

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

ОСОБЛИВОСТІ ЗАХИСНОЇ ДІЇ ПОВЕРХНЕВО МОДИФІКОВАНОГО ДИОКСИДУ ТИТАНУ В ЕПОКСИДНОМУ ПОКРИТТІ НА ВУГЛЕЦЕВІЙ СТАЛІ

© Гуменецький Т.В., Зінь І.М., Ратушна М.Б., Білий Л.М., 2007

Досліджено вплив поверхнево модифікованого диоксиду титану на електрохімічні характеристики епоксидних композицій. Встановлено підвищення захисних властивостей епоксидної ґрунтовки за присутності у її складі поверхнево модифікованих наповнювачів. Показано, що механізм захисної дії модифікованого наповнювача у епоксидному покритті на сталі подібний до впливу суцільного фосфату цинку, а його ефективність знаходиться на рівні відомого інгібувального пігменту.

Influence of surface modified titanium dioxide on electrochemical characteristics of epoxy compositions is investigated. It was established an increase of protective properties of epoxy primer containing the pigment. It was shown, that surface modified titanium dioxide has similar protective mechanism in epoxy coating and the same efficiency as conventional inhibiting pigment (zinc phosphate).

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Надзвичайно актуальною є розробка нових органічних покриттів, які містять інгібувальні компоненти, здатні спрацьовувати в місцях наскрізного пошкодження основного покриття і додатково захищати метал від корозії. На теперішній час з цією метою широко використовуються цинкфосфатні інгібувальні пігменти, які повільно виділяють в корозійне середовище, що в місцях наскрізних дефектів лакофарбового покриття контактує з поверхнею металу, іони цинку та фосфат-іони, ефективні у гальмуванні електрохімічної корозії [1]. Однак фосфат цинку є порівняно дорогим і тому актуальним є пошук доступніших інгібувальних пігментів.

Аналіз останніх досліджень. Сучасні антикорозійні пігменти є дрібнодисперсними, діаметром від 1 до 10 мкм, неорганічними частинками сферичної або голчастої форми [2]. Однак ефективно працюють лише верхні шари пігментів. Невикористані інгібітори залишаються в масі лакофарбового покриття і пізніше усуваються разом з ним під час періодичних ремонтів антикорозійного захисту. Отже, існує неефективне використання дорогих інгібувальних компонентів лакофарбових матеріалів.

Мета роботи. Перспективним може бути застосування в лакофарбових покриттях інгібувальних пігментів на основі інертних наповнювачів та оксидів, поверхнево модифікованих фосфатними сполуками, зокрема, диоксиду титану. Останній водночас із інгібувальними властивостями повинен надавати органічному покриттю біле забарвлення. Проте застосування фосфатизованого диоксиду титану неможливе без перевірки його антикорозійної ефективності та встановлення особливостей механізму захисної дії в лакофарбовому покритті. Тому метою цієї роботи були корозійно-електрохімічні дослідження ґрунтувальних епоксидних покриттів, наповнених поверхнево модифікованим диоксидом титану.

Методики досліджень. Найефективнішим методом пришвидшених антикорозійних досліджень органічних покриттів є метод електрохімічної імпедансної спектроскопії [3]. Цим методом досліджували епоксидні покриття з інгібованими наповнювачами у першому шарі та з наскрізними дефектами. Використовували аналізатор частотного відклику FRA, з'єднаний з потенціостатом IPC-Pro, та каломельний електрод порівняння і платиновий додатковий. Вимірювання здійснювали при

потенціалі корозії в діапазоні частот від 10 кГц до 5 мГц з амплітудою сигналу 20 мВ. Досліджували покриття з дефектами, оскільки захисна дія інгібувальних пігментів або наповнювачів повинна проявлятися в момент, коли середовище проникає крізь покриття до металу.

На знежирену маловуглецеву сталь Ст3 наносили двошарове епоксидне покриття загальною товщиною 100 мкм, перший ґрунтувальний шар якого містив 6 об. % диоксиду титану рутильного типу (композиція 1), 6 об. % фосфату цинку, модифікованого 1 мас. % молібдату (композиція 2), 6 об.% поверхнево модифікованого цинкакілфосфатом диоксиду титану (композиція 3). Останній випускається компанією Sachtleben Chemie GmbH (Німеччина) під торговою маркою Hombicor. Органічна основа покриття складалася з епоксидіанової смоли ЕД-20, пластифікатора – карбоксилатного каучуку, поліамідного твердника та суміші органічних розчинників. У покриттях скальпелом було зроблено наскрізний дефект завдовжки 1 см та завширшки 100 мкм. Як робоче середовище використовували синтетичний дощовий розчин, який імітує атмосферні опади у промислових районах країни (таблиця).

Склад синтетичного дощового розчину

Назва компонентів	Концентрація, мг/л
	Одинарний розчин (рН 4.4)*
Сірчана кислота	3,185
Сульфат амонію	4,620
Сульфат натрію	3,195
Азотна кислота	1,575
Нітрат натрію	2,125
Хлорид натрію	8,484

*рН приведено до 4,4 додаванням карбонату натрію

Результати досліджень та їх обговорення. Протягом експозиції в середовищі кислого дощу можна бачити, що імпедансні спектри зразків з епоксиполіамідними покриттями складаються з двох стиснутих півкіл, які взаємно перекриваються (рис.1). Зі зростанням часу витримки імпедансні спектри змінюють свою форму і після семи діб переважно трансформуються в одне дуже zdeформоване і видовжене півколо. За висновками авторів, хто вивчав лакофарбові покриття з дефектами [4, 5], перше (високочастотне) півколо в основному можна віднести до діелектричних властивостей полімерної плівки, а друге – до властивостей електричного подвійного шару на поверхні металу в місцях наскрізних дефектів. На форму останнього впливають дифузійні обмеження в підведенні кисню для катодної реакції, які зумовлені утворенням 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.

Еквівалентне коло $R_s(C_{coat}(R_{coat}(CPE_{dl}R_{ct})))$ (рис.2) та програма ZView2 [6] були використані для наближення експериментальних даних і розрахунку електрохімічних параметрів зразків з покриттями, витриманих в агресивному середовищі. У цьому випадку R_s – опір розчину; C_{coat} – електрична ємність епоксидного покриття; R_{coat} – опір електроліту в порах покриття; елемент сталої фази CPE_{dl} відноситься до залежних від частоти електрохімічних та дифузійних процесів, що відбуваються в подвійному шарі на металі, і R_{ct} характеризує опір переносу заряду металу. Кінетичні залежності розрахованих параметрів R_{ct} , T (провідність елемента сталої фази CPE_{dl}), P (показник степеня елемента сталої фази CPE_{dl}), C_{coat} та R_{coat} зображені на рис. 4 і 5.

Використання цього еквівалентного кола (рис. 3) зумовлює добре узгодження з експериментальними даними. Розбіжності між експериментальним імпедансним спектром і теоретичним не перевищує 6%.

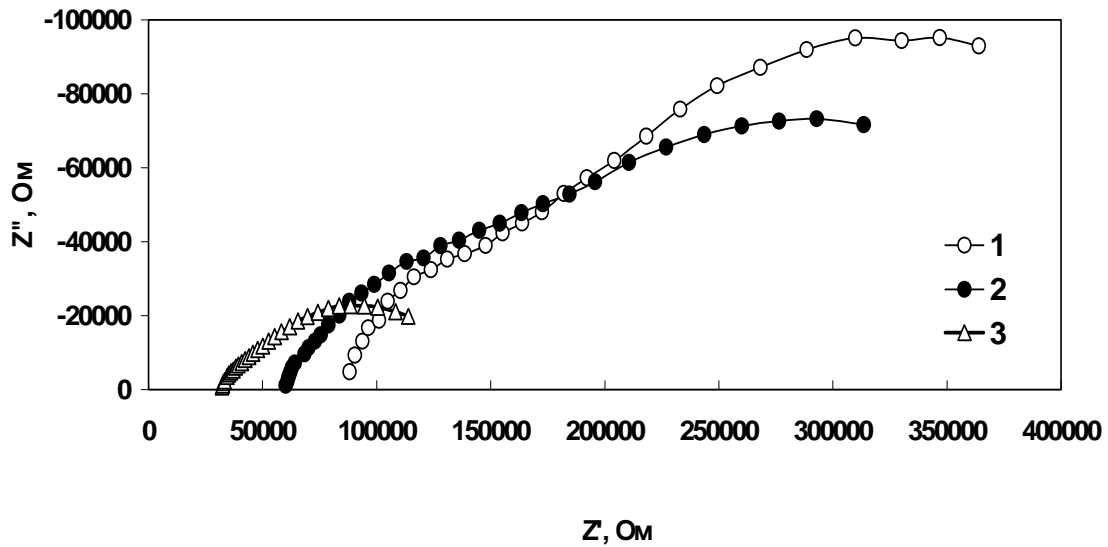
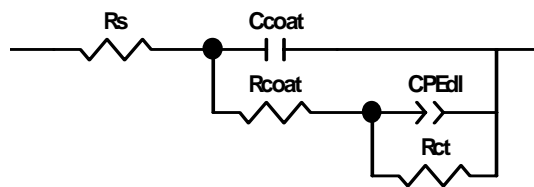


Рис. 1. Форма імпедансних спектрів маловуглецевої сталі з інгібованими епоксидними покриттями після двох діб витримки в кислому дощовому розчині (1, 2, 3 – номер композиції)



Element	Freedom	Value	Error	Error %
Rs	Free(+)	89546	476.21	0.5318
Ccoat	Free(+)	5.8996E-7	2.3139E-8	3.9221
Rcoat	Free(+)	37549	2596.2	6.9142
CPEdl-T	Free(+)	8.7733E-6	2.4455E-7	2.7874
CPEdl-P	Free(+)	0.47398	0.013965	2.9463
Rct	Free(+)	4.8074E5	23642	4.9178

Рис. 2. Принципова схема електричного еквівалентного кола для моделювання імпедансних спектрів епоксидних інгібованих покриттів з наскрізним дефектом у середовищі кислого дощу

Покриття з фосфатним пігментом та з поверхнево модифікованим тальком мають найвищий опір переносу заряду в цьому корозійному середовищі (рис.4). Опір неінгібованого покриття протягом випробувань знаходиться на рівні $9,0 \cdot 10^6 - 1,1 \cdot 10^6$ Ом, у той час як для інгібованих покриттів (композиції 2 та 3) його значення в 5 – 10 разів більші. Опір переносу заряду покриття з поверхнево модифікованим інертним наповнювачем постійно зростає протягом випробувань, у той час як за присутності фосфатного пігменту переходить через максимум після двох діб витримки. Зростання опору в часі для покриття з поверхнево модифікованим наповнювачем може бути зумовлене утворенням складної суміші продуктів корозії та фосфатних сполук на металі під покриттям в місці наскрізного дефекту. Візуальними спостереженнями встановлено, що площа поширення продуктів корозії сталі під лакофарбовим шаром в околі надрізу набагато менша, ніж в інших покриттях.

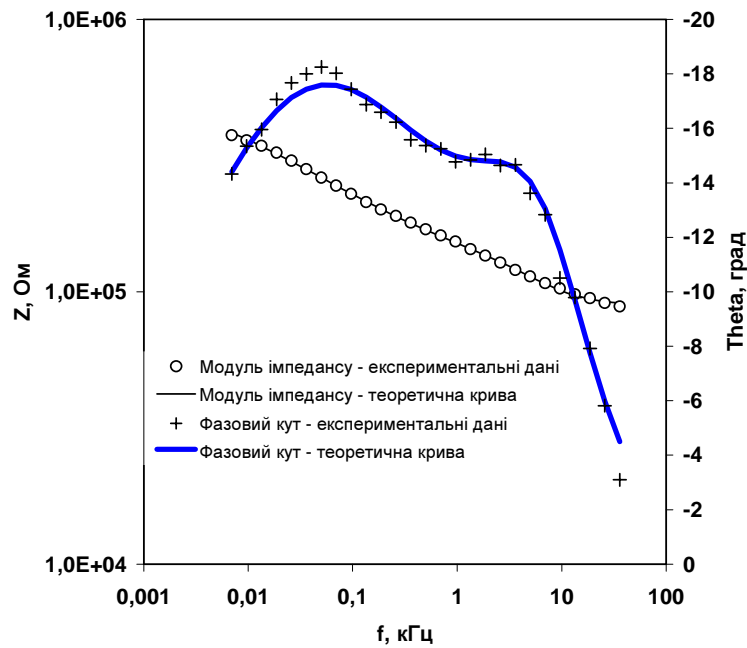


Рис.3. Результати теоретичного наближення імпедансного спектра зразка з дефектним епоксидним покриттям (композиція 3) після двох діб витримки у середовищі

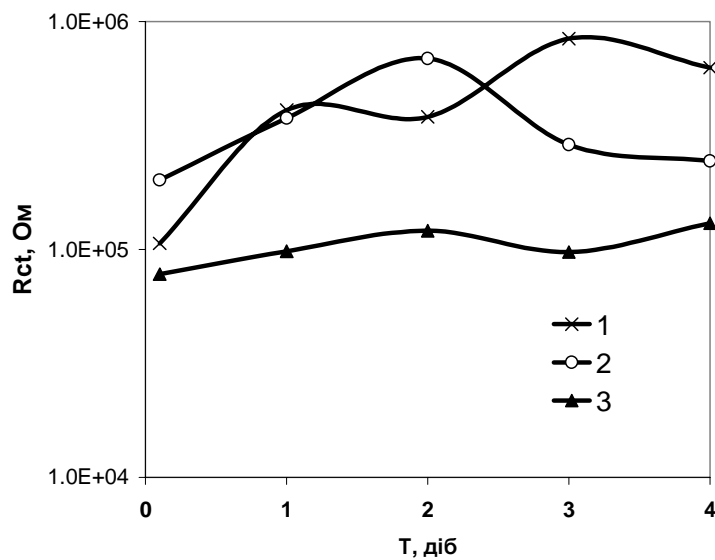


Рис. 4. Кінетичні залежності опору переносу заряду зразків мало вуглецевої сталі з епоксидними покриттями в середовищі кислого дощу (1, 2, 3 – номер композиції)

Складова T елемента сталої фази $СPE_{dl}$ протягом 4 діб випробувань найнижча в покритті 3 з поверхнево модифікованим тальком (рис.5.). Значення T для нього знаходиться в межах $7,0 \cdot 10^{-6} \dots 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}\Omega$. Параметр T у покриття з фосфатом цинку також невисокий і монотонно зростає, досягаючи після 4 діб значення $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}\Omega$. Така поведінка може свідчити про деяке кородування сталевого субстрату та незначне відшарування покриття. Внаслідок відшарування покриття збільшується площа контакту електроліту з металом, і показник T , який певною мірою характеризує собою ємність подвійного шару, зростає. Значення T для неінгібованого контрольного епоксидного покриття спочатку повільно спадає, а потім, після 2 діб витримки, різкіше зростає. Можливо, що тут спочатку процес корозії локалізується на відкритому металі в місці дефекту покриття, а продукти корозії перекривають дефект та проявляють певні бар'єрні властивості. Після того корозія поширюється під плівкою покриття далі від дефекту і характеристика T зростає.

Відшарування покриття може бути зумовлене катодною реакцією на металі. Параметр T_0 знаходиться в прямо пропорційній залежності з площею поверхні металу, яка контактує з середовищем і активно кородує. На основі даних електрохімічної імпедансної спектроскопії можна зробити висновок, що застосування модифікованого цинкакілфосфатом тальку істотно покращує захисні властивості епоксидного покриття на маловуглецевій сталі в атмосферному середовищі.

Коефіцієнт n елемента сталі фази SPe_{dl} характеризує дисперсію ємності електрода в електролітичному розчині. Цю частотно залежну дисперсію можуть спричинити шорсткість поверхні, локальні відхилення у товщині покриття або високий опір поверхневого шару [7, 8]. Кернер і Пайкосі у своїй праці [9] зараховують дисперсію ємності на полікристалічному твердому тілі до гетерогенності поверхні в атомному масштабі. Кінетичні залежності n для досліджуваних покриттів свідчать про значний вплив на процеси корозії дифузійних обмежень. Для неінгібованого покриття цей вплив проявляється вже після двох діб витримки.

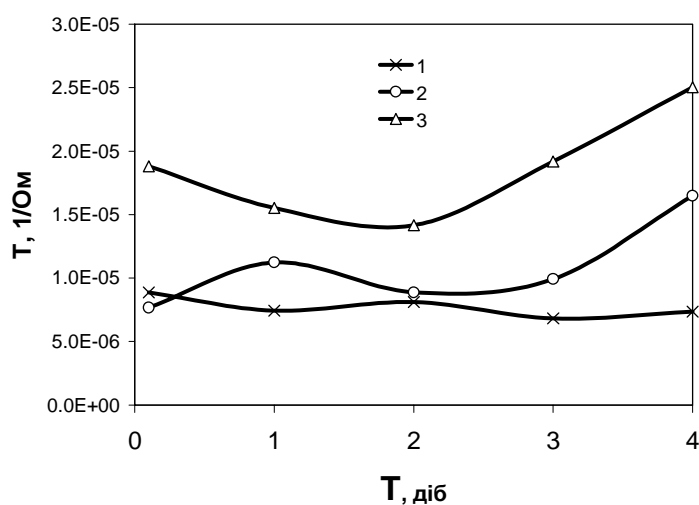


Рис. 5. Кінетичні залежності провідності T елемента сталі фази для маловуглецевої сталі з епоксидними покриттями в середовищі кислого дощу (1, 2, 3 – номер композиції)

Висновки. На основі проведених досліджень можна зробити висновок, що механізм захисної дії інертного наповнювача поверхнево модифікованого інертного наповнювача є подібним до того, що спостерігається у модифікованого молібдатом цинку. Поверхнево модифікований наповнювач краще інгібує підплівкову корозію маловуглецевої сталі у цьому середовищі, ніж фосфатний пігмент.

1. Romagnoli R. and Vetere V.F. Heterogeneous reaction between steel and zinc phosphate // *Corrosion*. – 1995. – 51, N2. – P.116–123. 2. G.Blustein, M.C.Deya, R.Romagnoli, B.del Amo. Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case. *Applied Surface Science* 252 (2005) – P.1386–1397. 3 Rammelt U. and Reinhard G. Characterization of active pigments in damage of organic coatings on steel by means of electrochemical impedance spectroscopy // *Progress in Organic Coatings*. – 1994. – 24. – P. 309–322. 4. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of coil-coated steel: Influence of chemical pre-treatment / A.Iversen, M.Backlund, J.O.Nilsson, H.Klang and D.Thierry // *Proceedings of Galvatech'95*, 1995. – P.163–170. 5. Thompson I. and Campbell D. Interpreting nyquist responses from defective coatings on steel substrates // *Corrosion Science*. – 1994. – 36, N1. – P.187–198. 6. Boukamp B.A. Equivalent Circuit. Version 3.97, Faculty of Chemical Technology, University of Twente, May 1989. 7. Levie R.. The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements // *Electrochimica Acta*. – 1965. – 10. – P.113–130. 8. Armstrong R.D. and Burnham R.A. The effect of roughness on the impedance of the interface between a solid electrolyte and a blocking electrode // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1976. – 72. – P.257–266. 9. Kerner Z. And Pajkosy T. Impedance of rough capacitive electrodes: the role of surface disorder // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 1998. – 448. – P.139–142.