

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Объект авторского права

УДК 620.197.6:667.62

ПЛЕСКУНОВ
Игорь Владимирович

ГИДРОФОБНЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ
И АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ
ДЛЯ ГОРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

по специальности
05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Минск 2026

Научная работа выполнена в учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет».

Научные руководители: **Прокопчук Николай Романович**, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»;
Сырков Андрей Гордианович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и технической физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

Официальные оппоненты: **Кошевар Василий Дмитриевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией коллоидной химии и лакокрасочных материалов государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»;
Струк Василий Александрович, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры материаловедения и ресурсосберегающих технологий учреждения образования «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы»

Оппонирующая организация: Учреждение образования «Белорусский государственный университет транспорта»

Защита состоится «19» июня 2026 г. в 11.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп. 4.

E-mail: uss@belstu.by, тел.: 8 (017) 379-65-62.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан «13» мая 2026 г.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат технических наук, доцент



Е.П. Усс

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современного материаловедения остается изучение фундаментальной связи состава и структуры покрытий, сформированных различными методами, с комплексом функциональных свойств, которые обеспечивают длительную их устойчивость в процессе эксплуатации. В условиях горно-химических производств необходимы надежная защита конструкционных металлов оборудования от коррозии и снижение силового воздействия, возникающего в узлах трения и трансмиссионных механизмах.

В последние годы для пассивации и усиления антифрикционного эффекта поверхности металла показал себя перспективным подход, основанный на насаивании в различных комбинациях разноразмерных молекул четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) и кремнийорганических модификаторов олигомерного строения. В качестве модификаторов металла (ингибиторов коррозии) хорошо зарекомендовали себя вещества на основе ЧАС: триамон (с радикалами C_1-C_2 у атома азота) и алкамон аналогичного строения с более крупными углеводородными радикалами (радикалы $C_{16}-C_{18}$). Для получения кремнийорганического модификатора перспективен гидрофобизирующий препарат ГКЖ-94 – кремнийорганическая жидкость на основе этилгидридсилоксана.

В предыдущих работах других авторов недостаточно анализировались возможности и механизм единого подхода для формирования защитного и антифрикционного эффектов металлической поверхности и требуемых для этого соответствующих гидрофобных гетерогенных дисперсных материалов (модифицированных малоразмерными частицами Fe, Al, Cu), а также опыт их практического использования на конкретных горно-химических и перерабатывающих агрессивные вещества предприятиях.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Работа выполнена на кафедре полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Исследования проводились в рамках программы развития РУП «ПО «Беларуськалий» на период 2002–2010 гг., утвержденной постановлением Совета Министров Республики Беларусь № 1267 от 16.09.2002, по темам «Разработка защитных покрытий для металлоконструкций РУП «ПО «Беларуськалий» (2004 г.) и «Разработка защитных покрытий для вагонов РУП «ПО «Беларуськалий» (2005 г.). В Российской Федерации исследования по тематике диссертационной работы выполнялись в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы» при выполнении проекта № 1.13.08 «Закономерности твердотельных процессов формирования и химико-физические свойства поверхности наноструктурированных металлов» (№ ГР 0120.0852107, 2009–2011 гг.) и в рамках госзадания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации при выполнении проекта № 5279

«Поверхностно-наноструктурированные металлы: синтез, трибохимические свойства и синергетические эффекты» (№ ГР 0120.1255105, 2012 г.). Часть коррозионных и трибологических испытаний полученных материалов проведена в ходе научно-технического сотрудничества с компанией ООО «Джеолоджикал Майнинг Консалтинг» (г. Москва) в рамках договора № 18017 «Разработка коррозионностойких присадок и смазок для трансмиссии оборудования цеха пищевой соли» (2018 г.).

Тематика диссертационной работы соответствует Указу Президента Республики Беларусь от 07.05.2020 №156 «О приоритетных направлениях научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021-2025 годы», направление №4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: композиционные и многофункциональные материалы».

Цель, задачи, объект и предмет исследования.

Цель исследования – установить физико-химические закономерности процессов коррозии, протекающих на границе раздела сталь – полимерная пленка, содержащая поверхностно-модифицированные порошки металлов (железо, алюминий, медь) и разноразмерные молекулы поверхностно-активных веществ (ПАВ), и разработать на этой основе перспективные наномодифицированные защитные покрытия и смазки.

Задачи исследования:

– изучить на основе данных рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) степень окисления железа в поверхностном слое стали в процессе его коррозии в атмосфере горно-химического предприятия;

– проанализировать зависимости защитных свойств от гидрофобности для ряда однослойных лакокрасочных покрытий (ЛКП) на стали, содержащих малоразмерные порошки железа, меди с кремнийорганической пленкой на поверхности, которые получены методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС);

– разработать способ получения дисперсных порошков наслаиванием на них катионных ПАВ на основе четвертичных аммониевых солей с разными размерами молекул, улучшающих антикоррозионные, водоотталкивающие и антифрикционные свойства покрытий на стали;

– обосновать эффективность единого подхода для формирования защитных покрытий и антифрикционных слоев на стали созданными новыми поверхностно-наномодифицированными материалами; осуществить апробацию и внедрение разработанных малоразмерных порошков железа, алюминия и меди для антикоррозионной защиты металлоконструкций и оборудования горно-химических предприятий и узлов трения.

Объект исследования – защитные лакокрасочные покрытия на стали, содержащие поверхностно-наномодифицированные железные порошки, полученные путем твердотельного гидридного синтеза, и дисперсные антифрикционные присадки на основе металла с поверхностью, модифицированной пленкообразующими аммониевыми соединениями.

Предмет исследования – закономерности формирования структуры и свойств антикоррозионных покрытий и триботехнических слоев, содержащих частицы металлов, модифицированных разноразмерными молекулами кремнийорганических и четвертичных аммониевых соединений.

Научная новизна исследования включает:

– впервые выявленные особенности коррозии стальных поверхностей в атмосфере промышленной площадки ОАО «Беларуськалий», установленные методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) по изменению степени окисления железа;

– установленную линейную зависимость между защитными свойствами ЛКП на стали и их гидрофобностью при воздействии на них воздуха повышенной влажности, содержащего KCl , HCl , SO_2 ;

– гидрофобизацию ЛКП на стали субмикронными частицами железа, полученными методом ТГС и содержащими кремнийорганическую нанопленку, улучшающую их антикоррозионные свойства;

– наномодифицирование промышленных порошков алюминия (ПАП-2) и меди (ПМС-1) слоями триамона и алкамона, обработка которыми стальных поверхностей улучшает одновременно их антифрикционные и защитные свойства в узлах трения, увеличивает ресурс работы трансмиссионного оборудования при использовании индустриальной смазки И-20.

Положения, выносимые на защиту:

1. Впервые полученные методом РФЭС данные по изменению степени окисления железа на стальных поверхностях, подвергнутых воздействию агрессивной воздушной среды на промышленной площадке ОАО «Беларуськалий». Детализация процесса коррозии стали без защитных ЛКП во влажном воздухе, содержащем примеси HCl , KCl , SO_2 , заключающаяся в разрушении оксидной пленки на стальной поверхности соединениями хлора, обнажающей участки железа в металлическом состоянии, подвергающиеся в дальнейшем ускоренной коррозии. Необходимость защиты стальных поверхностей в среде высокой влажности с повышенными концентрациями KCl защитными ЛКП повышенной гидрофобности. Данные натурных испытаний стальных поверхностей, защищенных немодифицированными ЛКП и ЛКП, содержащими частицы железа, покрытые нанопленками ПАВ. Подтверждение методом РФЭС высокой адгезии пленок ПАВ со стальной поверхностью. Выявленные составы покрытий, снижающие скорость коррозии стальных конструкций в атмосфере солевых рудников более чем в 2,5 раза.

2. Установленные линейные зависимости защитных свойств ЛКП, нанесенных на сталь, от их гидрофобности, оцененной по изотермам сорбции паров воды гравиметрическим эксикаторным методом. Результаты сравнения уровня защитных свойств ЛКП из традиционных защитных составов на основе олигомеров с этими же составами, содержащими наномодифицированный наполнитель, полученный методом ТГС (железный порошок с удельной поверхностью $1 \text{ м}^2/\text{г}$, покрытый кремнийорганической пленкой, толщиной не более 5 нм). Данные по снижению скорости коррозии стали под модифицированными ЛКП в 2,5–3,0 раза.

3. Разработанный способ получения новых малоразмерных частиц железа, алюминия, меди, основанный на поочередной или смесевой их обработке ПАВ с различными по длине радикалами (C_1 , C_2 и C_{16} – C_{18} соответственно) у атома азота, которые придают покрытиям на стали улучшенные водоотталкивающие, антикоррозийные и антифрикционные свойства. Высокая адгезия гидрофобной пленки триамон/алкамон к поверхности частиц из железа, подтвержденная повышением энергии связи уровня азота $N1s$ почти на 2 эВ.

4. Данные атомно-силовой микроскопии (АСМ) и РФЭС для покрытий на стали, содержащих малоразмерные порошки меди, покрытые ПАВ, позволившие сформулировать требования к антифрикционным граничным слоям между трущимися поверхностями: сплошность, высокие гидрофобность и адгезия к стали, планаризация поверхности стали, обеспечивающие повышенный ресурс работы трансмиссии оборудования в агрессивной воздушной среде на промышленной площадке ОАО «Беларуськалий». Разработанные малоразмерные частицы меди и алюминия, покрытые слоями разного размера молекул ПАВ, введение которых в индустриальную смазку И-20 уменьшает силу трения в трибосистеме в 3–7 раз и повышает срок службы узлов трансмиссии в 1,5 раза.

Личный вклад соискателя ученой степени. Соискатель непосредственно принимал участие на разных этапах в получении лакокрасочных покрытий, присадок для смазок, в проведении лабораторных экспериментов, стендовых и промышленных испытаниях, в творческом участии при интерпретации, патентовании и внедрении результатов работы, в обсуждении материалов диссертации на различных профильных научно-технических конференциях.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на 6 научных и научно-технических конференциях: Всероссийской конференции с международным интернет-участием «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к nanoиндустрии», г. Ижевск, 2007 г.; XLVII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс», г. Новосибирск, 2009 г.; VIII Всероссийской конференции с международным участием по физико-химическим процессам в конденсированных средах и на межфазных границах «Фагран-2018», г. Воронеж, 2018 г.; XI Russian-German raw materials conference «Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects», Potsdam, Germany, 2018 г.; 25th International Conference on Vacuum Technique and Technology, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, г. Санкт-Петербург, 2018 г.; Международном симпозиуме «Нанозифика и наноматериалы», г. Санкт-Петербург, 2021 г.

Результаты работы внедрены в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (г. Минск) и ООО «ГСК-Шахтпроект» (г. Москва), что подтверждено соответствующими актами об использовании результатов диссертации.

Опубликованность результатов диссертации. По теме диссертационного исследования опубликовано 27 печатных работ (7,14 авт. л.), из них 6 статей (2,34 авт. л.) в научных изданиях, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, и в иностранных научных изданиях, 14 статей в других научных изданиях, 6 материалов и тезисов научных конференций. Получен 1 патент Российской Федерации на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, четырех глав, заключения, списка использованных источников и приложений. Полный объем диссертации составляет 140 страниц, из них 17 страниц занимают 20 рисунков и 15 таблиц, 14 страниц – список использованных источников, включающий 126 наименований и 27 публикаций соискателя, 12 приложений на 13 страницах.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Первая глава диссертационного исследования содержит аналитический обзор источников информации, посвященных материаловедению и технологии наномодифицированных материалов на основе металлов, модифицированных (легированных) неметаллическими структурами (пленками, волокнами, наночастицами). Рассмотрены основные подходы к получению материалов, обладающих антифрикционными и антикоррозионными свойствами.

В работах отечественных и зарубежных научных школ показано, что повышение антифрикционных и противокоррозионных свойств поверхности металла в основном обусловлено формированием на металле тех или иных хемосорбционных соединений, а также гидрофобизацией поверхности. Однако систематически и количественно связь защитных и гидрофобных свойств материалов изучена недостаточно. В частности, это касается перспективных составов лакокрасочных покрытий на стали 3, допированных наномодифицированными добавками металлического железа, полученными путем ТГС металлов. Не меньший интерес представляет исследование возможностей наслаивания различных молекул соединений аммония с разными по величине посадочными площадками молекул на металле для разработки энергосберегающих технологий новых материалов, устойчивых в силовых полях и агрессивных средах.

На основе анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и ключевые направления исследований.

Во второй главе описаны материалы и методы исследования и обоснован выбор объектов. Объектами исследования служили защитные лакокрасочные покрытия на стали с поверхностно-наномодифицированными железными порошками, полученными путем твердотельного гидридного синтеза, и дисперсные антифрикционные присадки на основе металла с поверхностью, модифицированной пленкообразующими аммониевыми соединениями.

Поверхность пластин из стали 3 (Ст3) подготавливали по ГОСТ 9.402–2004. Однослойные защитные покрытия (толщина около 20 мкм) наносили кистью, применяя следующие ЛКП: битумный лак (БЛ) БТ-577 (ГОСТ 5631–79), краску «серебрянка» БТ-177 (ТУ 2310-007-45539771-98), олифу натуральную (ОН) (ГОСТ 7931–76), грунт-эмаль ХВ-0278 (ТУ 2313-091-05011907-200-2003). ЛКП высушивали не менее 24 ч. В эти составы вводили 1 мас. % наполнителя (Н) на основе железа – металлического порошка с удельной поверхностью 1 м²/г и Si–С-связями в поверхностном слое. Порошок получали последовательным восстановлением Fe₃O₄ парами кремнийорганического восстановителя и метаном (технология ТГС). Порошок состоит из субмикронных агрегатов частиц, состоящих из более мелких частиц размером порядка 200 нм, покрытых кремнийорганической пленкой (толщиной не более 5 нм). Пленка определяет водоотталкивающие, органотфильные свойства частиц наполнителя и их равномерное распределение по объему матрицы ЛКП. Контроль поверхности стальных пластин перед нанесением ЛКП производили методами АСМ и РФЭС.

Помимо нанесения ЛКП, для управления параметрами структуры поверхности стали и дисперсных материалов на основе металлов (железо, алюминий, медь) и их эксплуатационными характеристиками применяли обработку их из газовой фазы аммониевыми соединениями. Использовали алкамон (ГОСТ 10106–75) – катионное ПАВ на основе ЧАС с крупным (С₁₇) углеводородным радикалом у атома азота и триамон (ТУ 6-14-1059-83) – аналогичный препарат с низкомолекулярными (С₁, С₂) радикалами, имеющий формулу [(НОС₂Н₄)₃Н⁺СН₃][СН₃SO₄[–]] (производитель – ОАО «Ивхимпром», г. Иваново, Россия). Также применяли обработку парами ГКЖ-94 – промышленного кремнийорганического гидрофобизатора для получения образца сравнения и изучения совместного действия слоев ЧАС и кремнийорганического модификатора.

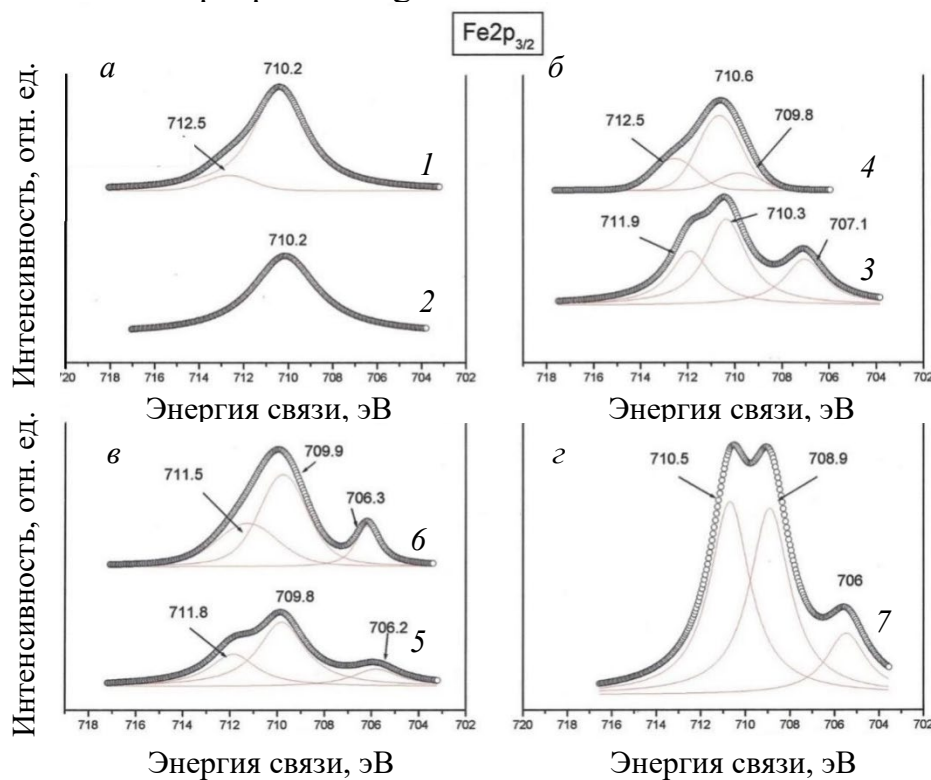
Количественный состав элементов в металлических образцах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на установке S4 Explorer («Bruker AXS GmbH», Германия) без фильтра, в вакууме при напряжении 10 кВ и времени 100с. Структуру металлических продуктов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Nanolab («FEI Ltd.», США). Анализ состава поверхности образцов проводили с помощью аналитической приставки EDAX/TSL методом EDX-спектроскопии. Измерение удельной поверхности образцов выполнено многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете). АСМ-снимки поверхности получали на микроскопе Solver P47 Pro (ЗАО «НТ-МДТ», Россия).

Изотермы сорбции паров воды дисперсными образцами получали гравиметрически эксикаторным методом. Получение металлических продуктов в условиях ТГС и обработку металла в парах ЧАС и ГКЖ-94 проводили в проточном реакторе в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» Санкт-Петербургского горного университета. Для осушки и очистки газов-носителей (аргон, азот) и метана применяли низкотемпературную (–160 °С) цеолитовую ловушку.

Трибологические и коррозионные характеристики полученных металло-содержащих материалов измеряли по известным методикам. Силу трения и коэффициент трения в паре трения со смазкой, содержащей добавки синтезированных Cu- и Al-порошков, измеряли на машинах трения ДМ-29М и МТУ-01. Интегральный показатель D , пропорциональный силе трения, определяли методом акустической эмиссии в интервале частот 20–300 кГц сертифицированным прибором АРП-11 (ГОСТ 55045–2012).

Стендовые и производственные испытания материалов и покрытий проводили в ОАО «Беларуськалий».

Обработку опытных данных по защитным ЛКП на стали с поверхностно-наномодифицированными железными порошками и дисперсным антифрикционным присадкам на основе металла с поверхностью, модифицированной пленкообразующими аммониевыми соединениями, выполняли с использованием программ Origin 6.0 и MathCad.



a, 1 – Сталь 3 после механической обработки по ГОСТу, примеси менее 0,3 мас. %;
a, 2 – Сталь 3 после 7 суток воздействия SO_2 ($0,5 \text{ мг/м}^3$); *б, 3* – Сталь 3 после 7 суток воздействия HCl ($0,2 \text{ мг/м}^3$); *б, 4* – Сталь 3 после 7 суток в воздухе с влажностью 70%;
в, 5 – Сталь 3 после 7 суток в воздухе с влажностью 70% со следами KCl ($0,04 \text{ мг/м}^3$);
в, 6 – Сталь 3 после 7 суток в воздухе с примесями SO_2 , HCl , KCl ; *г, 7* – Сталь 3 после 6 месяцев на воздухе, на сталь нанесен KCl ($0,07 \text{ мг/м}^2$)

Рисунок 1 – Рентгенофотоэлектронные спектры исходной стали и стали после взаимодействия с агрессивными примесями

В третьей главе приведен анализ механизма коррозии поверхностного слоя стали 3 с нанесенными защитными лакокрасочными покрытиями, содержащими наномодифицированные гидрофобные добавки на основе железа,

а также результаты коррозионных испытаний образцов в лабораторных и промышленных условиях. РФЭ-спектры (рисунок 1, *а*) демонстрируют чувствительность метода как при стандартизации исходной поверхности металла перед нанесением ЛКП, так и при воздействии типичных техногенных примесей воздушной атмосферы соляных рудников.

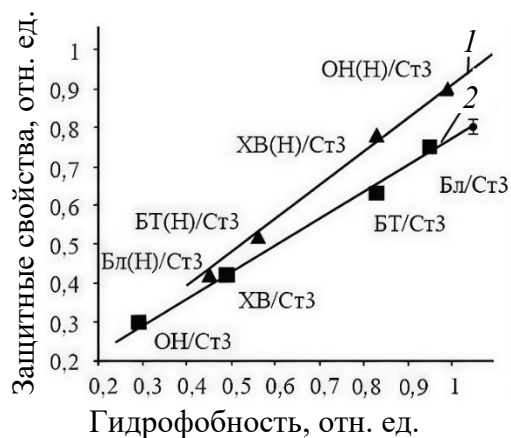
Для исходной стали (рисунок 1, *а*) характерен один пик с энергией 710,2 эВ в диапазоне 709,8–710,6 эВ, соответствующем уровню Fe2p_{3/2} и степени окисления около +2, что указывает на естественную оксидную пленку (оксида железа (II)). Обработка стали парами SO₂ приводит к изменению формы спектра: появляется менее интенсивный пик с энергией 712,5 эВ, приписываемый железу в степени окисления +3.

Аналогичный пик наблюдается в спектре 4 стали (рисунок 1, *б*) после выдержки в течение недели в парах воды. Пик приписывается образованию поверхностного оксигидроксида железа FeOОН. Спектры образцов № 3, 5 и 6 (рисунок 1, *б*, *в*) после воздействия хлорсодержащих примесей, как видно из соответствующих спектров рисунка 1, показывают понижение значений энергий связи железа. Если пики с энергией связи около 710 и 712 эВ в спектрах № 3, 5 и 6 (рисунок 1, *б*, *в*) можно связать с наличием окисленной и гидратированной поверхности стали, то пики 706–707 эВ свидетельствуют уже о появлении металлического железа в поверхностном слое образцов.

Как показывает спектр 5, состояние железа на поверхности стали при воздействии КСl в присутствии паров воды (рисунок 1, *в*) практически аналогично состоянию железа при комбинированном воздействии всех агрессивных компонентов, что отражено на спектре 6 (рисунок 1, *в*).

Типичный спектр 7 (рисунок 1, *г*) для образца после длительного воздействия паров воды и КСl на сталь свидетельствует, что основная часть железа на поверхности представлена двумя пиками близкой интенсивности с энергией связи 710,5 и 708,9 эВ. В поверхностном слое этого образца есть около 10% металлического железа, чему отвечает пик 706 эВ.

В атмосфере с примесями SO₂, HCl, KCl на уровне 40–500 мг/м³, характерной для ОАО «Беларуськалий», на поверхности стали на начальном этапе формируются участки, которым соответствуют энергии связи железа трех видов: 711,5 эВ, 709,9 эВ и 706,3 эВ. 711,5 эВ соответствует трехвалентному железу (его мало). Наиболее интенсивный пик 709,9 эВ отвечает двухвалентному железу. Второй по интенсивности пик 706,3 эВ от металлического железа свидетельствует, что коррозия стали не только способствует окислению металла, но и запускает восстановительные процессы. Из анализа РФЭ-спектров 1-6 следует, что, как только во влажном воздухе появляются даже следовые (ниже ПДК) примеси HCl и KCl, начинается разрушение естественной оксидной пленки за счет травления поверхностного оксида соединениями хлора и разрыва связей Fe–O в образцах без лакокрасочных защитных покрытий. На поверхности обнажаются участки металлического железа, что повышает химическую активность стали и ускоряет коррозию. Таким образом, РФЭ-спектры позволили детализировать механизм коррозии стали 3 без защитных покрытий.



1 – зависимость между защитными свойствами и гидрофобностью исходных ЛКМ; 2 – зависимость между защитными свойствами и гидрофобностью ЛКМ с наполнителем Н

Рисунок 2 – Связь защитных свойств покрытий при воздействии смесью агрессивных сред с гидрофобностью образцов

обретает образец ОН(Н)/Ст3. Ему отвечают минимальные удельные приросты массы как при поглощении воды, так и при комбинированном смесевом воздействии всех агрессивных компонентов среды (H_2O , SO_2 , HCl , KCl). Стойкость образцов к воздействию паров воды, как правило, коррелирует со стойкостью к смесевому воздействию (график 2 на рисунке 2).

Рисунок 2 показывает, что покрытие стали олифой (наименее гидрофобное) после введения наполнителя становится самым гидрофобным и коррозионностойким. Грунт-эмаль ХВ-0278 при введении дисперсной железной добавки также улучшает свои свойства по сравнению с образцами БТ(Н)/Ст3 и БЛ(Н)/Ст3.

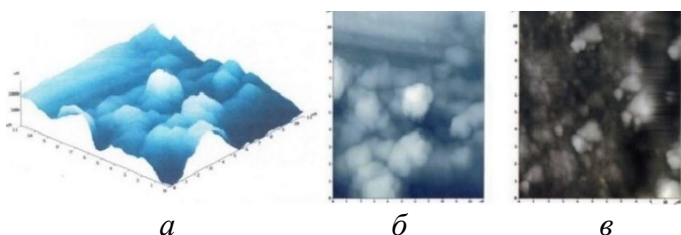
Таким образом, введение наномодифицированного гидрофобного наполнителя позволяет улучшать антикоррозионные свойства олифы натуральной и эмали ХВ. Ухудшение свойств битумного лака и краски «серебрянка» при добавке Н в тех же количествах (1 мас. %) можно связать с тем, что силоксановые группы на поверхности наполнителя, по-видимому, ухудшают гидрофобные свойства добавки по сравнению с аналогичными свойствами органической матрицы битумного лака (состоит в основном из предельных углеводородов), что не способствует наиболее равномерному распределению добавки по объему исходного жидкого ЛКМ и стабилизации Бл (БТ) за счет межмолекулярного взаимодействия с введенным наполнителем.

Рисунок 2 также свидетельствует, что зависимости между защитными свойствами и гидрофобностью исходных ЛКМ (1) и наполненных (2) покрытий являются практически линейными. Для покрытий с наполнителем прямая

Для корректного сравнения защитных свойств лакокрасочного материала (ЛКМ) в качестве исходных пластин стали использовали образцы стали 3 с РФЭ-спектром, идентичным спектру 1 на рисунке 1. При однослойном нанесении ЛКМ толщина покрытия не превышала 20 мкм. Гравиметрический контроль прироста массы ($\Delta m/m$) и рентгеноструктурный анализ показали, что наиболее надежно защищает от паров воды и комбинированного действия агрессивных компонентов (в лаборатории, без солнечной радиации) покрытие битумного лака. Коррозионная устойчивость (защитные свойства) образцов покрытий убывают в ряду: битумный лак (Бл), краска «серебрянка» (БТ), эмаль ХВ, олифа натуральная (ОН) (график 1 на рисунке 2).

После добавления наполнителя (Н) наилучшие антикоррозионные свойства при-

зависимость расположена заметно выше, то есть при одной и той же гидрофобности защитные свойства покрытий с наномодифицированным наполнителем лучше.



a – 3D-изображение исходной поверхности стали;
б – 2D-изображение поверхности исходной металлической подложки;
в – 2D-изображение поверхности образца стали с кремнийорганической защитной нанопленкой
 Рисунок 3 – АСМ-снимки образцов на основе стали (масштаб 10×10 мкм)

В лабораторных и производственных испытаниях, помимо покрытий ОН(Н) и ХВ(Н), хорошо проявили себя тонкие кремнийорганические покрытия (толщина порядка 200 нм), полученные из 0,5% раствора ГКЖ-94 на сталь с фосфатным (Ф) подслоем. АСМ-данные (рисунок 3) показывают, что нанесение защитного покрытия уменьшает количество вершин бугорков и снижает параметры «peak to peak» и шероховатость, что связано с заполнением неровностей и планаризацией поверхности образца Ст/Ф/ГКЖ.

Для систем «лакокрасочное покрытие – сталь 3» РФЭ-спектры малоинформативны из-за толстой пленки ЛКМ (до 20 мкм). Однако в натуральных условиях под действием солнечной радиации отдельные покрытия (прежде всего битумный лак) деструктируют и теряют сплошность на протяженных изделиях.

При испытаниях в течение 7 месяцев в условиях Сильвинитовой обогатительной фабрики (г. Солигорск, Республика Беларусь) методом РФЭС выявлен ряд эффектов (таблица 1). Анализ энергий связи показывает, что окисление исходной стали с энергией 710,2 эВ практически предотвращается при нанесении двухслойного покрытия наполненной олифы 2ОН(Н) или тонкого нанопокртия ЧАС (около 1 нм) А/Т, где под внешним слоем алкамона (А) с радикалом C₁₇ расположен триамон (Т) с малыми радикалами. Самое высокое окисление в образце 2БЛ/Ст (энергия 712,2 эВ) подтверждает деструкцию двухслойного битумного покрытия.

При испытаниях в течение 7 месяцев в условиях Сильвинитовой обогатительной фабрики (г. Солигорск, Республика Беларусь) методом РФЭС выявлен ряд эффектов (таблица 1). Анализ энергий связи показывает, что окисление исходной стали с энергией 710,2 эВ практически предотвращается при нанесении двухслойного покрытия наполненной олифы 2ОН(Н) или тонкого нанопокртия ЧАС (около 1 нм) А/Т, где под внешним слоем алкамона (А) с радикалом C₁₇ расположен триамон (Т) с малыми радикалами. Самое высокое окисление в образце 2БЛ/Ст (энергия 712,2 эВ) подтверждает деструкцию двухслойного битумного покрытия.

Таблица 1 – Значение энергии связи ($E_{св}$) уровня Fe2p_{3/2} в измеренных РФЭ-спектрах для образцов на основе стали 3 после длительной (195 дней) коррозии в промышленной атмосфере СОФ

Образец	Ст	2Бл/Ст	2ОН(Н)/Ст	А/Т/Ст
$E_{св}$, эВ	711,3	712,2	710,6	710,0

Полученные данные показывают, что битумный лак даже при двухслойном покрытии стали в течение полугода утрачивает свои защитные свойства, так как энергия связи уровня Fe2p_{3/2} достигает самого высокого значения (таблица 2), характерного для Fe (III).

Достижение реального защитного эффекта зависит не только от природы ЛКМ и наполнителя, но и от взаимодействия нанесенного покрытия со

сталью, что обеспечивает достаточную эффективность защитного действия нанопленок ПАВ на металле.

Таблица 2 – Сопоставление энергии характеристических уровней N1s и Fe2p_{3/2} в поверхностном слое образцов на основе стали 3 (Ст) и соответствующих коррозионных характеристик стали с адсорбированными ЧАС (АТМАХ – алкилтриметиламмонийхлорид)

Показатель	Образец				
	Ст	Ст/Т/А	Ст/А	Ст/Т	Ст/АТМАХ
$E_{св}$ N1s, эВ (РФЭС)	–	404,2	402,4	402,1	402,3
Величина коррозии ($\Delta m/m$) в соляных рудниках (196 сут), %	1,85	0,87	1,16	1,15	1,22
$E_{св}$ Fe2p _{3/2} , эВ, после коррозии (196 сут)	711,2 (710,2 до испытаний)	710,0	712,0	712,3	710,7
Z-степень ингибиторного действия, %	0	53	37	38	34
Ингибиторный эффект γ	1,1	2,2	1,5	1,5	1,4

Химическое взаимодействие нанопокрyтия в виде А/Т со сталью доказывается не только некоторым понижением $E_{св}$ для железа (до 710,0 эВ), но и соответствующим повышением на 2 эВ энергии связи уровня N1s в нанесенных ПАВ. Это подтверждает достаточно прочное адгезионное взаимодействие ПАВ со сталью.

В четвертой главе теоретически и экспериментально обоснована продуктивность единого подхода для формирования защитных и антифрикционных слоев на металле на примере разработки способа получения новых поверхностно-наномодифицированных материалов (таблица 3), путем обработки исходного металла разноразмерными молекулами аммониевых соединений; проанализированы основные направления использования результатов работы, внедренные на практике.

Таблица 3 – Скорость поглощения паров воды (V_{H_2O}) образцами на основе стали при относительной влажности 97% и эффективность смазки конвейера при адсорбции на металле соответствующих ЧАС

Образец	V_{H_2O} , г/(м ² ·ч)	Эффективность смазки, отн. ед.
Исходная сталь 3 (Ст)	0,0051	–
Ст/Т/А	0,0010	10
Ст/АТМАХ	0,0031	1,8
Ст/А	0,0026	2,0
Ст/Т	0,0048	1,5

Предложен, теоретически и экспериментально обоснован способ получения компактных и дисперсных металлосодержащих материалов с повышенными

коррозионной стойкостью, водоотталкивающими и антифрикционными свойствами. Данные таблицы 3 подтверждают наиболее высокую коррозионную стойкость образца Ст/Т/А, где сталь 3 последовательно обработана триамоном и алкамоном. Коррозионная стойкость выше, чем у образцов Ст/Т или Ст/А, обработанных одним видом ЧАС, а также у образца Ст/АТМАХ с хлорсодержащим ЧАС на поверхности стали, используемым в черной металлургии для ингибирования коррозии в кислой среде. Отсутствие агрессивной примеси хлора в составе применяемых нами препаратов на основе ЧАС (триамон и алкамон) является одним из преимуществ предложенного способа пассивации и ингибирования коррозии металла.

Важно получить хорошую адгезию защитного покрытия к реальной поверхности металла, которая достигается в случае структурно-подобных наносимых веществ-модификаторов. На стали, где исходная поверхность металла не содержит ПАВ, наблюдаются довольно высокие характеристики образца Ст/Т/А с триамоновым подслоем достаточно нуклеофильных молекул, которые обеспечивают, судя по данным РФЭС (таблица 2), хорошее адгезионное взаимодействие металл – защитная пленка.

Сравнение данных таблиц 2 и 3 показывает, что, как правило, наиболее коррозионностойкому образцу соответствуют максимальные водоотталкивающие свойства (минимальная сорбция влаги) и усиление антифрикционных свойств поверхности с увеличением эффективности смазки.

Данные таблицы 4 показывают, насколько существенными являются изменения в значениях параметров «peak to peak» (расстояние от вершины самого высокого бугорка до дна самой глубокой впадины) и шероховатости поверхности при модифицировании стали аммониевыми соединениями.

Таблица 4 – Изменение геометрических параметров поверхности стали 3 при нанесении различных модификаторов по данным АСМ

Образец	Значение величины «peak to peak», нм	Шероховатость, нм
Исходная сталь (Ст)	1485	170
Ст/Ф/ГКЖ	780	65
Ст/Т/А	1460	150
Ст/А/Т	1472	160
Ст/(А+Т)	1474	160
Ст/Т	1475	160
Ст/А	1470	155

Поскольку степень гидрофобизации поверхности в значительной мере определяет коррозионную стойкость и антифрикционные свойства полученных материалов, детально исследовали водоотталкивающие свойства и их стабильность при длительном (до 216 ч) взаимодействии модифицированных порошков меди стабилизированной (ПМС-1) с насыщенными парами воды (относительное давление $P_{H_2O}/P_S \rightarrow 1$).

Оказалось, что через 170 ч влагопоглощение наиболее гидрофобных образцов Cu/А/ГКЖ и Cu/Т/А находится на уровне 0,003 г/г; при 216 ч:

Cu/A/ГКЖ – 0,0030 г/г, Cu/T/A – 0,0035 г/г, Cu/ГКЖ – 0,0064 г/г. Эти наблюдения вытекают из анализа кривых, приведенных на рисунке 4.

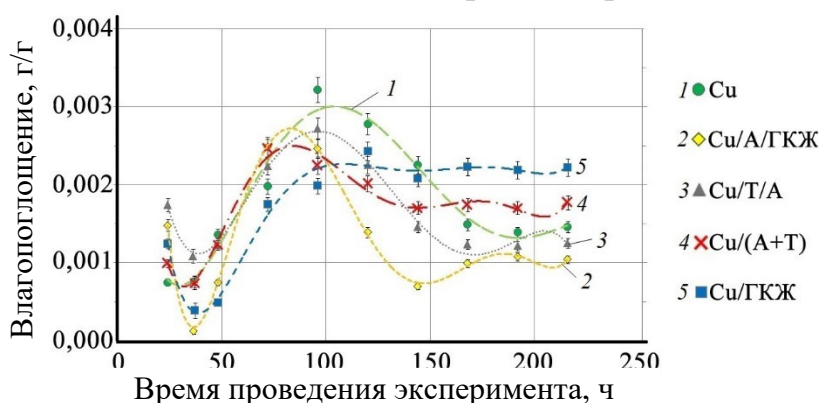


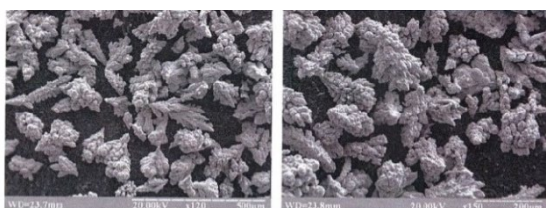
Рисунок 4 – Зависимость величины сорбции воды образцами на основе меди от времени взаимодействия с парами воды ($P_{H_2O}/P_s = 0,98 \pm 0,02$)

В дисперсных образцах вида Cu/A/ГКЖ и Al/(A+T), содержащих нанесенные на металл в заводских условиях стабилизирующие нанопленки олеата натрия или стеарина соответственно, малый размер молекул и стерическая доступность атома азота в согласующем подслое, по-видимому, уже не так важна.

Здесь на первый план выступает структурное подобие реальной поверхности ПМС-1, А-подслоя и внешнего слоя органогидридсилоксана, наносимого из ГКЖ-94, или, в случае образца Al/(A+T), реальной поверхности ПАП-2, содержащей 1–2 монослоя стеарина, и имеющего близкие по длине гидрофобные углеводородные радикалы алкамона (А).

Полученные результаты подтверждают положения теории А. А. Абразона о том, что эффективные граничные смазки и ингибиторы коррозии должны обладать высокой пленкообразующей способностью и адгезией к поверхности. Результаты, приведенные в таблицах 2, 3, развивают представления о том, что:

- антифрикционное действие ПАВ обусловлено созданием на гидрофильных поверхностях сплошных гидрофобных пленок (фактор а);
- высокая адгезия защитных слоев к трущимся поверхностям делает ПАВ оптимальными граничными смазками (фактор б);
- из двух факторов (а) и (б) фактор – адгезия – является определяющим.



а – исходный Cu-порошок (ПМС-1);
б – образец (Cu/T/A) – медь с поочередно нанесенными слоями триамина и алкамона

Рисунок 5 – Электронные микроскопические снимки

Установлено, что влагопоглощение образцов вида Cu/A/ГКЖ, Cu/T/A и Al/(A+T) в 1,5–3,0 раза меньше, чем у достаточно гидрофобных исходных порошков ПМС-1 и ПАП-2. Важно отметить, что нанесение нанопленок модификаторов на исходные дисперсные металлы заметным образом не сказывается на величине удельной поверхности, форме и размере частиц (рисунок 5).

Еще большие повышения ресурса работы трансмиссии оборудования и стабильности масла к окислению показали смазки с дисперсными добавками к смазке Cu_{TTC} и Fe_{TTC} (таблица 5), сформированными путем TTC металлов.

Таблица 5 – Сопоставление характеристик индустриального масла И-20 с присадками (1 мас. %) различных поверхностно-модифицированных порошков металлов

Наименование показателя	Вид смазки на основе И-20			
	И-20	И-20 + Al/(A+T)	И-20 + Cu _{TTC}	И-20 + Fe _{TTC}
Вязкость кинематическая (40°C), мм ² /с	30 (29–35)	31	33	34
Стабильность против окисления (95°C): приращение кислотного числа окисленного масла, мг КОН на 1 г масла	0,19 (не более 0,2)	0,12	0,09	0,07
Ресурс работы, ч, до достижения $D = 400$ при $P = 20$ МПа (сухое трение)	3520	5110	5520 (ИГП-18 – 5200)	>6200

Из данных таблицы 5 видно, что наблюдается четкая корреляция: вязкость – кислотное число – ресурс работы. Дисперсный образец Fe_{TTC} также успешно проявил себя как наномодифицированный наполнитель (Н), повышающий защитные свойства олифы натуральной (рисунок 2).

К достоинствам предложенных методов получения новых материалов, основанных на нанесении нанопленок аммониевых соединений, относятся: экономия расхода материалов в 100 и более раз по сравнению с нанесением более массивных традиционных ЛКП (толщиной 30–40 мкм); энергосбережение, так как весь цикл формирования металлосодержащего материала проводится при обычной температуре (18–25°C).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. Уточнен механизм коррозии стали по изменению степени окисления железа, установленному методом РФЭС, стальных поверхностей под воздействием агрессивных сред промышленной площадки ОАО «Беларуськалий», защищенных немодифицированными ЛКП и модифицированными мелкомерными частицами Fe, покрытыми гидрофобной пленкой методом TTC. Установлено, что поверхность исходной стали характеризуется пиками с энергией 710,2 эВ, характерной для уровня Fe_{2p_{3/2}} со степенью окисления около +2 (естественная оксидная пленка). Под воздействием SO₂, HCl степень окисления железа повышается, так как повышается энергия связи железа до 712,5 и 711,9 эВ (образуется пленка Fe₂O₃). При нахождении стальной поверхности в парах воды на поверхности образуется пленка FeOOH (оксигидроксид железа). В воздушной атмосфере, содержащей примеси SO₂, HCl, KCl, H₂O, характерной для ОАО «Беларуськалий», поверхность стали характеризуется двумя основными состояниями: оксидными структурами Fe(III) и в виде металла (пик 706 эВ). Соединения хлора разрушают связи железа с кислородом, обнажая металл и делая поверхность стали более подверженной коррозии. Из данных

РФЭС следует также, что защитная полимерная пленка должна быть максимально гидрофобной, исключаяющей попадание H_2O на поверхность стали [4–А; 7–А; 10–А; 17–А; 23–А; 25–А].

2. Установлена линейная зависимость между защитными свойствами и гидрофобностью ЛКП на стали как для стандартных составов покрытий, так и для составов с наноструктурированным субмикронным наполнителем на основе железа. Коррозию изучали в воздушной атмосфере, содержащей примеси KCl , HCl , SO_2 (40–500 $\mu\text{кг}/\text{м}^3$), и при относительной влажности воздуха на уровне 70–100%. Наносили однослойные покрытия на основе битумного лака, краски БТ-177, грунт-эмали ХВ-0278 и олифы натуральной. Установлено, что ЛКП из олифы натуральной с наполнителем (железный порошок с удельной поверхностью 1 $\text{м}^2/\text{г}$, покрытый кремнийорганической пленкой, толщиной не более 5 нм), полученным методом твердотельного гидридного синтеза металлов, снижает скорость коррозии стали более чем в 3 раза; покрытие ХВ-0278 с тем же наполнителем – в 2,5 раза. Показана перспективность использования покрытий с наполнителем на основе металлического железа с модифицированной поверхностью и катионных ПАВ (триамо́на, алкамо́на) на основе ЧАС с разноразмерными молекулами для защиты от коррозии стали в реальной атмосфере горно-химических производств на открытом воздухе. Выяснено, что при длительном нахождении образцов (не менее 6 месяцев) в воздушной среде ОАО «Беларуськалий» энергия связи железа уровня $Fe2p_{3/2}$ для образцов с покрытием из олифы натуральной с наполнителем составляет 710,7 эВ, а для образцов, последовательно обработанных триамоном и алкамоном – 710,0 эВ, что указывает на отсутствие окисления железа под этим покрытием (энергия связи железа уровня $Fe2p_{3/2}$ для стали до коррозионных испытаний 710,2 эВ) [2–А; 5–А; 6–А; 9–А; 14–А; 15–А; 26–А].

3. Разработан и обоснован способ получения субмикронных частиц Fe, Al, Cu, придающих покрытиям по стали улучшенные антикоррозионные, водоотталкивающие и антифрикционные свойства. Способ заключается в последовательной или смесевой обработке при комнатной температуре металлических порошков железа, алюминия, меди препаратами на основе ЧАС – триамоном и алкамоном – с различными по величине углеводородными радикалами (C_1 , C_2 и C_{16} – C_{18} соответственно) в структуре катиона. Улучшение свойств частиц связано с формированием достаточно гидрофобной защитной пленки, химически взаимодействующей с металлом за счет стерической доступности электронодонорных центров молекул подслоя триамо́на и структурного соответствия молекул триамо́на и алкамо́на. Процесс нанесения разноразмерных молекул аммониевых препаратов на металл характеризуется повышением энергии связи уровня азота $N1s$ почти на 2 эВ и снижением соответственно энергии связи уровня металла $M2p_{3/2}$ (РФЭС), что свидетельствует о наличии адгезионного взаимодействия наносимой защитной пленки с металлом порошка [1–А; 3–А; 8–А; 12–А; 16–А; 20–А; 22–А; 24–А; 27–А].

4. Установлено, что при экстремальном воздействии насыщенных паров воды (более 200 ч) наиболее гидрофобными являются следующие дисперсные материалы на основе промышленных порошков металлов: порошок алюминия

(ПАП-2) с последовательно нанесенными слоями триамина и этилгидридсилоксана (из препарата ГКЖ-94), а также порошок алюминия с двухкомпонентным защитным слоем, адсорбированным из паровой смеси триамина и алкамона. Среди порошков на основе меди в этих же условиях испытаний наиболее гидрофобными показали себя образцы Cu-порошка ПМС-1 с последовательно хемосорбированными триаминам и алкамоном, а также с последовательно нанесенными слоями алкамона и этилгидридсилоксана (из паров ГКЖ-94). Влапоглотение перечисленных материалов на основе алюминия и меди в 1,5–3 раза меньше, чем у исходных достаточно гидрофобных стабилизированных порошков ПАП-2 и ПМС-1. Описанные выше модифицированные в поверхностном слое порошки металлов при использовании в качестве добавок к смазке, как показали трибологические испытания, в разы улучшают антифрикционные свойства индустриальной смазки-масла И-20 и в 1,5 раза увеличивают ресурс работы смазываемого трансмиссионного оборудования. Разработанные составы защитных композиций на основе олифы натуральной, включающие наноструктурированный наполнитель с кремнийорганической нанопленкой на поверхности, который получен методом твердотельного гидридного синтеза металлов, показали свою эффективность в задачах снижения коррозии стальных конструкций, функционирующих в воздушной атмосфере горно-химического производства, содержащей агрессивные примеси [11–А; 13–А; 18–А; 19–А; 21–А; 27–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные защитные лакокрасочные покрытия, содержащие наномодифицированный субмикронный наполнитель, который получен методом твердотельного гидридного синтеза металлов, целесообразно использовать для снижения коррозии металлоконструкций и оборудования, функционирующих в воздушной атмосфере горно-химического производства. Описанные материалы и покрытия, полученные обработкой исходного металла триаминам и алкамоном, позволяют снизить в 4–10 раз скорость коррозии металлоконструкций и оборудования в атмосфере соляных рудников на открытом воздухе и в цехах некоторых производств перерабатывающей промышленности, например при получении пищевой соли. Указанный антикоррозионный эффект разработанных материалов и покрытий подтвержден промышленными испытаниями в ООО «ГСК-Шахтпроект» (акт о внедрении от 27.02.2025).

Синтезированные дисперсные образцы на основе алюминия, обработанные смесью катионных ПАВ, и Cu-порошки с последовательно нанесенными слоями разноразмерных молекул ПАВ эффективно использованы в качестве присадок к индустриальной смазке И-20 и позволяют при нагрузочных давлениях свыше 40 МПа уменьшить силу трения в трибосистеме в 3–7 раз. Эти присадки использованы для повышения срока службы узлов трансмиссии оборудования горно-химических предприятий, что подтверждено испытаниями в ООО «Евразийская горно-геологическая группа» (акт о внедрении от 21.03.2023). Получен патент [27–А].

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных изданиях, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований, и в иностранных научных изданиях

1–А. Нанотрибология: эффект взаимосвязи энергетических характеристик поверхности с антифрикционными и изолирующими свойствами адсорбированных катионных ПАВ / А. Г. Сырков, С. Е. Демьянов, И. В. Плескунов, А. В. Федотов // Записки Горного института. – 2004. – Т. 159, ч. 1. – С. 224–228.

2–А. Методы и эффекты регулирования защитных свойств покрытий на поверхности стали с использованием наноматериалов / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, Е. Н. Кулешов, В. Н. Плескунов, А. А. Кибалко // Записки Горного института. – 2005. – Т. 165. – С. 184–187.

3–А. Федотов, А. В. О взаимосвязи изолирующих и антифрикционных свойств ионогенных ПАВ на поверхности металла / А. В. Федотов, А. Г. Сырков, И. В. Плескунов // Цветные металлы. – 2005. – № 9. – С. 40–44.

4–А. Наноструктурное регулирование и взаимосвязь водоотталкивающих и защитных свойств покрытий на стали / А. Г. Сырков, А. Н. Попова, И. В. Плескунов, Е. Н. Кулешов // Записки Горного института. – 2006. – Т. 167, ч. 1. – С. 299–301.

5–А. Влияние железосодержащих наноструктурированных добавок на защитные свойства лакокрасочных покрытий на основе олигомеров / И. В. Плескунов, А. Г. Сырков, Н. Р. Прокопчук, В. Р. Кабиров // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5, № 3. – С. 24–30.

6–А. Разработка поверхностно-модифицированных металлических добавок с минимальным углеродным следом для лакокрасочных покрытий / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, В. Р. Кабиров, Н. Р. Прокопчук, А. А. Масленников // Полимерные материалы и технологии. – 2024. – Т. 10, № 2. – С. 26–33.

Статьи в других научных журналах и сборниках

7–А. Опыт разработки и внедрения наноструктурированных покрытий для защиты металлоконструкций на предприятии горной отрасли / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, С. А. Игнатъев, Е. В. Ремзова // Записки Горного института. – 2007. – Т. 173. – С. 237–239.

8–А. Pleskunov, I. On uniform principles and ways of creation of nanostructured metallic and antifrictional materials on steel base / I. Pleskunov, A. Syrkov, D. Bystrov // CIS Iron and Steel Review. – 2008. – № 1–2. – P. 23–25.

9–А. Interrelation of water-repellent and properties of coating on steel and role of nanostructured additives / I. Yartsev, I. Pleskunov,

A. Syrkov, D. Bystrov // CIS Iron and Steel Review. – 2008. – № 1–2. – P. 26–29.

10–А. О взаимосвязи водоотталкивающих свойств и реакционной способности в процессе окисления наноструктурированных металлов на основе стали и алюминия / Л. А. Журенкова, И. В. Плескунов, Т. М. Магомедов, А. Г. Сырков, В. В. Тарабан // Записки Горного института. – 2009. – Т. 182. – С. 241–245.

11–А. Исследование антифрикционных свойств индустриального масла с присадками наноструктурированных металлов акустическим методом / И. В. Плескунов, Д. С. Быстров, А. Г. Сырков, В. Н. Плескунов, А. А. Кибалко // Записки Горного института. – 2010. – Т. 186. – С. 249–252.

12–А. Application of electrochemical impedance spectroscopy for characterization of nanoporous films / A. V. Bezmaternykh, K. L. Levin, A. G. Syrkov, I. V. Pleskunov, V. V. Afanas'ev // Smart Nanocomposites. – 2013. – Vol. 4, № 1. – P. 47–49.

13–А. Syrkov, A. G. Properties of the lubricants and its components containing surface-modified aluminum powder / A. G. Syrkov, M. O. Silivanov, I. V. Pleskunov // Smart Nanocomposites. – 2015. – Vol. 6, № 2. – P. 171–179.

14–А. Плескунов, И. В. Применение достижений нанотрибологии и наноструктурной пассивации поверхности для контроля свойств смазки и защиты металлического оборудования горно-химических предприятий / И. В. Плескунов, А. Г. Сырков, А. А. Виноградова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2016. – № 2. – С. 86–98.

15–А. Pleskunov, I. V. The use of surface passivation on the nanoscale level and nanotribology on modern mining-chemical industries for control properties of lubricant and protection of metallic equipment / I. V. Pleskunov, A. G. Syrkov, A. A. Vinogradova // Smart Nanocomposites. – 2016. – Vol. 7, № 2. – P. 127–134.

16–А. Reactivity and protective properties of surface modified dispersed aluminum – perspective filler of organopolymer compositions / I. V. Pleskunov, V. R. Kabirov, A. G. Syrkov, N. R. Prokopchuk // Smart Nanocomposite's Letters. – 2018. – Vol. 1, № 2. – P. 113–119.

17–А. Syrkov, A. G. The study of low-dimentional systems in Saint-Petersburg Mining University: from p.p. weimarn to present days / A. G. Syrkov, I. V. Pleskunov // Smart Nanocomposite's Letters. – 2018. – Vol. 1, № 2. – P. 120–126.

18–А. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при взаимодействии с парами воды / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, В. С. Кавун, В. В. Тарабан, А. Н. Куценко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21, № 1. – С. 146–154.

19–А. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями, при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды / И. В. Плескунов, Н. Р. Прокопчук, А. Г. Сырков, В. Р. Кабиров // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – № 2. – С. 98–105.

20–А. Reactivity and protective properties of surface-modified dispersed aluminum – perspective filler of organopolymer compositions / I. V. Pleskunov, V. R. Kabirov, A. G. Syrkov, N. R. Prokopchuk // *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering* / ed.: A. Syrkov, K. Levine. – New York, 2019. – Chap. 49. – P. 271–276.

Материалы научных конференций

21–А. Плескунов, И. В. Антифрикционные свойства смазок с добавлениями наноструктурированных металлов по данным акустического метода / И. В. Плескунов, Д. С. Быстров // *Студент и научно-технический прогресс: Междунар. науч. студент. конф., Новосибирск, 11–15 апр. 2009 г.* / Сиб. отд-ние Рос. акад. наук ; редкол. : Ю. С. Худяков (пред.) [и др.]. – Новосибирск, 2009. – С. 225–226.

22–А. Экранирование активных центров поверхности дисперсного алюминия при адсорбции аммониевых соединений / А. Г. Сырков, М. О. Силиванов, А. Н. Кущенко, И. В. Плескунов // *Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. ФАГРАН-2018 : материалы VIII Всерос. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Воронеж. гос. ун-та, Воронеж, 8–11 окт. 2018 г.* / Рос. фонд фундам. исслед. [и др.] ; отв. ред. : В. Н. Семенов [и др.]. – Воронеж, 2018. – С. 362–364.

23–А. Influence of acid-base and adsorptive characteristics of disperse aluminum modified by ammonium compounds on antifriction effect in lubricant / A. G. Syrkov, M. O. Silivanov, V. R. Kabirov, I. V. Pleskunov // *25th International Conference on Vacuum Technique and Technology : Proc. of the Conf., Saint Petersburg, 2018 / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 387, № 1. – Article 012037. – URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/387/1/012037/pdf> (дата обращения: 31.03.2025).*

24–А. Innovative methods of processing and analysis of metal-containing raw materials based on adsorption phenomenon / I. V. Pleskunov, A. G. Syrkov, L. A. Yachmenova, A. S. Mustafaev // *Innovation-Based Development of the Mineral Resources Sector: Challenges and Prospects : Proc. of the 11th Russian-German Raw Materials Conf., Potsdam, Germany, Nov. 7–8, 2018 / St. Petersburgs Mining Univ., Techn. Univ. Bergakad. Freiberg ; ed. V. Litvinenko. – Leiden, 2018. – P. 341–351.*

25–А. Плескунов, И. В. Сотрудничество Горного университета с белорусскими организациями в области поверхностно-наноструктурированных металлов и материаловедения : итоги и перспективы / И. В. Плескунов, А. Г. Сырков, Н. Р. Прокопчук // *Нанозифика и наноматериалы : сб. науч. тр. Междунар. симпозиума, Санкт-Петербург, 24–25 нояб. 2021 г.* / С.-Петербург. горн. ун-т. – СПб. : С.-Петербург. горн. ун-т, 2021. – С. 7–20.

Тезисы докладов

26–А. Разработка и внедрение наноструктурированных защитных покрытий на стали / И. В. Плескунов, А. Г. Сырков, С. А. Игнатьев, Н. А. Котенков // От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологии к наноиндустрии : Всерос. конф. с междунар. интернет-участием, Ижевск, 27–29 июнь 2007 г. : тез. докл. / Урал. отд-ние Рос. акад. наук [и др.] ; редкол. : А. В. Вахрушев (отв. ред.) [и др.]. – Ижевск, 2007. – С. 82.

Патент

27–А. Способ наноструктурной пассивации поверхности неблагородных металлов : пат. 2425910 RU, МПК С23С 22/00, С23С 22/48, С23F 11/00, В82В 1/00 / А. Г. Сырков, И. В. Плескунов, Д. С. Быстров, И. В. Пантюшин ; заявитель ГОУ ВПО «С.-Петерб. гос. горн. ин-т им. Г. В. Плеханова (техн. ун-т)». – № 2009127475/02 ; заявл. 16.07.2009 ; опубл. 10.08.2011 // Изобретения. Полезные модели. – 2011. – № 22. – 9 с.



РЭЗІЮМЭ

Пляскуноў Ігар Уладзіміравіч

Гідрафобныя нанамадыфікаваныя ахоўныя і антыфрыкцыйныя пакрыцці на сталі для горна-хімічных прадпрыемстваў

Ключавыя словы: антыкаразійнае пакрыцце, сталь 3, дысперснае жалеза, алігамерная кампазіцыя, лакафарбавы матэрыял, медзь, алюміній, змазка

Мэта даследавання – устанавіць фізіка-хімічныя заканамернасці працэсаў карозіі, якія працякаюць на мяжы раздзелу сталь – палімерная плёнка, якая змяшчае паверхнева-мадыфікаваныя парашкі металаў (жалеза, алюміній, медзь) і рознаразмерныя малекулы паверхнева-актыўных рэчываў, і распрацаваць на гэтай аснове перспектыўныя нанамадыфікаваныя ахоўныя пакрыцці і змазкі.

Метады даследавання: РФЭ-, ІЧ- і EDX-спектраскапіі, рэнтгенафлюа-рэсэнтны аналіз, электронная прасвечваючая і атамна-сілавая мікраскапіі, рэнтгенаструктурны аналіз, шматкропкавы метады БЭТ, эксікатарны метады вымярэння ізатэрм сорбцыі, стандартныя метады вызначэння параметраў трыбатэхнічных і антыкаразійных характарыстык матэрыялаў.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Удакладнены механізмы карозіі сталі, заснаваныя на змяненні ступені акіслення жалеза ў залежнасці ад агрэсіўнага ўздзеяння навакольнага асяроддзя прамысловай пляцоўкі ААТ «Беларусь-калій». Устаноўлены заканамернасці фарміравання каразійнай стойкасці і водаадштурхоўваючых уласцівасцей для абароны сталі лакафарбавымі пакрыццямі, якія змяшчаюць нанамадыфікаваныя дабаўкі жалеза, алюмінію, медзі, атрыманыя метадамі ЦГС; распрацаваны спосаб атрымання новых маларазмерных парашкоў металаў, заснаваны на іх апрацоўцы трыамама і алкамама, якія надаюць пакрыццям на сталі палепшаныя антыкаразійныя, водаадштурхоўваючыя і антыфрыкцыйныя ўласцівасці. Распрацаваны спосаб пасівацыі і павелічэння антыфрыкцыйнага эфекту паверхні металу шляхам напластоўвання ў розных камбінацыях амоніевых злучэнняў з рознымі па даўжыні вуглевадароднымі радыкаламі ў атама азоту.

Рэкамендацыі па выкарыстанні. Распрацаваныя ахоўныя нанамадыфікаваныя пакрыцці мэтазгодна выкарыстоўваць для зніжэння карозіі металаканструкцый і абсталявання ў атмасферы горна-хімічных прадпрыемстваў на адкрытым паветры і ў цэхах перапрацоўчых прадпрыемстваў, напрыклад пры вытворчасці харчовай солі. Атрыманыя пакрыцці паказалі сваю эфектыўнасць пры эксплуатацыі ў ТАА «ГБК-Шахтпраект». Сінтэзаваныя Al- і Si-парашкі ў якасці прысадак да змазкі I-20 паспяхова прайшлі выпрабаванні па павелічэнні рэсурсу працы трансмісіі горна-хімічнага абсталявання ў ТАА «Еўразійская горна-геалагічная група».

Галіна выкарыстання: горна-хімічныя прадпрыемства.

РЕЗЮМЕ

Плескунов Игорь Владимирович

Гидрофобные наномодифицированные защитные и антифрикционные покрытия на стали для горно-химических предприятий

Ключевые слова: антикоррозионное покрытие, сталь 3, дисперсное железо, олигомерная композиция, лакокрасочный материал, медь и алюминий, смазка

Цель исследования – установить физико-химические закономерности процессов коррозии, протекающих на границе раздела сталь – полимерная пленка, содержащая поверхностно-модифицированные порошки металлов (железо, алюминий, медь) и разноразмерные молекулы поверхностно-активных веществ, и разработать на этой основе перспективные наномодифицированные защитные покрытия и смазки.

Методы исследования: РФЭ-, ИК- и EDX-спектроскопии, рентгенофлюоресцентный анализ, электронная просвечивающая и атомно-силовая микроскопии, рентгеноструктурный анализ, многоточечный метод БЭТ, эксикаторный метод измерения изотерм сорбции, стандартные методы определения параметров триботехнических и антикоррозионных характеристик материалов.

Полученные результаты и их новизна. Уточнены механизмы коррозии стали, основанные на изменении степени окисления железа в зависимости от агрессивного воздействия окружающей среды промышленной площадки ОАО «Беларуськалий». Установлены закономерности формирования коррозионной стойкости и водоотталкивающих свойств для защиты стали лакокрасочными покрытиями, содержащими наномодифицированные добавки железа, алюминия, меди, полученные методом ТГС; разработан способ получения новых малоразмерных порошков металлов, основанный на их обработке триамоном и алкамоном, придающими покрытиям на стали улучшенные антикоррозионные, водоотталкивающие и антифрикционные свойства. Разработан способ пассивации и увеличения антифрикционного эффекта поверхности металла путем наслаивания в различных комбинациях аммониевых соединений с разными по длине углеводородными радикалами у атома азота.

Рекомендации по использованию. Разработанные защитные наномодифицированные покрытия целесообразно использовать для снижения коррозии металлоконструкций и оборудования в атмосфере горно-химических предприятий на открытом воздухе и в цехах перерабатывающих предприятий, например при производстве пищевой соли. Полученные покрытия показали свою эффективность при эксплуатации в ООО «ГСК-Шахтпроект». Синтезированные Al- и Cu-порошки в качестве присадок к смазке И-20 успешно прошли испытания по увеличению ресурса работы трансмиссии горно-химического оборудования в ООО «Евразийская горно-геологическая группа».

Область применения: горно-химические предприятия.

SUMMARY

Pleskunov Igor Vladimirovich

Hydrophobic nanomodified protective and anti-friction coatings on steel for mining and chemical facilities

Key words: anti-corrosion coating, steel 3, oligomeric composition, paint and varnish, disperse iron, disperse copper, disperse aluminium, lubricant

The aim of the research: to establish physicochemical regularities of corrosion processes occurring at the steel - polymer film interface containing surface-modified metal powders (iron, aluminum, copper) and different-sized molecules of surface-active substances (surfactants), and to develop on this basis promising nanomodified protective coatings and lubricants.

The methods of the research: x-ray photoelectron spectroscopy, ir - spectroscopy, energy-dispersive x-ray spectroscopy, x-ray fluorescence analysis, transmission electron microscopy, atomic force microscopy, x-ray diffraction analysis, BET method, excitator method of sorption isotherms measuring, standard methods for determining parameters of tribotechnical and corrosion characteristics of materials.

The obtained results and their novelty. Steel corrosion mechanisms based on changes in iron oxidation state depending on aggressive environmental impact of the industrial site of OJSC “Belaruskali” have been refined. Regularities of formation of corrosion resistance and water-repellent properties for steel protection with paint and varnish coatings containing nanomodified additives of iron, aluminum, copper obtained by SSHS method have been established; a method for obtaining new small-sized metal powders based on their treatment with triamon and alkamon, which impart improved anticorrosion, water-repellent and antifriction properties to steel coatings, has been developed. A method of passivation and increasing the antifriction effect of the metal surface by layering in various combinations of ammonium compounds with different length of hydrocarbon radicals at the nitrogen atom has been developed.

Recommendations for use. The developed protective nanomodified coatings can be used for reducing corrosion of metal constructions and equipment in the atmosphere of salt mines (mining and chemical companies) in the open air and in the shops of processing companies, for example, in the production of edible salt. The obtained protective coatings have shown its effectiveness in the operation process in LLC “MCC-Shaftproject”. Synthesized surface-modified Al- and Cu-powders as additives for I-20 lubricant have been successfully tested to increase the service life of the transmission of mining and chemical equipment in LLC «Eurasian Mining-Geological Group».

Application area: mining and chemical companies.

Научное издание

Плескунов Игорь Владимирович

**ГИДРОФОБНЫЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ
И АНТИФРИКЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ
ДЛЯ ГОРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.16.09 – материаловедение (химическая промышленность)

Ответственный за выпуск И. В. Плескунов

Подписано в печать 12.05.2026. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 60 экз. Заказ 123.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.