

Петер Берце¹, e-mail: peter.berce@helios.si

¹ 000 Helios TBLUS (Словения).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ПИГМЕНТЫ, С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

В статье представлены результаты исследования процесса активации антикоррозионного пигмента на основе цинкового ортофосфата с использованием электрохимической спектроскопии импеданса. Испытания лакокрасочного покрытия проводились в условиях повышенной влажности, которая вызвала его первоначальную деградацию, затем последовало улучшение состояния в результате пассивации с ортофосфатом цинка.

Ключевые слова: защитное покрытие, антикоррозионный пигмент, коррозионное испытание, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Коррозия металлических конструкций сокращает срок их эксплуатации, поэтому защита от коррозии требует обдуманного проектирования и регулярного технического обслуживания, что выражается в значительных финансовых затратах. Защита металлов лакокрасочными материалами на растворителях является эффективным и адаптивным способом борьбы с атмосферной коррозией. Прогнозирование длительной защиты металлов лакокрасочными покрытиями основано на знании механизмов их действия и сроков службы. В первую очередь покрытия обеспечивают барьерную защиту металла за счет предотвращения контакта металла с влагой, кислородом и ионами, а также высокое электрическое сопротивление между анодными и катодными участками металлической поверхности. Кроме того, покрытия содержат активные пигменты, которые могут действовать в качестве жертвенного анода (например, порошок цинка) или в качестве ингибиторов коррозии, способствующих пассивирова-

нию поверхности металла. К таким пигментам относится тетрагидрат ортофосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, или ортофосфат цинка. Во влажных условиях он образует на металлическом субстрате тонкую и плотную пленку оксидов, которая препятствует проникновению влаги и кислорода, тем самым ингибируя коррозию.

В ходе эксплуатации под воздействием атмосферных условий защитные покрытия повреждаются, снижается их способность защиты металла. Основные атмосферные факторы, вызывающие деградацию покрытий, – это влага, кислород, химически агрессивные вещества, экстремальные температуры и их колебания, износ и механические напряжения, а также ультрафиолетовое излучение. Одна из важных задач для разработчиков рецептур заключается в том, чтобы в кратчайшие сроки корректно оценить предполагаемый срок службы покрытия, если он превышает срок 10 лет. С помощью стресс-тестов можно в какой-то степени прогнозировать долговечность покрытия,

однако испытания должны проводиться в соответствии с установленными стандартами. Примером такого стандарта является ISO 12944. В нем содержатся протоколы испытаний для определения срока службы покрытия в эксплуатационной среде при определенных условиях коррозии. Несмотря на то что данные стресс-тесты проводятся по ускоренной процедуре, их результаты доступны только через несколько недель. Часто такая задержка в получении результатов неудобна и непрактична для оптимизации свойств существующих лакокрасочных покрытий или для разработки новых высококачественных покрытий.

В лаборатории компании Helios TBLUS были проведены испытания однослойного покрытия с содержанием активного пигмента в форме фосфата цинка Helios 2K (покрытие № 1) и конкурентного однослойного покрытия, популярного на российском рынке (покрытие № 2). Оба материала наносились методом воздушного распыления на пластинки из холоднокатаной стали,

очищенной до St2 в соответствии с ISO 8501-1. Покрытия сушились и отверждались в течение 3 недель при температуре 21 ± 2 °C и относительной влажности воздуха 50 ± 5 %. Номинальная толщина сухой пленки обоих покрытий составляла 100 ± 5 мкм. Коррозионные испытания проводились в соответствии со стандартом ISO 12944-6. Сухие покрытия подвергались выдержке в гидростате в течение 10 сут (ISO 6270-2) и параллельно выдержке в камере соляного тумана в течение 20 сут (ISO 9227 [1]). Условия в гидростате: постоянная температура 40 ± 2 °C и насыщенная влажность с конденсацией на образцах. Условия в камере соляного тумана: температура 35 ± 2 °C, постоянный туман 5%-ного раствора NaCl. На покрытиях образцов, испытываемых в соляной камере, были сделаны ровные надрезы. После завершения испытания покрытие у надреза было удалено в целях измерения средней односторонней коррозии у надреза.

На рис. 1 представлены результаты испытания образцов на коррозионную стойкость. После 10 сут выдержки в гидростате на покры-



Рис. 1. Результаты испытаний на коррозионную стойкость. Вверху – результаты испытаний в гидростате после выдержки в течение 10 сут. Внизу – результаты испытаний в камере соляного тумана после выдержки в течение 20 сут

Результаты испытаний на коррозию в гидростате и камере соляного тумана

Наименование материала	Гидростат	Камера соляного тумана
	Пузырение по ISO 4628-2	Коррозия у надреза по ISO 4628-5
Покрытие № 1	Отсутствует, 0 (S0)	1 мм
Покрытие № 2	Существенное, 4 (S3)	2 мм

тии № 2 видны пузырьки, на покрытии № 1 они отсутствуют. Также у покрытия № 2 более интенсивная коррозия у надреза. Результаты испытаний приведены в таблице. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что долговечность покрытия № 2 при эксплуатации в промышленной атмосфере и в прибрежных районах с умеренной соленостью составит до 15 лет, в то время как покрытие № 1 больше подходит для эксплуатации в городской атмосфере с низкой соленостью [1]. Коррозионные испытания в гидростате и камере соляного тумана служат в качестве стресс-теста, а также для контроля качества продукта, но не обеспечивают информации о фактическом состоянии покрытия. Чтобы лучше понять, как происходит разрушение покрытия, в период выдержки в гидростате оба образца периодически исследовались методом электрохимической импедансной спектроскопии (EIS). Учитывая электрохимический механизм процессов коррозии, результаты, полученные с помощью электрохимических методов исследования, характеризуются довольно высоким уровнем информативности при изучении степени и скорости коррозионных процессов [1]. EIS – это метод, который очень эффективен для контроля качества защитных покрытий, для которых классические поляризационные методы не подходят вследствие высокого импеданса исследуемых защитных систем. Кроме того, это надежный метод, обеспечивающий получение достаточно точных данных о влагопоглощении, способе и степени ионной диффузии через пленку покрытия. К тому же EIS позволяет с высокой степенью надеж-



Рис. 2. Электрохимическая ячейка

ности прогнозировать защитные свойства покрытий при их эксплуатации [2].

В экспериментах, результаты которых представлены в данной статье, исследуемые образцы покрытий периодически перемещались из гидростата в электрохимическую ячейку (рис. 2), оборудованную электродом сравнения и вспомогательным электродом, где стальная пластинка с покрытием служит рабочим электродом. В качестве электролита использовался 0,1 М раствор NaCl. Эксперимент проводился с помощью комбинированного потенциостата и анализатора частоты Parstat 2273. При постоянном потенциале система возбуждалась синусоидальным напряжением переменного тока с амплитудой 30 мВ с частотами от 65 кГц до 100 мГц (10 баллов на декаду). От электрического тока, возникающего как ответ на стресс-возмущения, был получен спектр импеданса.

На рис. 3 представлены импедансные спектры обоих покрытий

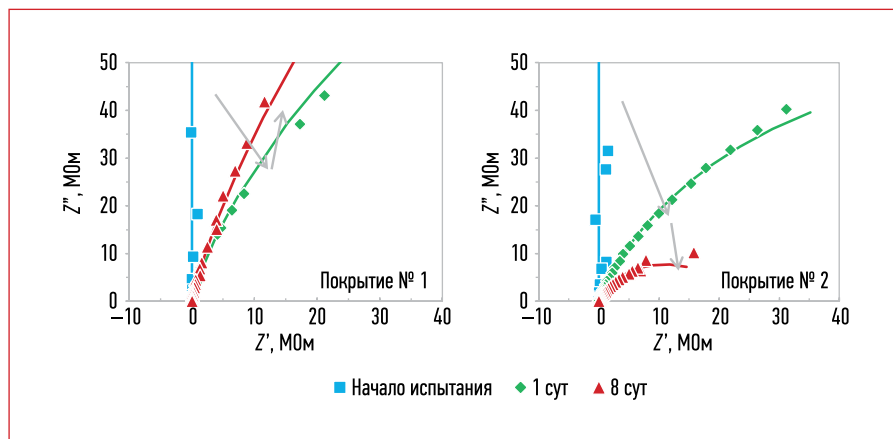


Рис. 3. Спектр импеданса в комплексной плоскости покрытия № 1 (слева) и покрытия № 2 (справа) в период испытаний в гидростате

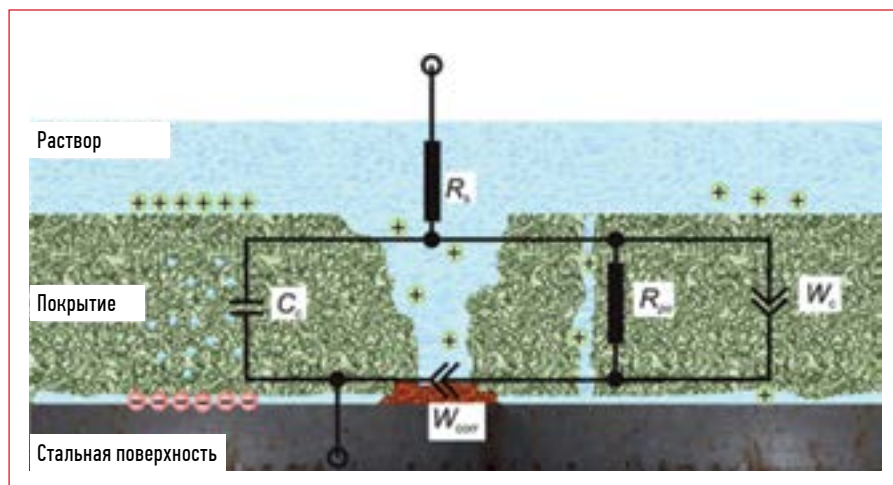


Рис. 4. Лакокрасочное покрытие на стальной пластинке и эквивалентная электрическая схема [3]

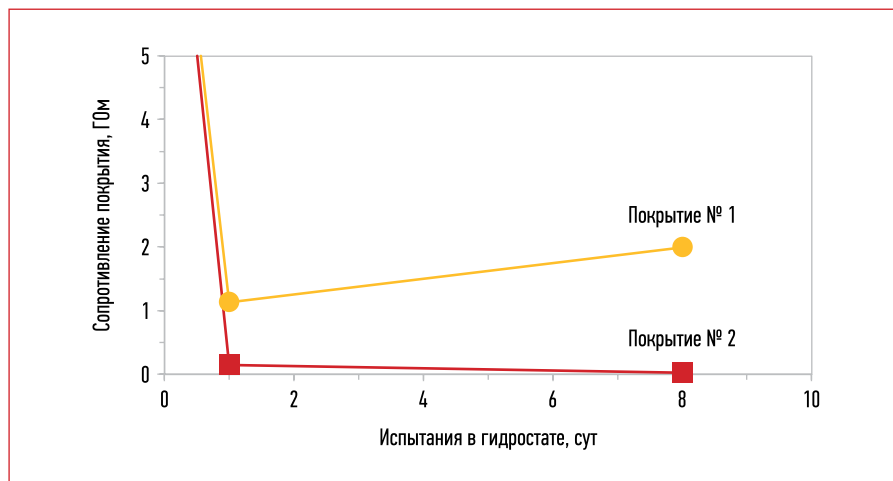


Рис. 5. График сопротивления покрытий в период выдержки в гидростате

до начала и после испытаний в гидростате. Стрелками обозначено изменение импедансного спектра в процессе выдержки. После 1 сут выдержки в гидростате у

обоих покрытий снизился наклон кривой, т. е. фактически уменьшился радиус кривизны кривой вследствие снижения сопротивления покрытия. После 8 сут вы-

держки в гидростате наклон кривой покрытия № 2 еще снизился, а у покрытия № 1 увеличился вследствие активации фосфата цинка. Известно, что активация ингибирующих антикоррозионных пигментов происходит в присутствии влаги, что поясняет замедленную активацию в ходе испытаний, так как в начале выдержки абсорбция воды в покрытие относительно низкая [1, 3].

Спектры импеданса моделировались с помощью эквивалентной электрической схемы (рис. 4), состоящей из конденсатора C_c , представляющего электрическую емкость покрытия, элемента Варбурга W_c , представляющего диффузию ионов через покрытие, и сопротивления покрытия R_{po} , представляющего проводимость электролита (раствора 0,1 М NaCl) через покрытие [2, 3]. Компоненты схемы соединены параллельно. По существу, лакокрасочное покрытие – это электрический изолятор, поэтому стальная пластинка с покрытием может рассматриваться как плоский конденсатор, но в отличие от идеального конденсатора покрытие содержит микроскопические пробелы и поры, которые в ходе проведения исследования методом EIS заполняются электролитом. Через открытые поры пленки покрытия осуществляется диффузия ионов, что в спектре импеданса проявляется как параллельное сопротивление. С другой стороны, закрытые поры и пробелы в пленке обеспечивают диффузию ионов вследствие разницы химических потенциалов.

Перед выдержкой в гидростате спектр импеданса обоих покрытий был вертикальным, т. е. соответствовал спектру идеального конденсатора. В ходе испытаний в гидростате за счет влажности и повышенной температуры покрытия деградируют, что облегчает диффузию ионов. Оба спектра начинают принимать форму окружности или полукруга, радиус которого непосредственно связан с парамет-

рами сопротивления покрытия и поляризационного сопротивления. График сопротивления покрытия в зависимости от времени выдержки в гидростате представлен на рис. 5. Перед выдержкой в гидростате сопротивление покрытия было слишком высоким для определения использовавшимся приборами (более 1012 Ом). После 1 сут выдержки в гидростате сопротивление покрытия № 2 уменьшилось значительно, чем сопротивление покрытия № 1. В течение 8 сут выдержки деградация покрытия № 2 продолжалась, его сопротивление уменьшалось, в то время как активация фосфата цинка, содержащегося в покрытии № 1, успешно остановила дальнейшую деградацию, сопротивление покрытия увеличилось.

ВЫВОДЫ

Анализ результатов исследования позволяет сделать заключение о том, что содержание в покрытии № 1 (лакокрасочном покрытии Helios 2K однослойное покрытие) активного антикоррозионного пигмента – ортофосфата цинка увеличивает его антикоррозионные защитные свойства и обеспечивает существенное преимущество по сравнению с покрытиями, не содержащими данный пигмент. Добавка фосфата цинка более чем в два раза увеличивает прогнозируемую долговечность защиты металлических конструкций, включая их эксплуатацию в агрессивной среде. Кроме того, спектр применения антикоррозионных пигментов на основе фосфата цинка широк, поскольку данные покрытия не

обладают токсичными и канцерогенными свойствами. Исследование лакокрасочных покрытий методом EIS позволяет детально изучить процесс снижения сопротивления покрытия в результате увеличенной пористости полимерного связующего из-за неомогенной абсорбции воды. Абсорбция воды на границе между покрытием и металлическим субстратом одновременно активирует защитное действие фосфата цинка. Основное преимущество применения метода EIS заключается в том, что уже после одних суток стресс-теста можно определить, что качество покрытия с фосфатом цинка выше, в то время как для обычной визуальной оценки требуется в 10 раз больше времени.

Литература:

1. Sørensen P. A., Kiil S., Dam-Johansen K., Weinell C. E. // J. Coat. Technol. Res. 2009. No. 6. P. 135.
2. Skale S., Doleček V., Stelnik M. // Prog. Org. Coat. 2008. No. 62. P. 387.
3. Skale S., Vrednotenje protikorozijske zaščite z epoksi premazi s pomočjo elektrokemijske impedančne spektroskopije. Doktorska disertacija. Maribor: Skale 2009.

XII МЕЖДУНАРОДНАЯ СПЕЦИАЛИЗИРОВАННАЯ ВЫСТАВКА



**Нефтедобыча.
Нефтепереработка.
Химия.**

ВСЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОТРАСЛИ

**23–25 ОКТЯБРЯ 2018
• САМАРА •**

КЛЮЧЕВЫЕ УЧАСТНИКИ ВЫСТАВКИ:

АО «Самаранефтегаз»	АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания»
АО «Куйбышевский НПЗ»	АО «Транснефть-Приволга»
АО «Новокуйбышевский НПЗ»	ТПП «РИТЭК Самара-Нафта» (ПАО «Лукойл»)
АО «Сызранский НПЗ»	

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ
СПОНСОР



ЭКСПО-ВОЛГА
организатор выставок с 1986 г.

ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



СОЮЗ
НЕФТЕГАЗОПРОМЫШЛЕННИКОВ
РОССИИ

ул. Мичурина, 23а
тел.: (846) 207-11-45

www.expo-volga.ru