

Дебелова Наталья Николаевна, к.т.н., доцент,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

Власов Юрий Алексеевич, д.т.н., профессор,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

Фукс Владимир Рувинович, к.т.н., доцент,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

Крючков Евгений Николаевич, к.т.н., доцент,
Белорусская государственная сельскохозяйственная академия,
г. Горки

Исаенко Павел Викторович, к.т.н., доцент,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

Дебелов Владислав Александрович, Магистрант,
Томский государственный архитектурно-строительный университет,
г. Томск

КОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА КУЗОВА АВТОМОБИЛЯ CORROSION PROTECTION OF THE CAR BODY

Аннотация. Предложен гидрофобный состав на основе полиуретана, оксида железа и гидроксида магния в качестве антикоррозионного покрытия на поверхности стали марки Ст 09Г2С, применяемой в производстве кузовов автомобилей. Показано, что предложенный композит обладает высокой адгезионной прочностью, коррозионной стойкостью к водным растворам хлоридов солей и может применяться в качестве защитного антикоррозионного и гидрофобного слоя поверхности металла.

Ключевые слова: коррозия; модифицирование; адгезионная прочность; защитное покрытие; автомобиль.

Введение

Известно, что при механических повреждениях на кузове автомобиля нарушается защитное покрытие, без которого металл начинает подвергаться коррозии. В результате образуется слой ржавчины, представляющий собой смесь оксидов железа разной степени окисления и их гидратные соединения. В месте нарушенного защитного лакокрасочного покрытия в дальнейшем осуществляется самопроизвольное разрушение металла. Процессы коррозии могут развиваться как при химическом взаимодействии с агрессивными факторами окружающей среды, так и в результате электрохимических процессов в условиях влажной среды.

К наиболее распространенным агрессивным химическим факторам присутствующим в атмосферном воздухе относятся следующие газообразные вещества биогенного, природного и антропогенного происхождения: SO_2 , SO_3 , NO_2 , N_2O_3 , N_2O_5 , H_2S , Cl_2 . Наиболее опасными в



коррозионном отношении газами являются SO_2 и SO_3 , образующие с парами воды в атмосфере аэрозоли сернистой и серной кислот, а также оксиды азота общей формулой (NO_x), главными источниками выброса которых являются выхлопные газы продуктов сгорания топлива автотранспорта.

Большую роль в коррозионной активности играют также частицы твердых веществ, а именно, хлориды, сульфаты, нитраты неорганических солей, которые способны растворяться в пленках конденсированной влаги, что приводит к развитию электрохимической коррозии. Наиболее коррозионно-активным веществом считается хлорид натрия, большие количества которого в сочетании с песком применяется в зимнее время как средство противообледенения дорог.

Известны различные способы защиты металлической поверхности кузова автомобиля [1]. В настоящее время для обработки металлических поверхностей автомобиля наиболее широко применяются следующие защитные материалы.

– Восковые. Отличный вариант для обработки изгибов и внутренних поверхностей кузова, поскольку такие составы не растекаются по поверхности. Экологические свойства водоотталкивающих составов на основе воска обеспечиваются отсутствием ядовитых и токсичных ингредиентов, не опасных для здоровья человека и окружающей среды.

– Кремниевые. Лаки и эмали, в которых содержатся кремниевые смеси, не только безвредны и экономичны, но и прочны. Такими составами очень легко обеспечить защиту кузова от коррозии.

– Силиконовые. Такая защитная пленка обладает высокой прочностью и износостойкостью. Одной из причин популярности влагозащитных грунтовок по металлу является наличие в их составе силикатов (соли кремниевых кислот), которые не только усиливают антикоррозийные свойства, но и стойкость к ультрафиолетовым лучам.

– Полимерные. Полимерные гидрофобные смеси защищают не только от влаги, но и устраняют мелкие дефекты кузова, придают покрытию безупречный гляцевый блеск. В химической промышленности выпускают в виде пасты, аэрозоли и жидкости.

При эксплуатации автомобилей наиболее часто встречается электрохимическая коррозия, т. к. на металлических поверхностях в большинстве случаев образуется пленка электролита. Также в конструкции автомобиля применяются разнородные металлы, что повышает вероятность появления коррозионных процессов. Кузов автомобиля подвержен воздействию атмосферной коррозии, поскольку эксплуатируется и хранится в большей степени в открытых атмосферных условиях.

Атмосферная коррозия есть процесс физико-химического взаимодействия металла с земной атмосферой, вызывающий изменения свойств металла и ухудшение его функциональных характеристик. Атмосферная коррозия развивается преимущественно под адсорбционными слоями или тонкими пленками воды [2, 3].

Атмосферная коррозия является одним из наиболее распространенных видов коррозионного разрушения металлов. Около 80% всего металла в виде конструкций, машин и приборов эксплуатируются в атмосферных условиях [4].

Одним из основных факторов, определяющих скорость и механизм атмосферной коррозии кузова автомобиля, является степень увлажненности поверхности металла. По степени увлажненности корродирующей поверхности атмосферную коррозию можно разделить на три основных вида [2, 5, 6].

1. Мокрую атмосферную коррозию – коррозию при наличии на поверхности металла видимой пленки влаги, образуемой в виде капельной конденсации при относительной влажности воздуха около 100%, а также при непосредственном попадании влаги на металл.

2. Влажную атмосферную коррозию – коррозию при наличии на поверхности металла



тонкой, невидимой пленки влаги, которая образуется в результате капиллярной, адсорбционной или химической конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100%.

3. Сухую атмосферную коррозию – коррозию при полном отсутствии пленки влаги на поверхности металла.

Необходимо отметить, что в практике не всегда можно разграничить названные три вида атмосферной коррозии из-за возможного перехода одного вида коррозии в другую.

В общем виде модель коррозионного процесса можно представить в виде функциональной зависимости [1]:

$$V_k = f(K, T, Э, В), \quad (1)$$

где V_k – скорость коррозионного разрушения поверхности; K – конструктивные факторы, влияющие на коррозионный процесс; T – технологические факторы; $Э$ – эксплуатационные факторы; $В$ – внешние факторы; f – поправочный коэффициент.

Учитывая, что первые три фактора уравнения (1) определяются технологическими и конструктивными особенностями изготовления металлического листа кузова автомобиля, а условия эксплуатации являются весьма разнообразными и в некоторых случаях неконтролируемыми, в работе исследована роль внешнего фактора в функциональной зависимости коррозионного процесса, которая, на наш взгляд, является, определяющей.

Цель работы заключается в разработке состава композиции для защиты металлической поверхности кузова автомобиля от коррозии и исследование ее физико-химических и эксплуатационных свойств.

Экспериментальная часть

Нами исследованы ряд композиций, включающие следующие компоненты состава: полиуретан, оксиды железа различной степени окисления и гидроксид магния.

Выбор оксидов железа (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) обусловлен тем, что в результате коррозии на поверхности железа возможно образование следующих соединений: закись железа FeO , закись-окись железа Fe_3O_4 и оксид железа $\alpha-Fe_2O_3$ [7]. Как правило, непосредственно к металлу примыкает смесь оксидов, соотношение толщин которых $FeO:Fe_3O_4:Fe_2O_3$ близко к 100:10:1. Каждый из перечисленных оксидов вносит свой вклад в защитные свойства металлической поверхности, роль которых при торможении скорости коррозии, очевидно, различается.

Закись железа FeO (вюстит) имеет кубическую решетку. Кристаллографическая ячейка содержит четыре иона Fe^{2+} и четыре иона O^{2-} . Оксид устойчив при температурах выше 570–575°C. В этом оксиде содержится кислород в количествах, превышающих стехиометрические. Растворяющийся в оксиде кислород ионизируется, отбирая электроны у части двухвалентных ионов железа Fe^{2+} , которые переходят в трехвалентные ионы Fe^{3+} . При таком процессе образуется большое количество вакансий в кристаллической решетке. Это создает благоприятные условия для диффузии, Fe^{2+} и перемещения электронов посредством перехода $Fe^{2+} = Fe^{3+} + e$, что создает благоприятные условия для развития электрохимической коррозии.

Закись-окись железа Fe_3O_4 (магнетит) имеет кристаллографическую решетку типа шпинели. Теоретический состав: FeO – 31,03%; Fe_2O_3 – 68,97%, Fe – 72,36%; O – 27,64%. Обычно магнетит содержит изоморфные примеси Ti , V , Mn , Mg , Al , Cr . Оксид железа (II, III) при комнатной температуре образует чёрные кристаллы кубической сингонии. При температуре ниже 120–125K устойчива моноклинная форма. Удельная электрическая проводимость монокристаллического магнетита достаточно низкая и при комнатной температуре ее максимальное значение достигает 250 Ом⁻¹·см⁻¹. Электропроводность



моноклинного низкотемпературного магнетита на два порядка ниже, чем кубического (порядка $1 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). При этом моноклинный магнетит, в отличие от кубического, проявляет существенную анизотропию электропроводности – проводимость вдоль главных осей может отличаться более чем в 10 раз. В решетке на каждый ион Fe^{2+} приходится два нона Fe^{3+} в правильном кристаллографическом чередовании Fe_3O_4 ; обладает электронной проводимостью, что должно обеспечивать устойчивость к окислительно-восстановительным процессам при воздействии факторов внешней среды. Магнетит устойчив в широком интервале температур, от комнатной до точки плавления железа.

Оксид железа (III) Fe_2O_3 (гематит) имеет структуру ромбоэдрической решетки. Гематит существует в широком интервале температур, но выше 1100°C частично диссоциирует.

Приготовление композита проводили путем смешивания полиуретана и мелкодисперсного оксида железа с различной степенью окисления железа с добавлением гидроксида магния. Роль полиуретана (ПУ) заключается в обеспечении связующих свойств. Кроме того, ПУ является инертным в химическом отношении компонентом ко многим химическим соединениям, в том числе к оксидам серы, азота и водным растворам хлорида натрия. В полимерную матрицу ПУ вводили отдельные оксиды различной степени окисления и исследовали их физико-химические свойства. Введение гидроксида магния проводили с целью устранения дыма в случае возможного возгорания композита, а также снижения газопроницаемости [8].

В табл. 1 приведены составы исследуемых композитов на основе полиуретана, с добавками оксидов железа различной степени окисления и гидроксида магния.

Таблица 1

Составы композитов.

Наименование компонентов	Состав композитов, г		
	№ 1	№ 2	№ 3
Полиуретан	4,5	4,5	4,5
Fe O	1,9	–	–
Fe ₂ O ₃	–	1,9	–
Fe ₃ O ₄	–	–	1,9
Mg(OH) ₂	0,2	0,2	0,2

Для выявления оптимальных показателей гидрофобности композитов использовали метод определения краевого угла смачивания водой. Для этого наносили каплю воды на обработанную различными составами поверхность стали марки Ст 09Г2С. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1.

Как следует из рис. 1 наибольшим углом краевого смачивания, и, следовательно, наиболее высокими гидрофобными свойствами обладает состав № 3. Это косвенно подтверждают и расчеты параметров адгезии пленки композита к поверхности стали, так как они тесно связаны с краевым углом смачивания (табл. 2).

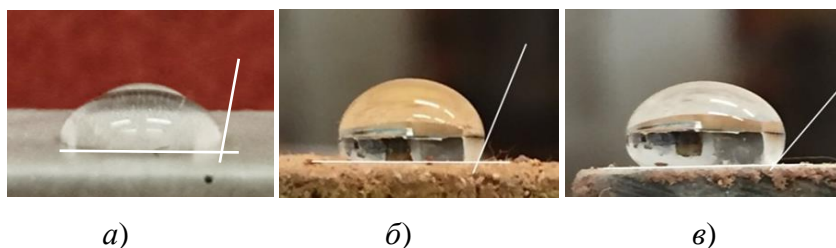


Рисунок 1. Формы капель воды на поверхности образцов:
а) состав № 1; б) состав № 2; в) состав № 3.



Таблица 2

Результаты расчетов параметров адгезии пленки композита различного состава к поверхности стали марки Ст 09Г2С.

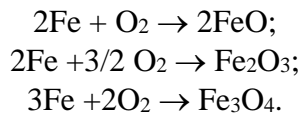
Параметры	$F_{отр.} \times 10^3, \text{ Н}$	$W_{адг.} \times 10^3, \text{ Дж/м}^2$	$W_A \times 10^{-2}, \text{ Дж/м}^2$	$W_{ког.} \times 10^{-2}, \text{ Дж/м}^2$	$f, \text{ Дж/м}^2$
Состав № 1					
Ст 09Г2С	19,8±0,2	16,0±0,2	80,62±0,2	85,04±0,2	-4,42
Состав № 2					
Ст 09Г2С	20,1±0,2	16,3±0,2	80,94±0,2	87,09±0,2	-6,15
Состав № 3					
Ст 09Г2С	20,8±0,2	16,71±0,2	81,25±0,2	89,04±0,2	-7,79

Примечание: $F_{отр.} = ma$ – сила отрыва; $W_{адг.} = F_{отр.}h/S$ – адгезионная прочность; $W_A = F_{отр.}(1 - \cos)/b$ – работа адгезии; $W_{ког.} = 2W_{адг.}/(1 + \cos)$ – работа когезии; $f = (W_{адг.} - W_{ког.})$ – коэффициент растекания капли; h – толщина пленки, м; S – площадь поверхности пленки, м²; b – ширина пленки, м; Θ – угол смачивания, град [9, 10].

Из данных табл. 2 следует, что композиты всех составов обладают высокой адгезионной способностью к поверхности кузовной стали марки Ст 09Г2С. При этом величина работы когезии больше величины работы адгезии. Известно, что чем больше работа когезии, тем хуже смачиваемость поверхности. Отрицательное значение коэффициента растекания капли указывает на взаимодействие защитного слоя с поверхностью подложки металла.

Для оценки вероятности развития коррозионного процесса в процессах окисления железа до образования оксидов предварительно проведены термодинамические расчеты стандартных значений энергии Гиббса по химическим реакциям, приведенным ниже:

Окислительные процессы:



Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

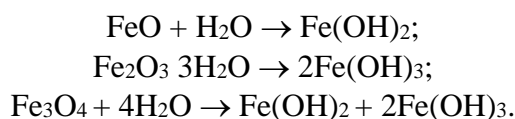
Расчет стандартных значений энергии Гиббса процессов окисления железа

Наименование оксида	ΔH^0 кДж/моль	ΔS^0 кДж/моль·К	ΔG^0 кДж/моль
Процессы окисления			
FeO	-529,8	-0,1378	-488,74
Fe ₂ O ₃	-822,2	-0,2744	-742,90
Fe ₃ O ₄	-1117,1	-0,3454	-1017,3

Как следует из табл. 3, наиболее термодинамически вероятным при стандартных условиях является образование Fe₃O₄.

Так как образующиеся продукты коррозии находятся во влажной среде, были рассчитаны и вероятности образования гидратированных оксидов в соответствии с уравнениями процессов гидратации, приведенными ниже.

Процессы гидратации:



Результаты расчетов приведены в табл. 4.



Расчет стандартных значений энергии Гиббса процессов гидратации оксидов.

Наименование оксида	ΔH^0 кДж/моль	ΔS^0 кДж/моль·К	ΔG^0 кДж/моль
FeO	-11,3	-0,0427	1,4246
Fe ₂ O ₃	25,4	-0,0867	-0,4366
Fe ₃ O ₄	44,33	-0,1278	6,2486

Как следует из данных табл. 4, вероятность образования гидроксидов железа достаточно низкая, что указывает на стабильное состояние оксидов железа в условиях влажной среды.

Учитывая экспериментальные данные рис. 1 и расчеты в таблицах 2–4, нами для дальнейших исследований был выбран состав № 3.

На рисунках 2 и 3 приведены ИК спектры на пропускание и отражение композитов состава № 3 по сравнению с полимерной матрицей полиуретана.

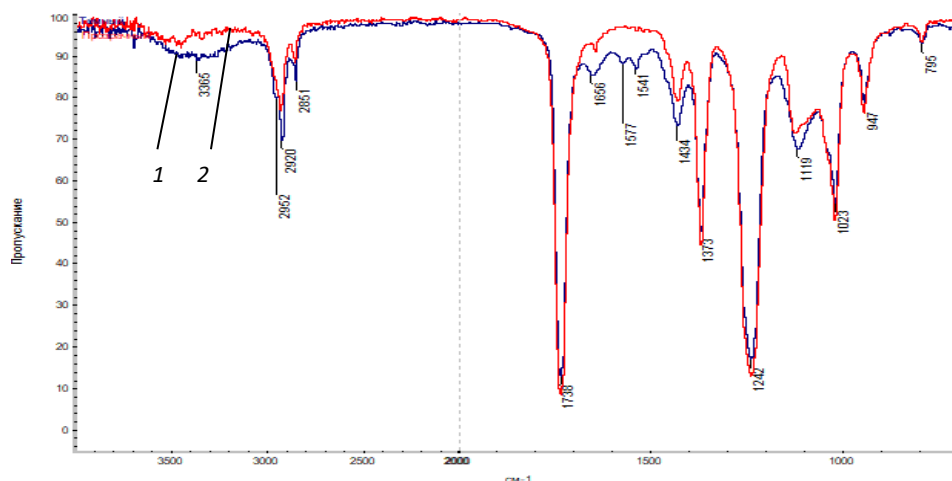


Рисунок 2. ИК-спектр на пропускание:
 1 – исходного полиуретана; 2 – композита состава № 3.

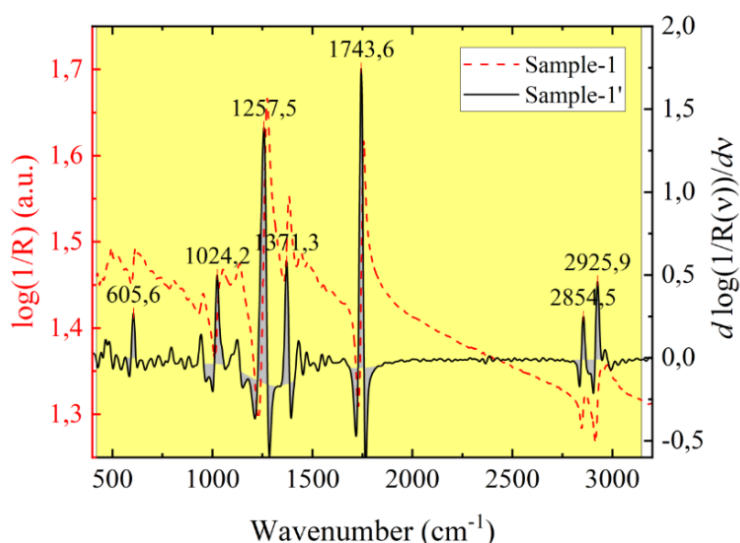


Рисунок 3. ИК-спектры на отражение.



В ИК-спектрах образцов на основе полиуретана с наполнителем оксида железа (Fe_3O_4) не наблюдаются существенные изменения. ИК-спектр исходного полимера соответствует литературным данным [11–13] для полимеров этого класса: в нем присутствует характерная широкая полоса в области от 3330 до 3350 cm^{-1} отвечающая валентным колебаниям NH групп, уширение полосы валентных колебаний CO-групп при 1738 cm^{-1} за счет появления более высокочастотной полосы, а также сдвиг полосы плоскостного деформационного колебания NH-групп (1541 cm^{-1}) в низкочастотную область. Также в ИК-спектрах наблюдается полоса связанных OH-групп (3365 cm^{-1}). Следует отметить, что группы OH и NH ответственны за адгезионную прочность.

Эти данные указывают, что в полимерной матрице отсутствуют какие-либо химические взаимодействия, что может привести к развитию нежелательных неравновесных процессов в композите и, как следствие, к нарушению физико-химической стабильности композита. Ниже приведены экспериментальные данные отдельных эксплуатационных свойств композита состава № 3.

Водопоглощение образцов исследовали по ГОСТ 4650-2014. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Кинетика водопоглощения композита состава № 3.

Образец	Доля поглощенной воды в зависимости от времени обработки, сутки					
	1	2	3	4	5	6
Контрольный образец (полиуретан)	0,04	0,11	0,15	0,24	0,36	0,48
Композит состава № 3	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04

Методика определения морозостойкости проводилась по СТО 88902325-01-2014.

Ниже приведены результаты экспериментов (табл. 6).

Таблица 6

Значения прочности при растяжении и морозостойкость композитов.

Образец	Прочность при растяжении, МПа	Морозостойкость, количество циклов
Контрольный образец (полиуретан)	34,3	50
Композит состава № 3	37,61	54

Коррозионную стойкость изучали на образцах стали (Ст 09Г2С) размерами 3×3 см путем их погружения в 3% раствор поваренной соли по ГОСТ 9223-2017. Образцы выдерживали в течение 1,3,12 и 24 часов в солевом растворе, а затем помещали их в эксикатор, где создавались стабильные влажные условия.

На рис. 4 приведены отдельные фотографии защищенной после нанесения слоя композиции и не защищенной поверхности образцов стали и выдерживании в солевом растворе.



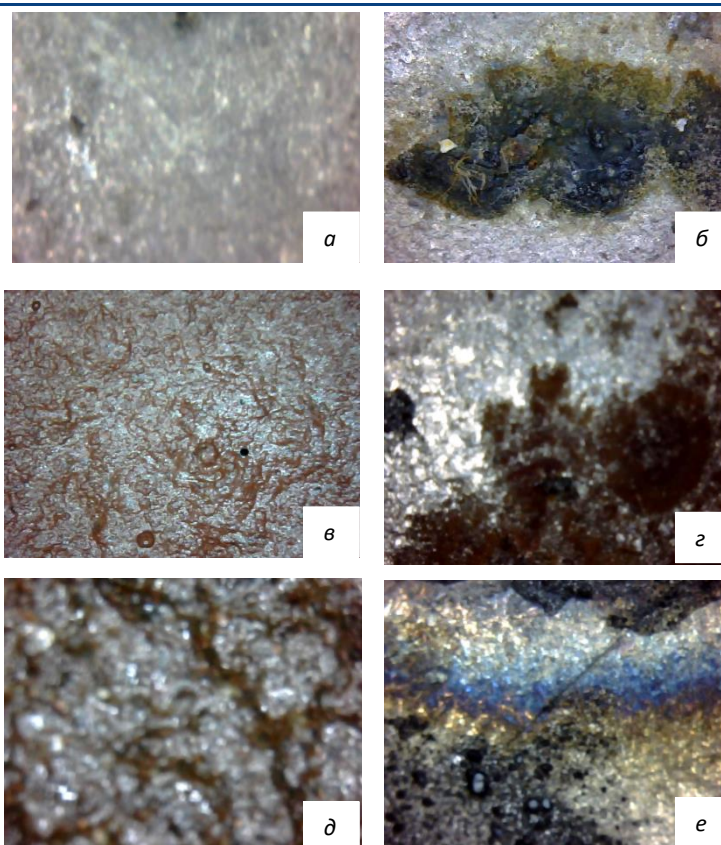


Рисунок 4. Фотографии поверхности образцов (увеличение $\times 40$): поверхности композита (а) и незащищенной поверхности стали (б) после 1 часа выдержки в солевом растворе; поверхности композита (в) и незащищенной поверхности стали (г) после 3 часов выдержки в солевом растворе; поверхности композита (д) и незащищенной поверхности стали (е) после 12 часов выдержки в солевом растворе.

Следует отметить, что на незащищенной поверхности стали признаки очаговой коррозии наблюдаются уже через 1 час выдержки в водном растворе хлорида натрия (рис. 4, б), которая через 12 часов переходит в сплошную (рис. 4, е), в то время как защитный слой композита остается практически без видимых нарушений даже после 24 часов выдержки образцов в агрессивной среде (рис. 5).

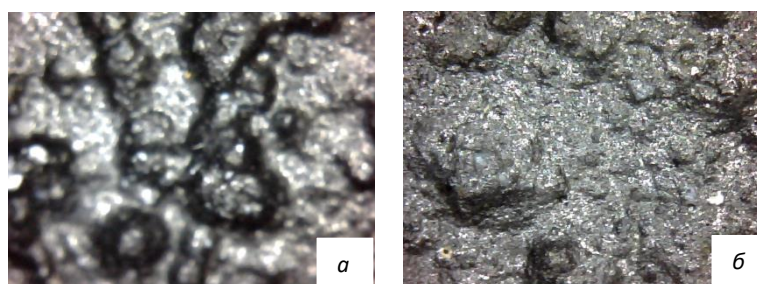


Рисунок 5. Внешний вид поверхности слоя композита состава № 3 после 24 часов выдержки в солевом растворе: а – увеличение $\times 80$; б – увеличение $\times 120$.

Вывод

Исследуемый состав на основе полиуретана, оксида железа (Fe_3O_4) и гидроксида магния является эффективным композитом при защите поверхности кузова автомобиля с использованием марки стали СТ 09Г2С от воздействий агрессивных факторов внешней среды. Обладает высокими адгезионными, гидрофобными и антикоррозионными свойствами. Покрытие устойчиво к химическим реагентам.

Список литературы:

1. Фадеев И.В. Исследование влияния компонентов агрессивной среды дорожного полотна на коррозию днища кузова легкового автомобиля : дис. канд. техн. наук. Москва. – 2010. – 223 с.
2. Игонин Т.Н. Атмосферная коррозия углеродистой стали и цинка : моделирование и картографирование территории Российской Федерации : дис. канд. хим. наук. Москва. – 2012. – 131 с.
3. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. Москва : Металлургия. –1989. –103 с.
4. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость и свойства алюминиевых сплавов авиационного назначения в условиях морского субтропического климата : дис. канд. техн. наук. Москва. – 2006. – 125 с.
5. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии : учебное пособие. Москва : ФИЗМАТЛИТ. – 2010. – 416 с.
6. Пустов Ю.А., Кошкин Б.В., Кутырев А.Е. Коррозия и защита металлов в водных средах : учебное пособие. Москва : МИСИС. – 2005. – 102 с.
7. Бестек Т., Бестек Е. Коррозия автомобилей и ее предотвращение: пер. с польского Ю.И. Кузнецова. Москва : Транспорт. – 1985. – 255 с.
8. Пичугин А.П., Пчельников А.В., Ромашев Д.В. Разработка модифицированных огнестойких защитных покрытий для объектов сельскохозяйственного назначения с повышенными рисками к возгоранию. // Эффективные методологии и технологии управления качеством строительных материалов : Сб. трудов межд. научн.-техн. конф. Новосибирск : НГАУ. – 2021. – С. 132-137.
9. Конюхов В.Ю. Полимеры и коллоидные системы. Москва: МГУП. – 1999. – 100 с.
10. Дебелова Н.Н. Гидрофобная защита капиллярно-пористых материалов с использованием постоянного электрического тока // Вестник ТГАСУ. Томск : 2006. – № 1. – С. 68-72.
11. Дебелова Н.Н., Горленко Н.П., Нехорошев В.П. Гидрофобизатор на основе окислительного атактического полипропилена // Известие ТПУ. Томск : – 2013. – № 3. – С. 91-95.
12. Дехант И.А. Инфракрасная спектроскопия полимеров. Москва : Химия. – 1976. – 471 с.
13. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретана. Киев : Наукова думка. – 1987. –188 с.

