

Для таких наповнювачів, як Fe, Co, Fe₂O₃, PbO₂ із порівняно великим часом життєздатності існує загроза їх осідання. Тому для одержання композицій із рівномірним розподіленням наповнювача в об'ємі були використані комбіновані наповнювачі: TiO₂ (2 %) + Co (20 %) та TiO₂ (2%) + PbO₂ (20%). Як бачимо із результатів, наведених у таблиці, введення TiO₂ до композицій із великим $\tau_{ж}$, значно його скорочує.

Отже, одержані результати дали можливість дослідити вплив наповнювачів на швидкість процесу полімероутворення, виявити активні та неактивні наповнювачі, показали можливість регулювання часу життєздатності шляхом використання комбінованих наповнювачів.

1. Суберляк О.В., Скорохода В.Й., Гриценко О.М. Наукові аспекти розроблення технології синтезу гідрофільних кополімерів ПВП // *Вопросы химии и хим. технологии*. – 2000. – № 1. – С. 236–238.
2. Гриценко О.М., Гавло І.І., Скорохода В.Й., Суберляк О.В. Дослідження полімеризації ПВП-(мет)акрилатних композицій, ініційованої Feⁿ⁺ // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2001. – № 426. – С. 68–70.
3. Гриценко О.М., Орлова А.М., Скорохода В.Й. Дослідження експлуатаційних властивостей наповнених гідрогелевих матеріалів // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2003. – № 488. – С. 300–303.
4. Липатов Ю.С. *Физико-химия наполненных полимеров*. – К.: Наукова думка, 1967. – 234 с.

УДК 620.197.6: 678.043

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

МОДИФІКАЦІЯ ЕПОКСИДНИХ ПОКРИТЬ НЕХРОМАТНИМИ ІНГІБУВАЛЬНИМИ ПІГМЕНТАМИ

© Гуменецький Т.В., Лавренюк О.І., Зінь І.М., Білий Л.М., Ратушна М.Б., 2004

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії досліджено ефективність інгібування корозії оцинкованої сталі нетоксичними пігментами. Встановлено, що композиція на основі модифікованого фосфату цинку та кальцієвмісного кремнійоксидного пігменту проявляє синергізм у інгібуванні корозії оцинкованої сталі в кислому дощовому розчині внаслідок осадження на сталі корозійностійкої плівки з покращаними бар'єрними властивостями. Захисні властивості епоксидних покриттів, які містять цю пігментну композицію, знаходяться на рівні епоксихроматних.

It was investigated galvanized steel corrosion inhibition with chromate-free pigments by electrochemical impedance spectroscopy. It was established that blend of modified zinc phosphate and calcium containing silica has synergism of corrosion inhibition for galvanized steel, exposed in acid rain solution, due to development of surface film with increased barrier properties. Protective properties of epoxy coatings, modified with the chromate-free pigment blend, are equal to epoxy-chromate ones.

Постановка проблеми. Внаслідок техногенної діяльності людини агресивність довкілля, зокрема атмосферних опадів, останнім часом помітно підвищилася. У промислових районах випадають дощі зі значеннями рН 4,0...4,5, які містять оксиди сірки та азоту. У зв'язку з цим проблема тривалого захисту конструкційних матеріалів від корозії набуває особливої актуальності.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Найбільш доступним і ефективним засобом запобігання корозії металоконструкцій є лакофарбові та полімерні покриття. Але під час експлуатації в агресивному середовищі внаслідок проникнення води та корозивних агентів до металу покриття повільно деградує, що супроводжується утворенням дефектів і втратою його адгезії та захисної здатності. Для надійного протикорозійного захисту металу протягом 25–30 років і більше застосовують комбіновані покриття, які містять шар цинку чи цинкалюмінієвого сплаву, ґрунтовку (переважно на основі епоксидних смол) і один–два завершальних шари органічного покриття. У перший ґрунтувальний шар додають інгібувальні пігменти, серед яких сьогодні найпоширенішими і найефективнішими є хромати. Однак виробники лакофарбових матеріалів і металопластів відчувають значний тиск з боку екологічних організацій та урядів країн Європи стосовно необхідності заміни токсичних хроматних пігментів в органічних покриттях на екологічно безпечні і співмірні щодо захисної ефективності. В попередній роботі нами досліджено механізм захисної дії хроматного пігменту, диспергованого в епоксидній ґрунтовці.

Мета роботи. Дослідити ефективність інгібування корозії оцинкованої сталі нетоксичними пігментами, зокрема, модифікованим фосфатом цинку та кальцієвмісним пігментом іонообмінного типу, встановити особливості їх взаємовпливу та можливість досягнення синергізму їх захисної дії.

Методика експериментів. Корозію оцинкованої сталі з полімерними покриттями вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії під час витримки у розчині, що імітує дощові опади у промислових районах країн Європи (табл. 1). Електрохімічні дослідження незахищеної оцинкованої сталі здійснювали у витяжках пігментів у цьому ж розчині. Використовували пігменти: модифікований фосфат цинку та кальцієвмісний пігмент іонообмінного типу на основі оксиду кремнію. Перший з них під час розчинення виділяє в корозійний розчин переважно фосфатні іони, а другий – іони кальцію. Хромат стронцію використовували як контрольний. Витяжки пігментів готували додаванням 1 г кожного з пігментів до 1 л кислого дощового розчину, який відстоювали протягом 48 год і двічі фільтрували, щоби усунути нерозчинну фракцію. Використовували три-електродну електрохімічну комірку з робочою площею 4 см², насичений каломельний електрод порівняння та платиновий допоміжний. Імпедансні вимірювання проводили при потенціалі корозії в діапазоні частот від 10000 до 0,01 Гц за допомогою потенціостату АСМ та приладу Solartron Frequency Response Analyzer 1250. Амплітуда сигналу становила 10 мВ. Імпедансні спектри обробляли з використанням програми Боукампа [2].

Таблиця 1

Склад кислого дощового розчину

Назва компонентів	Концентрація, мг/л
Сірчана кислота	3,185
Сульфат амонію	4,62
Сульфат натрію	3,195
Азотна кислота	1,575
Нітрат натрію	2,125
Хлорид натрію	8,484

Полімерні покриття одержували на основі двокомпонентної епоксидної композиції, яку виробляє компанія Marcel Guest Ltd (Англія). Покриття наносили у два шари на знежирену ацетоном поверхню оцинкованої сталі Ст 3. Перший ґрунтувальний шар додатково містив антикорозійні пігменти. Після тверднення товщина ґрунтувального шару була близько 20–30 мкм, а загальна товщина двошарового полімерного покриття становила приблизно 100 мкм. Вивчали три варіанти покриттів: I – містив модифікований фосфат цинку, II – містив суміш фосфату та кальцієвмісного пігменту іонообмінного

типу, III – хромат стронцію. Кількість пігментів в ґрунтовці становила 75 % від об'ємної критичної концентрації. Пігменти вводили у епоксидне зв'язуюче методом перетирання у керамічному кульовому млині протягом 24 годин. Покриття тверднули протягом 24 годин при 20 °С. Наскрізні дефекти в покриттях (завдовжки 1 см та завширшки 100 мкм) зроблені за допомогою скальпеля.

Результати досліджень та їх обговорення. Загальний імпеданс оцинкованої сталі у витяжках пігментів як в одинарних, так і в їх суміші, різко зростає зі зменшенням частоти струму порівняно з неінгібованим корозійними розчином (рис. 1). Нахили залежностей модуля імпедансу до осі частот в одинарних витяжках фосфату цинку та кальцієвмісного пігменту є значно меншими, ніж у подвійній витяжці та у хроматному розчині, а в неінгібованому корозійному середовищі зі зменшенням частоти змінного струму наближається до нуля. Такий хід залежностей імпедансу свідчить про утворення на поверхні металу бар'єру для переміщення електричних зарядів, який гальмує реакцію відновлення кисню та іонізацію цинку. Загальний імпеданс металу при частоті 0,001 Гц в розчині інгібованому сумішшю пігментів та хроматом є від 5 до 15 разів вищим, ніж у витяжках модифікованого фосфату цинку та кальцієвмісного пігмента.

Розрахунок складових загального імпедансу для системи “оцинкована сталь + насичений кислий розчин” був проведений, використовуючи еквівалентне електричне коло $R_e(Q_{dl}R_t)$, де R_e – опір електроліту, R_t – опір переносу заряду і Q_{dl} – елемент сталої фази, який характеризує ємність подвійного шару зарядів на поверхні металу та різні дифузійні обмеження. Імпеданс елемента сталої фази можна виразити формулою: $Z=1/(j\omega)^n Y_o$, де Y_o – провідність, а n – степеневий коефіцієнт. Елемент сталої фази є універсальним компонентом еквівалентних кіл, який вводять, щоб врахувати різноманітні відхилення електрохімічних систем від ідеального стану в процесі корозії [3]. Наприклад, збільшення гетерогенності поверхні металу внаслідок його розчинення та утворення захисних адсорбційних плівок під впливом інгібіторів. Залежно від коефіцієнта n цей елемент може виражати собою активний опір, імпеданс Варбурга, індуктивність чи ємність. Розрахунки показали, що апроксимація одержаних імпедансних залежностей з використанням цього кола дає похибку не більше 5 %.

Опір переносу заряду для оцинкованої сталі на початку витримки в хроматному та комбінованому розчинах є приблизно від 10 до 20 разів вищим, як у простих одинарних розчинів нехроматних пігментів і на два порядки – в неінгібованому корозійному розчині (табл. 2). Отже, поєднання цих двох пігментів дає чітко виражений синергічний антикорозійний ефект. Ймовірно внаслідок утворення стійкої захисної плівки на поверхні металу під час реакції фосфатних іонів з іонами кальцію, вивільненими в іонообмінних процесах, та поверхнею цинку.

Таблиця 2

Опір переносу заряду оцинкованої сталі у витяжках пігментів у кислому дощовому розчині

Експозиція, доби	Опір переносу заряду, кОм				
	Кислий дощовий розчин	Фосфатний	Фосфатний + кальцієвмісний	Кальцієвмісний	Хроматний
1	4,44	85,1	410	20,5	490
2	5,0	72,5	650	30,6	840
3	4,76	74,0	830	74,4	890
5	4,42	68,1	710	84,0	1150

Хромат, залежно від умов та його концентрації в розчині, може бути інгібітором змішаного катодно-анодного та пасивуючого типу [4], а фосфат цинку та оксид кремнію, поверхнево модифікований кальцієм, є плівкотвірними інгібіторами. Встановлено (рис. 2), що кінетичні залежності провідності Y_o елемента сталої фази Q_{dl} для сталі в цих інгібованих розчинах суттєво відрізняються.

У хроматному розчині Y_0 дещо зменшується з $1,75 \cdot 10^{-5}$ 1/Ом до $1,35 \cdot 10^{-5}$ 1/Ом, що пов'язано з процесами пасивації поверхні металу.

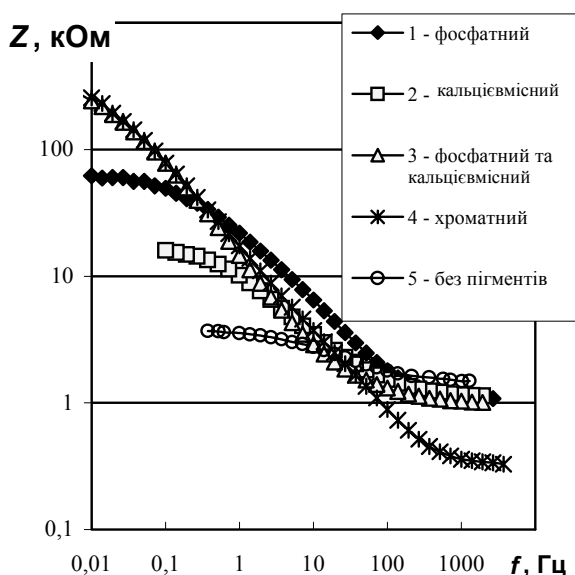


Рис. 1. Залежність модуля імпедансу від частоти струму для зразків оцинкованої сталі після добової витримки у витяжках пігментів

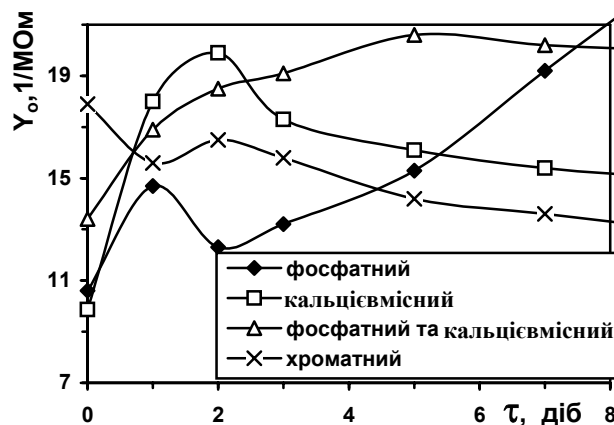


Рис. 2. Часові залежності складової Y_0 елемента сталі фази для оцинкованої сталі в кислому дощовому розчині, насиченому пігментами

У насиченому розчині, який містить суміш пігментів, складова Y_0 повільно зростає з $1,33 \cdot 10^{-5}$ 1/Ом до рівня $2 \cdot 10^{-5}$ 1/Ом, що дає додаткове підтвердження утворення захисної плівки на поверхні, ймовірно з участю іонів кальцію, фосфат- та полісилікатних іонів. Цікаво, що Y_0 для сталі у витяжці іонообмінного пігменту початково зростає, досягаючи після 2 діб $2 \cdot 10^{-5}$ 1/Ом і далі починає повільно зменшуватися. Така поведінка показника Y_0 може бути викликана осадженням іонів кальцію на поверхню металу і подальшою їх взаємодією з полісилікатними іонами та утворенням захисної плівки [5]. Однак, як впливає з даних опору переносу заряду R_t (табл. 2), ця плівка має недостатні захисні властивості. Витяжка фосфатного пігменту найменш ефективна у запобіганні корозії, бо показник Y_0 для оцинкованої сталі у цій витяжці зростає протягом випробувань. Поведінка параметра n вказує на переважно смісний характер елемента сталі фази Q_{dl} для комбінації нехроматних пігментів та можливість росту захисної поверхневої плівки на металі (n зростає з 0,75 до 0,85). Для хроматного розчину показник n є дещо меншим (0,68–0,73). Для розчинів, які містять один з пігментів, n наближається до 0,5, що характерно для електрохімічних процесів з дифузійними обмеженнями. Ймовірно, що в цих розчинах осаджена плівка в основному складається з продуктів корозії цинку, не має достатньої адгезії до металу, більш пориста, з незадовільними бар'єрними властивостями.

Оскільки головна функція інгібувальних пігментів полягає у сповільненні корозії при наскрізному пошкодженні полімерного шару, то, щоб оцінити їх ефективність, у цинкополімерних покриттях були зроблені штучні дефекти. У середовищі кислого дощу на імпедансних спектрах зразків з покриттями спостерігається сильнодеформоване півколо (рис. 3). На його форму впливають дифузійні обмеження в підведенні кисню для катодної реакції, які викликані формуванням шару продуктів корозії в місці надрізу. Однак чітко визначена дифузійна гілка імпедансного спектра у вигляді прямої лінії під кутом 45° до осі абсцис за низьких частот тут не спостерігається. Для покриття II імпедансне півколо суттєво збільшується в розмірах протягом перших діб експозиції. Це зумовлено утворенням порівняно товстої захисної плівки фосфатів кальцію та цинку на поверхні металу в місці дефекту, яка збільшує загальний опір покриття.

Найбільш повно імпедансні спектри зразків з покриттями, витриманих в агресивному середовищі, описуються еквівалентним колом $R_e(C_f(R_f(Q_{dl}R_t)))$ [2]. Покриття з хроматним пігментом (III) та з сумішшю пігментів (II) мають найвищий опір переносу заряду (рис. 4). Покриття з фосфатним пігментом (I) – найнижчий. Цей опір для покриття III повільно зменшується з $1,0 \cdot 10^6$ до $4,0 \cdot 10^5$ Ом і після семи діб наближається до значень опору покриття I. Опір покриття II в перший день зростає до $1,0 \cdot 10^6$ Ом і далі коливається в діапазоні $7,0 \cdot 10^5 \dots 9,0 \cdot 10^5$ Ом, а після дев'яти діб зменшується до рівня $4,0 \cdot 10^5$ Ом. Схильність до зростання опору в часі для покриття I може бути зумовлена утворенням складної суміші продуктів корозії та фосфатних сполук на металі під покриттям і в місцях наскрізних дефектів. Візуальними спостереженнями встановлено, що площа поширення сірих продуктів корозії цинку під полімерним шаром у ділянці надрізу набагато менша в покриттях II та III.

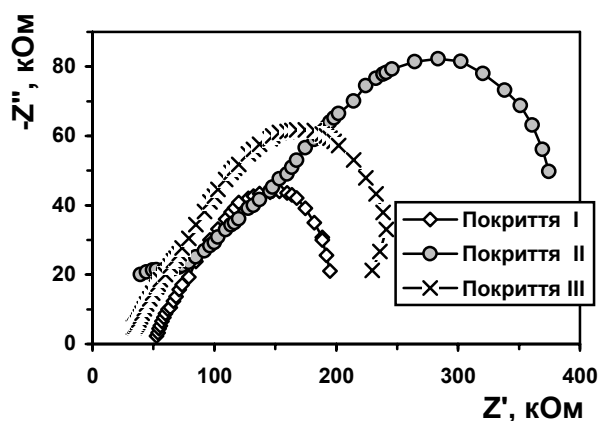


Рис. 3. Форма імпедансних спектрів оцинкованої сталі з пігментованими епоксидними покриттями після семи діб витримки в кислому дощовому розчині

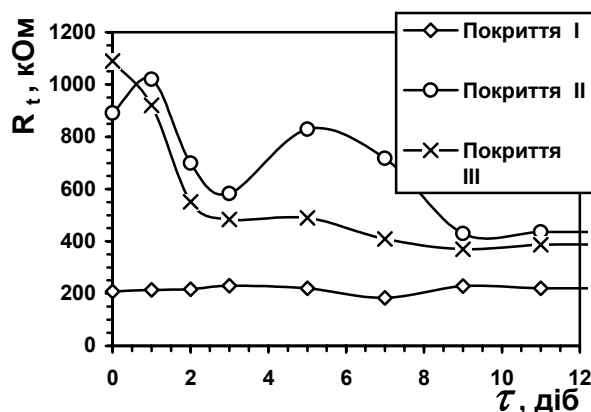


Рис. 4. Кінетичні залежності опору R_t для зразків оцинкованої сталі з пігментованими епоксидними покриттями в кислому розчині

Отже, покриття з хроматом та комбінацією нехроматних пігментів мають найвищі захисні характеристики в середовищах, подібних до кислого дощового розчину. Цілком очевидно, що захисна дія такої комбінації пігментів в покритті проявляється не тільки у підвищенні опору переносу заряду металу в місцях дефектів, а також у заліковуванні дефектів в епоксидному

покритті та його ущільненні внаслідок осадження плівки, що складається з нерозчинних продуктів взаємодії інгібувальних іонів та іонів металу.

Висновок. Композиція на основі модифікованого фосфату цинку та кальцієвмісного кремнійоксидного пігменту проявляє синергізм у інгібуванні корозії оцинкованої сталі в кислому дощовому розчині. Опір переносу заряду металу в корозійному середовищі насиченому цими пігментами наближається до такого ж в хроматному розчині. Кінетичні залежності параметрів елемента сталі фази, який моделює ємність подвійного шару електричних зарядів, свідчить про осадження на оцинкованій сталі корозійностійкої плівки з покращеними бар'єрними властивостями. Захисні властивості епоксидних покриттів, які містять цю пігментну композицію, знаходяться на рівні епоксихроматних.

1. Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Білий Л.М. Захисні властивості епоксидної ґрунтовки інгібованої хроматним пігментом // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка". – 2000. – № 414. – С. 86–88.
2. Boukamp B.A. Equivalent Circuit. Version 3.97, Faculty of Chem. Tech., University of Twente, May 1989.
3. Rammelt U. and Reinhard G. On the applicability of a constant phase element (CPE) to the estimation of roughness of solid metal electrodes // *Electrochimica Acta*. – 1990. – 35. – P. 1045–1049.
4. Hatch G.B. Inhibition of cooling water. *Corrosion Inhibitors* / Ed. C.C. Nathan. – Houston, NACE, 1973. – P. 126–146.
5. Goldie B.P.F. Calcium exchanged silica anti-corrosion pigment: A review // *JOCCA*. – 1988. – 71, N 9. – P. 257–269.