

УДК 621.193: 678.84

## ПРОТИКОРОЗІЙНІ ІНГІБОВАНІ ПОКРИВИ ДЛЯ ЗВАРНИХ СТИКІВ ТРУБОПРОВОДІВ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, Л. М. БІЛИЙ, Я. І. ЗІНЬ*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Вивчено вплив наповнення поліуретанового лаку сумішшю модифікованого цинку фосфату та кальциту у вигляді дрібнодисперсного порошку мармуру на його протикорозійні та фізико-механічні характеристики. Поляризаційними електрохімічними дослідженнями виявлено, що витяжка мармуру разом із модифікованим цинку фосфатом є ефективним інгібітором корозії мішаного типу в слабкокислому середовищі. Встановлено, що, поєднуючи модифікований цинку фосфат та кальцит можна, поліпшити захисні властивості завдяки синергізму. Розроблено новий ефективний протикорозійний грунт на поліуретановій основі з високою адгезійною міцністю з відходів каменеобробного виробництва, який перспективний для захисту зварних стиків магістральних трубопроводів.

**Ключові слова:** *поліуретановий грунт, інгібувальні пігменти, мрамур, імпедансна спектроскопія, протикорозійний захист, покриття, синергізм.*

Трубопровідний транспорт України – один із найрозвиненіших на Європейському континенті. Його експлуатаційний ресурс суттєво залежить від якості та довговічності протикорозійного захисту. Насамперед це стосується проблемних ділянок магістральних трубопроводів, зокрема зварних стиків труб, де найчастіше виявляють місцеву корозію та корозійне розтріскування металу внаслідок електрохімічної гетерогенності поверхні [1]. Щоб уникнути цього, необхідні протикорозійні покриття, здатні працювати за умов катодного захисту. Тому вкрай важливо розробити модифіковані поліуретанові покриття з поліпшеними протикорозійними властивостями.

Один із шляхів вирішення цієї проблеми – застосування інгібованого поліуретанового ґрунту з високою адгезією та здатністю протистояти розвитку підплівкової корозії. У ґрунтувальні композиції для покриттів на металах додають інгібувальні пігменти, які сповільнюють катодну чи анодну реакції електрохімічної корозії або обидві одночасно [2–4]. Вони слабо розчиняються в місцях дефектів покриття з виділенням протикорозійних іонів у розчин, і формуючи адсорбційну неорганічну плівку на металі, або створюючи умови для локального пасивування кородівної поверхні [5]. Окрім екологічної безпечності та доброї сумісності з поліуретановими та іншими лакофарбовими матеріалами, інгібувальні пігменти на основі фосфатів мають низьку вартість. Після проникнення середовища крізь дефекти поліуретанового покриття до металевої основи такий пігмент повільно гідролізується і, взаємодіючи з іонами металу в корозивному розчині, сприяє утворенню на анодних ділянках металу тривких фосфатних плівок, а на катодних – осадженню слабозчинних гідроксидів. Однак їх інгібувальна ефективність інколи недостатня для захисту сталевих трубопроводів від підплівкової корозії. Тому доцільно розглянути можливість підсилення захисної дії таких пігментів шляхом поєднання в ґрунтувальній композиції з іншим активним протикорозійним компонентом.

Мета дослідження – розробити інгібований поліуретановий ґрунт – суміш модифікованого фосфатного пігменту та порошку мармуру з відходів каменеобробного виробництва, здатний ефективно захищати зварні стики магістральних трубопроводів.

**Матеріали та методи.** Аналіз літературних джерел свідчить, що перспективним інгібувальним пігментом для поліуретанового покриття на сталі 09Г2С може бути цинку фосфат, модифікований 1 mass.% цинку молібдату (відомий під торговою маркою Астігох 106), який ефективніший, ніж традиційний. Доцільно поєднати в одному ґрунті фосфатний пігмент і кальцит, які синергічно взаємодіють між собою [6]. Тому як наповнювач-синергіст використовували відходи переробки мармуру з Новоселицького родовища на Закарпатті, які подрібнювали на планетарному кульовому млині РМ-100 німецької фірми “Retsch” до стану порошка з розмірами крупинок 5...10  $\mu\text{m}$ . Хімічний аналіз порошку досліджували методом енергодисперсної рентгенівської спектроскопії, застосовуючи спектрометр INCA Energy 350 на базі сканівного електронного мікроскопа EVO-40 XVP. Рентгенівське випромінювання збуджували, опромінюючи зразки пучком електронів з енергією 15 kEv. Виявили, що рекомендований наповнювач містить 95 mass.% кальциту – мінералу  $\text{CaCO}_3$  (див. таблицю).

#### Результати хімічного аналізу мармуру

| Елемент, mass.% |       |      |      |      |      |       |      |
|-----------------|-------|------|------|------|------|-------|------|
| C               | O     | Na   | Al   | Si   | K    | Ca    | Fe   |
| 20,20           | 54,86 | 0,22 | 0,19 | 0,64 | 0,20 | 22,96 | 0,70 |

Інгібовані покриття одержували на основі поліуретанового лаку, який складався з акрилополіуретанової основи, аліфатичного ізоціонату та розчинника 1048. Підкладкою для нанесення покриттів слугували пластини зі сталі 09Г2С (50×150× 2 mm), які очищали піскоструменевим методом, знежирювали розчинником і фарбували пневматичним розпилювачем. Покриття наносили в два шари. Перший, ґрунтувальний, містив 6 vol.% модифікованого цинку фосфату, також 6 vol.% порошку мармуру або їх суміш за різних співвідношень. Наповнені модифікованим цинку фосфатом і порошком мармуру ґрунтувальні поліуретанові композиції перетирали в кульовому млині впродовж 24 h. Товщину шару ґрунту на зразках підтримували в межах 50...70  $\mu\text{m}$ . Після підсихання ґрунту до відлипання (стадія I за ДСТУ 4219 [7]) на нього наносили шар поліуретанового лаку товщиною 50...70  $\mu\text{m}$ . Корозивним середовищем слугував слабокислий розчин з рН ~ 4,5 (3,18 mg/l сірчаної кислоти + 4,62 амонію сульфату + 3,20 натрію сульфату + 1,58 азотної кислоти + 2,13 натрію нітрату + 8,48 mg/l натрію хлориду), який імітує дощові опади в промислових районах України.

Захисні властивості інгібованих поліуретанових покриттів вивчали методом електрохімічної імпедансної спектроскопії [8, 9], за яким виявляли зміну параметрів імпедансу системи метал–покрив у широкому діапазоні частот змінного струму; виконували комп’ютерний аналіз імпедансних спектрів і моделювали корозійно-електрохімічну систему метал–покрив–електроліт. Використовували три-електродну комірку, приклеєну до зразка з покритвом, яка складалася з каломельного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого – досліджуваного зразка. Вимірювали за потенціалу відкритого кола, застосовуючи потенціостат-аналізатор частотного відклику Gill AC. Робоча площа зразків 2  $\text{cm}^2$ . У покритвах заздалегідь робили наскрізні дефекти  $\varnothing 1$  mm, щоб виявити захисний ефект від введення інгібіторів. Для моделювання імпедансних спектрів сталі 09Г2С з поліуретановими покриттями використовували еквівалентне електричне коло (рис. 1). Спектри опрацьовували за допомогою комп’ютерної програми.

Рис. 1. Еквівалентне електричне коло, яке моделює корозію м'якої сталі 09Г2С з пошкодженими поліуретановими покриттями: 1 – розчин; 2 – покриття; 3 – дефект; 4 – метал;  $R_s$ ,  $R_{ct}$  – опір електроліту та переносу заряду металу;  $C_{dl}$  – ємність подвійного електричного шару на металі в місці дефекту.

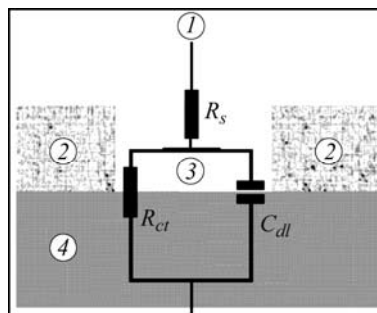


Fig. 1. Equivalent electrical circuit that simulates the corrosion of mild 09Г2С steel with damaged polyurethane coatings: 1 – solution; 2 – coating; 3 – defect; 4 – metal;  $R_s$ ,  $R_{ct}$  – electrolyte resistance and charge transfer of metal;  $C_{dl}$  – capacity of the electric double layer on the metal at the defect site.

Ізоляційні властивості бездефектних покриттів досліджували методом, що базується на зміні ємності та опору захисного полімерного покриття на металі за його витримання в корозивному середовищі. Вимірювали за кімнатної температури приладом Р-5083 за частот змінного струму 0,1; 0,2; 1 і 10 kHz, застосовуючи платиновий протиелектрод, вивчали суцільні покриття та з дефектами (наскрізними отворами  $\varnothing 1$  mm). Площа робочої поверхні зразків  $7 \text{ cm}^2$ .

Захисні властивості інгібованих покриттів перевіряли у вологій камері марки 12 КТВ-0.4-0012 за циклічної дії температури та вологості, моделюючи поведінку покриття на нагрітій ділянці трубопроводу у вологій атмосфері або ґрунті. Випробування відповідають стандарту ISO 6270 [10]. Упродовж 8 h у камері автоматично підтримувалася температура  $50^\circ\text{C}$  і вологість  $\sim 100\%$ . Оскільки на нагрітих зразках конденсувалася водяна пара, камеру впродовж 16 h осушували, а температуру знижували до кімнатної. Далі покриття випробовували 30 days у камері тепла та вологи, в якій циркуляцію повітря підтримували вентилятором, щоб забезпечити рівномірність температури. Для пришвидшення випробувань та ініціювання дії інгібіторів у покриттях скальпелем наносили надрізи довжиною 50 mm, а також уздовж сталеві пластина з поліуретановим покриттям. Після випробування зразки витримували 24 h і оптичним мікроскопом Stemi 2000-C оцінювали ступінь підплівкої корозії їх поверхні.

**Результати та їх обговорення.** Маловуглецева трубна сталь 09Г2С у слабкокислотному середовищі швидко кородує. При цьому на її поверхні утворюється несцільна плівка продуктів корозії, яка недостатньо зчеплена з металом і має погані бар'єрні характеристики. Для ефективного протикорозійного захисту сталі доцільно одночасно використовувати інгібувальні пігменти та мінеральні наповнювачі, зокрема, дрібнодисперсний порошок мармуру.

Значення потенціалу корозії сталевих зразків у слабкокислотному середовищі з витяжками модифікованого цинку фосфату та порошку мармуру знаходяться вище  $-550 \dots -650 \text{ mV}$ , що властиво їй у неінгібованому розчині та свідчить про переважальний анодний контроль корозії металу. За їх співвідношення 2:1 ця композиція найбільше з усіх середовищ зсуває потенціал сталі в бік позитивних значень. Тому можна припустити, що поверхня металу тут пасивується сильніше.

Для оцінки механізму та ефективності інгібування корозії сталі у витяжках модифікованого цинку фосфату, порошку мармуру та їх сумішей виконали потенціодинамічні поляризаційні дослідження. Форма вольтамперних залежностей вказує на мішаний контроль корозії сталевих зразків у всіх розчинах, особливо з підвищенням вмісту порошку мармуру. У розчинах, інгібованих модифікованим фосфатом і порошком мармуру, анодні та катодні струми суттєво менші, ніж в інгібованих одинарними сполуками.

Табелевські ділянки поляризаційних залежностей обробляли методом лінійної екстраполяції (рис. 2). Встановили, що струм саморозчинення сталі найменший за співвідношення цинкофосфатного пігмента та природного мармуру 3:2 (0,75:0,5g/l).

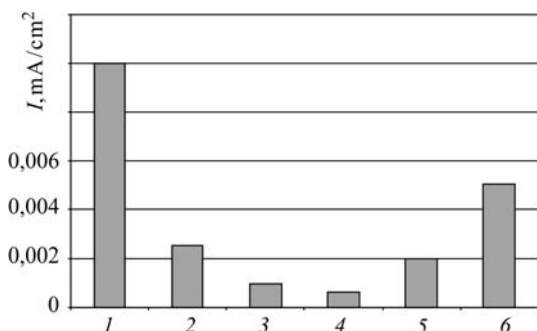


Рис. 2. Густина струму корозії малоуглецевої сталі 09Г2С після 6 h витримування: 1 – у слабокислому дощовому розчині; 2 – у витяжках 1 g фосфату; 3 – 0,25 g мармуру + 0,5 g фосфату; 4 – 0,75 g мармуру + 0,5 g фосфату; 5 – 2 g мармуру + 0,5 g фосфату та 6 – 1 g мармуру в 1 літрі дощового розчину.

Fig. 2. The value of corrosion current density of mild 09Г2С steel after 6 h exposure: 1 – in acid rain solution; 2 – in acid rain 1 g/l phosphate; 3 – 0.25 g/l phosphate and 0.5 g/l marble; 4 – 0.75 g/l marble and 0.5 g/l phosphate; 5 – 2 g/l marble and 0.5 g/l phosphate and 6 – 1 g/l marble.

Слід зауважити, що корозія сталі в неінгібованому слабокислому середовищі майже на порядок інтенсивніша. Взяті окремо цинку фосфат і порошок мармуру не такі ефективні, як їх суміш, що можна пояснити підсиленням протикорозійного ефекту цинку фосфату внаслідок підлужнення корозивного середовища у витяжці кальциту. Зі зростанням рН корозивного розчину пасивація сталі полегшується, а отже, аналогічна захисна дія досягається за меншої кількості фосфатного інгібітора.

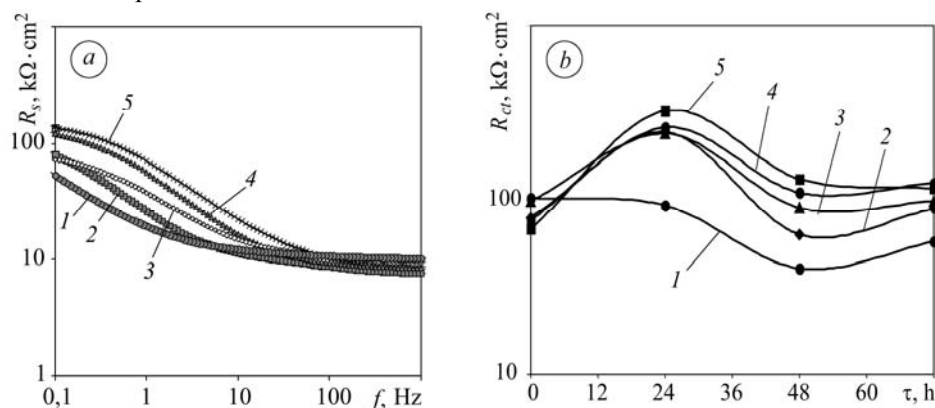


Рис. 3. Спектральні імпедансні діаграми Бодє та часові залежності опору переносу заряду для малоуглецевої сталі 09Г2С з пошкодженими поліуретановими покриттями після 48 h витримування у слабокислому дощі: 1 – неінгібований покриття; з додаванням: 2 – 6 vol.% порошку мармуру; 3 – 6 vol.% модифікованого цинку фосфату; 4 – 4 vol.% порошку мармуру + 2 vol.% модифікованого цинку фосфату; 5 – 3 vol.% порошку мармуру + 3 vol.% модифікованого цинку фосфату.

Fig. 3. Bode impedance diagrams and time dependences of charge transfer resistance for mild 09Г2С steel with damaged polyurethane coatings after 48 h exposure in acid rain: 1 – uninhibited coating; with addition: 2 – 6 vol.% of marble powder; 3 – 6 vol.% of modified zinc phosphate; 4 – 4 vol.% of marble powder + 2 vol.% of modified zinc phosphate; 5 – 3 vol.% of marble powder + 3 vol.% of modified zinc phosphate.

Встановлено (рис. 3a), що опір електроліту (за частоти струму 1 kHz) у корозійних комірках з неінгібованим та інгібованими покриттями різниться несуттєво.

Однак дещо нижчий за контакту корозивного розчину з інгібованими поліуретановими покриттями, що вказує на перехід у середовище незначної кількості іонів, які входять до складу модифікованого цинку фосфату та мармуру. Зі зменшенням частоти прикладеного струму модуль імпедансу захищених зразків зростає, причому найменше з неінгібованим покритвом.

Далі за модулем імпедансу йдуть зразки покриттів з 6 vol.% модифікованого цинку фосфату та 6 vol.% порошку мармуру. Найвищі значення імпедансу має сталь з покритвом, що містить 6 vol.% їх суміші. Тут модуль імпедансу в 3–5 разів перевищує значення, одержане для фосфатовмісного покриття. Враховуючи, що за більшої протикорозійної ефективності покриття з сумішшю інгібіторів вміст  $Zn_3(PO_4)_2$  у ньому лише 50% від звичайного вмісту цього пігмента, можна дійти висновку про синергізм взаємодії пари модифікований цинк фосфат–порошок мармуру.

Упродовж випробувань опір переносу заряду немодифікованого поліуретанового покриття найнижчий і знаходиться на рівні  $50\text{--}80\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$  (рис. 3b), а після додавання порошку мармуру та модифікованого цинку фосфату істотно збільшується. Найбільше – для покриття, який містив 6 vol.% суміші модифікованого цинку фосфату та порошку мармуру, взятих за співвідношення 1:1.

Ємність подвійного шару зразків з пошкодженими поліуретановими покриттями без інгібованих додатків найвища та зростає впродовж 24 h експозиції в слабокислomu середовищі з  $9,0\cdot 10^4$  до  $3,0\cdot 10^5\text{ pF/cm}^2$  (рис. 4). Це свідчить про розширення площі підплівкової корозії сталі. Далі вона дещо зменшується через утворення біля дефекту скупчень заліза гідроксиду та блокування ними електрохімічно активної поверхні металу. Після додавання до покриття 6 vol.% інгібувальних пігментів ємність  $C_{dl}$  зразків зменшується в 3–6 разів. Найвідчутніше, коли застосовують композиції цинкофосфатного пігменту та дрібнодисперсного мармуру (рис. 4, криві 4 і 5). Тоді ємність подвійного шару знаходиться на рівні  $5,0\cdot 10^4\text{--}8,0\cdot 10^4\text{ pF/cm}^2$  і під час випробувань практично не міняється, що вказує на пасивацію поверхні металу в околі наскрізного дефекту. Отже, наповнюючи поліуретановий покрив композицією модифікованого цинку фосфату з порошком мармуру, можна поліпшити його захисні властивості та послабити схильність сталевого субстрату до підплівкової корозії.

Рис. 4. Часові залежності ємності подвійного шару маловуглецевої сталі 09Г2С з пошкодженими поліуретановими покриттями в слабокислomu дощі: 1 – покриття неінгібований і з додаванням; 2 – 6 vol.% порошку мармуру; 3 – 6 vol.% модифікованого цинку фосфату; 4 – 4 vol.% порошку мармуру + 2 vol.% модифікованого цинку фосфату; 5 – 3 vol.% порошку мармуру + 3 vol.% модифікованого цинку фосфату.

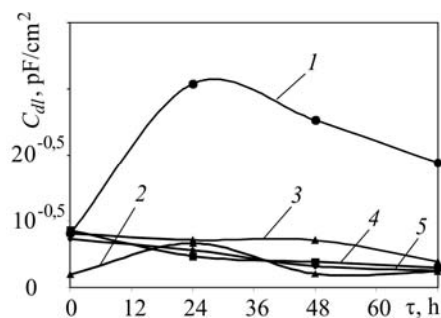


Fig. 4. Time dependences of a double layer capacitance of mild 09Г2С steel with damaged polyurethane coatings in acid rain solution: 1 – uninhibited coating and with addition: 2 – 6 vol.% marble powder; 3 – 6 vol.% of modified zinc phosphate; 4 – 4 vol.% marble powder + 2 vol.% of modified zinc phosphate; 5 – 3 vol.% marble powder + 3 vol.% of modified zinc phosphate.

Кінетичні залежності опору від часу (частота 1 kHz) непошкоджених інгібованих покриттів (рис. 5a) засвідчують стабільність їх бар'єрних характеристик під час випробувань у слабокислomu середовищі впродовж 100 days. Захисні властивості практично всіх розроблених покриттів сумірні, а їх опір у слабокислomu до-

щі знаходиться на рівні 10...40  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Найкращі параметри імпедансу зафіксовано для покриттів, інгібованих оптимальною сумішшю модифікованого цинку фосфату та порошку мармуру (рис. 5а, крива 7). Встановлено, що модифікований цинкофосфатний пігмент незначно зменшує активний електричний опір поліуретанового покритву на сталі порівняно з неінгібованим. Значення опору знаходяться на рівні 10  $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ . Після додавання 6 vol.% порошку мармуру опір покритву підвищується до  $\sim 35 \text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$ , імовірно, через слабку розчинність мармурового наповнювача.

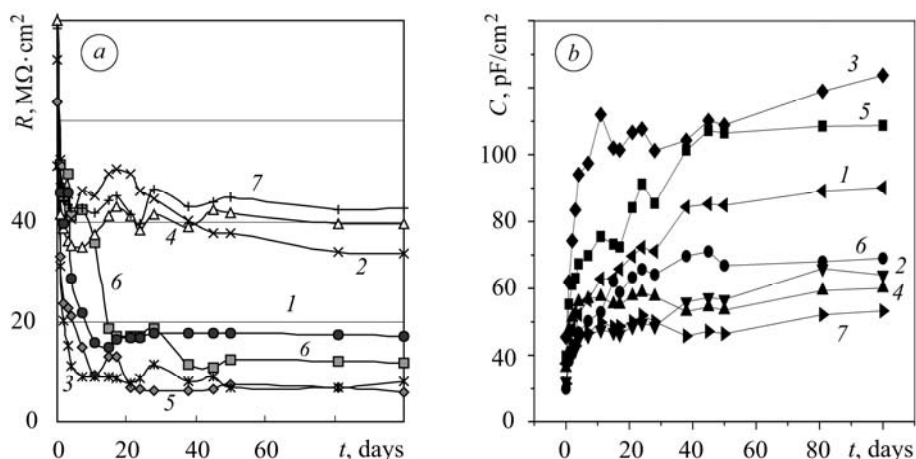


Рис. 5. Зміна опору (а) змінному струмові та ємності (b) (1 kHz) зразків сталі 09Г2С з поліуретановими покриттями у слабокислому дощі: 1 – неінгібований і з додаванням: 2 – 6 vol.% порошку мармуру; 3 – модифікованого цинку фосфату; 4–7 – суміші порошку мармуру + модифікованого цинку фосфату (4 – 4 + 2; 5 – 3 + 3; 6 – 2 + 4 та 7 – 3,6 + 2,4 відповідно).

Fig. 5. Change of the alternating current resistance (a) and capacity (b) (1 kHz) of 09Г2С steel specimens with polyurethane coatings in acid rain: 1 – uninhibited coating and with addition: 2 – 6 vol.% powder of marble; 3 – modified zinc of phosphate; 4–7 – mixtures of marble powder + modified zinc phosphate (4 – 4 + 2; 5 – 3 + 3; 6 – 2 + 4 and 7 – 3.6 + 2.4 accordingly).

Незважаючи на відмінності в абсолютних значеннях, опір стабільний упродовж випробувань для всіх варіантів покриттів, що свідчить про відсутність підпльккової корозії субстрату. Різницю може зумовити відмінність значень питомих діелектричних характеристик їх мінеральних складників.

Часові залежності ємності поліуретанових покриттів за частоти 1 kHz обернено пропорційно корелюють із залежностями їх активного опору (рис. 5b). При цьому ємність покриттів, модифікованих цинку фосфатом, незначно перевищує значення  $110 \text{pF}/\text{cm}^2$ , а покритву, наповненого лише порошком мармуру, знаходиться на рівні  $50 \text{pF}/\text{cm}^2$ . Ємність неінгібованих покриттів та інгібованих сумішшю цинк фосфат–мармур становить  $60\text{...}80 \text{pF}/\text{cm}^2$ .

У перші 10 days ємність зразків з інгібованими грунтами підвищується через проникнення компонентів середовища в мікропори полімерного покритву. Далі стабілізується та знаходиться в допустимих межах для збереження захисних властивостей (рис. 5b): не перевищує  $1000 \text{pF}/\text{cm}^2$ , що пропонують [2] як граничний критерій для оцінки захисних характеристик лакофарбових покриттів. Найнижчу ємність мають покритви з оптимальним варіантом суміші модифікованого цинку фосфату та порошку мармуру.

Водночас відомий критерій оцінки захисних властивостей полімерних покриттів за зміною опору та ємності зразків залежить від частоти змінного струму. Згідно з ним покритвам з високими захисними характеристиками властива несут-

тева зміна ємності, тоді як опір обернено пропорційний до зміни частоти. Під час погіршення захисних властивостей з частотою змінного струму відчутно змінюється ємність, а опір не залежить від неї. Частотні та кінетичні залежності цих параметрів імпедансу захищеного металу визначають інтенсивність дифузії в полімерний шар корозійно-активних іонів і молекул води, вимивання розчинних компонентів і підплівкову корозію [10].

Встановлено чітку обернено пропорційну залежність опору покритву, інгібованого порошком мрамору та модифікованим цинку фосфатом (рис. 6а), від частоти, що підтверджує його високі протикорозійні характеристики. Пористість покриттів незначна, середовище практично не проникає до поверхні сталі та менше поглинає його, тому покритви мають поліпшені захисні властивості.

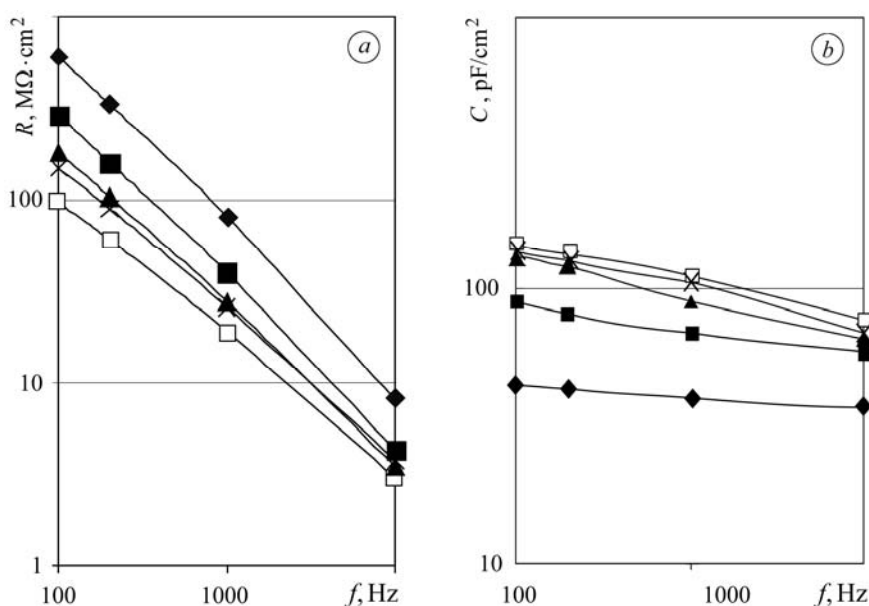


Рис. 6. Частотні залежності опору змінному струму (а) та ємності (б) покриттів із сумішшю модифікованого цинку фосфату та мрамору на початку (◆) і після 7 (■); 24 (▲); 45 (×) і 100 (□) days витримування в слабкислому дощі.

Fig. 6. Frequency dependences of the alternating current resistance (a) and capacity (b) of coatings with mixture of the modified zinc phosphate and marble at the beginning (◆) and after 7(■); 24 (▲); 45(×) and 100(□) days of exposure in acid rain.

Ємність покритву практично не залежить від частоти змінного струму в інтервалі 1...100 days, хоча дещо підвищується за довготривалої дії слабкислого дощу (рис. 6b). Очевидно, що тут важливу роль відіграють бар'єрні властивості поліуретанового в'язучого, який володіє підвищеною хімічною тривкістю. За сумісної дії грунт і зовнішній шар покритву підсилюють один одного, що підтверджують результати ємнісно-омічного методу. Тому такі покритви ефективніші.

Випробуваннями поліуретанових покриттів на нормальний відрив встановлено, що після 60 days перебування в слабкислому дощі їх адгезія знижується в допустимих межах, не досягаючи критичних значень. Покритв зі суміші модифікованого цинку фосфату та порошку мрамору має найвищі значення водотривкості адгезії як у непошкодженому стані, так і з наскрізним дефектом.

Захисну дію лакофарбових покриттів визначають два чинники: механічна ізоляція поверхні металу від зовнішнього середовища та хімічна взаємодія компонентів покритву з поверхнею металу. Ізолювати поверхню можна тоді, коли лако-

фарбовий покрив суцільний, без пор, матеріал покриву не набухає у воді, газо- та водонепроникний і покрив міцно зчеплений з поверхнею металу. На практиці цього досягають, наносячи на зовнішню поверхню труби достатньо товстий шар основного поліуретанового покриву.

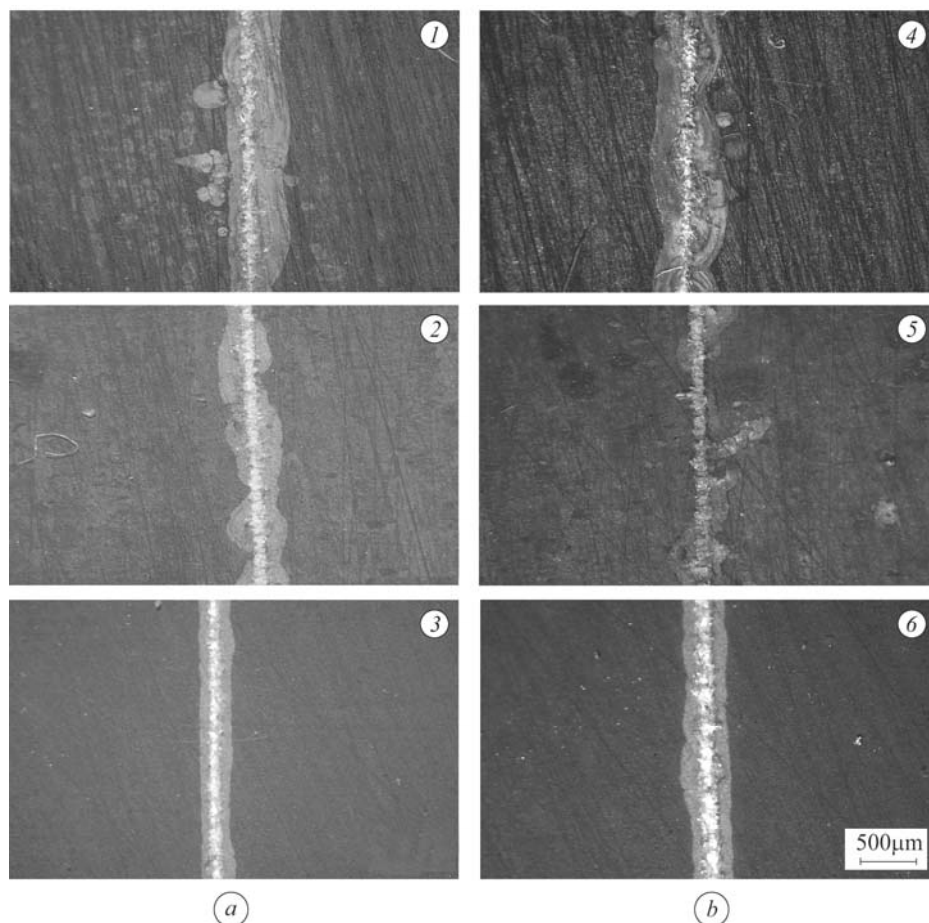


Рис. 7. Оптичні мікрофотографії поверхні сталевих зразків з поліуретановими покривами з надрізами після витримування 15 (а) і 30 days (b) в камері тепла та вологи (за 50°C та ~100% вологості): 1, 4 – покрив без пігментів; 2, 5 – з мармуром і 3, 6 – зі сумішшю модифікованого цинку фосфату та мармуру.

Fig. 7. Optical micrographs of the surface of steel specimens with polyurethane coatings with cuts after exposure for 15 (a) and 30 days (b) in heat and moisture chamber (at 50°C and ~100% moisture): 1, 4 – coating without pigments; 2, 5 – with marble; 3, 6 – with a mixture of modified zinc phosphate and marble.

Однак і поліуретанові покриви з часом втрачають свої бар'єрні властивості. На них виникають пори, наскрізні дефекти, погіршується адгезія, спостерігається катодне відшарування, особливо під час нанесення в польових умовах. Цьому додатково сприяє електрохімічно гетерогенна структура металу на ділянці зварного шва. Візуально корозія зразка зі сталі 09Г2С з пошкодженим поліуретановим покривом протікає так. За відсутності у покриві інгібіторів волога, потрапляючи на метал крізь тріщинки та пори, викликає роботу гальванічного елемента, анодом якого є поверхня металу в місці дефекту, а катодом – поверхня з пухирями внаслідок проникнення води та кисню. У результаті такої електрохімічної гальванічної взаємодії на металі розвивається підплівкова корозія. Оскільки її продукти займа-



ють більший об'єм, ніж сам зруйнований метал, то покритв анодно відшаровується (anodic undermining) [11].

Дослідження в камері тепла та вологи виявили (рис. 7), що після 15 та 30 days на поверхні сталі 09Г2С в околі наскрізного надрізу в неінгібованому поліуретановому покритві зароджуються продукти корозії від темно-жовтого до коричневого кольору та він відшаровується від сталевий підкладки приблизно на 500  $\mu\text{m}$  в обидва боки від надрізу. Покритв, наповнений 6 vol.% порошку мармуру, кородує слабше. Найбільш корозійнотривкі зразки з поліуретановим покритвом зі суміші порошку мармуру та модифікованого цинку фосфату. Після витримування 30 days корозія в місці надрізу не розвивалася, що підтверджує високі його захисні характеристики.

Синергізм захисної дії суміші модифікованого цинку фосфату та порошку мармуру в поліуретановому покритві на маловуглецевій сталі 09Г2С можна пояснити легким підлужненням середовища поблизу його дефекту внаслідок підрозчинення кальциту й, відповідно, створенням умов для пасивації поверхні металу та підсилення захисного ефекту від модифікованого цинку фосфату. Іони кальцію – похідні з кальциту – можуть зміцнювати цинкофосфатну конверсійну плівку на сталі біля дефекту покритву.

## ВИСНОВКИ

Виявлено, що витяжка інгібувальної композиції на основі модифікованого цинку фосфату та дрібнодисперсного мармуру зменшує корозійне розчинення сталі 09Г2С, гальмує катодну та анодну реакції. Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії встановлено, що така композиція суттєво гальмує корозію сталі в околі наскрізного дефекту поліуретанового покритву, що проявляється в збільшенні опору переносу заряду та зменшенні ємності подвійного шару.

Поєднуючи комплексний пігмент модифікованого цинку фосфату та кальцит у вигляді дрібнодисперсного порошку мармуру в складі поліуретанового ґрунту, можна суттєво поліпшити його захисні властивості завдяки ефекту синергізму. Наповнення поліуретанового ґрунту цією сумішшю зменшує підплівкову корозію та забезпечує стабільність його адгезії на ділянках зварних стиків металоконструкцій магістральних газопроводів.

*РЕЗЮМЕ.* Разработан новый полиуретановый грунт с высокой адгезией для защиты участков сварных соединений магистральных трубопроводов в трассовых условиях. Используются современные методы исследования – электрохимическую импедансную спектроскопию и сканирующую электронную микроскопию. Установлено, что вытяжка порошка мрамора блокирует анодные реакции на поверхности трубной стали 09Г2С. Вместе с цинк фосфатом она образует эффективный ингибитор коррозии смешанного типа в слабокислом дожде. Выявлено, что под воздействием экстракта ингибирующей композиции мрамор–цинк фосфат сопротивление переносу заряда возрастает в 5–10 раз в зависимости от соотношения модифицированного фосфата, наполнителя и периода экспозиции. На поверхности металла формируется устойчивая защитная пленка комплексных фосфатов. Наполнение полиуретанового грунта этой смесью ингибиторов перспективно для обеспечения стабильности его адгезии на участках сварных стыков и металлоконструкций магистральных газопроводов.

*SUMMARY.* A new polyurethane primer with high adhesion for protection of pipelines welded joints in field conditions was developed. Modern research methods were used, namely: an electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy. It is established that the extract of marble powder inhibits the anodic reaction on the surface of 09Г2С steel pipe. It forms together with zinc phosphate the effective steel corrosion inhibitor in acid rain. It was established that charge transfer resistance of 09Г2С pipe steel increases due to the influence of extract of the inhibiting composition “marble–zinc phosphate” in 5–10 times depending on the phosphate/filler ratio and exposure time. Corrosion resistant film of complex phosphates is

formed on the metal surface. Filling of polyurethane primer with the mixture of inhibitors is promising for providing stability of its adhesion to welded joints and steel constructions of main pipelines.

**Робота виконана за фінансової підтримки комплексної програми наукових досліджень НАН України “Ресурс”, “Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин”, проект № 3.5 “Розробка поліуретанового ґрунту з високою адгезією для захисту ділянок зварних з’єднань магістральних трубопроводів у трасових умовах”.**

1. Мазур И. И., Иванцов О. М. Безопасность трубопроводных систем. – М.: Недра, 2005. – 1102 с.
2. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
3. Патент на корисну модель UA № 42045. Поліуретанова ґрунтувальна композиція / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, І. П. Гніп та ін. – Опубл. 25.06.2009; Бюл. №12.
4. Патент на корисну модель UA № 21292. Ґрунтувальна композиція / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, Л. М. Білий та ін. – Опубл. 15.03.2007; Бюл. № 3.
5. Інґібовані покриття на поліуретановій основі для проблемних ділянок магістральних газопроводів / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, Л. М. Білий та ін. // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин. – К.: Ін-т електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2009. – С. 144–148.
6. Kalendova A. Comparison of the efficiencies of anticorrosive pigments based on phosphate // Pigment&Resin Technology. – 2002. – **31**, № 6. – P. 381–388.
7. Walter G. W. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals // Corr. Sci. – 1986. – **26**, № 9. – P. 681–703.
8. Taylor S. R. Assessing the moisture barrier properties of polymeric coatings using electrical and electrochemical methods // IEEE Transactions on Electrical Insulation. – 1989. – **24**, № 5. – P. 787–806.
9. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
10. Стандарт ISO 6270-2:2005. Краски и лаки. Определение влагостойкости. – Опубл. 30.06.2005. – 14 с.
11. Schweitzer P. A. Corrosion of linings and coatings. Cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 434 p.

Одержано 09.04.2013