

УДК 620.197.3

ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ТА ПРОТИКОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНГІБОВАНИХ ШВИДКОТВЕРДНИХ БІТУМНО-ЛАТЕКСНИХ ПОКРИВІВ

В. А. ЧЕРВАТЮК¹, З. В. СЛОБОДЯН¹, І. М. КУШНІР¹, Л. М. ВИСОЦЬКА²,
Р. Б. КУПОВИЧ¹, Л. А. МАГЛАТЮК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² ТОВ "РІЛ", Київ

Встановлено, що введення неорганічних інгібіторів нітрату та вольфрамату натрію в склад швидкотвердної бітумно-латексної композиції не впливає на час твердіння отриманого покриття та практично не змінює пенетрацію, дуктильність та температуру розм'якшення. Протикорозійні властивості бітумно-латексних покриттів підвищуються за додавання до їх складу 0,4 г/л нітрату та вольфрамату натрію. Після 39 days випробувань у гідрокамері ($t = 30^{\circ}\text{C}$, туман 3% NaCl) утворення пітингів на сталевій підложці не зафіксовано, а адгезія покриття до поверхні змінюється незначно.

Ключові слова: бітумно-латексна емульсія, показник пенетрації, дуктильність, температура розм'якшення.

Для протикорозійного захисту нафтогазопроводів необхідні доступність вихідних матеріалів, надійність та довговічність протикорозійних покриттів, простота їх нанесення та низькі експлуатаційні затрати. Виходячи з цих міркувань, бітумно-полімерні композиції мають великі перспективи у застосуванні. Розроблений у лабораторії № 43 ФМІ НАН України бітумно-латексний покриття [1] без нагрівання формує на поверхні металу полімерну тривимірну сітку наповнену високодисперсним бітумом. Такий покриття забезпечує надійну якість ізоляції, а технологія його отримання екологічно чиста і вибухобезпечна. Крім того, перевагами бітумно-латексних композицій є відносно низька температура застосування емульсії (85°C) та можливість нанесення на вологі поверхні.

Особливістю швидкотвердної бітумно-латексної емульсії є виділення під час тверднення води, яка в подальшому витісняється на поверхню. Однак високодисперсні краплини можуть затримуватися в порах, погіршуючи протикорозійні властивості покриття. Для підвищення захисних властивостей ґрунтовок, лакофарбових покриттів [2], а в деяких випадках і бітумних [3, 4], практикують введення в склад композицій інгібіторів: неорганічних, органічних або сполук дифільної природи. Тут вибрані неорганічні інгібітори, які не погіршуватимуть деемульгвальну дію ініціатора та не змінюватимуть часу твердіння покриття. Нітрат і вольфрамат натрію та його органічні похідні – інгібітори корозії та корозійно-механічного руйнування сталі в нейтральних та слабкокислих середовищах [5], поступово розчиняючись у воді, захищатимуть металеву підложку, яка контактує з порами покриття.

Матеріали та методика. Всі випробування виконували на зразках зі сталі 20 (70×75 mm). Поверхню зразків знежирювали та висушували. Випробовували три типи швидкотвердної бітумно-латексної емульсії: основну (фон) та з додатком трьох концентрацій інгібіторів № 1 (нітрат натрію NaNO_3) та № 2 (вольфрамат

натрію Na_2WO_4). Інгібітори різної концентрації (0,1; 0,2; 0,4 g/l) вводили в бітумно-латексну емульсію за інтенсивного перемішування. Покриви наносили методом поливу в два етапи: тонкий шар 0,5...0,8 mm швидкотвердної бітумно-латексної емульсії (грунтовка), в т.ч. з додатками інгібіторів; шар покриву товщиною 2...3 mm. Зразки після кожної операції витримували за кімнатної температури 24 h.

Властивості бітумно-латексного покриву визначали показниками penetрації, температури розм'якшення та дуктильності. За одиницю penetрації приймають глибину проникнення голки на 0,1 mm. Показник визначали пенетрометром перед поміщенням зразків у гідрокамеру згідно з ГОСТ 11501-78. Температуру розм'якшення встановлювали методом "кільце і куля" за ГОСТ 11506-73. Показник дуктильності непрямо характеризує реологічні властивості композиції і пов'язаний з природою її компонентів. Його визначали згідно з ГОСТ 11505-75.

Випробування адгезії покровів виконували відповідно до ДСТУ 4219-2003 методом зсуву з допомогою адгезиметра АБ-1.

Протикорозійні властивості бітумно-латексних покровів оцінювали за зміною стану поверхні сталі під покровом після експозиції у гідрокамері, де моделювали умови експлуатації. Експериментували в атмосфері сольового туману (3% NaCl) за вологості 90% та температури 30°C. Підсушені на повітрі зразки з покровими на інертних підвісках поміщали у гідрокамеру. Для поточного контролю зразки виймали через 4, 10, 24 та 39 days.

Візуально оцінювали стан покриву (колір, наявність пухирів, відшарування) та адгезію. Після повного усунення покриву поверхню фотографували та характеризували стан металевої підложки (час появи та кількість пітингів, виразок, слідів іржі тощо).

Результати та обговорення. Penetraція, характеризуючи ступінь твердості бітумів, залежить від температури, навантаження та часу проникнення голки. Випробовували інгібовані бітумно-латексні покриви за температури 25°C, навантаженні 50 g та впродовж 5 s. Інгібітори практично не впливають на penetрацію і, відповідно, на теплотривкість цього бітумно-латексного покриву. За концентрацій 0,1; 0,2; 0,4 g/l penetрація покровів (при 25°C) дорівнюватиме 73, 76, 75 $\text{mm}\cdot 10^{-1}$ для інгібітора № 1, 72, 74, 71 $\text{mm}\cdot 10^{-1}$ для інгібітора № 2 відповідно, а без інгібітора – 74 $\text{mm}\cdot 10^{-1}$.

Неорганічні інгібітори за досліджених концентрацій не впливають на структурування бітумно-латексних покровів і не змінюють температури їх розм'якшення (табл. 1), яка коливається в межах 55...57°C. Зауважимо, що перебування в гідрокамері в атмосфері сольового туману за температури 30°C не змінює теплотривкості ні фонового, ні інгібованого покровів, що вказує на стабільність фізико-механічних властивостей бітумно-латексних композицій в межах досліджених параметрів.

Таблиця 1. Вплив концентрації C інгібіторів на температуру розм'якшення (t , °C) бітумно-латексних покровів до та після експозиції в гідрокамері ($t = 30^\circ\text{C}$)

t , °C	Без інгібітора	$C_{\text{№ 1}}$, g/l			$C_{\text{№ 2}}$, g/l		
		0,1	0,2	0,4	0,1	0,2	0,4
24 h (до експозиції)	55	55	55	57	56	57	57
Після 24 days експозиції	55	55	55	57	56	56	57

Розтяг бітумів має максимальне значення при 25°C, що відповідає їх переходу від стану ньютонівської рідини до структурованої. Що більше стан бітуму

відхиляється від ньютонівського течіння, то менший його розтяг при 25°C. Нафтові бітуми мають розтяг більше 40 см. Визначена розтяжність покритву на основі бітумно-латексної емульсії з та без додавання інгібіторів (25°C) становить понад 100 см, що вказує на його еластичність та можливість релаксації. Однак підвищення розтягу бітумів не завжди поліпшує їх властивості. Тому реальна характеристика таких покриттів повинна враховувати весь комплекс фізико-механічних показників, особливо їх стабільність за зміни умов навколишнього середовища.

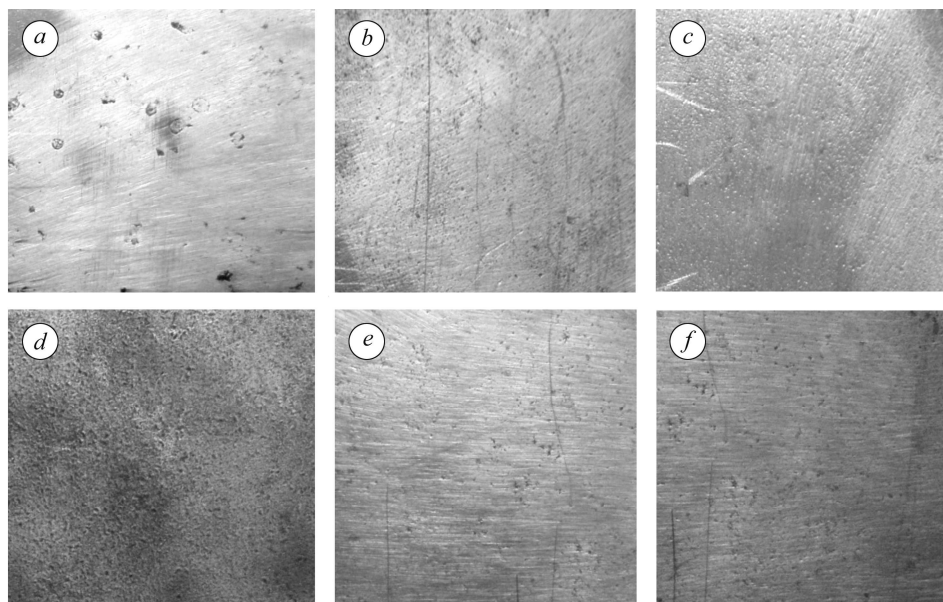


Рис. 1. Поверхня сталевих зразків під покритвами після випробувань у гідрокамері впродовж 10 (a–c) та 24 days (d–f): a, d – фон; b, e – з інгібітором № 1; c, f – з інгібітором № 2.

Fig. 1. Surface of coated steel specimens after testing in a hydrochamber for 10 (a–c) and 24 days (d–f): a, d – background; b, e – with inhibitor № 1; c, f – with inhibitor № 2.

Важливим чинником, який характеризує ефективність та надійність покритву, є збереження його протикорозійних властивостей в умовах підвищених температур, вологості та збільшення часу дії цих чинників. Випробування в гідрокамері показали, що підвищення часу експозиції зразків за цих умов призводить до певного погіршення захисних властивостей покриттів. Спостерігали утворення пухирів різного розміру, кількість яких зростає із часом. У неінгібованому покритві після 39 days випробувань деякі пухири зливаються і в цих місцях під покритвом на поверхні сталі спостерігали концентрування пітингів. Після повного усунення покриттів та очищення металевої підложки виявили, що впродовж перших 4...10 days експозиції в сольовому тумані на поверхні під неінгібованим покритвом пітинги майже не утворюються. Далі, зі зростанням часу перебування в гідрокамері, кількість пітингів збільшується (табл. 2, рис. 1).

За присутності інгібіторів пухиріння покритву та утворення пітингів помітно сповільнюються. За концентрації 0,4 g/l нітрату натрію стан покритву після 10...24 days експозиції зазнає незначного пухиріння, але локальні корозійні пошкодження підложки відсутні. Зростання часу експозиції до 39 days практично не посилює змін покритву і не спричиняє появу пітингів. Вольфрамат натрію виявляє за цієї концентрації кращу захисну дію (табл. 2), бо протягом всього часу випробувань покритв залишається блискучим, а сталь не зазнає локальної корозії.

Таблиця 2. Характер пошкод інгібованих покриттів на основі швидкотвердної бітумно-латексної емульсії після випроб у гідрокамері ($t = 30^{\circ}\text{C}$)

Покрив		Стан покриття та підложки			
		за часу випроб τ , days			
		4	10	24	39
Контрольний (фоновий)		без змін	пухиріння покриття (30%), $\varnothing 3,4 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (50%), $\varnothing 5,6 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (40%), $\varnothing 5,6 \text{ mm}^*$, 4% пітингів, 10% загальної корозії
$C_{\text{№ 1}}$, g/l	0,1	--	пухиріння (30%), $\varnothing 0,5 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (50%), $\varnothing 5,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (40%), $\varnothing 5,0 \text{ mm}^*$, 4% пітингів
	0,2	--	пухиріння (20%), $\varnothing 0,5 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (40%), $\varnothing 5,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (30%), $\varnothing 5,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги
	0,4	--	пухиріння (5%), $\varnothing 0,5 \text{ mm}^*$, пітинги відсутні	незначно потьмянілий, пухиріння (5%), пітинги відсутні	незначно потьмянілий, пухиріння (5%), пітинги відсутні
$C_{\text{№ 2}}$, g/l	0,1	--	пухиріння (10%), $\varnothing 1,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	пухиріння (40%), $\varnothing 2,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги	потьмянілий, пухиріння (30%), $\varnothing 2,0 \text{ mm}^*$, поодинокі пітинги
	0,2	--	пухиріння (10%), $\varnothing 0,2...0,3 \text{ mm}^*$	пухиріння (30%), $\varnothing 1,0 \text{ mm}^*$	потьмянілий, пухиріння (20%), $\varnothing 2,0 \text{ mm}^*$
	0,4	--	без пухиріння, пітинги відсутні, покриття блискучий	без пухиріння, пітинги відсутні, покриття блискучий	без пухиріння, пітинги відсутні, покриття блискучий

Примітка: * – діаметр бульбашок.

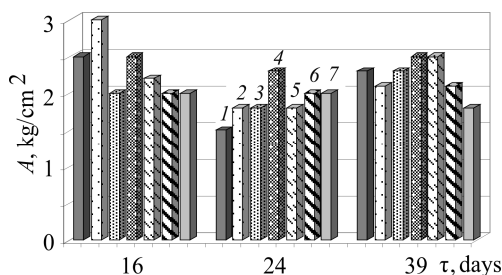


Рис. 2. Вплив концентрації інгібіторів у покритті (1 – без інгібітора; 2 – 0,1 g/l; 3 – 0,2 g/l; 4 – 0,4 g/l для № 1; 5 – 0,1 g/l; 6 – 0,2 g/l; 7 – 0,4 g/l для № 2) та часу експозиції на адгезію ($t = 30^{\circ}\text{C}$, туман 3% NaCl).

Fig. 2. Influence of inhibitors concentration as a part of coatings (1 – without inhibitor; 2 – 0.1 g/l; 3 – 0.2 g/l; 4 – 0.4 g/l for № 1; 5 – 0.1 g/l; 6 – 0.2 g/l; 7 – 0.4 g/l for № 2) and exposure time on adhesion ($t = 30^{\circ}\text{C}$, 3% NaCl spray).

Чітких закономірностей у зміні адгезії покриття до сталеві підложки в результаті випробувань у гідрокамері та залежності від концентрацій інгібіторів не спостерігали: адгезія коливалась у межах $1,5...3,0 \text{ kg/cm}^2$. У дослідженому часо-

вому діапазоні найнижчі значення адгезії як контрольних, так і інгібованих покриттів спостерігали після 24 days випробувань (рис. 2). Це узгоджується із візуальними спостереженнями за станом пухиріння покриття, а саме: через 24 days випробувань помітно зростає кількість пухирців, які за продовження випробувань зникали.

Таким чином, введення інгібітора 0,4 g/l вольфрамату натрію в склад швидкотвердної бітумно-латексної емульсії підвищує протикорозійні властивості покриття, стабілізує її фізико-хімічні властивості.

ВИСНОВКИ

Додавання неорганічних інгібіторів, а саме нітрату та вольфрамату натрію, в склад швидкотвердної бітумно-латексної композиції не впливає на час твердіння одержуваного покриття, практично не змінює penetрацію, дуктильність та температуру розм'якшення. Адгезія інгібованих покриттів змінюється незначно.

За вмісту в складі бітумно-латексних покриттів 0,4 g/l нітрату та вольфрамату натрію підвищуються їх протикорозійні властивості. Після 39 days випробувань у гідрокамері ($t = 30^{\circ}\text{C}$, туман 3% NaCl) під покриттями на сталевій підложці утворення пітингів не зафіксовано.

РЕЗЮМЕ. Установлено, что введение неорганических ингибиторов нитрата и вольфрамата натрия в состав быстротвердеющей битумно-латексной композиции не влияет на время отверждения получаемого покрытия и практически не меняет проницаемость, пластичность и температуру размягчения. Противокоррозионные свойства битумно-латексных покрытий повышаются при добавлении в их состав 0,4 г/л нитрата и вольфрамата натрия. После 39 days испытаний в гидрокамере ($t = 30^{\circ}\text{C}$, туман 3% NaCl) образование питтинга на стальной подложке не зафиксировано, а адгезия покрытия к поверхности изменяется незначительно.

SUMMARY. It was established that introduction of inorganic nitrate and sodium tungstate inhibitors in quick-hardening bitumen-latex composition does not affect the hardening time of the obtained coating and practically does not change the penetration, ductility and softening temperature. Anticorrosion properties of bitumen-latex coatings increase by adding 0.4 g/l nitrate and sodium tungstate to their composition. After 39 days of testing in hydrochamber ($t = 30^{\circ}\text{C}$, 3% salt spray) no formation of pittings was fixed on a steel substrate, and adhesion to the coating surface is insignificant.

1. Патент № 12497. Протикорозійний матеріал на основі швидкотвердної бітумно-латексної емульсії / В. А. Черватюк, І. М. Кушнір, С. В. Биканов. – Позитивне рішення від 30.04.2015.
2. Розенфельд І. А., Рубинштейн Ф. И. Антиккоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. – М.: Химия, 1980. – 200 с.
3. Повышение защитных характеристик битумных покрытий модификацией ингибиторами коррозии / Я. А. Середницький, А. К. Миндюк, О. И. Целюх и др. // Физ.-хим. механика материалов. – 1986. – 22, № 6. – С. 88–91.

(Increasing the protective characteristics of bituminous coatings by modification with corrosion inhibitors / Ya. A. Serednitskii, A. K. Mindyuk, O. I. Tselyukh et al. // Materials Science. – 1986. – 22, № 6. – P. 625–628.)

4. Вплив інгібітора Нефган-1 на корозійну та біологічну активність ґрунтів / З. В. Слободян, А. В. Василюк, В. М. Жовнірчук та ін. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1999. – 35, № 6. – С. 85–87.

(Influence of the Inhibitor Nefgan-1 on the corrosive and biological activity of soils / Z. V. Slobodyan, A. V. Vasylyk, V. M. Zhovnirchuk et al. // Materials Science. – 1999. – 35, № 6. – P. 849–852.)

5. Нові сполуки хромат, молібдат і вольфрамат 1,2,3 бензотриазолію як поліфункціональні інгібітори корозії / Г. Никифорчин, Л. Маглатюк, Н. Врещена, З. Слободян // Вісник ТНТУ. – 2006. – № 1 (11). – С. 17–24.

Одержано 30.04.2015