

СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛУ З ОРГАНІЧНИМ ПОКРИТТЯМ

Винахід відноситься до діагностики захисних властивостей органічних покриттів, в тому числі багат шарових, на металах і може бути використаний для неруйнуючого контролю корозійної стійкості металу з органічним покриттям і прогнозування терміну служби (ресурсу) покриття в умовах експлуатації.

Відомий спосіб оцінки захисних властивостей і довговічності органічних покриттів методом експертної кваліметрії, що базується на визначенні характеристичних технічних властивостей покриттів (ХТВ), таких як: адгезія, вологостійкість, блиск, водопоглинання, солестійкість, твердість, міцність, стійкість до стирання та ін., що мають різні коефіцієнти вагомості, причому, і ХТВ і коефіцієнти вагомості визначаються за результатами роботи експертів [1]. Перелічені критерії визначаються здебільшого візуально і не враховують впливу процесів підплівкової корозії на стабільність адгезійного зв'язку і захисну спроможність покриттів. В зв'язку з цим спосіб є суб'єктивним і не може служити вірогідною основою для прогнозування конкретного терміну служби покриттів в умовах експлуатації.

Відомий також математико-статистичний спосіб визначення термінів служби лакофарбових покриттів, оснований на аналізі зміни ХТВ покриттів шляхом усереднення великого числа експериментальних даних, отриманих за тривалий термін іспиту покриттів у природних умовах (не менше ніж за 5 років), з наступним проведенням математико-статистичного аналізу [2]. Описаний спосіб не є прискореним, використовує як критерії напівкількісні показники: зміну декоративного вигляду покриттів, зміну захисних властивостей покриттів

без кількісної оцінки останніх, не враховує впливу процесів

підплівкової корозії на термін служби покриття. Вищенаведені причини не дозволяють розглядати його як об'єктивний спосіб прогнозування ресурсу покриття в умовах експлуатації.

Відомі також способи створення штучних середовищ підвищеної агресивності (високі температури, концентровані розчини корозійного середовища, механічні навантаження) з метою інтенсифікації випробувань корозійної стійкості металів з органічними покриттями [3], однак екстраполяцію даних, отриманих в таких умовах, на експлуатаційні середовища та умови не можна вважати коректною.

Найбільш близьким, за технічною суттю до винаходу, що пропонується, є неруйнуючий спосіб визначення адгезії полімерного покриття до металу [41]. Спосіб-прототип здійснюють таким чином. Метал з органічним покриттям занурюють у деаерований розчин електроліту, вимірюють його ємність і будують хронограму ємності, з використанням якої розраховують площу відсутності адгезії покриття до металу (0_n):

$$G_H = h \cdot (C_1 C_2 - C_2^2) / \epsilon \epsilon_0 A - (2C_1 - C_2), \quad (1)$$

де C_1 і C_2 - значення ємності на відповідних стаціонарних ділянках хронограми; h - середня товщина шару розчину електроліту; s_0 - діелектрична стала; ϵ - діелектрична проникність розчину електроліту, A - площа зразка. Величина площі неадгезії є об'єктивною кількісною характеристикою корозійної стійкості металу з органічним покриттям.

Основним недоліком способу-прототипу є той факт, що він не дозволяє прогнозувати ресурс покриття. Визначення корозійної стійкості металу з органічним покриттям за способом-прототипом передбачає одноразовий вимір ємності зразка і розрахунок величини площі неадгезії з використанням величини цієї ємності тільки в певний момент часу. Сама величина δ_H є кількісною характеристикою стійкості

і захисної спроможності покриття, її зміна з часом дозволяє судити про його довговічність, але спосіб-прототип не містить дій, які необхідні для визначення терміну служби покриття в умовах експлуатації.

Метою винаходу, що пропонується, є прогнозування терміну служби органічних покриттів в умовах експлуатації.

Поставлена мета досягається тим, що, на відмінну від відомого способу, який включає визначення площі порушення адгезії покриття до металу (ϵ_n) за результатами виміру хронограми ємності електроду з покриттям при контакті з деаерованим розчином електроліту, - в способі, що пропонується, зразки безперервно витримують в електроліті протягом проміжку часу (t , доба) $t > 8 \cdot 10^8 \cdot S^2$, де b - товщина покриття (м), проводять вимір ємності зразків через рівні проміжки часу, визначають приріст площі неадгезії з часом ($\Delta b_n / \Delta t$), будують графік залежності $\ln(\Delta b_n / \Delta t) - \ln t$, з використанням якого визначають термін служби покриття (T):

$$T = \exp(-\ln b + \ln(-\ln(I - P)) / a), \quad (2)$$

де коефіцієнт a визначають за кутом нахилу залежності $\ln(\Delta b_n / \Delta t) - \ln t$: $a = 1 + \Delta \ln(\Delta b_n / \Delta t) / \Delta \ln t$; коефіцієнт b розраховують за величиною відрізка d , що відтинається на осі ординат: $b = \exp[(d - \ln a) / a]$; P - припустима величина ефекту пошкоджень (площі порушення адгезії), що залежить від призначення покриття і сфери його застосування.

Порівняльний аналіз способу-прототипу і технічного рішення, що заявляється, свідчить, що основна відмінність способу, що заявляється, полягає в тому, що він передбачає безперервну витримку зразків в розчині електроліта протягом певного проміжку часу t , що залежить від товщини покриття (8): $t > 8 \cdot 10^8 \cdot S^2$, проведення вимірів ємності зразків через рівні проміжки часу, визначення приросту площі порушення адгезії $\Delta b_n / \Delta t$ і містить рівняння для розрахунку терміну служби покриття, що і дозволяє прогнозувати довговічність покриттів за

результатами прискорених лабораторних випробувань в умовах, близьких до експлуатаційних.

Безперервна витримка зразків у заданому розчині протягом певного часу дозволяє звести до мінімуму внесок випадкових процесів, що перебігають в нестационарних умовах, наприклад, нестационарного процесу дифузії електроліту в покритті, структурних змін полімерної матриці в початковий *період* випробувань та ін., тому час витримки строго пов'язаний з товщиною покриття і швидкістю дифузійних процесів в ньому, що і відбиває коефіцієнт 8-Ю^8 . Витримка зразків в розчині протягом проміжку часу, меншого t призводить до підвищення похибки визначення терміну служби покритть. Проведення багаторазових вимірів ємності зразків через рівні проміжки часу дозволяє простежити за зміною властивостей покриття і межі метал-покриття, які і відбивають відмову покриття. Величини приросту площі неадгезії з часом $L_{\text{бн}}/At$ є кількісними характеристиками відмови покриття та підставою для прогнозування терміну служби покритть з використанням рівняння, яке виведено авторами за результатами численних експериментів з різноманітними за природою органічними покриттями, нанесеними на поверхню ряду технічних металів (сталь, нікель, цинк і ін.), з використанням функції ризику розподілу Вейбула, параметри якої відбивають суть фізико-хімічних процесів, що приводять до деградації покритть. Спосіб є експресним, оскільки тривалість випробувань для визначення характеру приросту площі неадгезії не перевищує 1-2 місяці. Вірогідність прогнозування досягається двома шляхами: по-перше, за рахунок використання як критерію відмови покриття величини приросту площі порушення адгезії, яка визначається неруйнуючим імпедансним способом і характеризує водночас як динаміку властивостей покриття, так і характер і швидкість процесів на межфазовій межі метал-покриття, а, по-друге, застосуванням статистично-імовірнісного аналізу для

розрахунку параметрів прогностичного рівняння, які відбивають природу фізико-хімічних процесів у системі метал-покриття. Варіювання припустимої величини ефекту пошкоджень P дозволяє прогнозувати довговічність покриттів різноманітного призначення для різних умов експлуатації, оскільки P регламентується галузевими стандартами і вимогами до надійності і безпеки експлуатації металоконструкцій, які захищають від корозії органічними покриттями.

Спосіб, що пропонується, може знайти широке застосування в лабораторній практиці і виробничих умовах, бо при його здійсненні використовують прилади, що серійно випускаються промисловістю.

В практиці прогнозування довговічності лакофарбових покриттів використовують математико-статистичні способи [5], але обмежуються встановленням емпіричних кореляційних залежностей якісних показників дієдатності покриття від часу. Однак, використання для мети прогнозування кількісного критерію - площі порушення адгезії покриття до металу і його приросту, як характеристики стабільності системи метал-покриття, невідомо з літературних джерел. В практиці оцінки надійності технічних систем використовують функцію ризиків розподілу Вейбула [6]. Однак, автори вперше застосували її для побудови математичної моделі прогнозування терміну служби органічних покриттів в умовах експлуатації. Рівняння для розрахунку терміну служби покриттів невідомо з літературних джерел як вітчизняних, так і зарубіжних, і отримано авторами вперше при узагальненні і систематизації результатів експериментальних досліджень.

Спосіб здійснюють таким чином.

Зразки з багат шаровим лакофарбовим покриттям, яке нанесене за стандартною технологією, занурюють у герметичній комірці, яка заповнена деаерованим розчином корозійного середовища випробування проводять протягом часу $t > 8 \cdot 10^8 - t_f^2$, де b - товщина покриття (м), проводять виміри ємності зразків через рівні проміжки

часу. З використанням хронограми ємності зразків розраховують площу порушення адгезії покриття до металу за рівнянням (1)_т а після цього визначають її приріст $\Delta b_n / \Delta t$. Для підготовки даних до розрахунку терміну служби покриття заповнюють таблицю 1.

Таблиця 1

Вхідні дані для розрахунку терміну служби покриття

Час внпрбував, доба	b_n	$\Delta b_n / \Delta t$ <i>ii</i>	ΔI	$\ln(\Delta b_n / \Delta t)$

Будують графік залежності в координатах $\ln(\Delta b_n / \Delta t) \gg \ln t$ і обчислюють коефіцієнт $a = 1 + \Delta \ln(\Delta b_n / \Delta t) / \Delta \ln t$; параметр b визначають за величиною відрізка d , що відтинається на осі ординат, за формулою $b = \exp[(d - \ln a) / a]$. Для розрахунку терміну служби покриття T (доба) за рівнянням (2) задають припустиму величину ефекту пошкоджень P у відповідності з нормативними документами галузі.

Приклад реалізації способу.

Зразки з сталі Ст.3 з багат шаровим лакофарбовим покриттям (: наведених в таблиці 2), товщиною 200 ± 10 мкм, яке нанесено зг стандартною технологією, занурюють у герметичній комірці, які заповна деаерованшш 3%-им розчином хлориду натрію. Зразкі витримують протягом не менш 40 діб в електроліті, вимірюють ємності зразка, наприклад, з епоксидкьш покриттям (система IV) через кожн; добу за допомогою мосту змінного струму Р-5083, з використання? хронограми ємності розраховують площу порушення адгезії покритт до металу за рівнянням (1). Дані для розрахунку терміну служб покриття наведені в таблиці 3. З використанням графіка залежною $\ln(\Delta b_n / \Delta t) - \ln t$ (рис.) обчислюють коефіцієнт $a = 1 + \Delta \ln(\Delta b_n / \Delta t) / \Delta \ln t$ параметр b визначають за величиною відрізка d , що відтинається на о ординат, за формулою $b = \exp[(d - \ln a) / a]$. Для розрахунку терміну служб

покриття Т (діб) задають припустиму величину ефекту пошкоджень Р: для суднобудування, де знаходять застосування дані покриття, Р=0, 2.

Таблиця 2
Системи багат шарових органічних покриттів

Номер системи	Склад системи	Галузь застосування
I	ЕКЖС-40	Підводна частина корпусу судна
II	ВЛ-02, ЕП-755	
III	ВЛ-02, ХС-413	
IV	Б-ЕП-0126, Б-ЕП-421	Баластні цистерни
V	ВЛ-02, ХС-720	Надводний борт, надбудови
VI	ЕФ-1219, ХС-527	<
VII	ЕФ-1219, ПФ-167	
VIII	ЕФ-065, ПФ-167	
IX	ФЛ-03к, ПФ-218	Внутрішні приміщення

Таблиця 3 Вхідні дані для розрахунку терміну служби епоксидного покриття

Час випробувань, діб	ϵ_{103}	$(Ae_H/At) 10^*$	Int	$1п(49_HIII)$
20	0.2	1	3.0	-11.51
30	0.3	1	3.4	-11.51
40	$q_i >$	2	3.69 ~1	40.82
50			3.91	Г -10.41
60	i		4.1	-10.41
70	1.4	3	4.25	-10.41 ;
80	1.7	3	4.38	-10.41
90	2.0	3	4.50	-10.41 i
100	2.4	4	4.60	-10.13
110	2.8	4	4.70	-10.13
120	3.2	4	4.78	-10.13
130	3.7	5	4.87	-9.90
140	4.2	5	4.94	-9.90
160	5.1	5	5.07	-9.90
180	6.1	5.5	5.19	-9.81
220	8.4	7.0	5.40	-9.57 J

Аналогічні виміри і розрахунки проводять і для інших типів покриттів. Зіставлення даних, отриманих за способом-прототипом,

способом, що заявляється, і результатами натурних випробувань покриття, наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 Порівняльний
аналіз прогнозних значень терміну служби
покриття за способом, що заявляється, (T_r) і ресурсу покриття в
умовах експлуатації (T_f)

Тип покриття	Значення в 10^3 , що отримані за способом-прототипом (50 діб)	T_r , діб	T_f , діб
I	4.00	698	730
II	0.70	1126	1100
III	0.50	1441	1460
IV	0.40	2428	>1800
V	0.85	480	580
VI	2.00	370	440
VII	1.93	400	360
VIII	0.75	543	500
IX	1.80	274	300

Отримані дані свідчать, що спосіб, який заявляється, на відзнаку від способу-прототипу, дозволяє розрахувати термін служби покриття і прогнозувати їхню довговічність. Добра збіжність розрахункового терміну служби і ресурсу покриття в умовах експлуатації свідчить про коректність і вірогідність способу, що пропонується, для оцінки корозійної стійкості системи метал-покриття.

Джерела інформації, прийняті до уваги

1. Карякина М. И. Испытания лакокрасочных материалов к покрытий. -М.: Химия, 1988.-272 с.
2. Тищенко Г. П. В кн. Современные лакокрасочные материалы и технология их применения. - М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского 1987.-с. И 8-120.
3. ГОСТ 9.083-78 Единая система защиты от коррозии и старения Покрытия лакокрасочные. Способы ускоренных испытаний и долговечность в жидких агрессивных средах.
4. Ах. СССР № 1552078, Б.И. №11, 1990

5. Абрамов О. В., Розенбаум А. Н. Прогнозирование состояния технических систем. - М.: Наука, 1990. - 126 с.
6. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. - М.: Статистика. 1980. - 95 с.

СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛУ З ОРГАНІЧНИМ ПОКРИТТЯМ

ш
:Ж
