

УДК 658.562+543/545+343.148

**П.Е. Юдин**, генеральный директор; **С.С. Петров**, к.ф.-м.н., инженер 1-й категории;  
**Е.В. Александров**, инженер 1-й категории; **А.А. Акулинин**, инженер 2-й категории,  
ООО «Научно-производственный центр «Самара», e-mail: office@npcsamara.ru

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ В ЦЕЛЯХ ИНДЕНТИФИКАЦИИ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ

*Статья освещает основные принципы, аспекты и перспективы использования методов ИК-Фурье-спектроскопии и электронной микроскопии в целях идентификации антикоррозионных покрытий труб и фасонных изделий.*

Инфракрасная спектроскопия успешно применяется в идентификации веществ самой различной природы более 60 лет. Этот метод давно стал рутинным и позволяет проводить анализ с высокой информативностью и прямой идентификацией соединений в любом агрегатном состоянии в течение порядка 3 минут. При этом благодаря использованию баз данных спектров идентификация соединений может производиться автоматически и не требует наличия образцов сравнения. Для каждого класса веществ разработаны свои методики определения качественного состава в зависимости от агрегатного состояния, физических и химических свойств, используемые как в научно-исследовательских, так и в производственных и криминалистических целях. Многие методики, используемые в контроле качества некоторых видов продукции и экспертных исследованиях, изложены в стандартах ГОСТ (например, 28665) ISO (например, 4650), ASTM (например, E 2224, E2412, D5576, E1610, E1421, E1492) и т.д.

В криминалистике методы идентификации лакокрасочных покрытий (ЛКП), используемых в автомобильной промышленности, на основе методов ИК-спектроскопии имеют первоочередное значение. В части идентификации

покрытий труб и фасонных изделий в стандарте API 5L7 предлагается метод ИК-спектроскопии, но при этом методики исследования не приводятся. В то же время необходимость идентификации вида и марки ЛКП – весьма сложная и значимая проблема, которая может быть интересна как изготовителям покрытий трубной продукции и ЛКМ, так и потребителям (в случаях возникновения связанных с несоответствием качества продукции НТД и спецификации аварий трубопроводов и необходимости установления происхождения изделия).

В связи с этим на базе НПЦ «Самара» разработана и используется оригинальная методика по исследованию качественного состава лакокрасочных материалов и покрытий на основе методов ИК-Фурье-спектроскопии и электронной микроскопии с элементарным энергодисперсионным анализом. В данной работе мы кратко изложим суть разработанной методики и приведем показательный пример из практики.

### ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ И АСПЕКТЫ МЕТОДОВ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследование по разработанной нами методике идентификации проводится в три этапа:

- 1) оценка внешнего вида образцов с выявлением отличительных особенностей;
- 2) проведение ИК-Фурье-спектроскопии с установлением качественного состава основных компонентов полимерной композиции;
- 3) исследование морфологии покрытия методом электронной микроскопии и подтверждение состава включений с помощью элементного энергодисперсионного анализа.

#### *Оценка внешнего вида покрытия*

Исследование ЛКП должно начинаться с оценки внешнего вида поступивших на исследование образцов – как без применения увеличительных приспособлений, так и с использованием лупы с увеличением до 10 крат. Внешний вид образцов исследования фиксируется с помощью фотосъемки в цвете. При этом отмечаются следующие отличительные особенности: цвет, наличие блеска, характерный рельеф, прозрачность, наличие вздутий, отслоений и других видов разрушения покрытия.

#### *ИК-спектроскопия*

На втором этапе осуществляется установление вида и марки лакокрасочного покрытия на основе сопоставления качественного состава связующего и наполнителей каждого слоя покрытия исследуемого и эталонного образцов.

Таблица 1. Результаты электронной микроскопии образцов НКТ с внутренними покрытиями Major Pack MPAG 96 и «Аргоф»

Марка покрытия	Кол-во слоев	Толщина общая и слоев, мкм	Включения в каждом слое	Морфология покрытия
Major Pack MPAG 96	3	Общая: 140–220. Верхний: 100–120. Средний: 50–70. Нижний: 30–60.	В верхнем и среднем слоях присутствуют: <ul style="list-style-type: none"> <li>• мелкие и крупные (до 30 мкм) частицы неравномерно распределенного талька (<math>Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2</math>) неправильной формы;</li> <li>• мелкодисперсный равномерно распределенный оксид железа (<math>Fe_2O_3</math>);</li> <li>• равномерно распределенные иголки алюмосиликатов (<math>Al_2O_3 \times nSiO_2</math>) длиной до 20 мкм;</li> <li>• равномерно распределенные мелкие и крупные (до 20 мкм) частицы сульфата и карбоната бария (<math>BaSO_4</math> и <math>BaCO_3</math>). Нижний слой представляет собой цинковый грунт.</li> </ul>	В целом верхний и средний слой однородны, обладают хорошей сплошностью, изредка встречаются крупные поры (диаметром до 80 мкм). Цинковый грунт неоднороден по толщине и повсеместно имеет трещины до металла (глубиной до 60 мкм).
Аргоф	2	Общая: 150–180. Верхний: 80–110. Нижний: 60–80.	В обоих слоях присутствуют: <ul style="list-style-type: none"> <li>• мелкодисперсный (размер до 10 мкм) равномерно распределенный тальк (<math>Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2</math>);</li> <li>• тонко измельченный равномерно распределенный оксид железа (<math>Fe_2O_3</math>);</li> <li>• длинные (10–110 мкм) толстые (3–10 мкм) неравномерно распределенные пластины алюмосиликатов натрия и калия (<math>(Na,K)_2O \times xAl_2O_3 \times ySiO_2</math>);</li> <li>• тонко измельченный сульфат бария (<math>BaSO_4</math>);</li> <li>• тонко измельченные сульфат и карбонат бария (<math>BaSO_4</math> и <math>BaCO_3</math>).</li> </ul>	Оба слоя однородны, обладают хорошей сплошностью, пористость и дефекты отсутствуют.

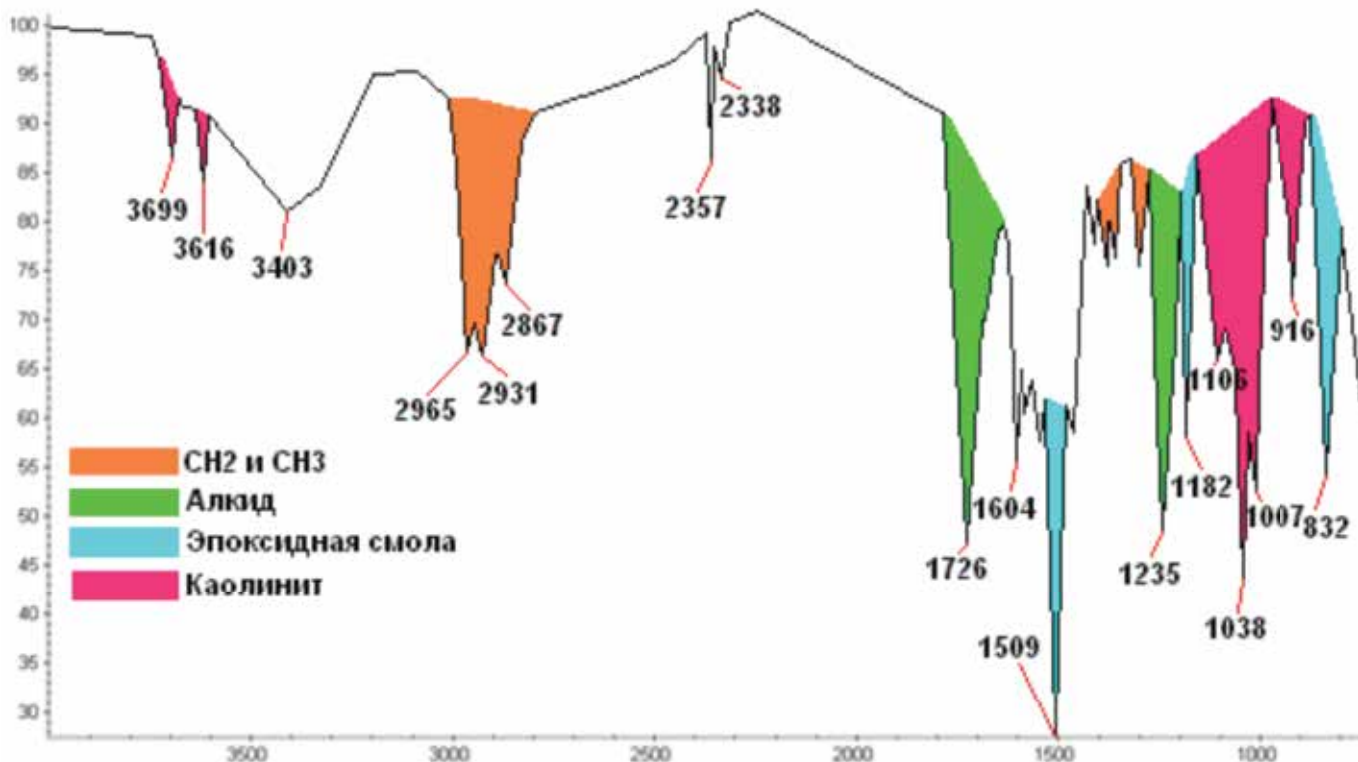


Рис. 1. Основные диагностические пики в ИК-спектре покрытия на основе эпоксидного связующего, модифицированного алкидом, с наполнителем каолинит

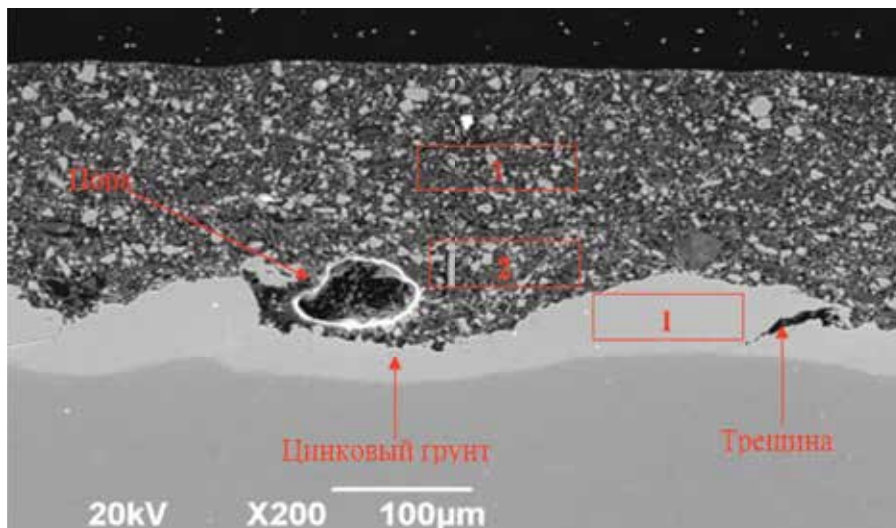


Рис. 2. Электронная микроскопия шлифа продольного сечения поверхности образца НКТ с покрытием марки Major Pack MPAG 96. Общий вид и общий химический состав слоев покрытия Major Pack MPAG 96

№	Массовая концентрация элементов, %									
	C*	O	Mg	Al	Si	S	Ca	Fe	Zn	Ba
1	17,95	–	–	–	–	–	–	7,53	74,52	5,67
2	49,61	25,52	1,08	0,30	2,25	2,86	0,26	1,00	0,26	16,14
3	51,79	24,74	1,68	0,28	2,67	2,58	–	0,81	0,07	15,38

\* Здесь и далее концентрация углерода в таблицах по элементному составу завишена из-за графитового напыления на исследуемой поверхности шлифов.

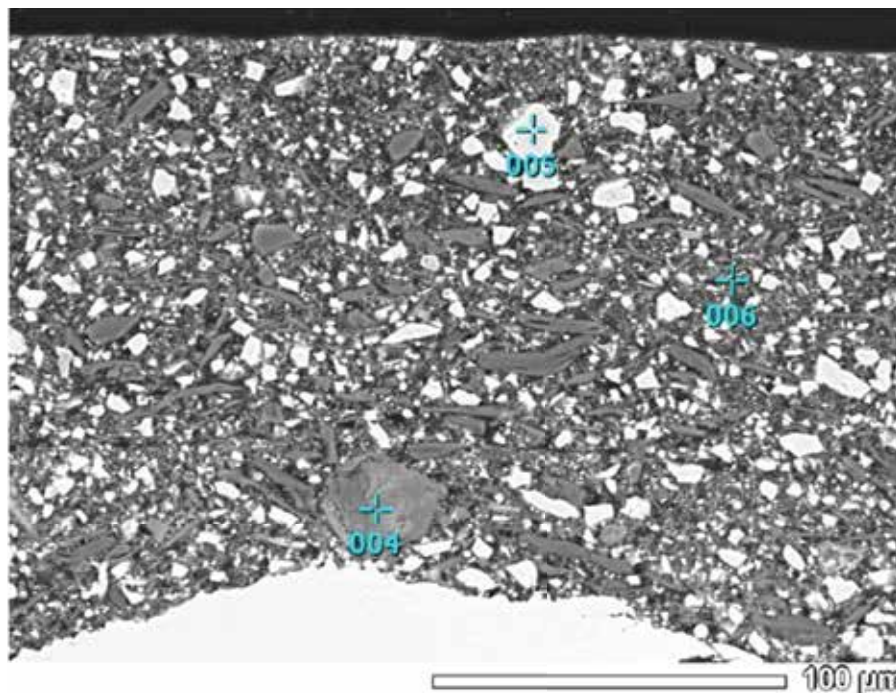


Рис. 3. Электронная микроскопия шлифа продольного сечения поверхности образца НКТ с покрытием марки Major Pack MPAG 96. Увеличенный вид верхнего и среднего слоев покрытия Major Pack MPAG 96, химический состав включений

№	Массовая концентрация элементов, %						
	C	O	Mg	Si	S	Fe	Ba
4	16,78	48,96	13,28	19,91	–	1,07	–
5	16,66	28,04	–	–	10,03	–	45,26
6	60,58	22,86	0,88	2,05	1,29	1,61	10,74

Качественный состав определяется в результате расшифровки ИК-спектра пробы исследуемого образца в сочетании с сопоставлением всех диагностических полос поглощения полученного ИК-спектра и аналогичных полос в эталонном ИК-спектре. Для уточнения спектров используются таблицы характеристических полос поглощения. Их цель – указание основных полос, с помощью которых ИК-спектр анализируемой пробы может соотноситься с эталонным ИК-спектром. Все характеристические и диагностические полосы поглощения должны появляться в спектре образца. При их отсутствии следует считать, что отсутствует искомый компонент, спектры анализируемой пробы и эталона различаются, и отсутствует их соответствие по химическому составу.

В качестве примера приведем спектр лакокрасочного покрытия с эпоксидным и алкидным связующими и алюмосиликатным наполнителем каолинит (рис. 1).

### Электронная микроскопия с элементным энергодисперсионным анализом

Идентификация вида и марки лакокрасочных покрытий должна подтверждаться методами электронной микроскопии с элементным энергодисперсионным анализом. Идентификация проводится на основе сопоставления результатов определения микроструктуры и качественного (элементного) состава включений для исследуемых и эталонных образцов. В качестве проб выступают шлифы поперечного сечения образцов труб и фасонных изделий с внутренним антикоррозионным покрытием, изготовленные с использованием эпоксидно-полимерной заливки и последующим углеродным напылением исследуемой поверхности шлифа.

Электронная микроскопия осуществляется в соответствии со стандартом ASTM E 1508 и включает в себя определение следующих особенностей морфологии и состава покрытия:

- толщина покрытия;
- количество слоев и их толщина;
- наличие праймера, в том числе металлсодержащего;
- наличие включений и их морфология (размер, форма, распределение по объему);
- элементный состав полимерной матрицы каждого слоя покрытия и всех

включений, а также усредненный состав каждого слоя покрытия;

- характерная для данного покрытия пористость;
- другие не представленные в этом списке характерные для данного вида лакокрасочного покрытия особенности микроструктуры.

Рассмотрим возможности электронной микроскопии подробнее на примере образцов НКТ с внутренними покрытиями марок Major Pack MPAG 96 (фото 1) и «Аргоф» (фото 2). Для данных покрытий был проведен анализ микроструктуры поперечного сечения с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390LA. Результаты микроструктурных исследований приведены на рисунках 2, 3, 4 и 5, полученная информация о микроструктуре покрытий сведена в таблице 1. Из результатов электронной микроскопии следует, что:

- 1) покрытие НКТ марки Major Pack MPAG 96 состоит из цинкового грунта и двух одинаковых по составу слоев полимерного покрытия (рис. 2–3), содержащих четыре вида минеральных наполнителей: тальк, оксид железа, алюмосиликаты, карбонат бария и сульфат бария;
- 2) покрытие марки «Аргоф» (рис. 4–5) является двухслойным и содержит в качестве минеральных наполнителей тальк, оксид железа, алюмосиликаты натрия и калия, карбонат бария и сульфат бария. Как видно из результатов электронной микроскопии (табл. 1), несмотря на сходство внешнего вида и химического состава, исследованные ЛКП имеют совершенно разную морфологию: разную толщину слоев, форму и размеры включений. Кроме того, под покрытием Major Pack MPAG 96 используется цинковый грунт. Эти отличия позволяют отличить одно покрытие от другого и однозначно идентифицировать каждое из них.

**ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕТОДОВ ИК-ФУРЬЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Разберем эти этапы более подробно на примере экспертизы по определению причин растрескивания внутреннего защитного покрытия поступившего на исследование в научно-исследовательскую лабораторию НПЦ «Самара» фрагмента трубы Ø 325×8 длиной ≈ 200 мм с приваренным фланцем (фото 3). В со-

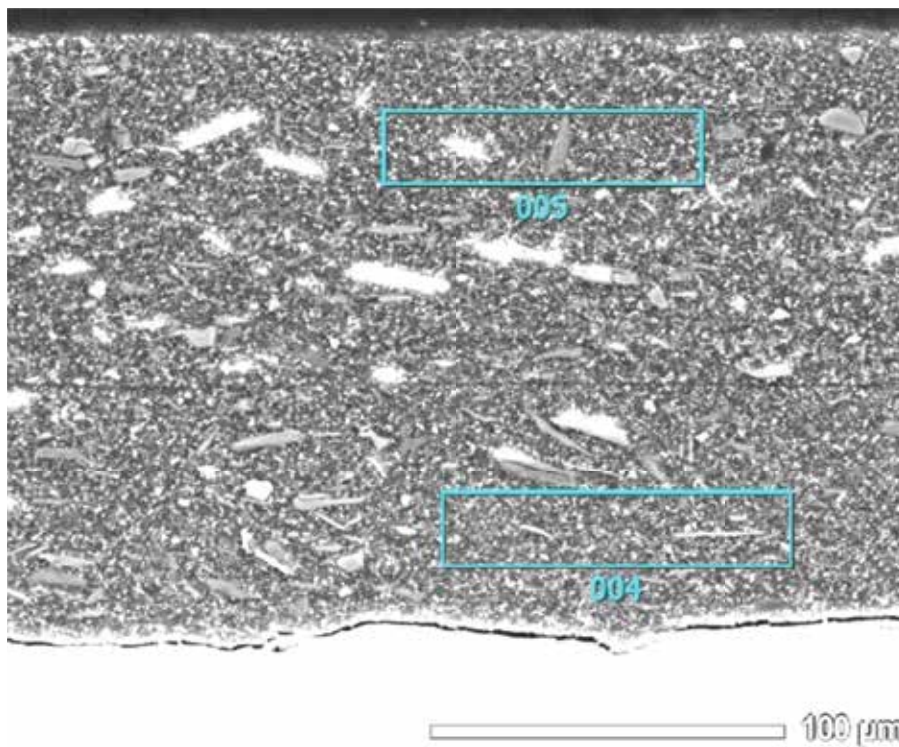


Рис. 4. Электронная микроскопия шлифа продольного сечения поверхности исследуемого образца НКТ с покрытием марки «Аргоф». Общий вид и общий химический состав слоев покрытия «Аргоф»

№	Массовая концентрация элементов, %								
	C*	O	Na	Mg	Al	Si	S	Fe	Ba
4	63,00	24,73	0,14	0,41	1,48	2,47	0,26	6,78	0,74
5	62,78	24,77	0,07	0,24	1,40	2,15	0,25	7,47	0,87

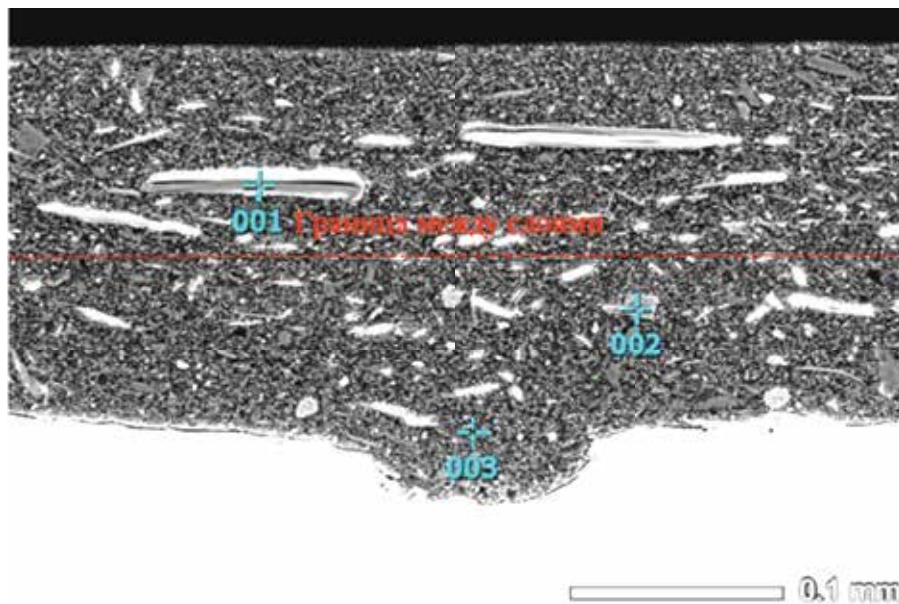


Рис. 5. Электронная микроскопия шлифа продольного сечения поверхности исследуемого образца НКТ с покрытием марки «Аргоф». Химический состав включений в покрытии «Аргоф»

№	Массовая концентрация элементов, %								
	C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Fe
1	25,75	44,45	0,27	–	10,83	11,41	–	4,80	2,49
2	24,53	46,32	6,03	–	6,38	16,31	–	–	0,44
3	48,50	38,02	0,39	3,45	1,33	4,04	0,16	–	4,11

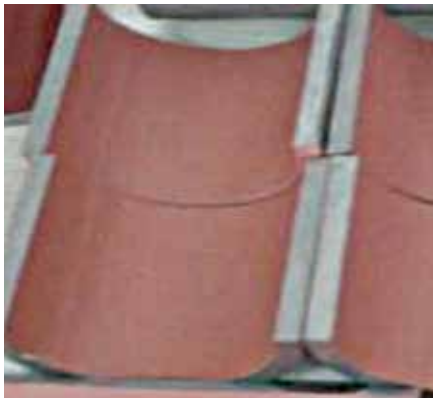


Фото 1. Внешний вид поверхности с покрытием марки Majot Pack MPA96 предоставленных на испытания патрубков

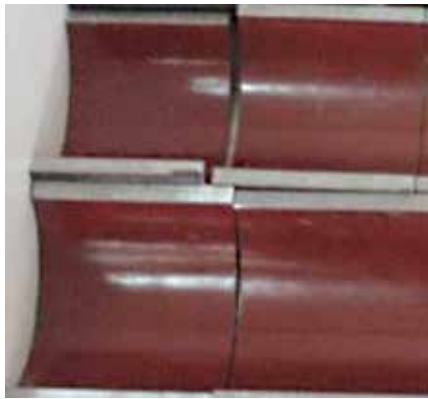
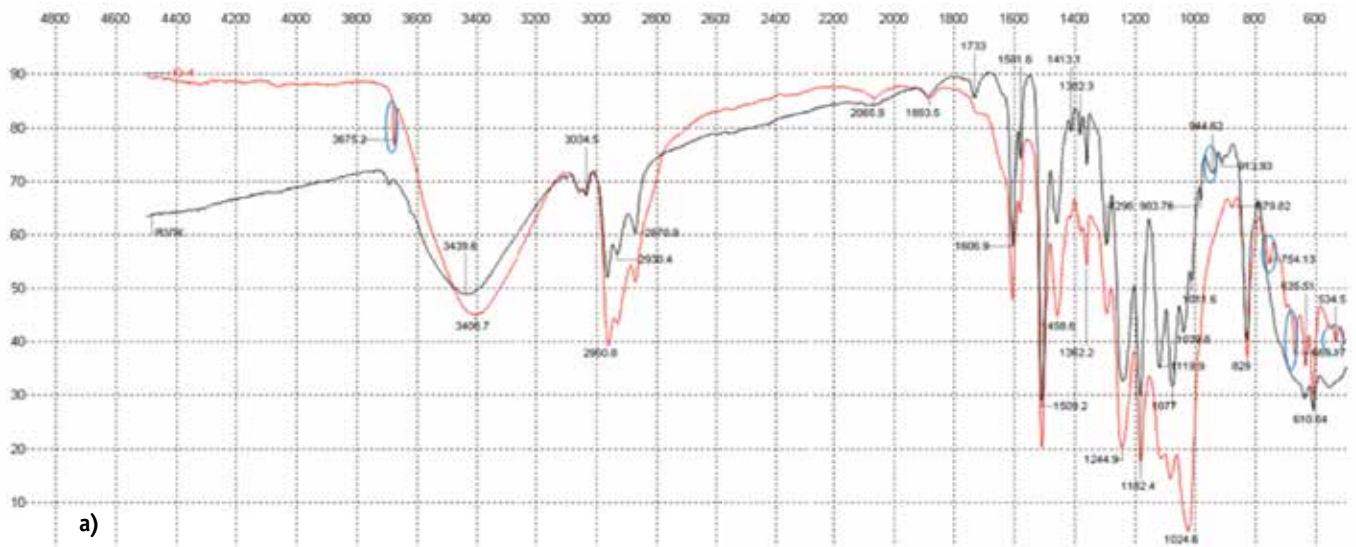


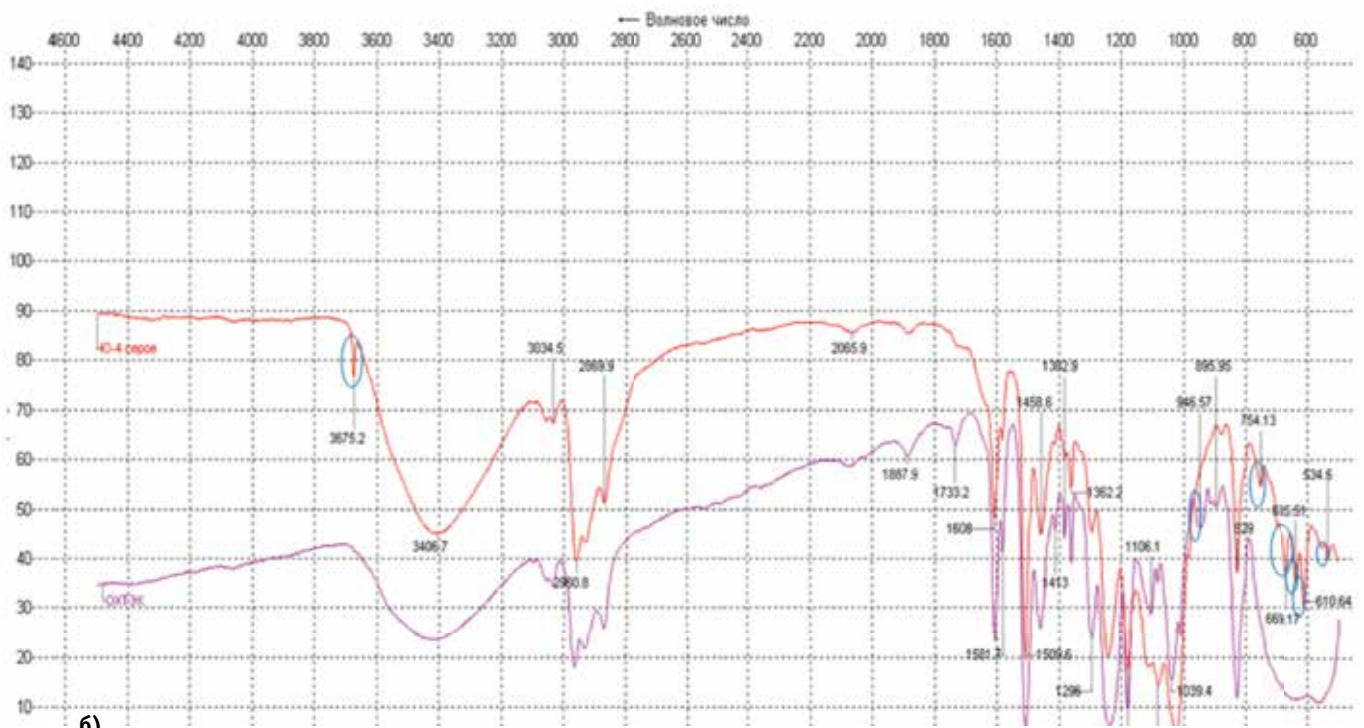
Фото 2. Внешний вид поверхности с покрытием марки «Аргоф» предоставленных на испытания патрубков



Фото 3. Фрагмент поступившей на экспертизу трубы  $\varnothing 325 \times 8 \approx 200$  мм с приваренным фланцем



а)



б)

Рис. 6. Сравнение спектров исследуемого образца (красная линия) и образцов: а) краски ЯПЗК (черная линия), б) краски ОХТЭК-3 (фиолетовая линия)



Фото 4. а, б) внешний вид исследуемого образца (стрелками указаны места изготовления шлифов), в) внешний вид покрытия, производимого ООО «ЮКОРТ»

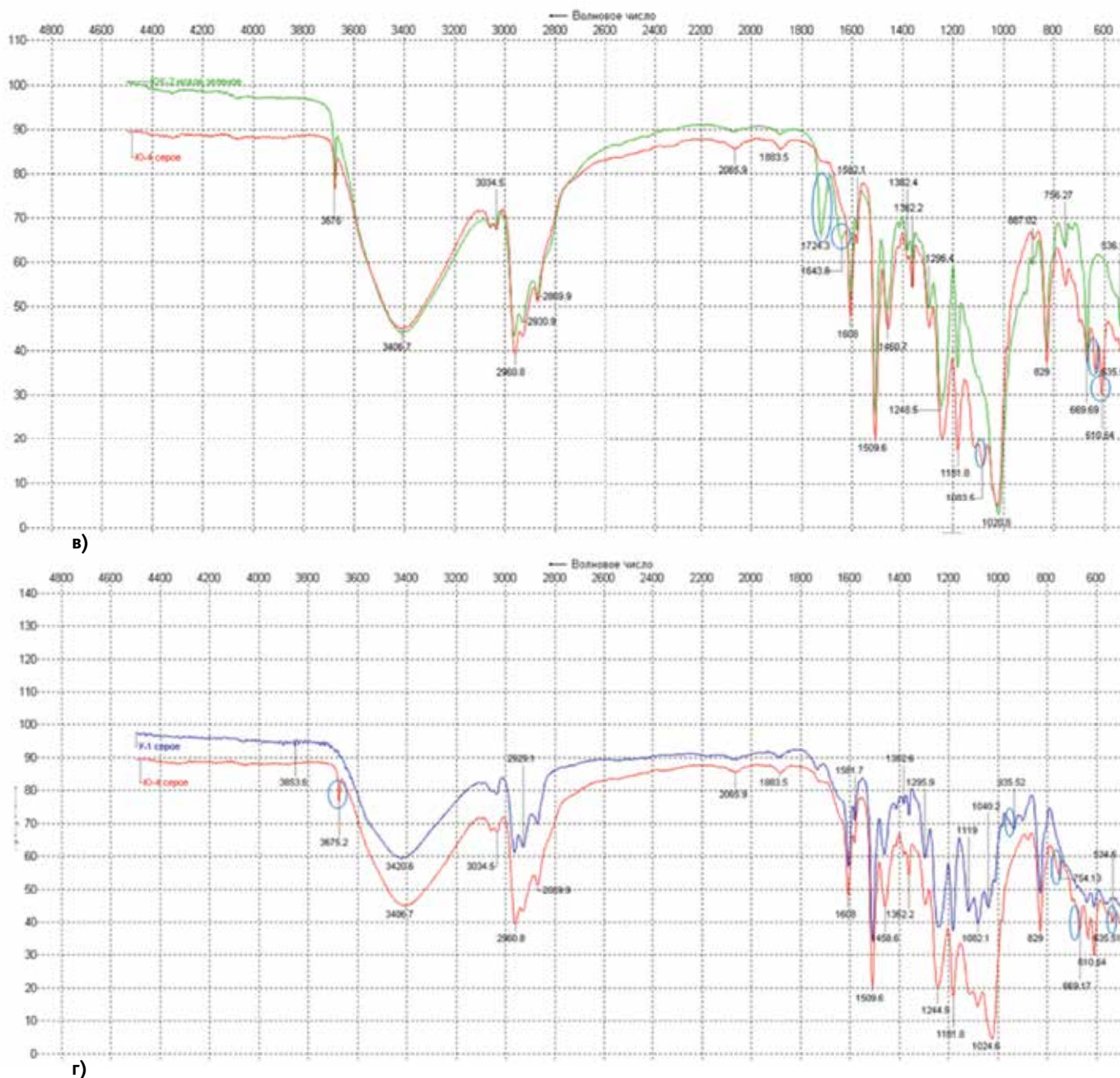


Рис. 6. Сравнение спектров исследуемого образца (красная линия) и образцов: в) зеленого покрытия производства ООО «ЮКОРТ» (зеленая линия), г) серого покрытия производства ЗАО «УпоРТ» (синяя линия) (овальными контурами обозначены различные для двух спектров полосы поглощения)

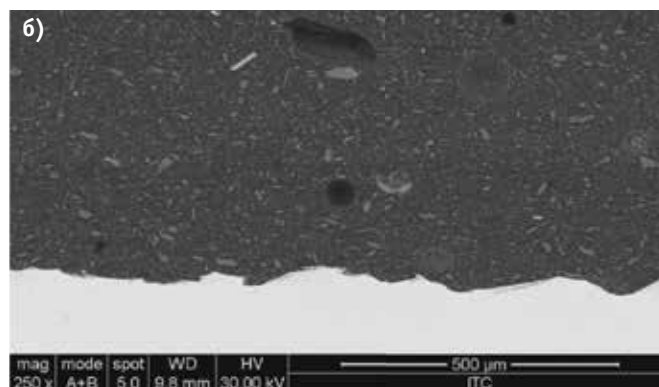
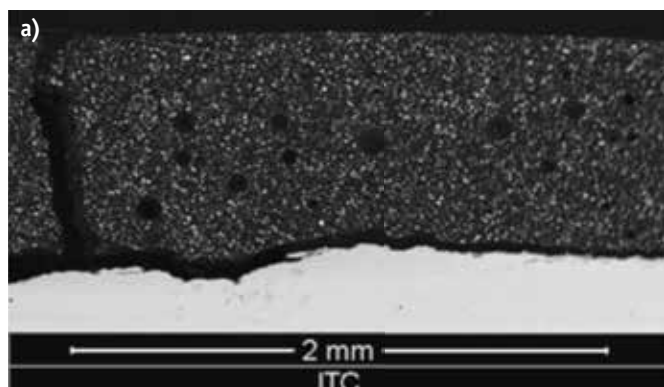


Фото 5. Вид сечения образца исследуемого покрытия (а) и образца покрытия, производимого ООО «ЮКОРТ» (б)

проводительной документации в качестве производителя указывалось ООО «ЮКОРТ», что вызвало большие сомнения, поскольку внутреннее покрытие данного фрагмента отличалось от производимого до 2012 г. ООО «ЮКОРТ» зеленого эпоксидного покрытия цветом и морфологией (фото 4–5). Для идентификации внутреннего покрытия использовался метод ИК-Фурье-спектроскопии. Произведено сравнение спектров исследуемого покрытия (серого цвета), зеленого покрытия, произведенного ООО «ЮКОРТ», серого покрытия, производимого ЗАО «УпоРТ», а также серых эпоксидно-полимерных красок ПЭП 585 и ОХТЭК-3. Как видно из рисунка б, характеристические полосы эпоксидной основы совпадают для всех видов полимерных материалов ( $1250\text{ см}^{-1}$ ,  $1510\text{ см}^{-1}$  и  $2850\text{--}2960\text{ см}^{-1}$ ), но спектр исследуемого образца отличается от образцов сравнения:

- 1) краски ПЭП 585 полосами в обла-

- стях  $3675\text{ см}^{-1}$ ,  $945\text{ см}^{-1}$ ,  $754\text{ см}^{-1}$ ,  $669\text{ см}^{-1}$  и  $535\text{ см}^{-1}$  (рис. 6а);
- 2) ОХТЭК-3 полосами в областях  $3675\text{ см}^{-1}$ ,  $947\text{ см}^{-1}$ ,  $754\text{ см}^{-1}$ ,  $669\text{ см}^{-1}$ ,  $636\text{ см}^{-1}$ ,  $611\text{ см}^{-1}$  и  $535\text{ см}^{-1}$  (рис. 6б);
- 3) покрытия производства ООО «ЮКОРТ» полосами в областях  $1724\text{ см}^{-1}$ ,  $1644\text{ см}^{-1}$ ,  $1084\text{ см}^{-1}$ ,  $636\text{ см}^{-1}$ ,  $611\text{ см}^{-1}$  (рис. 6в);
- 4) покрытия производства ЗАО «УпоРТ» полосами в областях  $3675\text{ см}^{-1}$ ,  $936\text{ см}^{-1}$ ,  $754\text{ см}^{-1}$ ,  $669\text{ см}^{-1}$  и  $535\text{ см}^{-1}$  (рис. 6г).

Данный факт говорит о том, что материал исследуемого образца не является продуктом производства ООО «ЮКОРТ» и прочих производителей, чьи спектры были занесены в базу данных НПЦ «Самара», следовательно, не соответствует сопроводительной документации (в том числе сертификату качества) и не может быть идентифицирован по имеющимся данным. Для установления происхождения данного покрытия необходимо составление единой базы данных по всем отечественным и за-

рубежным производителям красок, что является одной из приоритетных задач экспертных исследований. Тем не менее полученные результаты также имеют большое значение, они помогли установить несоответствие материала заявленному в сопроводительной документации, а следовательно, и несоответствие его качества, поскольку оно не может определяться исходя из требований НТД на изделие заявленного производителя. Таким образом, при условии наличия идентификационной базы данных по всем производителям ЛКП представленная методика позволяет однозначно идентифицировать вид, марку и принадлежность изделия и тем самым успешно помогает исключить факты подлога несоответствующей продукции, найти виновника связанной с ним аварии, установить происхождение продукции в случае утери документации.

### Литература:

1. ГОСТ 28665-90 (ISO 4650-84) «Резина. Идентификация. Метод инфракрасной спектроскопии». – Введ. 1992-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1991.
2. API Recommended practice RP 5L7. Second edition «Recommended Practices for Unprimed Internal Fusion Bonded Epoxy Coating of Line Pipe». – American Petroleum Institute: Dallas, 1988.
3. ASTM Standard E1421, 99 (2009) «Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Fourier Transform Mid-Infrared (FT-MIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2006.
4. ASTM Standard E1492, 11 «Standard Practice for Receiving, Documenting, Storing, and Retrieving Evidence in a Forensic Science Laboratory». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2011.
5. ASTM Standard E1610, 02(2008) «Standard Guide for Forensic Paint Analysis and Comparison». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2008.
6. ASTM Standard E2224, 10 «Standard Guide for Forensic Analysis of Fibers by Infrared Spectroscopy». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2010.
7. ASTM Standard E2412, 10 «Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2010.
8. ASTM D5576, 00 (2006) «Standard Practice for Determination of Structural Features in Polyolefins and Polyolefin Copolymers by Infrared Spectrophotometry (FT-IR)». – ASTM International. – West Conshohocken. – PA, 2010.

**Ключевые слова:** идентификация покрытий, ИК-Фурье-спектроскопия, электронная микроскопия, энергодисперсионный анализ, разработка методик для ВАКП нефтегазопроводных труб.



**Radiodetection**

# RD8000 PDL

## ЛОКАТОР ТРУБОПРОВОДОВ И КАБЕЛЕЙ с функцией диагностики изоляции

- Точное определение глубины залегания кабелей без использования генератора (TruDepth™)
- Результаты локации могут быть переданы и воспроизведены на ПК
- Дистанционное управление работой генератора посредством канала связи ILOC™
- Локализация повреждений изоляции с точностью ±10 см
- Измерение и анализ тока СКЗ
- Малый вес устройства



Совместим  
с КПК и GPS



**Radiodetection**

# PCM PLUS<sup>+</sup>

## СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ ИЗОЛЯЦИИ контроль изоляции трубопроводов без вскрытия грунта

- Дальность обследования до 30 км
- Мощный генератор — 150 Вт
- Встроенная память на 1000 измерений
- Точный метод вычисления и топографирования потерь тока катодной защиты
- Измерение величины и направления тока с поверхности, без контакта с землей или трубой
- Привязка точек измерения к местности с помощью GPS
- Моментальная передача данных по BlueTooth на КПК или ноутбук
- Малый вес прибора

Приёмник GPS  
(опция)



на правах рекламы



ПРОМЫШЛЕННОЕ И ДИАГНОСТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
129085, Москва, пр-д Ольминского, 3А | тел.: (495) 775-75-25, факс: (495) 616-66-14  
info@pergam.ru, [pergam.ru/rd](http://pergam.ru/rd) | сервисный центр: [www.myservice.ru](http://www.myservice.ru)