

КАК ОЦЕНИТЬ ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ЛКМ?

Сергей ПЕТРОВ, кандидат физико-математических наук, инженер первой категории
Евгений АЛЕКСАНДРОВ, инженер первой категории ООО «Научно-производственный центр «Самара» (Самара)

Основным потребителем антикоррозионных покрытий является сфера нефтедобычи, так как при добыче и транспортировке нефтепродуктов практически все узлы и детали подвергаются воздействию коррозионно-активных компонентов. Постоянное развитие и совершенствование технологий изготовления и нанесения антикоррозионных покрытий приводит к появлению большого числа покрытий с новыми функциональными свойствами. В связи с этим появляется проблема контроля качества используемых материалов и готовых покрытий, так как нормативные документы и методы исследования не претерпели изменений многие десятилетия.

Одним из основных критериев оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий в настоящее время является коэффициент соотношения емкостей при различных частотах (ГОСТ 9.409-88, ГОСТ 9.509-89), величина которого должна характеризовать пористость покрытий. Однако емкость диэлектрической ячейки зависит не только от пористости, так как она является многофакторной величиной. Еще одним недостатком данного метода является то, что полученные результаты являются интегральной величиной со всего объема покрытия и не дают полного представления об исследуемом покрытии. В связи с этим возникает проблема достоверной трактовки результатов, полученных по данной методике. В то же время за рубежом для контроля качества покрытий используются методы, которые позволяют получать информацию о локальном распределении всех неоднородностей по всему объему исследуемого покрытия.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны лакокрасочные покрытия различных производителей:

- 1) жидкое эпоксициполимерное покрытие ТРЭПП-90;
- 2) жидкое эпоксициполимерное покрытие Amegcoat 391;

- 3) жидкое эпоксициполимерное покрытие ТРЭПП-ТР;
- 4) порошковое эпоксициполимерное покрытие ПЭП-585;
- 5) порошковое эпоксициполимерное покрытие ПЭП-585, изготовленное по другой технологии по сравнению с образцом 4;
- 6) жидкая модифицированная эпоксициполимерная смола – новолак ТС3000F.

Измерения частотной зависимости емкости проводили согласно методике, описанной в ГОСТ 9.409-88 и ГОСТ 9.509-89, на приборе «Измеритель R, L, СЕТ-11» (прошедшем государственную поверку) при частотах 2 000 и 20 000 Гц. Измерения проводились на трех образцах каждого покрытия. «Истинную» пористость и толщину покрытий измеряли металлографическим методом с помощью микроскопа «Альтама» и программы «ВидеоТест-Размер 5.0». Для металлографического исследования приготавлился шлиф поперечного сечения образца длиной ~5 см (усреднение полученных значений пористости и толщины покрытия по всей поверхности шлифа).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате проведенного исследования для всех покрытий было получено значение коэффициента соотношения емкостей при различных частотах, «истинной» пористости и толщины покрытия (табл.1).

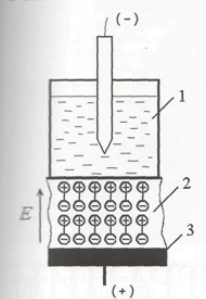
Для покрытий типа 1, 2, 3 характерно наличие сферических пор, количество которых зависит от качества нанесения покрытия. Можно отметить, что в покрытиях 1 и 3 наблюдаются поры размером до ~200 мкм, в то время как для покрытия 2 размер пор не превышает ~80 мкм. Анализируя распределение пор по поверхности покрытия, можно отметить, что для покрытий 1 и 3 наблюдаются локальные скопления пор в отличие от покрытия 2, где поры распределены достаточно равномерно. В то же время зависимости плотности распределения пор от толщины покрытия не наблюдается. Сравнимые данные результаты со значениями соотношения емкостей (табл. 1), можно сделать вывод о некой корреляции значения соотношения емкости

Таблица 1

Образец	Ю-6	Ю-7	Ю-2	А-1	А-2	ТМ-1
Соотношение емкостей, K=C20/C2	K=0,90	K=0,93	K=0,88	K=0,69	K=0,94	K=0,88
Пористость покрытия, %	10,15	6,31	9,68	5,62	10,03	*
Толщина покрытия, мкм	680	510	590	350	690	197

* Пористость на данном образце отсутствовала

Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки для измерения частотной зависимости емкости: 1 – электролит; 2 – покрытие; 3 – металл



стей и пористости покрытия. Так, максимальное соотношение емкостей наблюдается для покрытия с минимальной пористостью.

Для покрытий 4 и 5 характерны наличие пор и неоднородностей размера ~80 мкм, наблюдается равномерное распределение пор по всему сечению покрытия. Из полученных результатов очевидно, что наблюдается несоответствие между значениями соотношения емкостей и «истинной» пористостью покрытий. Так, пористость покрытия 5 хуже, чем покрытия 4, а соотношение емкостей лучше. Покрытие типа 6 не обладает пористостью как таковой, однако по показателю соотношения емкостей данное покрытие уступает большинству из рассмотренных покрытий. Рассмотрим емкость экспериментальной ячейки для случая однородного и неоднородного покрытия. В случае однородного покрытия экспериментальную ячейку можно представить в виде конденсатора, состоящего из двух обкладок: участок металла трубы и раствора электролита. Покрытие будет служить диэлектриком (рис. 1), тогда значение емкости будет иметь классический вид:

$$C = \epsilon \cdot \frac{S}{d}$$

Емкость данной системы не зависит от частоты электрического тока. В реальных покрытиях присутствует большое количество неоднородностей (проводящие и полупроводящие

включения, поры, волокна, слои с различной проводимостью и т. п.). Наличие неоднородностей в материале покрытия приводит к появлению различных поляризационных эффектов и дополнительным электрическим потерям. Существует несколько основных видов поляризации: мгновенная – совершающаяся практически мгновенно, вполне упруго, без рассеяния энергии (электронная и ионная поляризация); замедленная – происходит за более длительный период времени и сопровождается рассеянием энергии (дипольно-релаксационная, ионно-релаксационная, электронно-релаксационная, миграционная, резонансная и спонтанная поляризация).

Эквивалентную схему конденсатора с неоднородным диэлектриком можно представить в виде параллельно соединенных конденсаторов, каждый из которых будет отвечать за отдельный вид поляризации.

По эффективности влияния на свойства диэлектрика все виды поляризации можно разделить на микроскопические и макроскопические. К микроскопической поляризации относится миграционную поляризацию. При воздействии на материал электрического поля происходит направленное перемещение свободных электронов и ионов в пределах каждой неоднородности, что приводит к образованию электрического момента в макрообъеме вещества. В этом случае замкнутая фазовая неоднородность с разделенными зарядами становится подобной гигантской поляризованной молекуле. Эта поляризация существенно повышает электрическую емкость конденсатора. Среди всех видов поляризации миграционная оказывается самой замедленной. В зависимости от характера неоднородностей и температуры время ее установления и спада может составлять 10⁻⁵–10⁻⁴ с.

В постоянном электрическом поле все виды поляризации успевают установиться и вносят вклад в суммарное значение емкости. При включении переменного электрического поля происходят процессы, «выключающие» поляризационные эффекты. Так, с ростом частоты начинают «выключаться» наиболее медленные виды поляризации. Это приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости с ростом частоты, что в свою очередь приводит к изменению емкости системы. В данной работе измерения емкости

проводились при частотах 2 и 20 кГц, которые оказывают максимальное влияние на миграционную поляризацию. При наличии миграционной поляризации диэлектрическая проницаемость диэлектриков претерпевает существенные изменения и с увеличением частоты резко уменьшается по закону, близкому к гиперболическому.

Однако наличие неоднородностей не всегда приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик конкретных покрытий. В частности, технологии изготовления некоторых покрытий предполагают специальное внедрение неоднородностей различного типа (самораспадающиеся, многослойные, композиционные покрытия, добавка примесей для улучшения коррозионных свойств, внедрение твердых компонентов для повышения износостойкости). В результате модификации в структуре покрытий будут создаваться локальные неоднородности, которые будут сказываться на частотной зависимости емкости, несмотря на свои высокие эксплуатационные характеристики. Существует вероятность того, что данные покрытия могут не пройти испытания на соотношения емкостей по ГОСТ 9.409-88. В связи с этим возникает необходимость пересмотра емкостно-омического (импедансного) метода для оценки качества современных лакокрасочных покрытий.

Заключение

Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод о том, что емкостно-омический метод характеризует не столько пористость покрытий, сколько его неоднородность. Данный метод не может выступать в качестве прямо-слаточного метода для контроля защитных свойств лакокрасочных покрытий (его использование возможно совместно с другими методами контроля пористости). Предлагается отказаться от применения емкостно-омического метода и ограничиться использованием методов электронной дефектоскопии, которые позволяют контролировать не только наличие сквозных пор, но также и локальные утончения покрытия и поры, диаметр которых является критическим, поскольку диэлектрическая проницаемость воздуха на порядок ниже, чем диэлектрическая проницаемость покрытия. ☺