УДК 667.637.2

**Функциональные гибридные противокоррозионные системы
с антидеградационными и самодиагностическими свойствами**

Петров Н.Н. 1; Коваль Т.В. 2; Курганский М.А. 2; Шельдешов Н.В.2; Панюшкин В.Т.2; Буков Н.Н. 2

nikpetrov@intelcor.ru, nbukov@mail.ru

1 ООО «Интеллектуальные композиционные решения», г. Краснодар

2ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар

***Аннотация:***

Обобщен опыт создания и изучения свойств сэндвич-систем «эпоксид-(полиэлектролит/неорганический противоион/модификатор)/эпоксид-углеродистый наполнитель». Показано, что вследствие широкой природы полиэлектролита и модификаторов вводимых в полимерное связующее возможно получение защитных материалов, обладающих вариабельными антидеградационными и самодиагностическими функциями. Данные функции проявляются сниженными скоростями подпленочной коррозии металла при старении покрытий и вариативностью удельного электрического сопротивления получаемых противокоррозионных систем при потере ими изоляционных характеристик.

***Ключевые слова:***

варьируемое удельное сопротивление, интеллектуальные противокоррозионные защитные материалы, системы полимер-полиэлектролит.

**Результаты и их обсуждение**

Основным способом пассивной противокоррозионной защиты металлов и конструкций из них является применение различных полимерных покрытий. Благодаря высоким адгезионным характеристикам полимеров и низкой паро- и влагопроницаемости такие покрытия нашли широкое применение при увеличении долговечности конструкций и сооружений, где покрытие является единственным методом защиты, например, от атмосферной коррозии, и совместно с другими «активными» методами защиты, например, с катодной поляризацией металла, поддерживающей потенциал конструкции выше потенциала коррозии в электропроводящих средах.

Существенным фактором, влияющим на защищенность металлоконструкции, является фактор времени, проявляющийся изменением и деградацией защитного материала при воздействии окружающих сред. Старение традиционных полимерных покрытий приводит к существенному уменьшению эффективности противокоррозионной защиты при длительной эксплуатации, и требует либо постоянного инспекционного контроля, либо плановой замены покрытия на всем защищаемом объекте. Так, например, старение традиционно применяемых на магистральных трубопроводах поливиниловых, полиэтиленовых, полипропиленовых или других высокоомных покрытий, даже при катодной поляризации металлоконструкции приводит к неконтролируемым процессам подпленочной коррозии с существенными скоростями развития, многократно увеличивая аварийность по причине потери целостности стенки металла. Причем, вследствие опережающего ухудшения гидроизоляционных характеристик над диэлектрическими, такие скрытые коррозионные процессы при инспекционном контроле практически не могут быть обнаружены, и фиксируются в основном постфактум – при технической аварии или инциденте.

Придание защитным материалам функции ответа при их деградационных изменениях или изменениях защищаемой поверхности, то есть функционализация материала является современной тенденцией при их создании [1, 2].

Кафедрой общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий ФГБОУ ВО «Кубанского госуниверситета» развивается направление получения функциональных защитных материалов с электрохимической чувствительностью к изменениям защитной и защищаемой поверхности под действием агрессивной среды. В результате изучения имеющегося мирового опыта и его аналитического синтеза нами предложена концепция двухслойного противокоррозионного защитного материала с варьируемым удельным сопротивлением (рис.1).



Рис. 1 – Структура материала, нанесенного на стальную подложку.

1 – стальная подложка; 2 – сенсорный (влагочувствительный) слой; 3 – финишный гидроизолирующий низкоомный слой; 4 – диэлектрический (изолирующий) кант

Ключевой здесь является возможность перехода материала в электропроводящее состояние при проникновении под покрытие водного электролита. При этом процесс набухания полиэлектролита, вводимого в качестве активного наполнителя, сопровождается скачкообразным уменьшением сопротивления покрытия при формировании пути переноса заряда по включениям ионообменной смолы. Причем, данный процесс активизируется только при потере гидроизоляционных свойств верхнего гидроизолирующего (барьерного) слоя, являющегося в то же время низкоомным – проницаемым для защитных и диагностических токов.

На рис. 2 приведена зависимость «сопротивление-влагопоглощение» полученного сенсорного слоя при введении в эпоксид с низким поверхностным натяжением сульфокатионита КУ 2-8 в Na-форме при экспозиции покрытия в водно-солевом растворе. Как видно, в сухом состоянии данный слой является диэлектриком. Сорбция воды или раствора электролита формирует его специфическую рабочую структуру. При достижении определенного, порогового значения влагосодержания в ходе гидратации заряженных (полярных) групп происходит скачкообразное возрастание проводимости, достигающее нескольких порядков.

Рис. 2 – Сопротивление эпоксид-полиэлектролитного композита в зависимости от времени контакта с электролитом и толщин покрытия
(Содержание полиэлектролита 40%(мас.)[3]

Этот эффект превращает диэлектрик в проводник электрического тока. Причем варьирование содержания полиэлектролита в полимерной матрице позволяет получать сенсорный слой различной чувствительности, позволяя варьировать величину эффекта в зависимости от требований к долговечности покрытия и агрессивности внешней среды (рис.3).

Cущественное влияние на противокоррозионные и сенсорные характеристики описываемых систем оказывает модификация полиэлектролита редокс-активным полимером. Так, темплатная модификация сульфокатионита КУ 2-8 полианилином влияет как на содержание сорбционной воды в материале, так и на параметры изученной перколяционной модели. Вариация состава в системе эпоксидная смола/полиэлектролит/полианилин позволяет изменять чувствительность защитного покрытия, что выражается в различном соотношении содержание воды/проводимость системы (рис. 4).

В бездефектном состоянии такая двухслойная система обеспечит экранирование металла от агрессивной среды и, имея большое удельное сопротивление (за счет высокого сопротивления негидратированного полиэлектролита под финишным слоем), будет являться изолятором. В случае отслоения или потери адгезии и проникновения электролита под покрытие, удельное сопротивление покрытия будет резко уменьшаться, и, позволять проникать защитным токам (при их наличии) под отслоившийся участок, обеспечивая его противокоррозионную защиту, а при проведении инспекционного контроля дефектный участок может быть легко обнаружен по его уменьшенному сопротивлению относительно целостной поверхности. Во многом, при постоянных характеристиках финишного слоя, диэлектрические свойства покрытия будет определять именно состав влагочувствительного слоя, содержащий твердый полимерный полиэлектролит.



Рис. 3 – Зависимость времени реакции сенсорного слоя на водный электролит от содержания активного наполнителя в эпоксидной матрице [4]

Особенностью твердых полимерных полиэлектролитов является возможность ионного обмена между их фиксированными ионными группами и подвижными противоионами.

Нами изучено влияние природы противоиона введенного в катионобменный полиэлектролит КУ 2-8, являющимся наполнителем в эпоксидном сэндвич-покрытии с низкоомным гидроизолирующим финишным слоем, на поведение этих систем. Так, например, показано, что влагочувствительность изучаемых матриц при изменении природы связанного в полиэлектролите противоиона возрастает в ряду: эпоксид–КУ 2-8-Na+< эпоксид – КУ 2-8-Mg2+< эпоксид – КУ 2-8-Ni2+< эпоксид – КУ 2-8-Zn2+. Причем существенное увеличение чувствительности в двух последних системах связано с вкладом протонной проводимости при ее активации (табл.1).

А)

Б)

Рис. 4 – Лиминальные значения свойств получаемых защитных систем

Таблица 1

Параметры влагочувствительности систем эпоксид-КУ2-8‒Men+

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Введенный противоион | Константа первой ступени гидролиза, lgК | Размах1 (ΔR), Ом | Чувствительность2, tgα |
| Na+ | -14.0 | 5×103 | 2.56 |
| Mg2+ | -12.0 | 1.2×104 | 3.19 |
| Ni2+ | 4.1 | 2.5×106 | 5.32 |
| Zn2+ | 5.5 | 5×106 | 5.88 |

1 – в данном случае, величина характеризующая изменение проводимости системы при ее гидратации.

2 – в данном случае, величина, характеризующая наклон прямой «проводимость-влагонасыщение».

Изучение коррозионного поведения металла под покрытием проводили на образцах, покрытых системами эпоксид-КУ 2-8-Mn+ насыщенными влагой при экспозиции в 3%-ном (мас.) растворе NaCl, моделирующих старение двухслойной системы при длительной эксплуатации при диффузии электролита через финишный гидроизолирующий слой. Изучение поведения стали под покрытием проводили по методике [5]. Использовали электрохимическую ячейку с рабочим стальным и вспомогательным платиновым электродом, в рабочем электроде со стороны исследуемого металла выполняли осевое отверстие, в которое плотно устанавливают торцом на границе раздела между защитным покрытием и поверхностью рабочего электрода капилляр электрода сравнения. Капилляр электрода сравнения заполняли массой из мелкодисперсной смеси катионообменной и анионообменной смол с органическими связующим. Описанное устройство подключали по трехэлектродной схеме к измерительной схеме и снимали катодно-анодную поляризационную кривую в потенциодинамическом режиме. По полученным экспериментальным данным в координатах «потенциал – логарифм тока» методом Таффеля определяли скорость коррозии металла, а также рассчитывали ΔG коррозии и степень защиты металла покрытием. Результаты испытаний приведены в табл.2.

Таблица 2

Коррозионные параметры защищаемого металла, покрытого системой
эпоксид- КУ 2-8-*Me*n+

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Защитная система | Потенциал коррозии, мВ | ∆G298, кДж/моль | Скорость коррозии, мА/см2 | Эффективность защиты, % |
| Непокрытая сталь | -765 | -148,0 | 0.065 | ‒ |
| КУ 2-8 ‒ Na+ | -525 | -101,3 | 0.0063 | 90,30 |
| КУ 2-8 ‒ Zn2+ | -665 | -128,2 | 4×10-8 | 99,99 |
| КУ 2-8 ‒ Mg2+ | -640 | -123,5 | 1.3×10-7 | 99,99 |
| КУ 2-8 ‒ Ni2+ | -603 | -116,2 | 1.3×10-5 | 99,98 |

Анализ поляризационных кривых показывает, что потенциал стали под изучаемыми покрытиями заблагораживается, достигая максимального смещения в 240 мВ для системы эпоксид-КУ 2-8‒Na+, свидетельствуя о пассивации стали даже в условиях проникновения внешнего электролита под покрытие. Максимальный защитный эффект в этих условиях проявляет система с введенным КУ 2-8 ‒ Zn2+, хотя следует отметить что системы с КУ 2-8 ‒ Mg2+ и Ni2+ обладают не менее выраженным защитным эффектом. По-видимому, противокоррозионная эффективность данных сэндвич-систем с финишным гидроизолирующим слоем в условиях их ненарушенной сплошности будет стремиться к идеалу.

**Выводы**

Изучаемые системы обладают изменяющимся при потере гидроизоляционных свойств удельным электрическим сопротивлением. В высокоомном состоянии системы проявляют высокие диэлектрические характеристики и являются изолятором. В низкоомном состоянии при присутствии под покрытием коррозионно-активной среды покрытия является проницаемым для защитных токов и токов диагностики.

Внешний контактирующей со средой слой покрытия является барьерным гидроизолирующим, но низкоомным слоем, блокирующим попадание коррозионной среды внутрь материала, но являющейся электропроницаемой средой.

Внутренний прилегающий к металлу слой является электрочувствительным к коррозионной среде. В неактивном состоянии – при отсутствии под покрытием электролита является высокоомным, а в активном состоянии – при наличии электролита под покрытием переходит в низкоомное состояние.

Вследствие такой компоновки при формировании материала на поверхности металла появляются следующие свойства: пассивация защищаемого металла при проникновении под покрытие коррозионно-активной среды, возможность локализации места скрытого коррозионного дефекта классическими электрометрическими методами, защищенность металла в межинспекционный период при любых коррозионных условиях, энергоэффективность при совместном применении с электрохимзащитой, эффективная защита при риске возникновения скрытого коррозионного процесса.

При этом технология может быть использована для защиты широкого спектра объектов промышленного и гражданского назначения, а при некоторой автоматизации и как интеллектуальный противокоррозионный материал при защите высокотехнологичных авиаконструкций.

Также, результаты работы свидетельствуют о возможности варьирования защитных и противодеградационных свойств систем эпоксид-полиэлектролит/эпоксид-углерод в зависимости от внешних условий, открывая возможность их применения в практике противокоррозионной защиты в различных агрессивных средах отличающихся коррозионной активностью.

Литература

1. G. Williams, S. Geary, H.N. McMurray Smart release corrosion inhibitor pigments based on organic ion-exchange resins // Corrosion Science 57 (2012) 139–147

2. M.F. Montemor. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances // Surface and Coatings Technology. Volume 258, 15 November 2014, Pages 17–37

1. Н.Н. Петров, Д.Ю. Федоров, Р.В. Горохов, Н.Н. Буков, Н.В. Шельдешов. Сенсорное противокоррозионное покрытие / Территория НЕФТЕГАЗ, 2013, №2, стр. 62–65.
2. Н.Н. Петров, Т.В. Коваль, И.В. Фалина, Р.В. Горохов, Д.И. Сахаров, Н.Н. Буков, Н.В. Шельдешов. Повышение эффективности противокоррозионной защиты магистральных трубопроводов с использованием интеллектуальных покрытий. Территория НЕФТЕГАЗ, №9, сентябрь 2014, С. 30–34
3. Д. В. Агафонов и др. Патент РФ № 2020461. Способ электрохимического определения скорости коррозии металла с диэлектрическим покрытием и устройство для его осуществления.