

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 667.637.2

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ ФОРМЫ ВВОДИМОГО ДИАТОМИТА НА КАТОДНОЕ ОТСЛАИВАНИЕ БИТУМНО-ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

© 2020 г. Н. Н. Петров^{1,2,*}, А. С. Аловягина², М. Н. Михеев¹,
Н. Н. Буков², В. Т. Панюшкин²

¹ООО “Интеллектуальные композиционные решения”, Краснодар, Россия

²ФГБОУ ВПО “Кубанский государственный университет”, Факультет химии и высоких технологий,
Краснодар, Россия

*e-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в редакцию 23.06.2018 г.

После доработки 26.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Изучено влияние вводимого в качестве активного наполнителя диатомита в никель 2(+) и натрий (+) ионных формах на адгезионную стойкость битумно-диатомитовых защитных систем при их катодной поляризации. Показано существенное влияние вводимой диатомитовой глины, способа ее активации и ее ионной формы на катодное отслаивание, и как следствие адгезионную долговечность битумно-полимерных защитных покрытий при их катодной поляризации. Данный эффект может быть использован при создании защитных противокоррозионных покрытий с повышенной долговечностью.

Ключевые слова: диатомит, ион никеля, битумно-полимерное покрытие, катодное отслаивание, противокоррозионная защита, долговечность

DOI: 10.31857/S0044185620030274

ВВЕДЕНИЕ

Торможение коррозионных процессов металлов под различными покрытиями и практическая простота их применения обусловила широкое применение различных покрытий для противокоррозионной защиты. Надежность адгезионной связи субстрата с покрытием в данном случае во многом определяет эффективность их противокоррозионной защиты.

Одними из сложных объектов для противокоррозионной защиты являются подземные магистральные трубопроводы [1, 2]. На сегодняшний день задача их противокоррозионной защиты решается совместным действием гидроизоляционных покрытий, препятствующих доступу коррозионных агентов к металлу трубы и электрохимической защиты, работающей при наличии дефектов и повреждений покрытия. Однако, обзор работ, посвященных оценке действия катодной защиты в щелевом элементе, в том числе, смоделированном на реальных моделях трубопроводов, показывает, что потенциал станции катодной защиты поддерживается на необходимом уровне только в устье отслаивания покрытия. С удалением от устья более чем на 50–100 мм, наложенный потенциал резко падает и не соответствует требованиям защиты, тем самым не обеспечивая противокорро-

зионную защиту металла труб [4, 5]. Опыт эксплуатации магистральных газопроводов показывает, что несмотря на практически 100%-ную защищенность трубопроводов от коррозии по протяженности средствами электрохимической защиты (ЭХЗ), около 90% всех выявляемых средствами диагностики повреждений являются повреждениями коррозионного характера, расположенными в отслаиваниях гидроизоляционных покрытий [3–5].

Широко применяемыми покрытиями являются различные битумно-полимерные покрытия, обеспечивающие гидроизоляцию стальных трубопроводов. Согласно [6] используют битумно-полимерные мастики в качестве адгезионно-связывающего и армированного стеклотканью слоя в двухслойном защитном пакете с защитной термоусаживающейся пленкой, наносимой выше температуры текучести.

Многолетняя практика эксплуатации известных изоляционных битумных и битумно-полимерных покрытий трубопроводов свидетельствует о том, что физическая природа адгезионных связей покрытия с металлом не может обеспечить их сохранение в течение длительного срока. При применении данных покрытий в условиях катодной поляризации существенным фактом ослабления эффективности, приводящим к выше перечис-

Таблица 1. Химический состав используемой диатомитовой глины

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	Rb ₂ O	ТОЕ*, мг экв/г
мас. %								
83.6	9.18	4.06	1.28	0.58	0.84	0.44	0.013	1.06

* ТОЕ – теоретическая обменная емкость.

ленным проблемам, является их высокое катодное отслаивание. При этом начинается проникновение электролита под отслаивающееся покрытие и анодное растворение металла с проникновением в отслоившийся дефект катодно восстанавливающегося кислорода. Щелочная среда, формирующаяся в этом коррозионном элементе, способствует отслоению покрытия за счет растворения слоя амфотерных оксидов, распада полимера, и гидролиза межфазных адгезионных связей, что в итоге существенно уменьшает эффективность защиты и приводит к образованию коррозионных очагов [7, 8].

В последнее время развивается подход к получению защитных материалов с самовосстанавливающейся адгезионной связью. При этом термин “самовосстановление” означает самовосстановление исходных свойств поврежденного материала, повреждение в котором индуцировано внешними факторами или внутренними напряжениями.

Существует два подхода к восстановлению: первый – за счет инкапсулирования включений с повышенной плотностью лечащего материала, второй – за счет взаимодействия активных фазовых элементов материала покрытия с исходными или индуцированными соединениями внешней агрессивной среды. Однако независимо от пути “самовосстановления” конечным продуктом будет новая когезионно совместимая фаза на межфазной границе субстрат/покрытие [9, 10].

Перспективной системой здесь, как показано в работе [11] является сопряженная система катионообменник–ион никеля(2+). В отличие от ионов других металлов ион никеля может образовывать стабильные даже в сильнощелочной среде (что актуально при катодной поляризации) твердые нерастворимые гидроокиси.

Таким образом, исходя из вышеизложенного целью настоящей работы является изучение адгезионного поведения при катодной поляризации битумно-диатомитовых защитных композитов, где будет варьироваться ионная форма недорогого природного ионообменного материала – диатомитовой глины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемые материалы. Объектами исследований являлись: порошок природной диатомито-

вой глины месторождения в Московской области (производство АО “Базальтопластик”, Россия) и ее активированные и модифицированные образцы; битумное связующее и полиэтиленовая пленка (толщиной 1 мм) образующие двуслойное битумно-полимерное покрытие (производство АО “Делан”, Россия) [6]; двуслойные покрытия на основеготавливаемых по ниже описанной методике битумно-диатомитовых связующих.

Химический состав используемой глины полученный методом рентгено-флуоресцентного анализа на приборе EDX-800HS2 (Shimadzu) представлен в табл. 1, а табл. 2 представлены характеристики используемого битумного связующего.

Активация диатомитовой глины. Известно [12, 13], что глинистые материалы достаточно активны в естественном состоянии, но большую часть из них целесообразно активировать химическим способом для увеличения и регулирования их ионообменных характеристик. В настоящей работе для активации использовали 5 мас. % водные растворы следующих соединений приготовленные из реагентов квалификации х. ч.: NaOH, NaCl и Na₂CO₃. На 100 г глины использовали 400 см³ соответствующего раствора при выстаивании при температуре окружающего воздуха в течение 7 сут. После этого отфильтровывали глину и фильтрат промывали 5-ти кратным избытком дистиллированной воды.

Для оценки влияния процедуры активации, после ее проведения, отбирали пробы глинистой суспензии, высушивали ее до воздушно-сухого состояния, определяли влажность полученной глины и ее статическую обменную емкость (СОЕ, мг экв/г), которую определяли методом обратного кислотно-основного титрования [14] после перевода глины в кислую форму 1 М раствором серной кислоты. Были получены следующие результаты СОЕ: нативная глина (не активированная) – 0.33 ± 0.02; NaOH – 0.55 ± 0.03; Na₂CO₃ – 0.63 ± 0.03; NaCl – 0.70 ± 0.04 мг экв/г.

Перевод глины в Ni(2+)-ионную форму. Диатомитовую глину после процедуры активации (за исключением нативной) помещали в 5 мас. % водный солевой раствор сульфата никеля при объемном соотношении глина : раствор 1 : 4 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 сут, после этого глинистую суспензию отфиль-

Таблица 2. Характеристики используемого битумного компаунда [6]

№ п/п	Наименование показателя	Значения	Нормативный документ на метод измерения
1	Внешний вид	Однородная масса черного цвета без визуально–наблюдаемых включений и посторонних частиц	ТУ 5775-004-32989231-2010 П. 5.2.
2	Температура размягчения, °С	100 ± 5	ГОСТ 11506
3	Глубина проникания иглы 0.1 мм, при температуре 23 ± 2°С	25 ± 5	ГОСТ 11501
4	Растяжимость (дуктильность) при температуре 23 ± 2°С, см, не менее	4	ГОСТ 11505
5	Температура хрупкости °С, не выше	–20	ГОСТ 11507
6	Адгезионная прочность покрытия через сутки после нанесения:		
	Методом сдвига (МПа) при 23 ± 2°С, не менее	0.2	ТУ 5775-004-32989231-2010 П.п. 5.8 – 5.9.
	Методом отслаивания (Н/см), при 23 ± 2°С, не менее	30.0	

травывали и промывали 5-ти кратным избытком дистиллированной воды.

Для контроля количественности процесса ионного замещения, после процедуры описанной выше, полученный диатомит анализировали на содержание подвижного иона никеля 2(+). Для этого навеску ионита помещали в 1 М раствор серной кислоты и выстаивали при легком перемешивании 5 ч, затем отбирали аликвоту и фотометрировали ее при длине волны 540 нм. По полученной заранее калибровочной зависимости находили концентрацию никель(2+) в полученном растворе, а затем пересчитывали на содержание в фазе диатомита. Меру количественности процесса замещения (замещенность) определяли по формуле:

$$\omega = \frac{ZC_{Ni}}{COE} \times 100\%, \quad (1)$$

где COE – статическая обменная емкость ионита, мг экв/г, Z – заряд подвижного иона (для иона никеля – 2), C_{Ni} – найденное содержание никеля, ммоль/г.

Полученные значения замещенности для всех образцов диатомитовой глины находились в интервале $98 \pm 4\%$.

Приготовление битумно-диатомитового связующего. Осуществляли смешивание предварительно подготовленного порошка глины (в Na^+ - или Ni^{2+} -форме) с битумным компаундом при температуре текучести битума в заранее подобранных условиях, обеспечивающих однородность распределения наполнителя в полимерной матрице (рис. 1а, 1б). При этом наполнитель вводился в мак-

симально возможной концентрации (10 мас. %) обеспечивающей неизменность начальных физико-механических характеристик битума.

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

Нанесение покрытия на сталь. На предварительно подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Ст. 3, Россия) подогретые до температуры $100 \pm 20^\circ\text{C}$ наносили изучаемый битумный расплав толщиной 1–2 мм (температура расплава 180–190°С) 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 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ в условиях открытой атмосферы в течении 3-х сут, а затем проводили процедуру по

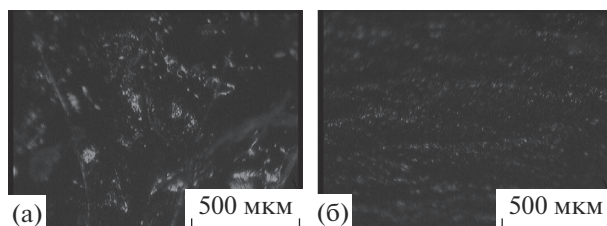


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза изучаемых битумных связующих (ИК-микроскоп с оптической визуализацией Hyperion 2000, Bruker).

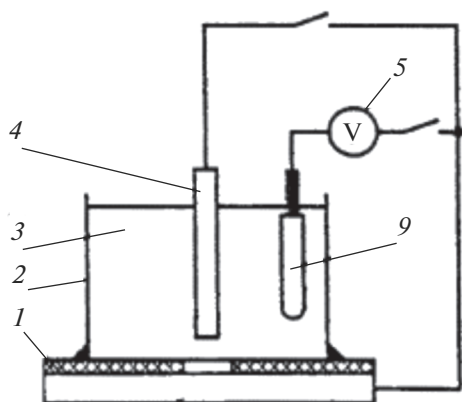


Рис. 2. Схема проведения испытания образцов покрытий на пластинах для определения площади катодного отслаивания. 1 – пластина испытуемый образец, 2 – труба из полиэтилена, 3 – электролит, 4 – магниевый анод, 5 – вольтметр, 9 – электрод сравнения.

определению их стойкости к катодному отслаиванию.

Определение катодного отслаивания образцов.

Испытания проводили по методике, изложенной в ГОСТ 51164-98 (Россия). Для этого собирали ячейку, изображенную на рис. 2. В центре образца в изучаемом защитном покрытии сверлили цилиндрическое отверстие диаметром 0.6 см до образования в металле конического углубления. На пластину с помощью пластилина устанавливали трубу из полиэтилена таким образом, чтобы ось трубы совпала с центром высверленного в покрытии отверстия. Далее в трубу заливали электролит (раствор хлористого натрия) до уровня 50 мм от поверхности покрытия. Образец с помощью проводов соединяли с магниевым анодом, как показано на рис. 2. При этом на образце устанавливали потенциал минус 1.35–минус 1.45 В по хлорсеребряному электроду сравнения. Образцы выдерживали в растворе электролита под действием наложенного катодного тока в течение 30 дней при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$. Периодически через каждые 7 дней испытаний производили замену раствора электролита. По окончании испытаний образец с покрытием демонтировали, промывали водой и вытирали ветошью. Площадь отслоившегося участка покрытия оголяли, осторожно поддевая и срезая покрытие скальпелем. Площадь отслаивания переводили на кальку, а затем вычисляли методом взвешивания. Относительная погрешность определения при этом не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение адгезионной долговечности материалов, в том числе, в условиях катодной поляриза-

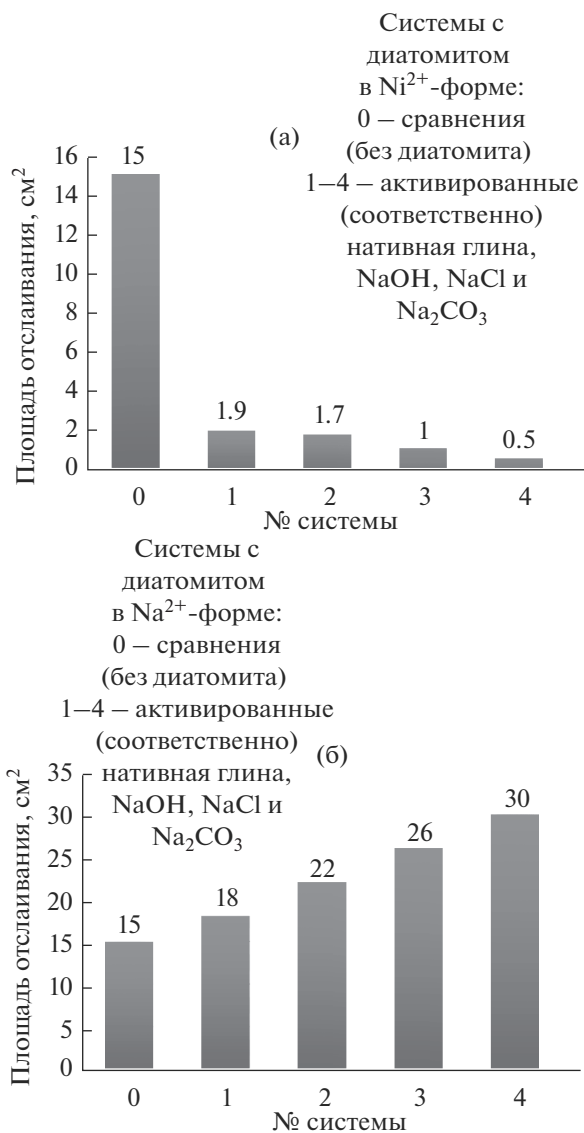


Рис. 3. Результаты теста катодного отслаивания ($n = 3$, $P = 0.95$).

ции проводилось с помощью теста на катодное отслаивание. Данный метод хорошо имитирует реальные условия жизненного цикла покрытия [15–18]. При этом скорость отслоения зависит от природы испытываемой системы и ее адгезионной стойкости, и, долговечности.

Полученные экспериментальные данные по отслаиванию приведены на рис. 3а, 3б. Общей тенденцией при переходе вводимого диатомита из Na^+ - в Ni^{2+} -форму является существенное уменьшение площади отслаивания изучаемых систем. Причем, наибольшая (в Na^+ -форме) и наименьшая (в Ni^{2+} -форме) величина отслаивания наблюдаются для диатомита, активированного NaCl и имеющего наибольшую COE. Ингибирование отслаивания относительно исходного

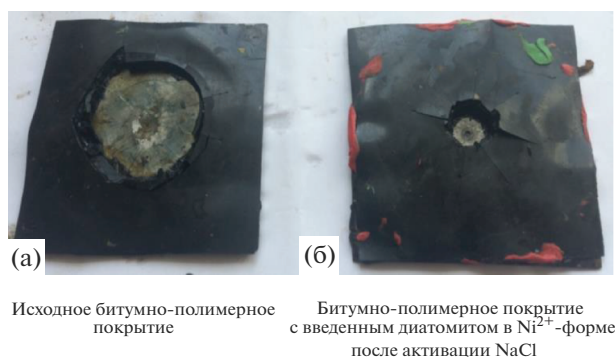


Рис. 4. Фотоснимки изучаемых битумно-полимерных покрытий.

битумно-полимерного покрытия составляет 97% (рис. 4), тогда как для системы с диатомитом в Na^+ -форме наблюдаемое промотирование составляет 200%.

С целью сопоставления величин отслаивания и ионообменных свойств вводимого в битум диатомита по формуле (2) нами рассчитано количество обменных ионов, приходящихся на мм^3 связующего.

$$C_{ion} = \frac{\sigma COE}{Z\rho}, \quad (2)$$

где C_{ion} – содержание подвижных обменных ионов в объеме связующего, $\text{мкмоль}/\text{мм}^3$, σ – массовая доля диатомита, м. ч., Z – заряд подвижного иона, ρ – плотность материала, $\text{г}/\text{см}^3$.

Полученные зависимости представлены на рис. 5а, 5б. Как видно, в обоих случаях площадь отслоившегося покрытия не имеет прямолинейной зависимости от величин содержания подвижных обменных ионов в объеме битумного связующего. В диапазоне от 0.015 до 0.025 $\text{мкмоль}/\text{мм}^3$ иона никеля (от 0.03 до 0.042 для иона натрия) она практически постоянна, однако при дальнейшем росте содержания подвижного Ni^{2+} или подвижного Na^+ , обусловленной активацией материала, площадь отслаивания битум-неорганической композиции имеет тенденцию к снижению (в Na^+ -форме к повышению).

Полученные зависимости (рис. б) объясняются нами следующим образом. Ионы натрия, введенные в диатомит, способствуют тому, что щелочь, образованная при взаимодействии кислорода с водой в результате катодной поляризации, проникает сквозь толщу покрытия и не образует нерастворимой фазы, которая блокировала бы маскобмен и деструкцию в адгезионном слое, в то время как ионный обмен наполнителя, переведенного в Ni -форму, с внешним электролитом обуславливает подавление отслаивания за счет образования на адгезионном слое нерастворимо-

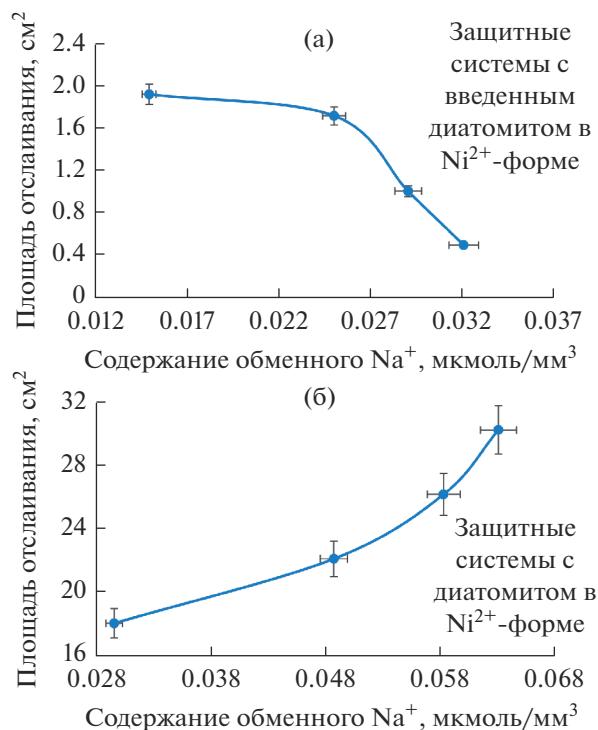
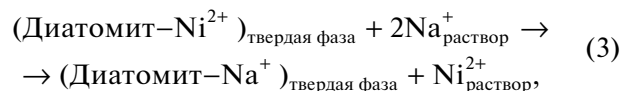


Рис. 5. Зависимость стойкости покрытия от содержания подвижных ионов в объеме связующего.

го твердого основания $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (уравнения (3), (4)) которое блокирует негативную электрохимическую реакцию и дополнительно защищает металлическую поверхность.



Таким образом, внедрение в практику противокоррозионной защиты покрытий, содержащих ионообменные микрорезервуары (на примере диатомитовой глины в Ni^{2+} -форме) позволяет предотвратить катодное отслаивание битумно-полимерных и других покрытий, существенно увеличить срок его службы с одновременным увеличением долговечности адгезионной связи с металлической поверхностью и, как следствие, повысить надежность и эффективность противокоррозионной защиты металлических (стальных) конструкций, находящейся под активной катодной противокоррозионной защитой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано существенное влияние вводимой диатомитовой глины, способа ее активации и ее ионной формы на катодное отслаивание, и как следствие адгезионную долговечность битумно-

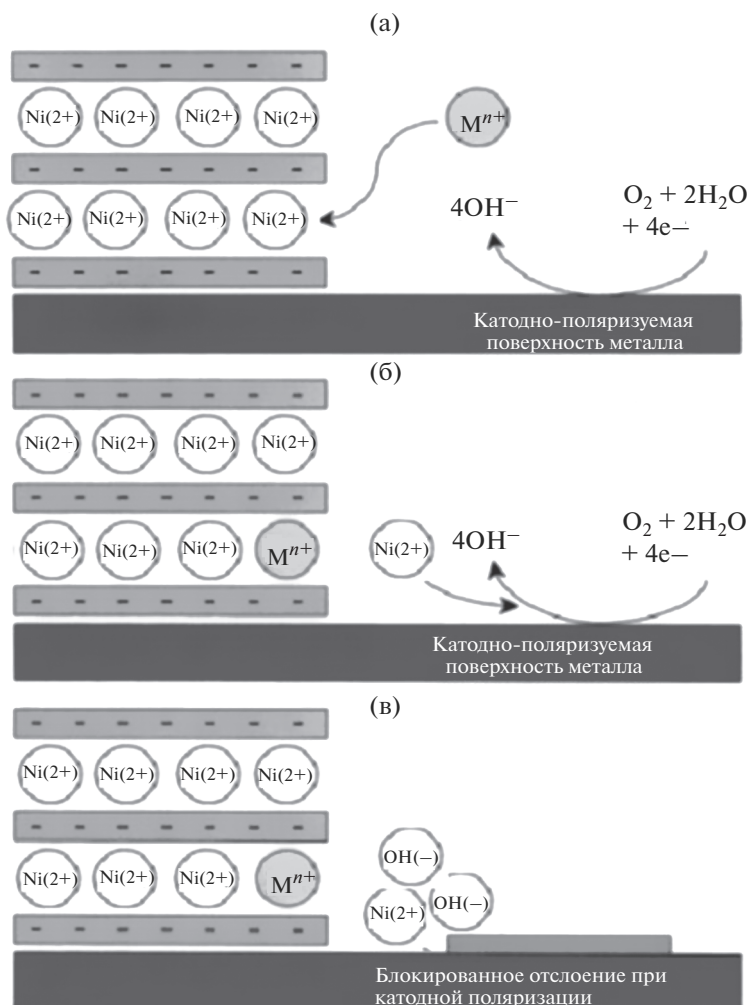


Рис. 6. Механизм связывания агрессивных ионов внешней среды ионообменным микрорезервуаром (диатомитовой глиной) в Ni^{2+} -форме на границе покрытие/субстрат, (а) самодиффузия внешних ионов в толще покрытия, (б) ионный обмен в микрорезервуаре и высвобождение иона никеля 2(+), (в) связывание внешней щелочи в нерастворимую твердую фазу.

полимерных защитных покрытий при их катодной поляризации. Данный эффект может быть использован при создании защитных противокоррозионных покрытий с повышенной долговечностью.

Данная работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского госуниверситета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колотовский А.Н., Кузьбожев А.С., Агинец П.В. и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. № 3. С. 26–30.
2. Maocheng Yan, Shuang Yang, Cheng Sun, Jin Xu, Tangqing Wu, Wei Ke // Corrosion Science. 2015. V. 93. P. 27–38.
3. Агинец П.В., Александров Ю.В. // “Территория НЕФТЕГАЗ”. 2010. № 2. С. 23–26.
4. Колотовский А.Н., Кузьбожев А.С., Агинец П.В. и др. // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2009. № 3. С. 31–35.
5. Кузьбожев А.С., Агинец П.В., Александров Ю.В., Глотов И.В. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 6. С. 21–25.
6. Арабей А.Б. и др. Патент RU2325586, Изоляционная битумно-полимерная мастика, опубл. 27.05.2008.
7. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Филимонов В.А. // Нефтегазовое дело. 2010. С. 1–9.
8. Williams G., McMurray H.N., Loveridge M.J. // Electrochimica Acta. 2010. V. 55. P. 1740–1748.
9. Lorenzo Fedrizzi, Wolfram Fürbeth, Fátima Montemor. Self-healing properties of new surface treatments. Published by Maney Publishing on behalf of the European Federation of Corrosion and The Institute of Materials, Minerals & Mining, 2011. 305 с.

10. *Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N.* Highly Efficient Hybrid Protective Materials for Technically Complicated Systems in Natural Aggressive Conditions. In: Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. (eds) Handbook of Ecomaterials. Springer. Cham. 2017. P. 1–61.
11. *Petrov N.N., Koval T.V., Shel'deshov N.V., Bukov N.N.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 1. P. 133–138.
12. *Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A.* // Bioresource. Technol. 2008. V. 99. P. 3935–3948.
13. *Везенцев А.И., Королькова С.В., Воловичева Н.А., Худякова С.В.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 6. С. 830–834.
14. *Полянский Н.Г.* Методы исследования ионитов / Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. // М.: Химия, 1976. 208 с.
15. *Chen J., Bull S.* // J. Physics D: Applied Physics. 2011. V. 44. P. 3.
16. *Guedes Soares C., Garbatov Y., Zayed A.* // Corrosion Engineering, Science and Technology. 2011. V. 46. P. 524–541.
17. *Nguyen T., Hubbard J.B., McFadden G.B.* // The J. Coatings Technology. 1991. V. 63. P. 43–52.
18. *Старостина И.А.* Кислотно-основные взаимодействия и адгезия в металлполимерных системах / Старостина И.А., Стоянов О.В. // Монография / КГТУ. Казань, 2010. 195 с.