

# 62

И.Ф. Гладких, Н.М. Черкасов, В.И. Сергеев

## Особенности защитных свойств асмолла, полученного из различных исходных материалов

Расширение областей применения асмолла как изоляционного материала, в том числе и в газопроводном транспорте, потребовало повысить объем его выпуска. С этой целью проведен поиск нового сырья с учетом сохранения специфики защитных и эксплуатационных свойств асмолла, а также продолжено изучение механизма защитного действия асмолла.

Напомним, что асмолл получается по одновременно протекающим реакциям поликонденсации и сульфирования асфальта пропановой деасфальтизации с олигоизопреновой фракцией в присутствии серной кислоты, которая играет роль катализатора и сульфорирующего агента [1]. Фракция олигоизопренов является кубовым остатком производства изопрена, получаемого экстракцией изопрена диметилформамидом по методу фирмы Шелл. Техническое название этого продукта – КОРД, который выпускается по ТУ 38.303-05-43-94. КОРД является вязким продуктом с температурой размягчения 38–40 °С. Применение его в технологическом процессе получения асмолла связано с высокой трудоемкостью и энергозатратами. Аналогичным химическим составом обладают абсорбенты нескольких марок по ТУ 38.103 349-85 и ТУ 2411-019-73776139-2009 (марка А-2). Абсорбенты представляют собой раствор олигоизопренов с температурой начала кипения от 140 до 80 °С. Эти продукты были опробованы в качестве одного из компонентов процесса синтеза асмолла.

**Таблица 1. Сравнение свойств асмола, изготовленного из различного исходного сырья (лабораторные данные)**

Показатели	Содержание, %			
	КОРД	абсорбент А-2		
		7,5	5	2
Температура размягчения по КиШ, °С	101	94	130	113
Глубина проникания иглы при 25 °С (пенетрация), 0,1 мм	23	21	17	12
Температура хрупкости по Фраусу, °С	минус 12	минус 8	минус 10	минус 8
Адгезионная прочность на сдвиг при 20 °С, МПа	0,36	0,39	0,46	0,42
Площадь отслаивания покрытия при катодной поляризации при 20 °С, см <sup>2</sup>	2,34	3,39	-	2,44

Условия протекания химической реакции получения асмола сохранили прежние [1]. Реакция проходила в три стадии. На первой стадии проводилось смешение битума и абсорбента в течение 1–2 часов при температуре 90–100 °С. На второй стадии прикапывалось расчетное количество серной кислоты в течение 3–4 часов при температуре 130–140 °С. На третьей стадии проходила стабилизация готового продукта при 150 °С в течение 4 часов.

В таблице 1 приведены сравнительные физико-механические характеристики асмолов, полученных при различных концентрациях абсорбента А-2 и КОРДа. Как следует из экспериментальных данных таблицы 1, при равной концентрации КОРДа и абсорбента свойства асмолов близки. Уменьшение количества абсорбента приводит к увеличению температуры размягчения асмола при одновременном повышении его температуры хрупкости. Предварительно определены защитные свойства асмола на КОРДе и на абсорбенте, которые, согласно таблице 1, примерно одинаковы: при равных концентрациях КОРДа и абсорбента площадь отслаивания асмольного покрытия при катодной поляризации составляет 2,34 и 2,44 см<sup>2</sup> соответственно. Однако учитывая, что абсорбент является раствором, количество функциональных групп в готовом продукте должно быть несколько ниже, чем в асмоле, полученном в присутствии компонента КОРД.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры асмолов, полученных на КОРДе и абсорбенте. ИК-спектры асмолов были сняты на ИК-спектрофотометре Srescord 75 IR в виде пленок на пластине КВг. Как следует из анализа рисунка 1, ИК-спектры асмолов на КОРДе и абсорбенте идентичны. В обеих случаях в области 1000–1300 см<sup>-1</sup> наблюдается группа полос, обусловленная наличием сульфоксидных, сульфоновых и сульфокислотных групп, что хорошо согласуется с ранее опубликованными данными [2].

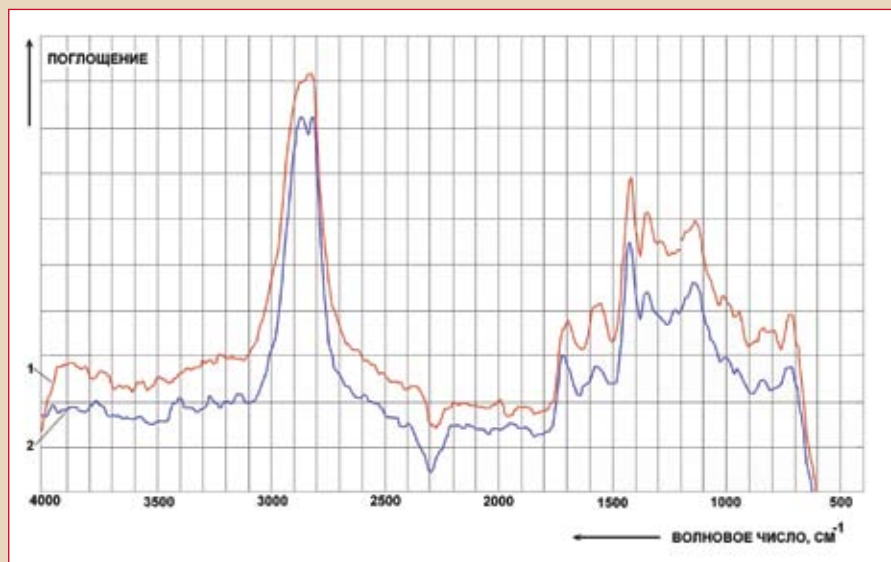
Качественно анализируя ИК-спектры асмолов, полученных из абсорбентов различных марок (рис. 2), можно также

с уверенностью сказать об идентичности всех асмолов, независимо от марки абсорбента. Однако в асмоле из абсорбента 50/370 наблюдается наличие дополнительной полосы 3250 см<sup>-1</sup>. В этой области возможно поглощение таких структурных групп, как NH или OH, а также амидаминов, солей аммония.

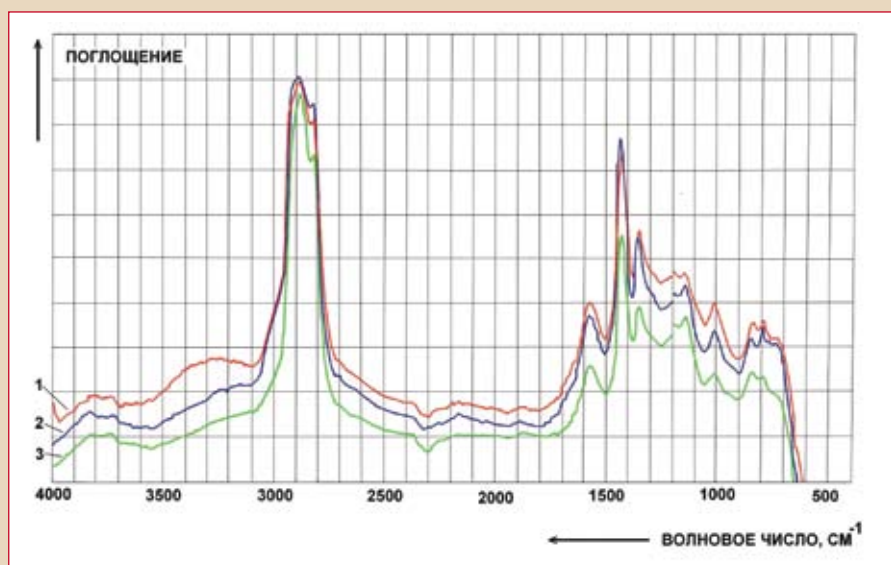
Промышленный выпуск асмола на абсорбенте А-2, как наиболее доступном

продукте, показывает стабильность физико-механических свойств антикоррозионного материала, что подтверждается данными таблицы 2.

Свойства изоляционных лент ЛИАМ и АРМАС, полученных с использованием асмола на абсорбенте А-2, являются также стабильными (табл. 3) и не отличаются от свойств лент, полученных с использованием асмола на КОРДе.



**Рис. 1 ИК-спектры асмолов, полученных с использованием КОРДа (1) и абсорбента (2)**



**Рис. 2. ИК-спектры асмольных мастик, полученных с использованием абсорбентов различных марок: 1 – абсорбент 50/370; 2 – абсорбент А-2; 3 – абсорбент Н**

## ПОКРЫТИЯ

Таблица 2. Сравнение свойств асмола (промышленный выпуск) (содержание абсорбента А-2 – 4,0–4,5%)

Показатели	Партия № 77	Партия № 79	Партия № 91
Температура размягчения по КиШ, °С	80	85	78
Глубина проникания иглы при 25 °С (пенетрация), 0,1 мм	27	24	27
Температура хрупкости по Фраасу, °С	минус 16	минус 14	минус 13
Адгезионная прочность на сдвиг при 20 °С, МПа	0,270	0,298	0,272
Водопоглощение через 24 ч, %	0,23	0,16	0,17
Растяжимость при 25 °С, см	5,6	6,0	5,8

Таблица 3. Сравнение показателей лент ЛИАМ, АРМАС марок «З» (зимняя), «Л» (летняя), произведенных с использованием разных асмолов

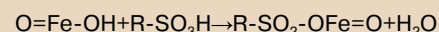
Показатели	ЛИАМ				АРМАС		
	КОРД		абсорбент А-2		КОРД	абсорбент А-2	
	«З»	«Л»	«З»	«Л»	«З»	«З»	«Л»
Температура размягчения мастичного слоя ленты по КиШ, °С	78	83	82	72	79	79	70
Гибкость ленты. Отсутствие трещин, разрывов, отслоений от основы при температуре, °С	(–20)	(0)	(–20)	(0)	(–20)	(–20)	(–5)
Адгезия ленты методом отслаивания, Н/см: • к металлу • в нахлесте	22,9 16,0	29,0 23,0	27,2 24,0	24,0 22,3	-	-	-
Адгезия ленты методом сдвига, МПа	-	-	-	-	0,15	0,21	0,20

Исследования последних лет, опубликованные в ряде работ [3–8], свидетельствуют о том, что асмола является чрезвычайно эффективным протектором коррозии стальных труб.

Известно, что протекание процесса коррозии определяется однонаправленным действием нескольких факторов, которые приводят к возникновению энергетической неоднородности поверхности корродируемого металла – градиента электродных потенциалов [9]. Распределение тока по поверхности корродируемого металла определяется свойствами электролитного раствора – его рассеивающей способностью. Чем ниже рассеивающая способность электролита, тем сильнее различие в плотностях коррозионных токов на различных участках корродирующей поверхности [9]. Можно справедливо предположить, что изменить, а может быть, и предотвратить возникновение и развитие процесса коррозии возможно, увеличивая рассеивающую способность электролита

путем использования бифункциональных покрытий, которыми являются асмольные покрытия, обладающие электронно-донорно-акцепторными свойствами. Сульфокислотные группы  $\text{SO}_3\text{H}$  асмола обладают кислотными свойствами, в то же время азотсодержащие – основными акцепторными свойствами. Селективно сорбируясь на разнопотенциальных участках поверхности металла, они тем самым способны выравнять их энергетический профиль. Это приведет к снижению разности потенциалов анодных и катодных участков корродирующей поверхности металла, что вызовет замедление или полное прекращение электрохимической коррозии. Отметим, что имеющиеся в составе асмола сульфокислоты будут растворять неизбежно присутствующие на поверхности металла продукты коррозии. Это, с одной стороны, улучшает адгезию покрытия к поверхности металла, а с другой – снижает локальные плотности коррозионных токов [9].

Сказанное выше является в большей степени гипотезой, чем теорией. Но эта гипотеза построена на солидной базе экспериментальных данных. Вероятно, что при нанесении асмола на поверхность металла имеет место ориентация и контакт сульфогруппы с продуктами коррозии металла, который сопровождается химическим преобразованием ржавчины в хорошо защищающий поверхностный слой труднорастворимых железных солей сульфокислот:



Именно такое химическое травление металла улучшает адгезию асмола к поверхности металла.

Сорбция электронно-донорно-акцепторных функциональных групп асмола способствует изменению кристаллической решетки поверхностного внутреннего слоя металла.

В работах [7–8] высокая активность асмола как протектора коррозии объ-

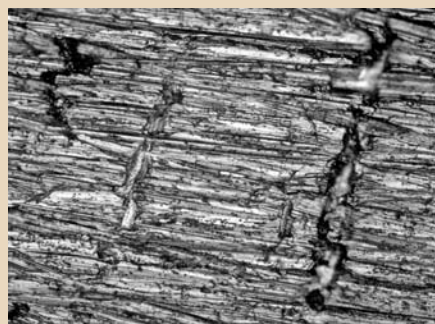


Рис. 3а. Поверхность образца после выдержки в растворе битума



Рис. 3б. Поверхность образца после выдержки в растворе асмола на основе КОРДА

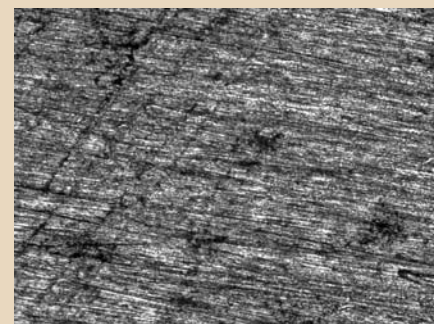


Рис. 3в. Поверхность образца после выдержки в растворе асмола на основе абсорбента А-2

ясняется следующим образом. Функциональные сильно полярные группы асмола вступают в реакцию с ионом трехвалентного железа, и в результате происходит растворение  $Fe_2O_3$ . Это препятствует увеличению толщины оксидной пленки, и на поверхности образуется тонкая пленка двухвалентного железа  $FeO$ . Поскольку периоды решеток у железа и  $FeO$  не совпадают, происходит микродеформация железа, причем решетка железа оказывается растянутой. Таким образом, создаются условия для растворения цементита в феррите с образованием раствора замещения. Другой возможный механизм уменьшения содержания перлита в приповерхностных слоях заключается в следующем. Трехвалентные ионы железа, растворенные в асмоле, взаимодействуют с бензолными кольцами и восстанавливаются до атомов. Атомы железа диффундируют в асмоле и оседают на поверхности металла совместно с атомами углерода. В любом случае, вследствие искажения кристаллической решетки энергия атомов повышается, и разница между энергией атомов в теле зерен и на границах зерен снижается. Тем самым химические потенциалы атомов выравниваются, и растёт коррозионная стойкость материала. Такое поведение асмола, который при нанесении на поверхность создает условия для изменения химического состава трубы и роста коррозионной стойкости металла, позволяет причислить данный материал к эффективным протекторам коррозии.

Для проверки этой гипотезы и для оценки активности асмолов различного вида был поставлен следующий эксперимент. Пластины из стали 20 были зачищены наждачной бумагой и помещены в 30%-ные растворы битума и асмолов разных типов в нефрасе.



**Рис. 4а. Структура стали вблизи поверхности образца после выдержки в асмоле на основе абсорбента А-2**

Как видно из рисунков 3а, 3б и 3в, выдержка в растворе битума не изменила поверхности пластины, тогда как после выдержки в растворах различных асмолов произошло подтравливание поверхности.

Для выяснения природы изменения структурных изменений на поверхности пластин после выдержки в различных асмолах был проведен следующий эксперимент. Пластины из стали 20 были попарно помещены в 30%-ные растворы асмолов в нефрасе. К пластинам прикладывалось напряжение 1,5 В. Часть пластин зачищали от ржавчины, а часть помещали в растворы незачищенными. После 30-суточной выдержки растворы асмолов смывали нефрасом, после чего проводили металлографические исследования.

В исходном состоянии, до обработки асмолами, состав материала соответствует ГОСТ 1050-88, что подтверждено микрорентгеноспектральным анализом.

Установлено, что после выдержки в растворах асмола травимость образцов в приповерхностных слоях изменилась (рис. 4а и 4б), что совпадает с ре-



**Рис. 4б. Структура стали вблизи поверхности образца после выдержки в асмоле на основе КОРД**

зультатами, полученными в [7]. При этом в приповерхностных слоях не наблюдаются колонии перлита, характерные для стали 20. Вместе с тем, в отличие от данных [7], в приповерхностных слоях не обнаружено существенного повышения концентрации кремния и алюминия, что, возможно, вызвано меньшей выдержкой в асмоле. В то же время в приповерхностных слоях снизилось содержание углерода.

Представленные данные свидетельствуют о том, что вне зависимости от того, какой из материалов – КОРД или абсорбент – использовался для синтеза асмола, полученный продукт обладает аналогичными свойствами.



**ООО НИЦ «ПОИСК»**  
**450049, РБ, г. Уфа,**  
**ул. Новоженова, д. 86, а/я 8**  
**Тел.: 8 (347) 284-35-53, 284-82-23**  
**E-mail: srcpoisk@ufanet.ru**  
**www.srcpoisk.ru**

#### Литература:

1. Патент РФ №2074224. Способ получения антикоррозионного материала / Гладких И.Ф., Пестриков С.В., Черкасов Н.М., Субаев И.У., Алексеев В.С. // Изобретение, полезные модели. – Бюлл. №6, 27.02.1997.
2. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Гумеров К.М., И.У. Субаев. «Асмол» и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов. – М.: Недра, 2005. 155 с.
3. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Загретдинова Н.М., Гумеров К.М., Ямалеев К.М. Воздействие «Асмола» на поверхность металла труб в условиях подземных трубопроводов // «Практика противокоррозионной защиты», 2005. № 4. С. 7–16.
4. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Загретдинова Н.М., Гумеров К.М., Ямалеев К.М. Исследование воздействия «Асмола» на механические свойства металла труб магистральных газопроводов // «Газовая промышленность», 2006. № 6. С. 62–66.
5. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Гумеров К.М., Субаев А.И., Загретдинова Н.М. Исследование физико-механических, защитных и технологических свойств изоляционной ленты ЛИАМ / «Коррозия Территории НЕФТЕГАЗ», 2007. № 1. С. 44–49.
6. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Загретдинова Н.М., Гумеров К.М. Инновационный подход к повышению надежности изоляционного покрытия трубопроводов // «Коррозия Территории НЕФТЕГАЗ», 2007. №3. С. 24–29.
7. Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Филимонов В.А., Сергеев В.И. Новое изоляционное покрытие для ремонта магистральных трубопроводов // «Нефтегазовое дело», том 8, № 2. С. 85–89.
8. Черкасов Н.М. Новый подход к защите магистральных газопроводов от коррозии с использованием нанотехнологий // Научно-технический сборник «Транспорт и подземное хранение газа», 2010. № 3. С. 32–41.
9. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.