

Анализ возможности использования покрытий на основе графена для обработки металлических конструкций с целью снижения рисков техногенных аварий

ISSN 1996-8493

DOI:10.54234/CST.19968493.2022.19.2.72

© Технологии гражданской безопасности, 2022

К.А. Агеева

Представлен краткий анализ статистики аварий, произошедших по причине коррозионных разрушений поверхностей металлических труб и составных частей металлоконструкций. Предложены методы нанесения антикоррозионного графенового покрытия, а также использования краски на основе графена.

Ключевые слова: коррозия; антикоррозионное покрытие; аварии; графен.

The Possibility Analysis of Using Graphene-Based Coatings for Processing Metal Structures to Reduce the Risks of Man-Made Accidents

ISSN 1996-8493

DOI:10.54234/CST.19968493.2022.19.2.72

© Civil Security Technology, 2022

К. Ageeva

Abstract

A brief analysis of the accidents statistics that occurred due to corrosion damage to the surfaces of metal pipes and components of metal structures is presented. Methods of applying anticorrosive graphene coating, as well as the use of graphene-based paint, are proposed.

Key words: corrosion; anticorrosive coating; accidents; graphene.

11.02.2022

Введение

Экономическое развитие страны или любого региона зависит не только от природных ресурсов и производственной деятельности, но и от инфраструктуры, которая обеспечивает эксплуатацию, переработку и сбыт товаров. Коррозия металлов – известное разрушительное явление, которое может привести к серьезным экономическим потерям, сбоям в работе

инфраструктуры и промышленным катастрофам. Основные процессы, вызывающие разрушение материалов, приведены в таблице.

В процессе коррозии на поверхности металла часто образуются коррозионные и усталостные раковины, служащие концентраторами напряжений, а в результате концентрации напряжений процесс усталостного разрушения ускоряется. Кроме того, трещины в хрупком слое продуктов коррозии служат зародышами усталостных

Таблица
Основные процессы, вызывающие разрушение материалов

Коррозия	Процесс самопроизвольного разрушения металлов при их химическом, электрохимическом или биохимическом взаимодействии с частями окружающей среды. Коррозия относится к разряду окислительно-восстановительных реакций, где металл является восстановителем, а частицы из окружающей среды — окислителями [1]
Усталость материала	Постепенное накопление повреждений в материале под действием напряжений, приводящих к образованию трещин в материале и разрушению [2]
Коррозионная усталость	Разрушение материала под действием циклической нагрузки и коррозионных сред. Деталь или элемент утрачивают способность исполнять свою функцию из-за нежелательной порчи материала в результате химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой [3]

трещин, распространяющихся в основной металл. С другой стороны, в результате действия нагрузки возникновения чрезмерной деформации происходят растрескивание и отслаивание продуктов коррозии, т.е. открывается доступ коррозионной среды к свежему металлу. Таким образом, оба процесса ускоряют друг друга, и опасность разрушения может быть очень большой [3]. Следовательно, важно разрабатывать и применять методы защиты от коррозии.

В 2011 году, в городе Аллентаун взорвался газопровод. Вследствие аварии пятеро человек погибло, а около пятидесяти домов было уничтожено. Причиной аварии оказалось превышение срока эксплуатации (газопровод был изготовлен из чугунных труб в 1928 году), а коррозия, вызванная соприкосновением с активными средами, такими как нефть и газ, привела к чрезвычайному происшествию.

Следует упомянуть совсем недавние аварии, такие как чрезвычайное происшествие 29 мая 2020 года на территории ТЭЦ-3 в Норильске, где произошла утечка из резервуара, в котором было около 21 тысячи тонн дизельного топлива. В результате были загрязнены реки Далдыкан и Амбарная, а концентрация вредных веществ в воде превысило норму в десятки тысяч раз. МЧС России признало аварию крупнейшей в мире утечкой дизтоплива за последние десятилетия. Также 25 ноября 2020 года произошел разлив нефти на трубопроводе Оха-Комсомольск, 1974 года постройки, принадлежащем ООО «РН-Сахалинморнефтегаз», причиной которого, по данным Ростехнадзора, стала коррозия на трубопроводе.

В октябре и в декабре 2020 года разливы нефти произошли в Ненецком автономном округе, на Харьягинском месторождении «ЛУКОЙЛ». Как сообщает окружной департамент природных ресурсов экологии и агропромышленного комплекса, причиной мог стать перепад температур (температура воздуха в районе месторождения опускалась до минус 40 °С), а одной из причин развития коррозии является резкий перепад температур, так как на металле образуется конденсат.

Но проблема разливов нефти и нефтепродуктов для России совсем не новая. Как сообщает Минприроды, больше половины аварий, связанных с разливом нефти случается из-за разгерметизации труб, а она в 90%

случаев происходит из-за коррозии металла. Кроме того, чаще всего в качестве антикоррозионной защиты трубопровода используется изоляция из полимерных ленточных покрытий, которые довольно быстро изнашиваются, а срок их службы — примерно 7–15 лет. При этом компании продолжают использовать оборудование сверх нормативных сроков службы.

Исходя из вышесказанного, можно отметить, что общей чертой этих примеров коррозионного разрушения является пренебрежение базовым контролем коррозии и надлежащим техническим обслуживанием. Отсутствовала базовая осведомленность о принципах коррозии и усталостного разрушения, что подчеркивает необходимость распространять знания среди рабочего персонала, непосредственно занимающегося строительством и производством металлоконструкций, чтобы избежать даже самых элементарных ошибок. Кроме того, необходимо развивать инновационные разработки в области антикоррозионных покрытий и износостойких материалов, способствовать их внедрению в производство. Одной из таких разработок является графен и материалы на его основе.

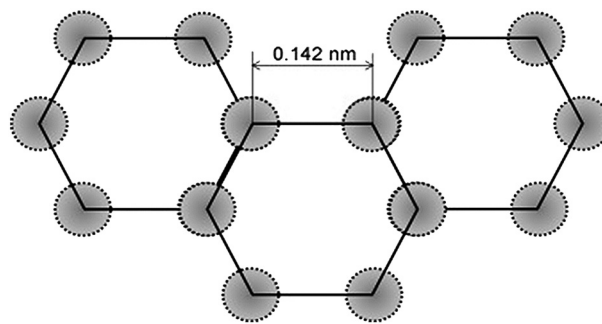


Рис. 1. Гексагональная кристаллическая решетка графена, где a — расстояние между атомами углерода

Графен является двумерной аллотропией углерода и был открыт в 2004 году [5] (рис. 1). Состоящий из атомов углерода с sp^2 -связями, плотно упакованных в шестигональную решетку, графен демонстрирует ряд ценных свойств, таких как: газонепроницаемость; химическая (кислотно-щелочная/солевая) устойчивость; термическая стабильность; экологичность; гибкость поверхности, отличные механические свойства (модуль Юнга до 1000 ГПа и прочность до 130 ГПа) [6]. Ранее были проведены исследования антикоррозионных свойств графена [7, 8], где доказано, что графен, осажденный методом химического осаждения из паровой фазы на медную/никелевую подложку, предотвращает образование любого оксида на защищенных металлических поверхностях даже после нагревания до 200 °С на воздухе в течение 4 часов.

В 2019 году компания «TalgaResources», поставщик передовых анодных материалов для аккумуляторов с добавлением графена, объявила о коммерческих испытаниях покрытия с добавлением графена «Talcoat», нанесенного на контейнеровоз грузоподъемностью 33 000 тонн. Компания изначально разработала графеновое покрытие как альтернативу традиционным

покрытиям, включающим вредные химические вещества и материалы.

На предварительно очищенные от предыдущего слоя краски струйной очисткой испытательные зоны вдоль правого борта корабля, то есть в местах контакта с агрессивной средой, были нанесены покрытия «Talcoat» в два слоя, рядом с контрольным покрытием без графена. Компания сообщает о положительных результатах морских испытаний в реальных условиях своих покрытий на основе графена.

В сотрудничестве с Французским институтом коррозии компания «Applied Graphene Materials» («AGM») установила серию стальных панелей, покрытых рядом красок с графеном, в рамках программы долгосрочных испытаний на воздействие окружающей среды, которое включает воздействие влаги, тепла и УФ-излучения, что может привести к деградации различных компонентов краски. Все покрытия, которые предполагается использовать на поверхностях, должны быть испытаны в одинаковых условиях, чтобы понять и подтвердить их эффективность с течением времени. После всесторонних испытаний химии «AGM» продемонстрировали, что дисперсии графеновых нанопластинок позволяют использовать краски и покрытия для эффективной защиты подложки от агрессивных химикатов.

В силу вышеперечисленных характеристик предлагается рассмотреть графен для использования в составе различных покрытий для защиты металлов от коррозии [9].

Основная часть

В силу того, что одной из задач МЧС России является предупреждение аварий, в том числе техногенного характера, в данной статье предложено два способа применения графена в качестве антикоррозионного покрытия. Первый способ — нанесение краски на основе графена и оксида графена, которую производит компания «Graphenstone».

Как сообщает компания, такие покрытия возможно наносить на любые поверхности, причем не только на ровные, но и состоящие из неоднородных частиц, в отличие от других антикоррозионных покрытий вроде эпоксидных покрытий с высоким содержанием цинка или алюминия.

Графеновую краску получают методом диспергирования графена в воде при добавлении оксида графена. Чистый графен обладает гидрофобными свойствами, то есть при добавлении его в воду выпадает осадок, поэтому, добавляя гидрофильный оксид графена, возможно получить однородный раствор (суспензию).

Из плюсов таких покрытий можно отметить: их экономичность (1 л на 10–16 м², в расчете на один слой, согласно указанной производителем информации); класс влажного истирания, равный 1 (менее 5 мкм при 200 циклах истирания) [10]; возможность очистки поверхности (в том числе химическими средствами); паропроницаемость; эластичность; высокую адгезию,

а также способность поглощать и удерживать в себе неприятные запахи и вредные вещества из воздуха. Стоимость такой краски варьируется от 1400 руб. за 1 л. На поверхность металла наносится кистью, валиком или краскопультом в 1-2 слоя, время высыхания занимает 2–4 часа.

Второй способ — графеновое антикоррозионное покрытие, полученное методом химического осаждения из паровой фазы (Chemical Vapor Deposition) (CVD-метод) [11]. Антикоррозийный эффект графенового покрытия превосходит эффект традиционных антикоррозионных покрытий, без изменения исходной теплопроводности/электропроводности подложки.

CVD-метод считается наиболее перспективным методом получения высококачественного графена большой площади для промышленного производства графеновых пленок. CVD-метод включает следующие этапы: пропускание углеводородных газов через поверхность металлической подложки, такой как медная или никелевая фольга, и нагревание до температуры равной 1000 °С, для дегидрирования углеводородного газа-прекурсора (например, метана) с образованием графена на поверхности подложки. Чтобы расширить диапазон CVD-защищенных металлов, был использован метод механического переноса антикоррозионного покрытия из чистого графена на металлическую подложку (рис. 2, 3). Метод состоит из следующих этапов:

1. Нанесение слоя полиметилметакрилата (ПММА) (акриловая смола, синтетический виниловый полимер на основе метилметакрилата, термопластичный прозрачный пластик) на поверхность графена центрифугированием с образованием промежуточного слоя ПММА / графен / Cu.
2. Растворение медной фольги с помощью травителя (1 М FeCl₃).
3. Нанесение ПММА / графена на целевую металлическую поверхность с последующей сушкой.
4. Растворение ПММА ацетоном, что приводит к образованию чистого графенового покрытия на целевой металлической поверхности.

Заключение

В статье было рассмотрено применение покрытий на основе графена в целях снижения коррозии металлоконструкций, что позволит уменьшить риск возникновения аварий техногенного характера, связанных с разгерметизацией газо-, нефтепроводов. Использование графеновых красок и графеновых покрытий на основе CVD-метода позволяет значительно повысить эксплуатационные характеристики металлоконструкций. Применение CVD-метода возможно при масштабировании установки, которое позволит покрывать прокатные балки, трубы и другие металлоконструкции.

CVD-метод сравнительно трудозатратный, требующий наличия высококвалифицированного персонала, использования высокочистых химических реагентов, а также работы при высоких температурах (T = 1000 °С).

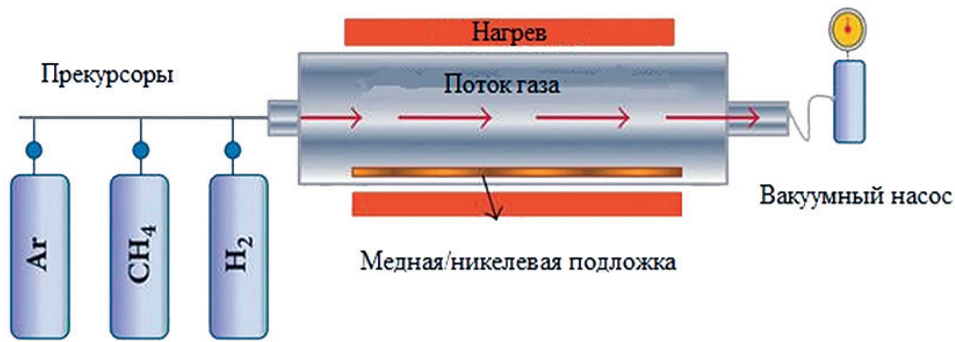


Рис. 2. Схема процесса получения графена CVD-методом



Рис. 3. Схема нанесения графена на поверхность

Хотя однородный слой графена может блокировать газы и жидкости и обеспечивать полную защиту металлической подложки, есть вероятность образования дефектов на поверхности графенового покрытия, полученного методом CVD, которые ускоряют коррозию металла из-за того, что поведение дефектного участка аналогично катоду, ускоряющему реакцию окисления. Для того чтобы избежать образования дефектов

и усовершенствовать антикоррозионные свойства покрытия из чистого графена, предлагаются меры по его оптимизации, такие как: получение графеновых композитных покрытий, химическая модификация графена интеркаляцией наночастиц. Поэтому на данный момент более предпочтительным вариантом является использование графеновых красок в силу сравнительной простоты метода получения и применения.

Литература

1. Смирнова Л.А. Коррозия и защита металлов от коррозии: методические указания к практическим занятиям по курсу общей химии / Г.Ф.Володин, А.Л.Галкин и др. Нижний Новгород: НГТУ, 2001. 15 с.
2. Калиновская Т.Г., Дроздова Н.А., Рябова-Найдан А.Т. Сопротивление материалов: Учеб. пособ. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2016. С. 163.
3. Леденев В. В., Скрылев В.И. Аварии, разрушения и повреждение. Причины, последствия и предупреждения: Моногр. Тамбов: Изд-во ФГБОУ ВО «ТГТУ», 2017. С. 440.
4. Овчинников И.Г., Овчинников И.И., Майстренко И.Ю., Кокодеев А.В. Аварии и разрушения мостовых сооружений, анализ их причин. Ч. 2 // «Транспортные сооружения». 2017. Т. 4. № 4.
5. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, Vol. 306, No. 5696, 2004, pp. 666–669. doi:10.1126/science.1102896 [Электронный ресурс] // Портал Scientific Research Publishing. URL: <https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers.aspx?ReferenceID=716175> (дата обращения: 21.01.2022).
6. Mohan V.B., Lau K.T., Hui D. and Bhattacharyya D. (2018) Graphene-Based Materials and Their Composites: A Review on Production, Applications and Product Limitations. *Composites Part B: Engineering*, 142, 200–220 [Электронный ресурс] // Портал

Scientific Research Publishing. URL: <https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers.aspx?referenceid=2483972> (дата обращения: 21.01.2022).

7. Chen S., Brown L., Levendorf M., Cai W., Ju S.Y., Edgeworth J., Li X., Magnuson C.W., Velamakanni A., Piner R.D., Kang J., Park J. and Ruoff R.S. (2011) Oxidation Resistance of Graphene-Coated Cu and Cu/Ni Alloy. *ACS Nano*, 5, 1321–1327. doi.org/10.1021/nl103028d [Электронный ресурс] // Портал Scientific Research Publishing. URL: <https://www.scirp.org/reference/ReferencesPapers.aspx?referenceid=2212294> (дата обращения: 21.01.2022).
8. Gan Cui, Zhenxiao Bi, Ruiyu Zhang, Jianguo Liu, Xin Yu, Zili Li. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 373, 2019. DOI:10.1016/j.cej.2019.05.034 [Электронный ресурс] // URL: https://www.researchgate.net/publication/332969136_A_comprehensive_review_on_graphene-based_anti-corrosive_coatings (дата обращения: 21.01.2022).
9. LiLi, Cui Y., Zhang Z., Tu P., Gong H., Li P. Preparation of graphene/Fe3O4 composite varnish with excellent corrosion-resistant and electromagnetic shielding properties // *Ceram. Int.* 2020. Vol. 46. Issue 14. P. 22876–22882.
10. Краски и лаки. Определение сопротивления покрытий влажному истиранию и их очищающей способности: Международный стандарт ISO 11998. 2006.
11. Solmaz Ali Dönera Ramazan, Özcan Muzaffer, Kardaş Gülfeza. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution // *Corrosion Science*. 2011. Vol. 53. Issue 9. P. 2902–2913.

Сведения об авторе

Агеева Ксения Андреевна: ФБГУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), м.н.с.
Москва, Россия.
SPIN-код: 6592-7972.

Information about author

Ageeva Ksenia A.: All-Russian Research Institute for Civil Defense and Emergencies, Junior Researcher.
Moscow, Russia.
SPIN-scientific: 6592-7972.