

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 620.193

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИОННОГО ОТСЛАИВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО
ПОКРЫТИЯ ОТ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

© 2009 г. А. П. Назаров, Д. Тьерри

Французский Коррозионный Институт,
French Corrosion Institute, 220 Rue Pierre Rivoalon, F-29200 Brest, France.

E-mail: andrej.nazarov@institut-corrosion.fr

Поступила в редакцию 30.10.2008 г.

Исследован механизм атмосферной коррозии углеродистой стали под полимерными (лакокрасочными) покрытиями. Сканирующим Зондом Кельвина (СЗК) “*in situ*” измеряли распределение потенциала вокруг искусственного дефекта в покрытии. Градиент потенциала, между поверхностью стали в дефекте и под покрытием, определяет механизм подпленочной коррозии. Измерение гальванических токов в модельной паре сталь под покрытием – сталь в дефекте показало пространственное разделение парциальных электрохимических реакций. Дополнительно, такое разделение подтверждено элементарным анализом поверхности металла после отслаивания покрытия. Показано, что механизм коррозионного отслаивания может различаться в зависимости от типа скорость контролирующей электрохимической реакции в дефекте покрытия. В присутствии водного электролита NaCl дефект является анодом, что приводит к катодному отслаиванию покрытия. В случае более “сухой” коррозии в атмосфере при влажности 95%, сталь в дефекте является катодом относительно окружающей межфазной поверхности, что ведет к развитию анодных зон вокруг дефекта.

PACS: 81.65.Kn

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1 Электрохимические исследования коррозии под полимерными покрытиями

Огромное количество стальных металлоконструкций защищается от атмосферной коррозии лакокрасочными и полимерными покрытиями. Однако электрохимические процессы, протекающие под покрытиями, в присутствии тонких слоев электролита исследованы явно недостаточно.

В начальный период скорость коррозии металла мала и контролируется адгезией на межфазной границе металл – полимер, в условиях насыщения покрытия водным электролитом и кислородом. Барьерные свойства покрытия по отношению к кислороду и воде влияют мало [1, 2]. Это следует из того, что скорость коррозии намного меньше скоростей диффузии необходимых для этого компонентов. Однако образование дефектов или локальная потеря адгезии способны значительно ускорить электрохимические процессы и подпленочную коррозию.

В водном электролите, при коррозии стали в дефекте, покрытие вокруг дефекта катодно отслаивается. Скорость отслаивания может достигать $0.7 \text{ см}^2/\text{ч}$, и определяется диффузией кислорода и воды через покрытие, а так же катионов электролита по межфазной границе покрытие-сталь [3]. Скорость отслаивания снижается при увеличении толщины покрытия и его адгезии, при нанесении на межфазную поверхность слоев, ингибирующих ка-

татодное восстановление кислорода [3, 4]. Скорость отслаивания значительно увеличивается при катодной поляризации поверхности стали в дефекте. Основной причиной разрушения адгезионного контакта является воздействие щелочи, образующейся в катодной реакции восстановления кислорода, и присутствие механических напряжений, отслаивающих покрытие [3, 4].

В атмосферных условиях, под адсорбционными пленками электролита и полимерными покрытиями электрохимические исследования классическими методами затруднены. Однако, применение бесконтактного Сканирующего Зонда Кельвина (СЗК) позволяет изучать механизм коррозии и в этих условиях [5–13]. СЗК способен измерять коррозионный потенциал металла под полимерным покрытием, что дает возможность определить катодные/анодные участки на межфазной поверхности, градиент потенциала и образование гальванических пар, приводящих к отслаиванию покрытия. В анодных зонах поверхность металла активна и ее потенциал отрицателен, в то время как катодные участки имеют положительные потенциалы. Дополнительно, зоны катодной реакции могут быть идентифицированы при изменении природы атмосферы. Замена влажного воздуха на влажный азот снижает скорость катодной реакции, что понижает коррозионный потенциал в катодных зонах [13].

Значительное количество исследований по катодному отслаиванию покрытий методом СЗК про-

ведено группой М. Стратманна [5–7]. Применены модельные полимерные покрытия с искусственным дефектом, при введении в него водного NaCl электролита. Детально показано, что градиент потенциала между активной поверхностью железа в дефекте (анод, потенциал -0.4 В, СВЭ) и пассивной поверхностью металла под адгезионным покрытием (катод, потенциал 0 В, СВЭ) является движущей силой катодного отслаивания полимерного покрытия вокруг дефекта. Скорость определяющим фактором является диффузия (миграция) катионов электролита вдоль межфазной границы. В работе [9] также обнаружено, что углеродистая сталь в дефекте является анодом относительно окружающей межфазной поверхности. Однако со временем, потенциал дефекта облагораживается вследствие образования коррозионных продуктов. Коррозионные продукты блокируют область дефекта, и активируют в нем катодную реакцию. Таким образом, металл в дефекте, в зависимости от времени экспозиции, может быть вначале анодом, а затем катодом относительно окружающей поверхности.

Атмосферная коррозия углеродистой стали с локальным нанесением активатора коррозии (NaCl) подчиняется аналогичным закономерностям [12, 13]. Вокруг локального нанесения NaCl, во влажном воздухе, исходно пассивная поверхность стали участвует в катодном процессе с образованием Na_2CO_3 и NaOH. Повышенное содержание NaCl способно продвинуть фронт катодной реакции более чем на 30 мм от корродирующей зоны. При малом содержании NaCl расширение области катодной реакции мало и оба процесса локализуются в области нанесения хлорида. Эффект пространственного разделения парциальных реакций по поверхности стали объяснен катодным контролем коррозионного процесса [12, 13]. В месте локального нанесения NaCl, реакция анодного растворения железа может быть достаточно эффективна, в то время как скорость компенсирующей катодной реакции существенно ограничена диффузией кислорода через слой электролита. Для наиболее полного снижения потенциала Гиббса, система стремится увеличить эффективность восстановления кислорода, вовлекая в катодный процесс окружающую пассивную поверхность металла [12].

Если на углеродистой стали и цинке покрытия склонны к катодному отслаиванию, то на сплавах алюминия от дефекта распространяется анодный фронт (нитевидная коррозия). Локальный анод находится в голове нити, а катодная реакция протекает в дефекте или в хвосте нити. Можно предполагать, что в данном случае, в дефекте, эффективность катодной реакции выше, чем анодной, что является движущей силой движения анодного фронта [12]. Восстановление кислорода и катодное отслаивание полимерного покрытия от поверхности алюминия существенно замедлены вследствие повышенного

электрического сопротивления поверхностной оксидной пленки алюминия [3].

Цель данной работы – исследование механизма коррозионного отслаивания полимерного покрытия от стали, в зависимости от электрохимических условий коррозии металла в дефекте покрытия.

1.2 Принцип СЗК и получаемая информация

В методе СЗК зонд вибрирует над поверхностью рабочего электрода. Поверхности зонда и электрода разделены воздушным зазором, что создает конденсатор переменной емкости ($C_{p/s}$, уравнение 1). Вибрация зонда изменяет расстояние в зазоре, что изменяет емкость и формирует переменный ток $I(t)$. Электронной системой ток усиливается и компенсируется током противоположного направления. Амплитуда переменного тока ($\Delta V_{p/s}$, уравнение 1) равна контактной разности потенциалов между поверхностями зонда и рабочего электрода.

$$I(t) = \Delta V_{p/s} (dC_{p/s}/dt). \quad (1)$$

Это падение потенциала находится внутри воздушного зазора и равно разности потенциалов Вольта. С другой стороны $\Delta V_{p/s}$ пропорционально разности работ выхода электрона из материала зонда (Φ_3) и исследуемой поверхности (Φ_p) [14].

$$\Delta V_{p/s} = (\Phi_3 - \Phi_p)/e, \quad (2)$$

где e – заряд электрона. Перед измерениями, зонд калибруется относительно какого либо обратимого электрода, и потенциал (Φ_3/e) поддерживается постоянным. Таким образом, потенциал рабочего электрода (Φ_p/e) может быть определен относительно этого электрода сравнения.

Работа выхода является отрицательной величиной реального потенциала электрона в металле [15]. Поэтому измерение коррозионного потенциала методом СЗК соответствует измерению коррозионного потенциала традиционным обратимым электродом сравнения [16, 17]. Однако, в методе СЗК, зонд вибрирует над поверхностью и контакт его с электролитом не требуется. Вследствие этого СЗК может измерять потенциал “сухой” поверхности металла, а так же потенциал межфазной границы металл-полимер.

Φ определяется как минимальная работа переноса электрона из металла в точку вблизи его поверхности. В соответствии с определением, работа выхода электрона имеет два вклада: энергия электрона внутри металлической фазы и падение потенциала на межфазной границе металл-воздух. Энергия электрона внутри металлической фазы определяется энергией Ферми (Φ_M) или химическим потенциалом электрона. Так как многие металлы образуют поверхностные оксидные пленки, то на измеряемый потенциал влияет его падение на межфазных границах: металл/оксид ($\Phi_{m/o}$) и оксид/воздух ($\Phi_{o/a}$).

$$\Phi_p/e = \Phi_M/e + \Phi_{m/o} + \Phi_{o/a}. \quad (3)$$

Потенциал стали в воздухе влажности 50% ОВ, измеряемый СЗК, увеличивается в интервале 0–0.4 В (СВЭ), при увеличении толщины оксидной пленки [13]. Увеличение влажности воздуха от 40 до 95% увеличивает потенциал пассивной стали на 30–50 мВ, а замена воздуха на аргон уменьшает потенциал на 20 мВ [13]. Потенциал железа на межфазной границе с оксидом определяется обратимым потенциалом железо-оксидного электрода ($E_{\text{Fe}/\text{FeO}}^{\circ} = -0.464$ В, рН 7). Потенциал электронов в оксиде железа определяется потенциалом плоских зон, который для смешанных оксидов равен $E_{\text{пз}} = 0.4$ В [18]. Таким образом, СЗК измерения потенциала у поверхности углеродистой стали с толстой оксидной пленкой близки к потенциалу плоских зон, и зонд измеряет потенциал электронов в поверхностном оксиде.

Контакт железа с его оксидом создает контактную разность потенциалов в оксидной пленке $\Delta\phi = E_{\text{пз}} - E_{\text{Fe}/\text{FeO}}^{\circ} = 0.86$ В. Хлориды во влажном воздухе нарушают пассивность стали, нивелируют это падение потенциала, разблагораживая потенциал от 0.3 до –0.35 В [13]. В этом случае СЗК измеряет потенциал активной поверхности металла. Со временем, поверхность стали формирует коррозионные продукты, которые опять могут облагораживать потенциал до 0.2–0.4 В [13, 19].

Для металла с полимерным покрытием потенциал измеряется в воздухе, вблизи поверхности покрытия. Межфазная граница оксид/воздух (уравнение 3) замещается границами оксид/полимер и полимер/воздух. Ионные, донорно-акцепторные и ванн дер ваальсовы взаимодействия могут увеличивать или уменьшать потенциал пассивной поверхности железа на 0.1–0.3 В, в зависимости от природы ионных групп полимера, участвующих во взаимодействии с поверхностью стали [20]. Однако строение двойного электрического слоя на межфазной границе металл – диэлектрическое полимерное покрытие изучено не достаточно.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1 Технические данные СЗК

Применяли Сканирующий Зонд Кельвина (вибрирующий конденсатор) от UBM Messtechnik. Каждое измерение включает два сканирования, вначале получаем топографию поверхности, а затем, в определенных точках, потенциал вблизи поверхности рабочего электрода. СЗК оборудован камерой, позволяющей проводить измерения в различных атмосферах. Однако в данной работе применен воздух 95% относительной влажности.

Зонд – игла из сплава CrNi диаметром 80 мкм, вибрирующий с амплитудой 20 мкм и частотой 2 кГц. Воздушный зазор 50 мкм (зонд – исследуемая поверхность) поддерживается инструментом автоматически. Перед измерениями проводили калибровку

потенциала зонда, в 95% ОВ воздухе, над поверхностью насыщенного раствора CuSO_4/Cu электрода. Потенциалы даны относительно стандартного водородного электрода. Шкала потенциалов соответствует шкале, используемой в электрохимии. Предварительные калибровочные эксперименты [13] показали, что адсорбция воды и кислорода воздуха мало (10–15 мВ) изменяет потенциал зонда.

При топографическом профилировании также используется принцип вибрирующего конденсатора. При этом покрытие помещено в конденсатор: зонд/воздух/полимерное покрытие/субстрат с разностью потенциалов 8 В. Это может привести к образованию зарядов, наведенных в диэлектрическом покрытии. Однако заряды относительно быстро нейтрализуются при выдержке электрода во влажном воздухе. Для определения этого эффекта, измерения профиля потенциалов повторяли несколько раз до его стабилизации. Поверхностное разрешение в профиле потенциалов составляет 100 мкм, а по высоте, в профиле топографии 2 мкм.

2.2 Измерения гальванического тока в атмосферных условиях

Для исследования пространственного разделения парциальных электрохимических процессов удобно использование датчиков гальванической коррозии. Два идентичных электрода разделены тонкой полимерной мембраной, и цепь замкнута через нуль-амперметр. Активирование коррозии на одном из электродов воздействует на второй металлический электрод, анодно или катодно его поляризуя, что сопровождается протеканием в цепи гальванического тока [12, 13]. Для датчика, где один из электродов имеет полимерное покрытие, а второй корродирует, измерение направления тока информативно о природе реакции, приводящей к отслаиванию полимера.

Применяли фемтостат “Gamry Reference 600” в режиме нуль-амперметр. Использовали датчик, состоящий из двух стальных электродов (размер рабочей поверхности 3 × 1 см), вклеенные в держатель из эпоксидной смолы. Электроды разделены полимерной мембраной толщиной 0.5 мм. Электроды шлифовали, обезжировали и высушивали, после чего на один из электродов наносили полимерное покрытие. Поверхность второго активировали добавками NaCl и воды.

2.4 Элементный анализ поверхности металла

После отслаивания покрытия поверхность электродов исследовали сканирующей электронной микроскопией и энерго-дисперсионной электронозондовой рентгеновской спектроскопией (ЭЗДС). Анализ производили в Университете Бретани (Брест, Франция) на оборудовании “Princeton Gamma-Tech, Inc”.

Покрытия, их толщины и описание

Покрытие	Толщина, мкм	Состав
П1	100	Эпоксидно-винильное
П2	50	Алкид, TiO ₂ пигмент
С1	150	Эпоксидно-винильное/алкидно-кремнийорганическое
С2	440	Эпоксидно-винильное/алкидно-кремнийорганическое

2.3 Приготовление электродов и коррозионные испытания

Образцы углеродистой стали (4 × 4 см) обезжирены в ацетоне, промыты в де-ионизованной воде, и высушены. На поверхность нанесены и отверждены покрытия. Толщины покрытий измеряли, используя “PosiTector 6000”, Табл. 1.

Дефект в полимерном покрытии наносили, используя “Multifunction Scratching Tool”, от Brave. Коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана согласно ISO 7253 (NaCl 5%, pH 6.5–7.2), которые прерывали для СЗК исследования. Для чего поверхность промывали де-ионизованной водой. После коррозионных испытаний покрытие отслаивали в *n*-метилпириролидоне или диметилформамиде при 50°C, для визуального определения коррозии.

Контролируемые количества NaCl на поверхность стали наносили из этанольно (90%) – водного (10%) раствора NaCl (концентрация 0.06 М, поверхностная плотность кристаллов NaCl 3–10 мкг/см²).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Визуализация межфазной границы сталь-полимер П1 используя СЗК

Необходимо рассмотреть применимость СЗК для визуализации коррозии на межфазной границе сталь – покрытие. Ранее [13] рассмотрено развитие подпленочной коррозии стали в присутствии на межфазной границе (покрытие П2) одиночного кристалла NaCl. Показано, что во влажном воздухе, в месте нанесения кристалла сталь активна и корродирует, в то время как вокруг него образуется зона катодного отслаивания, где покрытие потеряло адгезию.

На половину поверхности стального электрода, из этанольного раствора, нанесли слой мелко кристаллического NaCl с плотностью 10 мкг/см². Покрытие П1 (табл. 1), толщиной 100 мкм нанесли на всю поверхность образца. Распределение потенциала измерили через 2 часа после увлажнения воздуха до 95%ОВ. Межфазная граница с NaCl (слева на профиле, рис. 1а) уменьшила потенциал от 0.2 до –0.3 В. Отрицательные значения потенциала отвечают зонам активной коррозии стали. Адгезия покрытия отсутствовала на корродирующей части образца

и сохранялась на его части, не содержащей активатора (справа на профиле, рис. 1а).

Покрытие П1 не способно ингибировать коррозионный процесс при данном уровне хлорида на межфазной поверхности. Плотность NaCl была уменьшена до 3 мкг/см², с равномерным распределением соли. Экспозиция во влажном воздухе приводила к локальному снижению потенциала до активных значений –0.34 В (рис. 1б). Как видно, даже в случае очень малой плотности NaCl, микрокристаллы соли вызывают отслаивание покрытия и коррозию стали. Сравнение распределений потенциала и продуктов коррозии (рис. 1б, в) показывает, что отрицательные потенциалы отвечают кластерам ржавчины. Анодные участки окружены поверхностями с потенциалами около –0.1В, отвечающие катодно отслоенному покрытию, а области с наиболее положительным потенциалом отвечают адгезионному контакту металла-покрытие. Таким образом, СЗК способен выявлять подпленочную коррозию в самой ранней его стадии.

3.2 Коррозионное отслаивание систем П1 и П2 от дефекта

Рис. 2 содержит профили потенциала для углеродистой стали с нанесенным алкидным покрытием П2 и линейным дефектом шириной 1 мм. Этанольный раствор NaCl нанесли в область дефекта и высушили (плотность хлорида 10 мкг/см²), а образец экспонировали во влажном воздухе 95% ОВ. После одного часа потенциал в дефекте снизился до –0.1 В, что показывает на активацию поверхности стали. После 24 часов экспозиции потенциал снизился до –0.3 В и вокруг дефекта образовалась область шириной 3 мм с потенциалом 0.1 В (рис. 2а). Дальнейшее увеличение экспозиции до 48 часов расширило эту область до 4 мм. На поверхности с пониженными потенциалами адгезия отсутствовала, а коррозионные продукты присутствовали только в области дефекта. В данном эксперименте, кристаллы соли абсорбировали воду с образованием водного электролита, что приводило к коррозии стали. Вокруг дефекта сталь пассивна и на ее поверхности протекает катодная реакция, что приводит к отслаиванию полимера [10, 11]. Поверхность стали вокруг зоны реакции сохраняла начальные положительные потенциалы (0.5–0.6 В), что отвечает адгезионному покрытию. Экспериментальные данные согласуются с [5–7] в том, что покрытие катодно отслаивается от дефекта в присутствии в нем NaCl электролита.

Аналогичный эксперимент провели при нанесении водного раствора NH₄Cl. В этом случае после 5 часов экспозиции потенциал в дефекте снижался только до 0.1 В, что указывает на менее эффективную активацию поверхности стали. После 24 ч экспозиции во влажном воздухе потенциал дефекта был так же положителен. Активной коррозии в де-

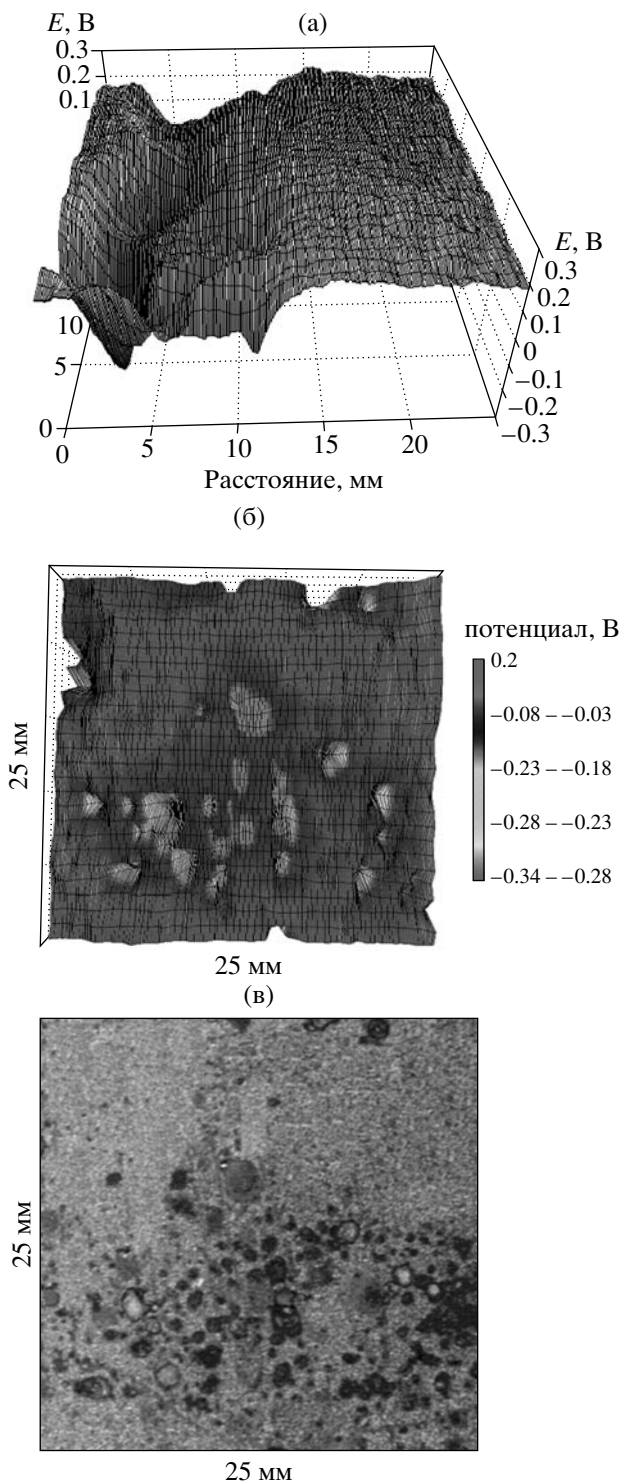


Рис. 1. Распределение потенциала (а, б) по межфазной границе сталь-покрытие П1 (воздух 95% ОВ), в – фото поверхности стали. Нанесен NaCl с плотностью 10 (а), слева на профиле, и 3 (б, в) мкг/см².

фекте и катодного отслаивания покрытия не наблюдали (рис. 2б). Данные согласуются с [3], что хлорид аммония имеет значительно меньшую способность отслаивать покрытие, чем соли щелочных металлов.

На рис. 3 даны профили потенциала поверхности стали без покрытия, с локальным нанесением 0.1 М NaCl и 0.1 М NH₄Cl, после экспозиции в воздухе 95% ОВ в течение 24 ч. В месте нанесения NaCl (в левом углу профиля) образуются область низких потенциалов и продукты коррозии железа, а на расстоянии до 15 мм область промежуточных потенциалов, отвечающая катодно – работающей поверхности стали [12, 13]. В случае аммонийной соли, распространения катодного фронта не происходит, а катодная и анодная реакции протекают в месте нанесения хлорида аммония, здесь потенциал коррозии положителен. При восстановлении кислорода, в присутствии катионов щелочных металлов, образуются участки поверхности с большой концентрацией NaOH, что и отслаивает покрытие. Однако аммонийный катион не устойчив и образует водный раствор аммиака при рН больших 9.25. Отсутствие мобильного катиона и его миграции на окружающую поверхность ингибирует образование щелочи и отслаивание покрытия.

В условиях атмосферной коррозии, в зависимости от концентрации соли, фронт катодного процесса распространяется по поверхности пассивного металла на глубину до 15–30 мм. В присутствии покрытия катодная область (отслаивание) распространяется от дефекта не более 4 мм. То есть, адгезионное покрытие в значительной степени ингибирует движение катодного фронта.

В дефект покрытия П1 нанесли 0.5 М NaCl водный электролит, и образец поместили в камеру СЗК, с атмосферой воздуха 95% ОВ. В соответствии с топографическим профилем толщина слоя электролита составила 0.5 мм, а потенциал в дефекте снизился до активных значений –0.45 В. В то же время потенциал под покрытием на границе с дефектом так же снижается, что отвечает его катодному отслаиванию. Увеличение времени экспозиции до 24 часов увеличивает отслаивание полимера от дефекта до 4 мм (середина профиля рис. 4а), что близко к случаю покрытия П2. Воду испарили при 50% ОВ, и экспозицию продолжили во влажном воздухе при 95% ОВ, при этом толщина пленки электролита в дефекте значительно уменьшилась. Вследствие большей аэрации потенциал в середине дефекта повышается (справа на профиле, рис. 4б), и активной области отвечает граница дефекта и полимерного покрытия. То есть, полярность гальванической пары изменилась, и середина дефекта является катодом относительно стали под покрытием, где возможно ее анодное растворение. Образец выдержали во влажном воздухе 100 часов (рис. 4в). Анодные места, с низкими потенциалами, теперь находятся в середине профиля, по границе отслоенного и адгезионного покрытия. Замена воздуха на азот при 95% ОВ уменьшает потенциал поверхности стали с отслоенным покрытием на 120 мВ, что показывает на ее участие в катодной реакции и анодную поляризацию мест с отрицательным потенциалом [13].

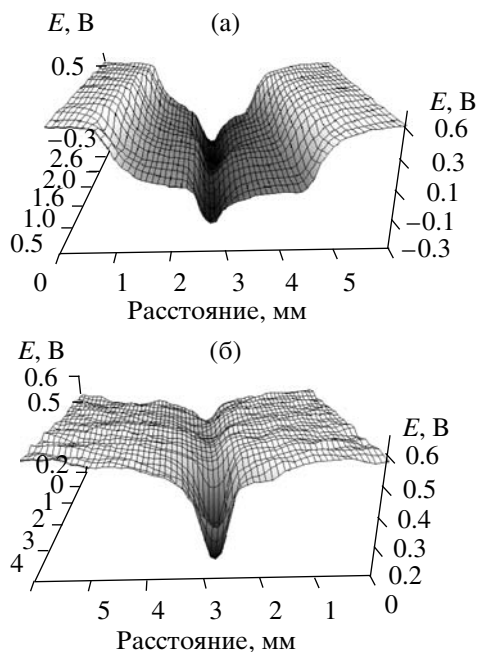


Рис. 2. Профили потенциала измеренные в воздухе 95% ОВ, сталь-покрытие П2 с дефектом (в середине профиля). В дефект нанесены NaCl (а) и NH_4Cl (б), экспозиция во влажном воздухе 24 ч.

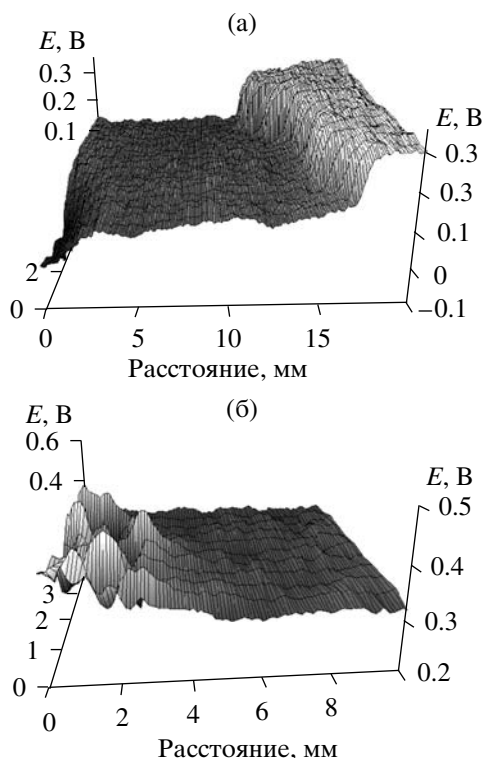


Рис. 3. Профили потенциала (воздух 95% ОВ) углеродистой стали с нанесением (слева на профилях) капель растворов 0.1M NaCl (а) и 0.1M NH_4Cl (б).

Другой образец П1 экспонировали 5 часов в камере солевого тумана, после чего проводили измерения во влажном воздухе, в камере СЗК (рис. 5).

При первом измерении, в случае фазовой пленкой электролита в дефекте, сталь принимает активные потенциалы -0.4 В. Однако, в более “сухих” условиях, в воздухе 95% ОВ, потенциал в дефекте более положителен относительно окружающей поверхности (рис. 5а). На границе дефект – адгезионное покрытие наблюдается область низких потенциалов (-0.35 В), показывающая анодную активацию стали. После 24 часов экспозиции во влажном воздухе наблюдали локализацию мест анодного растворения (рис. 5в, б), а в месте наиболее отрицательного потенциала происходит локальное поднятие покрытия вследствие образования под ним продуктов коррозии. Таким образом, в зависимости от коррозионных условий в дефекте, покрытие может подвергаться как катодному, так и анодному отслаиванию.

3.3 Исследование пространственного разделения процессов методом ЭЗДС

Работа гальванической пары: сталь в дефекте – сталь под покрытием обусловлена пространственным разделением электрохимических процессов и сопровождается перераспределением ионов натрия и хлора. Поверхностный анализ производили энерго – дисперсионной электроно-зондовой рентгеновской спектроскопией (ЭЗДС) по границе дефекта после удаления части покрытия, потерявшего адгезию. Рассмотрено 2 случая коррозии стали с П1 во влажном воздухе в течение 24 ч. Первый образец экспонировали в присутствии слоя водного раствора 0.5 M NaCl, нанесенного в дефект (СЗК профиль, рис. 4а). Второй образец был экспонирован в камере солевого тумана, а затем в воздухе 95% ОВ (СЗК профиль, рис. 5б). Образцы промыли в де-ионизованной воде высушили и покрытие не имеющее адгезии отслоили. В первом случае, на поверхности стали под покрытием, в точке на расстоянии 2 мм от дефекта, присутствовали С, О, Fe и Na (рис. 6а). В карте распределения элементов наблюдали равномерное распределение натрия, а также небольшие островки, обогащенные натрием. Им в карте распределения углерода отвечало повышенное содержание углерода. Таким образом, ЭЗДС показывает образование катодных продуктов – карбоната и гидроксид натрия, вокруг прокорродировавшего металла в дефекте покрытия. Аналогичные продукты обнаружены на катодной поверхности стали при ее атмосферной коррозии с локальным нанесением NaCl [13]. Внутри дефекта коррозионные продукты имели пониженное содержание натрия. ЭЗДС спектр (рис. 6б) образца корродировавшего во влажной атмосфере содержал только линии углерода, кислорода и железа, а натрия вокруг дефекта не обнаружено. На границе дефект-покрытие обнаружены островки, обогащенные хлоридом. ЭЗДС показывает, что при коррозии во влажном воздухе по границе дефекта образуются островки ржавчины, обогащенные хлоридом железа.

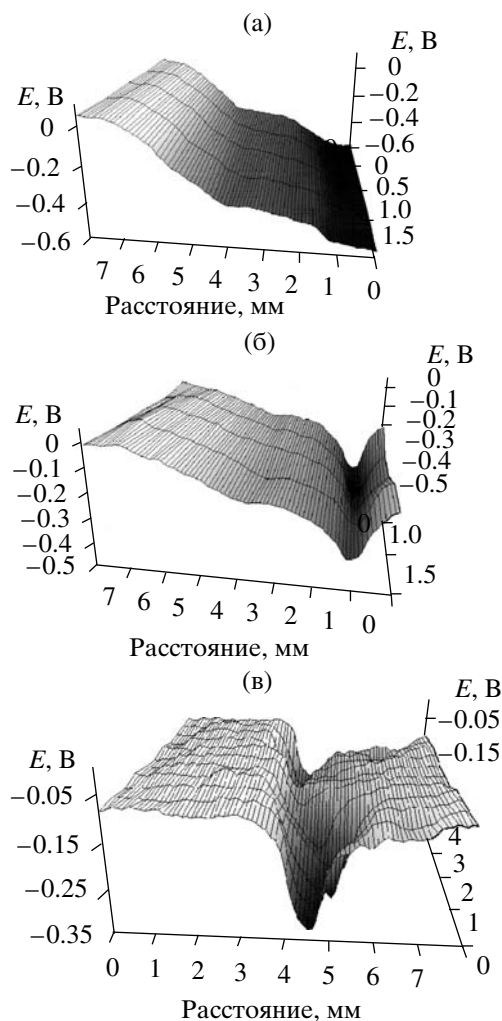


Рис. 4. Профили потенциала, система П1, измерения в воздухе 95% ОВ (дефект справа на профиле). (а) – экспозиция с водным раствором NaCl в дефекте. (б) – после испарения воды из дефекта (воздух 95% ОВ). (в) – после экспозиции 100 ч в воздухе 95% ОВ.

3.4 Измерение гальванических токов между дефектом и покрытием

Профили потенциала показывают, что между корродирующим дефектом и сталью под покрытием существуют градиенты потенциала, что может приводить к гальванической коррозии. Прямое измерение гальванического тока может быть информативно относительно эффективности работы пары. Схема датчика измерения гальванического тока дана на рис. 7а. На один из стальных электродов наносили покрытие П2 (толщина около 60 мкм), он являлся вспомогательным электродом в цепи с нуль амперметром. Рабочий электрод – свободная поверхность металла, моделирует дефект в покрытии, и относительно его площади дана плотность тока. Без нанесения активатора коррозии на рабочий электрод во влажном воздухе или при нанесении

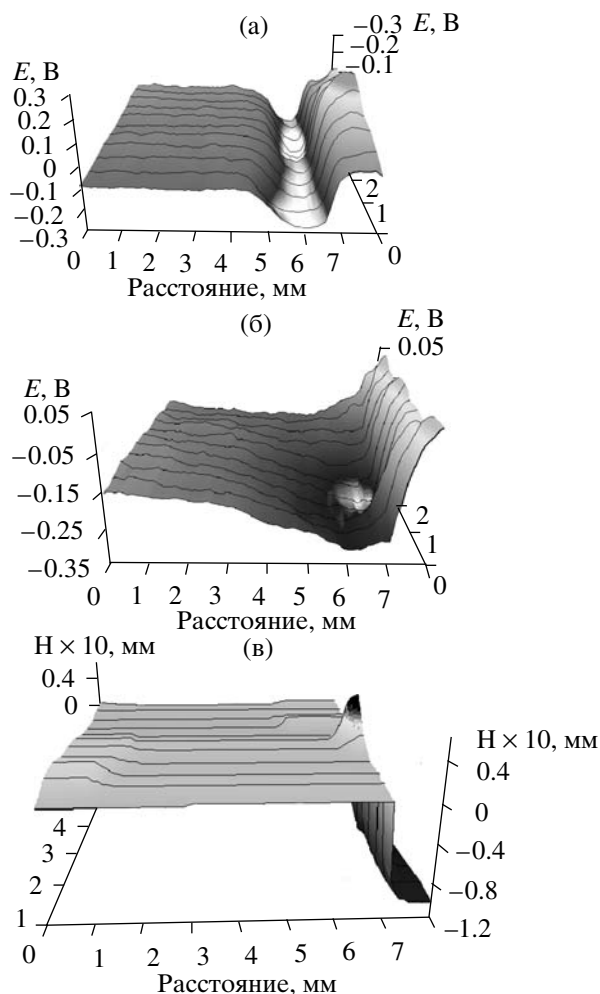


Рис. 5. Профили потенциала (а, б) и топография (в). Дефект справа на профиле, в воздухе 95% ОВ, система П1, после 5ч в камере солевого тумана (а), и дополнительной 24 ч экспозиции в воздухе 95% ОВ (б, в).

слоя де – ионизированной воды фиксировался ток не превышающий 10 нА/см².

Слой 0.1 М NaCl водного электролита толщиной около 1 мм нанесли на рабочий электрод. Положительный ток около 1.5 мкА/см² фиксировался амперметром (рис. 7б), что отвечает анодному растворению стали в дефекте и катодной поляризации стали под покрытием. При испарении воды и образовании тонкой пленки электролита ток менял полярность и после окончательного испарения воды принимал значения близкие к нулю. При некоторой критической толщине пленки электролита поверхность дефекта была катодом, а поверхность под покрытием анодом. Измерения продолжили при экспозиции этого же датчика в воздухе при влажностях 50–95–50% ОВ. Во влажном воздухе генерировался отрицательный ток плотностью 1–2 мкА/см² (рис. 7б, кривая 2). Аналогичные эффекты наблю-

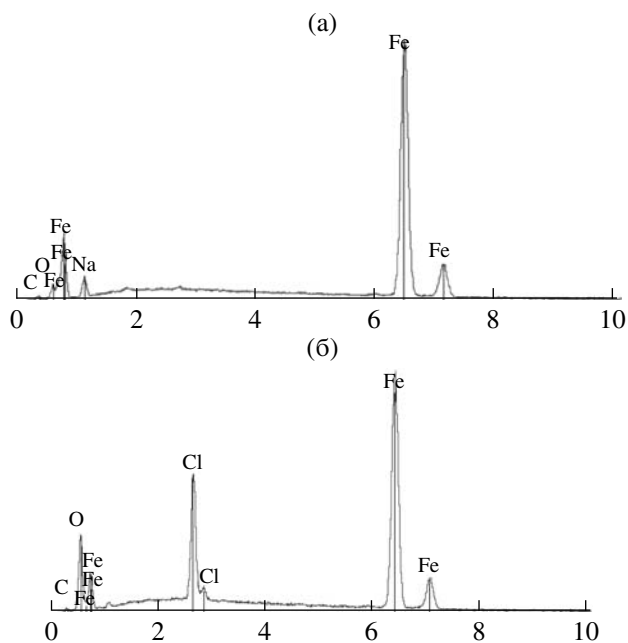


Рис. 6. ЭДС спектры поверхности стали вокруг дефекта. (а) – после экспозиции дефекта с раствором электролита. (б) – после экспозиции во влажном воздухе.

дали при нанесении 0.5 М водного раствора NaCl. Увеличение концентрации электролита увеличило величину анодного тока до 4 мкА/см². При испарении воды, под тонким слоем электролита, полярность тока так же менялась, и дефект работал катодом относительно электрода с покрытием. Во влажном воздухе дефект продолжал быть катодом относительно стали под покрытием (рис. 7б).

При коррозии образуется слой ржавчины, который может влиять на токи в гальванической паре. Датчик (рис. 7а) применили для исследования влияния слоя продуктов коррозии железа. Один из электродов был защищен от коррозии, а на втором они были сформированы в атмосферных условиях. На оба электрода нанесли слой электролита 0.5 М NaCl. При этом фиксировали значительный ток около 30 мкА/см². Электрод, содержащий продукты коррозии был катодом относительно свободной поверхности стали под слоем электролита. Такая же полярность наблюдалась и во влажном воздухе с меньшей плотностью тока 2 мкА/см². Таким образом, электрод со слоем ржавчины вследствие замедления анодной или активации катодной реакции, является катодом относительно свободной поверхности стали. Однако влияние толщины слоя электролита на взаимодействие – металл в дефекте и под полимером более важно, чем присутствие слоя продуктов коррозии. Как в их присутствии, так и в отсутствии, дефект является анодом под толстым слоем электролита, и катодом под адсорбционными слоями влаги, в воздухе 95% ОВ.

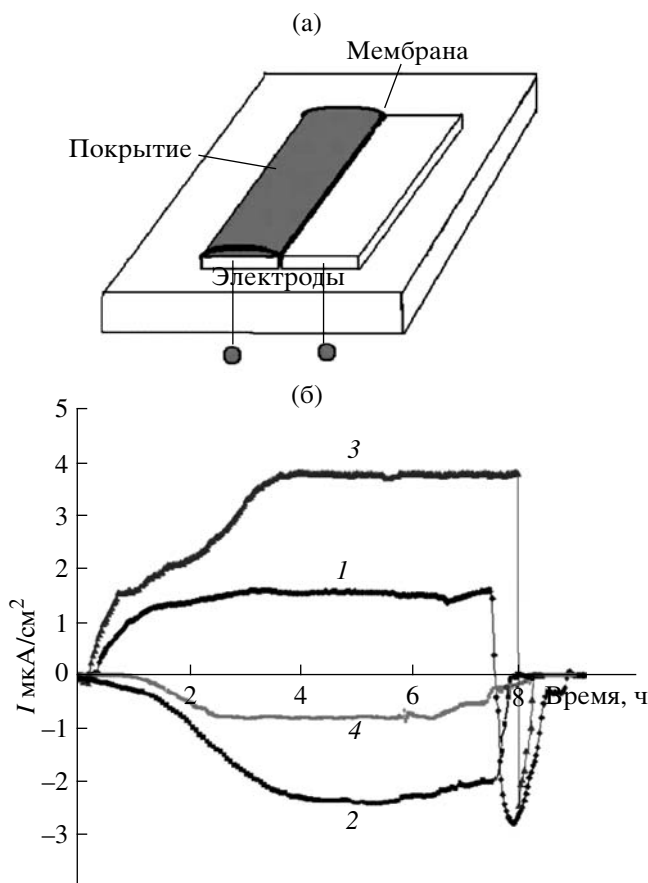


Рис. 7. (а) – схема датчика для измерения токов гальванической коррозии. (б) – зависимости плотности тока от времени экспозиции. 1 – нанесение раствора 0.1 М NaCl; 2 – последующая экспозиция в воздухе при влажностях 50–95–50%; 3 – нанесение 0.5 М раствора NaCl; 4 – последующая экспозиция в воздухе при влажностях 50–95–50% ОВ.

3.5 Исследование промышленных покрытий на стали

Для следующего эксперимента взято покрытие С1 с повышенными защитными свойствами, используемое для защиты стальных конструкций в районах с морским климатом. Толщина покрытия (150 мкм) так же увеличена относительно предыдущих, ширина дефекта 2 мм. Образец экспонировали в камере солевого тумана 24 часа, после чего его сканировали во влажном воздухе (рис. 8а). Потенциал стали в дефекте (слева на профиле) положителен, и лишь небольшое его снижение (30 мВ) наблюдается на границе дефект-покрытие, что указывает на начало активации межфазной границы. Экспозиция в камере солевого тумана 96 часов, приводит к снижению потенциала на границе дефекта и покрытия до -0.2 В, что указывает на ее анодную активацию.

Испытание в камере солевого тумана продолжили до 11 и 18 дней. После 11 дней в профиле топо-

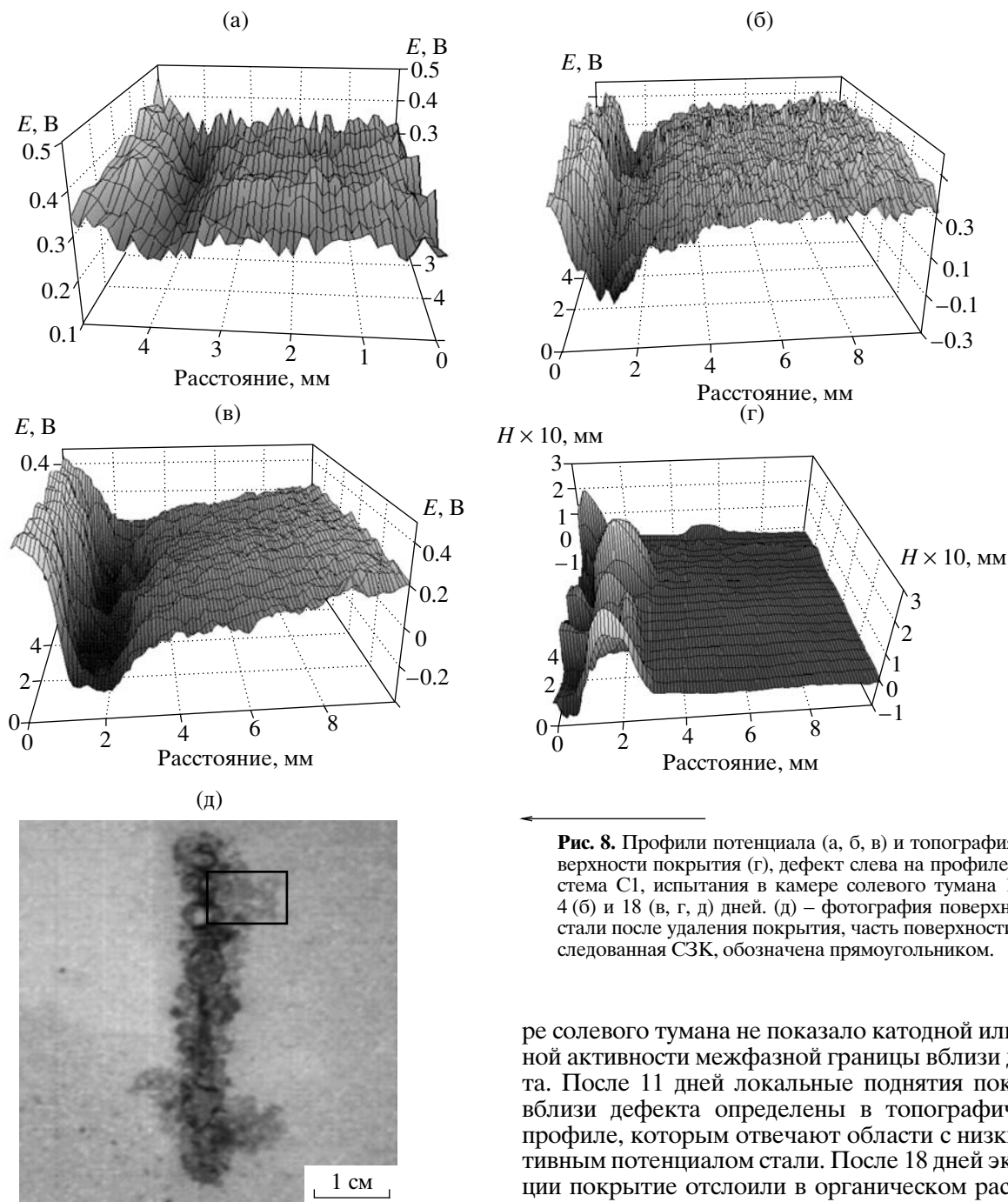


Рис. 8. Профили потенциала (а, б, в) и топография поверхности покрытия (г), дефект слева на профиле. Система С1, испытания в камере солевого тумана 1 (а), 4 (б) и 18 (в, г, д) дней. (д) – фотография поверхности стали после удаления покрытия, часть поверхности, исследованная СЗК, обозначена прямоугольником.

графии поверхности становится видимыми локальные поднятия покрытия (0.2 мм высота и 2 мм диаметр) над корродирующими анодами (рис. 8г). Покрытие было отслоено в органическом растворителе и определено, что области с низким потенциалом (локальные аноды) отвечают развитию коррозии под покрытием.

Это же покрытие было нанесено на углеродистую сталь, однако толщина С2 была увеличена до 440 мкм наложением дополнительного слоя. Измерение профилей после 1 и 4 дней экспозиции в каме-

ре солевого тумана не показало катодной или анодной активности межфазной границы вблизи дефекта. После 11 дней локальные поднятия покрытия вблизи дефекта определены в топографическом профиле, которым отвечают области с низким, активным потенциалом стали. После 18 дней экспозиции покрытие отслоило в органическом растворителе. Места анодного растворения стали отвечают образованию продуктов коррозии железа (рис. 9). Можно отметить, что внешний вид продуктов коррозии в дефекте и вокруг него близок. Однако поверхности имеют различные потенциалы, так же как и содержание ионов хлора, натрия, гидроксида и гидроксония (рис. б).

Приведенные данные показывают, что в камере солевого тумана коррозия стали в дефекте приводит к развитию под покрытием анодного процесса. Увеличение толщины покрытия от 150 до 440 мкм увеличивает время до начала активации, однако, в соответствии с топографическими профилями (диаметр

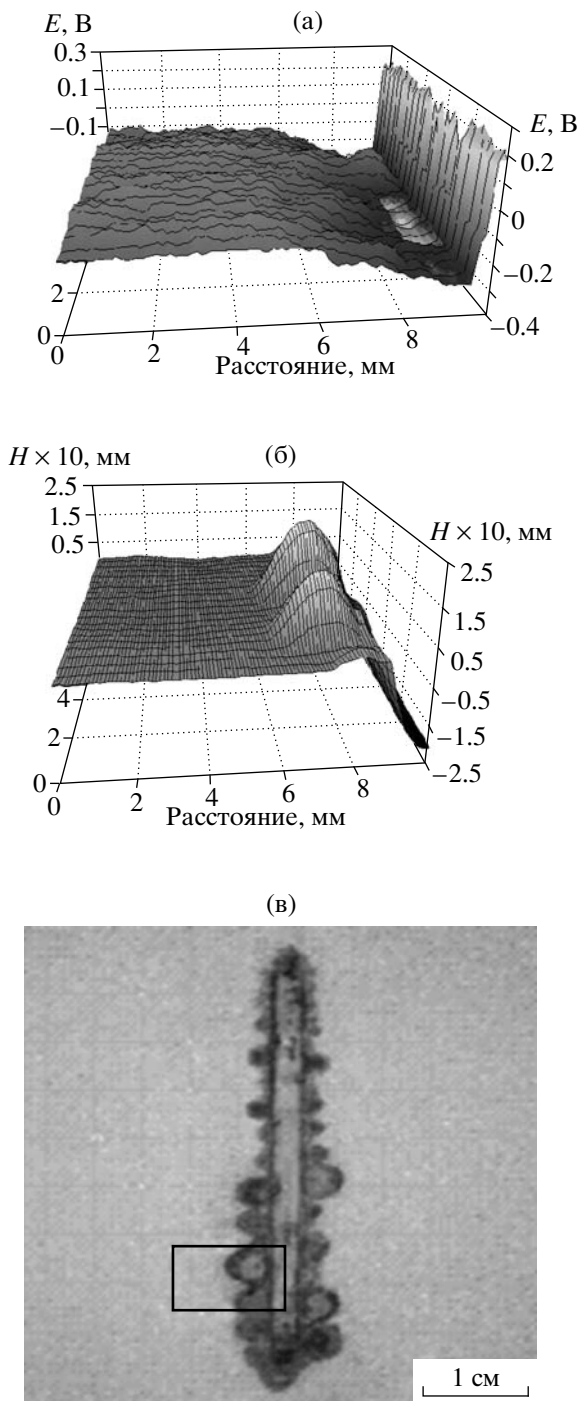


Рис. 9. Профиль потенциала (а), топография поверхности (б). Дефект находится справа на профиле), и фото поверхности стали (в), прямоугольником обозначена сканированная область, после 18 дней экспозиции системы С2 в камере солевого тумана.

и высота корродирующих анодных зон, рис. 9 и 8) скорости подпленочной коррозии близки. В данном случае скорость анодной коррозии определяется эффективностью восстановления кислорода в дефекте.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определено, что между участками стали в дефекте и под покрытием формируется гальваническая пара, и протекает анодный или катодный ток. Полярность тока определяется градиентом потенциала между двумя поверхностями, который в свою очередь зависит от электрохимических условий коррозии стали в дефекте.

В случае нанесения толстого слоя водного раствора в дефект, его потенциал отвечает активной коррозии стали, и отрицательнее потенциала стали с адгезионным покрытием. Образующаяся гальвано пара включает анод (дефект) и катод (окружающая межфазная граница металл–полимер), что соответствует данным [5–9]. Необходимо отметить, что пара не отвечает условиям дифференциальной аэрации. Предельный диффузионный ток кислорода через раствор электролита близок к 15 мкА/см^2 ($[\text{O}_2] = 1 \text{ мМ/л}$, $D_{\text{диф}} = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). В то время как через полимерное покрытие диффузионный ток кислорода меньше 0.8 мкА/см^2 ($[\text{O}_2] = 0.8 \text{ мМ/л}$, $D_{\text{диф}} = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$) [21]. Таким образом образом поверхность стали в дефекте должна быть более аэрирована чем под покрытием и являться катодом. Без покрытия (рис. 3, 3А), где аэрация стали вокруг нанесенного NaCl наибольшая, полярность электродов в гальванической паре не меняется. Таким образом, движущая сила катодного отслаивания не определяется разностью давлений кислорода над различными участками поверхности электрода. Однако адгезионное покрытие ингибирует катодную реакцию и способно значительно уменьшить площадь катода. В случае достаточно толстого покрытия (система С1, С2) катодное отслаивание может быть значительно затруднено [3]. Катодное отслаивание будет менее эффективным при снижении содержания NaCl или при замене катионов: натрия аммонием.

Под тонкими пленками электролита потенциал стали значительно облагораживается [22]. Во влажном воздухе потенциал дефекта становится положительнее, чем потенциал стали под покрытием (рис. 5). В гальванической паре, дефект работает катодом, что ведет к анодному отслаиванию покрытия. Анодный процесс начинается по границе дефекта и адгезионного покрытия и распространяется под ним с образованием пузырей. Этот вид атмосферной коррозии стали под покрытием часто встречается в реальных условиях [23].

Причинами повышения коррозионного потенциала стали в дефекте могут быть: ускорение диффузии кислорода и эффективности катодной реакции, протекающей на развитой поверхности электрон проводящей ржавчины, пассивация поверхности стали продуктами коррозии и уменьшение скорости анодного окисления железа, анодная поляризация поверхности полупроводниковым электропроводящим слоем, содержащим $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ редокс систему. Так можно предполагать, что перенос анодной ре-

акции из дефекта на окружающую поверхность обусловлен ингибированием анодной и активированием катодной реакций под тонкими пленками электролита.

Необходимо понять, почему происходит перенос ионов натрия или хлора, и пространственное разделение электрохимических процессов. Обычно гальванические контакты образуют два разнородных металла, обладающие различными потенциалами. Электродвижущая сила элемента включает разность потенциалов Гальвани между двумя металлами, которая является движущей силой разделения электрохимических процессов. На однородных электродах возможно образование концентрационных пар. Например, пара дифференциальной аэрации, образуется вследствие различных давлений кислорода над различными участками электрода. Однако выше было отмечено, что гальваническая пара, приводящая к катодному отслаиванию покрытия на стали не отвечает условиям дифференциальной аэрации. Можно предполагать, что анодный или катодный контроль коррозии стали в дефекте, определяют механизм отслаивания полимерного покрытия. В случае коррозии стали под толстым слоем электролита, диффузия кислорода и катодный процесс контролируют процесс. Степень контроля снижается при восстановлении кислорода под полимерным покрытием, на окружающей пассивной поверхности стали. Под адсорбционными пленками электролита скорость диффузии кислорода значительно возрастает, а продукты коррозии, обладая развитой поверхностью, увеличивают ток восстановления кислорода, а так же снижают скорость анодной реакции. Таким образом, коррозия контролируется анодным процессом. Для снижения контроля, в анодный процесс вовлекается поверхность стали под покрытием вокруг дефекта.

5. ВЫВОДЫ

1. СЗК является эффективным методом визуализации коррозии под полимерным покрытием на ранних ее стадиях. Места с пониженным потенциалом отвечают анодному окислению железа и образованию ржавчины.

2. Исследован механизм коррозионного отслаивания покрытия от дефекта. Коррозия стали в дефекте, под толстым слоем электролита, вызывает катодное отслаивание покрытия. Дефект является анодом в образующейся гальванической паре. Во влажном воздухе, дефект является катодом, и коррозия стали в нем вызывает распространение под покрытием анодного фронта.

3. Показано, что электрохимические условия коррозии стали в дефекте, анодный или катодный ее контроль, определяют механизм отслаивания полимерного покрытия. При катодном контроле, под

толстыми пленками электролита, корродирующая система присоединяет окружающую поверхность для катодного процесса, что ведет к катодному отслаиванию покрытия. Под адсорбционными пленками электролита скорость коррозии контролируется анодным процессом. Для снижения контроля система присоединяет окружающую пассивную поверхность для анодной реакции, что ведет к распространению анодного коррозионного отслаивания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Funke W. // Progress in Organic Coatings. 1981. V. 9. № 11. P. 29.
2. Leidheiser H.Jr. In: Corrosion Control by Organic coatings / Ed. Leidheiser H. Princeton, NJ: Science Press, 1979.
3. Leidheiser H.Jr., Wang W., Igetoft L. // Progress in Organic Coatings. 1983. V. 11. P. 19.
4. Hamade R.F., Dillard D.A. // International Journal of Adhesion & Adhesives. 2005. V. 25. P. 147.
5. Stratmann M. // Corrosion. 2005. V. 61. № 12. P. 1115.
6. Leng A., Streckel H., Hofmann K., Stratmann M. // Corrosion Sci. 1999. V. 41. P. 579.
7. Grundmeier G., Schmidt W., Stratmann M. // Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 2515.
8. Williams G., McMurray H.N. // Proc. Eurocorr'00. London. Sept. 2000.
9. Doherty M., Sykes J.M. // Corrosion Sci. 2004. V. 46. P. 1265.
10. Назаров А.П., Тьерри Д. // Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 126.
11. Nazarov A., Thierry D. In: EFC series / Ed. Bonora P.L., Deflorian F. London: IOM Communications, 1999. V. 28. P. 73.
12. Nazarov A., Thierry D. // Electrochim. Acta. 2004. V. 49. P. 2717.
13. Назаров А.П., Тьерри Д. // Защита металлов. 2004. Т. 40. № 4. С. 421.
14. Holz J., Schulte F.K. In: Solid Surface Physics. Berlin Heidelberg, N.Y.: Springer-Verlag, 1979. P. 2.
15. Trassati S., Parsons R. // Pure and Appl. Chem. 1986. V. 58. № 3. P. 437.
16. Stratmann M., Streckel H. // Corrosion Sci. 1990. V. 30. P. 681.
17. Yee S., Oriani R.A., Stratmann M. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. P. 55.
18. Stimming U., Schultze J.W. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 1297.
19. Porbaux M. // Corrosion. Sci. 1972. V. 12. № 2. P. 161.
20. Назаров А.П., Тьерри Д. // Защита Металлов. 2003. Т. 39. № 1. С. 55.
21. Losch R., Stratmann M., Viehhaus H. // Electrochim. Acta. 1994. V. 39. P. 1215.
22. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во Академии Наук СССР, 1960.
23. Carlsson B. // JCSE. 2004. V. 7. P. 25. www.umist.ac.uk/corrosion/jcse