

Т.В. Гуменецький, І.М. Зінь, Л.М. Білий, О.Р. Соколовський  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки пластмас

## ПІДВИЩЕННЯ ЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОЛІУРЕТАНОВОГО ПОКРИТТЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИМ НАПОВНЕННЯМ

© Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М., Соколовський О.Р., 2009

Електрохімічними та імпедансними методами вивчали корозійну стійкість сталі з захисними поліуретановими покриттями, модифікованими інгібувальними пігментами. Встановлено, що поєднання у складі поліуретанового ґрунту суміші фосфату / молібдату цинку та додатково природного силікату кальцію підсилює захисні властивості покриття завдяки ефекту синергізму. Підвищення корозійної тривкості підтверджено кінетичними залежностями параметрів імпедансу системи.

Electrochemical and impedance study of steel with polyurethane coatings modified by inhibiting pigments was carried out. It was established that addition of the blend of zinc phosphate / molybdate and calcium silicate to polyurethane primer coating greatly improves its protective properties due to synergistic effect. Kinetic of impedance parameters confirms the improvement of inhibited coating corrosion resistance.

**Постановка проблеми.** У світовій практиці на магістральні трубопроводи для захисту від корозії наносять бітумні, поліетиленові, епоксидні та інші ізоляційні покриття. Останнім часом з цією метою почали широко використовувати поліуретани, які відрізняються високими фізико-механічними властивостями та хімічною стійкістю [1–3]. Водночас існує необхідність створення ефективних інгібованих ґрунтів під основне поліуретанове покриття, які б могли додатково захищати метал від поширення підплівкової корозії.

**Аналіз досліджень.** Враховуючи аналіз літературних та патентних джерел перспективними для поліуретанових ґрунтів на сталі можуть бути інгібувальні пігменти на основі фосфатів заліза та цинку. Однак вони мають недостатні захисні властивості порівняно з іншими пігментами, зокрема хроматами. Проте, враховуючи їх відносну дешевизну та відповідність екологічним вимогам, у нас в країні та за кордоном проводять дослідження з підсилення їх захисної дії у покритті. Відомо [4], що наповнювач силікат кальцію, відомий як природний мінерал воластоніт, диспергований у лакофарбовому покритті, здатний підлужнювати середовище у місці наскрізного дефекту, створюючи умови для пасивації сталі. При цьому стає можливим підвищення захисних властивостей лакофарбової ґрунтовки внаслідок взаємної дії воластоніту та антикорозійного пігменту.

**Мета роботи** – дослідити вплив дрібнодисперсного наповнювача воластоніту на інгібування корозії сталі пігментом на основі фосфатів цинку та заліза.

**Методика досліджень.** Вивчали електрохімічні властивості маловуглецевої сталі у витяжках інгібувального пігмента Actirox 213 (суміш фосфатів цинку та заліза) та мінерального наповнювача воластоніту (природний силікат кальцію) в корозійному розчині з рН близько 4,5, який містив 3,18 мг/л сірчаної кислоти, 4,62 мг/л – сульфату амонію, 3,20 мг/л – сульфату натрію, 1,58 мг/л – азотної кислоти, 2,13 мг/л – нітрату натрію та 8,48 мг/л – хлориду натрію. Витяжки готували, додаючи у це середовище 1 г/л фосфатного пігменту та додатково наповнювач за різних співвідношень.

Інгібовані розчини відстоювали протягом 48 год і потім фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію. Для досліджень використовували потенціостат IPC-ProM, сполучений з комп'ютером, триелектродну електрохімічну комірку з робочою площею зразка  $1 \text{ см}^2$ , насичений каломельний електрод порівняння і платиновий допоміжний. За допомогою програми IPC-ProM 8,65X записували поляризаційні залежності сталі в інгібованих розчинах.

Поверхневий аналіз захисних плівок, утворених на вуглецевій сталі після 24 год витримки в інгібованих розчинах, здійснювали за допомогою скануючого електронного мікроскопа EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Фосфатний інгібувальний пігмент та силікатний наповнювач перетиранням у кульовому вібраційному млині вводили у композицію, яка складалася з лапролу 1052, перхлорвінілової смоли, розчинника P5 та поліізоціанату. Одержану інгібовану поліуретанову композицію як ґрунтувальний шар наносили пневматичним розпилювачем на пластини маловуглецевої сталі ( $50 \times 150 \times 2 \text{ мм}$ ), які попередньо очищали піскоструменевим методом та обезжирювали органічним розчинником. Інгібовані поліуретанові композиції містили: №1 – фосфатний пігмент Actirox 213, №2 – воластоніт, №3 – суміш цього фосфатного пігмента з воластонітом. У варіанті №3 об'ємне співвідношення за масою між фосфатним пігментом та воластонітом становило  $1/4$ . Товщину шару ґрунту на зразках витримували в межах  $50 \dots 70 \text{ мкм}$ . Після підсихання ґрунту до відлипання I стадії за ДСТУ 4219: 2003 на нього наносили шар поліуретанового лаку завтовшки  $50 \dots 70 \text{ мкм}$ . Зразки витримували не менше 7 діб за кімнатної температури до повного структуривання покриттів.

Захисні властивості покриттів досліджували імпедансним методом [5]. Вимірювання здійснювали за кімнатної температури на автоматичному мості змінного струму P-5083, використовуючи платиновий протиелектрод. Досліджували суцільні покриття, робочими поверхнями яких були ділянки діаметром  $30 \text{ мм}$ , та зі штучно наведеними дефектами – наскрізними отворами діаметром  $1 \text{ мм}$ .

**Результати досліджень та їх обговорення.** Потенціодинамічні поляризаційні залежності маловуглецевої сталі вказують на істотне гальмування катодної та анодної реакцій у розчинах, інгібованих сумішами фосфатного пігмента та воластоніту (рис. 1). При цьому в розчинах сумішей анодні та катодні струми є значно меншими, ніж в інгібованих одинарними сполуками. Струми корозії, розраховані способом екстраполяції тафелєвських ділянок поляризаційних кривих, зменшуються разом зі співвідношеннями фосфати/воластоніт.

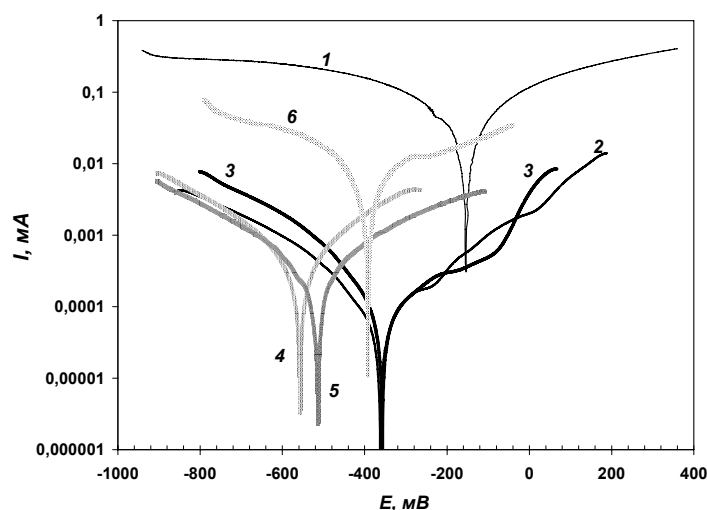


Рис. 1. Поляризаційні криві вуглецевої сталі після 24 год витримки в слабкокислому середовищі, інгібованому екстрактом суміші: 1 – фосфатів цинку та заліза; 2 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту (співвідношення  $1/4$ ); 3 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту ( $1/5$ ); 4 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту ( $1/6$ ); 5 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту ( $1/8$ ); 6 – екстрактом воластоніту

За співвідношення 1/4 між фосфатним пігментом та природним силікатом кальцію струм корозії є найменшим (рис. 2). За співвідношень фосфатного та силікатного компонентів 1/4 та 1/5 на поляризаційних кривих сталі спостерігається поява платопасивності. Імовірно, за оптимального співвідношення між фосфатвмісним пігментом та силікатом кальцію анодні ділянки металу краще пасивуються. Цей факт узгоджується з даними роботи [4], де вказується на можливість появи ефекту синергізму в композиціях воластоніту з іншими інгібіторами.

Враховуючи залежності, показані на рис. 2, встановлено, що збільшення відносного вмісту воластоніту в інгібувальній суміші не приводить до істотного зменшення струму саморозчинення металу. Водночас надлишок силікату може погіршити технологічність поліуретанової композиції та утруднити її нанесення на поверхню металу способом пневматичного розпилення.

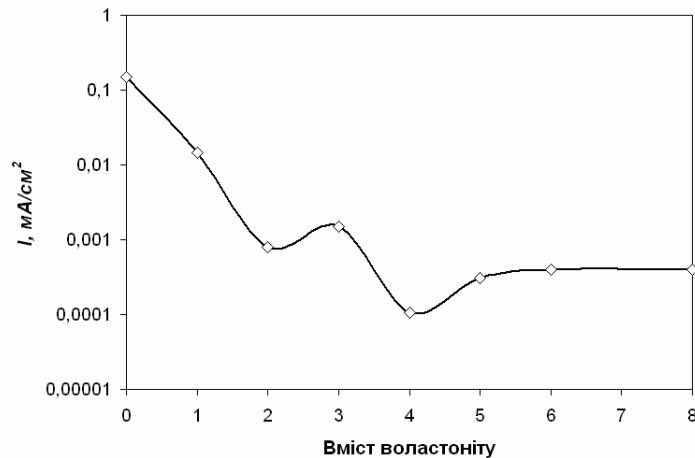


Рис. 2. Залежність струму корозії вуглецевої сталі від відносного вмісту воластоніту в інгібувальній суміші (вміст фосфатного пігменту в корозійному середовищі незмінний – 1 г/л)

Електронно-мікроскопічні дослідження вуглецевої сталі після 24 год витримки у середовищі, інгібованому сумішшю фосфатного пігменту та воластоніту за співвідношення 1 до 4, виявили адсорбовані на її поверхні кристалоподібні агломерати (рис. 3). Після 24 год експозиції вони не створюють суцільної плівки. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що ці продукти мають у своєму складі атоми цинку, кремнію, фосфору та кальцію (рис. 4). Виявлене там залізо рівною мірою може бути віднесене також і до субстрату. Найімовірніше, що ці поверхневі утворення найшвидше складаються з двох сполук – силікату та фосфату, які утворюють механічну суміш.

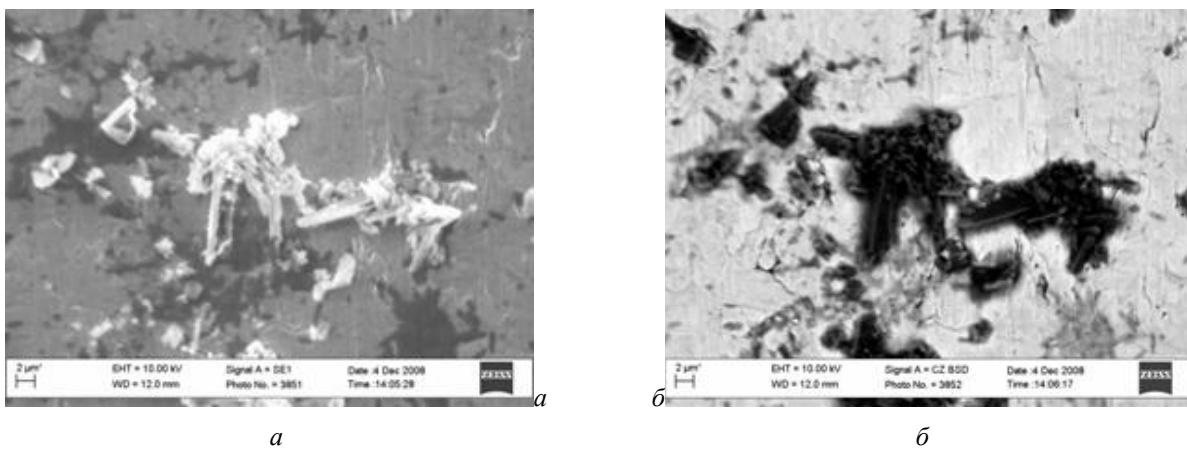


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні маловуглецевої сталі після 24 год витримки у слабкислому корозійному розчині, інгібованому сумішшю фосфатного пігменту та силікату кальцію: а – у вторинних електронах; б – у відбитих електронах

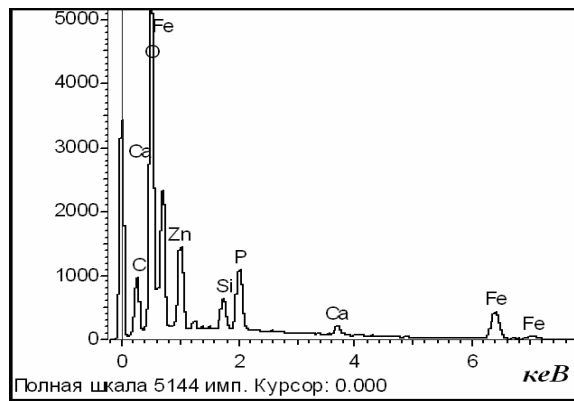


Рис. 4. Мікрорентгенівський спектр кристалоподібних осаджень на поверхні вуглецевої сталі після 24 год витримки в слабкокислому корозійному розчині, інгібованому сумішшю фосфатного пігменту та силікату кальцію

Однак присутність у псевдокристалічних скупченнях Si та P може свідчити про певну взаємодію між фосфатом та силікатом. Автори у [6] пояснюють таку взаємодію хемосорбцією фосфат іонів на поверхні кристалів силікату кальцію. У нашому випадку така хемосорбційна взаємодія може призвести до істотного підвищення захисних властивостей поверхневої плівки на сталі.

Опір змінному струмові покриття з наскрізним дефектом на основі інгібованої композиції № 3 за час витримки у слабкокислому дощі найбільше зростає, що засвідчує формування на металі корозійностійкої плівки. Це відбувається за рахунок ефекту синергізму захисної дії фосфатного інгібітора та дрібнодисперсного наповнювача. Жодна з цих сполук, використана в покритті окремо, не може забезпечити йому корозійну стійкість такого рівня. Після 5 діб найнижчий захисний ефект спостерігається у покритті з силікатом кальцію, опір його значно менший порівняно з іншими варіантами покриттів. Дані вимірювання імпедансу інгібованих покриттів корелюють з їх емпіричними залежностями. Підвищений захисний ефект покриття № 3 зумовлений збільшенням опору переносу заряду на сталі у місці наскрізного дефекту та закриттям електрохімічноактивної поверхні у місці дефекту внаслідок формування фосфатної плівки.

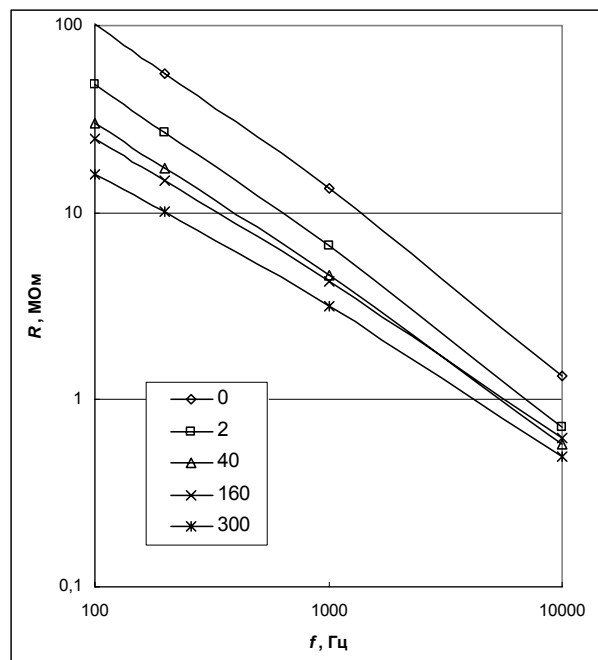


Рис. 5. Частотні залежності опору змінному струмові покриття з сумішшю фосфатного пігменту та воластоніту після 0, 2, 40, 160 і 300 діб витримки у слабкокислому дощі

Візуальні спостереження за розвитком корозії в місці наскрізного дефекту за допомогою оптичного мікроскопа корелюють з даними імпедансних вимірювань. В околі покриттів №1 та №2 після витримки у слабокислому розчині корозія інтенсивніша. Покриття, модифіковане сумішшю фосфатів з воластонітом, кородує значно менше. При цьому продукти корозії поширюються лише на певну частину дефекту.

Часові залежності імпедансу за частоти 0,1 кГц непошкоджених інгібованих покриттів № 1, № 2, № 3 свідчать про стабільність їх бар'єрних характеристик протягом 365 діб витримки у корозійному розчині. Опір змінному струмові цих покриттів у середовищі слабокислого дощу перші декілька діб зменшується, що вказує на поглинання полімерним шаром молекул води, і далі залишається стабільним приблизно на рівні 15...20 МОм. Вищі захисні властивості спостерігаються у покритті № 3. Для покриттів, які мають високі захисні властивості, характерна обернена пропорційна залежність до опору від частоти. Дослідженнями виявлено, що навіть після 300 діб витримки для зразків № 3 (рис. 5) опір істотно залежить від частоти, що свідчить про високі захисні властивості покриття.

**Висновки.** Екстракт суміші фосфатів та воластоніту істотно зменшує струм саморозчинення маловуглецевої сталі у слабокислому корозійному середовищі. Встановлено, що за оптимального співвідношення між цими компонентами спостерігається гальмування катодної та анодної реакцій та ознаки пасивування поверхні металу. Поверхневий аналіз сталі після витримки в інгібованому розчині виявив осадження на ній фосфатно/силікатної корозійнотривкої плівки. Імпедансні дослідження показали, що поліуретанові ґрунтувальні покриття, модифіковані антикорозійним фосфатним пігментом та додатково природним силікатом кальцію – воластонітом, мають підвищені захисні властивості.

1. Середницький Я.А. Поліуретанові матеріали як протикорозійні покриття магістральних трубопроводів // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2000. – №3. – С. 84–90. 2. Омельченко С.И., Кадурина Т.М. Модифицированные полиуретаны. – К.: Наукова думка, 1983. – 238 с. 3. Модифицированные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Дж.М. Бьюнстона. – М.: Химия, 1982. – 274 с. 4. Hare C.H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments // *Paint & Coating Industry*. March 1998. P. 74–82. 5. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с. 6. Daniel C. Southam, Trevor W. Lewis, Andrew J. McFarlane, T. Borrmann, Jim H. Johnston. Calcium–phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface // *Journal of Colloid and Interface Science*. – V. 319. – 2008. – P. 489–497.