

УДК 667.637.27:667.613

Е.А. Соснин¹, e-mail: Evgeniy.Sosnin@pnn.lukoil.com¹ ООО «ПермНИПнефть» (филиал ООО «ЛУКОЙЛ-Инжиниринг») (Пермь, Россия).

ИМПЕДАНС ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ В ВОДНЫХ НЕФТЕПРОМЫСЛОВЫХ СРЕДАХ

Импедансная спектроскопия – один из немногих электрохимических методов, который дает надежную информацию о поведении металлических материалов с органическими покрытиями в растворах электролитов.

Ключевые слова: коррозия, электрохимический импеданс, электрохимическая реакция, проводимость, эпоксидные покрытия, электролит, пассивирующие свойства, барьерные свойства.

Электрохимический импеданс металла с бездефектным покрытием ведет себя как импеданс емкости:

$$Z_c = \frac{1}{j\omega C_c},$$

где C_c – емкость покрытия, равная

$$C_c = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d},$$

где ϵ – диэлектрическая постоянная материала покрытия, ϵ_0 – электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), d – толщина покрытия. Типичные значения диэлектрической постоянной органических покрытий $\epsilon = 3-4$.

При воздействии коррозионной среды на систему «металл – покрытие» дефекты покрытия создают пути ионной проводимости, которые могут проникать до металлической подложки. Сопротивление этих путей постепенно снижается за счет деградации покрытия. Стадии разрушения покрытия:

1) исходное покрытие (рис. 1а), график импеданса имеет вид наклонной прямой, которая моделируется элементом постоянной фазы (псевдоемкость);

2) проникновение H_2O , катионов и анионов (рис. 1б), на графике появляется высокочастотная дуга;

3) образование катодных и анодных участков (рис. 1в), на графике появляется низкочастотная дуга;

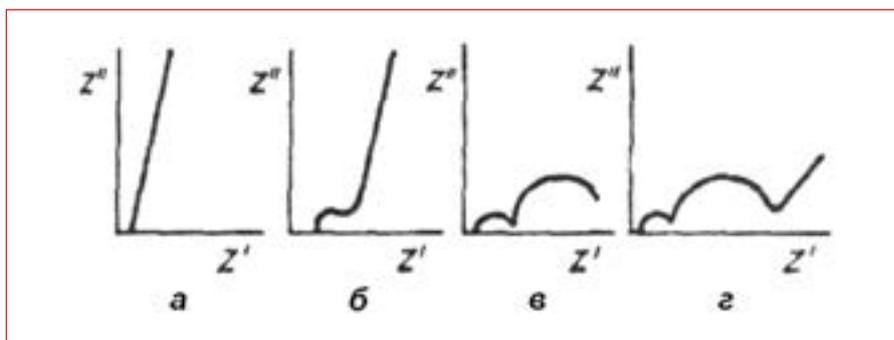


Рис. 1. Импеданс покрытий на различных стадиях деградации

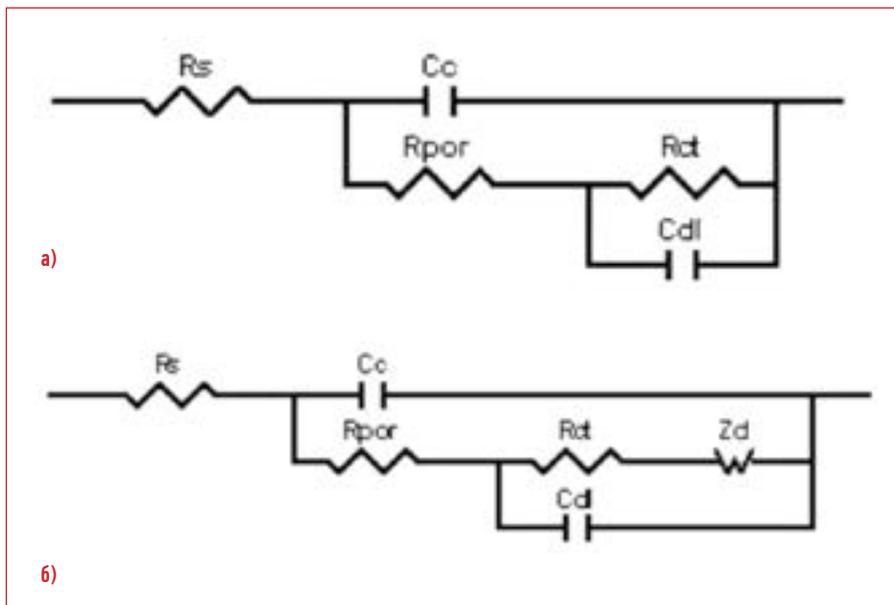


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы:

а) активационный контроль электрохимических реакций; б) диффузионно-кинетический контроль электродной реакции, где R_s – сопротивление раствора, R_{por} – сопротивление пор покрытия, C_c – емкость покрытия, R_{ct} – сопротивление переноса заряда, C_{dl} – емкость двойного слоя, Z_d – диффузионный импеданс Варбурга, Z – импеданс электрохимической реакции под покрытием в общем виде

4) протекание электрохимических реакций с диффузионными ограничениями (рис. 1г), на графике появляется прямой участок с углом наклона 45°;

5) вздутие, пузырение покрытия, образование ржавчины, отслаивание покрытия, импеданс аналогичен металлу без покрытия.

Согласно литературным данным [1] импеданс покрытий моделируется следующими эквивалентными электрическими схемами (рис. 2).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы с двухсторонним покрытием выдерживали в растворе модели пластовой воды (3 % NaCl) в течение 30 сут при температуре 60 °С в статических условиях.

Спектры импеданса покрытия получали при амплитуде потенциала 100 мВ в диапазонах частот от 20 кГц до 1 Гц, используя электрохимическое измерительное устройство Solartron 1280 С и трехэлектродную электрохимическую ячейку, с возможностью крепления пластины с покрытием вместо рабочего электрода. Площадь контакта покрытия с раствором электролита составляла 1 см². Эксперимент проводили в динамических условиях при перемешивании на магнитной мешалке. Обработку данных измерения импеданса проводили в программе ZView. В основе расчета элементов эквивалентных схем лежит симплексный метод поиска минимума функции нескольких переменных. Объектами испытаний были выбраны следующие типы эпоксидных покрытий:

- покрытие № 1 – двухкомпонентная грунт-эмаль естественной сушки на силикон-эпоксидной основе, фактической толщиной 230 мкм, наполнитель – диоксид титана и тальк 55,5 %;
- покрытие № 2 – двухслойное эпокси-каменноугольное покрытие, отверждаемое полиаминным аддуктом, общая толщина покрытия – 290 мкм, наполнитель – каменноугольная смола 30 %, диоксид кремния – 5 %;

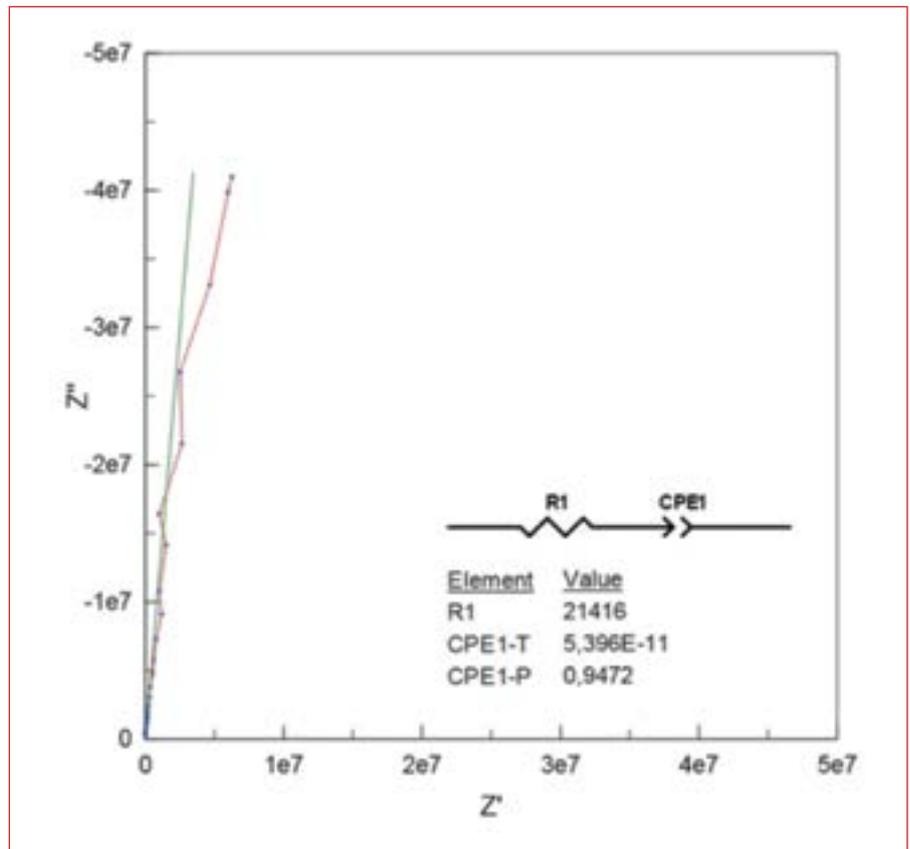


Рис. 3. Типичный график Найквиста покрытия до испытаний

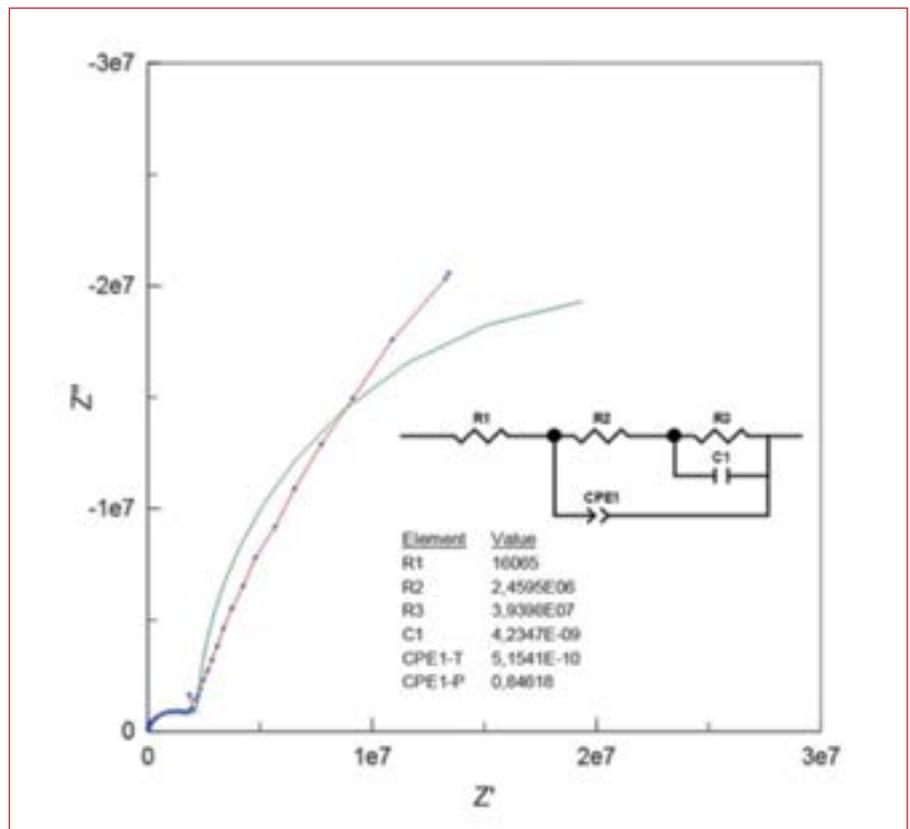


Рис. 4. Типичный график Найквиста покрытия в процессе испытаний

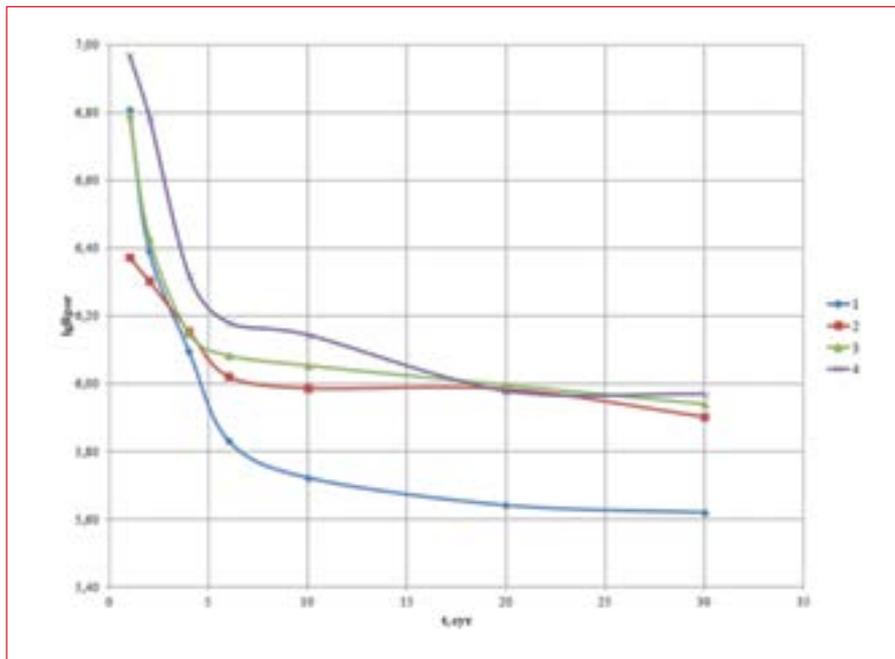


Рис. 5. Изменение R_{por} покрытий в процессе испытаний

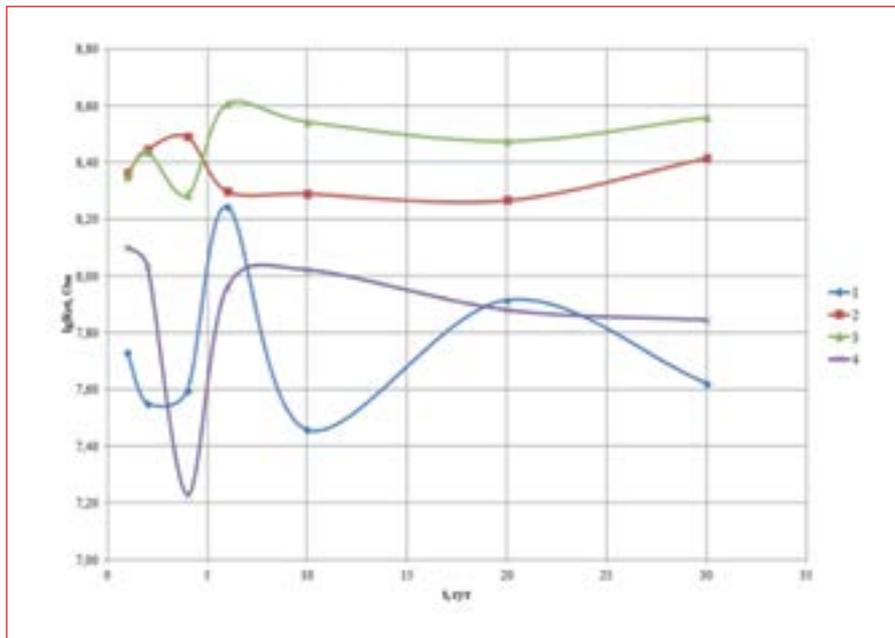


Рис. 6. Изменение R_{ct} покрытий в процессе испытаний

- покрытие № 3 – двухкомпонентное эпоксидное покрытие с небольшим содержанием растворителя, каждый слой толщиной по 150 мкм, общая толщина покрытия – 300 мкм, наполнитель – диоксид титана и тальк 40–50 %;

- покрытие № 4 – двухкомпонентное эпоксидное покрытие, отверждаемое полиаминным аддуктом, общая толщина покрытия – 320 мкм, наполнитель – фосфат цинка с массовой долей 11 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные графики Найквиста покрытия до испытаний и в процессе испытаний показаны на рис. 3–4. Анализ рис. 3–4 показал, что в исходном состоянии импеданс покрытия ведет себя как элемент постоянной фазы. В процессе испытаний появляются высокочастотная и низкочастотная дуги, обусловленные проводимостью в порах покрытия и электрохимической реакцией под покрытием.

Рассчитанные по импедансным данным значения сопротивления пор покрытия R_{por} и сопротивления переносу заряда R_{ct} являются показателями барьерных и пассивирующих свойств покрытий. Чем выше эти значения, тем покрытие надежнее защищает металл от коррозии. Изменение R_{por} покрытий в процессе испытаний приведено на рис. 5. Видно, что в первые часы испытаний наблюдается резкое снижение R_{por} покрытий за счет заполнения объема пор электролитом, затем R_{por} стабилизируется и снижается медленно за счет постепенной деградации покрытия. Покрытия № 2–4 обладают более выраженными барьерными свойствами по сравнению с покрытием № 1.

Изменение R_{ct} покрытий в процессе испытаний приведено на рис. 6. Наблюдается колебание значений R_{ct} покрытий во времени. Пассивирующие свойства покрытий № 2, 3 более выражены по сравнению с аналогичными показателями покрытий № 1, 4.

ВЫВОДЫ

По результатам испытаний импедансным методом среди испытанных эпоксидных покрытий наилучшими барьерными и пассивирующими свойствами обладают покрытие № 2 – (эпокси-каменноугольное покрытие) и покрытие № 3 (эпоксидное покрытие с небольшим содержанием растворителя).

Литература:

1. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем: учеб. пособие по спецкурсу. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 239 с.