

*Валентина СТАРЧАК, Сергій ЦИБУЛЯ, Наталія БУЯЛЬСЬКА,  
Ігор КОСТЕНКО, Костянтин ІВАНЕНКО*

## **ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ЗА УМОВИ ДІЇ НАВОДНЮВАЛЬНОГО СЕРЕДОВИЩА**

*Чернігівський національний технологічний університет  
вул. Шевченка, 95, м. Чернігів, 14027. E-mail [cstu@stu.cn.ua](mailto:cstu@stu.cn.ua)*

*Чернігівський національний педагогічний університет ім. Т.Г. Шевченка  
вул. Гетьмана Полуботка, 53, м. Чернігів, 14013*

*Valentina STARCHAK, Sergey TCIBULA, Nataliya BUJALSKA,  
Igor KOSTENKO, Kostantin IVANENKO*

## **DEVELOPMENT OF PROTECTIVE COATINGS BY HYDROGENATING MEDIUMS ACTION**

*Chernigiv National Technological University  
95, Shevchenko Str., Chernigiv, 14027, Ukraine. E-mail [cstu@stu.cn.ua](mailto:cstu@stu.cn.ua)*

*Chernigiv National Education University named T.G. Shevchenko  
53, Getmana Polubotka Str., Chernigiv, 14013, Ukraine*

### **ABSTRACT**

There are presented results of experimental researches on development of the protective coatings with high resistance for the hydrogenating mediums, contaminated by ingredient and energetic (EMF) pollution.

It is showed that by modification of the protective coatings on the base of glyptal, epoxide resins with using of the production and consumption waste and synergist as polydentate ligands is ensured a correspondence to established standards for the physicomechanical, ecological properties and economy of the metalloresources, a prevention of the technogenous accidents and increasing of technoeconomical, socialecological efficiency corrosion protection.

The high efficiency of the protection coatings action is connected with the intermolecular and intramolecular synergism of their active components. And also due to the fact that they increase an electron transfer in the inducting, resonant and mesomeric effects which intensify metalochelation.

**KEY WORDS:** *modification protective coatings, glyptale, epoxide resins, hydrogenating mediums, ingredient, energetic contamination.*

### **ВСТУП**

Відомо, що водень проникає в конструкційні метали при їх виготовленні, обробці та експлуатації, зумовлюючи наводнювання та, в певних умовах, водневу крихкість (ВК – HE), малоциклову корозійну та водневу втому (МЦКВ – LCCF, МЦВВ – LCHF), корозійне розтріскування (КР – SC). Він є причиною багатьох специфічних дефектів у сталі: флокенів, пористості, газових пухирів тощо. Водень різко знижує пластичні та міцнісні властивості сталі, викликає або пришвидшує корозію та руйнування металоконструкцій. Його шкода часто випадків значно перевищує втрати металу від корозії. Наводнювання є небезпечним у багатьох галузях промисловості: нафтогазовій, енергетиці, хімічній, металургійній, машинобудівній і т.і. Небезпека його загострюється у зв'язку з тим, що більшість робочих середовищ – воденьвмісні: атмосферне повітря, вода, водні, неводні розчини. Відомі випадки безкорозійного наводнювання [1-4].

На сучасному етапі в результаті більш жорсткіших умов експлуатації металоконструкцій в забруднених робочих та природних середовищах (інгредієнтне, енергетичне забруднення), спостерігається неухильне зростання корозійних втрат металоресурсів, техногенних аварій металоконструкцій внаслідок їх руйнування за участю водню. Це зумовлює актуальність розробки

ефективних захисних засобів, зокрема захисних покриттів від корозійно-механічного руйнування (КР, ВК, МЦКВ, МЦВВ) в корозивно-наводнювальних і наводнювальних забруднених природних та технологічних середовищах [5-7].

Так у техніці широко використовуються захисні покриття (ЗП – РС) на гліфталевих смолах (GR) для обладнання, що працює на повітрі [8, 9]. Їх модифікація дала можливість застосовувати їх і в агресивних середовищах [10, 11]. Захисні покриття (РС) на епоксидних смолах (ER) мають сильну адгезію, високу хімічну стійкість в умовах дії агресивних газів, гарячих розчинів лугів, слабких розчинів кислот, бензину, масел, велику термостійкість (до 200 °С), витримують перепад температур (-60...+200 °С). Але вони мають і недоліки: недостатню водонепроникність, що обмежує їх використання для захисту від дії води. Крім того, ER дефіцитні та коштовні. Тому широко використовується модифікація ER фенолформальдегідними, кам'яновугільними (PPR, CTR) смолами [8, 9]. РС на основі епоксиднокам'яновугільних смол мають високі захисні властивості та довговічність в умовах дії морської та прісної води. Це пояснюється підвищенням адгезії, зниженням внутрішніх напружень, водонабухання, водонепроникності, поліпшенням еластичності (ЕП-5116, ЕП-1155 та ін.) [8-11]. Але промислові РС недостатньо ефективні за наявності зсувних деформацій, що виникають у процесі експлуатації в цистернах, трубопроводах, та зумовлюють малоциклову втому (LCF), корозійне розтріскування – основних причин техногенних аварій [8, 9]. Тому пошук синергістів для підвищення ефективності захисту ЗП, експлуатаційної надійності та екологічної безпеки обладнання в забруднених, особливо важкими металами, наводнювальних середовищах представляє значний науковий та практичний інтерес.

**Мета роботи:** розробка захисних покриттів на вторинній сировині для захисту сталі у забруднених важкими металами наводнювальних природних та технологічних середовищах.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У розвиток раніше виконаних НДР [10, 11] проводили розробку захисних покриттів на основі гліфталевої смоли – GR (лак ГФ-01), модифікованої маслом ПОД (МП), з синергічною захисною композицією СЗК-6 – SPC-6 (ОЧСА+НФП+НП+СД) – модифіковане захисне покриття (MPC) – МЗП-1 та епоксидної смоли – ЕПС (ER) – ЕД-20, модифікованої КВС з СЗК-2 (К+МП+ФГ+СД) – МЗП-2, де НФП, НП – відходи споживання; К, МП, ФГ – відходи виробництва; ОЧСА – технічний продукт. Вибір складових модифікованих захисних покриттів здійснювали на основі їх хімічної, електронної будови, термодинамічних характеристик (MNDO-PM3), що визначають їх участь в індукційних, резонансних, мезомерних ефектах переносу зарядів. Ефективність модифікованих захисних покриттів визначали за комплексною системою на сталях 20, 30ХГСА, 65Г та зварних з'єднаннях (ЗЗ – WJ) трубної сталі 16ГФР у робочих середовищах (рН≤7), NACE та річковій воді (ІЗВ – ІСВ 3...3.9), за показниками: Z, β, K, K<sub>H</sub> (%), β<sub>H</sub><sup>1</sup>, K<sub>SC</sub> [5-7].

## РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Експериментальні дані обробляли методами математичної статистики з використанням стандартної похибки S, яка становить при n = 6, t = 2.75 й довірчої ймовірності 0.95: S = ±5...10%. Визначали також коефіцієнт кореляції r регресійним аналізом за методом найменших квадратів. Малоімовірні дані відкидали з врахуванням Q-критерію.

Результати експериментів наведені в табл. 1-5.

Таблиця 1. Технологічна ефективність МЗП-1 на ЗЗ сталі 16ГФР\*

Table 1. Technological efficiency MPC-1 on WJ steel 16GFR

МЗП (MPC)	Z, %	β, %	K, %	K <sub>SC</sub>
МЗП-1	99.3	80.6	85.9	135
МЗП-1a	95.1	75.7	81.3	112
За [11]	90.9	74.1	60.4	101

1. В МЗП-1a замість SPC-6 введено промисловий Іn – VISKO

2. Z, β, K<sub>SC</sub> – в NACE; K – в 3% NaCl

МЗП-1 (МРС-1) проявляє більшу технологічну ефективність за ЗП (РС) [11]:  $Z$ ,  $\beta$ ,  $K_{sc}$  - підвищуються в 1.3 рази, а малоциклова витривалість в корозивному середовищі – у 2.8 рази. Введення в ЗП (РС) замість SPC-6 – VISKO знижує ефективність захисту. Це можна пояснити наявністю в складі МРС олігомерних четвертинних солей  $NH_4^+$  – ОЧСА (OChSA), з четвертинним азотом ( $M = 587...615 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) [11], а також наявністю в некондиційному фармпрепараті (НФП,  $M = 504 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) 6 ендотомів та 2 екзотомів N та 4 екзотомів O, а в некондиційному пестициді ( $M = 241 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) – 3 ендотомів N, 2 екзотомів N та 1 S. В ОЧСА (OChSA) атоми кисню мають досить великий негативний заряд (до  $-0.6874$ ), а на атомі N – значний позитивний заряд (до  $0.7592$ ). Отже, це сприяє індукційним, резонансним, мезомерним ефектам переносу заряду та утворенню за рахунок  $\pi$ -дативної та  $\pi$ -донорно-акцепторної взаємодії металохелатних комплексів з високими екрануючими, пасивуючими властивостями на поверхні та в об'ємі ЗП. Значну роль відіграє також відхід МП, який містить олігомери циклогексанону з 3 подвійними зв'язками, що пришвидшує утворення  $\pi$ -металохелатів. Синергізм дії СЗК забезпечується також полідентатною синергічною добавкою – SA (похідне імідазолу).

Характерно, що МЗП-1 (МРС-1) зберігає свої високі захисні властивості в електричному полі (EF) та зменшує негативний вплив магнітного поля (MF) на ефективність захисту (табл. 2) [12, 13].

Таблиця 2. Технологічна ефективність МЗП-1 на ЗП сталі 16ГФР в EF, MF  
Table 2. Technological efficiency MPC-1 on WJ steel 16GFR in EF, MF

ЕМП (EMF)	Z, %	$\beta$ , %	K, %	$K_{sc}$
EF, $E=10^3 \text{ V/m}$	99.7	81.5	86.1	137
MF, $H=10 \text{ A/m}$	95.1	80.1	83.8	126
MF, $H=10 \text{ A/m}$ , РС, без SPC (СЗК)	88.4	78.3	80.2	97

Ефективність захисту сталі з МЗП-2 (МРС-2) у забрудненій річковій воді (індекс забруднення ICW= 3...3.9) показано в табл. 3. Модифікація ER кам'яновугільною смолою (КВС – СТР) та реакційноздатними ненасиченими олігомерами циклогексанону (МП), олігомерами К з амідними зв'язками та синергічною добавкою (СД – SA) гетероциклічного ряду (ГТЦ) зумовлює внутрішньомолекулярний синергізм за рахунок взаємодії епокси- та оксигруп ЕПС з ароматичними та гетероциклами КВС, СД, металом ( $\sigma$ - та  $\pi$ -зв'язування і за донорно-акцепторним, і дативним механізмом). Це призводить до утворення макроциклічних металохелатних комплексів, що формують стійке, еластичне модифіковане захисне покриття. В результаті підвищуються фізико-механічні, термічні, електричні, технологічні властивості МЗП, збільшується ресурс їх роботи, експлуатаційна надійність та значно зменшується вартість покриттів на вторинній сировині. Металохелатні плівки з високою адгезією на поверхні металу забезпечують оптимальний баланс міцності та пластичності, що зумовлює підвищення малоциклової витривалості в забрудненій річковій воді, довговічності та стійкості до корозійного розтріскування (особливо за наявності  $H_2S$ ) [14].

Фізико-механічні властивості модифікованого захисного покриття з СД відповідали ГОСТу 5971-78, 25366-82, а захисні властивості ГОСТу 9.407-84 – 1 бал. Особливо слід відмітити екологічні переваги модифікованого захисного покриття з СД (табл. 5), а також поліфункціональну роль СД: як прискорювачів твердіння модифікованого захисного покриття, із зниженням його температури (економія енергоресурсів), структуроутворювачів, інгібіторів та активних антипіренів (металохелатні комплекси). Зниженню горючості та підвищенню вогнезахищеності, пожежної безпеки модифікованого захисного покриття з СД сприяють також карбонільні групи в К, МП, ароматичні та ГТЦ-кільця в макромолекулярному ланцюзі.

Фізико-механічні та захисні властивості модифікованого захисного покриття (МЗП – МРС) наведені в табл. 4, а екологічні переваги в табл. 5.



Таблиця 3. Ефективність захисту сталі з МЗП-2 у забрудненій річковій воді (ICW=3...3.9)\*

Table 3. Efficiency of steel protection with MPC-2 in river water

Показники захисту	PC	MPC	MPC із СЗК (SPC)
Z, %	85.2	90.4	95.7
$\beta$ , %	76.9	81.7	84.8
K, %	59.5	62.3	99.9
K <sub>H</sub> , %	47.6	50.8	76.3
K <sub>SC</sub>	15.3	30.2	110

\* 1. PC – ЕД-20, MPC – ЕД-20+КВС (СТР)  
2. Z,  $\beta$ , K, K<sub>H</sub> (%) – на сталі 20, K<sub>SC</sub> – на сталі 30ХГСНА

Таблиця 4. Характеристика МЗП

Table 4. Characteristic MPC

а. Фізико-механічні властивості MPC					
MPC	Показники				
	Час до висихання до ступ. 3, 18-22 °C, hour	Твердість плівки, ум. од.	Міцність при ударі, кг/см	Стійкість плівки до дії води	Випробування у вологій камері, 15 діб, стан Me
За ТУ, ГОСТ	не більше 24	не менше 0.35	не менше 50	не менше 72	не нормовано
MPC-1	11	0.40	54	не менше 72	ділянки дрібних пухирів до 4%, Me чистий
MPC-2	10	0.40	53	--/--	--/--
PC [11]	12	0.40	55	--/--	ділянки дрібних пухирців до 5%, Me чистий
PC, without SPC	18	0.45	52	--/--	ділянки дрібних пухирців до 20%, Me чистий

  

б. Захисні властивості MPC				
MPC	Показники			
	Випробування у сольовій камері, 1-20, 30 діб, стан Me	Водостійкість	Гідростатичність	Солестійкість
MPC-1	без змін, Me чистий	без змін	без змін	окремі точки корозії
MPC-2	без змін, ділянки пухирів на 5% поверхні, Me чистий	без змін	без змін	--/--
PC [11]	ділянки пухирів на 10% поверхні, Me чистий	окремі точки корозії	точки корозії на 10% поверхні	окремі точки корозії
PC, without SPC	ділянки пухирів на 20% поверхні, корозія до 20%	корозія до 20% поверхні	точки корозії до 20% поверхні	корозія на до 20% поверхні

Таблиця 5. Екологічні переваги модифікованого захисного покриття з СЗК

Table 5. Ecological advantages MPC with SPC

MPC (SPC)	Сумарний індекс токсичності	Клас небезпеки	Назва класу небезпеки
SPC	12.5	4	Мало небезпечні матеріали
MPC-1	14.6	4	

MPC-2		12,0	4	Високо небезпечні матеріали
Відомі:	НДА	2,7	2	
	МСДА	3,0	2	
	ХОСП-10	2,9	2	

### ВИСНОВКИ

1. Використання відходів виробництва, споживання (КВС, К, МП, ФГ) у складі синергічних захисних композицій (SPC) та модифікованих захисних покриттів (MPC) забезпечує економію матеріальних ресурсів – дефіцитних гліфталевих та епоксидних смол (більше ніж на 50%) та високий рівень протикорозійного захисту у наводнювальних середовищах, який зберігається за дії інгредієнтного та енергетичного забруднення.

2. Техніко-економічна та соціально-екологічна ефективність протикорозійного захисту значно підвищується при використанні в складі SPC, MPC відходів споживання (НП, НФ), а також синергістів – похідних імідазолу та тіазолу.

3. Розроблені SPC, MPC – 4 класу небезпеки (мало небезпечні матеріали): сумарний індекс токсичності  $K_{\Sigma} = 12...14$ .

### ЛІТЕРАТУРА

1. Похмурський В.І., Федоров В.В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: Вид. ФМІ НАНУ, 1998. – 208 с.
2. Колачев Б.А. Водородная хрупкость металлов. – М.: Металлургия, 1995. – 219 с.
3. Ткачев В.И., Холодный В.И., Левина И.Н. Работоспособность сталей и сплавов в среде водорода. – Львов: НАНУ ФМИ им. Г.В Карпенко, 1999. – 255 с.
4. Старчак В.Г., Косухина Л.Д., Красовский А.Н. Химическое наводороживание при H<sub>2</sub>S-коррозии стали // Защита металлов. – 1987. – Т. 23, № 1. – С. 111-114.
5. Старчак В.Г., Буяльська Н.П., Цибуля С.Д. Наукові основи підвищення екологічної безпеки металоконструкцій у протикорозійному захисті // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2004. – Спецвип. № 5, Т. 2. – С. 853-859.
6. Вплив екологічної ситуації на протикорозійний захист металоконструкцій / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, Н.П. Буяльська та ін. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – Спецвип. № 9, Т. 2. – С. 767-772.
7. Цибуля С.Д. Комплексне забезпечення екологічної безпеки трубопрвідного транспорту // Там же. – С. 773-779.
8. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Антикоррозионные грунтожи и ингибитированные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
9. Лебедев В.П., Кальма Р.И., Авраменко В.Л. Справочник по пртивокоррозионным покрытиям. – Харьков: Прапор, 1998. – 231 с.
10. Старчак В.Г., Бабей Ю.И., Михальков С.Я., Медведева Л.И. Защитные ингибитированные покрытия для повышения выносливости стали в H<sub>2</sub>S-средах // Коррозия и защита под напряжением и методы защиты. – Львов: ФМИ АН УССР, 1989. – С. 363.
11. Старчак В.Г., Бабей Ю.И., Миндюк А.К., Целюх О.И. Композиция для защитного покрытия. – ЧФ КПИ, ФМИ АН УССР. АС СССР 1642743, 1727387 (1991, 1991).
12. Влияние энергетического загрязнения на эффективность противокоррозионных материалов / В.Г. Старчак, І.А. Костенко, С.Д. Цибуля и др. // Экотехнологии в ресурсосбережение. – 2001. – N 3. – С. 19-24.
13. Екологічна безпека трубопрвідного транспорту в умовах дії електромагнітних полів / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, І.А. Костенко та ін. // Вісник Кременчуцького національного університету ім. М.Остроградського. – 2011. – Випуск 1 (66), Ч. 1 – С. 145-148.
14. Утилізація виробничих відходів у захисних покриттях / В.Г. Старчак, С.Д. Цибуля, Н.П. Буяльська та ін. // Вісник Кременчуцького національного університету ім. М.Остроградського. – 2011. – Випуск 6 (71), Ч. 1 – С. 153-156.