

УДК 620.193

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТСТОЕВ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© А.А. Урядников, М.А. Камышова, Л.Е. Цыганкова

Ключевые слова: подсолнечное масло; отстой; сталь; защитные пленки; защитный эффект; коррозия.
Исследована возможность использования отстоев подсолнечного масла для защиты стальных изделий от атмосферной коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

В качестве материалов для защиты металлов от атмосферной коррозии целесообразно использовать быстро восполняемые природные растительные масла, которые зачастую более доступны, не токсичны и биологически легко расщепляемы, в отличие от нефтяных масел [1]. Так, например, рапсовое масло при попадании в почву разлагается на 98 % через 7 суток и на 100 % через 21 день, а минеральное масло только на 45 % через 21 день [2]. Для получения противокоррозионных материалов могут быть использованы некондиционные продукты. Исследованы защитные материалы на основе растительных масел [3–13].

Производством растительных масел занимаются как крупные масложировые комбинаты, так и мелкие частные предприятия [14]. При отстаивании масел (не менее одного месяца со дня получения после прессования) на дне резервуаров накапливаются отстои. Используют отстои, в основном, в качестве добавок к кормам для животных. Отстои растительных масел содержат до 30–40 % загрязнений преимущественно растительного происхождения, в состав которых входят фосфолипиды, натриевые мыла ненасыщенных карбоновых кислот, свободные жирные кислоты и продукты их распада, фрагменты растительной ткани, механические загрязнения. Некоторые из этих компонентов, в частности фосфолипиды, обладают ингибирующим действием [3].

Целью данной работы было выяснение возможности применения отстоев подсолнечного масла как без, так и с добавками полифункциональных присадок, в качестве консервационных материалов для защиты металлоизделий от атмосферной коррозии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследована защитная эффективность покрытий на основе отстоев подсолнечного масла (производство Инжавинского комбината) с добавками присадок ИФХАН-29А и КОСЖК. ИФХАН-29А представляет собой продукт каталитического взаимодействия таллового пека с высшими алифатическими аминами, а КОСЖК – это кубовые остатки производства синтетических жирных кислот.

Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 состава, мас. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2 в климатической камере в течение 30 суток (8 часов при $t = 40$ °C и 100 % влажности, остальное время суток при отключенной камере и закрытой дверце) и солевых растворах (0,5 М NaCl и 0,16 М Na₂SO₄) в течение 14 суток.

Для оценки защитной эффективности составов образцы стали размером 30×20×3 мм полировали до 6 класса чистоты, обезжиривали ацетоном и взвешивали (m_0). Пленка масляной композиции наносилась путем погружения образцов в ванну консервации при комнатной температуре на 10 с с последующим выдерживанием на воздухе (помещение лаборатории) в вертикальном положении в течение суток для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки. Толщину сформированной пленки оценивали гравиметрически, полагая слой равномерным, с использованием формулы:

$$h = (m_1 - m_0) \cdot 10^4 / (\rho \cdot S),$$

где h – толщина пленки, мкм; m_1 – масса образца с пленкой, г; ρ – плотность состава, г/см³; S – площадь образца, см². Плотность масляного состава принимали равной ρ растворителя. Толщина покрытий составляла 20–30 мкм.

Коррозионные потери оценивали гравиметрическим методом по потерям массы образца в процессе коррозии. Величины защитного эффекта пленки покрытия рассчитывались по формуле:

$$Z = [(K_0 - K_1) / K_0] \cdot 100 \%,$$

где K_0 и K_1 – соответственно скорости коррозии в отсутствие и при наличии защитного покрытия.

Потенциодинамические поляризационные измерения в исследуемых растворах проводили из катодной в анодную область на потенциостате IPC-PRO MF со скоростью развертки 0,66 мВ/с (комнатная температура, естественная аэрация) в трехэлектродной ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным анодным и катодным пространствами, контактирующими через шлиф. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлорид-

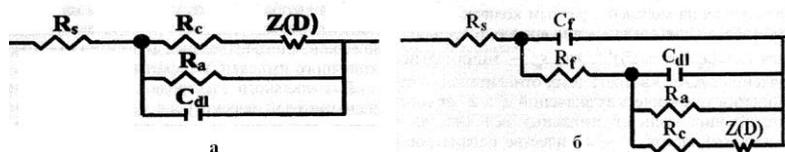


Рис. 1. Эквивалентные схемы стального электрода без покрытия (а) и с защитной пленкой масляной композиции (б)

серебряного электрода сравнения и пересчитаны по н.в.ш. Вспомогательный электрод – платина. Рабочий электрод из стали Ст3 с горизонтальной рабочей поверхностью площадью $0,2925 \text{ см}^2$ армировали в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином, полировали, обезжирили ацетоном и сушили фильтровальной бумагой. Толщину защитной пленки (30 мкм) исследуемого состава оценивали гравиметрическим методом. По поляризационным кривым определяли ток коррозии, используемый для расчета защитной эффективности масляной композиции по формуле:

$$Z = [(i_0 - i_1)/i_0] \cdot 100 \%,$$

где Z – защитный эффект, %; i_0 и i_1 – ток коррозии соответственно в отсутствие и в присутствии защитного покрытия.

Импедансные измерения в исследуемых растворах при потенциале коррозии проводили на импедансметре английской фирмы Solartron в комплексе с потенциостатом Solartron 1287 в трехэлектродной электрохимической ячейке со шлифом. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод. После 15-минутной выдержки электрода в растворе и установления потенциала коррозии ($E_{\text{кор}}$) на рабочий электрод накладывали развертку меняющейся частоты переменного тока в интервале от 10 кГц до 0,05 Гц. Оформление результатов эксперимента осуществляли посредством пакета программного обеспечения, поставляемого совместно с импедансметром Solartron, Zplot и Zview.

Анализ годографов импеданса на стальном электроде без покрытия и под пленкой масляной композиции проводили с помощью эквивалентных схем, представленных на рис. 1, используемых в [13].

В них R_s – сопротивление раствора; R_a и R_c – сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях соответственно в отсутствие масляного покрытия (рис. 1а), а в присутствии пленки катодная и анодная реакции протекают на дне ее пор. C_{dl} двойнослойная емкость (рис. 1а) и емкость двойного электрического слоя на границе металл/электролит в порах пленки (рис. 1б), Z_D – конечный импеданс диффузии катодных деполяризаторов: $Z_D = R_D th(j\omega\tau)^{1/2} / (j\omega\tau)^{1/2}$, где $R_D = RT\delta / (n^2 F^2 C_{x=0} D)$ – сопротивление массопереноса; $\tau = \delta^2 / D$ – характеристическое время диффузии; δ – толщина диффузионного слоя; D – коэффициент диффузии; $C_{x=0}$ – поверхностная концентрация электроактивных частиц; C_f – емкость пленки; R_f – сопротивление раствора в порах пленки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Защитный эффект исследуемых покрытий, определенный в солевых растворах, приведен в табл. 1. В хлоридной среде он достаточно низок.

Как видно из табл. 1, добавка присадок к отстоям несколько повышает защитный эффект композиций, однако значительного увеличения не происходит. Заметим, что в отсутствие поверхностно-активных хлорид-ионов в сульфатной среде происходит увеличение защитного действия. Наиболее эффективны составы с 20 % ИФХАН-29А и 10 % КОСЖК.

Испытания исследуемых композиций в климатической камере позволяют значительно надежнее моделировать условия атмосферной коррозии. Во-первых, в этом случае отсутствует такой эффективный стимулятор коррозии, как хлорид-ионы. Во-вторых, наблюдаются периодические изменения температуры и влажности, как это имеет место и в натуральных условиях.

Таблица 1

Защитный эффект отстоев подсолнечного масла (ПМ), модифицированных ИФХАН-29А и КОСЖК в солевых растворах

Состав покрытия	Z, % в растворе:	
	NaCl	Na ₂ SO ₄
ПМ	21	57
Отстой ПМ	29	63
Отстой + 5 % ИФХАН-29А	32	62
Отстой + 10 % ИФХАН-29А	31	65
Отстой + 20 % ИФХАН-29А	34	68
Отстой + 5 % КОСЖК	30	61
Отстой + 10 % КОСЖК	38	66

Таблица 2

Защитный эффект антикоррозионных составов на основе отстоев производства подсолнечного масла с добавлением ИФХАН-29А и КОСЖК в климатической камере

Состав покрытия	Z, %
ПМ	84
Отстой ПМ	81
Отстой + 5 % ИФХАН-29А	80
Отстой + 10 % ИФХАН-29А	82
Отстой + 20 % ИФХАН-29А	87
Отстой + 5 % КОСЖК	85
Отстой + 10 % КОСЖК	86

В климатической камере антикоррозионные составы обладают защитным действием более 80 %, что подтверждает агрессивную роль СГ. Как и в сульфатной среде наиболее эффективны составы с 20 % ИФХАН-29А и 10 % КОСЖК.

Поляризационные кривые, снятые под пленками исследуемых покрытий, представлены на рис. 2, 3. В табл. 3, 4 приведены параметры электрохимической коррозии под пленками исследуемых композиций.

Как видно из рис. 2, нанесение покрытия вызывает смещение потенциала коррозии в положительную область примерно на 0,1 В (табл. 3), затормаживая анодный процесс и слегка облегчая катодный. Защитные эффекты, рассчитанные по токам коррозии, несколько выше, чем по данным коррозионных испытаний, что обусловлено разным временем выдержки электродов в коррозионной среде, однако качественная зависимость от природы добавки сохраняется.

В сульфатной среде смещение потенциала в присутствии покрытий в положительную сторону более заметное, чем в хлоридной (рис. 3, табл. 4), существенное торможение анодного процесса, при этом наклон тафелевского участка анодных поляризационных кривых практически не изменяется. Катодный процесс несколько облегчается. Наиболее заметно анодный процесс затормаживается под пленками композиции с 10 % КОСЖК как в сульфатной, так и хлоридной среде.

Из табл. 4 следует, что защитный эффект, по данным электрохимических измерений в сульфатной сре-

де, близок к результатам, полученным при испытаниях в климатической камере.

На рис. 4, 5 представлены типичные годографы импеданса стального электрода без пленки и под пленками исследуемых композиций, которые представляют собой комбинацию полуокружностей. При нанесении защитного покрытия увеличивается радиус полуокружностей, что свидетельствует о росте общего сопротивления системы и, следовательно, торможения коррозии. Значения параметров эквивалентной схемы, используемой для анализа годографов, представлены в табл. 5, анализ которой показывает, что применение отстоев подсолнечного масла для защиты от коррозии более целесообразно, чем чистого масла, т. к. в этом случае наблюдается значительный рост сопротивления переноса заряда в катодном и анодном процессах и сопротивления диффузии. Модификация покрытий на основе отстоев ПМ добавкой ИФХАН-29А в концентрации 10–20 % приводит к еще большему увеличению параметров R_c , R_a , R_D , что, видимо, связано с образованием в присутствии ИФХАН-29А менее пористой защитной пленки. В присутствии КОСЖК в композиции наблюдается несколько меньший рост сопротивления переноса заряда в анодном процессе, чем при добавлении в качестве присадки ИФХАН-29А в такой же концентрации. В то же время, значения параметров R_c , R_D электрода выше (табл. 6).

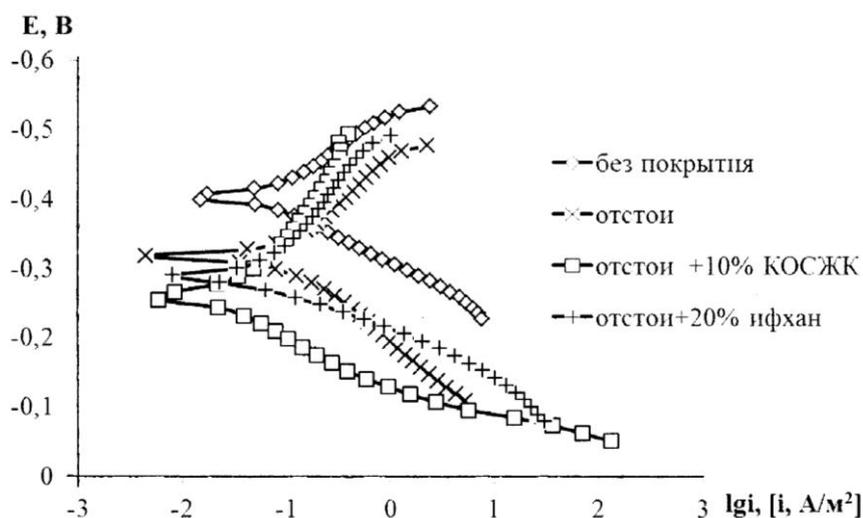


Рис. 2. Поляризационные кривые на стали под пленками исследуемых композиций в хлоридной среде

Таблица 3

Параметры электрохимической коррозии стали под пленками отстоев с добавками ИФХАН-29А и КОСЖК в хлоридной среде

Состав	$E_{кор}$, В	b_k , В	b_a , В	$I_{кор}$, А	$Z_{кор}$, %
Без покрытия	-0,41	0,140	0,057	0,048	–
Отстой	-0,32	0,145	0,077	0,025	48
Отстой + 10 % КОСЖК	-0,26	0,162	0,069	0,029	39
Отстой + 20 % ИФХАН-29А	-0,30	0,143	0,059	0,030	37

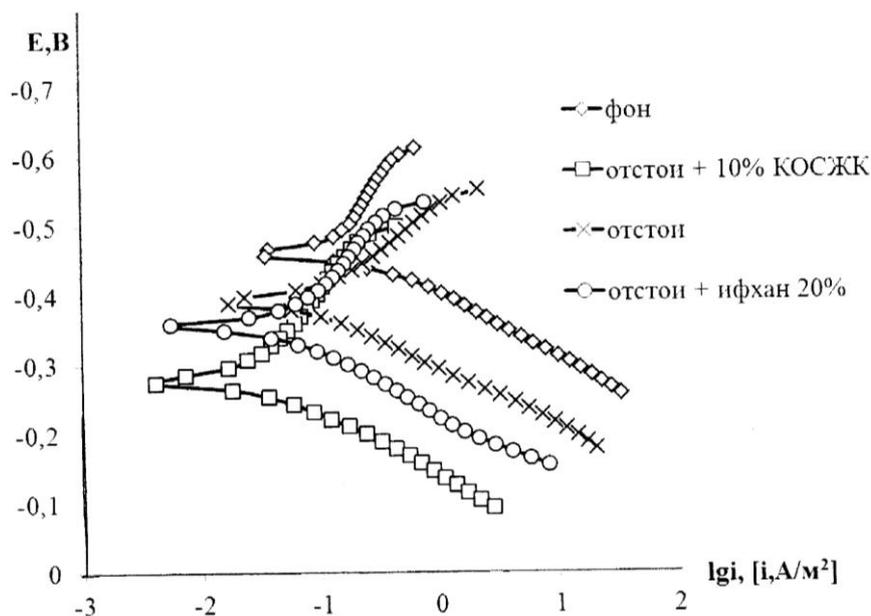


Рис. 3. Поляризационные кривые на стали под пленками исследуемых композиций в сульфатной среде

Таблица 4

Параметры электрохимической коррозии стали под пленками отстоев с добавками ИФХАН-29А и КОСЖК в сульфатной среде

Состав	$E_{кор}, В$	$b_k, В$	$b_a, В$	$I_{кор}, А$	$Z_{кор}, \%$
Без покрытия	-0,46	0,085	0,060	0,0440	
Отстой	-0,40	0,076	0,060	0,0097	78
Отстой + 10 % КОСЖК	-0,38	0,085	0,060	0,0085	80
Отстой + 20 % ИФХАН-29А	-0,29	0,085	0,060	0,0090	79

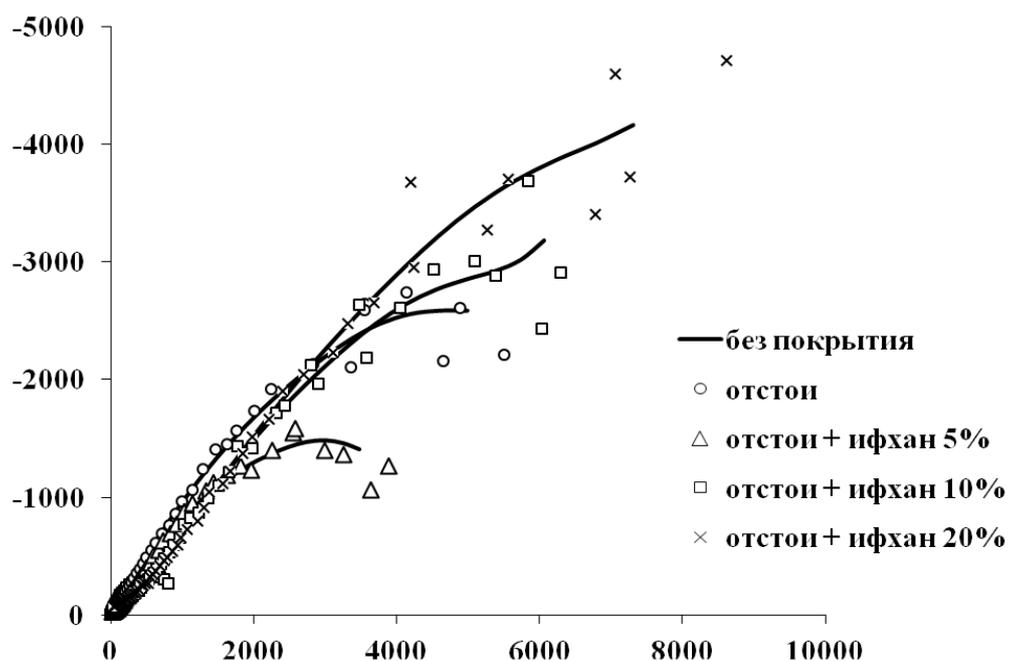


Рис. 4. Годографы импеданса стального электрода под пленками отстоев с добавкой ИФХАН-29А в 0,5 М растворе NaCl

Таблица 5

Значения параметров эквивалентных схем для стали под пленкой композиций отстоев с добавкой ИФХАН-29А

Параметр	Фон	ПМ	Отстои ПМ	Отстои ПМ + ИФХАН-29А		
				5 %	10 %	20 %
R_s , Ом	2	19	15	19	36	40
C_{r2} , $\mu\Phi$	–	5	1,32	0,82	0,34	0,95
R_{r2} , Ом	–	33	47,55	72	188	222
C_{dl2} , $\mu\Phi$	86	0,2	4,67	5,5	2,1	2,05
R_{a2} , Ом	1121	3123	12227	6274	15947	24414
R_{c2} , Ом	18	31	71,85	86	160	171
R_{D2} , Ом	7232	10805	22721	22060	24347	30642
τ , с	19	28	21,36	23	14,66	21
ρ	0,66	0,49	0,55	0,56	0,52	0,51

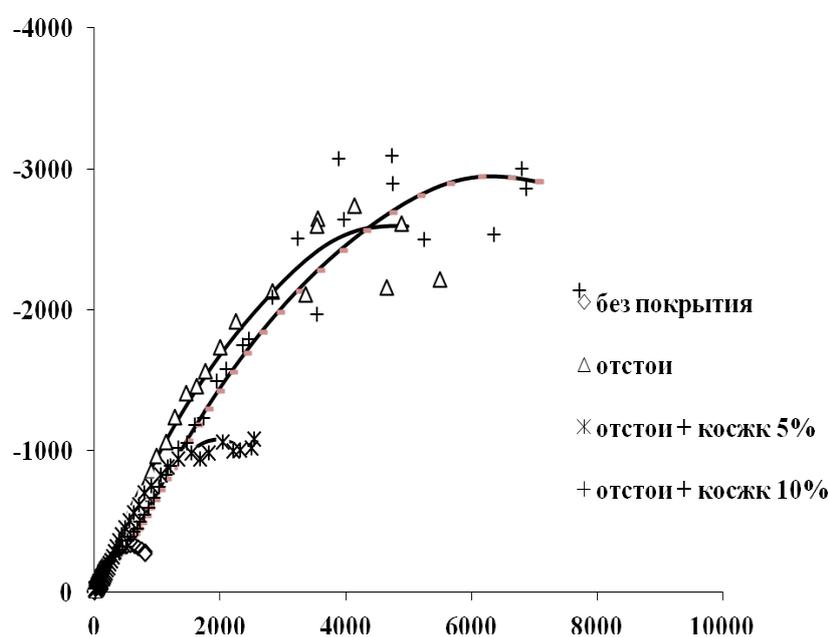


Рис. 5. Годографы импеданса стального электрода под пленками отстоев с добавкой КОСЖК в 0,5 М растворе NaCl

Таблица 6

Значения параметров эквивалентных схем для стали под пленкой композиций отстоев с добавкой КОСЖК

Параметр	Фон	ПМ	Отстои ПМ	Отстои ПМ + КОСЖК	
				5 %	10 %
R_s , Ом	2	19	15	10	6
C_{r2} , $\mu\Phi$	–	5	1,32	1,36	0,7
R_{r2} , Ом	–	33	47,55	50	209
C_{dl2} , $\mu\Phi$	86	0,2	4,67	7,3	1,4
R_{a2} , Ом	1121	3123	12227	4368	14049
R_{c2} , Ом	18	31	71,85	49	200
R_{D2} , Ом	7232	10805	22721	13751	40353
τ , с	19	28	21,36	15	26
ρ	0,66	0,49	0,55	0,59	0,52

Из табл. 5 и 6 видно, что в присутствии защитной пленки на поверхности стали емкость двойного электрического слоя резко уменьшается, что говорит об

адсорбции поверхностно-активных веществ, входящих в состав композиции, на поверхности электрода. Именно это и способствует замедлению коррозии металла.

ВЫВОДЫ

1. В хлоридном растворе исследуемые составы обладают низким защитным действием ($\approx 30\%$), однако в сульфатной среде защитный эффект достигает 70% , что свидетельствует об агрессивной роли хлорид-ионов. Последнее подтверждается достаточно высоким защитным эффектом композиций при испытаниях в климатической камере.

2. Защитные составы вызывают торможение анодного процесса на стали в агрессивной среде, что обусловлено адсорбцией поверхностно-активных веществ, присутствующих в композиции, на электроде, о чем свидетельствует снижение емкости двойного электрического слоя, по данным импедансных измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щербаков В.Г. Технология получения растительных масел. М.: Колос, 1992. 206 с.
2. Химия жиров / Б.Н. Тютюнников, З.И. Бухштаб, Ф.Ф. Гладкий и др. М.: Колос, 1992. 3-е изд., перераб. и доп. 448 с.
3. Вигдорovich В.И., Таныгин А.Ю., Таныгина Е.Д., Селеменев В.Ф., Назарова А.А. Составы на основе рапсового масла для защиты от атмосферной коррозии металлических конструкций // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 2. С. 31-38.
4. Таныгин А.Ю., Вигдорovich В.И., Таныгина Е.Д. Защитная эффективность рапсового масла и продуктов его рафинирования в условиях атмосферной коррозии // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 153-160.
5. Шель Н.В., Четырина О.Г. Защита латуни от коррозии масляными композициями в атмосфере, содержащей SO_2 // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 73-77.
6. Вигдорovich В.И., Таныгин А.Ю., Таныгина Е.Д. Эффективность составов на основе рапсового масла в условиях атмосферной коррозии стали // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 4. С. 41-45.
7. Шель Н.В., Четырина О.Г. Атмосферная коррозия меди под пленками масляных композиций в SO_2 -содержащей атмосфере // Практика противокоррозионной защиты. 2009. № 3 (53). С. 47-53.
8. Таныгина Е.Д., Таныгин А.Ю., Урядников А.А. Антикоррозионные составы на основе продуктов рафинирования рапсового масла, модифицированных цинковым и графитовым наполнителями // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2011. Т. 16. Вып. 2. С. 562-567.
9. Цыганкова Л.Е., Таныгина Е.Д., Урядников А.А., Смолин Н.А., Камышова М.А. Защитные составы на базе растительного сырья против атмосферной коррозии стальных изделий // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2011. Т. 16. Вып. 5. С. 1350-1353.
10. Урядников А.А., Таныгина Е.Д., Цыганкова Л.Е. Утилизация отходов производства растительных масел для создания защитных составов против атмосферной коррозии стальных изделий // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 3. С. 19-23.
11. Шель Н.В., Панфилова Ю.В., Бернацкий П.Н., Акользин А.П. Защита меди и латуни композициями рапсового масла с продуктами очистки отработавших моторных масел от коррозии в атмосфере, содержащей SO_2 // Практика противокоррозионной защиты. 2012. № 1 (63). С. 53-59.
12. Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Панфилова Ю.В. Защита меди от коррозии в атмосфере с высокой концентрацией SO_2 // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 25-30.
13. Урядников А.А., Камышова М.А., Цыганкова Л.Е. Защита стали от атмосферной коррозии покрытиями на основе растительных масел и отходов их производства // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 4. С. 1147-1151.
14. Остриков В.В., Тупотилов Н.Н., Зимин А.Г. Отходы производства растительных масел как сырье для получения технических смазок // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 5. С. 43-45.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 12-03-97519/12 р_центр_а) и программой «У.М.Н.И.К.» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект 10714р/16954).

Поступила в редакцию 16 ноября 2012 г.

Uryadnikov A.A., Kamyshova M.A., Tsygankova L.E. UTILIZATION OF BOTTOMS OF SUNFLOWER OIL FOR PROTECTION OF STEEL AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION

The possibility of use of sunflower oil bottoms for steel protection against atmospheric corrosion was studied.

Key words: sunflower oil; bottoms; steel; protective films; protective effect; corrosion.