

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

ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ, МОДИФІКОВАНИХ ІНГІБУВАЛЬНИМИ ПІГМЕНТАМИ

© Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М., Соколовський О.Р., 2008

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 силікату кальцію підсилює його захисні властивості 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 і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Ресурс магістральних газо- та нафтопроводів визначається ефективністю їх антикорозійного захисту. У світовій практиці на такі трубопроводи наносять бітумні, епоксидні, кремнійорганічні та інші покриття. Останнім часом на трубопроводному транспорті застосовують поліуретанові покриття, які відрізняються добрими фізико-механічними властивостями та високою хімічною стійкістю [1–3]. В інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України розроблено поліуретанову емаль, модифіковану перхлорвініловою смолою [4]. Покриття на її основі мають високі бар'єрні властивості, призначені для захисту металів від дії вологої атмосфери, розчинів солей, кислот та лугів. Вони також можуть бути ефективними для захисту трубопровідних переходів земля-повітря. Однак у разі наскрізного пошкодження цих покриттів та проникнення середовища до субстрату активно розвивається підплівкова корозія металу, тому виникає необхідність розроблення ефективної інгібованої ґрунтувальної композиції під поліуретанове емалеве покриття.

Аналіз останніх досліджень. Враховуючи аналіз літературних та патентних джерел, перспективним інгібувальним пігментом для поліуретанових ґрунтів на сталі може бути фосфат цинку у поєднанні з іншими активними неорганічними сполуками, здатними підсилити його захисну дію. Вважається, що модифікований 1 мас. % молібдату фосфат цинку повинен мати крашу протикорозійну дію, ніж традиційний. Крім того, необхідно розглянути можливість підсилення захисної дії цього пігменту у поліуретановому ґрунті шляхом його взаємодії з компонентами мінерального наповнювача.

Мета роботи – розробити синергічно інгібований ґрунт на поліуретановій основі з підвищеними протикорозійними властивостями для захисту проблемних ділянок магістральних трубопроводів, зокрема переходів земля-повітря.

Методики досліджень. Вивчали поліуретанову емаль, яка складалася з лапролу 1052, перхлорвінілової смоли, оксиду хрому, розчинника Р5 та полізоціанату. Інгібовані ґрунти одержували шляхом введення в поліуретанову емаль замість оксиду хрому:фосфату цинку, що містив 1 мас. % молібдату цинку (композиція I), мінерального наповнювача воластоніту – природного силікату кальцію (композиція II), суміші цього модифікованого фосфату цинку з воластонітом за об'ємного співвідношення між ними 1/1 (композиція III).

Нові ґрунтувальні композиції приготували у кульовому вібраційному млині за частоти 50 Гц протягом $30 \pm 0,5$ хвилин. Підкладкою для нанесення покриттів слугували пластини маловуглецевої сталі ($50 \times 150 \times 2$ мм), які очищували піскоструменевим методом, обезжирювали розчинником і фарбували пневматичним розпилювачем. Товщину шару ґрунту на зразках витримували в межах 50...70 мкм. Після підсихання ґрунту до відлипання I стадії за ДСТУ 4219:2003 на нього наносили шар поліуретанового лаку завтовшки 50...70 мкм. Зразки витримували не менше 7 діб за кімнатної температури до повного структурування покриттів.

Захисні властивості покриттів досліджували імпедансним методом [5]. Вимірювання здійснювали за кімнатної температури на автоматичному мості змінного струму Р-5083 за частот змінного струму 0,1, 0,2 і 1 кГц, використовуючи платиновий протиелектрод. Досліджували суцільні покриття, робочими поверхнями яких були ділянки діаметром 30 мм, та зі штучно наведеними дефектами. Для цього в покриттях були зроблені наскрізні отвори діаметром 1 мм. Корозійним середовищем слугував слабкокислий водний розчин з рН близько 4,5 (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 + 8,48 мг/л хлориду натрію), який імітує дощові опади в промислових районах України.

Вивчали також корозійно-електрохімічні властивості маловуглецевої конструкційної сталі у слабкокислому дощовому розчині та у витяжках інгібувальних пігментів. Ці витяжки готували, додаючи 1 г кожного з компонентів до одного літра корозійного розчину, який відстоювали протягом 48 год і двічі фільтрували, щоб усунути нерозчинну фракцію. Для досліджень використовували потенціостат SP362, з'єднаний з комп'ютером, та триелектродну електрохімічну комірку з робочою площею зразка 1 см^2 , насичений каломельний електрод порівняння і платиновий допоміжний. За допомогою спеціально розробленої програми записували кінетичні залежності потенціалу корозії та поляризаційні криві.

Результати досліджень та їх обговорення. Незахищена маловуглецева сталь в слабкокислому дощовому розчині швидко кородує. При цьому на її поверхні спостерігається утворення плівки продуктів корозії, яка є рихлою, не суцільною, має недостатню адгезію до металу і слабкі бар'єрні властивості, а тому не перешкоджає перебігу електрохімічних реакцій. Інгібувальні пігменти здатні повільно розчинятися з подальшим осадженням на металі в місцях наскрізних дефектів лакофарбового покриття корозійностійкої плівки або пасивуванням електрохімічно активної поверхні. Вони можуть сповільнювати катодну або анодну реакції або певною мірою обидві одночасно [6]. Поляризаційні дослідження сталі в екстрактах модифікованого фосфату цинку, воластоніту (силікату кальцію) та суміші фосфату з силікатом кальцію після 6 годин витримки показують (рис. 1), що сповільнюються як катодна, так і анодна реакції корозії. Зсув потенціалу корозії сталі в позитивний бік та появу анодного плато на її поляризаційній кривій в екстракті воластоніту підтверджують здатність останнього збільшувати рН водного середовища [7]. При цьому критична концентрація кисню в розчині, необхідна для досягнення пасивації металу, зменшується. Поєднання зростання лужності корозійного середовища під впливом природного силікату кальцію з дією фосфатного пігменту істотно сповільнює обидві електродні реакції на сталі (рис. 1).

Встановлено, що порівняно з неінгібованим розчином низькі струми корозії сталі спостерігаються в усіх досліджуваних екстрактах пігментів. Однак найнижчими вони є в екстракті суміші фосфату цинку та силікату кальцію (рис. 2), що можна пояснити як ефектом підлужнення середовища, так і взаємодією іонів цинку та фосфату з іонами кальцію, що утворюються під час розчинення силікату з подальшим утворенням захисної фосфатної плівки на поверхні сталі.

Вимірювання імпедансних характеристик (ємності та опору) є сьогодні найефективнішим методом пришвидшених досліджень захисних властивостей полімерних покриттів на металевих поверхнях у різних корозійних середовищах. Він забезпечує оцінку покриття за широкого діапазону частот прикладеного струму та інформує про стан і властивості міжфазної поверхні полімер-метал, а також про властивості об'єму органічного шару.

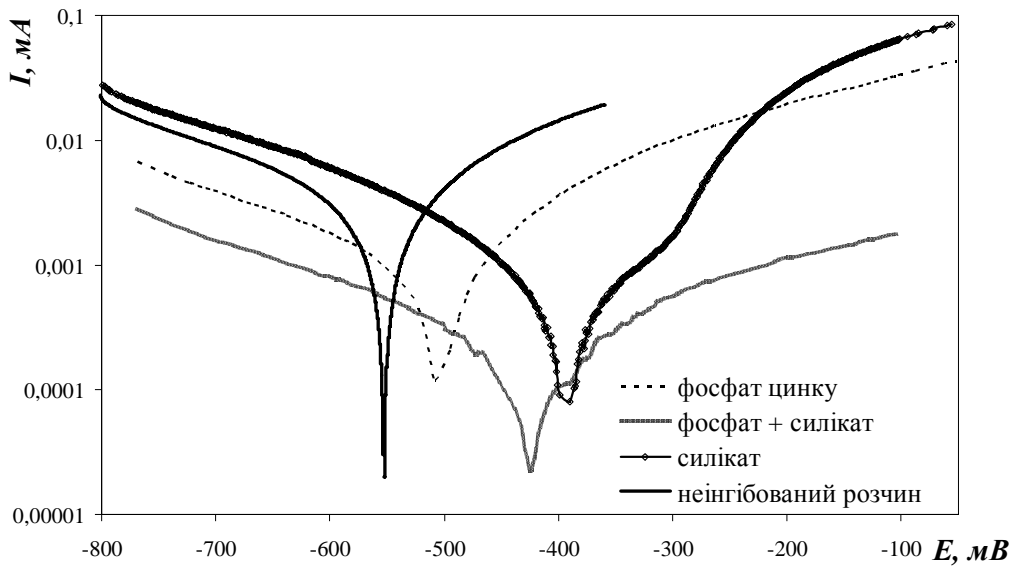


Рис. 1. Потенціодинамічні поляризаційні криві маловуглецевої сталі після 6 год витримки у слабкокислому дощі та екстрактах пігментів

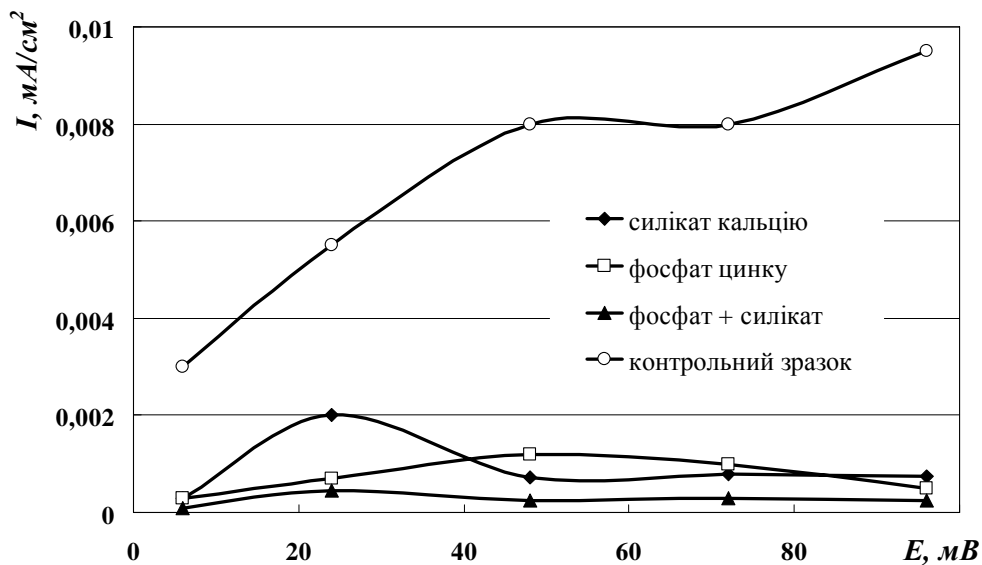


Рис. 2. Залежності струму корозії маловуглецевої сталі від часу витримки у слабкокислому дощі та екстрактах пігментів

Опір діелектриків, зокрема полімерних покриттів, зменшується зі збільшенням частоти прикладеного струму, що пов'язано зі зростанням діелектричних втрат внаслідок дипольної поляризації [5]. Отже, покриття, що має високі бар'єрні властивості, повинно зберігати істотну залежність активного опору від частоти. Електричний опір покриття також знижується під впливом сорбції полімерним шаром корозійного середовища та утворенням в ньому мікропор, а його частотна залежність стає менш вираженою. Після формування у покритті наскрізних дефектів його опір практично перестає залежати від частоти струму і виміряне на приладі інтегральне значення опору складається з опору корозійного середовища, опору електроліту в порах покриття та опору переносу заряду на поверхні металу в місцях дефектів. За низьких частот струму появу дефектів у покритті можна визначити задовго до того, коли відшарування можна виявити візуально [5].

Для виявлення антикорозійного ефекту від введення інгібувальних пігментів досліджували поліуретанові покриття (грунт + верхній шар), в яких були пророблені наскрізні дефекти у формі отвору діаметром 1 мм. Як бачимо із рис. 3, найбільший опір та відповідно вищий захисний ефект спостерігається в покритті на основі композиції III, інгібованої сумішшю фосфату цинку та силікату кальцію. Композиції I та II, що окремо містять фосфат цинку та силікат кальцію, мають гірші захисні властивості. Поєднання в поліуретановому покритті III фосфатного інгібітора та силікату кальцію зумовлює ефект синергізму захисної дії, по-перше, за рахунок локального підлужнення середовища в місці дефекту від часткового розчинення воластоніту і поліпшення умов для пасивування поверхні сталі [7], по-друге, внаслідок формування більш корозійностійкої фосфатної плівки з участю іонів кальцію та цинку. Частотні залежності опору та ємності інгібованих покриттів з наскрізним дефектом після різних експозицій у слабкокислому розчині також підтверджують позитивний вплив комбінації фосфату та воластоніту на захисні властивості поліуретанового ґрунту.

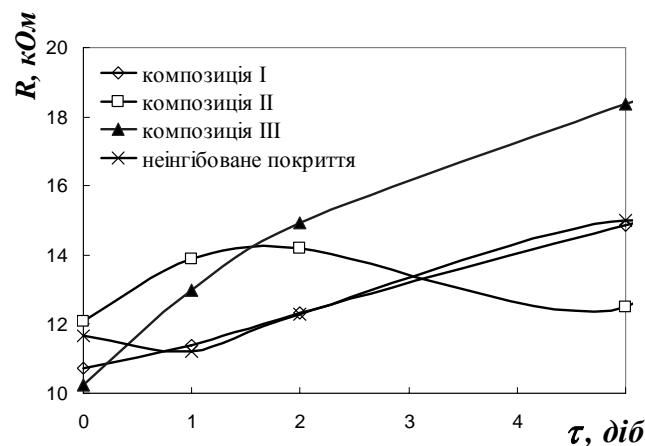


Рис. 3. Залежність опору змінному струмові (0,1 кГц) інгібованих покриттів з дефектом діаметром 1 мм від часу витримки в слабкокислому дощі

Візуальні спостереження за розвитком корозії в місці наскрізного дефекту корелюють з даними імпедансних вимірювань. В околі дефекту в неінгібованому покритті після витримки у слабкокислому розчині корозія інтенсивніша. Покриття, модифіковане сумішшю фосфату цинку з воластонітом, кородує значно менше, продукти корозії поширюються лише на незначну частину дефекту.

Кінетичні залежності опору змінному струмові (0,2 кГц) бездефектних інгібованих покриттів свідчать про їх високі бар'єрні властивості протягом 100 діб випробувань у корозійному розчині (рис. 4). Опір цих покриттів перші декілька діб зменшується, що вказує на набухання полімерного шару у слабкокислому дощі, і надалі залишається стабільним на рівні 15...20 МОм. Кращі захисні властивості спостерігаються для сумішей фосфату цинку та оксиду хрому з воластонітом. Після вказаної витримки у середовищі для інших варіантів поліуретанових покриттів не спостерігається значного руйнування і вони зберігають задовільні захисні властивості.

Кінетичні залежності ємності інгібованих поліуретанових покриттів корелюють з даними опору (рис. 5). У перші 10 діб ємність зразків з інгібованими ґрунтами зростає. Таке швидке зростання ємності спричинене проникненням слабкокислого дощу в мікропори полімерного покриття. Надалі ємність стабілізується. Найнижчі значення ємності має покриття з сумішшю фосфату та воластоніту. Ємність покриттів на основі композиції III є найнижчою протягом усього періоду випробувань.

Висновки. Встановлено, що поєднання у складі поліуретанового ґрунту суміші модифікованого фосфату цинку та силікату кальцію підсилює його захисні властивості завдяки ефекту синергізму, що підтверджує підвищення ємнісно-омічних характеристик системи сталь – захисне покриття.

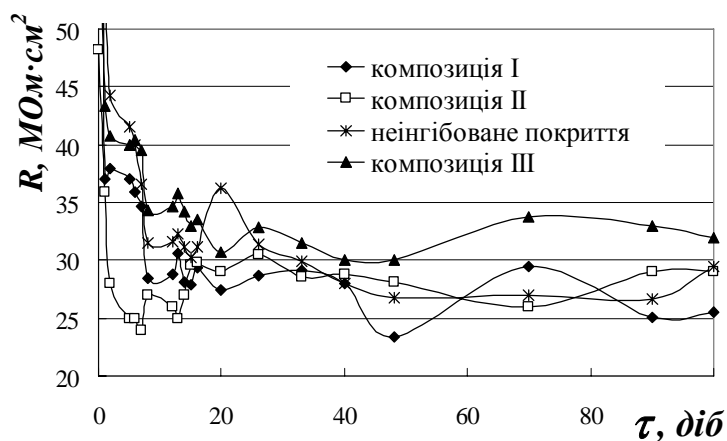


Рис. 4. Залежність зміни опору змінному струмові (1 kHz) непошкоджених інгібованих покриттів від часу витримки в корозійному середовищі

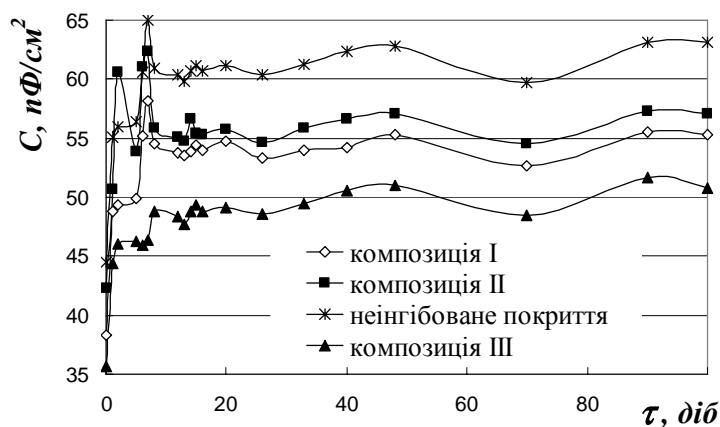


Рис. 5. Залежність зміни ємності (1 kHz) непошкоджених інгібованих покриттів від часу витримки в корозійному середовищі

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. Перхлорвинилполиуретановые пленкообразователи // Н.Н. Ласковенко, С.И. Омельченко, В.П. Привалко и др. // *ЛКМ и их применение*. – 1992. – №6. – С. 14–17. 5. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия, 1988. – 272 с. 6. Leidheizer H. Mechanism of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings // *Journal of Coatings Technology*. – 1981. – 53. – P. 29–39. 7. Hare C.H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments // *Paint & Coating Industry*. March 1998. – P. 74–82.