

Бейшекеева Ж.Ш., Самбаева Д.А., Маймеков З.К.

ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА СТОЙКОСТЬ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНОЙ СРЕДЫ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Zh.Sh. Beishekeeva, D.A. Sambaeva, Z.K. Maimekov

IMPLEMENTATION OF ELECTROPHORETIC COATING TEST THE ON AN RESISTANCE TO THE CHEMICALLY ENVIRONMENT AND PHYSICAL AND MECHANICAL EFFECTS

УДК: 667(575) (04)

Получено защитное декоративное электрофоретическое покрытие на металлической поверхности и осуществлено испытание его на стойкость к воздействию химически активной среды и физико-механическому воздействию.

Ключевые слова: электрофоретическое покрытие, испытание, агрессивная среда, аммиак, сероводород.

It was obtained protective decorating and electrophoretic coating at metal surface and chemically active media persistent and physical and mechanical exposure test was carried out

Key words: electrophoretic coating, testing, hostile environment, ammonia, hydrogen sulfide

В лабораторных условиях было получено электрофоретическое покрытие на металлической поверхности козырьков светильника и проведено опытно-промышленное испытание на стойкость их к воздействию химически активной среды (NH_3 , H_2S) и физико-механическому воздействию.

Покрытие на металлической поверхности получено электрофоретическим способом и он включил следующие технологические операции: фосфатирование – состав: NaNO_2 , КФ –1, $t=70-75^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{фосф.}} = 20$ мин, $t_{\text{сушки}} = 120^\circ\text{C}$ в течение 15 мин; окраска деталей-грунтовка, нейтрализатор, сажа, TiO_2 , глина (пигмент, наполнитель) и растворитель; режим испытания: при малых I, mA, U при стандартных напряжениях, В, $\tau = 1,5 - 2$ мин, $\delta_{\text{толщ.покр.}} = 25 - 40$ мкм, $t_{\text{сушки}} = 150 \div 200^\circ\text{C}$, $\tau_{\text{сушки}} = 40 \div 60$ мин., цвет покрытия: черный, серый; pH – щелочная среда.

С целью проведения испытаний на стойкость к воздействию химически активной среды и физико-механическому воздействию составлена следующая методика [1]:

определения химической стойкости покрытий – испытания лакокрасочных покрытий в жидких химически агрессивных средах заключается в погружении окрашенных стальных поверхностей в агрессивные среды: 25% растворы серной и азотной кислот, раствор аммиака при 20°C , 20% раствор хлористоводородной кислоты при 60°C . Покрытие оценивает визуально, как и при испытании водостойкости покрытий, либо по потере массы металла при воздействии агрессивной среды. При оценке состояния покрытий, испытываемых в жидких агрессивных средах (воде, растворах кислот, щелочей, солей и др.), наблюдаются следующие

виды разрушения: пузыри (П) и отслаивание пленки (С) от подложки; сморщивание пленки (СМ), коррозионное разрушение металла (К); растворение пленки (Р).

Образование пузырей. Пузыри являются весьма распространенным явлением в покрытиях при их испытании в жидких средах. Они, как правило, возникают на границе раздела покрытие-подложка, которая проходит между пленкой и окрашенной поверхностью металла, или между слоями в многослойных комплексных покрытиях. Возникновение пузырей обусловлено различной активностью паров по обе стороны полупроницаемой пленки, а также наличием на границе раздела покрытие-подложка осмотически активных водорастворимых веществ. Появлению пузырей способствует также ослабление адгезионного взаимодействия пленки с подложкой за счет внедрения молекул воды на границу раздела. Площадь образовавшихся пузырей на поверхности покрытия определяется путем наложения на образец трафарета (пластины из прозрачного материала), на котором нанесена сетка квадратов размером 10 мм^2 . Размер поверхности, разрушенной вследствие образования на пленке пузырей X(%) рассчитывают по формуле

$$X = N_1 / N$$

где N_1 – общее число квадратов на прозрачной пластине, N – число квадратов, в которых наблюдаются пузыри. Степень разрушения поверхности покрытия вследствие возникновения пузырей определяется по пятибалльной шкале. Растрескивание покрытий определяется по размеру эталонного образца 35×50 мм. Каждому типу трещин (АК) соответствуют четыре степени растрескивания, оцениваемые визуальным сравнением покрытия с «эталонами» и выраженные по пятибалльной системе. Балл I означает отсутствие трещин. Для количественной оценки степени растрескивания методом экспертной квалиметрии установлены относительные оценки (a_1 - a_4) и коэффициенты весомости X. Растрескивание T может быть рассчитано по формуле[1]:

$$T = 0,3 a_1 + 0,2a_2 + 0,2a_3 + 0,3a_4,$$

или с учетом типа трещин $T = \sum U_p \cdot 0,39$.

Отслаивание пленки от подложки С оценивается по площади разрушения X (%), определяемой

с помощью трафарета по отношению числа квадратов, отслоившейся пленки к числу квадратов площади пленки, оставшейся без изменения [1]:

$$X = p_1 / 100/p,$$

где p – общее число квадратов на трафарете; p_1 – число квадратов пленки, отслоившейся от подложки.

Сморщивание (складчивость) пленки (СМ) и растворимость пленки Р проявляются только при воздействии на покрытие химически агрессивных сред. При этом сморщивание определяется визуально, растворимость – по массе растворившегося металла или визуально [1].

При определении состояния металла под пленкой по окончании испытания покрытий в агрессивных средах пленка механически отделяется от поверхности, и коррозию металла определяют визуально по площади разрушения (в процентах) с помощью трафарета путем подсчета числа образующихся точек или очагов коррозии с учетом их размера. Одним из видов коррозии металла, защищенного лакокрасочным покрытием, является нитевидная или краевая коррозия, возникающая в большинстве случаев при нарушении целостности покрытия в результате механических повреждений (царапины и др.). Для определения коррозии этого вида на поверхности покрытия делается крестообразный надрез и подготовленные таким образом, образцы подвергают воздействию жидких агрессивных сред. Коррозию оценивают по распространению ее от линии крестообразного надреза (в мм, как это предусмотрено в международном стандарте ISO 4623 – 84) или по отношению протяженности участков, пораженных коррозией по линии надреза к средней длине отдельных нитей, отходящих от линии надреза [1].

Рассмотрена система оценки распространения коррозии по длине и ширине царапин (табл.1):

Таблица 1

Оценка распространения коррозии

баллы	К, мм
1	0-3
2	1-3
3	более 3-7
4	более 10
5	более 10

В соответствии с ГОСТ9.407-84 внешний вид лакокрасочных покрытий, испытываемых в жидких агрессивных средах (кислотах, щелочах, воде, растворах солей, органических соединений) оценивается по пятибалльной системе (высший балл – 1, низший – 5). По пятибалльной шкале можно оценить все виды разрушений, приводящих к потере защитного действия покрытий. Тем не менее, такая система оценки свойств покрытий является условной и для более точного определения состояния покрытий в процессе испытаний применяется обобщенная

количественная оценка изменения противокоррозионных свойств лакокрасочных покрытий (АЗ) при испытании в агрессивных жидких средах с учетом влияния отдельных видов разрушения по формуле

$$AZ = XP + XT + XC + XCM + XП + XK,$$

где X - коэффициент весомости в каждого вида разрушения; Р,Т,С,СМ, П,К, - условное обозначение следующих видов разрушения: растворение, растрескивание, отслаивание, сморщивание пленки, пузыри на пленке, коррозия металла [1]:

Величины разрушения вычисляются по формулам:

$$\begin{aligned} P &= 0,6aP + 0,4 a_{aLP} \\ T &= 0,6aT + 0,4 a_{LP} \\ C &= 0,6aC + 0,4 a_{LP} \\ CM &= 0,6 a_{CM} + 0,4 a_{LP} \\ П &= 0,6aП + 0,4 a_{LP} \\ K &= 0,6 aK + 0,4 a_{LP}, \end{aligned}$$

где $aP, aT, aC, a_{CM}, aП, aK$ – относительные оценки соответствующих видов разрушения; a_{LP} – относительная оценка по размеру разрушения (табл. 2).

Таблица 2

Виды разрушения

вид разрушения	Условное обозначение	коэффициенты весомости (X) разрушения в различных средах	
		воде, кислотах, щелочах, растворах солей	органических соединениях
растворение	Р	0,05	0,1
растрескивание	Т	0,05	0,1
отслаивание	С	0,15	0,1
сморщивание	СМ	0,15	0,35
пузыри	П	0,20	0,25
коррозия	К	0,40	0,1

Относительные оценки (а) различных видов разрушения определяются в зависимости от балла (табл. 3):

Таблица 3

Оценка различных видов разрушения

балл	относительная оценка по изменению защитных свойств покрытия а	относительная оценка по размеру разрушения а _{LP}
1	1	1
2	0,8	0,7
3	0,4	0,5
4	0,2	0,1
5	0	0

При испытании образцов покрытий в жидких агрессивных средах в случае отсутствия того или иного вида разрушений, предусмотренных формулой для расчета АЗ, относительная оценка разрушения принимается равной единице.

Определение адгезии (ГОСТ 151210-78) по методу решетчатых разрезов производится визуально и оценивается по четырех балльной системе или по числу квадратов пленки, отслоившихся от подложки. На основе международного стандарта ISO 2409-72 была рассмотрена десятибалльная система оценки адгезии по методу решетчатых надразов с использованием эталонов характера разрушения. При этом для нанесения решетчатых надразов применяется специальное устройство АД-1 /адгезиометр/ /ТУ 6-10-954-000-81/ с помощью которого можно производить надрезы как на пластинах, так и на изделиях. Методика определения адгезии по методу крестообразных надразов осуществляется на прессе Эриксона. На покрытии, полученном на металлической пластинке, лезвием на линейке делают четыре крестообразных надреза до подложки. Затем пластики вставляют в пресс таким образом, чтобы центр надреза совпадал с центром пуансона прибора. Пресс состоит из матрицы, прижимистой плиты, пуансона с радиусом закругления 10 мм, устройств для получения пуансона, микроскопа и часового индикатора для измерения удлинения с точностью до 0,3 мм. За величину адгезии принимают глубину погружения пуансона, при которой начинается отслаивание пленки от подложки в местах надреза покрытия. За отслаиванием пленки от подложки в местах надреза покрытия. За отслаиванием пленки от подложки наблюдают в микроскоп, ориентированный в притвор, а также с помощью электролитической измерительной ячейки и часового индикатора, измеряющего глубину погружения пуансона. Адгезию выражают в условных единицах – миллиметрах [1].

Испытания покрытий на стойкость к воздействию микроклимата животноводческих помещений

Испытание покрытий с установленным сроком службы/агрессивная среда, имитирующая микроклимат животноводческих покрытий – аммиачная и сероводородная среда/ проведено на основе следующих работ:

аппаратура: камера, выполненная из коррозионностойкого материала или эксикатор; температура /30 ±2/°C и /20 ±2/°C и относительная влажность 2%; универсальный газоанализатор типа УГ-2; открытая емкость для аммиачной или сероводородной воды; стаканы стеклянные лабораторные; цилиндры измерительные;

материалы, реактивы: железо сернистое; вода дистиллированная; раствор аммиака 25 %;

подготовка агрессивной среды и проведение испытаний: агрессивную среду готовили путем насыщения влажного воздуха /эксикаторе/ аммиаком до концентрации 150 мг/м³ и сероводородом до концентрации 100 мг/м³; для создания необходимой концентрации аммиака в объеме камеры, в емкость наливали 100 мл 0,5% раствора аммиака, через 24 часа вливали до 40 мг/м³. Для создания необходимой концентрации сероводорода в емкость наливали 50

мл насыщенной сероводородной воды и 150 мл дистиллированной воды. Концентрацию сероводорода через 24 часа снижали до 25 мг/м³. Концентрацию фиксировали прибором УГ-2. Осмотр образцов, цикл испытаний и оценки степени разрушения покрытий проводили по ГОСТ 6992-68, ГОСТ 9.407-86 и по рабочей методике РМ 676321.016 ПМ 1[1,2].

Светильники серии ЛСП 15 «Лада» ТУ 16-545.211-84. Испытание на стойкость к воздействию химически активной среды и срок службы

Испытание физико-механических свойств электрофоретических покрытий:

адгезия методом параллельных надразов, баллы 1
адгезия методом решетчатых надразов, баллы 1
эластичность по Эриксену, мм 5-6

прочность при изгибе на конусе – удовлетворительный.

Испытания электрофоретических покрытий на стойкость к воздействию химически активной среды (NH₃, H₂S), т.е. к воздействию микроклимата животноводческих помещений:

составы: NH₃, H₂S

аппаратура: камера (эксикатор), универсальный газоанализатор типа УГ-2

реактивы: раствор аммиака (25%), Na₂S, дистиллированная вода.

режим испытания: образцы в камере (эксикаторе) выдерживали при температуре 30-40°C, относительной влажности 80-90% в течение 16 суток (384 часов) в среде 25% раствора аммиака, когда концентрация NH₃(мг/м³) в воздухе предельная; и в среде H₂S 150 г Na₂S в 0,5 л воды) в течение 16 суток (384 часов), а также в среде 0,5 % раствора аммиака, когда C_{NH3} = 150 – 200 мг/м³ в течение 8 суток и C_{H2S} = 100 – 150 мг/м³ в течение 8 суток по ГОСТ 25112 – 82.

Образцы полученных электрофоретических покрытий

стальные пластинки: № 9 – черный цвет № 1 – серый цвет козырек светильника: черный цвет стальная пластинка без фосфатного слоя: черный цвет	в среде 25%-ного NH ₄ OH
стальные пластинки: № 7 – черный цвет № 12 – серый цвет козырек светильника: черный цвет стальная пластинка без фосфатного слоя: черный цвет	в среде H ₂ S
стальные пластинки: № 5 – черный цвет № 4 – серый цвет	по ГОСТ 25112 – 82: C _{NH3} = 150 – 200 мг/м ³ C _{H2S} = 100 – 150 мг/м ³ в воздухе.

Образцы покрытий, полученным методом окунания в среде	
козырек светильника темно-синий цвет (эмаль ПФ-115)	в среде 25%-ного NH_4OH
серый цвет (лак КО – 835)	
козырек светильника: серый цвет (лак КО – 835)	в среде H_2S
козырек светильника: серый цвет (лак КО – 835)	по ГОСТ 25112 – 82:
	$C_{\text{NH}_3} = 150 - 200 \text{ мг/м}^3$
	$C_{\text{H}_2\text{S}} = 100 - 150 \text{ мг/м}^3$ в воздухе.

Результаты испытаний: осмотр образцов и оценку степени разрушения покрытий проводили по ГОСТ 9.407-86, ГОСТ 6992-68. При осмотре сравнивали испытуемые образцы с контрольными. На поверхности покрытий (стальная пластина №5, №4, козырек светильника лак КО-835 в среде NH_3 и H_2S не обнаружены изменения блеска, оттенка, появление пузырей, растворение, размягчение, отслаивание, выпотевание и следы коррозии. Полученные покрытия (лакокрасочный материал) считаются стойкими к воздействию микроклимата животноводческих помещений, поскольку выдержали 8 циклов испытаний с баллом не ниже АЗ-2 по ГОСТ 9.407 – 84.

В среде 25%-ного раствора аммиака (опыты проводились с целью ускоренного испытания образцов покрытий) поверхность образцов покрытий (козырьки светильника) с лаком КО-835 подвергается растворению, при этом покрытие разрушается полностью (отслаивается), что может привести в дальнейшем к коррозии поверхности. Поверхность образцов покрытий (козырьки светильника) с эмалью ПФ-115 подвергается растворению; в результате чего отслаивание незначительно, обнаружено изменение товарного вида (оттенка, блеска). После воздействия

агрессивной среды (NH_3) структура покрытий не восстанавливается.

Образцы покрытий (стальные пластины №9 и №1, козырек светильника, стальная пластина без фосфатного слоя), полученные методом электрофореза, размягчаются, но в отличие от вышеуказанных образцов покрытий (лак КО-835, эмаль ПФ-115) не отслаиваются, товарный вид изменяется незначительно; размягчившийся лакокрасочный слой при дальнейшем воздействии агрессивной среды (NH_3) постепенно восстанавливается.

Сравнение образцов покрытий после проведенных испытаний показало, что покрытия на основе модифицированных лакокрасочных материалов, полученные методом электроосаждения является более стойкими к воздействию агрессивной среды.

В среде сероводорода на поверхности электрофоретического покрытия не обнаружены следы коррозии, а на неокрашенной поверхности изделия происходит интенсивная коррозия. На фосфатированной поверхности скорость коррозии незначительная.

Таким образом, сравнительные испытания электрофоретических покрытий и покрытий полученным методом окунания и распыления обычных лакокрасочных материалов на поверхности изделий показали о необходимости использования и внедрения перспективного электрофоретического метода получения покрытий из водоразбавляемых пленкообразователей.

Литература:

1. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: 1988.
2. Общие технические требования ГОСТ 25112-82. М.: 1988.

Рецензент: д.т.н. Татыбеков А.