

Т. В. Гуменецький¹, М. М. Братичак¹, Л. М. Білий², А. Боцук¹¹ Національний університет "Львівська політехніка", кафедра хімічної технології переробки пластмас,² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

taras.v.humenetskyi@lpnu.ua

АНТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ПОКРИТТІВ З ФУНКЦІЙНИМИ НАПОВНЮВАЧАМИ

<https://doi.org/10.23939/ctas2021.02.167>

Імпедансними та електророхімічними методами вивчали корозійну тривкість сталі з модифікованими інгібувальними пігментами поліуретановими захисними покриттями. Встановлено, що поєднання в складі поліуретанового ґрунту суміші молібдату / фосфату цинку і силікату кальцію завдяки ефекту синергізму підсилює його захисні властивості. Імпедансними дослідженнями підтверджено підвищення антикорозійних характеристик такої системи.

Ключові слова: низьковуглецева сталь, корозійна тривкість, поліуретанове покриття, інгібувальні пігменти.

Вступ

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.

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 рубежом проводять дослідження з підсилення їх захисної дії у полімерних покриттях. Відомо [4], що наповнювач силікат кальцію, відомий як природний мінерал воластоніт, диспергований у лакофарбовому покритті, здатний підлужнювати середовище в місці наскрізного дефекту, створюючи умови для пасивації сталі. До того ж стає можливим підвищення захисних властивостей лакофарбової ґрунтовки

внаслідок взаємної дії воластоніту та антикорозійного пігменту.

Тому метою цієї роботи було дослідження впливу дрібнодисперсного наповнювача воластоніту на інгібування корозії сталі пігментом на основі фосфатів цинку та заліза.

Матеріали та методики досліджень

Вивчали електрохімічні властивості низьковуглецевої сталі у витяжках інгібувального пігмента Astirox 213 (суміш фосфатів цинку та заліза) та мінерального наповнювача воластоніту (природний силікат кальцію) в корозійному розчині з рН біля 4,5, який містив 3,18 мг/л сульфатної кислоти, 4,62 мг/л сульфату амонію, 3,20 мг/л сульфату натрію, 1,58 мг/л нітратної кислоти, 2,13 мг/л нітрату натрію та 8,48 мг/л хлориду натрію. Витяжки готували, додаючи в дане середовище 1 г/л фосфатного пігменту та додатково наповнювач за різних співвідношень. Інгібовані розчини відстоювали протягом 48 годин і потім фільтрували з метою усунення нерозчинної фракції. Для досліджень застосовували потенціостат IPC-ProM, сполучений з комп'ютером, триелектродну електрохімічну комірку (робоча площа зразка 1 см²), насичений каломельний електрод для порівняння та платиновий допоміжний електрод. За допомогою комп'ютерної програми IPC-ProM 8,65X запи-

сували поляризаційні залежності сталі в інгібованих розчинах.

Поверхневий аналіз захисних плівок, утворених на низьковуглецевій сталі після 24 годин витримки в інгібованих розчинах, здійснювали за допомогою сканувального електронного мікроскопу EVO 40XVP із системою мікроаналізу INCAEnergy 350.

Фосфатний інгібувальний пігмент та силікатний наповнювач перетиранням у кульовому вібраційному млині вводили в композицію, яка складалася з лапролу 1052, перхлорвінілової смоли, розчинника P5 та поліізоціанату. Одержану інгібовану поліуретанову композицію як ґрунтувального шару наносили пневматичним розпилювачем на пластини низьковуглецевої сталі (50×150×2 мм), які попередньо очищували 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 50–70 мкм. Після підсихання ґрунтувального покриття до відлипання 1 стадії за ДСТУ 4219:2003 на нього наносили поліуретановий лак з товщиною шару 50–70 мкм. Зразки витримували за кімнатної температури не менше ніж 7 діб до повного структурування покриттів.

Захисні властивості покриттів досліджували методом імпедансу [5]. Вимірювання здійснювали при кімнатній температурі на автоматичному мості змінного струму Р-5083, застосовуючи платиновий протиелектрод. Досліджували два види покриттів: суцільні покриття, робочими поверхнями яких були ділянки діаметром 30 мм, та покриття зі штучно зробленими дефектами – наскрізними отворами діаметром 1 мм.

Результати досліджень та їхнє обговорення

Незахищена низьковуглецева сталь у середовищі слабкокислого дощового розчину швидко кородує. На її поверхні утворюється плівка продуктів корозії, яка не суцільна, рихла, має погану адгезію до металу і низькі бар'єрні властивості, що сприяє протіканню електрохімічних реакцій. Інгібувальні пігменти здатні

повільно розчинятися з подальшим осадженням на металі в місцях наскрізних дефектів покриття з утворенням корозійностійкої суцільної плівки чи пасивуванням електрохімічно активної поверхні.

Потенціодинамічні поляризаційні залежності низьковуглецевої сталі вказують на істотне гальмування катодної та анодної реакцій у розчинах, інгібованих сумішами фосфатного пігмента та воластоніту (рис. 1). У розчинах сумішей анодні та катодні струми є значно меншими, ніж в інгібованих одинарними сполуками. Струми корозії, розраховані способом екстраполяції тафелевських ділянок поляризаційних кривих, зменшуються разом зі співвідношеннями фосфат / воластоніт.

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

Враховуючи залежність, представлену на рис. 2, встановлено, що збільшення відносного вмісту воластоніту в інгібувальній суміші не приводить до суттєвого зниження струмів саморозчинення металу. Але з іншого боку надлишок силікатного компоненту може погіршити технологічність поліуретанової полімерної композиції та утруднити її нанесення на поверхню металу методом пневматичного розпилення.

Електронномікроскопічні дослідження вуглецевої сталі після 24 годин витримки в середовищі, яке інгібоване сумішшю фосфатного пігменту та наповнювача воластоніту за їхнього співвідношення 1 до 4, виявили адсорбовані на її поверхні кристалоподібні агломерати (рис. 3). Встановлено, що після 24 годин експозиції суцільна корозійностійка плівка не утворюється. Мікрорентгеноспектральний аналіз показав, що ці агломератні продукти містять у своєму складі атоми кремнію, цинку, кальцію та фосфору (рис. 4). Виявлене там залізо рівною мірою може

бути зараховане також і до субстрату. Найімовірніше, що ці поверхневі утворення швидше

всього складаються з двох сполук – силікату та фосфату, які утворюють механічну суміш.

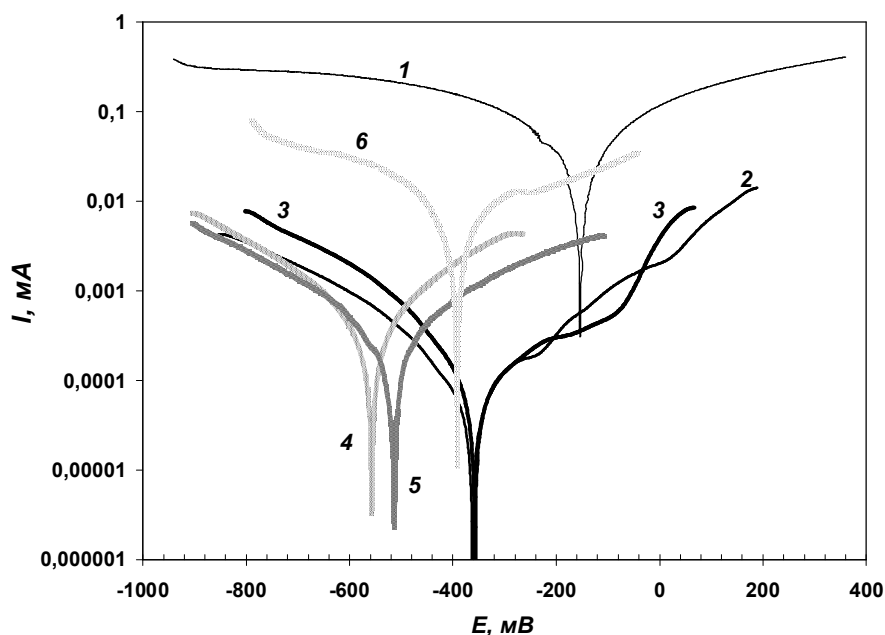


Рис. 1. Поляризаційні криві вуглецевої сталі після 24 години витримки в низькокислому середовищі, інгібованому екстрактом суміші: 1 – фосфатів цинку та заліза, 2 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту (співвідношення 1/4), 3 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту (1/5), 4 – фосфатів цинку/заліза та воластоніту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

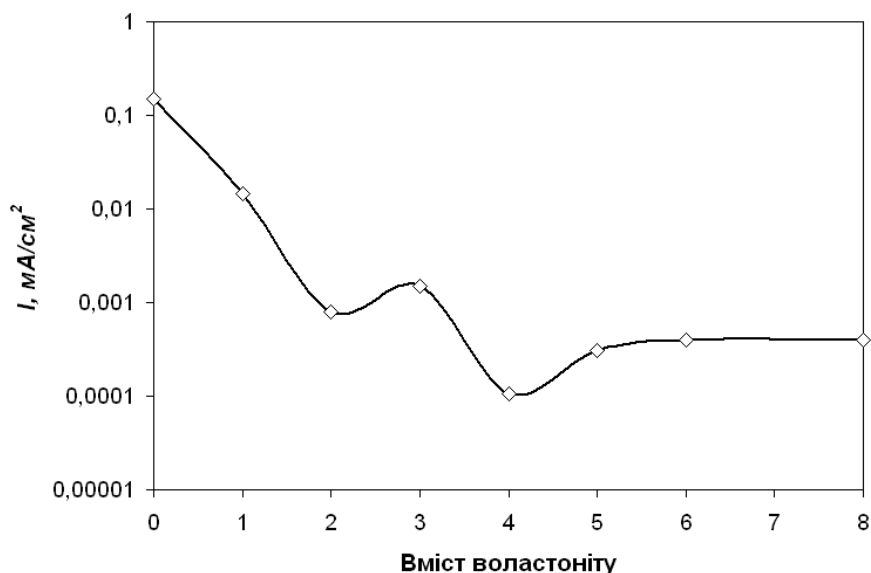


Рис. 2. Залежність струму корозії вуглецевої сталі від відносного вмісту воластоніту в інгібувальній суміші (вміст фосфатного пігменту в корозійному середовищі незмінний – 1 г/л)

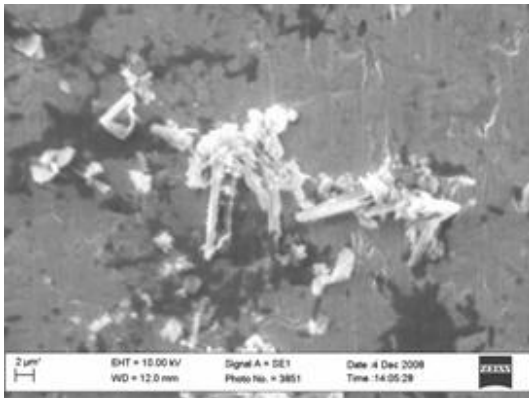
Однак присутність у псевдокристалічних скупченнях Si та P може свідчити про певну взаємодію між фосфатом та силікатом. Автори роботи [6] пояснюють таку взаємодію хемосорбцією фосфат іонів на поверхні кристалів силікату кальцію. У нашому випадку така хемосорбційна

взаємодія може привести до суттєвого підвищення захисних властивостей поверхневої плівки на сталі.

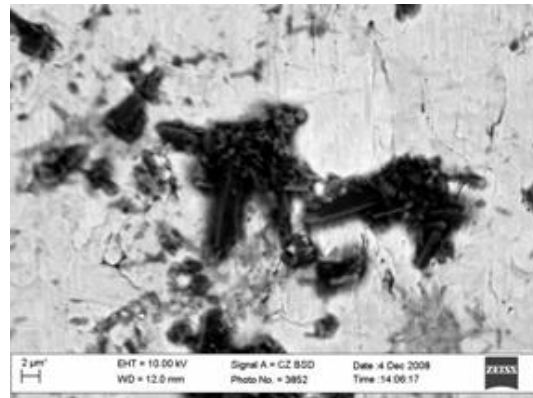
Опір змінному струмові покриття з наскрізним дефектом на основі інгібованої композиції № 3 за час витримки у слабкокислому дощі найбільше зростає, що засвідчує формування на

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 покриття з силікатом кальцію, опір його значно

менший порівняно з іншими варіантами покриттів. Ці вимірювання імпедансу інгібованих покриттів корелюють з їхніми ємнісними залежностями. Підвищений захисний ефект покриття № 3 зумовлений збільшенням опору переносу заряду в місці наскрізного дефекту на сталі та захисту електрохімічно активної поверхні в місці дефекту внаслідок формування фосфатної плівки.



а



б

Рис. 3. Електронномікроскопічне зображення поверхні низьковуглецевої сталі після 24 годин експозиції в слабкокислому корозійноактивному розчині, інгібованому сумішшю силікату кальцію та фосфатного пігменту: а – у вторинних електронах, б – у відбитих електронах

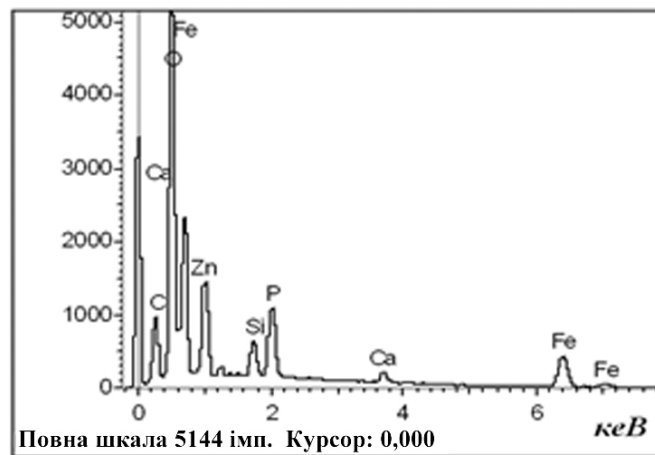


Рис. 4. Мікрорентгенівський спектр кристалоподібних осаджень на поверхні низьковуглецевої сталі після 24 годин витримки в слабкокислому корозійному розчині, інгібованому сумішшю фосфатного пігменту та наповнювача силікату кальцію

Візуальні спостереження за розвитком корозії в місці наскрізного дефекту за допомогою оптичного мікроскопу корелюють з даними імпедансних вимірювань. В околі покриття № 1 та № 2 після витримки в слабко-

кислому розчині корозія інтенсивніша. Покриття, модифіковане сумішшю фосфатів з воластонітом, кородує значно менше. Продукти корозії поширюються лише на певну частину дефекту.

Часові залежності імпедансу за частоти 0,1 кГц непошкоджених інгібованих покриттів № 1, № 2, № 3 засвідчують стабільність їхніх бар'єрних характеристик протягом 365 діб витримки у корозійному розчині. Опір змінному струмові цих покриттів у середовищі слабкокислої 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 покриття № 3. Для покриттів, які мають високі захисні властивості, характерна обернена пропорційна залежність опору від частоти. Дослідженнями виявлено, що навіть після 300 діб витримки для зразків № 3 (рис. 5) опір суттєво залежить від частоти, що засвідчує про високі захисні властивості покриття.

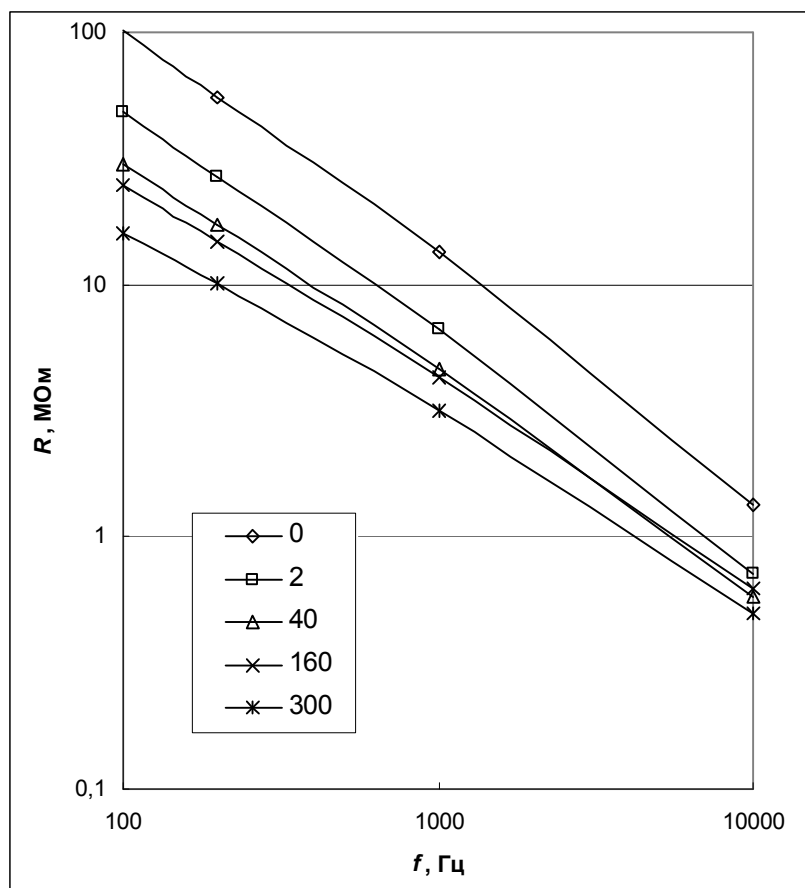


Рис. 5. Частотні залежності опору змінному струмові покриття з сумішшю фосфатного пігмента та воластоніту після 0, 2, 40, 160 і 300 діб витримки в слабкокислому дощі

Висновки

Встановлено, що екстракт суміші фосфатів та воластоніту суттєво зменшує струм саморозчинення низьковуглецевої сталі в слабкокислому корозійноактивному середовищі. Показано, що за оптимального співвідношення між цими компонентами відбувається гальмування катодної та анодної реакцій та з'являються ознаки пасивування поверхні металу. Поверхневий аналіз сталі після витримки в інгібованому розчині виявив осадження на ній фосфатно/силікатної корозійно-тривкої плівки. Імпедансні дослідження показу-

ли, що поліуретанові ґрунтувальні покриття, модифіковані антикорозійним фосфатним пігментом та додатково природнім силікатом кальцію – воластонітом, мають підвищені антикорозійні властивості.

References

1. Serednyts'kyi Ya. A. Poliuretanovi materialy yak protykoroziyne pokryttya mahistral'nykh truboprovodiv // *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv*. 2000. № 3. S. 84–90.
2. Omel'chenko S. I., Kaduryna T. M. *Modyfikovani poliuretany*. K.: Naukova dumka, 1983. 238 s.

3. *Modyfikovani materialy na osnovi poliuretanov* / pid. red. Dzh. M. Boryunston. M.: Khymyya, 1982. 274 s.

4. Hare C. H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments // *Paint & Coating Industry*. March 1998. P. 74–82.

5. Karyakyna M. Y. *Yspytanye lakokrasochnykh materialiv i pokryttiv*. M.: Khymyya, 1988. 272 s.

6. Daniel C. Southam, Trevor W. Lewis, Andrew J. Mc Farlane, T. Borrmann, Jim H. Johnston. Calcium–phosphorus interactions at a nano-structured silicate surface // *Journal of Colloid and Interface Science* 319 (2008) P. 489–497.

T. V. Humenetskyi¹, M. M. Bratychak¹, L. M. Bilyi², A. Boshchuk¹

¹ Lviv Polytechnic National University, Department of Chemical Technology of Plastics Processing,

² Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine

ANTI-CORROSION PROPERTIES OF POLYURETHANE COATINGS WITH FUNCTIONAL FILLERS

The corrosion resistance of steel with modified inhibitory pigments and polyurethane protective coatings was studied by impedance and electrochemical methods. It was found that the combination of a mixture of molybdate / zinc phosphate and calcium silicate in the polyurethane soil due to the synergistic effect enhances its protective properties. Impedance studies have confirmed the increase in anti-corrosion characteristics of such a system.

Key words: low carbon steel, corrosion resistance, polyurethane coating, inhibitory pigments.