

## ПРОКОРОДОВАНИЙ МЕТАЛ І ЯК ЙОГО ЗАХИСТИТИ ЛАКОФАРБОВИМ ПОКРИТТЯМ

*Проанализированы причины снижения срока защитного действия лакокрасочных покрытий, нанесенных на прокорродировавшую поверхность, и пути инертизации слоя ржавчины. Показано, что для эффективного воздействия на ржавчину с целью снижения химической активности необходимо растворить ее составляющие с низкой стабильностью и связать освобожденные катионы металла в нерастворимые комплексные соединения. Косточковое растительное сырье может быть использовано в качестве основы для создания эффективного антикоррозионного наполнителя для лакокрасочных покрытий, предназначенных для защиты прокорродировавшей металлической поверхности.*

*Проаналізовані причини зниження терміну захисної дії лакофарбових покриттів, нанесених на прокородовану поверхню та шляхи інертизації шару іржі. Показано, що для ефективного впливу на іржу з метою зниження хімічної активності потрібно розчинити її складові з низькою стабільністю та зв'язати звільнені катіони Ферума в нерозчинні комплексні сполуки. Кісточкова рослинна сировина може бути використано в якості основи для створення ефективного антикорозійного наповнювача для лакофарбових покриттів, що призначені для захисту прокородованої металевої поверхні.*

*The reasons of decrease of term of paint varnish materials protective action put on rusted surface, and way of a rust layer decrease of activity are analyzed. Is shown, that for effective influence on a rust with the purpose of decrease of chemical activity it is necessary to dissolve its low stability components with and to connect released cations of metal into insoluble complex connections. Stone vegetative raw material can be used as a basis for creation of effective anticorrosive filler for paint varnish coatings intended for protection rusted metal surface.*

Лакофарбові покриття (ЛФП) завдяки економічності, зручності і простоті нанесення та достатній стійкості при експлуатації є поширеним засобом захисту чорних металів від корозії.

### Наукові аспекти захисту металу від корозії лакофарбовими покриттями

Вважають, що лакофарбова плівка захищає метал за рахунок впливу на механізм і на кінетику процесу корозії металу. Ефективність цього захисту визначається наступними факторами: механічною ізоляцією металу від агресивного середовища; адгезією, що перешкоджає утворенню нової фази (іржі) на межі розділу метал – плівка; гальмуванням електродних реакцій, що зумовлюють корозійний процес; структурними перетвореннями в плівках, що визначають властивості покриттів [1].

Протикорозійна тривкість покриттів за рахунок механічної ізоляції металу забезпечується відсутністю пор у плівці, її непроникністю для води, кисню та йонів електролітів. В той же час, відомо, що практично через всі покриття вода і кисень проникають до поверхні металу за короткий час,

причому у кількості, достатній для утворення продуктів корозії. Тому ізоляція металу не може бути головним фактором в захисті металу. Авторами [2] обґрунтована значно більша роль в захисній дії покриттів адгезії, ніж проникності плівки, як фактора, що перешкоджає гальмуванню анодної реакції корозії і утворенню нової фази (іржі) на межі метал – плівка.

Поверхня металу за своєю природою є гідрофільною, і, як правило, містить як фізично, так і хімічно адсорбовану воду. При цьому, залежно від вологості повітря та адсорбційної здатності металу на поверхні металу можуть утримуватися до декількох десятків моношарів води. Із врахуванням присутності на поверхні металу значного шару сорбованої води можна допустити, що контакт полімеру відбувається не тільки з металом, а також з адсорбованим шаром води, а це викликає зниження адгезії. Саме тому наявність на поверхні металу молекул води, здатної до гідролізу плівкоутворювача, є основною причиною зниження адгезії покриттів, особливо в процесі їх експлуатації у вологих середовищах.

Максимальна стійкість лакофарбових покриттів досягається при нанесенні їх на очищені від продуктів корозії металеві поверхні. Але, сталь термодинамічно нестійка і на повітрі швидко кородує. Тому, в умовах ремонтних робіт жорстке дотримання вимог по підготовці металеві поверхні неможливо. А самі лакофарбові матеріали наносять на металеву поверхню із тонкими шарами іржі, яка, в свою чергу, є гігроскопічною і додатково утримує корозійно агресивні компоненти (кисень, вологу, агресивні гази). Наявність цих складових корозійного механізму, необхідних для протікання електрохімічних реакцій, призводить до того, що навіть під лакофарбовим покриттям зростання іржі не припиняється.

Основними компонентами іржі в електролітах в умовах доступу кисню є продукти повного окиснення заліза – гетит ( $\alpha$ -FeOOH), лепідокрокіт ( $\gamma$ -FeOOH), а також невелика кількість магнетиту, що утворюється на поверхні металу при нестачі кисню. На відміну від основних компонентів іржі  $\gamma$ - і  $\alpha$ -FeOOH, магнетит є нестабільною фазою. В присутності кисню він здатний перекристалізовуватися в гідроксид Ферума (III). Але найбільш небезпечною фазою з декількох причин є аморфний гідроксид Fe(OH)<sub>3</sub>. Проблема полягає у тому, що з часом він здатний перетворюватися на кристалічні продукти із значним скороченням питомого об'єму.

При нанесенні лакофарбового покриття по іржавій металевій поверхні умови його утворення і експлуатації значно змінюються. Адгезію такого покриття визначатиме адгезія самого шару іржі до металу і зв'язок з нею лакофарбового матеріалу. Саме зростання іржі на поверхні металу під лакофарбовою плівкою є причиною значного зниження терміну захисної дії лакофарбових покриттів.

Кукурс О. і його колеги [3] позначають декілька причин, які викликають передчасне руйнування покриттів, що наносяться по іржі. По-перше, дегідратація аморфного гідроксиду і кристалізація гетиту приводить до

значних структурних змін в шарі іржі, які супроводжуються перетвореннями кристалічного шару в пухкий порошок продуктів корозії. За рахунок зменшення питомого об'єму іржі до 15-20% відбувається розшарування іржі (на відстані 10 мкм від поверхні металу), яке приводить до втрати адгезії покриття. Крім того, за місцем агресивних включень можливе утворення локальних вогнищ корозії (“сульфатних гнізд”, заповнених сольовими розчинами).

Традиційні ґрунтові лакофарбові покриття містять спеціально підібраний набір пігментів та наповнювачів (наприклад, хроматів, фосфатів, боратів, феритів і ін), які, за рахунок адсорбції їх водорозчинних іонів, здатні до гальмування підплівкових корозійних процесів на поверхні очищеного металу. При нанесенні на іржу такі покриття не можуть виконувати свої функції через блокування металевої поверхні продуктами атмосферної корозії. **Тому традиційні лакофарбові покриття не можуть використовуватися для захисту від корозії заіржавілих металевих поверхонь.**

Отже, базуючись на особливостях механізму утворення іржі та її зростання в процесі експлуатації покриття, що нанесене на прокородовану поверхню, стає зрозумілим, що край необхідним є розробка спеціальних методів впливу на іржу. Це може бути досягнуто попередньою обробкою іржі розчинами перетворювачів іржі або введенням в покриття спеціальних хімічно активних речовин по відношенню до продуктів корозії.

Історично першим виник спосіб обробки прокородованої металевої поверхні водорозчинними композиціями перетворювачів іржі (або, як їх називали модифікаторами), які не завжди давали позитивні результати. Нестабільний перетворюючий ефект цих матеріалів був пов'язаний з невідповідністю кількості кислот і іржі на поверхні металу, що захищається. При малій товщині шару іржі надлишок кислотності цих композицій призводив до передчасного виходу покриттів з ладу. Крім того, при застосуванні рідких складів збільшувалася трудомісткість робіт, будучи досить токсичними вони вимагали певних заходів безпеки. При цьому, ґрунтувальні лакофарбові матеріали з перетворюючими властивостями мають значні переваги. При нанесенні ґрунтовок першим шаром по іржавому металу окремої обробки, окрім попереднього зняття рихлих продуктів корозії, не потрібно. Ставлення при роботі з ґрунтами-перетворювачами іржі аналогічно традиційним лакофарбовим матеріалам. Вартість обробки такими складами не перевищує вартості робіт по очищенню металевої поверхні від іржі.

Ґрунти-перетворювачі іржі, які останнім часом з'явилися на ринку лакофарбової продукції, набули широкого поширення завдяки простоті нанесення і достатньо високій антикорозійній ефективності, що дозволяє забезпечити якісну антикорозійну обробку заіржавілих металевих поверхонь (в польових умовах, в важкодоступних місцях, при висотних роботах на монтажі та ремонті металоконструкцій, тощо). У зв'язку з цим

ґрунти-перетворювачі на сьогодні займають гідне місце на ринку лакофарбової продукції.

Але, для виготовлення таких ґрунтових покриттів для фарбування іржі, зарубіжними виробникам лакофарбової продукції досить часто використовуються токсичні хімічні добавки, які, при руйнуванні цих покриттів, забруднюють навколишнє середовище.

Метою досліджень автора було створення ефективних та екологічно безпечних протикорозійних складових (наповнювачів) покриттів, призначених для введення в рецептури лакофарбових ґрунтувальних матеріалів для нанесення по іржі.

#### **Характеристика сировини для протикорозійного наповнювача в лакофарбові покриття, що наносяться на іржу**

Першими протикорозійними наповнювачами такого типу (або порошковими перетворювачами іржі) були добавки на основі лігніну гідролізного, багатотоннажного відходу гідролізної промисловості України. Але в 90-х роках всі три гідролізних заводи (Запорізький, Миколаївський, Верхньодніпровський) були зупинені, тому свіжий лігнін, що використовувався для виробництва перетворювачів, сьогодні відсутній. В той же час, лакофарбова промисловість постійно отримувала заявки на виготовлення лакофарбових матеріалів для захисту від корозії прокородованих металевих поверхонь. Тому, актуальною задачею був терміновий пошук альтернативної лігніну сировини.

Оскільки гідролізний лігнін є відходом переробки рослинної сировини, то, в першу чергу, увагу заслуговували багатотоннажні відходи рослинного походження. Так, через сприятливі кліматичні умови в Україні достатньо розвинена харчова промисловість, що переробляє у великих кількостях фрукти (персика, абрикоса, вишні), ягоди (виноград), горіхи, відходами яких є кісточки та шкаралупа.

Деякі з цих відходів (шкаралупа горіхів, кісточка персику та абрикосу) раніше використовували при виготовленні лакофарбових покриттів, але, через відсутність знань про їх хімічну природу, тільки в якості інертних наповнювачів. В той же час, ця рослинна сировина дуже багата на хімічно активні органічні сполуки, які містяться в екстрактивній частині (від 3 до 12%) [4].

Вперше власними дослідженнями був докладно вивчений хімічний склад екстрактивної частини вказаних кісточкових відходів. Мас-спектральним аналізом встановлено, що в кісточковій сировині містяться такі класи органічних сполук, як аліфатичні жирні кислоти і альдегіди, похідні фенолу, гваяколу і пірокатехіну, ароматичні та сульфурвмісні сполуки [5]. Усереднені дані про вміст екстрактивних речовин в кісточках представлені на рис. 1.

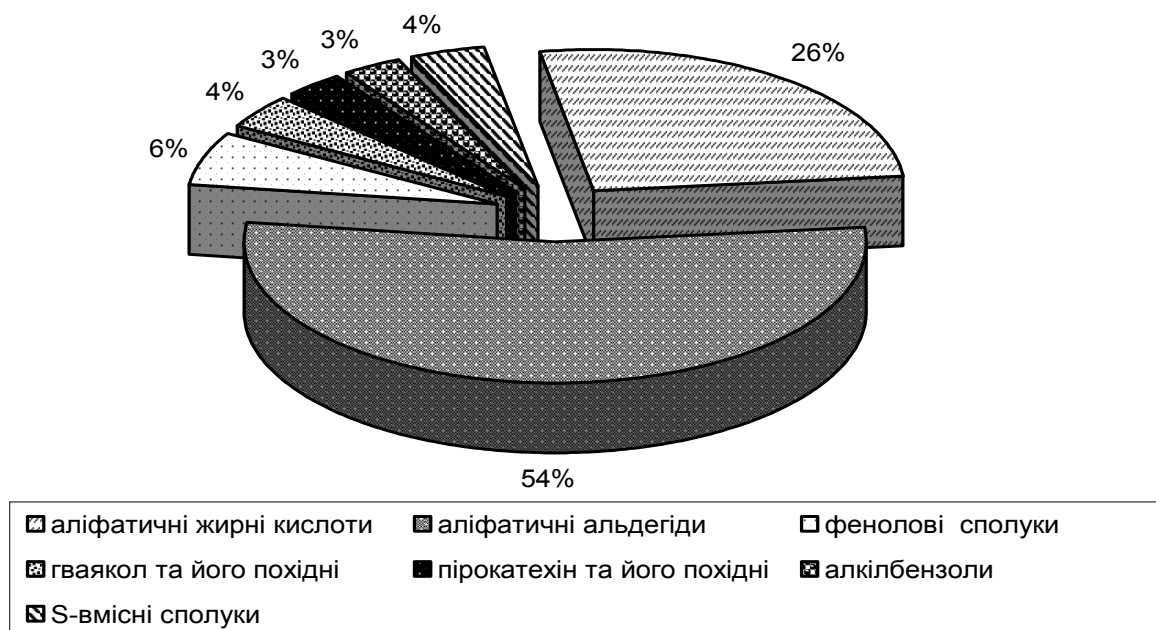
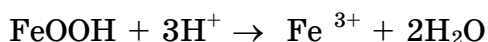


Рисунок 1 - Діаграма розподілу основних типів сполук у водних екстрактах кісточкових порошків

В той же час, вивчення фізико-хімічних властивостей кісточкових екстрактів показує, що вони досить сильно відрізняються один від одного.

#### Природа механізму «перетворюючої» дії кісточкової сировини

Найбільш хімічно активними в екстрактах є жирні кислоти та похідні пірокатехіну. Особливістю ряду аліфатичних жирних кислот є той факт, що із зростанням молекулярної маси змінюються і їх властивості. Так, низькомолекулярні жирні кислоти (кількість атомів Карбону в молекулі жирної кислоти до 3) хімічно агресивні і здібні розчинювати оксиди металів за реакцією:



Навпаки, високомолекулярні жирні кислоти є відомими інгібіторами корозії, які за рахунок адсорбції на поверхні розділу метал - розчин ефективно захищають метал в агресивних середовищах. Маючи здатність до асоціювання між собою, високомолекулярні жирні кислоти можуть формувати щільні поверхневі плівки за рахунок утворення водневих зв'язків між атомами Оксигену або Нітрогену (в кісточках присутні амінокислоти), з яких хоча б один має вільну електронну пару (рис.2.) [6].

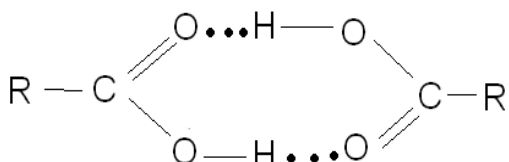


Рисунок 2 - Схема утворення водневих зв'язків між молекулами жирних кислот

Тобто, високомолекулярні жирні кислоти кісточкової сировини можуть блокувати іржу від кисню та води.

Таким чином, співвідношення високо- і низькомолекулярних жирних кислот в кісточковій сировині може відігравати суттєву роль в інертизації іржі, яка може відбуватися тільки за умови часткового розчинення нестабільних оксидів заліза іржі. Причому «не перетворені» стабільні оксиди Феруму не будуть впливати на хімічну активність шару іржі.

Важливим моментом при інертизації продуктів атмосферної корозії є необхідність забезпечення процесу звільнення катіонів металу, які в подальшому можуть бути використані при утворенні стабільних хімічних сполук. Отже, «перетворююча» дія кісточкової сировини передбачає, перш за все, розчинення нестабільних складових іржі з метою подальшого утворення більш стабільних сполук.

Слід відмітити, що наявність в кісточковій сировині органічних сполук дозволяє досить «лагідно» перетворювати іржу на поверхні металу на відміну від механізму дії перетворювачів іржі, виготовлених на основі ортофосфорної кислоти. Остання дуже агресивна і може утворювати не тільки стабільні, але і розчинні фосфати Ферума, що призводить до різкого зменшення перетворюючого ефекту таких композицій.

Розподіл жирних кислот в екстрактивній частині кісточкової сировини представлений на рис.3.

Аналіз результатів свідчить про те, що деякі види кісточкової сировини мають виражену здатність до розчинення іржі (виноградна кісточка), а інші, навпаки, – більш здатні до інгібування корозійних процесів (персикова кісточка).

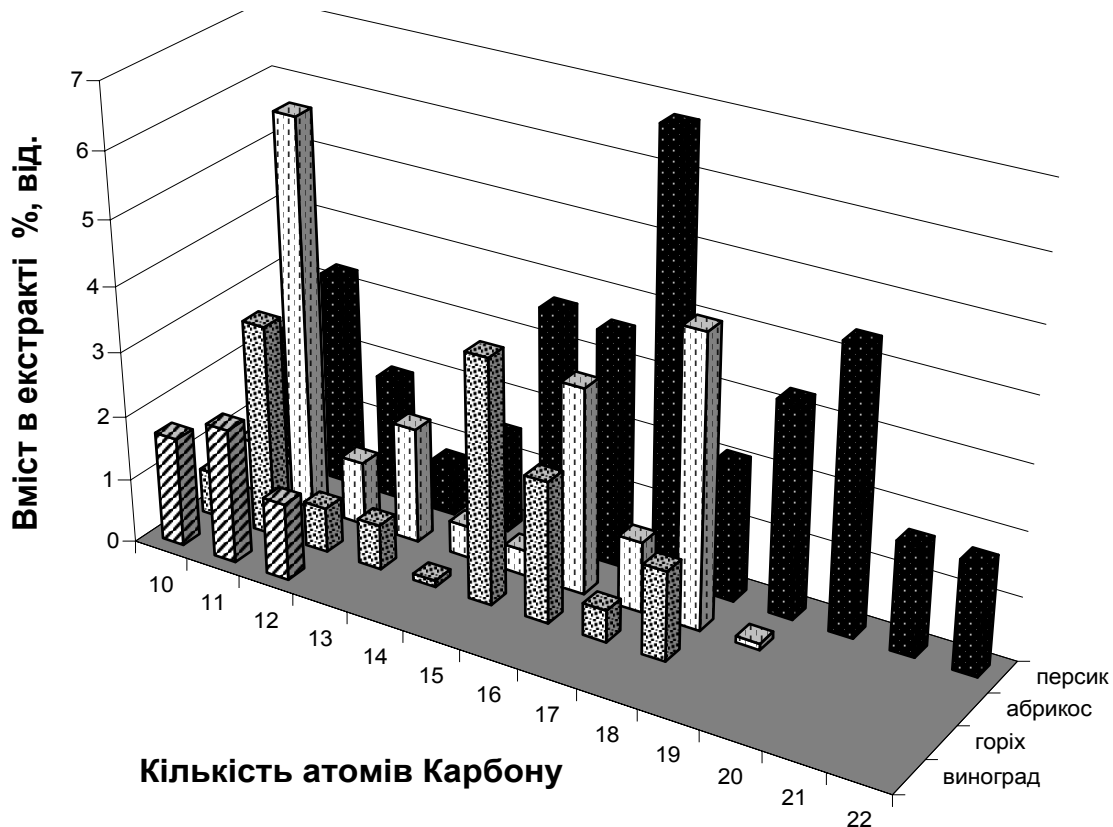


Рисунок 3 - Розподіл жирних кислот в водних екстрактах кісточкових порошків

Результати досліджень хімічного складу плівок (методом Оже-спектроскопії на установці JEOL-10S фірми Jamp), утворених на поверхні прокородованого металу в воді та екстрактах кісточкових порошків (витримка 15 хвилин у водних 7%-них екстрактах), підтверджують адсорбційну спроможність екстрактивних компонентів кісточок на поверхні іржі [7]. Після обробки прокородованої поверхні екстрактами реєструється велика кількість Карбону та інших атомів (Сульфур, Нітроген та ін.), притаманних тільки екстрактам. Доказом «перетворюючої» дії кісточкової сировини по відношенню до продуктів атмосферної корозії є результати розрахунку (за даними оже-спектрометрії) співвідношення атомів Оксигена і Ферума іржі після обробки їх водними екстрактами (рис.4).

Одержані дані свідчать про те, що обробка екстрактами значно змінює співвідношення основних компонентів продуктів атмосферної корозії. У необробленому шарі іржі основну масу хімічних елементів складають Карбон, Оксиген і Ферум. При цьому співвідношення Ферума до Оксигену відповідає 0,68, що стехіометрично відповідає оксиду  $Fe_2O_3$ . Якщо ж проаналізувати це співвідношення для іржі, обробленої водними екстрактами, то його величина збільшується. Тобто частка атомів Ферума в окисленому шарі підвищується, а кількість Оксигену – знижується [7].

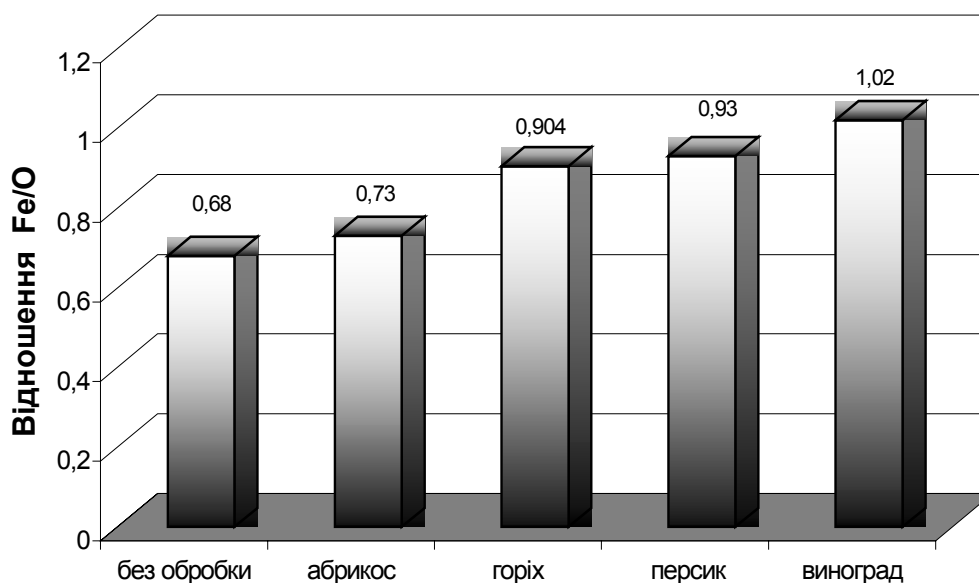


Рисунок 4 - Вплив обробки екстрактами на співвідношення атомів Феруму і Оксигену в поверхневому шарі металу з продуктами корозії

Ймовірно, зміна рівня окисненості іржі відбувається за рахунок декількох факторів. По-перше, при взаємодії з низькомолекулярними органічними кислотами оксиди Ферума розчиняються з утворенням водорозчинних солей, а вивільнені катіони Ферума приймають участь в утворенні інших речовин. Тобто, в шарі іржі стає менше оксидів і більше інертних сполук Ферума. По-друге, адсорбція високомолекулярних речовин та утворен-

ня великої кількості координаційних сполук призводить до значного підвищення кількості Карбону в поверхневих шарах і зміні питомої кількості Ферума. Отже, дані зміни співвідношення основних компонентів (рис.4) підтверджують значний вплив екстрактивних речовин на іржу, який виявляється в зниженні її окисненості.

З приведених даних видно, що обробка екстрактами з кісточкового порошку винограду призводить до максимального збільшення величини відношення кількостей атомів Ферума до Оксигену. Це цілком вірогідно з урахуванням складу екстракту виноградної кісточка, який, як вказано раніше, містить максимальну кількість низькомолекулярних кислот, що трапляють продукти корозії.

Таким чином, дослідження фізико-хімічних процесів при дії на іржу водних екстрактів кісточкових порошків показали, що присутні в них компоненти є хімічно-активними по відношенню до продуктів атмосферної корозії.

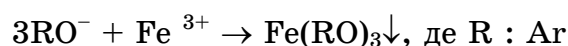
#### **«Модифікуючий» вплив кісточкової сировини на продукти атмосферної корозії**

Крім часткового розчинення продуктів атмосферної корозії (головним чином, лепідокрокіту), перетворювачі іржі повинні володіти здатністю до утворення хімічно стабільних сполук. В традиційних рецептурах перетворювачів ця проблема вирішується шляхом введення різного роду речовин, які здатні реагувати з катіонами Феруму і утворювати нерозчинні, як правило, комплексні сполуки.

Особливістю кісточкової сировини є той факт, що вона вже містить ряд природних сполук, які мають саме ці властивості. До них можна віднести сполуки широкого класу фенолів, а саме пірокатехін і його похідні.

Власними дослідженнями методами спектрометрії в видимому діапазоні, а також ІЧ-спектроскопією на модельних сполуках, представниках основних класів речовин кісточкової сировини, показано, що пірокатехін (наряду з жирними кислотами) є другою хімічно активною складовою екстрактивної частини кісточкової сировини, здатною до утворення комплексних сполук (хелатів) ферума. Слід відмітити, що жирні кислоти теж мають здатність до координування йонів металу, але в нашому випадку ця їх властивість не є визначальною.

Враховуючи широкий клас сполук, що містяться у водних екстрактах, можлива поява різних по будові комплексних хелатних сполук. При цьому особливістю таких комплексів є здатність гідроксильних груп (ОН) фенолів, що знаходяться у бензольного кільця в ортоположенні, координувати катіони Ферума з утворенням нерозчинних сполук. В загальному вигляді взаємодію катіонів Ферума з фенольними сполуками можна представити реакцією:





В кислому середовищі, яке формується за рахунок наявності в екстрактах жирних кислот, утворюється пірокатехіновий комплекс Феруму фіолетового забарвлення (рис.5) [6].

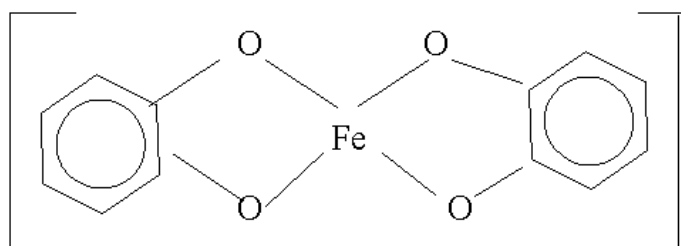


Рисунок 5 - Схема комплексу пірокатехіну із Ферумом при рН =4,25 [6]

Спектрометрією в видимому діапазоні була підтверджена зміна кольору іржі з червоного на пурпурний, який є результатом накладення на іржу кольору комплексної сполуки. В той же час, ні одна із речовин, представників основних класів сполук екстрактів, не давала такої зміни забарвлення продуктів корозії.

Проведеними власними дослідженнями був достовірно доказаний «модифікуючий» вплив кісточкових екстрактів по відношенню до іржі, який полягає у зв'язуванні вільних катіонів Феруму в комплексні хелатні сполуки, наявність яких дозволяє підвищити стабільність шару іржі під лакофарбовою плівкою.

### Висновки

Для захисту прокородованих металевих поверхонь слід використовувати тільки лакофарбові покриття, які містять цільові добавки з властивостями виняткового впливу на іржу.

Для ефективного протикорозійного впливу на продукти корозії металу необхідно забезпечити їх «перетворення» та «модифікування». Термін «перетворення» включає зниження окисненості шару іржі за рахунок розчинення її складових з низькою стабільністю. «Модифікація» іржі передбачає утворення нерозчинних комплексних сполук на основі катіонів Феруму, звільнених при розчиненні продуктів атмосферної корозії.

Ефективним рішенням проблеми захисту прокородованої поверхні є використання кісточкових відходів фруктів, ягід та горіхів в якості основи для виготовлення антикорозійного наповнювача для покриттів такого типу.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М.: Химия, 1987. – 224 с.
2. Агафонов Г.И., Яковлев А.Д., Ицко Э.Ф., Кузнецов В.С. Повышение защитной способности лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2000. – № 1. – С. 21-24.
3. Кукурс О.К. Комплексные покрытия для защиты от коррозии в атмосферных условиях: Обзор. – Рига: ЛатНИИТИ, 1987. – 40 с.

4. Чигиринец Е.Э., Липатов С.Ю. Исследование ингибирующих свойств водных экстрактов косточковых препаратов // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – №6. – С.38-41.
5. Чигиринец Е.Э. Механизм антикоррозионного действия новых порошковых преобразователей ржавчины // Проблемы корозії та протикорозійного захисту матеріалів”: В 2-х томах /Спецвипуск журналу “Фізико-хімічна механіка матеріалів. – №4. – Львів: Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України, 2004. – С.826-831.
6. Запрометов М.Н. Биохимия катехинов (биосинтез, превращение и практическое использование). – М.: Наука. – 1964. – 296 с.
7. Чигиринец Е.Э., Мищук. О.А., Стовпченко А.П. Изучение состава поверхности металла, обработанной водными экстрактами косточковых препаратов, методом оже-спектроскопии // Экотехнологии и ресурсосбережение.– 2004.– №5.– С. 26-30.

## **II ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В МЕТАЛЛУРГИИ**