**Зінь Іван Миколайович. Наукове обгрунтування вибору інгібувальних пігментів для підвищення тривалості захисту оцинкованої сталі: Дис... д-ра техн. наук: 05.17.14 / НАН України; Фізико-механічний ін-т ім. Г.В.Карпенка. - Л., 2002. - 308арк. - Бібліогр.: арк. 280-304**

|  |  |
| --- | --- |
|

|  |
| --- |
| Зінь І.М. Наукове обгрунтування вибору інгібувальних пігментів для підвищення тривалості захисту оцинкованої сталі -Рукопис.Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.14 — Хімічний опір матеріалів і захист від корозії. -Фізико-механічний інститут ім. Г.В.Карпенка НАН України, Львів, 2002.Розроблено наукові основи створення нових екологічно-безпечних метало-полімерних покриттів для тривалого захисту металоконструкцій в умовах атмосферної корозії в індустріальних районах. Відпрацьовано нові методичні підходи до вивчення захисних властивостей епоксиполімерних композицій на оцинкованій сталі та розроблено електрохімічний елемент для моделювання крайової корозії. Проведено комплексні корозійно-електрохімічні та фізико-хімічні дослідження оцинкованої сталі з модифікованими органічними покриттями, які містять інгібувальні пігменти різних класів та їх композиції. Показано, що корозія металу під епоксиполімерним покриттям має локальний характер і протікає біля дефекту покриття з розділенням анодної та катодної реакцій, швидкість яких залежить від електрохімічних умов в районі дефекту та складу покриття. Вперше встановлено, що з введенням в легкокисле середовище, яке імітує кислі атмосферні опади, двох типів пігментів - кальційвмісного іоно-обмінного пігменту та модифікованого фосфату цинку, проявляється синергічний інгібувальний ефект внаслідок утворення адсорбційної поверхневої плівки на основі сполук Сa3(PO4)2,CaZn2(PO4)2та Zn3(PO4)2, вплив якої на корозію оцинкованої сталі співмірний з дією хроматного пігменту. Встановлено, що максимальна корозійна стійкість системи “оцинкована сталь - епоксиполімерна композиція” спостерігається за вмісту кальцієвого та фосфатного пігментів у співвідношенні 1 до 1,2. Показано, що з введенням в епоксидну композицію малеїнізованої нафтополімерної смоли у кількості 25...35 мас.% антикорозійні властивості покриттів на її основі покращуютья внаслідок зменшення водопоглинання, підвищення іонного опору та адгезії до металу. |

 |
|

|  |
| --- |
| У дисертації наведено теоретико-експериментальне обгрунтування заміни токсичних хроматних пігментів в органічному покритті на оцинкованій сталі, що базується на використанні антикорозійного синергічного ефекту внаслідок складної взаємодії суміші пігментів і субстрату, та розроблено науково-прикладні основи створення нових екологічно-безпечних метало-полімерних покрить для тривалого захисту металоконструкцій в умовах атмосферної корозії в індустріальних районах. В результаті виконання даної роботи отримано такі основні результати:1. Вперше одержано карти розподілу потенціалів та часові залежності анодної активності у приповерхневих шарах корозійного середовища біля дефекту в епоксидному покритті на оцинкованій сталі. Встановлено, що антикорозійні хроматні пігменти, дисперговані в полімерному покритті, в 5-6 разів знижують градієнт анодного потенціалу в середовищі поблизу наскрізного дефекту. Показано, що ефективність інгібування корозії металу під пігментованим покриттям визначається хімічною структурою пігменту, його розчинністю та екстремально залежить від його концентрації в покритті. Оптимальна концентрація хроматного пігменту в покритті знаходиться в межах 4...7 мас. %.2. Встановлено, що корозія оцинкованої сталі під епоксиполімерними покриттями має динамічний характер, локалізована в місцях дефектів покриття і протікає з розділенням анодної і катодної реакцій та з його відшаруванням; швидкість анодних і катодних процесів та місця їх локалізації не є постійними і залежать від електрохімічних умов в околі дефекту. Роздільне протікання часткових електрохімічних реакцій зумовлює зміну показника рН середовища біля дефекту в межах від 3 до 12, що активізує розчинення неорганічних пігментів та викликає хімічну деструкцію органічного зв’язуючого.3. Обгрунтовано вибір нехроматних інгібувальних пігментів для викорис-тання в епоксидних грунтовках на оцинкованій сталі. На основі поляризаційних досліджень та електрохімічної імпедансної спектроскопії оцинкованої сталі в екстрактах пігментів встановлено, що фосфат цинку, модифікований 1 мас.% молібдату, найефективніший серед фосфатних, молібдатних, силікатних та іонообмінних пігментів. Екстракт цього пігменту схильний до сповільнення анодного процесу на оцинкованій сталі, однак в меншій мірі, ніж це спостерігається у хроматному екстракті.4. Вперше встановлено синергічний інгібувальний ефект при корозії оцинкованої сталі в слабокислому середовищі для комбінованого екстракту двох типів пігментів - модифікованого фосфату цинку та кальційвмісного іоно-обмінного пігменту внаслідок утворення адсорбційної поверхневої плівки, вплив якої на корозію цинкованої сталі співмірний з дією хроматного пігменту. Для хроматного і комбінованого екстрактів після нетривалого індукційного періоду поряд з катодним інгібуванням виявлено сильне гальмування анодної реакції з появою плато пасивності на поляризаційних кривих. Показано, що опір переносу заряду для оцинкованої сталі в штучному кислому дощі, насиченому сумішшю фосфатного і кальцієвого пігментів, досягає значень, характерних для хроматного.5. Вперше методами скануючої електронної мікроскопії та мікро-рентгеноспектральним аналізом виявлено, що завдяки засосуванню суміші кальційвмісного та фосфатного пігментів на поверхні оцинкованої сталі утворюється щільна псевдоаморфна однорідна плівка, яка містить атоми кальцію, цинку, фосфору, кремнію та кисню. Методом Оже-спектроскопії зафіксовано, що ця плівка складається з суміші фосфатів Сa3PO4 і Zn3(PO4)2та подвійного фосфату CaZn2(PO4)2.6. Розроблено електрохімічний елемент, який моделює корозію зрізу листової сталі з металополімерним покриттям. Показано, що екстракт суміші фосфатного та кальцієвого пігментів забезпечує контроль крайової корозії захищеної сталі в легкокислому середовищі на рівні хромату стронцію. При цьому ефективність інгібування крайової корозії сумішшю пігментів досягає 99%. Механізм корозії модельного елемента в хроматному розчині характеризується сповільненням анодної реакції на цинку. Для кислого розчину, насиченого синергічною композицією пігментів, характер інгібування корозії змінюється з катодного до змішаного.7. Досліджено переміщення Ca2+, PO43-, Cr2O72- та інших іонів з пігментованового епоксидного покриття і Zn2+ з підкладки в корозійне середовище. Встановлено кореляційні залежності між концентрацією іонів металу та інгібувальних іонів в корозійному середовищі, що контактує з поверхнею полімерного покриття, та кінетикою підплівкової корозії цинкованої сталі. Виявлено, що за відхилення рН середовища від нейтральних значень швидкість екстракції іонів з об’єму зв’язуючого зростає і концентрація їх в розчині стає достатньою для ефективного сповільнення корозії металу. На швидкість екстракції впливають не тільки розчинності кожного пігменту за різних рН, а й хімічна стійкість епоксидного зв’язуючого в тому чи іншому середовищі.8. Обгрунтовано вибір еквівалентного електричного кола і показано, що для найбільш адекватного опису електрохімічного відклику системи “епоксиполімерне покриття з дефектом + оцинкована сталь” в коло необхідно вводити елемент сталої фази. На основі комп’ютерного моделювання імпедансних спектрів розраховано ємність та опір полімерного покриття, ємність подвійного електричного шару в місцях наскрізного дефекту та опір переносу заряду металу.9. Уточнено механізм захисту оцинкованої сталі різними пігментами і встановлено, що захисна функція хроматного пігменту в епоксидній грунтовці пов’язана зі збільшенням опору переносу заряду металу в місцях наскрізних дефектів в полімерному покритті внаслідок формування пасивного конверсійного шару з оксидів та гідроксидів хрому, а захисна дія суміші нехроматних пігментів в епоксидному покритті полягає в осадженні плівки фосфатів цинку та кальцію на металі в районі наскрізного дефекту в результаті взаємодії інгібувальних іонів та іонів цинку. При цьому оптимальна концентрація фосфатного та кальцієвого пігментів в епоксидній композиції становить по 16 мас.%.10. Виявлено, що на початку витримки в середовищі нехроматні пігменти в епоксидній грунтовці суттєво не впливають на її адгезію до сталі, однак значно збільшують водостійкість пігментованого епоксидного покриття порівняно з непігментованим. Покриття, модифіковані сумішшю фосфатного та кальційвмісного пігментів, водостійкі на рівні хроматних.11.Обгрунтовано доцільністьвведення в епоксиамінну композицію функціональних нафтополімерних смол для покращення її структурних характеристик та поліпшення захисних властивостей покриттів на її основі за рахунок додаткової взаємодії ангідридних груп МНПС з функціональними групами епоксидного олігомеру. Встановлено оптимальний вміст нафто-полімерного модифікатора в епоксидних покриттях 20...30 мас.%. Застосування в епоксидних пігментованих покриттях функціональних НПС, синтезованих з відходів виробництва етилен-пропілену, сприяє ефективнішому і рівномірнішому витрачанню пігментів протягом експлуатації внаслідок оптимізації переносу антикорозійних іонів з маси полімеру в середовище та забезпечує збільшення тривалості захисту металу. |

 |