

УДК 620.193

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИД СЕРЫ (IV), И ВЛИЯНИЕ НА НЕГО ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛЕНОК МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

© П.Н. Бернацкий, А.А. Декополитов, Ю.В. Панфилова

Ключевые слова: коррозия; сталь; защитная эффективность; кинетика; масляная пленка.

Исследована кинетика электродных реакций на стали Ст3, покрытой защитной масляной пленкой на основе отходов рапсового масла II, содержащих добавку ПООМ, в хлоридном солевом растворе при наличии в воздушной атмосфере 0,1–10 % SO₂. Показано, что рост концентрации ПООМ до 100 % в защитной пленке приводит к систематическому замедлению скорости ионизации стали, но при этом облегчается катодный процесс. Это доказывает, что скорость коррозии стали замедляется за счет торможения анодного процесса.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенное воздействие на металл производит атмосферная коррозия. Примерно около 80 % металлических конструкций эксплуатируется в атмосферных условиях. Общий объем потерь от атмосферной коррозии также близок к 80 % от общего количества корродирующего металла. Поэтому вопросам защиты металлических изделий в условиях атмосферной коррозии во всех промышленно развитых странах в настоящее время уделяется большое внимание [1–4].

Одним из наиболее опасных для металлических конструкций загрязнений атмосферы является сернистый газ. Если принять во внимание, что при сгорании низкосортного угля образуется 4–10 об. % SO₂, то становится очевидным, в каких агрессивных атмосферных условиях находятся металлические конструкции в такой ситуации.

Сернистый газ, растворяясь в пленке влаги, образующейся на поверхности металла во влажной атмосфере, повышает кислотность и электропроводность ее и тем самым ускоряет коррозию. Оксид серы (IV) может адсорбироваться продуктами коррозии, контакт с которыми значительно ускоряет коррозию стали.

Скорость коррозии в некоторых атмосферных условиях достигает значительной величины. Поэтому огромное значение имеют исследования механизма процесса атмосферной коррозии и разработка наиболее эффективных методов защиты от нее.

Одним из таких методов является поиск и использование эффективных и относительно дешевых ингибиторов коррозии, включая и маслорастворимые.

Для защиты металлов от коррозии в указанных условиях используются покрытия их пленками масляных композиций [5–14].

Для выяснения механизма коррозии большое значение имеет исследование электрохимического поведения металла в соответствующих условиях.

Целью данной работы является исследование электрохимического поведения углеродистой стали в хлоридном солевом растворе, содержащем до 10 % SO₂, и влияние на него поверхностных пленок масляных композиций.

ридном солевом растворе, содержащем до 10 % SO₂, и влияние на него поверхностных пленок масляных композиций.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стационарные потенциостатические поляризационные измерения проведены из катодной области в анодную с использованием потенциостата П-5827М в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенными анодным и катодным пространствами с шагом потенциала 20 мВ.

Вспомогательный электрод – гладкая платина, электрод сравнения – насыщенный водный хлоридсеребряный. Их пространства разделены шлифом. Потенциалы электродов из углеродистой стали Ст3 с горизонтально расположенной рабочей поверхностью, армированные в оправку из эпоксидной смолы с отвердителем полиэтиленполиамином, пересчитаны на н.в.ш. Рабочий электрод полировали, обезжиривали ацетоном, покрывали защитной пленкой масляной композиции. Толщина барьерной пленки – 15...20 мкм (гравиметрическая оценка) в предположении нанесения ее равномерно по всей рабочей поверхности электрода. Равновесная концентрация SO₂ в газовой фазе – 0,1–10,0 об. % создавалась посредством насыщения раствора 0,5 М NaCl газообразным SO₂. Измерения проводились при комнатной температуре.

Масляные композиции готовились на основе отходов производства рапсового масла I и II. Отходы 1-го типа содержат высшие карбоновые кислоты, а 2-го – смесь высших карбоновых кислот с фосфолипидами. Отходы модифицировали добавками продуктов очистки отработанного моторного масла (ПООМ) от 20 до 100 %. Основную часть ПООМ составляют тяжелые углеводороды (70...97,8 мас. %), в т. ч. асфальтогеновые кислоты – 20...26 мас. %, нейтральные масла – 30...38 мас. %, нейтральные смолы – 7...15 мас. %, асфальтены – 15...16 мас. %.

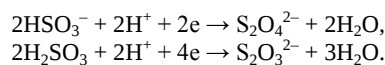
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оксид серы при растворении в водном растворе хлорида натрия образует сернистую кислоту, которая диссоциирует с образованием сульфит- и гидросульфит-ионов. За счет этого равновесная концентрация SO_2 меньше исходной и зависит от соотношения газовой и водной фаз. Наблюдается понижение pH раствора.

При исходной концентрации SO_2 в жидкой фазе – 5 об. % его равновесная величина равна 0,02 об. % (при используемом в работе отношении $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$) [15–16]. В этом случае pH раствора без специального подкисления составляет 2,6; $C_{\text{H}_2\text{SO}_3} = 3,6 \cdot 10^{-1}$ ммоль/л; $C_{\text{HSO}_3^-} = 2,5$ ммоль/л; $C_{\text{SO}_3^{2-}} = 6,2 \cdot 10^{-5}$ ммоль/л.

Таким образом, основным серосодержащим продуктом является гидросульфит-анион. Его присутствие

вызывает повышение скорости катодной реакции за счет увеличения концентрации H_3O^+ (снижается pH) и появление новых параллельных процессов восстановления, в частности [15]:



Изменяется скорость анодной ионизации металла, в которой могут принимать участие серосодержащие продукты.

В этих условиях важно замедлять скорости этих процессов, что приведет к торможению процесса коррозии.

На рис. 1 приведены поляризационные кривые, полученные на стали без покрытия и с покрытиями масляными композициями в растворе хлорида натрия с начальной концентрацией SO_2 в газовой фазе, равной 0,1 %.

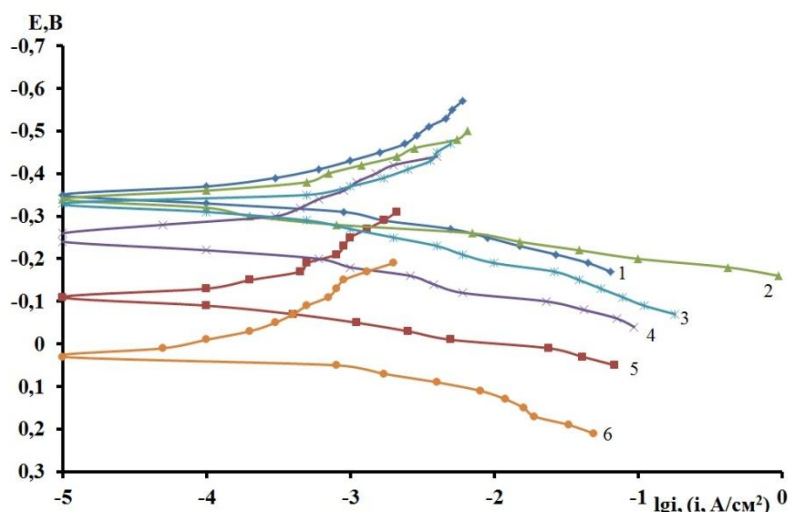


Рис. 1. Катодные и анодные поляризационные кривые стали, снятые в 0,5 М растворе NaCl, при наличии в атмосфере 0,1 % SO_2 . 1 – без пленки; 2 – отходы II; 3 – отходы II + 20 % ПООМ; 4 – отходы II + 40 % ПООМ; 5 – отходы II + 60 % ПООМ; 6 – ПООМ

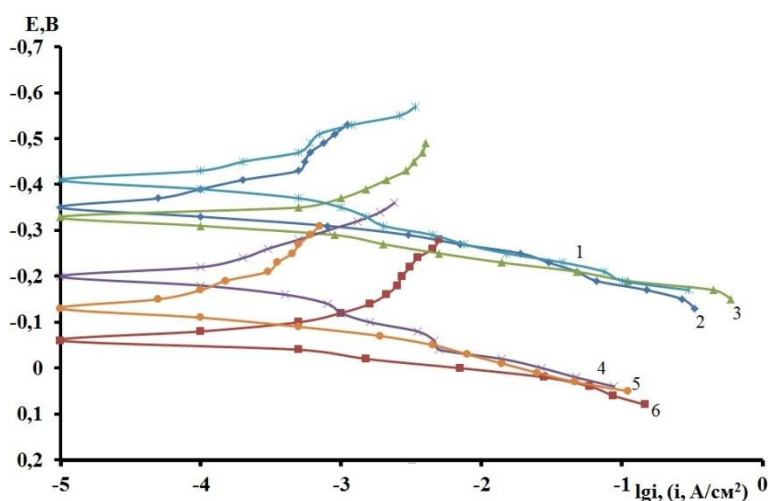


Рис. 2. Катодные и анодные поляризационные кривые стали, снятые в 0,5 М растворе NaCl при наличии в атмосфере 10 % SO_2 . 1 – без пленки; 2 – отходы II; 3 – отходы II + 20 % ПООМ; 4 – отходы II + 40 % ПООМ; 5 – отходы II + 60 % ПООМ; 6 – ПООМ

Как видно, наличие покрытия на основе отходов II без добавки ПООМ практически не влияет на ход анодной и катодной поляризационных кривых. Дальнейшее увеличение концентрации ПООМ в композиции приводит к систематическому замедлению скорости ионизации стали, но при этом облегчается катодный процесс. Однако смещение потенциала коррозии в положительную сторону с ростом концентрации ПООМ свидетельствует о преобладающем влиянии торможения анодного процесса, что определяет замедление скорости саморастворения стали.

На рис. 2 приведены поляризационные кривые стали без покрытия и с покрытиями теми же композициями, что и на рис. 1, но в присутствии в газовой фазе 10 % SO₂.

Из рис. 2 следует, что на ход анодной кривой не влияет присутствие на поверхности стали покрытия отходами II и их композицией с 20 % ПООМ. Увеличение концентрации ПООМ до 40 % вызывает заметное торможение анодной реакции, однако дальнейший рост содержания ПООМ в пленке практически не улучшает ситуацию. Скорость катодной же реакции систематически увеличивается с ростом С_{ПООМ}. Однако при этом потенциал коррозии смещается в положительную сторону, что говорит о преобладании торможения анодного процесса над облегчением катодного. И скорость саморастворения стали, таким образом, уменьшается.

ВЫВОДЫ

1. Увеличение концентрации ПООМ в композиции на основе отходов II рапсового масла в присутствии 0,1 % SO₂ в воздушной атмосфере приводит к систематическому замедлению скорости ионизации стали, при этом облегчается катодный процесс.

2. При наличии в газовой фазе 10 % SO₂ с ростом концентрации ПООМ в защитной пленке потенциал коррозии стали смещается в положительную сторону, что свидетельствует о влиянии торможения анодного процесса на замедление скорости саморастворения стали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 552 с.
2. Базезин С.А. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. Вып. 12. С. 2961-2964.
3. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1965. 278 с.
4. Шель Н.В., Арзамасцев А.А. Некоторые аспекты защиты углеродистой стали от атмосферной коррозии // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 1999. Т. 4. Вып. 3. С. 287-300.
5. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Поздняков А.П., Шель Н.В. Научные основы, практика создания и номенклатура антикоррозионных консервационных материалов. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. 192 с.

6. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Ермакова О.Н., Цыганкова Л.Е., Чивилева Л.В., Бернацкий П.Н. Некоторые аспекты технической политики и сырьевой базы производства ингибиторов коррозии металлов // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 1998. Т. 3. Вып. 2. С. 114-122.
7. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Поздняков А.П., Чивилева Л.В., Бернацкий П.Н., Тимонин В.А. Вопросы технической политики и сырьевой базы производства антикоррозионных консервационных материалов // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 18-39.
8. Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. Система требований к консервационным материалам, используемым в сельскохозяйственном производстве // Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24-26.
9. Вигдорович В.И., Болдырев А.В., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Эффективность использования высших карбоновых кислот и алифатических аминов в качестве маслорастворимых антикоррозионных присадок и загустителей масел // Журн. прикладной химии. 1996. Т. 69. № 4. С. 611-619.
10. Вигдорович В.И., Шель Н.Е., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н., Зарипина И.В. Особенности электрохимических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными пленками // Химия и технология топлив и масел. 2008. № 5. С. 40-44.
11. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Габелко Н.В. Защитное действие ИФХАН-29А в композициях с трансформаторным и промышленными маслами // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2001. Т. 6. Вып. 4. С. 383-388.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Таныгина Е.Д., Бернацкий П.Н., Пчельникова Т.И., Румянцев Ф.А. Кинетика электрохимических реакций на стали Ст3, покрытой масляными пленками, в хлоридных растворах // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 2. С. 33-40.
13. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И. Оценка защитных свойств масляных покрытий с наполнителями рядом коррозионно-электрохимических методов // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 1. С. 37-47.
14. Вигдорович В.И., Шель Н.В., Князева Л.Г., Цыганкова Л.Е., Головаченко А.О., Прохоренков В.Д. Защитная эффективность масляных композиций в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали. Составы на основе отработавших масел // Практика противокоррозионной защиты. 2010. № 4 (58). С. 15-26.
15. Шель Н.В., Вервекин А.С., Шель Е.Ю. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 6. С. 2-6.
16. Шель Н.В., Осетров А.Ю., Вервекин А.С. [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. 2006. № 4 (42). С. 43-50.

Поступила в редакцию 16 ноября 2012 г.

Bernatskiy P.N., Dekopolitov A.A., Panfilova Y.V. ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF CARBON STEEL IN ENVIRONMENTS CONTAINING SERUM OXIDE (IV) AND INFLUENCE OF SURFACE FILM OF OIL COMPOSITIONS ON HIM

The kinetics of electrode reactions on steel St3 covered with protection oil film on base of sewage of raps oil II containing the POOM addition in chloride solution at 0.1–10 % SO₂ in atmosphere is researched. It is shown that the growth of POOM concentration till 100 % in protection tape leads to systematic speed stop of steel ionization but the cathode process gets easier, that proves that the speed of steel corrosion gets slower because of anode process.

Key words: corrosion; steel; protections efficiency; kinetic; oil film.