

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ZN-НАПОЛНЕННЫХ ГРУНТОВОК В МОДЕЛИ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ПРОЕКТУ АРКТИКА РАН

Головин В.А.,¹ Добриян С.А.

¹*Руководитель проекта*

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),

Москва, Россия

golovin@rocor.ru

Протекторные Zn-наполненные грунтотки являются эффективными составляющими систем многослойных полимерных защитных покрытий для жестких условий эксплуатации [1]. Учитывая, что условия эксплуатации защитных полимерных покрытий в арктических условиях являются предельно жесткими, актуальным является поиск новых путей повышения работоспособности покрытий.

Это может быть достигнуто путем создания нового класса покрытий, содержащих в своем составе т.н. активные добавки, обеспечивающие реализацию максимально эффективного комплексного электрохимического и ингибирующего механизмов защитного действия в сочетании с эффектом самовосстановления покрытия (самопломбирования дефектов). Особое значение такие покрытия имеют для предприятий по добыче сырья и инфраструктурных отраслей для которых важны дополнительные требования, в частности, по устойчивости в условиях высоких градиентов температур и воздействию многочисленных агрессивных сред, характерных нефти - газодобычи. Традиционные покрытия изолирующего типа в таких условиях оказываются малоэффективными.

Основой предлагаемого подхода является использование в составе покрытий для экстремальных арктических условий твердофазных металлических и микрокапсулированных активных многофункциональных добавок, обеспечивающих как реализацию комплексного электрохимического (протекторного) и ингибирующего механизмов, так и повышение изолирующих свойств покрытия. Для решения задачи создания нового класса противокоррозионных покрытий важное значение имеет исследование влияния твердофазных и активных микрокапсулированных добавок на протекторное действие и электрохимическую эффективность покрытий.

Целью данной работы явилось исследование особенностей электрохимического поведения и оценка возможности управления поведением системы путем применения химически активных добавок, в т.ч. - селективных ингибиторов коррозии в металлонаполненных полимерных покрытиях.

Объекты и методы исследования.

Объектами исследования в настоящей работе являлись наиболее эффективные из промышленно выпускаемых ныне органо (Метакор-01) и водоразбавляемых (Метакор-017) протекторных Zn-содержащих грунтоток производства НПО РОКОР. В качестве активной добавки использовался микрокапсулированный ингибитор коррозии МК1, на основе производных фосфоновых кислот, получаемый по патенту РФ [2]. Ингибирующие добавки вводились в грунтоты и эмали в количестве 1 % по массе.

Исследовались полимерные защитные покрытия на различных металлических подложках (углеродистая сталь марки Ст3, цинк марки Ц1, платинированный титан). Об-

разцы для испытаний изготавливались в соответствии с инструкцией по нанесению материалов.

Основная часть коррозионных исследований выполнены в модели морской воды (раствор 3% NaCl) и технической пресной воде. Для приготовления растворов были использованы вода дистиллированная ГОСТ 6709-72, и реактивы: хлористый натрий – марки «х.ч.» ГОСТ 4233-77,

Измерение потенциала подложек с нанесенными покрытиями проводили непосредственно в ячейке для измерения импеданса относительно хлорсеребряного электрода с использованием цепи: исследуемый образец \ рабочий раствор \ KCl насыщенный \ AgCl \ Ag с платиновым вспомогательным электродом. Все значения потенциала в статье приведены по отношению к нормальному водородному электроду.

Исследование спектров электрохимического импеданса, основанное на изучении комплексного сопротивления электрохимической системы при наложении переменного напряжения небольшой амплитуды в широкой области частот (25 кГц - 0,1 Гц), проводили с помощью анализатора FRAM-1 производства ИФХЭ РАН. Исследования проводились по методике ИСО рекомендованной для полимерных покрытий [3, 4]

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В соответствии с имеющимися представлениями, Zn- протекторные грунтовки следует рассматривать как композиты со сложной структурой, что обусловлено неоднородностью распределения частиц металла в объеме покрытия, широким диапазоном размеров частиц металла и неоднородностью свойств поверхности металлических частиц. Последнее обстоятельство имеет весомое значение именно для эпоксидных связующих, для которых значительная доля поверхности Zn порошка блокирована полимерным связующим с высокой адгезией [5,6,7]. Это безусловно должно сказываться на электрохимических свойствах систем. Так хорошо известно, что металлы, защищенные даже непигментированными полимерными пленками, при погружении в электролит приобретают более положительный стационарный потенциал [8], Это объясняют тем, что адгезированные полимерные покрытия затрудняют течение анодной реакции ионизации металла.

В случае покрытий, содержащих порошки металлов в системе существуют 2 различных источника ионизации, которые могут быть ответственны за значение наблюдаемого потенциала коррозии: частицы протекторного металла и собственно защищаемая подложка. Сравнительная оценка площади поверхности подложки и суммарной площади частиц протекторного порошка показывает, что последняя величина приблизительно в 50-100 раз больше. Следовательно, можно ожидать, что при сопоставимой адгезии и дефектности адгезионных слоев вклад протекторного порошка будет определяющим. Учитывая, что по литературным данным потенциал коррозии Zn в 3% NaCl составляет -830 мВ, а стали -500 мВ [9], можно ожидать, что и наблюдаемые потенциалы подложек с покрытиями с протекторными порошками будут лежать в указанном диапазоне. Однако, как видно из данных по кинетике изменения потенциалов (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**) это наблюдается только при малых временах экспозиции и только для высоконаполненной и пористой грунтовки Метакор-01.

С электрохимической точки зрения протекторная защита стали ($\phi \leq 500$ мВ) в зонах адгезионных дефектов может быть эффективной только на самом начальной (до 1- 10 су-

ток) периоде воздействия раствора хлорида натрия. С увеличением времени выдержки потенциал подложки существенно облагораживается (до 350 мВ) и через 100-150 суток стабилизируется.

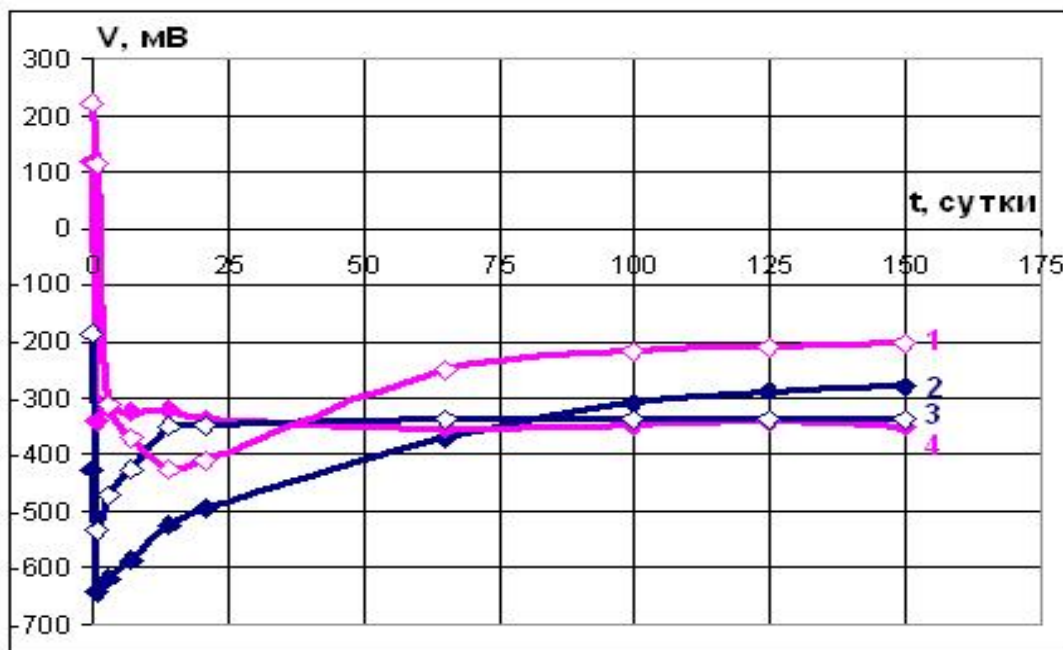


Рисунок 1

Изменение потенциала коррозии (НВЭ) грунтов М-017 и М-01 во времени при экспозиции в 3% NaCl: 1 – грунт М-017 на платиновой подложке; 2 – грунт М-01 на стальной подложке; 3 – грунт М-01 на платиновой подложке; 4 – грунт М-017 на стальной подложке.

Кинетика и уровень потенциалов существенным образом зависят от содержания Zn порошка: как минимальные так и стационарные значения для систем с меньшим наполнением более положительны (Таблица 1).

Таблица 1

Характеристические значения потенциалов подложек на протекторной и изолирующей стадиях для промышленных Zn-протекторных грунтовок и грунтовок модифицированных введением микрокапсулированного ингибитора коррозии МК1.

Материал	Zn, масс %	Материал подложки	Минимальный потенциал на протекторной стадии		Стационарный потенциал на изолирующей стадии	
			Е, мВ	Время, сут	Е, мВ	Время, сут
М-017	83	Ст-3	-354	65	-351	150
М-017	83	Pt	-426	14	-215	100
М-017+МК1	83	Ст-3	-391	1	-232	65
М-017+МК1	83	Pt	-547	3	-449	>150
М-01	86	Ст-3	-641	1	-279	>150
М-01	86	Pt	-532	1	-338	65

Кинетика изменения потенциалов как на коррозионно-активной стальной, так и на инертной платиновой подложках принципиально не отличаются. Важнейшим является тот факт, что несмотря на то, что потенциал Pt подложки в 3% NaCl намного более положителен (+400 мВ), чем у стали (-500 мВ) уровни стационарных потенциалов этих подложек с протекторными покрытиями различаются весьма незначительно (на 50-150 мВ). Это является прямым подтверждением того, что основной вклад в формировании потенциала подложки под покрытием для исследуемых металлонаполненных систем обусловлен не электрохимическими свойствами подложки, а процессом ионизации металлического порошка Zn. Вместе с тем нельзя не учитывать, что суммарная величина наблюдающегося облагораживания потенциала подложек по мере выдержки покрытий в хлоридной среде в общем случае обусловлена как торможением процесса коррозии цинкового наполнителя, так и дополнительной работой переноса заряда через адгезированные полимерные прослойки к металлической подложке.

Весьма неожиданно, что в некоторых случаях (Таблица 1) стационарный потенциал стальной подложки с одним и тем же покрытием Метакор-01 (-279 мВ) даже несколько более положителен, чем более благородной платиновой (-338 мВ).

Этот эффект еще в большей степени может проявляться при введении в состав грунтовок микрокапсулированного ингибитора коррозии МК-1, который является селективным ингибитором по отношению к стали, но активатором по отношению к Zn наполнителю (Рисунок 2). В этом случае потенциал стальной подложки с Zn-протекторным покрытием (-220 мВ) после выдержки в 3 % NaCl в течение 100 суток может быть существенно положительнее потенциала платиновой подложки с тем же покрытием (-450 мВ).

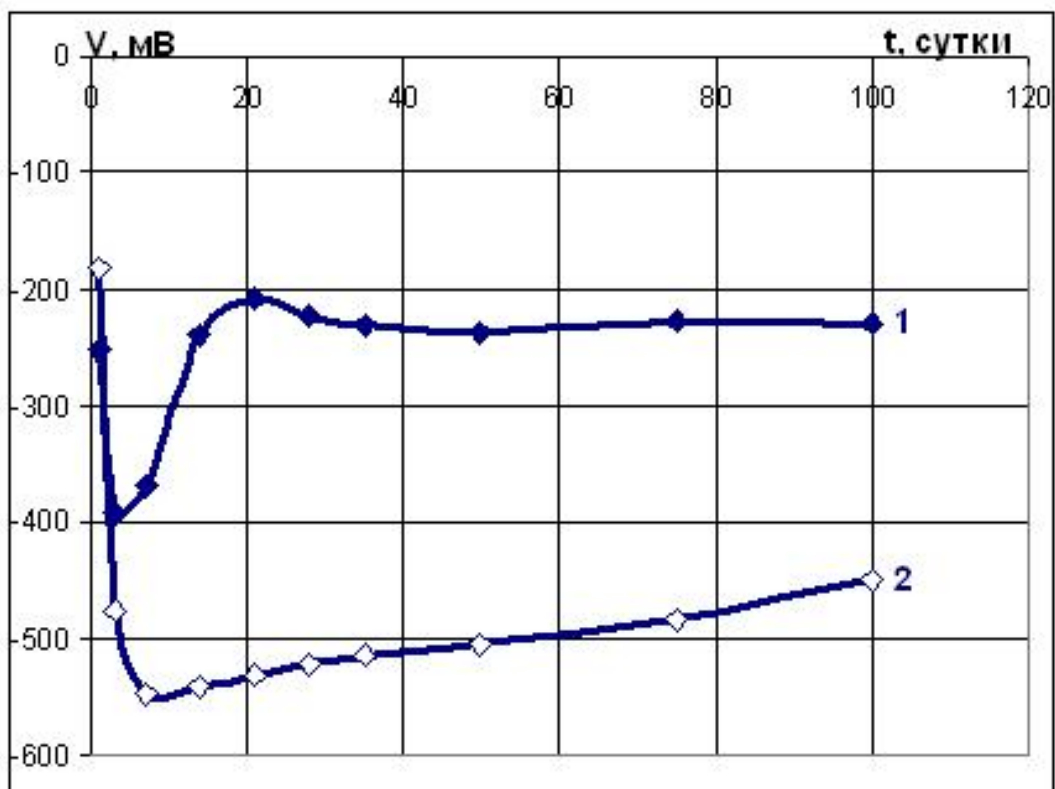


Рисунок 2

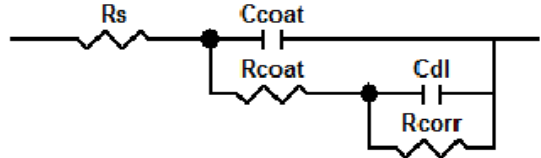
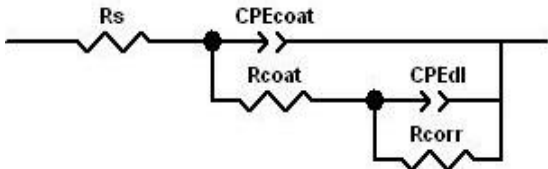
Изменение потенциала коррозии (НВЭ) грунта М-017, содержащего ингибитор МК-1, на разных подложках при экспозиции в 3% NaCl: 1 – грунт М-017 + МК-1 на стальной подложке; 2 – грунт М-017 + МК-1 на платиновой подложке.

Таким образом, несмотря на то, что существует несколько факторов влияющих на уровень и кинетику изменения потенциала можно сделать вывод, что для Zn-наполненных грунтовок одним из наиболее эффективных может быть использование селективных ингибиторов коррозии в микрокапсулированной форме.

Спектроскопия электрохимического импеданса (EIS) является дополнительным и одним из широко применяемых методов исследования электрохимического поведения защитных полимерных покрытий [10], в том числе и для исследования металлонаполненных грунтовок. Однако ее применение ранее ограничивалось исследованием начальных стадий эволюции покрытий. Вместе с тем, очевидно, что для разработки покрытий предназначенных для длительной работы в неблагоприятных условиях именно информация о кинетических закономерностях является наиболее ценной.

Традиционным методом анализа электрохимического поведения является представление системы подложка/покрытие/электролит в виде эквивалентной электрической схемы [11] с последующей попыткой корреляции элементов схемы с основными физико-химическими процессами. Надо отметить, что данный подход при всей его привлекательности встречает серьезные трудности даже для простейших систем, например, непигментированных полимерных покрытий. Основная трудность состоит в том, что только по результатам EIS крайне трудно сделать выбор в пользу той или иной эквивалентной схемы, особенно с учетом того, что в процессе выдержки в агрессивных средах не только элементы, но и сама эквивалентная схема может видоизменяться. Применительно к рассматриваемым в работе толстослойным Zn-наполненным покрытиям на защищаемой стальной подложке, для которых характерно наличие нескольких осложняющих факторов (двух потенциальных источников ионизации, неравномерного распределения металлического порошка и ингибитора, неоднородного распределения проникающего электролита и др.) задача корректного выбора эквивалентной схемы становится трудноразрешаемой.

Как правило, при попытках описания результатов EIS ограничиваются одной из простейших схем [12, 13, 14], приведенных ниже (Рисунок 3).

	<p>Классическая схема Мансфельда</p>
	<p>Модифицированная CPE схема Мансфельда</p>

Классическая схема Мансфелда, Невязка=2,33	607	5135	$0,34 \cdot 10^{-6}$		$4,0 \cdot 10^{-5}$	10496	
Модифицированная схема Мансфелда, Невязка=0,07	53	10372	$9,2 \cdot 10^{-6}$	0,53	$8,3 \cdot 10^{-5}$	23221	0,91
Послойная схема (R/CPE)-(R/CPE) Невязка=0,05	58	9842	$8,9 \cdot 10^{-6}$	0,54	$10 \cdot 10^{-5}$	19769	0,95

В этой связи представляется целесообразным для рассматриваемых сложных и неоднородных систем основное внимание уделять анализу частотных зависимостей (диаграммах Бодэ), которые являются, по сути, первичными экспериментальными данными не связанными с теми или иными моделями. Дополнительным преимуществом в случае покрытий является и то, что такое представление дает возможность перейти к анализу относительных величин и, следовательно, позволяет корректно сравнивать покрытия разной толщины, влияние специальных добавок и природы подложки.

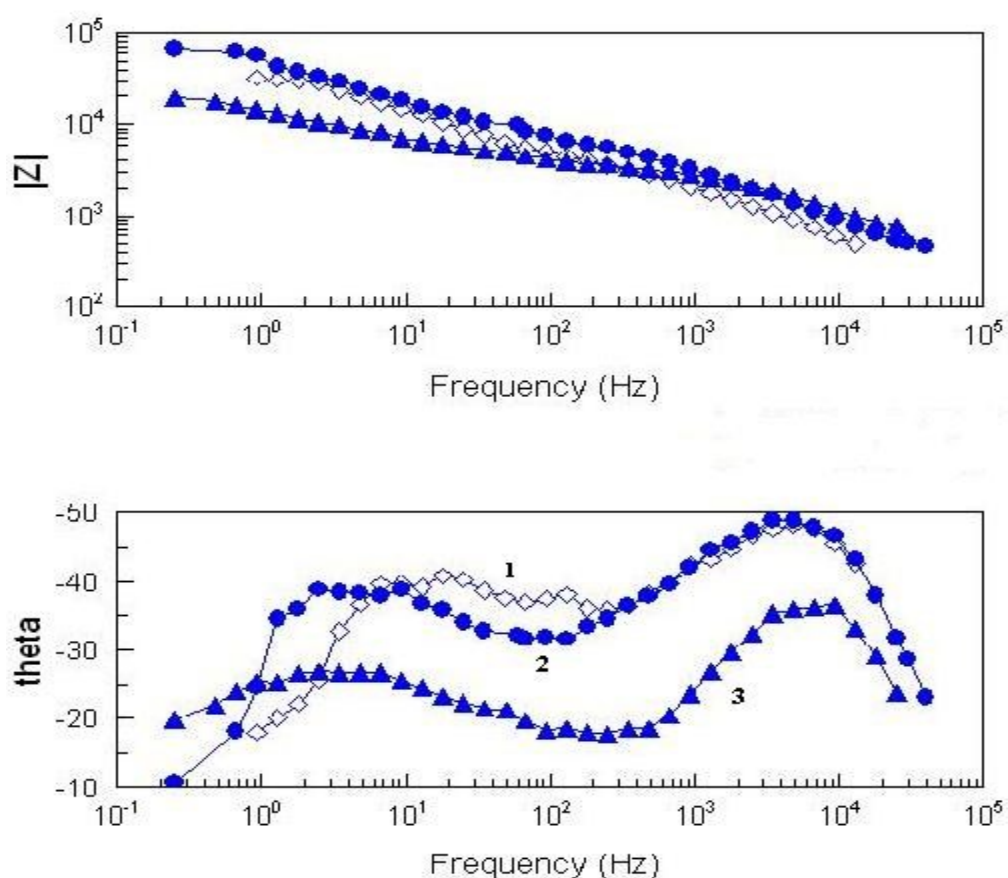


Рисунок 4

Диаграммы Бодэ для Zn –наполненного грунта М-017, нанесенного на 1 – платиновую, 2 – стальную, 3 – цинковую подложки после выдержки в 3% NaCl в течение 3 суток.

Как видно из сравнительных данных в координатах Бодэ (Рисунок 4) качественных различий для одного и того же покрытия при его нанесении на подложки с различной коррозионной активностью в хлоридных средах (стальную, цинковую и платиновую) нет. На частотных зависимостях угла потерь δ четко фиксируются два максимума поглощения, позволяющие заключить о наличии двух основных релаксационных процессах: высокочастотном (ВЧ), с характеристической частотой около 7 КГц Гц и низкочастотном (НЧ) – с характеристической частотой на три десятичных порядка меньше: около 7 Гц.

Тот факт, что оба процесса фиксируются для Zn-наполненных покрытий и на инертной платиновой подложке позволяет сделать вывод, что оба релаксационных процесса обусловлены процессами протекающими именно в материале самого покрытия.

Сравнение EIS спектров поглощения показывает, что характеристическая частота ВЧ процесса практически не меняется в процессе длительной выдержки покрытий в коррозионной среде (Рисунок 5, **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), что позволяет с большой долей ассоциировать данный процесс с переносом заряда во внутреннем электролите [15]. В пользу этого свидетельствует также отсутствие значимого влияния концентрации Zn порошка, отсутствие влияния ингибирования (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**) и ряд других факторов.

Наличие НЧ процесса, как правило, связывают с фарадеевским процессом ионизации [15], что с учетом идентичности поведения на активных и инертной платиновой подложке позволяет идентифицировать этот процесс как процесс ионизации цинкового наполнителя.

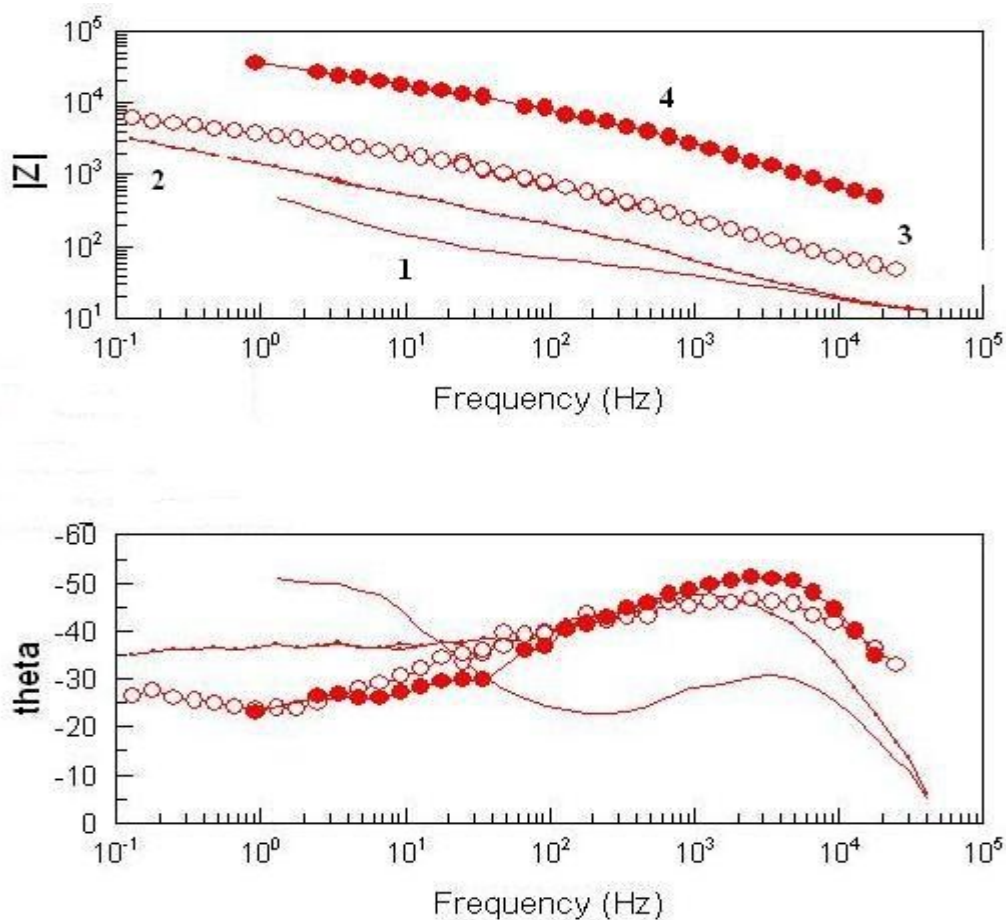


Рисунок 5

Кинетические изменения диаграмм Бode в процессе воздействия 3% NaCl на Zn-наполненный грунт Метакор-01 в диапазоне времен воздействия от 3 до 100 суток: 1 – 3 суток; 2 – 7 суток; 3 – 28 суток; 4 – 100 суток.

Для немодифицированных покрытий НЧ фарадеевский процесс сильно меняется во времени воздействия хлоридной среды, смещаясь в НЧ область (Рисунок 5), что является следствием его торможения, вероятно, вследствие расходования Zn-протектора.

Вместе с тем следует отметить, что для систем с высоким содержанием Zn-протектора в процессе воздействия агрессивной среды наблюдается эффект роста полного импеданса покрытия $|Z|$, т.е. такие системы потенциально могут обладать искомым свойством самопроизвольного роста изолирующей способности в процессе воздействия даже такой высокоагрессивной среды как 3% NaCl. Однако в описываемом случае эффект роста изолирующей способности наблюдается на фоне низкого сопротивления пленки покрытия.

Особый интерес представляют результаты EIS исследований влияния микрокапсулированного селективного ингибитора коррозии в Zn-наполненных грунтовках (**Ошибка! Источник ссылки не найден.**).

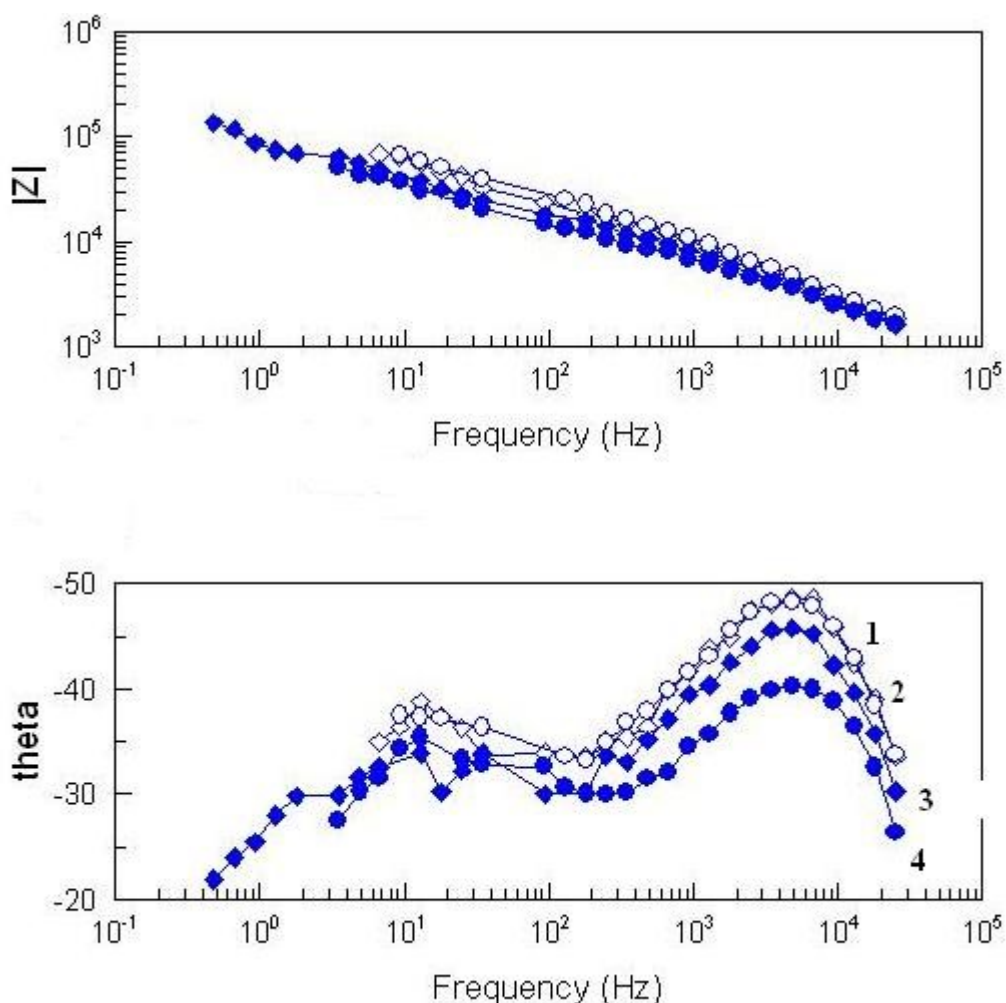


Рисунок 6

Диаграммы Бode для Zn –наполненного грунта М-017, содержащего ингибитор МК-1, в процессе выдержки в 3% NaCl на стальной и платиновой подложках: 1 – на пла-

тиновой подложке через 3 суток; 2 – на стальной подложке через 3 суток; 3 – на платиновой подложке через 100 суток; 4 – на стальной подложке через 100 суток.

Полученные данные впервые демонстрируют, что при использовании в составах специальных добавок выполняющих, с одной стороны, роль ингибитора коррозии по отношению к защищаемому металлу подложки, а, с другой, роль активатора по отношению к порошковому Ме-наполнителю, возможно предотвращение деградации протекторной добавки. Наблюдается стабилизация частотных зависимостей полного импеданса $|Z|$ и угла сдвига фаз δ при длительном воздействии агрессивной среды и в системах с низким содержанием активного твердофазного наполнителя. Хотя в этом случае эффекта роста сопротивления покрытия и не наблюдается, обнаружен эффект высокоэффективного ингибирования подложки вплоть до нивелирования ее влияния на электрохимические характеристики Zn-наполненных покрытий ингибированных микрокапсулированным ингибитором.

Заключение

На основании полученных результатов можно сделать ряд принципиальных выводов, имеющих как методическое, так и материаловедческое значение.

Во-первых, метод EIS может быть успешно использован для мониторинга изменений электрохимических характеристик Zn-наполненных протекторных грунтовок с различным содержанием протекторного металла, нанесенных на различные металлические подложки, а также металлонаполненных грунтовок с введенными ингибиторами коррозии.

На основании результатов длительных (до 150 суток) испытаний грунтовок в 3% NaCl, для описания могут быть использованы как модифицированная схема Мансфелда, а также применима простейшая послойная схема из двух последовательных R/CPE элементов, причем последняя схема несколько более предпочтительна при больших временах экспозиции и для грунтовок с низким содержанием цинкового порошка (менее 85 %). Однако окончательных аргументов для выбора какой-либо одной схемы пока нет.

В силу сложности исследуемых систем их формализованное аналитическое описание в форме эквивалентных электрических цепей возможно (с удовлетворительной невязкой) только при использовании CPE элементов. Однако надо иметь в виду, что такие элементы не имеют ясной и однозначной электрохимической аналогии или интерпретации. Это существенно снижает обоснованность физико-химических моделей, базирующихся на результатах оптимизационного (по величине невязки) подбора эквивалентных схем. В этой связи представляется более предпочтительным проведение сравнительного анализа частотных зависимостей (диаграмм Бодэ), которые являются, по сути, первичными экспериментальными данными не связанными с теми или иными моделями. Дополнительным преимуществом в случае покрытий является и то, что такое представление дает возможность перейти к анализу относительных величин и, следовательно, позволяет корректно сравнивать покрытия разной толщины.

Во-вторых, проведенные длительные комплексные исследования кинетики изменения потенциалов и EIS на различных металлических подложках позволяют локализовать и провести физико-химическое отнесение основных коррозионных процессов, протекающие при выдержке Zn-наполненных грунтовок как на начальной, так и на изолиру-

ющей стадии и подтвердить тезис о том, что такие материалы могут быть основой для т.н. самовосстанавливающихся (self-healing) покрытий. При этом показано, что высоконаполненные грунтовки – естественным образом обладают свойством самопроизвольного роста изолирующей способности в процессе воздействия даже такой высокоагрессивной среды как 3% NaCl.

В-третьих, впервые обнаружен эффект нивелирования влияния подложки на электрохимические характеристики Zn- наполненных покрытий для покрытий, ингибированных микрокапсулированным ингибитором.

На основании полученных результатов электрохимических исследований в сочетании с моделированием переноса предложена концепция композиционных полимерных покрытий для нефтегазовых сред[16].

Литература

- 1 . И.В. Фришберг, Л.П. Юркина, О.Ю. Субботина, Ю.П. Посохнин. *Лакокрасочные материалы и их применение*, 1997, № 2, 8-13.
- 2 . В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.Т. Кузнец, А.Р. Вартапетян. *Патент РФ №2358036* от 10.06.2009
3. ISO 16773-1, 2, 3, 4 «Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on high – impedance coated specimens»
- 4 . CM. Abreu, M. Izquierdo, P. Merino, X.R. Novoa, C. Perez. *Corrosion*, 1999, **55**, № 12, 1173-1181.
5. M. Morcollo, R. Barajas, S. Feliu, J.M. Bastidas. *J of materials science*, 1990, **25**, 2441-2446.
- 6 . Т.Н. Останина, О.В. Ярославцева, В.М.Рудой *Аналитика и контроль*. – 1998, № 3-4 ,78-84.
7. S. Feliu, Jr.M. Morcillo, S. Feliu. *Corrosion*, 2001, **57**, №7, 591-597.
8. И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. *Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия*, М., Химия, 1980, 200 с.
- 9 . Ю.Я. Иоссель, Г.Э. Кленов. *Математические методы расчета электрохимической коррозии и защиты металлов: Справочное изд-е*, М., Металлургия, 1984, с.16.
- 10 . E. Barsukov, J. Ross Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Application*,. N.Y., Wiley, 2005, 340 p.
11. Т.Н.Останина. *Электрохимическое поведение и физики-химические свойства металлонаполненных покрытий*. Диссертация на соискание степени д.х.н. по специальности 02.00.05 – Электрохимия, Екатеринбург, 2003, с.226.
- 12 . F.Mansfeld. *Electrochimica Acta*, 1990, 35, № 10,1533-1544.
- 13 . В.А. Головин, В.А. Щелков. *Материалы научно-технической конференции « Новые материалы и технологии»*, М., МГАПИ, 2000, 61-65.
14. Öhman M., Persson D. *Eurocorr 2010. The European Corrosion Congress, 13-17 September 2010 // Book of Abstracts*, Издательство ООО “МАКС Пресс», М., 2010, 393

15 . СМ. Abreu, M. Izquierdo, M. Keddam, X.R. Novoa, H. Takenouti. *Electrochimica Acta*, 1996, **41**, № **15**, 2405-2415.

16. В.А. Головин, А.Б. Ильин, В.А. Щелков, С.А. Добриян, С.А. Тюрина, И.И. Реформатская. *Коррозия: материалы, защита*, 2015, №**1**, 35-42.