

УДК 667.637.27: 667.613

А. В. Сороков, С. Н. Степин, А. А. Каюмов,
С. А. Ситнов, О. П. Кузнецова

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: покрытия лакокрасочные защита коррозионная эффективность методы оценки.

Рассмотрены методы оценки защитной способности лакокрасочных покрытий противокоррозионного назначения.

Keywords: paint coating corrosion protection performance evaluation methods.

Methods for evaluation of protective ability of coatings of anti- assignment.

Развитие новых производств в химической, нефтехимической, электронной и машиностроительной отраслях промышленности, а также в атомной энергетике создало необходимость разработки покрытий, обладающих высокой химстойкостью, прочностью, технологичностью при нанесении на металлическую подложку и долговечностью в эксплуатации.

Для решения этой проблемы необходимы объективные и точные экспериментальные методы, позволяющие оценивать антикоррозионную эффективность покрытий как в лабораториях, так и в производственных условиях [1].

Основой правильного заключения о защитной способности противокоррозионного лакокрасочного покрытия является корректная оценка состояния окрашенного металла в процессе испытаний. Этому аспекту развития противокоррозионной техники уделяется постоянное внимание со стороны исследователей. В соответствии с объектом и способом оценки, а также измеряемым, параметром современные методы измерений (и их промышленные аналоги) можно свести к пяти основным группам [2]: визуальные, весовые, электрические, физические и аналитические. Все они, однако, встречают серьезные затруднения при определении эффективного времени начала разрушения защитной системы и оценке ее срока службы в эксплуатационной среде. В процессе использования разработанных методов противокоррозионных испытаний часть из них, надежность которых подтверждается практикой, включается в стандарты.

Стандартизованные методы.

При применении лакокрасочных покрытий для защиты от коррозии важно оценить не только их защитные, но и декоративные свойства. ИСО 4628-1 устанавливает общую систему визуальной оценки результатов испытаний защитных лакокрасочных покрытий и содержит шкалы оценки интенсивности, количества и размеров типовых дефектов покрытий, появляющихся в результате воздействия коррозионно-активных сред и выделяет основные

принципы систематизации при определении перечисленных параметров. В систему оценки входят шкалы для определения однородного разрушения в виде изменения внешнего вида испытуемого лакокрасочного покрытия и его неоднородного разрушения, для определения размера дефектов и степени коррозии, размера трещин, степени отслаивания и размеров отслоившихся участков покрытий, эталоны сравнения «хаотическое растрескивание» и «направленное отслаивание».

На основе результатов широких исследований была создана единая система оценки состояния покрытий при проведении испытаний в различных условиях (ГОСТ 9.407-84). Эта система, помимо комплексной оценки декоративных и защитных свойств в соответствии с пятибалльной шкалой, включает обобщенную оценку. Последняя выражается цифрой, рассчитываемой на основе введенных коэффициентов весомости каждого из видов разрушения.

В случае возможности удаления покрытия с поверхности металла его коррозию в процессе испытаний оценивают прямым методом, определяя потерю массы (ГОСТ 9.083-78) [3]. В противном случае о коррозии металла под лакокрасочной пленкой судят по зависимости электрического сопротивления тонкой металлической пленки, нанесенной на стеклянную пластинку перед нанесением исследуемого покрытия, от продолжительности испытаний (ГОСТ 9.083-78).

В качестве критерия отказа покрытия используют также снижение его электрического сопротивления до величины приведенного сопротивления разрушения (ГОСТ 9.083-78).

В некоторые стандарты, например, ГОСТ 9.409-88, в качестве параметров, характеризующих состояние покрытия и его защитную способность включены прочность при ударе, адгезия, эластичность, тангенс угла диэлектрических потерь и коэффициент соотношения емкостей системы металл-покрытие-электролит (K_f), измеренных при различных частотах переменного тока. Емкость указанной системы складывается из электрической

и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты тока, а электрохимическая сильно зависит от частоты и возрастает при увеличении пористости лакокрасочной пленки (РД 39-30-1093-84, с. 30). Поэтому значение K_f характеризует уровень разрушения покрытия в процессе испытаний.

Методы научных исследований.

Стремление к сокращению времени коррозионных испытаний окрашенных металлов, как и следовало ожидать, привело исследователей к идее использования для контроля за процессом подпленочной коррозии электрохимических методов. Во-первых, практически в любом случае ускоренная оценка противокоррозионной эффективности покрытий сопряжена с присутствием влаги, а, значит, процесс окисления металла протекает по электрохимическому механизму. Во-вторых, использование электрохимических методов позволяет осуществить контроль за коррозионным процессом под покрытием до появления видимых признаков его разрушения.

Систему металл — покрытие — электролит следует рассматривать как электрохимически активную, имеющую специфические свойства, связанные с наличием на поверхности металла пленки лакокрасочного покрытия, изменяющего характер диффузии реагирующих веществ и кинетику электрохимических реакций [4, с.164]. Эта система, следовательно, может описываться стационарными потенциалами, поляризационными характеристиками, омическим сопротивлением, емкостью, скоростью диффузии и т. п.

В настоящее время существуют различные точки зрения на то, какими свойствами определяется защитная способность покрытия. По мнению одних исследователей, главную роль играет адгезия; по мнению других -диффузионные ограничения, создаваемые пленкой; некоторые исследователи придают большое значение высокому омическому сопротивлению лакокрасочных пленок [4, с. 55], способствующему повышению их защитной способности. На самом же деле защитные свойства лакокрасочных покрытий определяются суммой физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем основным характеристикам [4, с. 20]:

- электрохимические и изоляционные свойства покрытий;
- способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных агентов к металлической поверхности;
- способность покрытий, содержащих пленкообразующее, пигмент или ингибитор, пассивировать или электрохимически защищать металл;
- адгезионные и механические свойства покрытий.

К наиболее простым в аппаратном оформлении методам контроля за электрохимическими процессами, протекающими под лакокрасочной пленкой относится измерение

электрохимического потенциала металла (E). Значение потенциала окрашенного субстрата и pH среды, проникающей к его поверхности (в этом качестве в первом приближении может быть использовано значение pH водного экстракта лакокрасочной пленки) позволяет с определенными допущениями сделать заключение о состоянии металла (пассивное или происходит его активное растворение). Для этого используют диаграммы, полученные Пурбе [4].

Для повышения точности определения защитных свойств полимерных покрытий исследуемый образец изготавливают из двух материалов, различающиеся электродными потенциалами, причем внешний слой образца выполняют из защищаемого покрытием корродирующего металла. Электродный потенциал внешнего слоя электрода в коррозионной среде меньше электродного потенциала внутреннего слоя [5].

Более низкая проницаемость через лакокрасочные пленки ионов металла, образующихся на анодных участках его поверхности, по сравнению с кислородом и водой приводит, как правило, к большему торможению анодной реакции по сравнению с катодной. Следствием этого является сдвиг потенциала металла в положительную сторону. Однако, в случае наличия в составе покрытия пигментов или ингибиторов, подавляющих катодную реакцию, может наблюдаться обратная картина. Поэтому нельзя однозначно судить об электрохимических процессах, протекающих под покрытием только по величине потенциала окрашенного металла. Однако этот параметр часто используется в области коррозионных исследований в комплексе с другими характеристиками электрохимических процессов [5-8].

Оригинальный способ оценки срока службы защитных покрытий на металлах в агрессивных средах, базирующийся на потенциометрии, предложен в [9]. Исследуемые образцы окрашенного металла экспонируют в условиях, приближенных к эксплуатационным. Через фиксированные промежутки времени на каждом образце измеряют стационарный потенциал, после чего его помещают в электрохимическую ячейку и определяют потенциал пробоя покрытия. По промежутку времени от начала испытаний, до найденного экстраполяцией момента, при котором стационарный потенциал равен потенциалу пробоя, определяют срок службы покрытий.

В последнее время увеличивается количество работ, в которых с путем сканирования поверхности окрашенного металла с помощью колеблющегося микрозонда получают карту распределения потенциала [7, 8, 9, 10, 11]. В [12] описан способ получения таких карт с помощью колеблющегося с частотой 2 кГц электрода в виде иглы (диаметр конца ≈ 1 мкм) из Cr-Ni — проволоки (амплитуда колебания ≈ 20 мкм). При сканировании исследуемой поверхности с помощью этого электрода между его концом и поверхностью образуется конденсатор, заряд которого зависит от разности потенциалов

между иглой и поверхностью. Вибрация приводит к возникновению переменного тока ($\approx 10-13$ А, частота соответствует частоте вибрации), так как распределение контактных потенциалов в данном случае идентично распределению потенциалу коррозии, то становится возможным построить карту распределения последнего. Способ проверен на покрытии с искусственно вызванным отслоением. Применение способа позволяет определить участки отслоения покрытия на очень ранних стадиях развития коррозии.

В [10] предложена методика, позволяющая проводить подобные измерения в камерах влажности при загрязнении воздуха различными агентами, а авторами [8] на конкретных примерах показаны преимущества совместного использования карт распределения электрохимического потенциала и измерения локальной концентрации ионов, состоящий в измерении pH, концентрации ионов и концентрации растворенного кислорода в тонкой пленке раствора электролита на поверхности металла.

Авторам [7] удалось на основе мониторинга карты распределения потенциала ΔE в растворе под поверхностью образца, рассчитать хронограммы токов гальванических коррозионных элементов.

При исследовании коррозии неокрашенных металлов широко используются методы, связанные с наложением постоянного тока (I) [13]. На основе результатов исследования зависимости тока от величины смещения электрохимического потенциала от равновесного значения, рассчитать поляризационное сопротивление и ток коррозии [14].

Наличие на поверхности металла изолирующей лакокрасочной пленки накладывает на использование постоянно-токовых методов ряд ограничений. Во-первых, вносимые возмущения могут вызвать преждевременное разрушение материала покрытия. Во-вторых, корректная интерпретация полученных данных требует учета омического сопротивления лакокрасочной пленки [13, с. 99]. В-третьих, отечественной промышленностью не выпускается аппаратура, входное сопротивление которой позволяет регистрировать потенциодинамические кривые с использованием в качестве одного из электродов металла с высокоомным покрытием. Поэтому без применения дорогостоящей импортной аппаратуры метод годится лишь для исследования покрытий со сравнительно небольшим сопротивлением [15-17].

Если сопротивление покрытия велико погружают образец с покрытием в электролит и выдерживают пока его проникновение в поры лакокрасочной пленки не приведет к снижению ее сопротивления [18-21].

Внимание исследователей, занимающихся изучением электрохимических процессов, в том числе коррозии металлов, давно привлек относительно простой аппаратный оформления, высокими информативностью и экспрессностью метод исследования спада потенциала при разомкнутой поляризующей цепи

[22]. К достоинствам этого метода относится простота оценки омического сопротивления среды, контактирующей с металлом, что особенно важно при исследовании процессов растворения металлов в средах с низкой электропроводностью. Однако нанесение на поверхность металлического субстрата изолирующей пленки значительно усложняет процесс получения и анализ экспериментальных хронопотенциометрических кривых. Это связано с необходимостью использования регистрирующих приборов с высоким входным сопротивлением (превышающим омическое сопротивление лакокрасочной пленки, которое может составлять более $100 \text{ МОм} \cdot \text{см}^2$), а также с трудностью оценки омического сопротивления покрытия и разделения процессов, связанных с разрядом емкостей лакокрасочной пленки и двойного электрического слоя на дне ее пор [23].

Анализ литературы позволяет сделать заключение о том, что наиболее широко используемым в настоящее время методом исследования коррозионной стойкости окрашенных металлов является емкостно-омический или импедансный [24-28]. Его суть заключается в измерении электрических емкости и сопротивления окрашенного металла, погруженного в электролит, при наложении на систему переменного тока. Метод основан на представлении, что металл с покрытием при контакте с электролитом описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой - лакокрасочное покрытие. Признаком наличия или появления дефекта в покрытии является изменение сопротивления и емкости исследуемой системы [2]. По мере нарушения сплошности покрытия и появления участков с прямой проводимостью электролит достигает поверхности металла, и измеряемая емкость будет определяться суммой электрической и электрохимической составляющих. Электрическая емкость мала по величине и не зависит от частоты, а электрохимическая емкость сильно зависит от частоты и возрастает по мере разрушения покрытия. Сопротивление зависит от частоты переменного тока в том случае, когда покрытие обладает высокими изолирующими свойствами, что характерно для начального момента воздействия электролита на лакокрасочное покрытие и для покрытий с высокими защитными свойствами. Для покрытий с низкими защитными свойствами характерно отсутствие или слабая зависимость сопротивления от частоты.

Исходя из этого, в качестве наиболее простого качественного критерия сравнительной оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий в конце 60-х годов XX в. было предложено использовать изменение частотной зависимости емкости и сопротивления окрашенного металла в электролите. Розенфельд с соавт. [29, с.100.] считает

достаточным измерение составляющих импеданса на трех частотах: 500, 1000 и 20000 Гц.

С 80-х годов XX в. начал активно развиваться метод импедансной спектроскопии, основанный на измерениях в широкой области частот переменного тока. Количественным критерием изолирующей способности покрытия в этом случае является поляризационное сопротивление (R_p), которое характеризует сопротивление переносу электрического заряда через покрытие к поверхности металла и является важной характеристикой долговечности покрытий [30]. Комплексный импеданс металлической поверхности можно смоделировать эквивалентной схемой, которая представляет параллельную цепочку из сопротивления R_p и емкости двойного слоя C_d , соединенные последовательно с сопротивлением раствора R_Ω (дать схему, на которую потом ссылаться). В этом случае импеданс равен

$$\bar{Z} = R_\Omega + \frac{R_p}{1 + j \cdot \omega \cdot R_p \cdot C_d}, \quad (1)$$

где $j = \sqrt{-1}$, ω - угловая частота, связанная с частотой переменного тока в Гц соотношением $\omega = 2\pi f$.

Определение R_p предусматривает построение графика частотной зависимости импеданса ($\bar{Z}$) в комплексной плоскости с координатами, соответствующими активной (реальной) Z' и емкостной (мнимой) Z'' составляющими $\bar{Z}$. При описании такого графика в литературе используют разные термины: импедансная диаграмма, диаграмма Коул-Коул, годограф импеданса или спектр импеданса [31].

Опыт применения импедансной спектроскопии свидетельствует о достаточно высокой информативности этого метода. Сопоставление результатов длительных коррозионных испытаний образцов стали с 9 видами двух- и трехслойных полимерных покрытий на алкидной, эпоксидной и полиуретановой основе в 0,5 н растворе NaCl и в морской атмосфере и данных, полученных в результате их параллельных исследований с помощью импедансной спектроскопии, позволило авторам [32] сделать вывод о том, что применение емкостно-омических измерений позволяет с высокой степенью надежности прогнозировать защитные свойства полимерных покрытий при их эксплуатации.

В [33] приведены результаты изучения стойкости покрытий на основе смеси полиэфирной и меламиноформальдегидной смол с применением электрического импеданса, подтверждающие возможность использования этого метода для объективной оценки степени деструкции изучаемого образца покрытия.

Авторы [34] использовали метод импедансной спектроскопии для оценки состояния образцов стали с эпоксидным покрытием, которые были подвергнуты ускоренным испытаниям посредством воздействия термического шока.

В результате комплексного исследования (методами адгезионных испытаний на отрыв, переменноточкового импеданса при частотах 10 кГц – 3,981 мГц, микрофотографирования вздутий, анодной поляризации в 5% - ном растворе NaCl), состояния образцов окрашенной низкоуглеродистой стали в процессе коррозионных испытаний в соляном тумане установлено, что адгезионные измерения и импедансометрия удовлетворительно характеризуют степень разрушения пленки лакокрасочного покрытия при длительной экспозиции [35]. Наиболее надежным показателем разрушения пленки лакокрасочного покрытия на самых ранних стадиях развития коррозии является изменение сопротивления.

В обзоре [6] рассмотрены теоретические основы и возможности определения барьерного действия покрытия в агрессивных средах путем использования переменноточковой импедансной спектроскопии на частотах 1 Гц – 30 кГц в комплексе с хронопотенциометрией металлической подложки и измерением сопротивления на постоянном токе (5-10 мкА/см²); Рассмотрена возможность использования полученных данных для оценки влияния на свойства покрытий способа предварительной подготовки поверхности; механизма разрушения лакокрасочной пленки и др.

Однако, наряду с информацией о высокой информативности емкостно-омического метода в литературе имеются критические замечания. В частности, отмечается [2] что метод не дает прямой, точной количественной оценки подпленочной коррозии, не годится для покрытий с токопроводящими наполнителями, результаты, получаемые при изучении многокомпонентных систем трудно поддаются интерпретации.

В [36] к ограничениям импедансометрии, отнесено замещение нелинейной электрохимической ячейки линейной моделью конденсатора с потерями. Ведь любой найденной паре его емкости и сопротивления соответствует неопределенное (и без точно не известного количества независимых измерений принципиально неопределимое) множество реальных состояний системы электролит-покрытие-металл. Множественная нестационарность переноса электролита к поверхности металла через покрытие (диффузия электролита, его взаимодействие с компонентами покрытия, реакции на границе покрытие-металл и т.п.) лишает чисто электрическое моделирование физического смысла. Кроме того, измерительный поляризационный ток искажает реальное поведение металла под пленкой непроводящего покрытия, а в случае токопроводящих покрытий описывает главным образом электронное поведение покрытия, а не металла под ним. В итоге сам метод в целом оказывается пригоден лишь для сравнительных оценок [37]. Для минимизации искажений электродных процессов и получения информации о подпленочных электрохимических процессах было предложено использовать низкие частоты (10-2-10-3 Гц), но, помимо усложнения аппаратного

оформления, при этом приходилось искусственно снижать сопротивление покрытия вплоть до его удаления [38].

Не смотря на изложенные замечания интерес исследователей к применению и совершенствованию метода импеданса не ослабевает. В [39] для повышения корректности интерпретации результатов, полученных методом импедансной спектроскопии, рассмотрена физическая модель развития дефектов в покрытиях, включающая в качестве основных стадий проникновение воды в покрытие, потерю сцепления покрытия с металлом, образование пузырей, разрыв покрытия, коррозию металлов в месте дефекта. На основании этого предложены наиболее вероятные эквивалентные электрические схемы покрытий с соответствующими дефектами. Показано влияние дефектов на изменение во времени омической и емкостной составляющей импеданса покрытия и на характер импедансных спектров. Теоретический анализ подтвержден экспериментальными исследованиями эпоксидных покрытий с дефектами в виде пятен 60 мкм и остаточной толщиной покрытий в углублениях до 3 мкм, созданными с помощью лазерной техники.

Методом измерения спектров электрохимического импеданса в течении от 25 ч до 119 сут. исследовали поведение в 3%-ном растворе NaCl образцов стали с 12-ю лакокрасочными покрытиями (алкидными и на основе хлоркаучукового праймера толщиной 22 ± 171 мкм), предназначенных для защиты от коррозии в водных средах. Уравнение для расчета импеданса модифицировали введением коэффициента η , отражающего неоднородность покрытия и границы раздела сталь-покрытие [40]. Приведенные временные зависимости сопротивления, емкости покрытия и коэффициента η . Сделан вывод, что при толщине менее 50 мкм покрытия пористы, и их барьерные свойства не коррелируют с защитными. Для беспористых покрытий коэффициент η менее 0,1, при наличии видимых дефектов η приблизительно 0,2, для значительных нарушениях сплошности покрытий η более 0,2.

Вопросы интерпретации диаграмм импеданса в координатах Найквиста рассмотрены в [41] на примере измерений, выполненных в растворах NaCl различной концентрации на стальных листах с покрытием (эпоксидным, уретановым или на основе масляной краски), имеющим искусственные или естественные (вызванные погружением в NaCl) дефекты. Авторами предложен метод выяснения происхождения наблюдаемого на диаграмме полукруга, основанный на изменении амплитуды напряжения U_a : если с увеличением U_0 радиус полукруга уменьшается, полукруг определяется стадией переноса заряда в процессе коррозии, если увеличивается – сопротивлением электролита в порах покрытия.

В [42] теоретически проанализирована возможность использования импедансной спектроскопии для оценки катодного отслаивания

покрытия при наличии в нем дефекта. Предложена сложная эквивалентная электрическая схема, моделирующая систему металл-покрытие с дефектом-электролит, с учетом омических и емкостных составляющих. Путем математического моделирования с помощью ЭВМ получены частотные зависимости импеданса при варьировании радиуса отслаивания покрытия вокруг дефекта. Модель была подтверждена экспериментально на образцах стали с покрытием из наплавленной эпоксидной смолы толщиной 200 и 400 мкм с дефектами размером 0,125 и 0,25 мм соответственно. В результате было установлено, что площадь отслоившегося покрытия можно оценить при частоте, при которой наблюдается максимальный сдвиг фаз.

В последнее десятилетие заметно совершенствовалась техника измерения импеданса. Разработана автоматизированная установка для импедансных исследований электрохимических систем, в которой весь процесс измерения управляется с помощью персонального компьютера. Установка дает возможность обеспечить необходимый режим поляризации, определить составляющие импеданса поверхности перехода металл – среда (в диапазоне частот 0,01-5 кГц при амплитуде напряжения поляризации от 0,1 до 100 мВ), осуществить текущие расчеты по определению скорости коррозии и сохранить полученные результаты [43].

С целью непосредственного измерения электрохимических характеристик на границе металл – покрытие авторами [44] предложено проводить измерения в трехэлектродной ячейке с дополнительным вторым электродом сравнения (хлорсеребряный электрод), располагаемым под пленкой полимерного покрытия. Применение второго электрода сравнения позволяет разделить импеданс лакокрасочной пленки и импеданс граничной зоны металл – покрытие и представить систему в виде двух эквивалентных схем, соединенных последовательно. Таким способом становится возможным определить, например, коэффициент диффузии кислорода через адгезированную пленку, исследовать кинетику разрушения металла под покрытием, определять скорость коррозии и др.

Многие лакокрасочные покрытия, обладающие химической стойкостью, высокими водо- и паронепроницаемостью и сплошностью в случае механических повреждений быстро выходят из строя – коррозионно-активная среда проникает под пленку, активизируя коррозионный процесс, распространяющийся в стороны от повреждения, в результате чего наблюдается отслоение покрытия. Поэтому значительная доля работ в области исследования коррозионной стойкости окрашенных металлов посвящена методам оценки защитных свойств покрытий с нанесенным искусственным дефектом, имитирующим нарушение сплошности лакокрасочной пленки [45, 46].

Контроль за отслоением покрытий может осуществляться с помощью измерителя скорости

коррозии P5035 [47], основанному на методе поляризационного сопротивления [48].

В [45] исследовали защитные свойства алкидных покрытий, содержащих слюду (наполнитель, повышающий барьерные свойства) или противокоррозионные пигменты ингибирующего типа, после нанесения дефекта. В процессе атмосферных испытаний образцов, через определенные промежутки времени они приводились в контакт с 0,001 М раствором KNO_3 и с помощью системы приборов «IM 5d» (Fa. Zahner/Elektrok) регистрировались спектры импеданса в диапазоне частот от 0,05 Гц до 10 кГц и значение равновесного потенциала. Полученные результаты позволили авторам сделать вывод о том, что метод импедансной спектроскопии позволяет оценить критический размер дефекта, выше которого пигмент при данном содержании не вызывает пассивации металла.

Запатентован [46] метод испытаний окрашенных образцов металла с надрезом в покрытии, на которые после помещения в раствор электролита накладывают одновременно постоянный и переменный токи, причем соотношение их параметров таково, что деталь в течении одного периода времени находится под небольшим положительным напряжением, а в течении последующего более продолжительного периода – под отрицательным напряжением со значительно большей амплитудой. В период положительной поляризации протекает коррозия, в период отрицательной – отслаивание покрытия. После опыта оценивается отслаивание по его ширине в зоне надреза покрытия и коррозия по уменьшению толщины металла.

В последние десятилетия наряду с надежными, зарекомендовавшими себя методами исследования коррозионной стойкости окрашенных металлов активно развиваются новые, перспективные аналитические, электрохимические и физические способы оценки защитной способности покрытий.

В работах А.Е. Кузмака с соотр. продемонстрированы возможности кулонометрического метода оценки защитного действия покрытий в электролитах [35, 49-52]. В основу метода положено измерение кулонометрическим методом малых количеств заряда электроактивных ионов, выходящих в электролит с поверхности металла через покрытие за определенное время.

Исследуемую пробу среды, контактирующей с окрашенным образцом помещали в трехэлектродную кулонометрическую ячейку с предварительно подобранным фоном. На рабочем измерительном электроде при контролируемом потенциале происходит селективное превращение определяемых ионов (например, $\text{Fe (III)} + e \rightarrow \text{Fe (II)}$), общее содержание которых определяют по закону Фарадея, при завершении процесса по показаниям интегратора тока.

К достоинствам метода авторы относят исключение воздействия измерительной системы на

образец, возможность работы в реальных средах и условиях эксплуатации и высокую селективность. Следует отметить и очевидные недостатки метода: через покрытие в контактирующую с ним среду выходит лишь часть образующихся ионов, причем до появления в этой среде фиксируемых следов коррозионного процесса последний может получить под лакокрасочной пленкой значительное развитие.

Для описания коррозионного поведения окрашенных железа и его сплавов в [53, 54] использован анализ процессов переноса деполяризатора в полимерных покрытиях по спектру соотношений проницаемости электрохимической кинетики. На его основе разработаны методы контроля площади нарушения адгезии и локализации анодной реакции, положенные в основе коррозионного мониторинга исследуемых объектов.

В ряде работ [55-58] сделана попытка применить методику регистрации электрохимических шумов для выявления коррозии металла под лакокрасочными покрытиями. Авторами [55] исследованы стальные образцы с двухслойным лакокрасочным покрытием, содержащим наполнитель (TiO_2 , SiO_2 , CaCO_3) и различные варианты противокоррозионных пигментов (молибден, фосфат, хромат цинка и метабора́т бария). Аппаратура для регистрации электрохимических шумов позволяла измерять флуктуации электрохимического потенциала и плотности тока 2-х идентичных рабочих электродов в ячейке с электролитом и электродом сравнения. Измерения проводились после выдержки окрашенных образцов в растворах NaCl , камере солевого тумана и горячем (55°C) 0,5н NaCl . Показано, что методом электрохимических шумов определяется различие в антикоррозионном действии пигментов в лакокрасочных покрытиях, причем это различие зависит также от условий коррозионных испытаний.

В [56] были исследованы защитные свойства покрытий с помощью двух электрохимических методов – измерение сопротивления покрытия на постоянном токе (R_{dc}) и измерение электрохимического шума (R_n). Показано, что R_n хорошо коррелирует с R_{dc} и что метод измерения сопротивления шума более надежен при оценки защитных свойств покрытий. Отмечено [57] что результаты исследования подпленочной коррозии акрилатных покрытий, наполненных силикатом кальция и бората цинка хорошо согласуются с результатами испытаний во влажной камере.

Приведено описание нового метода анализа нитевидной коррозии, заключающегося в получении изображений с помощью видеокамеры и запоминанием их с помощью компьютера, который преобразует изображение в участки различных тонов серого цвета, способен различать эти тона и выделять из них необходимые [58]. Рассмотрены преимущества метода, главное из которых – возможность количественной оценки дефектов. Как

пример рассмотрено применение метода при разработке бесхроматной эпоксидной грунтовки.

В обзоре [59] изложены физические основы и описаны приборное оснащение, методика подготовки образцов и проведения коррозионных исследований на образцах с покрытием и без покрытия методом микроскопии тепловых волн (МТВ), основанными на сканировании поверхности сфокусированным лазерным или электронным пучком, обычно модулированный частотой 100 Гц – 100 МГц, и регистрации и расшифровки так называемых ультразвуковых термоакустических волн, генерируемых в процессе локальных тепловых расширений при поглощении энергии сфокусированного пучка.

В [60] предложен метод, использующий явление интерференции. За критерий защитной способности покрытия автор принял время проникновения агрессивной среды к металлу, которое снижали с помощью постоянного электрического поля и формирования в покрытии определенного дефекта. С помощью интерферометрического устройства фиксировали время контакта электролита с металлом по мгновенному размыванию интерференционной картины.

Наиболее полный обзор современных физических методов представлен в работах [61, 62]. Описаны методы: SEM, XRF, AES, ESCA, ISS, SIMS (по международной классификации). С их помощью изучают структуру и качество полимерных покрытий, а также оценивают интенсивность «подпленочной коррозии».

Метод SEM, основанный на исследовании покрытий с помощью пучка электронов с энергией $E_{пэ} > 50$ кэВ, пригоден для полимерных пленок толщиной 0,1—1,0 мкм; метод радиографической флуоресценции— XRF — $E_{пэ} < 10$ кэВ для покрытий толщиной 1—5 мкм; методы оптической спектроскопии AES, $E_{пэ} = 0,5—5$ кэВ; ESCA, $E_{пэ} = 0,2—2$ кэВ пригодны для исследования только сверхтонких слоев от 5 до 50 Å. Покрытия примерно такой же толщины можно изучать с помощью методов ISS и SIMS, основанных на использовании пучка ионизированных газов (гелия, аргона, неона) энергией от 1 до 10 кэВ.

Несмотря на то что эти методы обеспечивают неразрушающий контроль покрытия и достаточно селективны, широкого практического применения они не нашли ввиду ограничений по толщине покрытия и необходимости сложной дорогостоящей аппаратуры.

Литература

1. Майорова Н.В., Еремеева Т.В., *Лакокрасочные материалы и их применение*, **11**, 8-10 (1997)
2. Bambara G., Lunazzi G.C., Martini B. *Werkstoffe und Korrosion*, Bd. **33**, 11, 610-617, (1982)
3. Конотопчик К.У. *Международ. науч.-практ. конф. «Лакокрасочные материалы и их применение – 97»*, (Москва, Россия, март 17-19, 1997): Тезис. Москва, 1997
4. Жук Н. П. *Курс теории коррозии и защиты металлов*. Металлургия, Москва, 1976, 472с.
5. Пат. Россия 2148813 (2000)
6. Rammett Ursula, Reinhard Georg, *Wiss. Z. techn. Univ.*, **43**, 2, 41-46 (1994)
7. Monsada Araceli M., Sekiyama Yukihiro, Hayashi Shin-ichi, Yuasa Makoto, Sekine Isao, *J. Jap. Soc. Colour Mater.*, **72**, 3, 141–149 (1999)
8. Schaner Thadeus, Maile Frank (*Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke, Stuttgart*). *Techn. Mess.*, **67**, 12, 537-541 (2000).
9. Авт.свид. СССР 1817013
10. Non-contacting technique measures through coatings, *Corros. Manag.*, **12**, 4, (1996)
11. Monsada Araceli M., Sekiyama Yukihiro, Yuasa Makoto, Sekine Isao, *J. Jap. Soc. Colour Mater.*, **73**, 6, 282 – 289 (2000).
12. Stratmann M., Streckel H., *Werkst. und Korros.*, **43**, 6, 316-320 (1992)
13. Скорчелетти В.В. *Теоретические основы коррозии металлов*. Химия, Ленинград, 1973. 264 с.
14. Кузмак А.Е., Агасян П.К., Кожеуров А.В., *Защита металлов*, **25**, 2, 179-190 (1989)
15. Светлаков А.П., Тарасов В.А., Светлаков Н.В., *Компьютерная обработка данных поляризационных измерений в области потенциала коррозии*, Деп. в ОНИИТЭХИМ Казан. хим. технолог. ин-т., Казань, 1987, 10с. -
16. А.П. Светлаков, С.Н. Степин, В.И. Давыдова, *Лакокрасочные материалы и их применение*, **4**, 33 (1983)
17. А.Г. Мохов, Л.Н. Щелчков, В.С. Лунева, *Защита металлов*, **13**, 5, 39. (1977)
18. Игнатюк В.П., Доманич А. И., Кормильева Н. Е., *Лакокрасочные материалы и их применение*, **5**, 40 (1984)
19. Богданов В.П., *Заводская лаборатория*, **52**, 1, 17 (1986)
20. Емельянов Ю.В., *Защита металлов*, **22**, 2, 299 (1986)
21. Жолдаков А.А., *Лакокрасочные материалы и их применение*, 1, 39 (1981)
22. Кун А. Т. Техника экспериментальных работ по электрохимии, коррозии и поверхностной обработке металла. С. Петербург, 1994, 563с.
23. Михайловский Ю.Н., Томашов Н.Д., В сб. *Исследования по коррозии металлов*. Вып. VII. АН СССР, Москва, 1959. С.85.
24. Лащевская Э. Д., Рубинштейн Ф. И., Пономарева Н. А. *Лакокрасочные материалы и их применение*, **5**, 37-39 (1980).
25. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А., Бурьяненко В.Н. *Новые методы исследования коррозии металлов*. Наука, Москва, 1973, С. 109-116.
26. Фокин М.Н., Емельянов Ю.В., Строчкова Е.М. *Лакокрасочные материалы и их применение*, **1**, 33-34 (1980)
27. Емельянов Ю.В., Керопьян М.П., Елисеев Ю.Г., *Защита металлов*, **22**, 1, 166, (1980)
28. Narium S., Bonanos N., Hocking M.G. *J. Oil and Colour Chem. Assoc.*, **66**, 2, 48. (1983).
29. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. *Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями*. Химия, Москва, 1987, 224 с.
30. Rowlands J.C., Chuter D.J. *Corrosion Science*. **23**, 4, P. 331-340, (1983).
31. Сафонов В.А. *Электрохимия*. **29**, 1, 152-160, (1993).
32. Sedriks A.J. *Polym. Paint Colour J.*, **189**, 4420, С. 8. (1999).
33. Hamada T., Nomura H. *Progr. In Org. Coat.*, **37**, 3-4, 141-148, (1999).
34. Miszczyk A., Darowicki K. *Electrochemistry at the Tum of the Millennium: 51st Annu. ISE Meet.*, Warsaw, 3-8 Sept., 2000. Warsaw. 2000, с.529, 1ил.

35. Takimoto Yasushi, Kico Mitsuo, Okabe Takuji, *Res. Bull. Hiroshima Inst. Technol.*, **28**, 1, 97-103, (1994).
36. Кузмак А.Е., Кожеуров А.В., Ляпунов А.Я. *Защита металлов*, **36**, 2, 218-221, (2000).
37. Walter G.W. *Corros. Sci.*, **26**, 9, 681, (1986)
38. Mezaros H., Janaszik F., Lenglyl B., *Farbe und Lack.*, **88**, 10, 813, (1982)
39. Characterization of organic coating with impedance spectroscopy / De Wit J. H. W. // *Progr. Understand. And Prev. Corros.: 10th Eur. Corros. Congr.*, Barcelona, July, 1993. Vol. 1. – London, 1993, C. 240-253.
40. AC impedance measurements on organic coatings of different thicknesses / Bordzilowski Jacek // *Progr. Underst. And Prev. Corros.: 10th Eur. Corros. Congr.*, Barcelona, July, 1993. Vol. 1. – London, 1993. – C. 279-283.
41. Thompson I., Cambell D. Interpreting Nyquist responses from defective coatings on steel substrates // *Corros. Sci.* – 1994. – 36, № 1. – C.187-198.
42. Non-destructive evaluation of disbondment at a pipe line coating defect – its theoretical analysis: Pap. № 423. *Corrosion 89*. New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989 / Umeyama Kensuke, Takai Shunichi, Tsuru Tooru. – [Houston (Tex.)]: NACE, 1989. – 10 с.
43. Учанин В.Н., Рончевич И.Ч. *Защита метало.*, **28**, 4, 691-692, (1992).
44. Engell H. – J., Feser Ralf, Stratmann Martin *Steel Res.*, **61**, 10, 482-489, (1990).
45. Rammelt U., Reinhard G. *Farbe und Lack.*, 100, 2, 106-110, (1994).
46. Пат. США 5972198 (1999).
47. Л.И. Антропов, В.М. Бабенков, Е.А. Будницкая, *Защита металлов*, **12**, 234 (1976).
48. Антропов Л.И., Герасименко М.А., Герасименко Ю. С., *Защита металлов.*, **2**, 2, 115, (1966).
49. А.Е. Кузмак, П.К. Агасян, А.В. Кожеуров, *Заводская лаборатория.*, **52**, 9, 18-21, (1986).
50. А.Е. Кузмак, П.К. Агасян, А.В. Кожеуров, *Лакокрасочные материалы и их применение.*, **1**, 76-77, (1989).
51. Кулонометрическая методика оценки защитного действия лакокрасочных покрытий / А. Е. Кузмак, А. В. Кожеуров, П. К. Агасян и др. // *Журн. аналит. химии.* – 1989. – Т.19, – вып.3.
52. А.Е. Кузмак, В.А. Тимонин, А.В. Кожеуров, *Защита металлов.*, **25**, 3, 433, (1989).
53. М.В. Ведь, Б.И. Байрачный, Н.Д. Сахненко, *Защита металлов.*, **30**, 1, 105-107, (1994).
54. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Поспелова А.П., *Журнал прикладной химии.*, **63**, 3, 584. (1990)
55. Mills D., Bierwagen G., Tallman D., Skerry B., *Corros. Contr. Low – Cost Reliab.: 12th int Corros. Cong.*, Houston, Tex., Sept. 19-24, 1993: *Preceedings*. Vol. 1. – Houston (Tex.), -1993. – C. 182-194. – Англ.
56. Mabbutt S., Mills D.J., *Surface Coat. Int.*, **80**, 1, 18-25, (1997).
57. Lengyel B., Meszaros L., Meszaros G., Fekete E., Janaszik F., Szenes I., *Progr. In Org. Coat.*, **36**, 1-2, 11-14, (1999).
58. Beelen D.C. van, Zweets B, Glasbergen J, Zabel K., *Pitture e vernici.*, **69**, 3, 31-35, 39-40, (1993).
59. Nguyen Tinh, *Mater. Charact.*, **28**, 4, 291-309, (1992).
60. Ильина Э.Г., *Лакокрасочные материалы и их применение.*, **2**, 35-36, (1981).
61. Swift A.J., *Mikrochim. Acta.*, **120**, 1-4, 149-158, (1995).
62. Kwiatkowski L., Strander J., *Powl. ochr.*, **9**, 2, 21, (1981).

© **А. В. Сороков** – к.т.н, доц. каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий; **С. Н. Степин** – д.х.н., зав.каф. химической технологии лаков, красок и лакокрасочных покрытий, КНИТУ, **А. А. Каюмов** – асс. той же кафедры; **С. А. Ситнов** – асп. той же кафедры, **О. П. Кузнецова** - к.т.н., доцент той же кафедры, oksii.kuznecova@mail.ru.