

ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 24177

(13) С1

(46) 2024.02.28

(51) МПК

G 01N 17/00 (2006.01)

(54) ЕМКОСТНО-ОМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ДОЛГОВЕЧНОСТИ АНТИКОРРОЗИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО
ПОКРЫТИЯ

(21) Номер заявки: а 20220064

(22) 2022.03.21

(43) 2023.10.30

(71) Заявитель: Учреждение образования
"Белорусский государственный техно-
логический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Потапчик Александр Ни-
колаевич; Егорова Анна Леонидов-
на (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение обра-
зования "Белорусский государствен-
ный технологический университет"
(ВУ)

(56) RU 2520164 C2, 2014.

SU 1480545 A1, 1996.

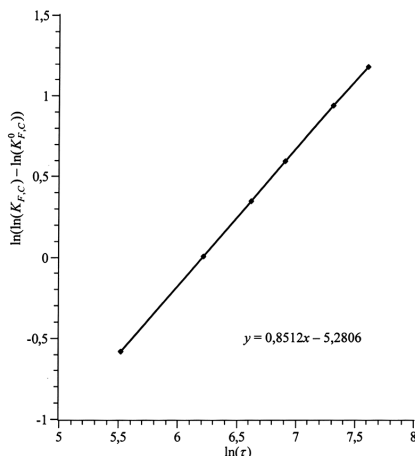
SU 1496457A1, 1996.

JP 2519786 B2, 1996.

КИРИБЯТЬЕВА Т.В. и др. Разработка
методики ускоренных испытаний для
определения ресурса лакокрасочных
покрытий в атмосферных условиях.
Инновации в науке, сб. ст. по матери-
алам XXXIV междунар. науч.-практ.
конф. № 6 (31). Новосибирск: СибАК,
2014, с.18-22.

(57)

Емкостно-омический способ определения долговечности антикоррозионного лакокрасочного покрытия толщиной от 50 до 3500 мкм на поверхности стального образца, при котором до начала экспонирования упомянутого покрытия в эксплуатационных условиях при отсутствии воздействия на упомянутый образец эксплуатационных факторов определяют значения емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}^0$ по величинам емкостей, измеренных при частотах F_i , Гц, воздействующего переменного тока,



где $F_i = 500, 1000, 2000, 10000, 20000, 40000, 80000, 200000, 400000, 800000, 1600000$ и 2000000 , из выражения:

$$K_{F,C}^0 = \bar{C} \cdot \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{C_i}{C_{\min}} \right) / 12,$$

где $\bar{C}$ - средняя величина емкости упомянутого стального образца, Ф;

C_i - величина емкости упомянутого стального образца при частоте F_i , Ф;

$C_{\min}$ - минимальная величина емкости упомянутого стального образца, наблюдаемая при упомянутых частотах F_i , Ф,

затем осуществляют экспонирование упомянутого покрытия, воздействуя на него эксплуатационными факторами в эксплуатационных условиях в течение временных интервалов, количество которых выбирают таким образом, чтобы обеспечивалось увеличение значения упомянутого емкостно-частотного коэффициента по меньшей мере в 5 раз, разрушают упомянутое покрытие путем нормального отрыва и определяют вид разрушения при нормальном отрыве, после чего рассчитывают долговечность лакокрасочного покрытия τ_p , ч, для покрытия с адгезионным видом разрушения из выражения:

$$\tau_p = \left(\frac{(-9,2103) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}},$$

или для покрытия с когезионным видом разрушения из выражения:

$$\tau_p = \left(\frac{(-4,6052) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}},$$

где $b = e^{-5,2806}$, а $n = 0,8512$.

Изобретение относится к способам определения долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий, условия эксплуатации которых сопровождаются, но не ограничиваются постоянным воздействием растворов электролитов в диапазоне температур от температуры замерзания до температуры кипения.

Известен способ оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий с помощью емкостно-омического метода, сущность которого состоит в измерении емкости C и сопротивления R в среде электролита при заданных частотах переменного тока. Защитные свойства покрытия оценивают на основании частотных зависимостей емкости и сопротивления и их изменения в процессе испытания: одновременное изменение сопротивления, которое обратно пропорционально частоте тока, свидетельствует о низкой пористости покрытия; изменение емкости с частотой тока и постоянное сопротивление указывают на высокую пористость и проницаемость покрытия [1].

Несмотря на то что емкостно-омический метод используется для оценки защитных свойств лакокрасочных покрытий, приведенная методология не затрагивает вопрос прогнозирования долговечности.

В [2] предложен метод определения долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий по величине низкочастотного импеданса, величина которого экспоненциально снижается под воздействием растворов электролитов. Долговечность лакокрасочного покрытия предлагается рассчитывать по формуле:

$$\tau_p = \theta \cdot \ln \left(\frac{|Z|_0 - |Z|_M}{|Z|_{кр} - |Z|_M} \right), \quad (1)$$

где θ - константа, зависящая от скорости деструкции лакокрасочного покрытия;

$|Z|_0$ - модуль низкочастотного импеданса в начальный момент испытания, Ом·см²;

$|Z|_m$ - модуль низкочастотного импеданса металла без покрытия, Ом·см²;

$|Z|_{кр}$ - критическая величина низкочастотного импеданса, Ом·см².

Однако, в приведенном методе исследовались покрытия, толщина которых не превышала 150 мкм, что ставит под сомнение применимость данного метода для определения долговечности толстослойных систем из-за сложности измерения их низкочастотного импеданса.

На основе принципов емкостно-омического метода предложен метод расчета срока службы покрытий путем проведения исследований окрашенных металлических образцов при наложении заданных частот переменного тока (2000 и 20000 Гц) в среде электролита с последующим определением величины частотного коэффициента изменения электрической емкости испытуемых образцов K_f , равного отношению величин емкости при частотах переменного тока 2000 и 20000 Гц [3] (прототип).

Долговечность покрытия предлагается рассчитывать по формуле:

$$\tau = \left(\frac{-\ln(K_{fm})}{b_1} \right)^{\frac{1}{n_1}}, \quad (2)$$

где K_{fm} - критическая величина частотного коэффициента изменения электрической емкости;

b_1, n_1 - постоянные, величина которых зависит от природы лакокрасочных покрытий.

Критерием отказа покрытия является снижение коэффициента K_f до величины меньше 0,7, однако обоснование этого предела авторами не приводится.

Техническая задача при разработке предлагаемого емкостно-омического способа определения долговечности антикоррозионного лакокрасочного покрытия для стальных поверхностей состоит в получении объективной информации о текущей изолирующей способности лакокрасочных покрытий и прогнозировании долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий на стальных поверхностях путем определения характера разрушения покрытия при нормальном отрыве, величины емкостно-частотного коэффициента ($K_{F,C}$, Ф) и кинетики ее изменения в процессе воздействия эксплуатационных факторов.

Для решения поставленной задачи предлагается емкостно-омический способ определения долговечности антикоррозионного лакокрасочного покрытия толщиной от 50 до 3500 мкм на поверхности стального образца, при котором до начала экспонирования упомянутого покрытия в эксплуатационных условиях при отсутствии воздействия на упомянутый образец эксплуатационных факторов определяют значения емкостно-частотного коэффициента $K_{F,C}^0$ по величинам емкостей, измеренных при частотах F_i , Гц, воздействующего переменного тока,

где $F_i = 500, 1000, 2000, 10000, 20000, 40000, 80000, 200000, 400000, 800000, 1600000$ и 2000000 , из выражения:

$$K_{F,C}^0 = \bar{C} \cdot \left(\sum_{i=1}^{12} \frac{C_i}{C_{min}} \right) / 12, \quad (3)$$

где $\bar{C}$ - средняя величина емкости упомянутого стального образца, Ф;

C_i - величина емкости упомянутого стального образца при частоте F_i , Ф;

C_{min} - минимальная величина емкости упомянутого стального образца, наблюдаемая при упомянутых частотах F_i , Ф,

затем осуществляют экспонирование упомянутого покрытия, воздействуя на него эксплуатационными факторами в эксплуатационных условиях в течение временных интервалов,

количество которых выбирают таким образом, чтобы обеспечивалось увеличение значения упомянутого емкостно-частотного коэффициента по меньшей мере в 5 раз, разрушают упомянутое покрытие путем нормального отрыва и определяют вид разрушения при нормальном отрыве, после чего рассчитывают долговечность лакокрасочного покрытия τ_p , ч, для покрытия с адгезионным видом разрушения из выражения:

$$\tau_p = \left(\frac{(-9,2103) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

или для покрытия с когезионным видом разрушения из выражения:

$$\tau_p = \left(\frac{(-4,6052) - \ln(K_{F,C}^0)}{b} \right)^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

где $b = e^{-5,2806}$, а $n = 0,8512$.

Величины емкости окрашенной стальной пластины (C_i , Ф) измеряют при частотах переменного тока F_i , равных 500, 1000, 2000, 10000, 20000, 40000, 80000, 200000, 400000, 800000, 1600000 и 2000000 Гц. По измеренным величинам емкости с учетом коэффициентов весомости k_i рассчитывают средневзвешенную величину емкости окрашенной стальной пластины ($\bar{C}$, Ф):

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^{12} (k_i \cdot C_i)}{12}. \quad (6)$$

Коэффициенты весомости величины емкости C_i , измеренной при частоте переменного тока F_i , рассчитывают по формуле (4):

$$k_i = \frac{6,301}{\lg(F_i)}. \quad (7)$$

По измеренным величинам емкости рассчитывают емкостно-частотные коэффициенты покрытий по формуле (3).

Прогнозирование долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий выполняют с учетом следующей экспериментально установленной общей зависимости емкостно-частотного коэффициента испытуемых образцов от продолжительности воздействия эксплуатационных факторов, которое описывается уравнением вида

$$K_{F,C} = K_{F,C}^0 \times e^{b \times \tau^n}, \quad (8)$$

где $K_{F,C}^0$ - величина емкостно-частотного коэффициента исследуемого покрытия до начала воздействия эксплуатационных факторов, Ф;

b , τ^n и n - коэффициенты, отражающие кинетику изменения величины емкостно-частотного коэффициента под воздействием эксплуатационных факторов;

τ - продолжительность воздействия эксплуатационных факторов, ч.

После экспонирования лакокрасочных покрытий в эксплуатационных условиях в течение не менее 3 временных интервалов, обеспечивающих увеличение емкостно-частотного коэффициента не менее чем в 5 раз, выполняют расчет коэффициентов b и n , входящих в уравнение (6), по методу наименьших квадратов, для чего уравнение (6) линеаризуют, приводят к следующему виду:

$$\ln(\ln(K_{F,C}) - \ln(K_{F,C}^0)) = \ln(b) + n \cdot \ln(\tau). \quad (9)$$

После определения коэффициентов b и n рассчитывают долговечность лакокрасочных покрытий (τ_p , ч) с учетом характера их разрушения при нормальном отрыве по формуле (4) для покрытий с адгезионным характером разрушения либо по формуле (5) для покрытий с когезионным типом разрушения.

Для осуществления предлагаемого способа прогнозирования долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий используют следующую аппаратуру и реактивы:

электролитическая ячейка в схеме измерений в соответствии с требованиями ГОСТ 9.509-89 "Единая система защиты от коррозии и старения. Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности", Приложение 4;

электролит - натрий хлористый чистый по ГОСТ 4233-77 "Реактивы. Натрий хлористый. Технические условия";

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72 "Вода дистиллированная. Технические условия".

Стандартные металлические образцы готовят в количестве трех образцов для каждого вида покрытий из стали 08 кп размерами $75 \times 150 \times 0,8 \div 1,0$ мм в соответствии с ГОСТ 8832-76 "Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания". Предварительно металлические пластины подвергают механической очистке от ржавчины и окалины. Затем промывают в уайт-спирите или нефрасе, высушивают и протирают поверхность образцов. Затем образцы окрашивают испытуемым лакокрасочным материалом, обеспечивая требуемую толщину слоя покрытия. После нанесения покрытия окрашенные металлические образцы выдерживают на воздухе при комнатной температуре не менее 7 суток.

Сущность предлагаемого способа поясняется следующим примером. Расчет долговечности полиэфирного антикоррозионного покрытия толщиной 1500 мкм в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107 °С. Характер разрушения покрытия - когезионный.

В табл. 1 представлены величины емкости покрытия и емкостно-частотных коэффициентов при различной продолжительности экспонирования.

Таблица 1

Изменение емкости полиэфирного покрытия в процессе экспонирования

Частота тока F, Гц	Продолжительность экспонирования, ч						
	0	250	500	750	100	1500	2000
	Емкость, Ф, $\cdot 10^{-11}$						
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
10000	2,870	3,312	3,587	3,979	4,359	4,957	9,865
20000	2,800	2,991	3,150	3,345	3,725	3,888	8,763
40000	2,760	2,812	3,050	3,245	3,645	3,722	6,235
80000	2,750	2,770	2,923	2,999	3,345	3,457	4,021
200000	2,720	2,735	2,824	2,837	2,856	2,936	3,726
400000	2,690	2,712	2,805	2,827	2,840	2,890	3,026
800000	2,657	2,640	2,648	2,652	2,665	2,845	2,986
1600000	2,650	2,657	2,664	2,667	2,674	2,745	2,789
2000000	2,612	2,615	2,621	2,619	2,631	2,630	2,701
Емкостно-частотный коэффициент							
$K_{F,C, \Phi}$	$4,48 \cdot 10^{-11}$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	$1,23 \cdot 10^{-10}$	$1,86 \cdot 10^{-10}$	$2,77 \cdot 10^{-10}$	$5,84 \cdot 10^{-10}$	$1,20 \cdot 10^{-9}$

Величина емкостно-частотного коэффициента до начала экспонирования ($\ln(K_{F,C}^0)$) равна

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

В табл. 2 представлены результаты расчета остальных величин.

Таблица 2

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 (фигура).

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

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

Рассчитаем долговечность покрытия (τ_p , ч):

$$\tau_p = \left(\frac{\ln(-4,6052) - \ln(4,476 \cdot 10^{-11})}{5,089 \cdot 10^{-3}} \right)^{\frac{1}{0,8512}} = 15943. \quad (12)$$

Следовательно, срок службы исследованного полиэфирного покрытия толщиной 1500 мкм в насыщенном водном растворе NaCl и KCl при температуре 107 °C составляет 1,82 года.

Заявляемый способ предназначен для определения долговечности антикоррозионных лакокрасочных покрытий толщиной от 50 до 3500 мкм для стальных поверхностей, условия эксплуатации которых сопровождаются, но не ограничиваются постоянным воздействием растворов электролитов в диапазоне температур от температуры замерзания до температуры кипения.

Источники информации:

1. 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. Москва: Издательство стандартов, 1988, 17 с.

2. Shreepathi S. et al. Service life prediction of organic coatings: electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life // Journal of Coatings Technology and Research. 2011, № 8(2), p. 191-200. DOI: 10.1007/s1 1998-010-9299-5.

3. RU 2012130904, 2014.