

А. Н. ПЛУГИН, Л. В. ТРИКОЗ, О. С. ГЕРАСИМЕНКО,  
И. В. ПОДТЕЛЕЖНИКОВА (УкрГАЖТ, Харьков)

## ВЛИЯНИЕ ВИДА ПИГМЕНТА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИСКУССТВЕННЫХ СООРУЖЕНИЙ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОРТА

У статті досліджено вплив величини електроповерхневих потенціалів на змінення величин в'язкості суспензій різних за хімічною природою пігментів – оксиду титана та оксиду заліза. Показано, що при рівних концентраціях дисперсної фази  $\phi$  більші значення в'язкості показали системи з пігментом  $\text{TiO}_2$ , а менші – з  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Це добре корелює з абсолютними величинами електроповерхневих потенціалів вказаних речовин та свідчить про структуруючий вплив активних центрів на молекули дисперсійного середовища, що збільшує в'язкість.

В статье исследовано влияние величины электроповерхностных потенциалов на изменение величин вязкости суспензий различных по химической природе пигментов – оксида титана и оксида железа. Показано, что при равных концентрациях дисперсной фазы  $\phi$  большее значение вязкости показали системы с пигментом  $\text{TiO}_2$ , а меньшее – с  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Это хорошо коррелирует с абсолютными величинами электроповерхностных потенциалов указанных веществ и свидетельствует о структурирующем влиянии активных центров на молекулы дисперсионной среды, что увеличивает вязкость.

In the article the influence of the electro-surface potential value on change of the suspension viscosity values of pigments was investigated. It was done for pigments different in chemical nature – titanium oxide and ferric oxide. It was demonstrated that at equal dispersed phase concentrations the higher viscosity value was shown by systems with pigment  $\text{TiO}_2$  and the lower one – with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . This fact correlates well with the absolute values of electro-surface potentials of the pigments studied. The active centers of the particles produce structuring effect on the dispersed medium molecules thus increasing the system viscosity.

### Постановка проблемы

Металлические и железобетонные конструкции мостов, тоннелей, водопропускных труб и подземных сооружений подвергаются повышенному коррозионному износу [1–3], особенно те, которые эксплуатируются в условиях обводнения на электрифицированных постоянным током участках железных дорог (из-за совместного действия обводнения и токов утечки с рельсов). Эффективным способом защиты от такого разрушения может быть окрашивание поверхности металлических и железобетонных конструкций водонепроницаемыми защитными покрытиями, как при строительстве, так и во время эксплуатации, в т.ч. после восстановления поврежденных участков. Долговечность самих же антикоррозионных покрытий может быть обеспечена на основе закономерностей физико-химической механики дисперсных систем и материалов, раскрывающей механизмы взаимодействия составных частей между собой, и возможного прогнозирования на этой основе конечных свойств материалов. Данное исследование направлено на рас-

крытие механизмов взаимодействия пигментов с дисперсионной средой для создания эффективных и долговечных антикоррозионных покрытий.

### Анализ предыдущих исследований

На протяжении многих лет выбор лакокрасочных материалов регламентировался различными общестроительными и отраслевыми нормативными документами: ГОСТ 9.602-89, СНИП 2.03.11-85, СН-65-76, Инструкция ЦП 0050, Инструкция ЦП 0054, Инструкция ЦЭ 3551, Технологические правила окраски, Руководство по защите от коррозии, Рекомендации по защите от коррозии и др. Согласно указанным нормативным документам, лакокрасочные покрытия (ЛКП) подразделяются на масляные и полимерные и в большинстве случаев состоят из грунтовки и покрывных слоев. Грунтовка – первый прочный слой, являющийся противокоррозионным и обеспечивающим сцепление с окрашиваемой поверхностью и покрывным слоем. Покрывные слои ЛКП увеличивают надежность защиты конструкции от

коррозии. Они должны обладать хорошей адгезией к грунтовке, высокой механической прочностью, атмосферостойкостью, химической стойкостью по отношению к перевозимым агрессивным грузам и газам от подвижного состава, обеспечивать стойкость ЛКП к агрессивной окружающей среде.

В металлических пролетных строениях и опорах различной конструкции наиболее подверженными коррозии являются:

- места наибольшего засорения: проезжая часть, коробки нижних поясов ферм, верхние пояса ферм при езде поверху, фасонки продольных связей, опорные узлы, а также имеющиеся пазухи в конструкциях;

- плохо проветриваемые, а также подверженные действию дымовых газов места: пояса балок проезжей части, нижние коробчатые пояса ферм, фасонки продольных связей.

Такие места в наибольшей мере сосредоточены в элементах проезжей части, в том числе верхних поясов (полок) продольных балок (ферм) мостов.

Эти места должны окрашиваться чаще других, при этом должны применяться особо устойчивые краски или защитные покрытия. В соответствии с выше перечисленными нормативными документами наиболее устойчивыми являются ЛКП на основе эпоксидных смол ЭП-00-10 как в качестве самостоятельного покрытия, так и в сочетании с грунтовками ЭП-00-10 и ЭП-057. Это объясняется их высокой атмосферостойкостью, хемо-, водо-, масло- и бензостойкостью, а также тем, что лишь они рекомендуются для элементов проезжей части, в том числе верхних поясов (полок) продольных балок (ферм) мостов. Остальные ЛКП, имеющие лишь стойкость на открытом воздухе – ХВ-119 и ХВ-113, и даже химическую стойкость – ХВ-125 и ХВ-124 – могут применяться лишь для элементов главных ферм и связей, где засорения и вода не скапливаются, и конструкции являются хорошо продуваемыми. ЛКП на основе сурика железного на олифе натуральной применяются и для элементов проезжей части, кроме верхних поясов продольных балок. Анализ имеющихся литературных данных и рекламных материалов позволил выявить другие ЛКП, появившиеся в последние два десятилетия, которые близки по свойствам к рассмотренным и применялись или могли бы быть применены для мостов.

Однако, несмотря на большое количество разработанных отечественных и зарубежных покрытий, проблема защиты металлических и

железобетонных конструкций от электрокоррозии в указанных сложных условиях остается нерешенной. В большой степени это обусловлено недостаточной изученностью механизмов разрушения антикоррозионных покрытий в условиях постоянных токов утечки через конструкции и обводнения сооружений, вследствие чего они разрушаются намного раньше проектируемых сроков за счет недоступности качественных покрытий из-за их дороговизны и отсутствия простых и надежных способов контроля защитных свойств покрытий в условиях обводнения и постоянных токов утечки. Как показали собственные проведенные исследования [3–5], интенсивный износ стальных конструкций мостов, тоннелей и водопропускных труб, эксплуатируемых на электрифицированных участках железных дорог, обусловлен совместным действием обводнения и токов утечки, при котором на стальных конструкциях возникают электрические потенциалы, вызывающие под защитным покрытием реакции электрокоррозии и давление, а в бетонных, железобетонных и кирпичных конструкциях возникает вынос продуктов гидратации цемента в воду или водонасыщенный грунт, что значительно ускоряет разрушение защитных покрытий и конструкций и требует разработки и применения новых защитных покрытий с высокой адгезией к влажным поверхностям, высокой безнапорной водонепроницаемостью и электрохимической стойкостью в сочетании с хорошими декоративными свойствами. Для удешевления таких покрытий используются инденкумароновые или каменноугольные смолы, имеющие темный цвет. Достижение декоративных свойств (светлых цветов для предотвращения чрезмерного нагрева на солнце) защитных покрытий может быть обеспечено за счет применения указанных смол в сочетании с различными пигментами и растворителями. При этом создание антикоррозионных покрытий, включающих органические связующие и неорганические наполнители, возможно лишь при учете химической природы вещества, составляющего дисперсную фазу. В свою очередь, химическая природа поверхности твердых веществ определяется слагающими их атомами. В связи с этим, природа всех видов связей и всех свойств и взаимодействий веществ, по существу, является электрической, обусловленной наличием электронов и протонов на поверхности, а строением электронных орбиталей атомов определяются величины электроповерхностных потенциалов, которые могут быть рассчитаны по методике

одного из авторов [6]. При образовании сложных веществ величины абсолютных электроповерхностных потенциалов слагающих его атомов алгебраически складываются с учетом стехиометрических коэффициентов.

### Цель исследований

Разработка методических основ прогнозирования свойств защитных покрытий на основе электроповерхностных характеристик входящих в него компонентов. В качестве метода, позволяющего экспериментально определить влияние электроповерхностного потенциала на свойства антикоррозионных составов, был выбран метод измерения вязкости суспензий различных по химической природе пигментов – диоксида титана и оксида железа.

### Результаты исследований

Электроповерхностные свойства дисперсных систем с жидкой дисперсионной средой характеризуются электроповерхностным потенциалом  $\psi_{ЭП}^0$ , (В); плотностью и концентрацией электроповерхностного заряда  $q$  (Кл/м<sup>2</sup> и 1/м<sup>2</sup>); дипольным моментом  $\mu$  активных групп молекул дисперсионной среды (Кл·м); поверхностной концентрацией дипольных групп на активных центрах частиц  $n$ , (1/м<sup>2</sup>). Следует также учитывать электроповерхностные свойства граничных слоев воды (конденсатная пленка в естественных условиях) на защищаемых стальных и бетонных поверхностях, которые описываются двойным электрическим слоем (ДЭС) и соответствующими теориями [7].

Электрическое поле минеральных наполнителей обусловлено активными центрами на их поверхности. Активными центрами твердой поверхности пигментов являются разорванные химические связи, которые насыщаются гидроксильными группами, могут служить центрами полимеризации и обуславливать формирование направленной структуры. Электроповерхностная активность пигментов может быть использована для регулирования свойств антикоррозионных покрытий путем реализации эффекта передачи электрической поверхности наполнителя через полярный слой из диполей воды. Следовательно, разные по своему виду (химической природе) пигменты будут по-разному влиять на структурно-механические свойства готовых композиций. Для подтверждения этой гипотезы и были проведены данные исследования.

Высокий электроповерхностный потенциал, определяемый по методике, изложенной в [6], обуславливает возникновение на каждом активном центре поверхности пигмента дипольно-ионной группы, большой дипольный момент которой обуславливает значительное диполь-дипольное взаимодействие с полярными молекулами воды (дипольный момент  $\mu_{\text{в}} = 6,1 \cdot 10^{-30}$  Кл·м), что влияет на вязкость дисперсной системы в целом.

Для экспериментального подтверждения влияния электроповерхностных характеристик пигментов исследованы зависимости динамической вязкости от различной объемной концентрации частиц дисперсионной фазы в дисперсионной среде – воде. Измерения проводились на ротационном вискозиметре ВСН-3. Для исследований приготавливались суспензии пигментов в воде с различной концентрацией частиц от 5 до 50 %. В качестве пигментов выбраны двуокись титана (TiO<sub>2</sub>) и сурик железный (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), частицы которых имеют круглую форму. Обладая электроповерхностными свойствами, они одновременно выполняют структурирующую функцию для молекул дисперсионной среды. Полученные зависимости представлены на рис. 1.

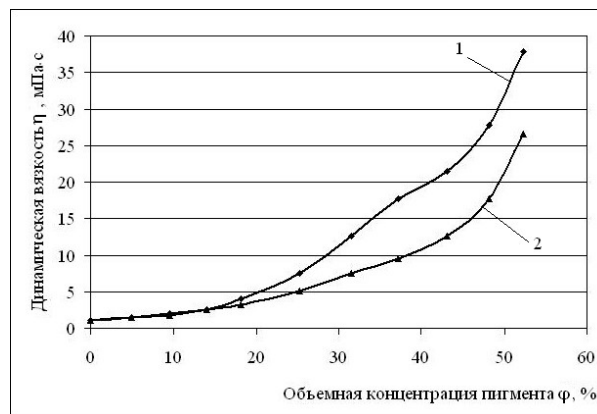


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости дисперсных систем от содержания пигмента: 1 – двуокись титана; 2 – сурик железный

Представленные результаты свидетельствуют, что вязкость смеси  $\eta_{\text{см}}$  возрастает с увеличением концентрации дисперсионной фазы  $\phi$  быстрее, чем это должно быть в соответствии с прямолинейной зависимостью, вытекающей из закона Эйнштейна  $\eta_{\text{см}} = \eta_0(1 + k\phi)$ . Уравнение Эйнштейна выведено из предположения отсутствия взаимодействия между частицами и при равных концентрациях твердой фазы будет давать одинаковое значение вязкости, независимо от вида исследуемых систем, что противоречит многочисленным экспериментальным данным.

Результаты собственных измерений показали, что при равных концентрациях дисперсной фазы  $\varphi$  наибольшее значение вязкости показали суспензии с оксидом титана, меньшие значения – у суспензий с суриком, что полностью коррелирует с абсолютными величинами электроповерхностных потенциалов  $\psi_{ЭП}^0$  указанных веществ (при  $pH = 7$  для  $TiO_2$   $\psi_{ЭП}^0 = -0,15$  В; для  $Fe_2O_3$   $\psi_{ЭП}^0 = -0,117$  В). Эти данные могут быть интерпретированы следующим образом. Большой по величине электроповерхностный потенциал диоксида титана оказывает большее структурирующее влияние на диполи воды, что и приводит к повышенному значению вязкости по сравнению с оксидом железа при одинаковой концентрации частиц пигмента в суспензии.

### Выводы и перспективы

Результаты экспериментов подтвердили гипотезу о влиянии вида пигмента – его химической природы – на вязкость дисперсных систем. Это дает основания предложить дополнить уравнение Эйнштейна слагаемым, учитывающим взаимодействие между частицами дисперсной фазы (в том числе и пигмента) и молекулами дисперсионной среды. Развитие представлений о процессах формирования структуры антикоррозионных защитных покрытий с учетом электроповерхностной активности наполнителей могут послужить основой оптимизации их структуры и обеспечения оптимальных структурных характеристик, позволяющих

получать покрытия с высокими показателями когезионной и адгезионной прочности, пассивирующих и декоративных свойств, долговечности в целом.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Коррозия и защита сооружений на электрифицированных железных дорогах [Текст] / А. В. Котельников и др. – М.: Транспорт, 1986. – 152 с.
2. Котельников, А. В. Блуждающие токи электрифицированного транспорта [Текст] / А. В. Котельников. – М.: Транспорт, 1986. – 277 с.
3. Электрокоррозия железобетонных мостов и других искусственных сооружений [Текст] / А. Н. Плугин и др. // Залізн. трансп. України. – Х.: УкрДАЗТ, 2004. – № 1. – С. 11-13.
4. Электрокоррозія бетону залізобетонних блоків обробки метрополітену [Текст] / А. М. Плугін та ін. // Зб. наук. пр. – Х.: ХарДАЗТ, 2003. – Вип. 56. – С. 126-135.
5. Подтележникова, И. В. Защитные составы для железобетонных и стальных конструкций мостов и других сооружений, эксплуатируемых в условиях обводнения и токов утечки [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / И. В. Подтележникова. – Х.: УкрГАЗТ, 2009. – 206 с.
6. Плугин, А. Н. Электрогетерогенные взаимодействия при твердении цементных вяжущих [Текст]: дисс. ... д-ра хим. наук. – К.: ИКХХВ, 1989. – 282 с.
7. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.

Поступила в редколлегию 15.03.2010.

Принята к печати 26.03.2010.