

Le Hong Quan, Nguyen Van Chi, Mai Van Minh,
Nong Quoc Quang, Dong Van Kien
Российско-Вьетнамский Тропический центр

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА СОДЕРЖАЩЕГО ЦИНК

Анотация: В работе исследуются электрохимические свойства покрытия на основе жидкого стекла, содержащего цинк методом спектроскопического импеданса (EIS) с использованием электрохимического измерения AutoLAB PGSTAT204N. Система состоит из трех электродов: электрод сравнения Ag / AgCl в растворе KCl 3M; электрод вспомогательный Pt (8x8 мм) и рабочие электроды, представляющие собой образцы стальной поверхности Ст.3 покрытой краской площадью 1 см² в растворе NaCl 3.5%. Диапазон частот от 1МГц до 100 кГц. Амплитуда переменного сигнала составляла 0,005 В. Результаты некоторых из электрохимических свойств покрытия, такие как абсолютный импеданс Z , схемы цепи и образцы были эффективны после 150 суток погружения в растворе NaCl 3%.

Abstract: The study examines the electrochemical properties of a coating based on high ratio sodium silicate and pure zinc dust filler using the Electrochemical Impedance Spectra (EIS) using an electrochemical measurement of AutoLAB PGSTAT204N. The system consists of three electrodes: Ag / AgCl reference electrode in KCl 3M solution; Auxiliary electrode Pt (8x8 mm) and working electrodes, which are samples of steel surfaces of Ct 3 with a painted area of 1 cm² in a solution of NaCl 3.5%. The frequency range from 1 MHz to 100 kHz. The amplitude of the alternating signal was 0.005 V. The results of some of the electrochemical properties of the coating, such as absolute impedance Z , circuitry, and samples, were effective after 150 days of immersion in a 3% NaCl solution.

1. Введение

Высокомодульное жидкое натриевое стекло может быть использовано как неорганическое связующее для цинкосиликатных составов (красок и грунтовок). Совмещая электрохимический (протекторный за счет работы пары цинка и железа) и барьерный, присущий лакокрасочным материалам (ЛКМ), механизмы защиты, цинксилкатные составы (краски, грунтовки и др.) по своей эффективности превосходят традиционные ЛКМ [1].

Цинковое покрытие - очень эффективный метод защиты от коррозии. Оно используется во многих агрессивных средах: морской воде, промышленных условиях. Для богатой цинком краски на основе

растворителя было показано, что в начале погружения частицы цинка обеспечивают катодную защиту стали [2,3]. Затем долгосрочная защита развивается за счет образования продуктов коррозии цинка, усиливающих барьер краски [4,5].

Целью данного исследования является изучение защитных свойств краски на основе цинка. Объектом исследования являлись покрашенные образцы на стальную основу Ст.3 и пропитанные 3% -ным раствором NaCl. Электрохимические свойства были исследованы электрохимическим импедансом (EIS) и отслеживанием коррозионной стойкости по времени.

Изучение электрохимической природы покрытия станет важной основой для оценки эффективности антикоррозионной защиты, получая при этом подходящие материалы, покрытия для работ.

2. Объекты, методы исследования

2.1 Объекты

Краска TTL, изготовленная авторами. Краска представляет собой цинкнаполненную композицию на основе высокомодульного жидкого стекла. Испытуемыми образцами являются стальные пластины Ст.3 с размером 10x15x2мм, покрытые TTL краской.

2.2 Методы исследования

Электрохимическую импедансную спектроскопию (EIS) измерения проводили в диапазоне частот от 1мГц до 100 кГц. Амплитуда переменного сигнала составляла 0,005 В, с площадью измерения 1 см² в растворе NaCl 3.5%. Схематически схема электролиза представлена на рисунке 1.

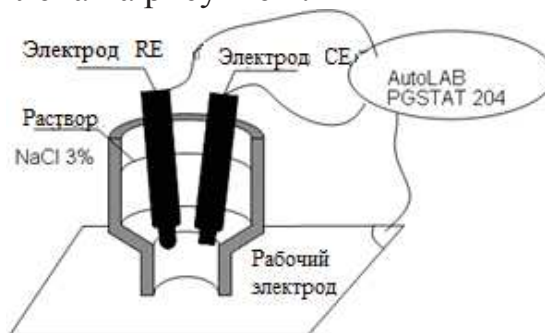


Рисунок 1 – Схема установки электролиза

3. Результаты и обсуждение

3.1 Характеристика покрытий грунтовки

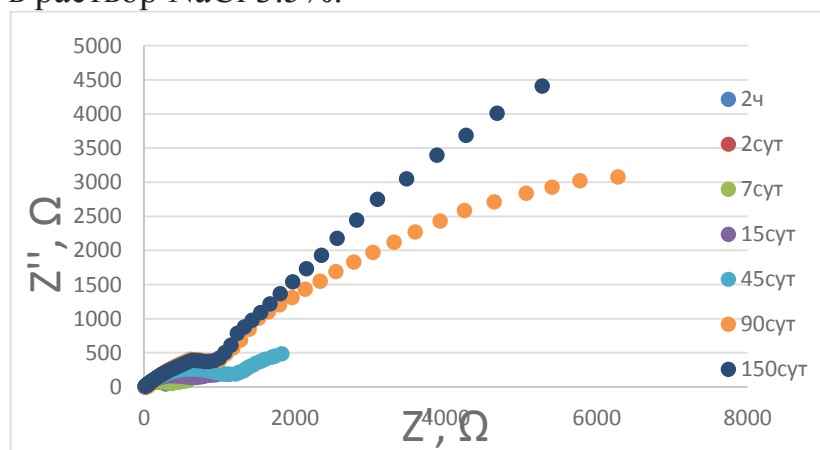
После обработки образцов через 7 дней исследовались механические свойства пленки по следующим показателям: толщина покрытия и пленочная адгезия по ГОСТ 15140-78. Результаты приведены в таблице 1

Таблица 1 – Результаты механических свойств краски

Высокомодульное жидкое стекло, %	Порошок цинка, %	Адгезия, МПа	толщина покрытия, мкм
25	75	4.25	130-140

3.2 Метод электрохимическая импедансная спектроскопия (EIS)

На рисунке 2 показаны изменения EIS при различного времени погружения в раствор NaCl 3.5%.

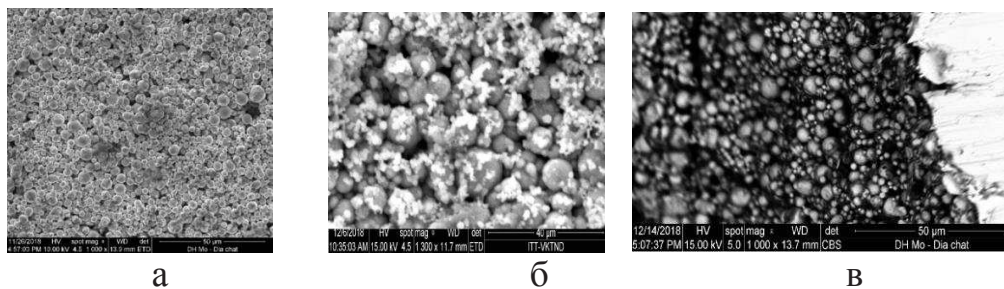


На таблице 2 представлены значение абсолютного импеданса $|Z|$ на самой низкой используемой частоте, то есть 1 мГц

Таблица 2

№	время	$ Z , \Omega$
1	2 часа	295,22
2	2 суток	208,08
3	7 суток	603,49
4	15 суток	1596,02
5	45 суток	1889,82
6	90 суток	6880,08
7	150 суток	6996,71

При рассмотрении графика, можно увидеть появление двух полукругов во время погружения и все более ясно, когда время погружения увеличивается. В области высоких частот он показывает характеристики покрытия и когда частота уменьшает характеристику процесса коррозии цинка. Также в EIS можно видеть, что импеданс уменьшается за первые несколько дней и затем увеличения, это показывает связанного с образованием продуктов коррозии цинка, что указывает на активацию частиц цинка.



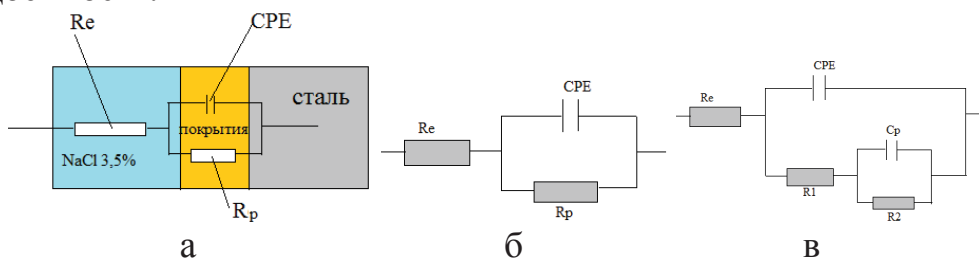
**Рисунок 3 – Морфология поверхности покрытия
а- поверхность покрытия б- после погружения в NaCl 3.5%
в- поперечное сечение**

На рисунке 3а показана поверхность покрытия. Частицы цинка находятся относительно близко друг к другу, и распределение частиц цинка в пленке краски относительно равномерно.

На рисунке 3б - показана поверхности образца после погружения в NaCl 3,5 % через 2 недели, окисление цинка в структуре покрытия дает белый продукт. Можно видеть, что белый слой представляет собой продукт, который сохраняется в покрытии вблизи корродированного цинка, способствуя изоляции частиц цинка в качестве защитного слоя, что снижает скорость коррозии цинка и пористость покрытия.

На рисунке 3в показано поперечное сечение покрытия и стали. Можно видеть, что хороший контакт между частицами цинка и сталью и хорошая связь между частицами цинка между собой.

Модель эквивалентной схемы с помощью программы «Fit and Simulation», были рассчитаны для моделирования результатов EIS представлена на рисунке 4. Она может быть использована для представления электрохимического поведения наших образцов после погружения в раствор NaCl 3,5%. В этой схеме: R_e - сопротивление электролита (Ом.см^2), CPE - емкость двойного слоя (F.см^{-2}), R_p - сопротивление поляризационное покрытий (Ом.см^2). Когда появление двух полукругов, $R_p = R_1 + R_2$, где R_1 - сопротивление поляризационного покрытия; R_2 - сопротивление переноса заряда и C_p – псевдоемкость.



**Рисунок 4 - Модель эквивалентной схемы
а- Эквивалентная схема б - один полукруг в - два
полукруга**

Схема моделирования первого полукруга, как процесса впитывания, показана на рисунке 5.а. Она показывает характер покрытия TTL, как идеальную емкость CPE параллельно с сопротивлением R_p.

Схема 5.б моделирования процесса электрохимической защиты между цинком и стальной подложкой.

3.3 Коррозионные потенциалы E_{cor}

На рис. 5 показаны коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%.

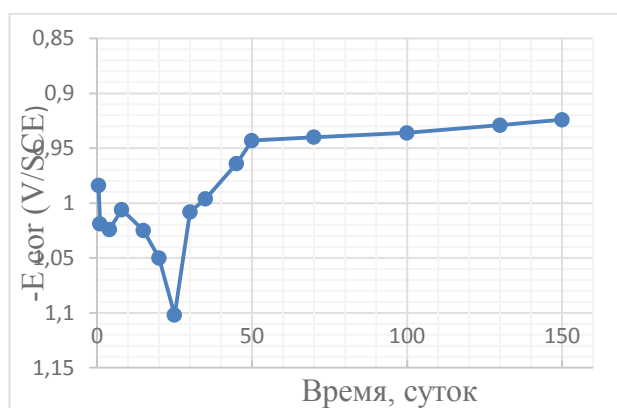


Рисунок 5 - Коррозионные потенциалы покрытия TTL после времени погружения в растворе NaCl 3,5%

Коррозионные потенциалы покрытия TTL тесно связаны с областью оцинкованного покрытия или с количеством частиц цинка, взаимно действующих со стальной подложкой. Эффект защитного покрытия действует, когда E_{cor} ниже -0,86 V/SCE (коррозионный потенциал стальной подложки).

На рисунке 6 E_{cor} покрытия может составлять от -0,86 до -1,15 V/SCE в течение 150 суток, что связано с высокой активностью цинка. Это показывает, что частицы цинка в покрытии электрохимически воздействуют со стальной подложкой, а электрический контакт между частицами цинка относительно хороший. Это хорошо видно на рисунке 3.

4. Выводы

Богатая цинком краска в процессе погружения в раствор NaCl 3,5% была исследована методом EIS. В процессе погружения диаграмма EIS четко показывает наличие двух полукругов. Результаты показывают, что фаза электрической защиты требует хорошего электрического контакта между частицами цинка и стальной подложкой. Образцы были исследованы в течение 150

суток погружения в растворе NaCl 3,5% и показан хороший защитный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин Е. Ге., Способ и устройство для получения высокомодульного жидкого стекла, как связующего для цинксиликатных составов, Патент № 0002538830, 2015.
2. Alina C. C. , Corrosion resistance of zinc–resin hybrid coatings obtained by electro-codeposition, Arabian Journal of Chemistry, 2016.
3. Iman Danaee, Impedance studies on cathodic protection behavior of zinc-rich epoxy coating in the presence of nanoparticles, Proceedings of ISER 151, International Conference, Vienna, Austria, 2018.
4. M. Jalili, M. Rostami, An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminumnanoparticle, Applied Surface Science 328 (2015), pp. 95 – 108.
5. Lasia A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer Publishing, US, 2002, pp. 143–248

УДК 661.666.23

Д. Ю. Корнилов
ООО «АкКо Лаб», Москва

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Совершенствование современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) связано с исследованиями по синтезу новых или повышению эффективности существующих электродных материалов [1, 2]. Одним из направлений подобных исследований является анализ возможности сочетания свойств катодных материалов и графена [3, 4] – материала обладающего характеристиками, весьма важными для работы химического источника тока. Например, однослойный графен обладает максимальной теоретически возможной площадью поверхности которая составляет $2640 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом он способен выдерживать токи огромной плотности более $107 \text{ А}/\text{см}^2$. Графен –