

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА ВО ВВОДИМОМ ДИАТОМИТОВОМ ИОНООБМЕННИКЕ НА АДГЕЗИОННУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ БИТУМНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© Н. Н. Петров^{1,2}, А. С. Аловягина², Д. В. Грицун², Ю. Г. Петрова³,
А. Б. Фурсина², Н. Н. Буков²

¹ Компания «Интеллектуальные композиционные решения»,
350063, г. Краснодар, ул. Коммунаров, д. 31/1

² Кубанский государственный университет, Факультет химии и высоких технологий,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

³ Лаборатория электрохимической защиты «Газпром ВНИИГАЗ»,
142717, пос. Развилка Ленинского р-на Московской обл., Проектируемый проезд 5537
E-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в Редакцию 7 декабря 2019 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 11 января 2021 г.

Изучено влияние вводимого в качестве активного наполнителя диатомита в различных ион-модифицированных формах на адгезионную стойкость битумно-неорганических защитных систем при их катодной поляризации. Показана зависимость катодного отслаивания и, как следствие, адгезионной долговечности битумно-полимерных защитных покрытий от ионного состава модифицированной диатомитовой глины. Введенный Na^+ по результатам десятидневной поляризации увеличивает отслоение относительно исходного битума на 33%, тогда как ионы металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, по степени подавления «ячейки отслаивания» располагаются в следующий возрастающий ряд: $\text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Обсуждены физико-химические механизмы, оказывающие воздействие на промотирование или ингибирование отслоения полученных систем. Результаты исследования могут стать основой для дальнейшей разработки долговечных защитных покрытий.

Ключевые слова: ион-модифицированный диатомит; катодное отслаивание; адгезионная долговечность; битумно-неорганическая противокоррозионная защитная система

DOI: 10.31857/S0044461821020158

До недавнего времени при защите от коррозии металлических конструкций и сооружений полимерными покрытиями основными требованиями, предъявляемыми к покрываемым системам, являлись их высокие диэлектрические характеристики и хорошая адгезия к защищаемой поверхности. Однако вследствие неизбежного старения структуры покрытий и, как следствие, деградации их защитных свойств такой подход оказался недостаточным [1]. Защитный ресурс покрытия во многом связан с сохранением адгезионной связи металл/покрытие, препятствующей образованию дефектов в защитных пленках в процессе эксплуатации [2, 3]. Под действием внеш-

них условий в изоляционных покрытиях происходит накопление скрытых дефектов, что приводит к скачкообразной потере защитных характеристик (см. схему).

Классическая схема в борьбе с коррозией конструкций и сооружений в различных водных средах и почвах предполагает наличие наряду с пассивными методами защиты активных методов, таких как протекторная и катодная защита, которые основаны на подавлении анодных процессов растворения металла. Однако в условиях поляризации электрическим током долговечность традиционных полимерных покрытий снижается из-за их склонности к отслаи-



ванию (катодное отслаивание покрытия). Это явление обуславливает образование так называемых «ячеек отслаивания», в которых происходит проникновение электролита под отслаивающееся покрытие и анодное растворение металла. Так, опыт эксплуатации подземных магистральных трубопроводов показывает, что, несмотря на достаточно полную защищенность трубопроводов от коррозии электрохимической защитой, большинство выявляемых повреждений являются повреждениями коррозионного характера, обусловленными отслаиванием гидроизоляционных покрытий [4, 5].

Для защиты подземных магистральных трубопроводов широко применяются различные битумно-полимерные покрытия, в которых битумно-полимерная матрица используется в качестве как адгезионного связующего, так и армированного стеклосеткой защитного слоя, обеспечивающего гидроизоляцию стальных трубопроводов [6].

Цель работы — исследование влияния модификации битумно-диатомитовой матрицы ионами металлов на устойчивость к катодному отслаиванию и адгезионную долговечность получаемых композитов.

Экспериментальная часть

Объекты исследований: порошок природной кальцитной диатомитовой глины месторождения в Пензенской области (ООО «Производственная Компания Квант») и ее модифицированные образцы; битумное связующее, образующее двухслойное битумно-полимерное покрытие с промышленной полиэтиленовой оберткой (АО «Делан» [6]; двухслойные покрытия на основе приготовляемых по нижеописанной методике битумно-диатомитовых связующих.

Воздушно-сухую диатомитовую глину помещали в 10 мас%-ные водные растворы хлоридов соответствующих металлов при объемном соотношении глина:раствор = 1:3 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 сут, после этого суспензию глины отфильтровывали и промывали пятикратным избытком дистиллированной воды. Состав получаемых наполнителей определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе EDX-800HS2 (Shimadzu) (табл. 1).

Приготовление битумно-диатомитового связующего осуществляли смешиванием предварительно

Таблица 1
Химический состав исходного и модифицированного хлоридом никеля диатомита

Компонент диатомита	Содержание, мас%	
	исходный диатомит (Ca ²⁺ -форма)	диатомит после выдерживания в 10 мас%-ном растворе NiCl ₂
SiO ₂	84.20	84.02
Al ₂ O ₃	7.87	8.30
Fe ₂ O ₃	4.20	4.00
K ₂ O	2.03	1.87
MgO	0.86	0.79
TiO ₂	0.52	0.50
CaO	0.35	—
NiO	—	0.55

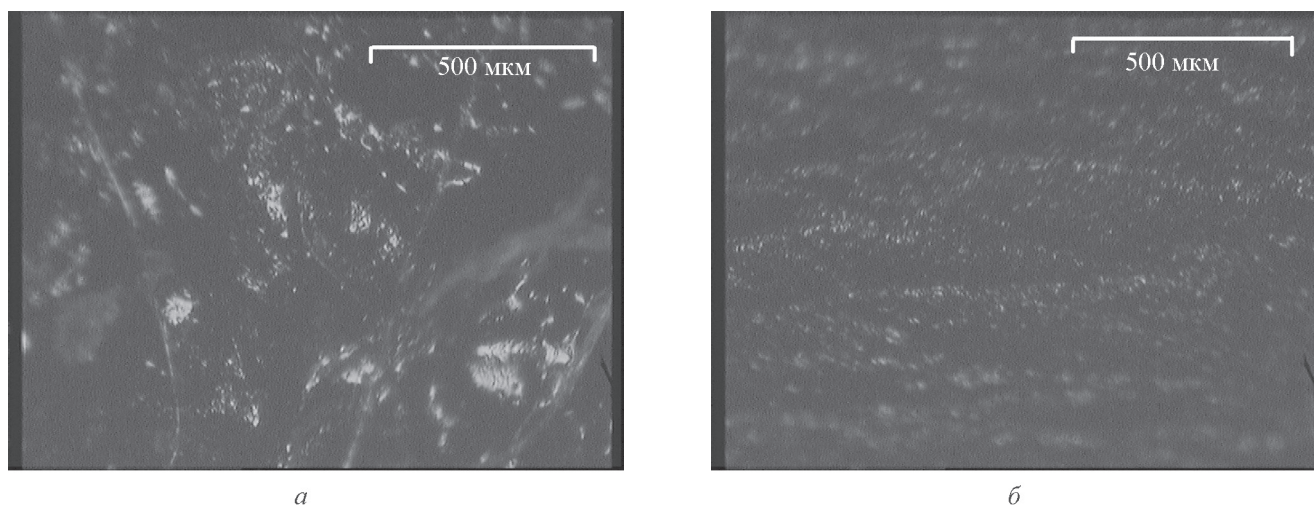


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза получаемых образцов исходного битумного компаунда (а), битумно-диатомитового композита (б).

подготовленного порошка глины с битумным компаундом при температуре текучести битума в заранее подобранных условиях (механическое перемешивание расплава в течение 10–15 мин с зубчатой насадкой диаметром 7 см при 80–120 об·мин⁻¹ в химическом термостойком стакане объемом 250 см³), обеспечивающих гомогенность распределения наполнителя в полимерной матрице (рис. 1). Наполнитель вводили в максимально возможной концентрации (10 мас%), обеспечивающей неизменность начальных физико-механических характеристик битума [6]. Для контроля однородности битумных смесей использовали ИК-микроскоп с оптической визуализацией Hyperion 2000 (Bruker).

Перед введением полученную диатомитовую глину высушивали при температуре 110°C до воздушно-сухого состояния и просеивали полученный перемолот на планетарной мельнице порошок. В дальнейшем использовали фракцию частиц, прошедших сито 25 мкм.

На предварительно подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Ст.3*), подогретые до температуры 100 ± 20°C, нанесли изучаемый битумный расплав толщиной 1–2 мм (температура расплава 180–190°C) при одновременном нанесении (без потери текучести битума) полимерной обертки при прокатке ее валиком до сцепления со связующим. Полученные образцы 100 × 100 мм оставляли охлаждаться при температуре 25 ± 5°C в условиях открытой атмосферы в течение 3 сут, после чего определяли их стойкость к катодному отслаиванию.

* ГОСТ 380–2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки (с Изменением № 1).

Изучение адгезионной долговечности материалов, в том числе в условиях катодной поляризации, проводили с помощью теста на катодное отслаивание. Данный метод хорошо имитирует реальные условия жизненного цикла покрытия [7] вследствие сходной природы отслаивания покрытия при проникновении под него электролита и формирующейся «ячейки отслаивания» в условиях катодной поляризации. Испытания проводили по методике.** Образцы выдерживали в растворе электролита под действием катодного тока в течение 10 дней при температуре 25 ± 5°C.

Влияние природы вводимого в ионообменник активного иона оценивали по коэффициентам ингибирования отслаивания изучаемых систем, вычисленных по уравнению

$$Z_{\text{disb}} = \frac{S_0 - S_{\text{mod}}}{S_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где S_0 — площадь отслаивания исходного полимерного связующего (см²), S_{mod} — площадь отслаивания полимерного связующего с введенным диатомитовым микрорезервуаром в соответствующей ионной форме (см²), Z_{disb} — коэффициент ингибирования отслаивания (%).

Обсуждение результатов

Диатомитовые глины представляют собой слоистые алюмосиликаты с толщиной слоев (межплоскостным расстоянием, перпендикулярным плоскости

** ГОСТ Р 51164–98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.

Таблица 2

Физико-химические характеристики субфаз соответствующих ионов изучаемых систем
($pK = -\lg K_{sol}$, где K_{sol} — константа растворимости)

Субфаза	Ni(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Co(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Литературный источник
Константа растворимости pK_{sol}	15.2	15.52	11.15	5.19	14.9	19.32	Данные*
Водородный показатель среды начала растворения субфазы pH_{sol}	14	10.5	8.4	11.3	7	12	[9]

* *Логинов Н. Я.* Аналитическая химия. М.: Просвещение, 1979. С. 457–468.

спайности) около 9 Å. Роль потенциалопределяющих ионов играют покрывающие поверхности таких тонких пластинок кремнекислотные группы, тогда как противоионами, способными к ионному обмену, в основном являются ионы натрия (Na-форма глин) и кальция.*

Используемый диатомит способен к ионному обмену мобильных катионов его состава (табл. 1). Например, исходные мобильные Ca²⁺-ионы из состава диатомита легко замещаются на вводимые ионы Ni²⁺, что позволяет рассматривать глину как ионообменный микрорезервуар с запасом активных катионов.

Система, содержащая во введенном диатомите ион натрия, показывает относительно ненаполненного связующего рост отслоения (рис. 2). По всей видимости, ионы натрия, введенные в диатомит, способствуют тому, что компенсирующие поверхностный положительный заряд гидроксид-ионы из подщелачиваемого в результате катодной поляризации при электродного пространства диффундируют к границе субстрат–покрытие и в отсутствие барьеров для массообмена провоцируют добавочную деструкцию в адгезионном слое.

Введение же в микрорезервуар других ионов металлов, образующих малорастворимые или нерастворимые гидроксиды (табл. 2), приводит к уменьшению отслаивания, что согласуется с механизмом «самовосстановления адгезионной связи», предложенным в работе [8], для иона церия (3+), вводимого в полимер в монтмориллоните. Увеличение адгезионной стойкости происходит за счет взаимодействия активного фазового элемента материала покрытия с исходными или индуцированными соединениями внешней агрессивной среды. Конечным продуктом является новая когезионно совместимая фаза (субфаза) на межслойной границе субстрат–покрытие (табл. 2).

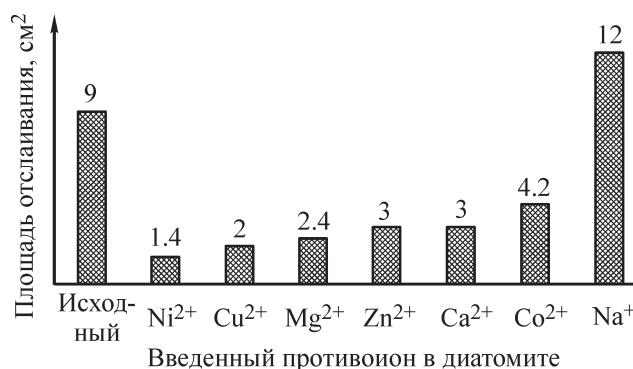
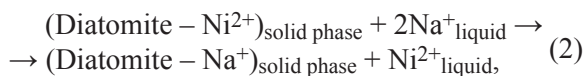


Рис. 2. Зависимость катодного отслаивания битумно-диатомитовых систем от их состава.

Система, содержащая в качестве активного элемента ион Ni²⁺, показывает наименьшее отслаивание. Защитный механизм, влияющий на долговечность адгезии, может быть представлен схемой рис. 3.

Ионообменный резервуар в структуре покрытия начинает в результате обмена высвобождать ионы Ni²⁺, связывающие провоцирующие деструкцию в адгезионном слое гидроксид-ионы электролита в твердофазные соединения, тем самым обеспечивая образование на границе защищаемый материал–покрытие субфазы (нерастворимого твердого основания Ni(OH)₂ [уравнения (2), (3)], блокирующей начавшийся приток щелочи из электролита к межфазовой поверхности, тем самым барьерно защищая металлическую поверхность.



Коэффициенты ингибирования отслоения (Z_{disb}) прямолинейно зависят от значений pH начала растворения соответствующих гидроксидов, образующихся в результате массообмена микрорезервуара с внешней средой в ходе теста (рис. 4).

* *Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М: Москов. ун-т, 1982. С. 212.

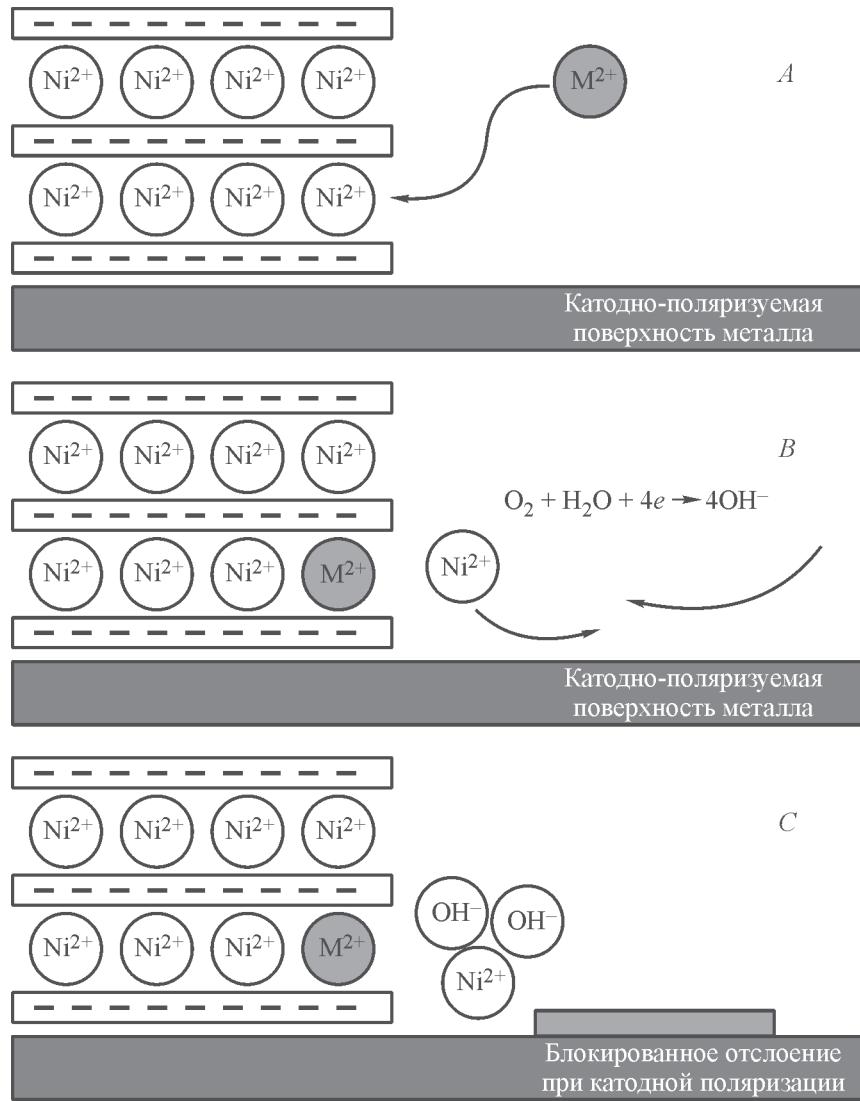


Рис. 3. Механизм ингибирования катодного отслаивания покрытия при введении ионообменного микрорезервуара (диатомитовой глины) с активным катионом.

A — самодиффузия внешних ионов в толще покрытия, *B* — ионный обмен в микрорезервуаре катионов электролита на активные защитные катионы и их высвобождение, *C* — связывание гидроксид-ионов электролита в нерастворимую твердую субфазу.

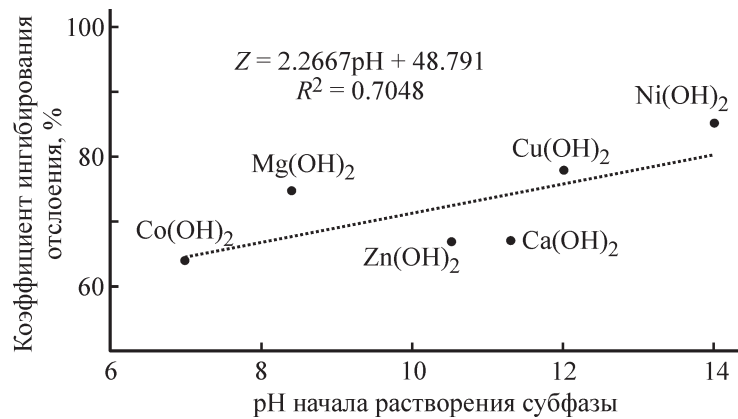


Рис. 4. Влияние pH начала растворения субфазы на коэффициент ингибирования отслоения.



Рис. 5. Фотоснимки изучаемых битумно-полимерных покрытий после процедуры теста катодного отслаивания (период экспозиции 10 сут) с введенным диатомитом в Na^+ -форме (а) и в Ni^+ -форме (б).

Наибольшая адгезионная стойкость достигается для наиболее устойчивой в щелочной среде субфазы. На рис. 5 приведены фотоснимки битумно-полимерного покрытия с введенным ионом никеля, показывающего наибольшее ингибирование отслоения. Гидроксид никеля обладает наибольшим рН начала растворения. Ингибирование отслоения для этой системы относительно исходной немодифицированной диатомитом составляет около 90%. Скорость отслоения зависит от природы испытываемой системы и субстрата, ее адгезионной стойкости и долговечности. Таким образом, адгезионная долговечность при введении диатомита в Ni^{2+} -форме возрастает в 10 раз.

Выводы

При введении в органическое связующее диатомитовой глины с противоионами металлов, образующих нерастворимые или малорастворимые гидроксиды, наблюдается повышение адгезионной стабильности получаемых композитов, при этом на степень ингибирования отслоения получаемых систем влияет природа противоиона в диатомитовом микрорезервуаре и зависящий от нее рН растворения соответствующего субфазного гидроксида. Блокирование притока щелочного раствора из электролита к межфазовой поверхности при образовании в разной степени нерастворимых оснований на границе субстрат–покрытие вероятнее для соединений, имеющих более высокую стабильность при высоком рН агрессивной внешней среды, что при прочих равных условиях дополнительно барьерно защищает металлическую поверхность в условиях «ячейки отслаивания».

Полученные результаты могут стать основой для дальнейшей разработки долговечных защитных покрытий в практике противокоррозионной защиты сталей и других черных металлов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке проекта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-43-230008 р_а. и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Н. Н. Петров, Н. Н. Буков — литературный обзор и формулировка цели исследования, планирование эксперимента; А. Б. Фурсина, Ю. Г. Петрова — апробация экспериментальных методик; А. С. Аловягина, Д. В. Грицун — модификация диатомита, подготовка поверхности стали, приготовление и нанесение покрытий; Ю. Г. Петрова — контроль качества получаемых покрытий, проведение теста катодного отслаивания; А. Б. Фурсина — статистическая обработка данных; текст статьи — Н. Н. Петров, Н. Н. Буков, А. Б. Фурсина (рисунки).

Информация об авторах

Петров Николай Николаевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2574-2695>

Аловягина (Шостенко) Анастасия Станиславовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-3084>

Гришун Дарья Валерьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2988-0158>

Петрова Юлия Геннадьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7364-5924>

Фурсина Ангелина Борисовна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5000-4403>

Буков Николай Николаевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-110X>

Список литературы

- [1] Momber A. W., Plagemann P., Stenzel V. The adhesion of corrosion protection coating systems for offshore wind power constructions after three years under offshore exposure // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016. V. 65. P. 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.11.011>
- [2] Jenkins A. T. A., Armstrong R. D. The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion // *Corros. Sci.* 1996. V. 38. N 7. P.1147–1157. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00009-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00009-1)
- [3] Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N. Highly efficient hybrid protective materials for technically complicated systems in natural aggressive conditions // *Handbook of Ecomaterials / Eds L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov. Springer, Cham, 2019. P. 3291–3301. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58*
- [4] Агинеи П. В., Александров Ю. В. Исследование критериев ЭХЗ в отслаивании изоляционного покрытия газопровода // *Территория НЕФТЕГАЗ.* 2010. № 2. С. 23–26.
- [5] Колотовский А. Н., Кузьбожев А. С., Агинеи П. В. Оценка поврежденности подземных трубопроводов на основе данных ВТД перед капитальным ремонтом изоляции // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе.* 2009. № 3. С. 31–35.
- [6] Пат. РФ 2325586 (опубл. 2008). Изоляционная битумно-полимерная мастика.
- [7] Mahdavi Fariba, Forsyth Maria, Tan Mike Y. J. Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: An overview of major obstacles and innovations: Review // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 105. P. 163–175. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.034>
- [8] Self-healing properties of new surface treatments / Eds L. Fedrizzi, W. Fürbeth, F. Montemor. Frankfurt: European Federation of Corrosion and The Institute of Materials by Maney Publishing, 2011. P. 20–26.
- [9] Scholz F., Kahlert H. The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualization in logarithmic diagrams // *ChemTexts.* 2015. V. 1. N 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0006-0>