

УДК 620,667.6

**А. Н. Потапчик, А. Л. Егорова**

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ  
АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Целью исследований является разработка метода расчета долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий, эксплуатируемых в условиях воздействия электролитов при нормальной и повышенных температурах.

Изучены закономерности изменения характера частотной зависимости емкости под воздействием электролитов и показано, что увеличение емкости происходит сначала в области малых частот, а по мере воздействия электролитов изменения могут быть зафиксированы и при более высоких частотах. Экспериментально подтверждено, что при частотах переменного тока более 2 000 000 Гц величины емкости значительно поврежденного покрытия практически не отличаются от величин емкости неповрежденного покрытия.

Предложена методика расчета и обосновано применение емкостно-частотного коэффициента для оценки защитных свойств антикоррозионных лакокрасочных покрытий. Показано, что на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в общем виде выделяется три стадии: первоначального уменьшения или замедленного роста, активного роста и стабилизации. Экспериментально подтверждено, что в конце второй стадии под покрытием наблюдается активное протекание коррозии, а численные значения емкостно-частотного коэффициента при этом зависят от природы покрытия и особенностей его адгезионного взаимодействия с металлической подложкой и могут быть использованы как критерии отказа при расчете долговечности.

Установлен вид зависимости, определяющий взаимосвязь между величиной емкостно-частотного коэффициента и временем воздействия агрессивной среды, и предложен алгоритм расчета долговечности покрытий. Приведен пример расчета долговечности полиэфирного покрытия в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107°C.

**Ключевые слова:** полимерные покрытия, прогноз долговечности, емкость покрытия, емкостно-частотный коэффициент, адгезия, подпленочная коррозия.

**Для цитирования:** Потапчик А. Н., Егорова А. Л. Разработка метода прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 175–186.

**A. N. Potapchik, A. L. Egorova**

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PREDICTING THE DURABILITY  
OF ANTICORROSIVE PAINT COATINGS**

The aim of this work is to develop a method for calculating the durability of anticorrosive paint coatings operated under the influence of electrolytes at normal and elevated temperatures.

The regularities of the change in the nature of the frequency dependence of the capacitance under the influence of electrolytes are studied and it is shown that the increase in capacitance occurs first in at low AC frequencies, and then, under the effect of electrolytes, changes can be revealed at higher AC frequencies. It was experimentally confirmed that at AC frequencies more than 2 000 000 Hz, the capacitance values of a significantly damaged coating are practically indistinguishable from the capacitance values of an intact coating.

A calculation method of the capacitance-frequency coefficient is proposed. It is shown that the graphical dependence of the capacitance-frequency coefficient on the exposure time has three stages: an initial decrease or slowed growth, active growth and stabilization. It was experimentally confirmed that under the coating at the end of the second stage occurs active corrosion process. The values of the capacitance-frequency coefficient at this time depend on the chemical nature of the coating and the peculiarities of its adhesive interaction with the metal substrate and can be used as failure criteria for calculating the durability.

The type of dependence, which determines the relationship between the value of the capacitive-frequency coefficient and the time of exposure to an aggressive environment is established. The algorithm for calculating the durability of coatings is proposed. An example of calculating the durability of a polyester coating in a saturated aqueous solution of NaCl and KCl at a temperature of 107°C is given.

**Key words:** polymer coatings, prediction of durability, coating capacity, capacitance-frequency coefficient, adhesion, underfilm corrosion.

**For citation:** Potapchik A. N., Egorova A. L. Development of a method for predicting the durability of anticorrosive paint coatings. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 175–186 (In Russian).

**Введение.** Определение долговечности лакокрасочных покрытий является важной и актуальной задачей. Согласно ГОСТ 9.072 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения» под долговечностью лакокрасочного покрытия понимается его свойство долговременно противостоять разрушающим воздействиям окружающей среды. В тесной связи с данным термином находится понятие срока службы лакокрасочного покрытия – это предполагаемая долговечность лакокрасочного покрытия в условиях эксплуатации, в течении которой оно сохраняет заданные свойства. Под заданными же свойствами понимается допустимый уровень ухудшения (потери) исходных свойств покрытием [1]. Из вышесказанного следует, что срок службы лакокрасочного покрытия зависит не только от его способности противостоять разрушающему воздействию окружающей среды, но и от принятого допустимого уровня потери каких-либо его свойств (характеристического показателя состояния покрытия).

В основе методов расчета долговечности лакокрасочных покрытий лежит установление скорости изменения какого-либо измеряемого характеристического показателя во времени под воздействием внешних факторов в естественных или искусственно созданных условиях. Выбор характеристического показателя обуславливается областью применения и назначением лакокрасочного покрытия.

Для антикоррозионных лакокрасочных покрытий, применяемых для защиты металлов от электрохимической коррозии, в качестве характеристического показателя необходимо выбирать тот, который непосредственно отражает защитные свойства покрытия и состояние окрашенного металла. В этой связи он должен соответствовать следующим критериям:

- 1) поддаваться измерению или расчету на основании величин других свойств покрытий;
- 2) быть чувствительным к изменениям, происходящим в лакокрасочном покрытии под воздействием эксплуатационных факторов;
- 3) однозначно характеризовать защитные свойства лакокрасочного покрытия.

Целью данной работы является разработка метода расчета долговечности лакокрасочных покрытий антикоррозионного назначения, эксплуатируемых в условиях постоянного воздей-

ствия растворов электролитов, позволяющего в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей стойкостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- 1) обоснованно выбрать свойство покрытия (характеристический показатель), по величине которого в определенный момент времени можно судить о его текущей защитной способности и остаточном ресурсе долговечности;
- 2) определить закономерности изменения характеристического показателя состояния покрытия в процессе эксплуатации в конкретных условиях (природа агрессивной среды, температура, концентрация и т. д.);
- 3) установить критическое значение характеристического показателя, т. е. такое его значение, при превышении которого можно обоснованно сделать вывод об исчерпании ресурса долговечности полимерным покрытием;
- 4) выявить вид зависимости величины характеристического показателя от времени воздействия агрессивной среды, позволяющей рассчитать срок службы лакокрасочного покрытия.

Исторически первыми методами исследования антикоррозионных свойств лакокрасочных покрытий являются визуальный и весовой. Развитие науки и техники открыло инструментальные способы изучения защитных свойств лакокрасочных покрытий, основываясь на измерении различных электрохимических показателей: пробивного сопротивления, поляризионных характеристик, величины токов коррозии и др. [2].

Прогресс в лакокрасочной промышленности привел к созданию высококачественных материалов, формирующих покрытия с высокой стойкостью к воздействию экстремально агрессивных сред (концентрированные растворы кислот, щелочей, солей при температурах вплоть до 120°C и др.). Многие современные системы лакокрасочных покрытий характеризуются значительной толщиной (превышающей иногда 2000 мкм), что вносит существенные ограничения по применению ранее известных методов изучения антикоррозионных свойств покрытий. В связи с этим возник запрос на разработку новых способов исследования,

в результате чего были разработаны переменноточковые методы (импедансный, емкостно-омический), которые легли в основу широко применяемой в настоящее время электрохимической импедансной спектроскопии [3–7].

Суть данных методов заключается в измерении емкости окрашенной стальной пластины, находящейся в контакте с электролитом, при различных частотах переменного тока. Емкость системы окрашенная металлическая пластина – электролит складывается из электрической и электрохимической емкостей. Исследуемый стальной электрод со сплошным полимерным покрытием может быть представлен как электрический конденсатор с потерями, в котором обкладками служат металл и электролит, а диэлектрической прокладкой – исследуемое лакокрасочное покрытие. В том случае, если полимерное покрытие проницаемо для агрессивной среды или недостаточно сплошное, то измеряемая емкость представляет собой электрохимическую емкость металла в порах покрытия, а электрод имеет более сложную эквивалентную схему замещения, отличную от схемы конденсатора с потерями. Благодаря тому, что электрическая и электрохимическая емкости имеют различную частотную зависимость (электрическая не зависит, а электрохимическая зависит от частоты переменного тока) представляется возможным определить изоляционные свойства покрытия и зафиксировать изменения, происходящие в нем под воздействием электролита путем изучения характера зависимости емкости от частоты переменного тока [3].

Электрохимические измерения на переменном токе легли в основу различных методов определения антикоррозионных свойств и прогнозирования долговечности лакокрасочных покрытий. Некоторые из них включены в стандарты: ГОСТ 9.409 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов», где регламентируется применение емкостно-омического метода для ускоренных испытаний лакокрасочных покрытий на стойкость к воздействию нефтепродуктов и климатических факторов [8], а также в ГОСТ 9.042 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибированные полимерные покрытия. Методы ускоренных коррозионных испытаний», где предлагается применять емкостно-омический метод для сравнительной оценки способности покрытий защищать изделия от атмосферной коррозии по результатам ускоренных лабораторных испытаний [9]. Однако приведенная в обоих стандартах методология не позволяет выполнить

долгосрочный прогноз антикоррозионных свойств покрытий.

В патенте [10] предлагается рассчитывать долговечность покрытий путем проведения ускоренных испытаний окрашенных металлических образцов при наложении заданных частот переменного тока (2000 и 20 000 Гц) в среде электролита с последующим определением величины частотного коэффициента изменения электрической емкости испытуемых образцов  $K_f$ , равного отношению емкости при частоте переменного тока 2000 Гц к значению емкости при частоте 20 000 Гц. Критерием отказа покрытия является снижение величины  $K_f$  до значения меньше 0,7, однако обоснование этого предела в работе не приводится. С другой стороны, измерение емкости покрытия всего лишь при двух частотах переменного тока снижает информативность метода, а верхний предел частоты измерений 20 000 Гц затрудняет исследование толстослойных покрытий.

Программное обеспечение современных исследовательских станций, оборудованных потенциостатом и автоматизированным частотным анализатором, позволяет построить электрическую эквивалентную схему замещения, сочетание элементов которой моделирует электрохимические свойства покрытий на различных стадиях его разрушения. В работах [11–14] предприняты попытки оценить срок службы лакокрасочных покрытий, но результаты лабораторных и натуральных испытаний существенно различались.

В статье [15] изучался низкочастотный импеданс покрытий, в результате чего предложена модель, связывающая результаты ускоренных лабораторных испытаний с долговечностью покрытий в атмосферных условиях с приемлемой точностью. Однако авторы отмечают необходимость дальнейшей доработки модели.

Таким образом, проблема прогнозирования срока службы лакокрасочных покрытий до настоящего времени окончательно не решена. Анализ литературных источников показывает, что емкость покрытий является наиболее информативным характеристическим показателем, который оценивает защитные свойства антикоррозионных лакокрасочных покрытий.

**Основная часть.** В работе исследовались пигментированные и непигментированные лакокрасочные покрытия различной химической природы таких мировых производителей, как Carboline, Cogrocoat, Hempel, Teknos, Lankwitzer и др. Экспонирование лакокрасочных покрытий осуществляли в воде, растворах электролитов (NaCl, KCl) различной концентрации (вплоть до насыщенных) при нормальной и повышенной температурах (от 75 до 107°C).

Выбор воздействующих факторов обусловлен областью применения исследуемых лакокрасочных покрытий: защита аппаратов переработки силвинитовой руды, трубопроводов тепловых сетей.

Адгезию покрытий определяли методом отрыва согласно ГОСТ 32299 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» [16].

Емкость системы окрашенная металлическая пластина – электролит, называемую в дальнейшем просто емкостью покрытия, измеряли в соответствии с I-V (осциллографическим) методом [5] в диапазоне частот переменного тока  $F = 500\text{--}2\,000\,000$  Гц.

Математическую обработку экспериментальных данных выполняли в программах Statgraphics Centurion 18 и Mathcad 15.

На рис. 1 представлены зависимости емкости (при частоте переменного тока 20 000 Гц) пигментированных покрытий различной химической природы от их толщины ( $\delta$ , мкм). Перед испытанием покрытия подвергли воздействию 3%-ного водного раствора хлорида натрия в течение 48 ч.

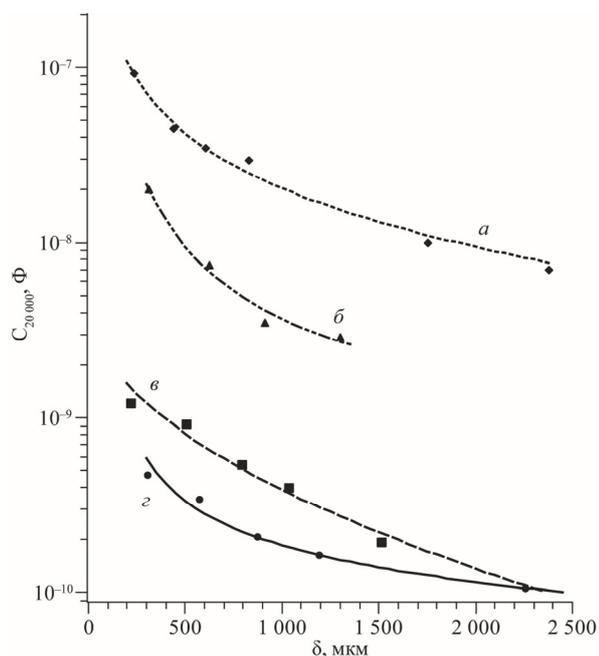


Рис. 1. Зависимость емкости покрытий различной химической природы от их толщины:  
*a* – эпоксидное покрытие; *б* – полиуретановое покрытие; *в* – полиэфирное покрытие;  
*г* – эпоксидное покрытие

Из рис. 1 видно, что наибольшее влияние на величину емкости оказывает состав лакокрасочного материала, а не толщина покрытия. Взаимосвязь между величиной емкости покрытия и его толщиной заключается в том, что

пленки одного и того же лакокрасочного материала, имеющие большую толщину, как правило, характеризуются меньшей емкостью. Однако по мере увеличения толщины покрытия ее влияние на величину емкости уменьшается, что может быть объяснено перекрытием несплошностей в пигментированных пленках малой толщины. Исследования подобного рода могут быть полезны для определения минимально допустимой толщины нанесения лакокрасочного материала и обоснования рекомендуемой толщины с целью обеспечения необходимого уровня барьерных свойств.

Для определения влияния продолжительности воздействия электролитов на характер частотных зависимостей емкости покрытий было проведено экспонирование непигментированного эпоксидного покрытия в 3%-ном водном растворе хлорида натрия с визуальным фиксированием состояния поверхности металла под пленкой (рис. 2). Видно, что первый визуально различимый очаг подпленочной коррозии проявляется спустя 96 ч воздействия раствора хлорида натрия, что сопровождается увеличением емкости покрытия при частотах переменного тока 500–2000 Гц в 10 раз (кривая 4 и фото 4 на рис. 2). Дальнейшее воздействие раствора электролита приводит к возникновению новых и росту уже существующих коррозионных очагов, а также к увеличению емкости покрытия.

По мере развития коррозионного процесса изменяется и характер частотной зависимости емкости: на начальных этапах воздействия электролита увеличение численных значений емкости наблюдается только в области малых частот, дальнейшее воздействие агрессивной среды приводит к увеличению величин емкости при более высоких частотах.

В исследуемом частотном диапазоне (500–2 000 000 Гц) на начальных этапах экспонирования емкость покрытия практически не зависит от частоты тока, что графически изображается в виде линии, параллельной оси абсцисс. Из частотных зависимостей емкости вытекает, что существует предел частоты переменного тока, выше которого значения емкостей неповрежденных и поврежденных покрытий идентичны. Величина данного предела зависит от степени развития подпленочной коррозии и возрастает с увеличением площади очагов коррозии на поверхности окрашенного электрода.

Видно, что при частотах переменного тока более 2 000 000 Гц величины емкости значительно поврежденного окрашенного электрода практически не различимы от величин емкости неповрежденного электрода.

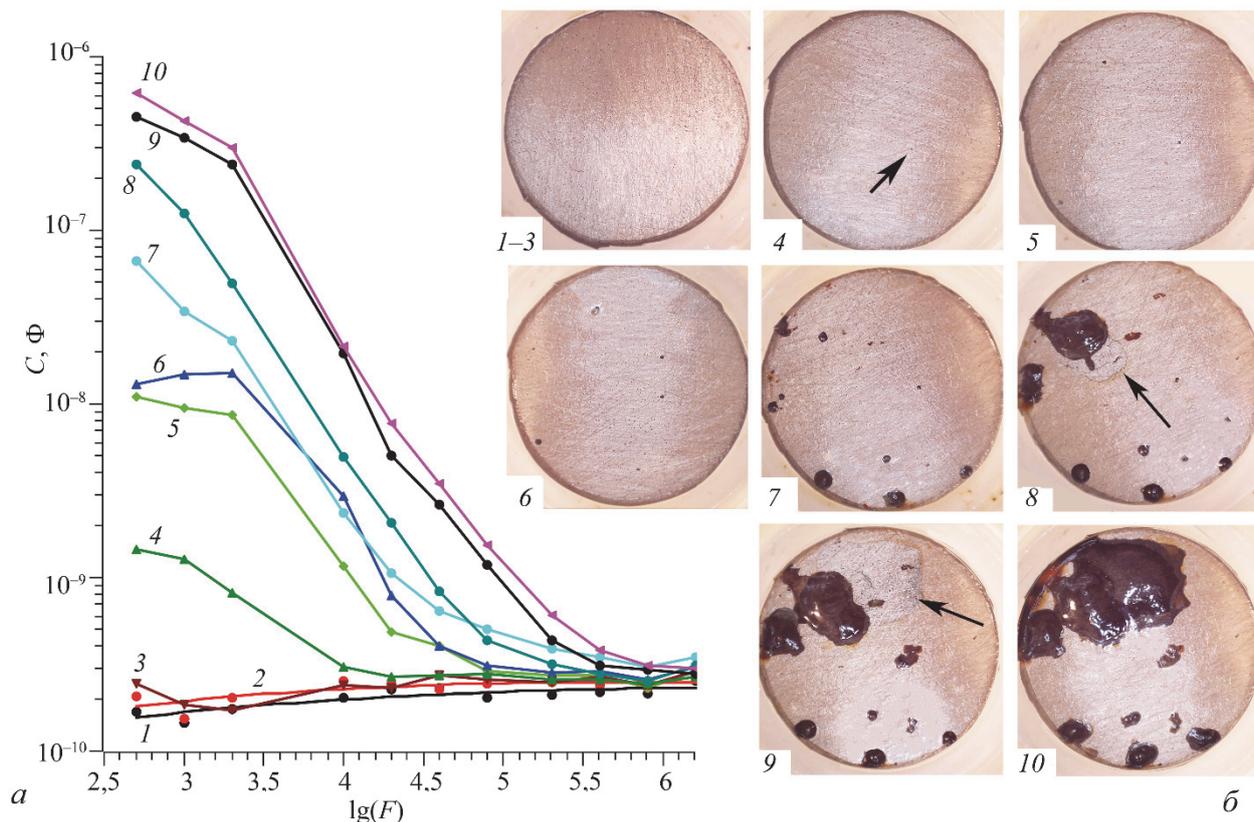


Рис. 2. Зависимости емкости эпоксидного покрытия от частоты переменного тока (а) и состояние окрашенной поверхности после различного времени воздействия раствора хлорида натрия (б):  
 1 – 1 ч; 2 – 24 ч; 3 – 71 ч; 4 – 96 ч; 5 – 168 ч; 6 – 239 ч;  
 7 – 641 ч; 8 – 1495 ч; 9 – 2239 ч; 10 – 3175 ч

Таким образом показано, что представляется возможным установить взаимосвязь между характером частотной зависимости емкости окрашенного стального электрода и протеканием процесса подпленочной коррозии. Для обеспечения простоты сравнительного анализа и контроля защитных свойств лакокрасочных покрытий был проведен поиск способов численного представления графических зависимостей емкости лакокрасочных покрытий от частоты переменного тока, при этом учитывались следующие установленные закономерности:

1) величины емкости окрашенной стальной пластины в большей степени определяются природой лакокрасочной пленки и ее площадью;

2) величина емкости покрытия уменьшается до некоторого предела с увеличением его толщины;

3) значение емкости лакокрасочного покрытия при какой-либо одной частоте переменного тока не отражает в полной мере его защитные свойства, большую значимость имеет изменение емкости в интервале частот переменного тока;

4) под воздействием электролитов происходит увеличение емкости покрытия и изменение ее характера частотной зависимости.

С учетом вышесказанного предлагается способ численного представления зависимости емкости покрытия от частоты переменного тока, учитывающий закономерности ее изменения под воздействием электролитов.

По измеренным значениям емкости в частотном диапазоне от 500 до 2 000 000 Гц рассчитывается емкостно-частотный коэффициент  $K_{F, C}$ , величина которого служит мерой уровня защитных свойств лакокрасочного покрытия:

$$K_{F, C} = \bar{C} \cdot \left( \sum_{i=1}^N \frac{C_i}{C_{\min}} \right) / N, \quad (1)$$

где  $\bar{C}$  – средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины в выбранном частотном диапазоне, Ф;  $N$  – количество измерений в выбранном частотном диапазоне;  $C_i$  – значение емкости окрашенной стальной пластины при частоте переменного тока  $F_i$ , входящей в выбранный частотный диапазон, Ф;  $C_{\min}$  – минимальное значение емкости

окрашенной стальной пластины, наблюдаемое в выбранном частотном диапазоне,  $\Phi$ .

Средневзвешенная величина емкости окрашенной стальной пластины рассчитывается с учетом весомости значения емкости при определенной частоте:

$$\bar{C} = \left( \sum_{i=1}^N k_i \cdot C_i \right) / N, \quad (2)$$

где  $k_i$  – коэффициент весомости значения емкости  $C_i$ .

Коэффициенты весомости, в свою очередь, рассчитываются по формуле

$$k_i = \frac{\log(F_N)}{\log(F_i)}, \quad (3)$$

где  $F_N$  – значение частоты переменного тока верхнего предела частотного диапазона измерений (2 000 000 Гц), Гц;  $F_i$  – значение частоты переменного тока, при котором проводилось измерение величины емкости  $C_i$ , Гц.

Для уменьшения количества измерений при сохранении равномерного покрытия исследуемого частотного диапазона 500–2 000 000 Гц определение емкости проводилось при частотах, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Частота измерения и соответствующий ей коэффициент весомости

$N$	$F_i$ , Гц	Коэффициент весомости $k_i$
1	500	2,335
2	1000	2,100
3	2000	1,909
4	10 000	1,575
5	20 000	1,465
6	40 000	1,369
7	80 000	1,285
8	200 000	1,189
9	400 000	1,125
10	800 000	1,067
11	1 600 000	1,016
12	2 000 000	1,000

Рассчитанный таким образом емкостно-частотный коэффициент учитывает особенности частотных зависимостей емкости полимерных пленок различной химической природы и толщины до и после воздействия электролитов и может служить характеристическим показателем, по изменению которого во времени можно выполнить прогноз долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий. На рис. 3 представлена зависимость емкостно-частотного коэффициента ранее исследованно-

го непигментированного покрытия от времени воздействия раствора хлорида натрия.

Из рис. 3 видно, что возникновение первых очагов подпленочной коррозии (точки 4–5) сопровождается резким увеличением значения емкостно-частотного коэффициента. Дальнейшее воздействие электролита приводит к углублению коррозионного процесса, что было зафиксировано по увеличению площади коррозионных очагов, а также к снижению скорости возрастания величины емкостно-частотного коэффициента. В то время как величина  $K_{F, C}$  стабилизируется примерно на одном уровне (точки 8–10 на рис. 3), скорость распространения площади подпленочной коррозии, напротив, увеличивается (фото 8–10 на рис. 2). Следует отметить, что образование большого количества продуктов коррозии приводило к разрушению адгезионной связи между металлом и непигментированным лакокрасочным покрытием (неадгезированные участки отмечены стрелками на фото 8, 9 рис. 2).

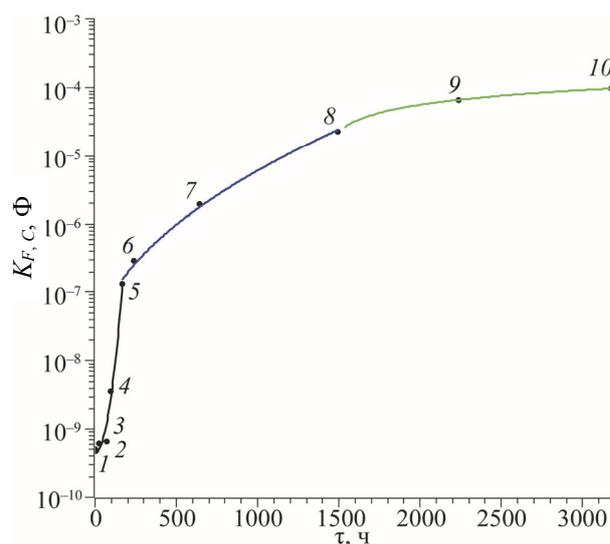


Рис. 3. Зависимость емкостно-частотного коэффициента эпоксидного покрытия от времени воздействия 3%-ного раствора хлорида натрия (точки 1–10 соответствуют фотографиям состояния поверхности металла на рис. 2)

На рис. 4 представлены графические зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в агрессивной среде.

В общем случае на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования можно выделить три стадии:

- 1) первоначальное уменьшение величины емкостно-частотного коэффициента;
- 2) активный рост емкостно-частотного коэффициента;
- 3) стабилизация величины емкостно-частотного коэффициента.

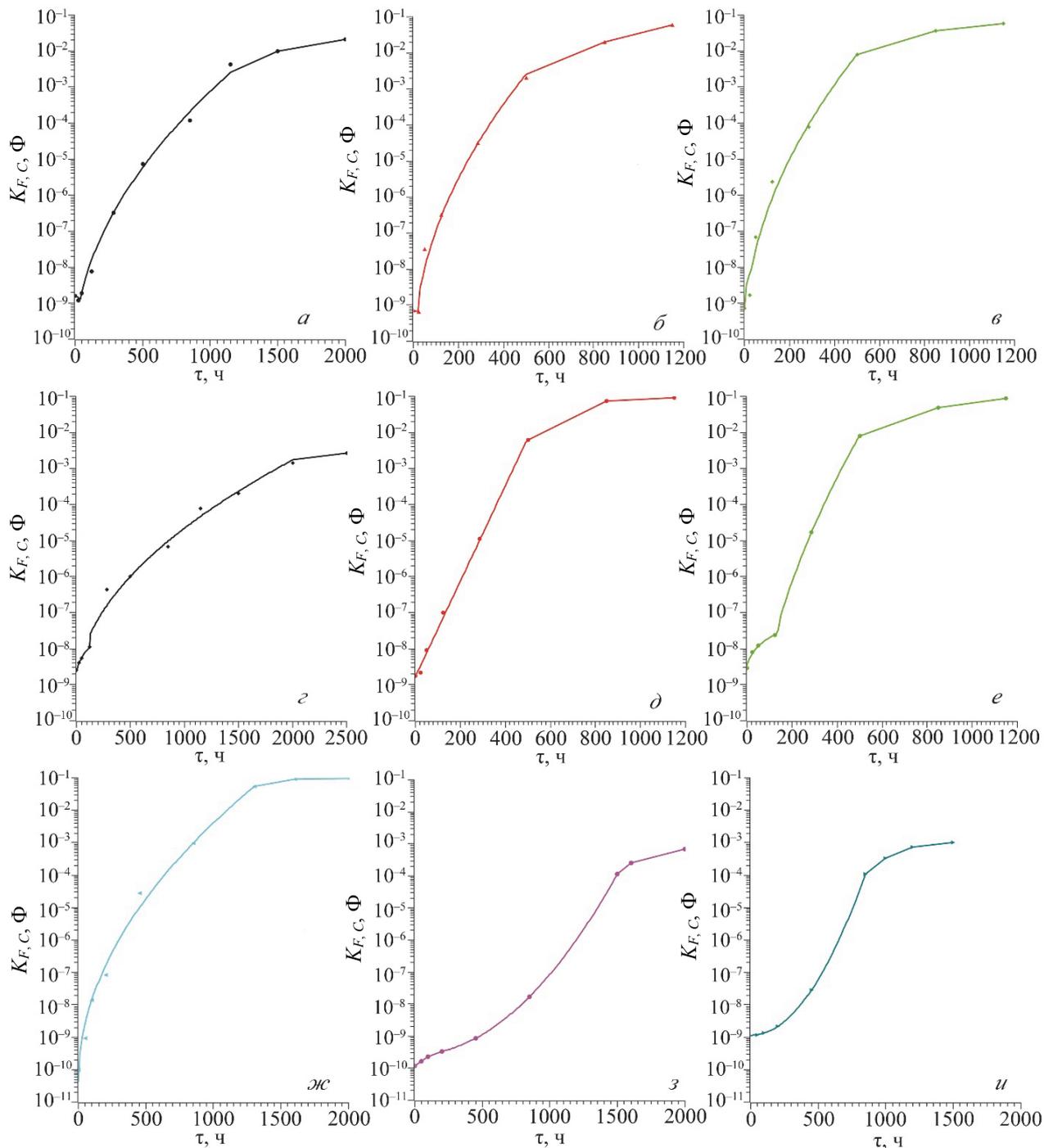


Рис. 4. Зависимости емкостно-частотных коэффициентов лакокрасочных покрытий от времени экспонирования в различных средах при 75°C:  
*a-e* – эпоксидные покрытия; *ж* – полиэфирное покрытие;  
*з* – эпоксиноволачное покрытие; *и* – полиуретановое покрытие

Стадия первоначального уменьшения величины емкостно-частотного коэффициента наблюдалась только у некоторых эпоксидных покрытий (рис. 4, *a, б*), что может быть обусловлено их доотверждением при повышенной температуре. Для других эпоксидных (рис. 4, *г, е*) и эпоксиноволачного (рис. 4, *з*) покрытий на графической зависимости отмечался участок замедленного роста емкостно-частотного коэффициента,

что, скорее всего, связано с противоборствующими процессами упрочнения и разрушения материала покрытия под воздействием агрессивной среды при повышенной температуре. У покрытий на основе пленкообразующих иной химической природы данного процесса в исследованных промежутках времени не наблюдалось.

Изучение зависимости емкостно-частотного коэффициента пигментированных лакокрасочных

покрытий от продолжительности воздействия агрессивной среды проводили при увеличенной ее концентрации и повышенной до 75°C температуре, что позволило сократить срок экспонирования до момента разрушения покрытия или обнаружения очагов подпленочной коррозии (табл. 2).

Таблица 2  
Исследуемые покрытия и условия их экспонирования

Покрытие	Химическая природа покрытия	Толщина, мкм	Агрессивная среда
<i>a</i>	Эпоксидное	345–390	Вода
<i>б</i>		320–370	6%-ный NaCl 6%-ный KCl
<i>в</i>		310–320	14%-ный NaCl 14%-ный KCl
<i>г</i>		240–250	Вода
<i>д</i>		200–240	6%-ный NaCl 6%-ный KCl
<i>e</i>		205–225	
<i>жс</i>	Полиэфирное	465–520	14%-ный NaCl 14%-ный KCl
<i>з</i>	Эпоксисоволачное	315–380	
<i>и</i>	Полиуретановое	205–240	

*Методика определения долговечности лакокрасочных покрытий.* При определении долговечности лакокрасочных покрытий целесообразным является выбирать длительность интервалов экспонирования, по истечении которых рассчитываются емкостно-частотные коэффициенты с учетом предполагаемой долговечности конкретного покрытия. В данной работе с целью детального изучения зависимости емкостно-частотного коэффициента от продолжительности воздействия агрессивной среды изменения свойств фиксировались через достаточно короткие интервалы экспонирования (25, 50, 125 ч). При исследовании относительно долговечных покрытий, обладающих устойчивостью в агрессивной среде в течение полугода и более, первой стадией снижения величины емкостно-частотного коэффициента (наблюдаемой только при нагревании для некоторых типов пленкообразующих систем в течение времени, не превышающего 200 ч) можно пренебречь.

С практической точки зрения наибольший интерес представляет длительность второй стадии, так как продолжительность данного периода определяет долговечность лакокрасочного покрытия. В конце второй стадии для всех исследованных покрытий зафиксировано протекание подпленочной коррозии, поэтому вели-

чина емкостно-частотного коэффициента в этот момент может рассматриваться как критическая, т. е. при превышении такого значения можно заключить, что покрытие утратило свои защитные функции.

Из рис. 4 видно, что критические величины емкостно-частотных коэффициентов принимают различные значения, по всей видимости зависящие от природы пленкообразующей системы и характера адгезионного взаимодействия лакокрасочного покрытия с металлической поверхностью (табл. 3).

Таблица 3  
Величины адгезии и емкостно-частотного коэффициента исследуемых покрытий

Покрытие	Стадия экспонирования			
	до экспонирования		конец второй стадии (проявление подпленочной коррозии)	
	Адгезия, МПа	$K_{F,C}, \Phi$	Адгезия, МПа	$K_{F,C}, \Phi$
<i>a</i>	4,0 (К)	$1,631 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$4,220 \cdot 10^{-3}$
<i>б</i>	4,0 (К)	$7,206 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$2,207 \cdot 10^{-3}$
<i>в</i>	4,0 (К)	$7,210 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$5,863 \cdot 10^{-3}$
<i>г</i>	3,0 (К)	$2,558 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$1,401 \cdot 10^{-3}$
<i>д</i>	3,0 (К)	$1,759 \cdot 10^{-9}$	1,0 (К)	$6,281 \cdot 10^{-3}$
<i>e</i>	3,0 (К)	$2,872 \cdot 10^{-9}$	0,5 (К)	$8,027 \cdot 10^{-3}$
<i>жс</i>	4,0 (К)	$1,008 \cdot 10^{-10}$	1,0 (К)	$4,606 \cdot 10^{-2}$
<i>з</i>	4,5 (А)	$1,190 \cdot 10^{-10}$	1,0 (А)	$1,134 \cdot 10^{-4}$
<i>и</i>	4,0 (А)	$1,151 \cdot 10^{-9}$	1,0 (А)	$1,084 \cdot 10^{-4}$

*Примечание.* Адгезия: в скобках указан вид отрыва: А – адгезионный, К – когезионный.

Из табл. 3 видно, что критическая величина емкостно-частотного коэффициента для эпоксидных покрытий, характеризующихся когезионным типом разрушения, составляет приблизительно  $5 \cdot 10^{-3} \Phi$ , для полиэфирных покрытий –  $5 \cdot 10^{-2} \Phi$ , а для эпоксисоволачных и полиуретановых, характеризующихся адгезионным типом разрушения, данный показатель равен  $1 \cdot 10^{-4} \Phi$ . Установлено, что зависимость емкостно-частотного коэффициента  $K_{F,C}$  от времени экспонирования ( $\tau, \text{ч}$ ) на второй стадии подчиняется уравнению следующего вида:

$$\ln(K_{F,C}) = \ln(K_{F,C}^0) + b \cdot \tau^n, \quad (4)$$

где  $K_{F,C}^0$  – значение емкостно-частотного коэффициента  $K_{F,C}$  в начале экспонирования;  $b, n$  – коэффициенты, зависящие от агрессивности воздействия эксплуатационных факторов и устойчивости покрытия к такому воздействию.

Расчет долговечности лакокрасочного покрытия может быть выполнен путем установления коэффициентов, входящих в уравнение 4, и подстановки критической величины емкостно-частотного коэффициента. После преобразований получим формулу для расчета прогнозируемой долговечности покрытия  $\tau_{пр}$ , ч:

$$\tau_{пр} = \left( \frac{\ln(K_{F,C}^{кр}) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

где  $K_{F,C}^{кр}$  – критическое значение коэффициента  $K_{F,C}$ , при достижении которого судят об исчерпании эксплуатационного ресурса покрытием (выбирается в зависимости от химической природы покрытия и характера его адгезионного взаимодействия),  $\Phi$ .

Предлагается следующий алгоритм расчета долговечности покрытия:

1) измерение емкости покрытия при различных частотах переменного тока в интервале частот 500–2 000 000 Гц и расчет емкостно-частотного коэффициента до начала воздействия агрессивной среды ( $K_{F,C}^0$ ,  $\Phi$ );

2) экспонирование окрашенных стальных пластин в агрессивной среде в течение нескольких временных интервалов (не менее 3–4) и расчет значений емкостно-частотных коэффициентов по истечении каждого интервала. Экспериментально выявлено, что определение

долговечности с приемлемой точностью возможно при условии увеличения емкостно-частотного коэффициента за весь период экспонирования не менее чем в 5–10 раз;

3) расчет коэффициентов  $b$ ,  $n$ , входящих в уравнения (4)–(5). Для этого проводят линеаризацию исходной зависимости:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = \ln(b) + n \cdot \ln(\tau). \quad (6)$$

Введем обозначения:

$$\ln(b) = c; \quad (7)$$

$$\ln(\tau) = x.$$

Получаем линейное уравнение, коэффициенты  $n$  и  $c$  которого могут быть легко определены аппроксимацией:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = n \cdot x + c. \quad (8)$$

Путем обратного преобразования определяем искомый коэффициент  $b$  в уравнениях (4)–(5):

$$b = e^c, \quad (9)$$

где  $e$  – основание натурального логарифма;

4) расчет ожидаемой долговечности покрытия по формуле (5).

Приведем пример расчета долговечности полиэфирного антикоррозионного покрытия толщиной 1500 мкм в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107°C (табл. 5).

Таблица 5

**Изменение емкости полиэфирного покрытия в процессе экспонирования**

Частота тока $F$ , Гц	Продолжительность экспонирования, ч						
	0	250	500	750	100	1500	2000
	Емкость, $\Phi$ , $\cdot 10^{-11}$						
500	3,211	7,854	12,684	19,262	28,187	49,990	66,900
1000	3,021	5,941	8,054	9,774	1,0970	17,921	30,310
2000	2,999	3,625	5,025	6,425	7,345	8,245	12,560
10 000	2,870	3,312	3,587	3,979	4,359	4,957	9,865
20 000	2,800	2,991	3,150	3,345	3,725	3,888	8,763
40 000	2,760	2,812	3,050	3,245	3,645	3,722	6,235
80 000	2,750	2,770	2,923	2,999	3,345	3,457	4,021
200 000	2,720	2,735	2,824	2,837	2,856	2,936	3,726
400 000	2,690	2,712	2,805	2,827	2,840	2,890	3,026
800 000	2,657	2,640	2,648	2,652	2,665	2,845	2,986
1 600 000	2,650	2,657	2,664	2,667	2,674	2,745	2,789
2 000 000	2,612	2,615	2,621	2,619	2,631	2,630	2,701
	Емкостно-частотный коэффициент						
$K_{F,C}, \Phi$	$4,48 \cdot 10^{-11}$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$5,84 \cdot 10^{-10}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$

На основании численных значений емкостно-частотных коэффициентов на различных этапах экспонирования проведем расчет коэффициентов уравнения (8) по вышеописанной методике. Величина емкостно-частотного коэффициента до начала экспонирования ( $\ln(K_{F,C}^0)$ ) составляет

$$\ln(K_{F,C}^0) = \ln(4,476 \cdot 10^{-11}) = -23,830. \quad (10)$$

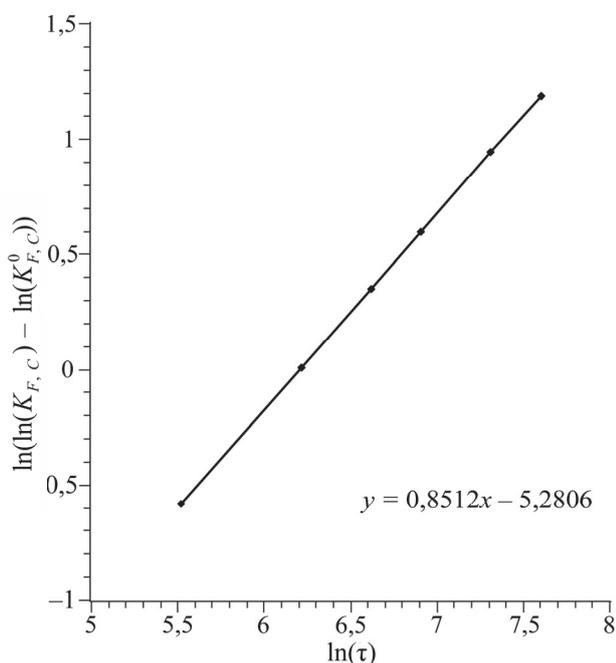
В табл. 6 представлены результаты расчета остальных величин.

Таблица 6

Данные для определения коэффициентов  $b$  и  $n$ 

$\ln(\tau)$	$\ln(K_{F,C})$	$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$
5,521	-23,270	-0,580
6,215	-22,821	0,008
6,620	-22,406	0,353
6,908	-22,009	0,599
7,313	-21,261	0,944
7,601	-20,554	1,190

Построив график зависимости величины  $\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$  от  $\ln(\tau)$ , осуществим линейную аппроксимацию (рис. 5).

Рис. 5. Графическая зависимость величины  $\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0))$  от  $\ln(\tau)$ 

Таким образом коэффициент  $n = 0,8512$ , а коэффициент  $b$  рассчитывается по формуле (9):

$$b = e^{-5,2806} = 5,089 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-0,8512}. \quad (11)$$

Подставив критическое значение емкостно-частотного коэффициента для покрытий на ос-

нове полиэфирных смол и рассчитанные коэффициенты  $b$  и  $n$  в формулу (5), получим величину ожидаемой долговечности покрытия ( $\tau_{пр}$ , ч):

$$\tau_{пр} = \left( \frac{\ln(5 \cdot 10^{-2}) - (4,476 \cdot 10^{-11})}{5,089 \cdot 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{0,8512}} = 17\,522 \text{ ч.}$$

Таким образом, ожидаемая долговечность исследуемого полиэфирного покрытия в заданных условиях экспонирования равна 17 522 ч, что соответствует примерно двум годам.

**Заключение.** Изучение закономерностей изменения характера частотной зависимости емкости лакокрасочных покрытий под воздействием электролитов позволило разработать методику расчета и обосновать применение емкостно-частотного коэффициента для оценки защитных свойств антикоррозионных лакокрасочных покрытий и прогноза их долговечности. Изучены закономерности изменения величины емкостно-частотного коэффициента в процессе экспонирования покрытий в растворах электролитов при нормальных и повышенной температурах. Установлено, что на графической зависимости емкостно-частотного коэффициента от времени экспонирования в общем виде выделяется три стадии: первоначального уменьшения или замедленного роста, активного роста и стабилизации емкостно-частотного коэффициента.

Выявлен вид зависимости (формула (4)), определяющий взаимосвязь между численным значением емкостно-частотного коэффициента и временем воздействия агрессивной среды, что позволило разработать метод определения долговечности лакокрасочных покрытий.

Разработанный метод применим для расчета долговечности пигментированных и непигментированных лакокрасочных покрытий различного состава, эксплуатируемых в воде и растворах электролитов при нормальной и повышенной температурах. С помощью предлагаемого метода возможно в достаточно короткие сроки выбрать полимерные покрытия, обладающие наибольшей устойчивостью к подпленочной коррозии и обеспечивающие длительную защиту стальных поверхностей.

Помимо решения задачи прогноза долговечности существующих лакокрасочных покрытий в различных условиях эксплуатации также возможно применение предлагаемого метода на этапе разработки новых антикоррозионных лакокрасочных материалов, с целью обеспечения обоснованного подхода к выбору их рецептурного состава.

Разработанная методика прошла успешную апробацию на ОАО «Беларуськалий» при определении коррозионной стойкости покрытий аппаратов переработки калийных руд. Результаты, полученные с применением данной

методики, в частности расчет срока службы ряда полимерных покрытий, внедрены на ИООО «Славкалий», ООО «ПАССАТСТАЛЬ», ООО «Мерлан К», что подтверждается актами внедрения.

### Список литературы

1. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Термины и определения: ГОСТ 9.072–2017. Введ. 01.07.2018. М.: Стандартинформ, 2020. 36 с.
2. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 272 с.
3. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 200 с.
4. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий / А. В. Сороков [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 24. С. 68–75.
5. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons. 2005. 595 с.
6. Головин В. А., Добрян С. А. Электрохимические и электрофизические методы неразрушающего контроля защитных полимерных покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2020. № 12. С. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
7. Xuwen Liu, Jinping Xiong, Uongwu Lv, Yu Zuo. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. Progress in Organic Coatings. 2009. № 64 (4). С. 497–503. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.012.
8. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию нефтепродуктов: ГОСТ 9.409–88. Введ. 01.01.1989. М.: Издательство стандартов, 1988. 17 с.
9. Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибированные полимерные покрытия. Методы ускоренных коррозионных испытаний: ГОСТ 9.042–75. Введ. 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1977. 18 с.
10. Способ прогнозирования долговечности промышленных противокоррозионных лакокрасочных покрытий для металлических поверхностей: пат. 2520164 Рос. Федерация. № 2012130904/28; заявл. 20.07.2012; опублик. 20.06.2014. Бюл. № 17. 20 с.
11. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals // Corrosion. 1990. № 46. С. 22–29. DOI: 10.5006/1.3585061.
12. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods // Corrosion. 1994. № 50. С. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
13. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life / S. Shreepathi [et al.] // Journal of Coatings Technology and Research. 2011. № 8 (2). С. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
14. Исследование деградации свойств защитных комбинированных покрытий на алюминиевых сплавах с целью разработки методов прогнозирования их сроков службы / А. Е. Кутырев [и др.] // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 3 (36). С. 69–78.
15. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures / Franky Bedoya-Lora [et al.] // Journal of Coatings Technology and Research. 2016. № 13 (5). С. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.
16. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва: ГОСТ 32299–2013. Введ. 01.08.2014. М.: Стандартинформ, 2014. 12 с.

### References

1. GOST 9.072–2017. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. Terms and definitions. Moscow, Standartinform Publ., 2020. 36 p. (In Russian).
2. Karyakina M. I. Ispytaniye lakokrasochnykh materialov i pokrytiy [*Testing of paints and coatings*]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 272 p.
3. Rozenfel'd I. L., Rubinshteyn F. I. Antikorrozionnye gruntovki i ingibirovannye lakokrasochnyye pokrytiya [*Anticorrosion primers and inhibited coatings*]. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 200 p.
4. Sorokov A. V., Stepin S. N., Kayumov A. A., Sitnov S. A., Kuznecova O. P. Methods for assessing the anticorrosive effectiveness of paint coatings. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Kazan Technological University], 2012, vol. 15, no. 24, pp. 68–75 (In Russian).

5. J. Ross Macdonald. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment, and Applications. John Wiley & Sons, 2005. 595 с.
6. Golovin V. A., Dobriyan S. A. Electrochemical and electrophysical methods of non-destructive testing of protective polymer coatings. *Corrosion: materials, protection*, 2020, no. 12, pp. 1–13. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-12-1-13.
7. Xuwen Liu, Jinping Xiong, Uongwu Lv, Yu Zuo. Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS. *Progress in Organic Coatings*, 2009, vol. 64 (4), pp. 497–503. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2008.08.012.
8. GOST 9.409–88. Unified system of corrosion and ageing protection. Paint coatings. General requirements and methods of accelerated tests on resistance to the influence of climatic factors. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1988. 17 p. (In Russian).
9. GOST 9.042–75. Unified system of corrosion and ageing protection. Inhibited polymer coatings. Accelerated corrosion test methods. Moscow, Izdatel'stvo standartov, 1977. 18 p. (In Russian).
10. Bakirova E. V., Agayan B. S., Varagina T. V., Korol'chenko I. A., Grechanovskiy I. K. *Sposob prognozirovaniya dolgovechnosti promyshlennykh protivokorroziyonnykh lakokrasochnykh pokrytiy dlya metallicheskiykh poverkhnostey* [A method for predicting the durability of industrial anticorrosive coatings for metal surfaces]. Patent RF, no. 2520164, 2014.
11. Kendig M., Scully J. Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coating on metals. *Corrosion*, 1990, no. 46, pp. 22–29. DOI: 10.5006/1.3585061.
12. Scully J., Hensley S. Life time prediction for organic coating on steel and a magnesium alloy using electrochemical impedance methods. *Corrosion*, 1994, no. 50, pp. 705–716. DOI: 10.5006/1.3293547.
13. Shreepathi S., Guin A. K., Naik S. M., Vattipalli M. R. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2011, vol. 8 (2), pp. 191–200. DOI: 10.1007/s11998-010-9299-5.
14. Kutyrev A. E., Karimova S. A., Pavlovskaya T. G., Kuzin Ya. S. Investigation of the degradation of properties of protective combined coatings on aluminum alloys in order to develop methods for predicting their service life. *Aviatsionnyye materialy i tekhnologii* [Aviation materials and technologies], 2015, no. 3 (36), pp. 69–78 (In Russian).
15. Franky Bedoya-Lora, Angela Bermudez, Juan Gastano, Felix Echeverria. Electrochemical impedance study for modeling the anticorrosive performance of coatings based on accelerated tests and outdoor exposures. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2016, vol. 13 (5), pp. 895–904. DOI: 10.1007/s11998-016-9803-7.
16. GOST 32299–2013 Paint materials. Pull-off test for adhesion. Moscow, Standartinform Publ., 2014. 12 p. (In Russian).

#### Информация об авторах

**Потапчик Александр Николаевич** – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

**Егорова Анна Леонидовна** – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: a\_l\_egorova@mail.ru

#### Information about the authors

**Potapchik Aleksandr Nikolaevich** – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: alexander.potapchik@mail.ru

**Egorova Anna Leonidovna** – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: a\_l\_egorova@mail.ru

Поступила 12.05.2021