаты техн. наук А.В. Афанасьев,  
Ю.Н. Горбачева, Д.А. Плугин, И.А. Тимохин*

## МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕННЯ ДЕФЕКТОВ В ЭПОКСИДНО-КАМЕННОУГОЛЬНОМ ПОКРЫТИИ

**Постановка проблемы.** В последние годы проблема долговечности металлических конструкций инженерных сооружений на железных дорогах Украины значительно усилилась в связи с их электрификацией и обусловленной ею электрокоррозией. Для защиты металлических конструкций от коррозии традиционно используются различного рода защитные покрытия, в том числе эпоксидно-каменноугольные ЗС-3 и ЗС-3М, разработанные в УкрГАЗТе. Составы ЗС-3, ЗС-3М имеют невысокую стоимость и прошли многолетнюю проверку в условиях эксплуатации – при обводнении сооружений, на электрифицированных участках железных дорог и т. п.

В состав покрытий ЗС-3 и ЗС-3М входит эпоксидная смола ЭД-20 как основной компонент, каменноугольная смола как ее модификатор, высокоактивный отвердитель УП-583Д. В защитном составе ЗС-3 содержится наполнитель в виде портландцемента ПЦ П/Б-Ш-400 или молотый кварцевый песок. Состав ЗС-3М наполнителя не содержит. При нанесении состава ЗС-3М на металлическую поверхность не всегда обеспечивается требуемое качество покрытия. В сырую погоду и при пониженной температуре происходит «стягивание» покрытия с образованием кратеров, впоследствии являющихся очагами коррозии и электрокоррозии стальных конструкций (рис. 1).

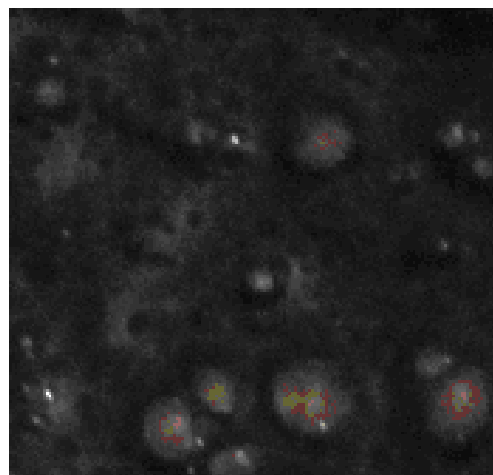


Рис. 1. Цифровой снимок кратеров в защитном покрытии ЗС-3М

**Анализ исследований и существующих представлений** по данной проблеме был выполнен в работе [1], согласно которой причинами низкого качества нанесения защитных покрытий может быть их нанесение при невысокой температуре воздуха окружающей среды, наличие неровностей на поверхности стали, что приводит к возникновению разрывов в покрытии при его нанесении, и образование кратеров. Образование кратеров в покрытии связано с содержанием в каменноугольной смоле воды и летучей фракции – бензола, толуола, ксилола.

**Целью работы** является развитие теоретических представлений о механизме возникновения кратеров в защитном покрытии с определением его равновесного размера.

**Основной материал исследований.** При изготовлении и нанесении защитного

покрытия вода с неполярными летучими органическими веществами (бензолом, толуолом, ксилолом) образует прямую эмульсию вода – летучая фракция, в которой эмульгатором является фенол (рис. 2) [2]. В подобных эмульсиях с заметной скоростью может происходить коалесценция, приводящая к увеличению среднего размера капель (рис. 3).

В тонком слое (0,2÷0,4 мм) свеженанесенного защитного покрытия под влиянием электрического поля поверхности происходит поляризация капель летучей фракции за счет поляризации дипольных моментов фенола на их поверхности (рис. 4) и направленная коалесценция с образованием нормальных к поверхности цилиндрических капилляров, заполненных летучей фракцией (рис. 5).

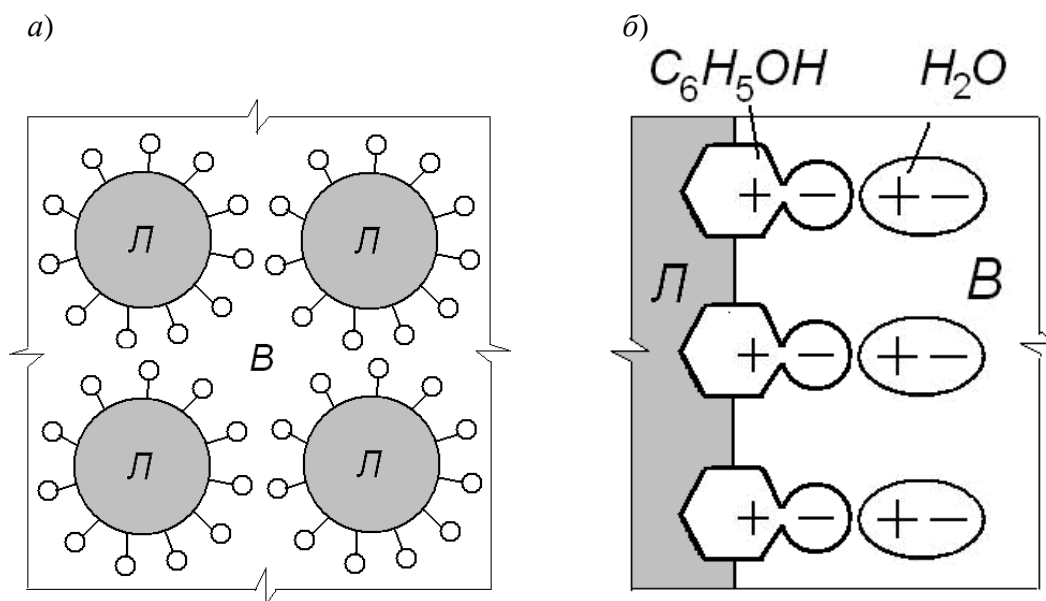


Рис. 2. Схема структуры прямой эмульсии летучих веществ в воде:  
*а* – стабилизация прямой эмульсии с помощью ПАВ; *б* – граница раздела между каплей летучих веществ и водой; *В* – вода  $H_2O$ ; *Л* – летучая фракция;  $C_6H_5OH$  – фенол (эмульгатор)

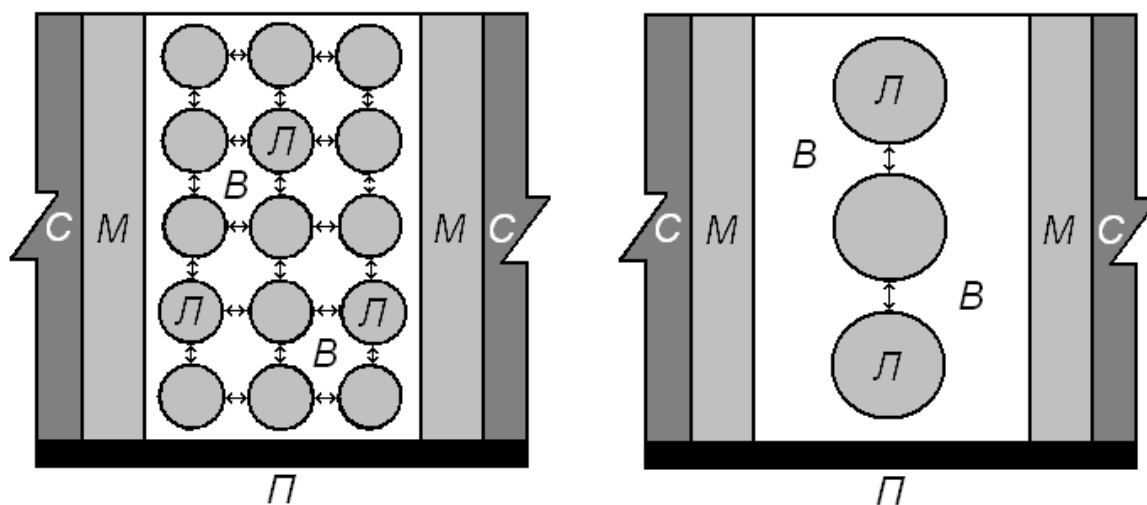


Рис. 3. Схема коалесценции капель летучих веществ в водной суспензии

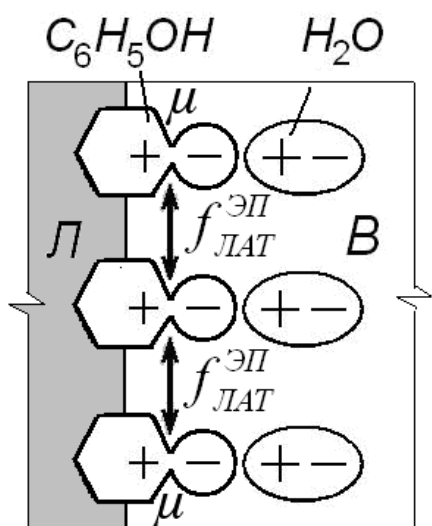


Рис. 4. Схема образование ДЭС на границе воды и капли легких масел и силы латерального отталкивания между дипольными моментами молекул фенола  $f_{ЛАТ, \mu}$

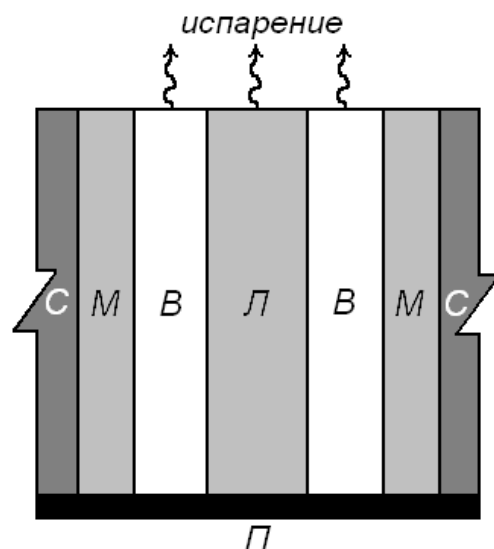


Рис. 5. Ориентация капель под действием поля поверхности, испарение летучих веществ и воды и образование сквозного капилляра

Под влиянием электрического поля поверхности стали ДЭС капле летучей фракции поляризуются по механизму спонтанной поляризации [3] (рис. 6) с образованием результирующих больших дипольных моментов и направленной коалесценцией капле летучей фракции с превращением в нормальный к поверхности капилляр, заполненный летучими веществами.

Учитывая намного меньшее поверхностное натяжение летучей фракции по сравнению с поверхностным натяжением всего состава, последний будет растягивать границы капилляра в кратер до профиля равновесной капли жидкости на

границе твердое тело – жидкость – газ (рис. 7).

Дальнейшему растяжению такого капилляра в кратер по границе раздела с поверхностью стали будет препятствовать латеральное электроповерхностное отталкивание между дипольными моментами двойных групп  $NH_2$  отвердителя эпоксидной смолы в защитном покрытии. Это обусловлено их наибольшим дипольным моментом ( $\mu = 10,3 \times 10^{-30}$  Кл $\times$ м) по сравнению с остальными полярными компонентами защитного состава и, следовательно, их преимущественной адсорбцией на поверхности оксидной пленки стали.

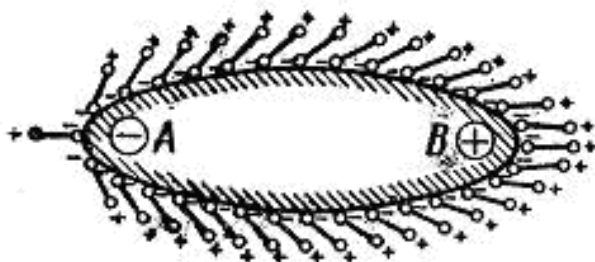


Рис. 6. Жесткий дипольный момент [3]

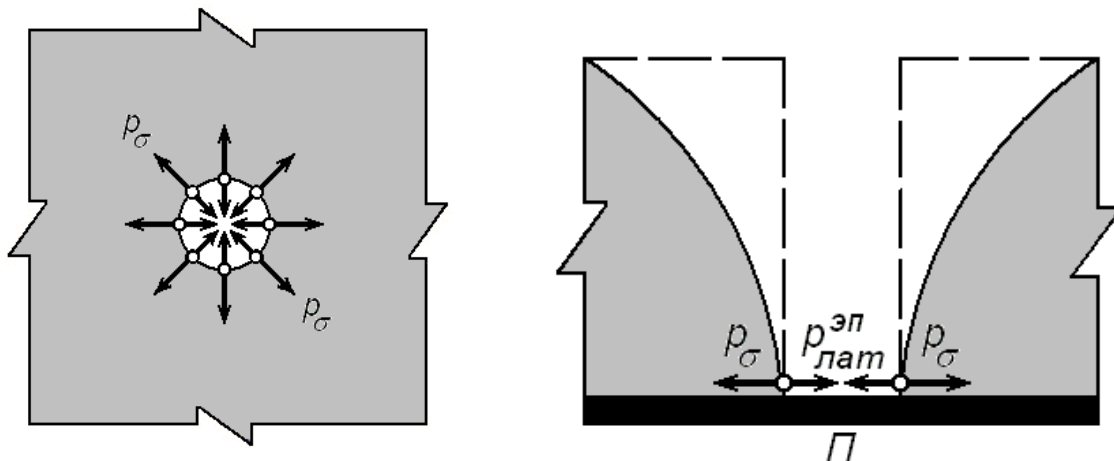


Рис. 7. Растяжение капилляра до равновесного размера

**Расчет размера кратеров и сопоставление с экспериментальными данными.** В работе [1] защитные составы ЗС-3 и ЗС-3М наносились на металлические пластины непосредственно после подготовки их поверхности. При нанесении покрытия в таких условиях оксидная пленка еще не успевает образоваться на поверхности металла, поэтому на поверхности металла адсорбируются группы *ОН* фенола, содержащегося в каменноугольной смоле состава. Выполним расчеты для таких условий нанесения.

Энергия латерального электроповерхностного отталкивания между смежными группами *ОН* фенола

$$u_{\text{ЛАТ} \cdot \mu}^{\text{ЭП}} = \frac{2\mu_{\text{Ф}}^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 a_0^3}, \quad (1)$$

$$a_0 = \sqrt{\frac{d_1 z e}{\epsilon_0 \psi_{\text{ЭП}}^0}} = \sqrt{\frac{1,53 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 0,24}} = 34,05 \cdot 10^{-10} \text{ м}.$$

Число молекул фенола на поверхности капель летучей фракции

$$N = \frac{4 \cdot 3,14 \cdot R_K^2}{34,1^2 \cdot 10^{-20}} = 1,1 \cdot 10^{18} R_K^2. \quad (4)$$

где  $a_0$  – расстояние между ПОИ (дипольными моментами) фенола, м.

Общая энергия разрыва пленки покрытия в капилляре

$$U_{\text{ЛАТ}}^{\text{ЭП}} = u_{\text{ЛАТ} \cdot \mu}^{\text{ЭП}} \cdot N, \quad (2)$$

где  $N$  – число молекул фенола на границе раздела вода – летучая фракция,

$$N = \frac{4\pi \cdot R_K^2}{a_0^2}, \quad (3)$$

где  $R_K$  – радиус кратера.

Расстояние между дипольными моментами групп *ОН* у поверхности стали при абсолютном электроповерхностном потенциале воды  $\psi_{\text{ЭП}}^0 = 0,24$  В [4]:

Соответственно энергия  $u_{\text{ЛАТ}\cdot\mu}^{\text{ЭП}}$  равна

$$u_{\text{ЛАТ}\cdot\mu}^{\text{ЭП}} = \frac{2 \cdot 4,81^2 \cdot 10^{-60}}{4 \cdot 3,14 \cdot 1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 34,1^3 \cdot 10^{-30}} = 1,05 \cdot 10^{-23} \text{ Дж},$$

где  $4,81 \times 10^{-30}$  – дипольный момент группы  $\text{OH}^-$ , Кл $\times$ м.

Полная (по всей поверхности) энергия латерального отталкивания между диполями (энергия разрыва капли)

$$u_{\text{ЛАТ}\cdot\mu}^{\text{ЭП}} = 1,05 \cdot 10^{-23} \cdot 1,1 \cdot 10^{18} \cdot R_K^2 = 1,155 \cdot 10^{-5} \cdot R_K^2 \text{ (Дж)}. \quad (5)$$

Работа растяжения пленки в кратер с увеличением его размера (диаметра) на толщину молекулы воды

$$A = \sigma \cdot 2\pi R_K \cdot a_0, \quad (6)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение воды = 0,072 Н/м [5].

$$A = 0,072 \cdot 2 \cdot 3,14 \cdot R_K \cdot 34,1 \cdot 10^{-10} = 1,54 \cdot 10^{-9} \cdot R_K \text{ (Дж)}. \quad (7)$$

При равенстве  $U_{\text{ЛАТ}\cdot\mu}^{\text{ЭП}} = A$  наступает равновесное состояние кратера и его рост прекращается:

$$1,155 \cdot 10^{-5} \cdot R_K^2 = 1,54 \cdot 10^{-9} \cdot R_K. \quad (8)$$

$$R_K = \frac{1,54 \cdot 10^{-9}}{1,155 \cdot 10^{-5}} = 0,14 \text{ мм}.$$

Следовательно, диаметр капли равен примерно 0,28 мм, что соответствует действительному размеру кратеров, отмечавшихся во время экспериментальных исследований в первые минуты после нанесения эпоксидно-каменноугольных защитных составов ЗС-3М и ЗС-3.

**Выводы и рекомендации.**

Установлен механизм образования кратеров в эпоксидно-каменноугольных защитных покрытиях. Установлено, что наличие и размер кратеров зависят преимущественно от содержания воды и

летучих фракций в каменноугольной смоле защитного состава, а также от вида и количества активных функциональных групп отвердителя эпоксидной смолы. Это позволило разработать эпоксидно-каменноугольные составы, обеспечивающие высокое качество покрытий и полное отсутствие в нем кратеров – ЗС-3МЦ с добавкой синтетического цеолита  $\text{NaX}$  [1] и ЗС-3МО на основе обезвоженной каменноугольной смолы [6].

### Список литературы

1. Афанасьев, А.В. Цеолитонаполненные эпоксидно-каменноугольные покрытия для защиты от электрокоррозии [Текст]: дис... канд. техн. наук: 05.23.05 / А.В. Афанасьев. – Харьков: УкрГАЗТ, 2011. – 229 с.
2. Братчун, В.И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] / В.И. Братчун, В.А. Золотарев. – Макеевка: ОМС ДГАСА, 1998. – 225 с.
3. Толстой, Н.А. Жесткий электрический дипольный момент коллоидных частиц [Текст] / Н.А. Толстой, А.А. Спартаков, А.А. Трусов // Исследования в области поверхностных сил: сб. докл. III конференции по поверхностным силам. – М.: Наука, 1967. – С. 56.
4. Плугин, А.Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих [Текст] : дис... д-ра хим. наук / А.Н. Плугин – К.: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин [Текст]. – Л.: Химия, 1983. – 231 с.
6. Горбачова, Ю.М. Механізм корозії сталі під захисним покриттям та розробка епоксикам'яновугільного покриття на основі зневодненої кам'яновугільної смоли [Текст]: автореф.дис...канд. техн.наук: 05.23.05. – Харків: УкрДАЗТ, 2011. – 24 с.

**Ключевые слова:** эпоксидно-каменноугольное покрытие, кратер, летучая фракция, коалесценция, эмульсия, фенол.

### Аннотации

Стаття присвячена експериментально-теоретичним дослідженням механізму утворення дефектів епоксидно-кам'яновугільних захисних покриттів, що використовуються для захисту металевих конструкцій від корозії та електрокорозії. Установлено, що при нанесенні захисних складів ЗС-3 і ЗС-3М на металеву поверхню відбувається «стягування» покриття з наступним утворенням кратерів, які є осередками корозії. Дослідження показали, що причина цього явища полягає в спрямованій коалесценції крапель легкої фракції кам'яновугільної смоли в її емульсії з водою під впливом електричного поля металеві поверхні. У зв'язку із цим було розроблено модель, визначено розміри кратерів, що утворюються.

Статья посвящена экспериментально-теоретическим исследованиям механизма возникновения дефектов эпоксидно-каменноугольных защитных покрытий, используемых для защиты металлических конструкций от коррозии и электрокоррозии. Установлено, что при нанесении защитных составов ЗС-3 и ЗС-3М на поверхность стали происходит «стягивание» покрытия с образованием кратеров, впоследствии являющихся анодными участками очагов коррозии. Исследования показали, что причина этого явления заключается в направленной коалесценции капель легкой фракции каменноугольной смолы в ее эмульсии с водой под влиянием электрического поля поверхности стали. Была разработана физико-математическая модель, определены размеры образующихся кратеров.

The article is devoted experimental and theoretical studies to improve the properties epoxy-carboniferous coatings used for corrosion and electrocorrosion protection of metal structures.

The mechanism of crater formation, developed a quantitative mechanism for wetting the surface of the steel, the conditioned viscosity defined composition.

It is established that to avoid contraction of coverage should be removed from the dispersion medium, which is the light fraction and water of epoxy-carboniferous resin (ECR).