Тема: «Разработка самозалечивающихся защитных покрытий на основе минеральных нанотрубок, инкапсулированных экологичными биоорганическими агентами, для защиты металлических поверхностей подвижного состава и объектов транспортной инфраструктуры от коррозии»

Научно-исследовательская работа на 2020 год по Государственному Заданию

Протокол РОСЖЕЛДОР от 15.04.2020 года №ВЧ-23

Срок выполнения: 08 мая 2020 – 15 декабря 2020 гг.

Проблема коррозионного разрушения металлических конструкций и технологического оборудования неизменно остается актуальной во всем мире. Независимая оценка, проведенная Национальная ассоциация инженеров-коррозионистов (NACE), показывает, что ущерб, наносимый коррозией экономике, составляет ~2.5 триллиона долларов США ежегодно, что эквивалентно 3.4% мирового валового внутреннего продукта (ВВП). При этом, эти оценки не учитывают косвенные потери, связанные с негативными последствиями для окружающей среды и угрозой безопасности. Ежегодно в мире общие потери металла, применяемого в различных сферах промышленности в результате коррозионных процессов составляют свыше 10% от его ежегодного производства. В этой связи проблема сохранности металлического фонда и мировых ресурсов металлов заслуживают особого внимания для дальнейшего устойчивого развития.

Железнодорожный транспорт является одной из наиболее металлоемких отраслей экономики. Металлический фонд железнодорожного транспорта включает практически все узлы и детали подвижного состава, элементы пути, мостов и искусственных сооружений, контактной сети, коммуникаций и оборудования. При этом, сталь занимает основное место в структуре потребления материалов на железнодорожном транспорте. На долю стали и чугуна может приходиться до 2/3 от общего объема используемых материалов. На металлические элементы воздействуют атмосферно-климатические факторы, перевозимые химические грузы, минеральное сырье и удобрения, топливо и другие агрессивные продукты. Коррозия стали на железнодорожном транспорте приводит к снижению несущей способности конструкций, вызывает неисправности электрооборудования, водяных, тепловых и тормозных систем, загрязнению перевозимых пищевых продуктов и особо чистых грузов, приводит к отказам и авариям технологического оборудования, к простоям, к экологическим загрязнениям, и в конечном счете огромным экономическим потерям. Косвенные потери от коррозии на железных дорогах, обусловленные простоем подвижного состава вследствие неисправностей, ограничений скоростей движений, остановок движения для ремонта могут существенно превышать прямой экономический ущерб. Коррозия металлических материалов транспортных сооружений влечет за собой не только значительные экономический ущерб, но и угрозу безопасности движения.

Всего на российских железных дорогах эксплуатируется более 82 тысяч искусственных сооружений общей протяженностью порядка 2.4 тыс. километров. Количество железнодорожных мостов и путепроводов составляет 30.6 тысяч шт., включая 11.1 тыс. металлических мостовых пролетных строений. При этом, доля больших (длиной свыше 100 м) железнодорожных мостов, имеющих дефекты в виде ослабления и повреждений элементов коррозией металла, расстройств заклепочных соединений в узлах, а также обусловленных конструктивными недостатками неисправностей, составляет около 10.2%. Около 30% от общего количества эксплуатируемых инженерных сооружений на железных дорогах России спроектированы и построены более 100 лет назад под поездные нагрузки существенно отличающихся от нынешних. Подобная ситуация складывается и в других странах. Так, в Японии насчитывается более 50 тыс. стальных железнодорожных мостов, более половины из которых находятся в эксплуатации более 60 лет, а часть более 100 лет. В Европе общее количество железнодорожных мостов составляет порядка 220 тыс., 22% из которых является металлическими, а 14% мостов смешанного типа (стальные/железобетонные мосты). При этом, возраст более 35% мостов на европейских железных дорогах превышает 100 лет, в то время как только 11% эксплуатируется менее 10 лет. Износ стальных мостовых конструкций и других металлических элементов инженерных сооружений железнодорожного транспорта является серьезной технической и экономической проблемой, требующей своевременных и эффективных предупреждающих мер, ремонтных и восстановительных работ в течение срока службы.

Атмосферная коррозия является одним из основных видов коррозионного разрушения металлических конструкций и сооружений железнодорожного транспорта. Она встречается практически повсеместно, когда поверхность металла контактирует с атмосферой. Ей подвержены как наружные элементы подвижного состава, так и стационарные объекты инженерной инфраструктуры: мостовые конструкции, контактная сеть, элементы пути и др. Для объектов инфраструктуры негативные последствия атмосферной коррозии имеют критическое значение, поскольку в значительной степени влияют на безопасность их эксплуатации. Такие последствия проявляются в изменение жесткости конструкции за счет уменьшения толщины, концентрации напряжений из-за точечной коррозии, снижение прочности материала вследствие электрохимических процессов. Данные проявления, в совокупности с циклическим нагружением подвижного состава, ускоряют зарождение трещин, снижают несущую способность стальных конструкций, что в результате может привести к их отказам.

К настоящему времени накоплен большой опыт эксплуатации и ремонта транспортных металлоконструкций, на основе которого для наиболее важных видов металлов и сплавов разработаны превентивные методы борьбы с атмосферной коррозией, позволяющие удлинить срок службы этих объектов и снизить расходы на их ремонт. Нанесение защитных покрытий является одним из распространенных методов защиты стальных железнодорожных конструкций от AC. Однако, несмотря на значительный прогресс в технологиях покрытий, проблемы долговременной защиты таких конструкций сохраняются. Одной из основных причин такого положения дел является сложность системы покрытие-субстрат и воздействие ряда структурных, металлургических и факторов окружающей среды, влияющих на характеристики и срок службы антикоррозионных покрытий. Помимо внешних факторов, эффективность и долговечность антикоррозионных покрытий зависит от их компонентного состава, характеристик и состояния подложки, предварительной обработка подложки, адгезией между покрытием и подложкой, условий нанесения и толщины покрытия. Для эффективного выполнения своих функций антикоррозионное покрытие должно обладать хорошей адгезией к защищаемой поверхности, достаточной гибкостью и прочностью, чтобы выдерживать ударные поездные нагрузки, а также длительно сохранять свой внешний вид при воздействии напряжений и окружающей среды. Кроме того, важным аспектом в разработке новых высокоэффективных антикоррозионных покрытий для стальных конструкций является современная общемировая тенденция сокращения использования летучих органических соединений (ЛОС), а также токсичных ингибиторов коррозии и других загрязняющих экологию компонентов систем покрытий. Это также приводит к значительному изменению в рецептурах антикоррозионных покрытий и их характеристик.

Одним из распространенных методов защиты металлов и сплавов от коррозии является применение ингибиторов, позволяющих снизить скорость коррозии материалов. На сегодняшний день изучено огромное количество органических и неорганических соединений, способных оказывать влияние на скорость корродирования металлов в различных средах. Однако, несмотря на обширную номенклатуру известных ингибиторов коррозии, существует проблема расширения их ассортимента за счёт создания новых ингибиторов с более высокими защитными характеристиками, низкой себестоимостью и низкой нагрузкой на окружающую среду. При этом, последнему параметру в настоящее время во всем мире уделяется особое внимание. Сфера применения ингибиторов коррозии претерпевает значительные изменения с точки зрения их экологической совместимости. Природоохранные органы ряда стран, в настоящее время ввели строгие правила и нормы использования и выпуска ингибиторов коррозии, в отношении их токсичности, биоразлагаемости и биоаккумуляции. В связи с этим проблема поиска эффективных "зеленых" систем ингибирования коррозии металлов и сплавов с минимальным или нулевым в отношении загрязнения окружающей среды эффектом приобретает в последние годы все большее экономическое, социальное и экологическое значение.

В связи с вышеизложенным, научной и практической задачей, на решение которой направлена настоящая работа, является изучение физико-химических свойств перспективных экологичных ингибиторов коррозии класса биоорганических соединений (аминокислот и их производных) и разработка технологии получения на их основе полимер-матричных нанокомпозиционных покрытий с эффектом самовосстановления, объемно допированных дисперсными минеральными нанотрубками галлуазита, способными выступать в роли дозатора инкапсулированных ингибиторов для длительной защиты металлических поверхностей транспортной техники и объектов инфраструктуры от коррозии.

По результатам проведения НИР выполнен анализ систем антикоррозионных покрытий для защиты металлоконструкций искусственных сооружений железных дорог, подверженных атмосферной коррозии. Описаны специфические особенности эксплуатации металлических конструкций железнодорожных сооружений, включая мостовые и водопропускные сооружения (мосты, путепроводы, эстакады, виадуки, трубы и др.), контактную сеть, железнодорожный путь. Проанализированы механизмы химических и электрохимических процессов при атмосферной коррозии этих металлоконструкций, а также факторы, влияющие на характер и скорость протекания коррозии. Описаны виды наиболее широко применяемых антикоррозионных покрытий для железнодорожных металлоконструкций, их основные компоненты и характеристики. Проанализированы защитные механизмы таких покрытий, а также процессы, приводящие к их деградации и разрушению.

Проведено сравнительное исследование реакционной способности алифатических аминокислот глицина, аланина и дипептидов на их основе в зависимости от pH. Для анализа применен подход к исследованию ингибирования коррозии с использованием квантово-химических расчетов, основанный на корреляции между параметрами молекулярной электронной структуры и эффективностью ингибирования, с целью выявления факторов, повышающих ингибирующий эффект. Анализ энергетических дескрипторов оценки (уровни HOMO и LUMO) ингибирующих свойств дипептидов показал, что пептидная группа создает дополнительный адсорбционный центр, влияющий на донорно-акцепторные реакции. Энергетические характеристики дипептида существенным образом определяются последовательностью аминокислот при его синтезе. Радикальные молекулярные группы влияют на положение уровней HOMO и LUMO. При объединении аминокислот в дипептид результаты расчетов указывают на улучшение ингибирующих характеристик. Функция Фукуи указывает на важную роль пептидной группы, атомы С и N, которой являются центрами нуклеофильной и электрофильной атаки. Роль пептидной группы растет в водной среде и зависит от pH. Рассмотрен механизм действия исследуемых дипептидов против коррозии железа.

Оценка локальных и глобальных дескрипторов реакционной способности аланина и его производных в нейтральной и протонированных формах показывает возрастающий ингибирующий эффект с ростом длины молекулярной цепочки пептида. Это обусловлено ростом числа реакционных центров молекулярной структуры. Активность протонированной формы ди- и три- пептида преобладает над нейтральной. Моделирование Монте-Карло показало, что аланин и его производные могут абсорбироваться на поверхности железа, меди и алюминия посредством хемосорбции, преимущественно размещаясь на эпитаксиальных центрах. Абсолютные значения энергии адсорбции между этими ингибиторами на исследованных металлических поверхностях увеличиваются с ростом числа аминокислотных остатков. На более сильную адсорбцию простых пептидов также указывает уменьшение длин связей между поверхностью металла (Fe, Сu и Al) и атомами молекулы ингибитора, характеризующееся следующей последовательностью: Ala>Ala-Ala>Ala-Ala-Ala. Наилучшей адсорбционной способностью обладают пептиды к поверхности железа, что характеризует их наибольшую ингибирующую эффективность с теоретической точки зрения.

Разработаны подходы к получению нанокомпозитных покрытий с эффектом самовосстановления, содержащих минеральные наноконтейнеры на основе галлуазита с загруженными простыми пептидами, обеспечивающие повышение эффективности композиций полимерных покрытий в отношении защиты металлов от коррозии, снижение токсичности состава и улучшение защитных свойств указанных покрытий.

**Результаты работы представлены в следующих публикациях:**

- Kasprzhitskii, A., Lazorenko, G. Corrosion inhibition properties of small peptides: DFT and Monte Carlo simulation studies (2021) Journal of Molecular Liquids, 331, статья № 115782. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115782;

- Kasprzhitskii, A., Lazorenko, G., Nazdracheva, T., Kukharskii, A., Yavna, V., Kochur, A. Theoretical evaluation of the corrosion inhibition performance of aliphatic dipeptides (2021) New Journal of Chemistry, 45 (7), pp. 3610-3629. DOI: 10.1039/d0nj05281g;

- Kasprzhitskii, A., Lazorenko, G., Yavna, V. XMHFL: Software for calculating excited and ionized states of molecules by X-ray (2021) SoftwareX, 13, статья № 100647. DOI: 10.1016/j.softx.2020.100647;

- Kasprzhitskii, A., Lazorenko, G., Nazdracheva, T., Yavna, V. Comparative computational study of l-amino acids as green corrosion inhibitors for mild steel (2021) Computation, 9 (1), статья № 1, pp. 1-11. DOI: 10.3390/computation9010001;

- Kasprzhitskii, A., Lazorenko, G., Kruglikov, A., Kuchkina, I., Gorodov, V. Effect of silane functionalization on properties of poly(Lactic acid)/palygorskite nanocomposites (2021) Inorganics, 9 (1), статья № 3, pp. 1-11. DOI: 10.3390/inorganics9010003

- Georgy Lazorenko, Anton Kasprzhitskii, Tatiana Nazdracheva Anti-corrosive coatings for protection of railway steel structures against atmospheric corrosion: A review. *Construction and Building Materials***,** 2021 (*в печати*)

- Т.Ф. Наздрачева, А.В. Кухарский, А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна, А.Г. Кочур Исследование особенностей формирование пленок воды на поверхности монтмориллонита и каолинита методом инфракрасной спектроскопии Оптика и спектроскопия**,** 2021, 129(2), 232-237.

- Kasprzhitskii, A.; Lazorenko, G.; Nazdracheva, T.; Yavna, V. Theoretical Study of the Adsorption Behavior of L-amino Acids on the Iron Surface. Preprints 2020, 2020120365 (doi: 10.20944/preprints202012.0365.v1).

- А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, В.А. Явна, И.А. Дубинина Квантовомеханические дескрипторы оценки ингибирующего эффекта молекулярных соединений. Свидетельство о гос. Регистрации программы для ЭВМ №2020667624 от 25 декабря 2020 года.

**Результаты работы представлены на следующих конференциях:**

- 12-ая Международная научно-практическая конференция «Перспективы развития локомотиво-, вагоностроения и технологии обслуживания подвижного состава». *Применение биоорганических соединений для коррозионной защиты средств тяги и вагонов*. А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, И.А. Дубинина, А.А. Кругликов.

- Девятый международный молодежный симпозиум физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем. Анализ современного состояния и перспективы развития. *Взаимосвязь между структурой и ингибирующей активностью алифатических дипептидов: роль пептидной связи*. А.С. Каспржицкий, Г.И. Лазоренко, Т.Ф. Наздрачева, И.А. Дубинина, А.А. Кругликов.