

МНОГОБАРЬЕРНАЯ АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛАМИ НА ОСНОВЕ АСМОЛА

Н.М. Черкасов, к.т.н., генеральный директор; И.Ф. Гладких, д.т.н., директор по технологии; В.А. Филимонов, инженер-технолог 1-й категории, ООО «Научно-исследовательский центр «Поиск»

Анализ проблемы эксплуатации магистральных трубопроводов показывает, что к числу основных причин отказов линейной части следует отнести коррозию труб [1]. По оценкам экспертов, большая часть нефтегазопроводов выработала плановый ресурс на 60–70%. Протяженность газопроводов по срокам эксплуатации более 30 лет к 2015 г. составит в России около 100 тыс. км. В связи с этим важнейшей задачей является сплошная замена старой ленточной и битумной изоляции.

Рассматривая эту проблему, следует прийти к выводу, что наиболее оптимальным вариантом является переизоляция трубопроводов в трассовых условиях с применением высококачественных современных покрытий. Технология нанесения экструдированных полиолефинов и порошковых эпоксидных покрытий на трубопровод в заводских условиях, в трассовых условиях технически неосуществима [2]. Наилучшим вариантом некоторые авторы считают покрытия на основе жидких терморезактивных смол, применяемых за рубежом, а в последние годы и в России [2, 3]. Однако ограниченная сырьевая база полиуретановых и эпоксидных материалов в России и дороговизна импортных являются препятствием для их широкого применения. Эта ситуация способствовала новому развитию исследований по модификации покрытий из битумных мастик [4]. К сожалению, современная практика применения покрытий из битумных мастик [5] свидетельствует об их неисправимых недостатках. Реальная эффективная защита трубопроводов от коррозии на основе данного класса покрытий оценивается на уровне всего 5–10 лет. По мнению большинства экспертов в области ремонта трубопроводов, от данного типа покрытий следует отказаться. Негативное отношение к битумно-полимерным мастикам содержится также в работах [2, 6], т.к.

защита битумными материалами сводится только к созданию физического барьера между поверхностью металла и внешней коррозионной средой. Альтернативой битумно-полимерным мастикам являются производимые ООО «НИЦ «Поиск» (Уфа) материалы с мастичным слоем на основе нефтестеполимера асмор [7]. Несмотря на положительный многолетний опыт применения асморных мастик и их высокие защитные свойства, для некоторых авторов все еще характерно недоверие к отечественным высокотехнологичным разработкам [8]. Асмор получается из остаточных нефтепродуктов обработкой их серной кислотой в присутствии некоторых реагентов. Это приводит к образованию маслорастворимых сульфокислот, высокомолекулярных карбоновых кислот, фенолов и других кислородсодержащих веществ, которые относятся к классу поверхностно-активных веществ (ПАВ). Указанные вещества являются также промышленными ингибиторами коррозии металлов типа экранирующих ингибиторов, ингибиторов анодного и катодного действия. Их поверхностно-активные свойства увеличивают смачиваемость и способствуют вытеснению пленки воды с металлической поверхности, причем вода включается в состав гидратных оболочек гидрофильных составляющих ингибитора. Следует отметить, что сульфокислоты асмора являют-

ся сильными кислотами и способны реагировать с оксидами железа, а также с ионами металла. На границе раздела «асмор – металл» возможны химические процессы с образованием сульфатов железа (II и III).

Таким образом, асморные покрытия характеризуются следующими дополнительными защитными функциями:

- водовытесняющей способностью асморной грунтовки;
- самоорганизацией поверхностно-активных веществ поверхностного слоя асмора или асморной мастики на границе раздела «асмор – металл»;
- химическими реакциями на границе раздела «асмор – металл»;
- включением молекул воды в структуру ПАВ (мицеллообразование, солюбилизация, эмульгирование);
- ингибирующей способностью.

Водовытесняющая способность и самоорганизация поверхностного слоя способствуют высокой адгезии асмора к поверхности металла; сульфокислоты, реагирующие с продуктами коррозии, можно рассматривать как преобразователи ржавчины; включение молекул воды в структуру ПАВ исключает ее коррозионную активность. Вышеприведенные свойства асморных материалов при их применении обеспечивают допустимость недостаточно очищенной поверхности металла со следами коррозии, возможность нанесения на увлажненную поверхность (конденсат) и расширяют

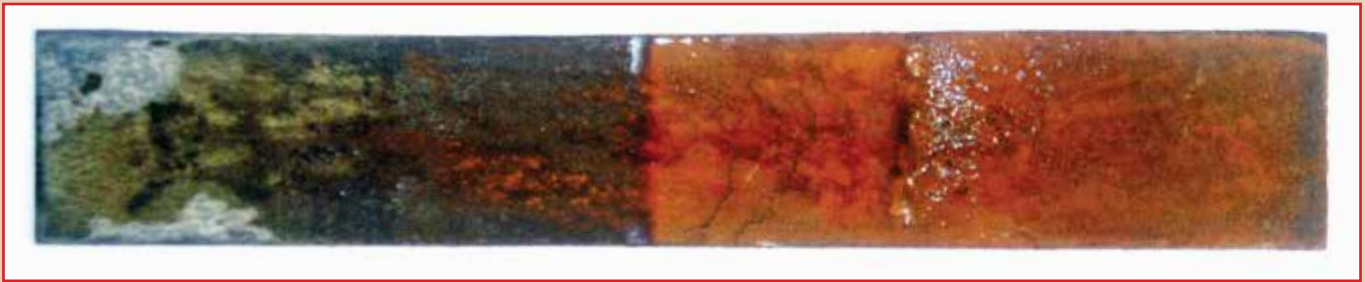


Рис. 1. Внешний вид прокорродированной стальной пластины после 46 суток выдержки в асмовой грунтовке

температурный диапазон нанесения покрытий.

Ниже представлены результаты экспериментальных исследований по формированию защитного асмового барьера на поверхности стали.

АСМОЛ КАК ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ РЖАВЧИНЫ

Проведено исследование изменения массы образцов стали, покрытых продуктами коррозии, при их контакте с асмовой грунтовкой (40%-ный раствор асмол в углеводородном растворителе нефрас).

Как показал эксперимент, прокорродированная поверхность пластин постепенно меняет цвет и через 46 суток становится серо-голубой (рис. 1), что свидетельствует о преобразовании продуктов коррозии в среде асмовой грунтовки. В течение 17 суток скорость привеса пластин почти не меняется и составляет ~ 0,34 г/м²·сут. В интервале от 17 до 31 суток происходит снижение скорости привеса практически в 10 раз, в интервале от 31 до 46 суток скорость привеса уменьшается с 0,035 до 0,007 г/м²·сут. Для пластин, не содержащих видимых следов коррозии, поверхность которых дополнительно очищалась, при контакте с асмовой грунтовкой также имеет место привес, величина которого существенно меньше, чем по ржавой поверхности, и составляет за 47–85 суток величину 0,9–1,1 г/м². На основе представленных данных можно однозначно утверждать, что первой стадией взаимодействия асмол с поверхностью стали, содержащей продукты коррозии, является их преобразование с образованием нерастворимых в углеводородной среде сульфокислот железа.

Вода, выделяющаяся при реакции сульфокислот асмол с продуктами коррозии, не является коррозионно-активной. Молекулы воды, взаимодействуя с мицеллами сульфокислот, солюбилизируются внутренней частью мицелл [9].

АСМОЛ КАК ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ

При введении воды в асмовую грунтовку происходит растворение воды в углеводородной среде. Повышенная растворимость воды вначале связана с ее солюбизацией внутренней частью мицелл, однако при дальнейшем введении воды происходит перестройка (обращение) мицелл, и вода находится во внешней фазе (рис. 2).

Проведены исследования по определению изменений массы стальных пластин во времени в обводненной асмовой грунтовке (содержание воды – 5% масс.). По результатам испытаний присутствие воды в грунтовке приводит к убыли массы пластин только в начальной стадии (в течение 15 суток). На второй стадии она замедляется (15–47 суток) и в дальнейшем, на третьей стадии почти полностью прекращается (62–85 суток). Скорость убыли массы в начальный период составляет 0,5 г/м²·сут, на третьей стадии – 0,01 г/м²·сут, т.е. снижается в 50 раз. Таким образом, асмол ингибирует коррозионный процесс в водно-углеводородной среде благодаря образованию антикоррозионных защитных пленок на поверхности стали.

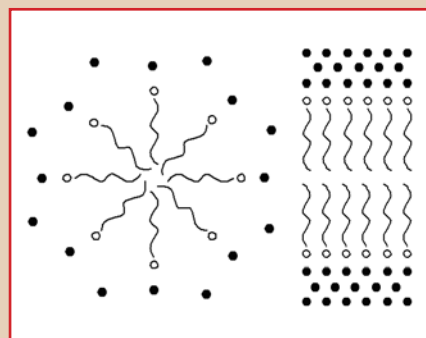


Рис. 2. Мицеллярная структура маслорастворимых сульфокислот при большом содержании воды

а – сферическая мицелла; б – пластинчатая мицелла; ~ – углеводородный радикал; O – сульфогруппа; ● – молекулы воды

ХИМИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ АСМОЛА СО СТАЛЬЮ

Маслорастворимые сульфокислоты асмол являются поверхностно-активными веществами и на границе раздела (вода, металл) самоорганизуются, образуя поверхностные мономолекулярные пленки, в которых сульфогруппа ориентирована к полярной поверхности [7].

Однако сульфогруппа -SO₃H проявляет сильные кислотные свойства и легко образует соли с металлами, которые, как отмечено выше, являются ингибиторами коррозии анодного действия.

В связи с этим основной реакцией сульфокислот асмол, ориентированных сульфогруппой к поверхности стали, будет химическое взаимодействие с железом по реакции



с образованием сульфонов железа (II) и атомарного водорода. Считается, что образовавшийся атомарный водород способен к диффузии в решетку металла и переходу в молекулярное состояние по реакции (2) внутрь металла. В этом случае в металле возникают большие напряжения, приводящие к необратимой хрупкости стали и ее растрескиванию (водородная хрупкость стали) [10].

Однако экспериментальные исследования по влиянию асмол на комплекс механических свойств стали, детально представленные в работе [10], показали, что независимо от времени выдержки образцов стали в асмовой грунтовке свойства металла не меняются.

Полученные результаты указывают на то, что атомарный водород, образующийся по реакции (2), скорее всего, участвует в реакциях так называемого вторичного ингибирующего эффекта [11], которые сводятся

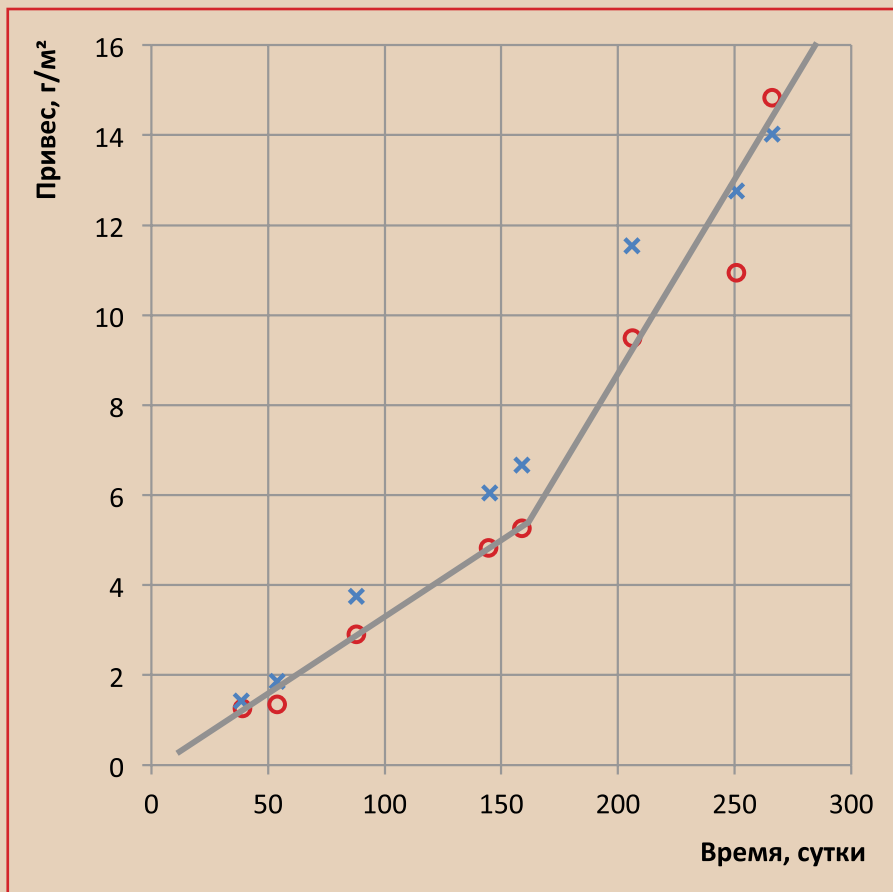
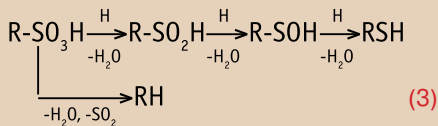


Рис. 3. Привес стальных пластин, не содержащих продуктов коррозии, в среде асмовой грунтовки (образец № 1 – x; образец № 2 – o)

главным образом к процессам гидрогенизации или полимеризации органических молекул ингибитора. Для асмолы наиболее характерными реакциями могут быть процессы присоединения к неопределённым связям, к атомам азота и серы гетероорганических фрагментов молекул (масел, смол, асфальтенов). Возможны также реакции последовательного или параллельного восстановления сульфогруппы [7]:



Часть образующихся полярных сернистых и кислородсодержащих соединений также способна к избирательной сорбции, в результате чего поверхность металла насыщается хемосорбционными продуктами, защищающими металл от коррозии. Исследовано взаимодействие асмовой грунтовки с поверхностью стальных пластин, практически не содержащих продуктов коррозии. На рисунке 3 представлены данные по увеличению массы пластин в течение 266 суток. Полученные результаты показывают, что привес пластин во времени протекает в две стадии, при-

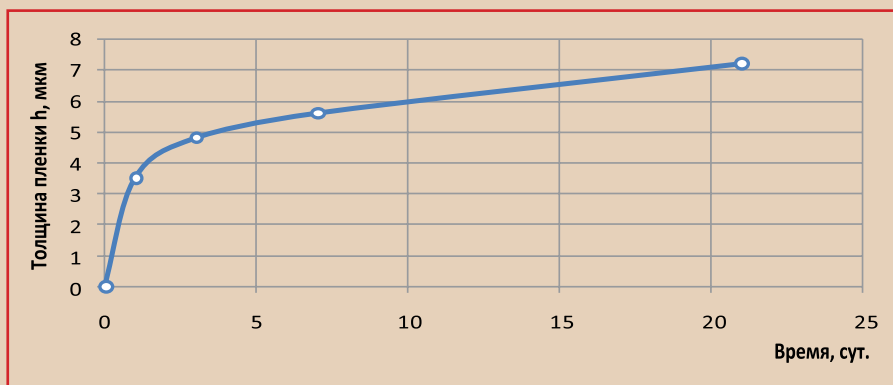


Рис. 4. Зависимость толщины пленки от времени выдержки образца в асмовой грунтовке

чем вторая протекает быстрее первой. Первая стадия, вероятнее всего, происходит с поверхностью стали, покрытой тонкой оксидной пленкой. После разрушения оксидной пленки процесс ускоряется и переходит в более быструю вторую стадию, скорость привеса которой составляет 0,076 г/м²·сут.

Для пересчета полученной величины привеса на массу железа необходимо знать молекулярную массу сульфокислот асмолы. Учитывая большой разброс имеющихся данных [7], который находится в интервале от 700 до 9450, для ориентировочной оценки можно принять величину 2000. Полагая, что основным продуктом является сульфонат железа, образующийся по реакции (1), скорость превращения железа в сульфонат железа (II) составит

$$\frac{0,076 \cdot 55,9}{4056} = 0,001 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут.}$$

Полученную величину интересно сопоставить со скоростью растворения железа в 65%-ной серной кислоте, которая равна 2,7 г/м²·сут. Таким образом, скорость растворения железа в асмовой грунтовке в 2700 раз ниже, чем в серной кислоте.

Вычисленную выше скорость взаимодействия железа с асмовой грунтовкой можно перевести в глубинный показатель с размерностью мм/год, который оказался равным 0,000046 мм/год. Это означает, что для взаимодействия асмовой грунтовки со сталью на глубину 1 мм потребуется около 22 тыс. лет.

КИНЕТИКА РОСТА ПЛЕНКИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Все реакции взаимодействия сульфокислот асмолы с продуктами коррозии или ионами металла с образованием сульфонатов протекают с привесом пластин и увеличением толщины образующихся пленок на поверхности стали. В связи с этим проведено непосредственное измерение толщины пленок на стали при взаимодействии с асмовой грунтовкой методом калотестера. Кроме того, измеряли толщину пленки на образцах стали, вырезанных с действующего трубопровода с асмовым покрытием, через 1 год и 5 лет его эксплуатации. Полученные результаты лабораторных исследований, длившиеся 21 сутки, приведены на рисунке 4.

Рост пленки на поверхности стали, как это видно из рисунка 4, характеризуется самоторможением и подчиняется логарифмическому закону

$$h = k \cdot \lg \tau + c, \quad (4)$$

где h – толщина пленки, мкм; τ – время, сутки; k, c – постоянные.

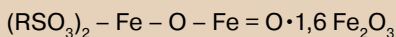
Результаты расчетов, включая данные за 1 год и 5 лет, соответствуют уравнению:

$$h = 3,45 + 2,75 \cdot \lg \tau \quad (5)$$

В таблице приведено сопоставление экспериментальных и расчетных данных по толщине пленок во времени, а также представлена прогнозная оценка на период до 100 лет.

Из данных следует хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных, что позволяет оценить рост толщины пленки за более продолжительный период времени, превышающий нормативный срок эксплуатации трубопровода. Основной рост толщины пленки имеет место за первые 5 лет (толщина – 12,5 мкм), в дальнейшем он происходит в существенно меньшей степени (за 50 лет – 15 мкм).

Сделана оценка состава пленки, образовавшейся под асмовым покрытием через 5 лет после его нанесения. По результатам рентгенографического анализа массовое содержание железа в пленке составило 44,44%, серы – 10,18%, т.е. массовое соотношение S/Fe составляет 0,22. Анализируя массовое соотношение S/Fe в образующихся сульфонатах железа (III), можно предположить, что наиболее вероятный состав поверхностного слоя имеет следующий вид



$$\frac{S}{\text{Fe}} = \frac{2 \cdot 32}{2 \cdot 56 + 1,6 \cdot 2 \cdot 56} = 0,22$$

Из полученного результата следует, что поверхностный слой следует скорее рассматривать как оксид железа (III), гидрофобизированный сульфонатами железа.

Вероятно, что гидрофобизированный оксид железа способствует созданию армированной прослойки, которая является дополнительным барьером для коррозии [7].

Изучение структуры поверхностного слоя физическими методами показа-

Таблица. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных роста толщины пленки на поверхности стали при взаимодействии с асолом

Время, сутки	Толщина пленки, мкм	
	эксперимент	расчетные данные
1	3,5	3,5
3	4,8	4,8
7	5,6	5,8
21	7,2	7,1
365 (1 год)	9,5	10,5
1825 (5 лет)	12,5	12,4
3650 (10 лет)	–	13,3
10 950 (30 лет)	–	14,6
18 250 (50 лет)	–	15,2
36 500 (100 лет)	–	16,0

ло, что этот слой имеет следующие особенности:

- аморфная структура слоя подтверждена методом дифракции отраженных электронов (ESBD-анализ);
- методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), с помощью которого виден рельеф поверхности, установлено, что поверхность имеет неровный, «холмистый» характер;
- методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано наличие пористой структуры поверхностного слоя.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности диффузии сульфокислот асмала через поры поверхностного слоя к поверхности стали и их взаимодействия с металлом. В этом случае на поверхности стали под поверхностным слоем будет с течением времени формироваться еще один слой, состоящий из продуктов взаимодействия сульфокислот с компонентами стали (ферритом и перлитом), так называемый промежуточный слой.

ФОРМИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СЛОЯ

Опираясь на литературные данные [12], можно предположить, что поверхностный слой металла трубопровода приблизительно на 70–100 мкм отличается от глубинных слоев более высокой степенью деформации и, следовательно, может иметь более высокую реакционную способность по отношению к сульфокислотам асмала.

Вычисленный выше глубинный показатель скорости растворения железа в асмовой грунтовке, равный 0,000046

мм/год, соответствует значению 0,046 мкм/год. Данная величина основана на предположении о равномерном растворении железа с поверхности стали. Однако известно, что из двух структурных составляющих сплавов, используемых для изготовления труб (феррита и перлита), их реакционная способность различна и зависит от характера реакционной среды.

Исследована структура стали после 5 лет эксплуатации трубопровода, защищенного асмовым покрытием, и показано, что структура стали в глубине и в промежуточном слое различна. При изучении микроструктуры образцов точечным методом по А.А. Глаголеву установлено, что в глубине образца соотношение феррит/перлит составляет 75:25, а в промежуточном слое оно равно 90:10. Это указывает на более высокую реакционную способность перлита по сравнению с ферритом. Частицы перлита в глубине имеют стандартную асимметричную форму, а в промежуточном слое – более сфероидальную.

На рисунке 5 приведена карта распределения углерода в промежуточном

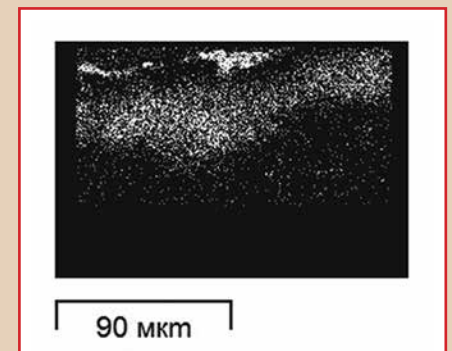


Рис. 5. Карта распределения углерода в промежуточном слое стали

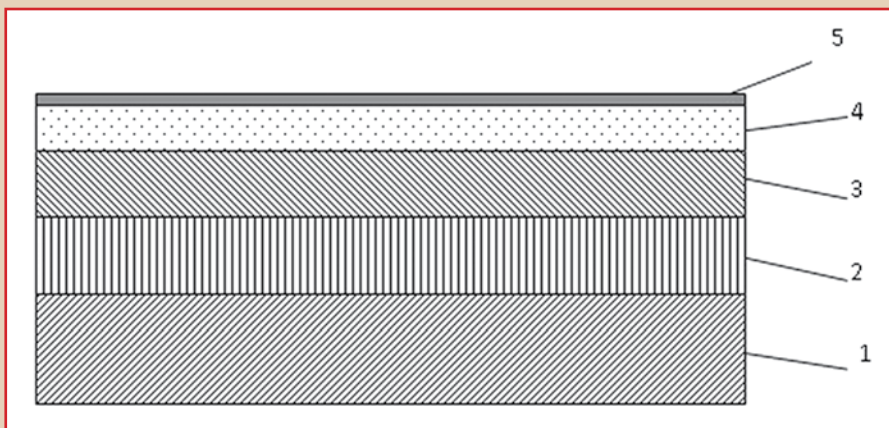
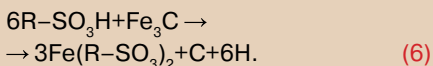


Рис. 6. Схема структуры защитного слоя асмол на поверхности стали

1 – сталь, 2 – промежуточный слой, 3 – поверхностный слой продуктов взаимодействия сульфокислот асмол со ржавчиной, 4 – объемный слой асмольного материала, 5 – полимерная пленка

слое стали, из которой следует, что промежуточный слой стали обогащен элементарным углеродом на глубину 25–50 мкм.

Из полученных данных следует, что взаимодействие сульфокислот асмол происходит преимущественно по колониям перлита, а более реакционноспособным является карбид железа Fe₃C (цементит), являющийся составной частью перлита, реагирующий с сульфокислотами с выделением углерода по суммарному уравнению



Таким образом, несмотря на низкую скорость взаимодействия железа с сульфокислотами асмол, со време-

нем происходит формирование промежуточного слоя стали за счет более высокой реакционной способности перлита по сравнению с ферритом. Промежуточный слой стали может распространяться на глубину до 50 мкм и представляет собой феррит с частично прореагировавшими колониями перлита. Промежуточный слой содержит сульфаты железа, продукты превращения сульфатов и атомарного водорода и элементарный углерод.

Таким образом, общая схема поверхности стали, защищенной асмол, имеет следующий вид (рис. 6).

На основании лабораторных исследований установлено, что после удаления с поверхности стали продуктов взаимодействия сульфокислот

асмол с продуктами коррозии образовавшийся промежуточный слой хорошо защищает сталь от дальнейшего окисления. Каких-либо следов протекания коррозионного процесса на пластине во влажной атмосфере практически не наблюдается. Аналогичные результаты получены при обследовании трубопроводов, защищенных асмольными материалами. Следовательно, формируемый во времени дополнительный промежуточный слой стали также является барьером для коррозии.

Таким образом, асмол и мастики на его основе создают многобарьерную антикоррозионную защиту трубопроводов, в основе которой лежит не простая физическая защита поверхности металла от внешней коррозионной среды, а химические гетерогенные реакции маслорастворимых сульфокислот с продуктами коррозии и сталью, приводящие к пассивации металла и полному торможению анодного процесса.



ООО «Научно-исследовательский центр «Поиск»
450105, Республика Башкортостан, г. Уфа,
ул. Новоженова, а/я 148
Тел./факс: +7 (347) 284-35-53
e-mail: srcpoisk@ufanet.ru
www.srcpoisk.ru

на правах рекламы

Литература:

1. Пritула В.В. Проблемы эксплуатации трубопроводов // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2006. – № 2 (4). – С. 56–59.
2. Гольдфарб А.Я. О классификации и структуре применения защитных покрытий для подземных газонефтепроводов // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2008. – № 2 (10). – С. 6–14.
3. Шаповалов Л.П., Князьков Д.А. Зарождение и развитие противокоррозионной защиты в ООО «Газпром трансгаз Волгоград» // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2013. – № 1 (24). – С. 56–58.
4. Макаров С.Н. Передовые технологии изоляции газопроводов в трассовых условиях // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – № 3 (23). – С. 44–46.
5. Велиюлин И.И., Решетников А.Д., Мигунов Д.К., Токарев А.В., Велиюлин Э.И. К вопросу о повышении эффективности защиты газопроводов от коррозии // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2012. – № 2 (22). – С. 28–31.
6. Гольдфарб А.Я. Специфические российские проблемы в области защитных покрытий трубопроводов // Коррозия «Территории «НЕФТЕГАЗ». – 2007. – № 2 (7). – С. 14–20.
7. Черкасов Н. М., Гладких И. Ф., Гумеров К. М., Субаев И. У. Асмол и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов. – М.: Недра-Бизнесцентр, 2005. – 205 с.
8. Велиюлин И.И., Решетников А.Д., Мигунов Д.К., Токарев А.В., Велиюлин Э.И. Проблемы защиты газопроводов от коррозии // Газовая промышленность. – 2012. – № 5. – С. 52–54.
9. Шехтер Ю.Н., Крейн С.Э. Поверхностно-активные вещества из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1971. – 488 с.
10. Климов П.В. Исследование и разработка методов торможения стресс-коррозии на магистральных газопроводах: дисс. д-ра техн. наук: 25.00.19. – Уфа, 2012. – 337 с.
11. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
12. Виленкин А.В., Лашхи В.Л. Теоретические основы поверхностных явлений в двигателях и механизмах // Теоретические основы химмотологии. – М.: Химия, 1985. – С. 178–222.