

- Physics. – 2020. – Vol. 243. – P. 122660. Doi:10.1016/j.matchemphys.2020.122660.
2. Xu L., He Y., Li K. et al. Optical properties of Ta₂O₅ single layer and ultraviolet reflective film under ultraviolet irradiation // Optoelectronics Letters. – 2021. – Vol. 17. – P. 464–467. Doi:10.1007/s11801-021-0157-8.
3. Pellicori S.F., Martinez C.L., Hausgen P. et al. Development and testing of coatings for orbital space radiation environments // Applied Optics. – 2014. – Vol. 53. – P. A339-A369. Doi:10.1364/ao.53.00a339.
4. Tursunkhanova R.B., Sergeev V.P., Kalashnikov M.P., Sergeev O.V., Neufeld V.V. The effect of indium–tin oxide coatings on the formation of craters on glass surfaces under the impact of high-velocity microparticles // Acta Astronautica. –2023. – Vol.204. – P.863 - 868. DOI: 10.1016/j.actaastro.2022.10.047
5. Тамбасов И.А. Тонкие In₂O₃, Fe–In₂O₃ и Fe₂O₃–ZnO пленки, полученные твердофазными реакциями: структурные, оптические, электрические и магнитные свойства. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико–математических наук, г. Красноярск, изд–во ФГБУН Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 2014 г., с. 116.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО ЛАКА И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

И.Н.ШЕВЧЕНКО, ЛИ ХАОНАНЬ, Г.В.ЛЯМИНА

Томский политехнический университет

E-mail: ins16@tpu.ru

Нанесение защитных полимерных покрытий является одним из наиболее эффективных и простых способов защиты металлов от коррозии. На характеристики органических полимерных покрытий часто влияет присущая им пористость, обеспечивающая проницаемость для коррозионно-активных веществ и снижению механических свойств. Нивелировать данный эффект можно посредством использования в качестве армирующий антикоррозионной добавки наночастиц (НЧ) металлов и их соединений. НЧ в качестве наполнителя снижают проницаемость полимерного покрытия для агрессивных сред и увеличивают гидрофобности покрытия [1].

Одной из популярных органических основ для получения антикоррозионного полимерного покрытия является акриловый лак (АЛ) [2-4]. В качестве армирующей добавки увеличивающей барьерные свойства покрытия хорошо зарекомендовали себя наночастицы оксида цинка (ZnO) [5, 6].

Так как использование наночастиц в антикоррозионных составах зачастую меняет механизм электрохимических процессов, в качестве метода оценки эффективности ингибитора использовали метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). ЭИС успешно используется в области контроля коррозии благодаря широкому спектру получаемой информации о электрохимической кинетике на границах раздела электрод-среда, что позволяет определять механизм и скорость диффузии агрессивной среды к защищаемому материалу [7].

Целью работы была оценка эффективности полимерного покрытия на основе акрилового лака с добавкой НЧ ZnO в качестве антикоррозионного покрытия методом электрохимической импедансной спектроскопии.

В работе были использованы наночастицы оксида цинка, полученные на установке Nanospray Drying B-90 из суспензий гидроксида цинка. Суспензии гидроксида цинка получали методом химического осаждения из 1 М растворов ZnO(NO₃)₂ при помощи гидроксида натрия. Далее

использовали следующие параметры распылительной сушики: скорость газового потока 140 л/мин., относительная интенсивность распыления – 56 %, $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8].

Для приготовления защитного покрытия, полученные нанопорошки ZnO ($C = 0.15\text{ \% масс.}$), были равномерно распределены в коммерческой водной дисперсии акрилового лака (ЗАО «Декарт») с помощью вихревой мешалки в течение 5 минут (Вортекс Daihan VM-10) и последующей УЗ обработки в течение 15 минут.

В качестве металлической подложки была использована углеродистая инструментальная сталь У8А. Перед нанесением ингибитора поверхность образцов шлифовали наждачной бумагой (P320) с последующей очисткой этанолом. Ингибитор наносили равномерным слоем на поверхность стали при помощи тупфера.

Импедансные диаграммы были получены на потенциостате CorrTest CS310 с трехэлектродной ячейкой. В качестве электролитов использовали 0.1 М раствор HCl и 3.5 % раствор NaCl. Рабочий электрод представлял собой изолированную пластину площадью 0.25 см^2 ; в качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения использовались насыщенные хлоридсеребряные электроды. Проведение импедансной спектроскопии производилось в потенциостатическом режиме с амплитудой развертки 10 мВ в диапазоне частот от 10^{-1} – 10^5 Гц. Аппроксимацию результатов измерений импеданса проводили с использованием ПО ZView.

При оценке свойств ингибиторов методом электрохимической импедансной спектроскопии были использованы модели эквивалентных цепей представленные на рисунке 1. Здесь R_s – сопротивление электролита, C_{dl} и R_{dl} – емкость и сопротивление переносу заряда на границе между сталью У8А и электролитом (АЛ), C_f и R_f – емкость и сопротивление переносу заряда в слое АЛ.

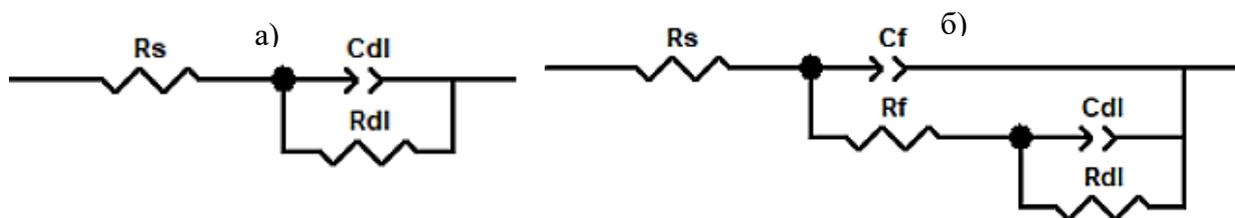


Рисунок 1 - Модели эквивалентных цепей используемых для аппроксимации:
 а – У8А в 0.1 М HCl и 3.5 % NaCl, У8А–АЛ, У8А–АЛ–ZnO в 3.5 % NaCl;
 б – У8А–АЛ, У8А–АЛ–ZnO

Для расчета емкости двойного электрического слоя (ДЭС) использовалась формула:

$$C_{dl} = (Y_0 \cdot R_{dl}^{1-n})^{1-n}$$

где Y_0 – значение, характеризующее количественное соотношение между резистивными и емкостными характеристиками в СРЕ элементе, n – коэффициент СРЕ элемента, выражающий отношение моделируемого элемента к идеальному конденсатору, R_{dl} – сопротивление переносу заряда.

Диаграммы, построенные в координатах Найквиста и Боде, демонстрируют улучшение антикоррозионных свойств, при использовании покрытия на основе АЛ в обеих средах (рисунок 2, кривые 2) и дальнейший рост сопротивления при добавлении в покрытие НЧ ZnO (рисунок 2, кривые 3).

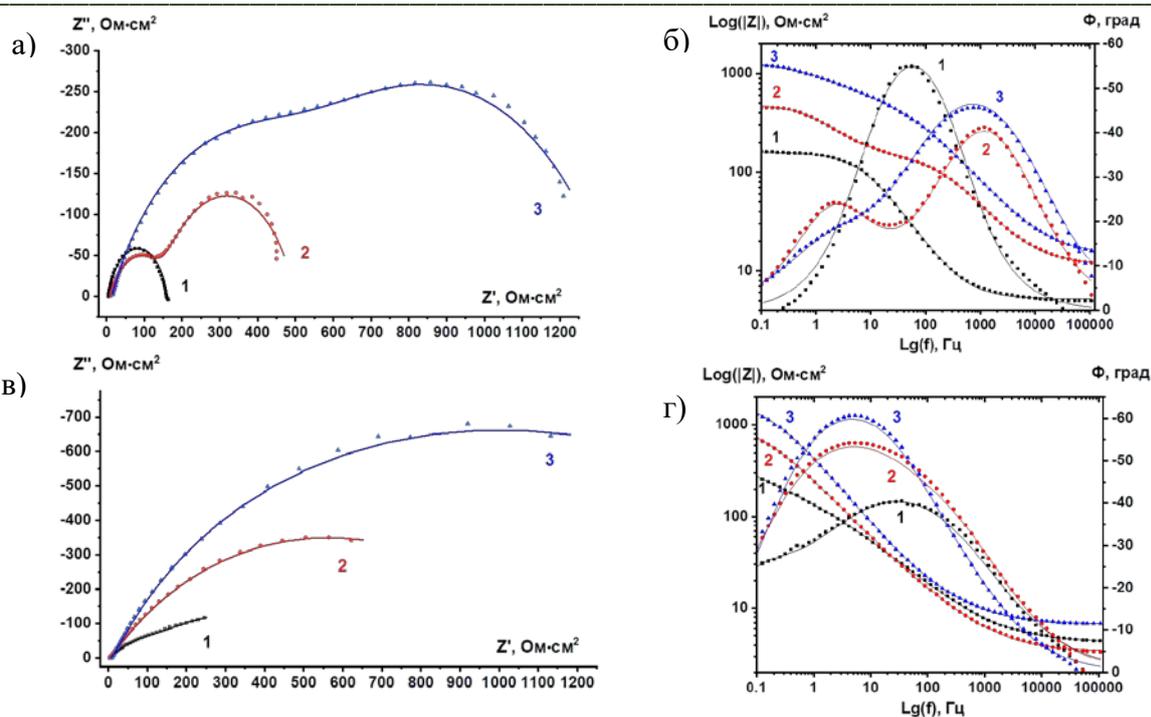


Рисунок 2 – Значения импедансов в координатах Найквиста (а, в) и Боде (б, г) стали У8А в 0.1 М НСl (а, б) и в 3.5 % NaCl (в, г):
1 – У8А; 2 – У8А–Аl; 3 – У8А–Аl–ZnO

Характер импедансных спектров для образцов с покрытием и без него отражает разницу в механизме переноса заряда в 0,1 М НСl. В кислой среде диффузия ионов соляной кислоты в покрытие, может вызывать частичный коллапс полимерной матрицы в поверхностном слое. Возникающий барьер, меняет механизм протекания электрохимической реакции, за счёт формирования зоны замедляющей диффузию и дальнейшую деполяризацию водорода внутри полимерного барьера, рисунок 2 а, б. При использовании в качестве электролита менее агрессивный раствор 3.5 % NaCl, изменение механизма протекания реакции не наблюдается, увеличивается только сопротивление переносу заряда, рисунок 2 в, г.

Эффективность антикоррозионных свойств покрытия оценивали по формуле:

$$\eta = \frac{R_{общ.1} - R_{общ.0}}{R_{общ.1}} \cdot 100\%,$$

где $R_{общ.0}$ – общее сопротивление системы для чистой стали, $R_{общ.1}$ – общее сопротивление системы для стали с нанесенным покрытием.

В таблице 1 представлены основные характеристики покрытий полученных методом ЭИС.

Таблица 1 – Параметры коррозии стали У8А в 0.1 М НСl и 3.5% NaCl, полученные с помощью ЭИС

0.1 М НСl							
Образец	R_s	C_f	R_f	C_{dl}	R_{dl}	$R_{общ}$	$\eta, \%$
У8А	5,18			0,27	155,9	155,9	-
У8А–Аl	11,5	0,09	150,1	0,25	337,8	487,9	68,05
У8А–Аl–ZnO	14,39	0,07	615,3	0,13	729,9	1345,2	88,41
3.5% NaCl							
У8А	4,05			0,2	399,8	399,8	-
У8А–Аl	3,45			0,23	1540	1540	74,04
У8А–Аl–ZnO	7,17			0,22	2396	2396	83,31

По результатам электрохимической импедансной спектроскопии был показан аддитивный эффект при использовании полимерного антикоррозионного покрытия с добавлением наночастиц оксида цинка. В 0.1 М HCl эффективность покрытия составила 88,41 %, в 3.5 % NaCl – 83,31 %.

Работа выполнена при частичной поддержке Госзадания «Наука» номер 075-03-2023-105 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Список литературы

1. Nazari M.H., Zhang Y., Mahmoodi A., et al. Nanocomposite organic coatings for corrosion protection of metals: A review of recent advances // Progress in Organic Coatings. – 2022. – Vol. 106573.
2. Li H., Wang J., Yang J., et. al. Large CeO₂ nanoflakes modified by graphene as barriers in waterborne acrylic coatings and the improved anticorrosion performance // Progress in Organic Coatings. – Vol. 143. – 105607.
3. Dao P.H., Nguyen T.D., Nguyen T.C., et al. Assessment of some characteristics, properties of a novel waterborne acrylic coating incorporated TiO₂ nanoparticles modified with silane coupling agent and Ag/Zn zeolite // Progress in Organic Coatings. – Vol. 163. – 106641.
4. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts. Composite coatings with polymeric modified ZnO nanoparticles and nanocontainers with inhibitor for corrosion protection of low carbon steel // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2021. – Vol. 609. – 125741.
5. Bounedjar N., Fouad F.M., Linda T., Ridha M. Non thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles and their corrosion inhibition activity on XC70 mild steel pipeline in 1 M HCl acidic medium // Materials Chemistry and Physics. – 2023. – 128555
6. Xie C., Li C., Xie Y. et al. ZnO / Acrylic Polyurethane Nanocomposite Superhydrophobic Coating on Aluminum Substrate Obtained via Spraying and Co-Curing for the Control of Marine Biofouling // Surfaces and Interfaces. – 2021. – Vol. 22. – 100833.
7. Ruiz A.M., Hernández H.H., Hernández J.M., et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels. – IntechOpen, 2020. – 168 p.
8. Лямина Г.В., Илела А.Э., Качаев А.А., Амантай Д., Колосов П.В., Чепрасова М.Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33, №2. – С. 119-124.