

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ К МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОДЛОЖКЕ ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНОПОЛНЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Луныкова А. А., Степашкин А. А., Калошкин С. Д.

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Ленинский пр-т, 4

Объектом исследования являются порошковые композиции на основе полисульфона. В процессе работы проведены испытания адгезии защитных композиционных покрытий к металлической подложке методами решетчатых надрезов и на отрыв. Защитные покрытия должны обеспечивать эффективную защиту трубопроводов от коррозии на максимально возможный срок их эксплуатации. Для предотвращения подпленочной коррозии и для увеличения уровня адгезии основания с покрытием на основе полисульфона все подложки были предварительно обработаны кремнийорганическим соединением N-[2(ввинилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисиланом. В качестве упрочняющей фазы твердофазным методом вводились в полимер разномасштабные металлические, керамические и алюмосиликатные порошки. Показан высокий уровень адгезии покрытий на основе полисульфона к стальным подложкам и стойкость к подпленочной коррозии.

Ключевые слова: полисульфон, покрытия, адгезия, подпленочная коррозия.

STUDY OF ADHESION OF POLYSULFONE-BASED COATINGS WITH ULTRAFINE FILLERS TO METAL SUBSTRATE

Lunkova A. A., Stepashkin A. A., Kaloshkin S. D.

National University of Science and Technology "MISIS", 119049, Moscow, Leninsky prospect, 4

The object of investigation were powder compositions based on polysulfone. Adhesion tests of protective composite coatings to metal substrates by cross-cut method were made. Protective coatings must provide effective protection for pipeline against corrosion. To prevent underfilm corrosion and to increase the level of adhesion to the base coating based on polysulfone all substrates were pre-treated with an organosilicon compound. Polymer matrix was filled by solid-state method with the hardening phase introduced by various scale polymer, metal, ceramic and silica-alumina powders. The coatings have a high level of adhesion to the metal base. Primers allow to solve the problem of underfilm corrosion.

Keywords: polysulfone, coatings, adhesion, underfilm corrosion.

1. Введение

Важным направлением развития в нефте- и газодобывающей отрасли является реализация защиты трубопроводов (любых диаметров) от агрессивного воздействия транспортируемых энергоносителей и внешней среды [1–3]. Важнейшей является борьба против коррозии, интенсивность процесса которой в случае трубопроводного транспорта значительно усиливается присутствием агрессивных жидкофазных соединений и газов. Защитные покрытия должны обеспечивать эффективную защиту трубопроводов от коррозии на максимально возможный срок их эксплуатации (не менее 40–50 лет – для магистральных трубопроводов и не менее 10–15 лет – для промысловых трубопроводов) [4]. В ряде случаев скорость коррозии может достигать до 6 мм в год, приводя к быстрому разрушению целого участка трубопровода.

При защите покрытия внутренних поверхностей трубопроводов перспективным является использование многокомпонентных сложноподобных композиций [5–6], так как помимо

обладания высокими физико-механическими, трибологическими свойствами требуются высокая адгезия к металлической поверхности трубопровода.

2. Материалы и методика эксперимента

В качестве полимерной матрицы для защитных покрытий трубопроводов был использован полисульфон – инженерный термопласт. В полисульфон вводились карбид титана, оксид алюминия, глина и политетрафторэтилен, обладающий высокими гидрофобными свойствами.

Наполнитель вводился твердофазным методом с помощью совместной механоактивационной обработки с порошком полисульфона в различных соотношениях. Механообработка проводилась с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette 5 в барабанах емкостью 500 мл с мелющими телами в виде шаров размером 10 мм. Заполнение барабанов мелющими телами составляло 45 об. %; масса загрузки на один барабан 30 г. Полученный порошок наносился на металлическую подложку методом электростатического осаждения.

Перед нанесением покрытия металлические подложки подвергались лазерной обработке поверхностного слоя, благодаря чему получалась рафинированная поверхность с заданной шероховатостью. Также поверхность основания перед нанесением защитного слоя обрабатывалась специальным кремнийорганическим праймером, с помощью которого проходило образование дополнительных химических связей.

Уровень адгезии покрытий к подложке определялся двумя методами: решетчатых надрезов (поперечных насечек) по ГОСТ 15140-78 (ISO 2409, ASTM D 3359-B, ASTM D 3002) и на отрыв по стандартам ISO 4624, ASTM D 4541.

Метод решетчатых надрезов (по стандартам ГОСТ 15140-78, ISO 2409, ASTM D 3359-B, ASTM D 3002) является самым распространенным и быстрым способом определения адгезии разного рода покрытий и пленок. Популярность данного метода объясняется его предельной простотой и универсальностью. Определение адгезии методом поперечных насечек по ГОСТ 15140-78 заключается в нанесении на покрытие перпендикулярных надрезов специальным ножом и дальнейшей визуальной оценке состояния покрытия по четырехбалльной системе.

Испытания проводились на подложках – металлических пластинах размером 100x100x20 мм, выполненных из стали 45, с нанесенными на них покрытиями, приготовленными на 1 и 2 Этапах. В качестве модельной подложки были выбраны пластины из листовой стали марки Ст08пк размером 75x150 мм. На данном типе подложки отработывалась методика всех проводимых испытаний.

Следует отметить, что испытанию на решетчатый надрез предшествует обязательная операция по измерению толщины покрытия, которая позволяет определить, с каким шагом

следует устанавливать лезвия ножа. В работе представлены покрытия толщиной 60–120 мкм, поэтому на нож установлены лезвия с шагом 2 мм. Для измерения толщины покрытий применялся универсальный толщиномер DeFelsko PosiTector 6000.

Для определения адгезии применялся еще один метод – определение уровня адгезии на отрыв. Данный метод позволяет дать количественную оценку силы сцепления покрытия с подложкой (по стандартам ASTM D 4541 и ISO 4624) и заключается в измерении давления, необходимого для отрыва определенного участка покрытия от металлической подложки. Испытания проводились на ручном адгезиметре DeFelsko PosiTest Pull-Off Adhesion Tester. Прибор представляет собой гидравлический насос с присоединенным к нему специальным упором и датчиками, определяющими интенсивность приложения усилия и давление отрыва.

Все подложки были предварительно обработаны кремнийорганическим соединением N-[2(винилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисиланом для увеличения уровня адгезии основания с покрытием на основе полисульфона. В качестве порошкового покрытия были выбраны композиции на основе полисульфона, наполненного в различных соотношениях политетрафторэтиленом 4-МБ, монтмориллонитом, карбидом титана и оксидом алюминия.

3. Результаты и их обсуждение

Результаты проведения решетчатых надрезов очень схожи для всех типов покрытий – края надрезов и места их пересечений не имеют видимых следов разрушения или отслоения, что говорит о высокой адгезии покрытий к подложкам (рисунок 1А). Лишь в нескольких случаях были отмечены неровные края надрезов для покрытий системы ПС/ПТФЭ 4-МБ (5 масс. %). Данное явление было отмечено в единичных случаях и может быть объяснено возможным загрязнением подложки в процессе хранения и обработки.

Для моделирования поведения покрытий в экстремальных условиях была проведена термическая обработка образцов в 7 % растворе NaCl при температуре $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ в течение 72 часов. Предварительно на образцы был нанесен решетчатый надрез. Столь агрессивное воздействие раствора на частично разрушенный участок покрытия резко изменило картину поведения защитного слоя. Все образцы, не прошедшие кремнийорганическую обработку, показали частичное разрушение покрытия в местах надрезов и проявление подпленочной коррозии (рисунок 1Б). Таким образом, кремнийорганическая обработка показала себя крайне эффективным и необходимым методом подготовки металлических подложек перед нанесением основного покрытия.

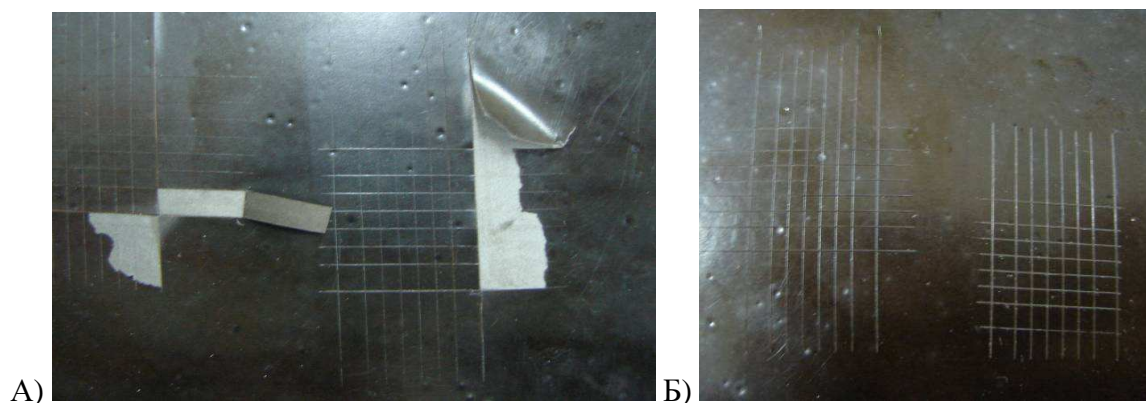


Рисунок 1. Разрушение покрытия после нанесения решетчатых надрезов (А) и пример проявления хорошей адгезии покрытия после нанесения решетчатых надрезов (Б)

Испытания на отрыв проводились в дополнение к испытаниям на решетчатый надрез. Они позволили дать количественную оценку адгезии покрытий к подложкам. Следует отметить, что максимальное усилие на отрыв, создаваемое установкой DeFelsko при использовании упоров диаметром 10 мм, составляет 70 МПа. Испытания показали, что часть покрытий при достижении давления 70 МПа не отслаивается от основания, т.е. возможности прибора не позволяют оценить реальные значения адгезии на отрыв (рисунок 2).



Рисунок 2. Испытания адгезии на отрыв покрытия системы полисульфон/ПТФЭ 4-МБ/TiC (85/10/5 % масс.)

В ряде случаев, когда покрытие все-таки отслаивалось от основания, можно говорить о возможном загрязнении подложки до нанесения основного защитного слоя.

4. Заключение

Испытания на адгезию двумя разными методами определили высокий уровень адгезии покрытий на основе полисульфона к стальным подложкам. Наполнение полисульфона различными видами наполнителей, среди которых оксид алюминия, карбид титана, монтмориллонит и политетрафторэтилен, показали отсутствие видимого влияния наполнителей на адгезию композиции. Во всех случаях определяющим моментом являлась связь «полимер-подложка», и полисульфон как полимер, обладающий высоким уровнем адгезии к металлическим основаниям, проявил себя с лучшей стороны.

Жесткие условия испытаний поврежденных участков покрытий, при которых они подвергались кипячению в 7 % растворе NaCl, показали типичное поведение в таких случаях – частичное разрушение покрытия и проявление подпленочной коррозии. Но применение в качестве праймерного слоя N-[2(ввинилбензиламино)-этил]-3-аминопропилтриэтоксисилана позволило практически полностью решить данную проблему – на предварительно обработанных образцах отсутствуют следы разрушения и подпленочная коррозия.

Список литературы

1. Ушанов С. и др. Рынок внутренней изоляции труб // Нефтегазовая вертикаль. – 2002. – №11. – С.88–89.
2. Попов В. И., Интяшин С. А., Вдовин В. В. Проблемы антикоррозионной защиты промышленных трубопроводов ОАО "Самаранефтегаз" // Тез. докл. 7-й международной науч.-практ. конф. "Защита от коррозии". – СПб., 2004. – С. 66–71.
3. Моисеева Л., Киреев С., Евсеев А. Перспективы использования многослойных нанокomпозиционных полимерных покрытий для нефтегазовых трубопроводов // Наноиндустрия. – 2008. – № 6.
4. Низьев С. Г. О противокоррозионной защите магистральных и промышленных трубопроводов современными полимерными покрытиями // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 9.
5. Sugama T., Carciello N. R. Interfaces of polyphenylene sulphide-to-metal joints. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 11, Issue 2. April 1991. Pages 97-104.
6. Nabil Anagreh, Lutz Dorn, Christine Bilke-Krause. Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding. International Journal of Adhesion and Adhesives, Volume 28, Issues 1-2. January-March 2008. Pages 16-22.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», Государственный контракт от 08 июля 2011 г. № 16.516.11.6086.

Рецензенты:

Томилин И. А., д.х.н., профессор, кафедра физической химии НИТУ «МИСиС», г. Москва.

Ховайло В. В., д.ф-м.н., профессор, кафедра функциональных наносистем и высоко-температурных материалов НИТУ «МИСиС», г. Москва.