

УДК 620.193

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ SO₂ И ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА КОРРОЗИЮ СТАЛИ Ст3, ЗАЩИЩЕННОЙ МАСЛЯНЫМИ ПЛЕНКАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ИФХАН-29А

© Н.В. Шель, Н.В. Орехова, И.В. Зарапина, А.С. Вerveкин, А.Ю. Осетров

Shel N.V., Orekhova N.V., Zarpina I.V., Vervekin A.S., Osetrov A.Y. The influence of SO₂ concentration and relative air humidity on the corrosion of St3 steel protected by oil films containing IFHAN-29A. The kinetics of atmospheric St3 steel corrosion was studied as a function of SO₂ concentration in air, its humidity and IFHAN-29A concentration in the protective film based on I-20A and TM mineral oils.

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферная коррозия (АК) металлов интенсивно изучается исследователями многие десятилетия [1, 2]. Ее кинетика и механизм как функция многочисленных факторов: природы металла, относительной влажности воздуха, природы и концентрации катодного деполяризатора (O₂, SO₂) – рассмотрена и обобщена в монографиях [1, 2], ставших настольными книгами не одного поколения отечественных коррозионистов. Вместе с тем этот многофакторный процесс настолько сложен, а наносимый им материальный, экономический и экологический ущерб настолько значительны, что он продолжает интенсивно изучаться и в настоящее время [3].

Еще в [2] отмечалось, что эффективным стимулятором АК является присутствующий в воздухе оксид серы (IV). Далее это было многократно подтверждено и уточнено, в том числе, в части синергетического действия SO₂ и относительной влажности воздуха H [4–6]. В [2, 4] показано, что стимулирующий эффект SO₂ резко возрастает при $H \geq 70\%$.

Вместе с тем, протекание атмосферной коррозии металлов в присутствии оксида серы (IV) под тонкими масляными защитными пленками, в том числе и ингибированными, практически не изучалось. Учитывая, что сегодня использование малокомпонентных антикоррозионных консервационных материалов получает все большее признание, представляет существенный научный и практический интерес изучение кинетики подобных процессов в присутствии SO₂ под масляными пленками, особенно в условиях повышенного содержания оксида серы (IV). Ранее было показано [7], что SO₂ легко проникает через защитные масляные покрытия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проводили в герметичном эксикаторе, в атмосферу которого вводили сернистый газ и в котором поддерживали постоянной заданную влажность воздуха.

Оксид серы (IV) получали в колбе Вюрца по реакции:



Исследован интервал концентраций 1, 5 и 10 (объемные проценты SO₂).

Поддержание постоянной влажности воздуха ($H = 70 \dots 100\%$) осуществляли посредством насыщенных растворов солей [7].

В эксикатор помещали образцы со сформированными на их поверхности защитными пленками приблизительно одинаковой по всей площади толщины ($h = 20 \pm 5$ мкм) и выдерживали 7 суток (168 часов). После коррозионных испытаний исследуемые образцы стали Ст3 размером 2,5×29,5×34,5 мм травили для удаления продуктов коррозии.

Исследованы защитные составы на базе минеральных масел И-20А и ТМ, содержащие присадку ИФХАН-29А в концентрациях 1, 3, 5, 7 и 10 мас. %.

В остальном методика коррозионных испытаний не отличалась от общепринятой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для расчета равновесной концентрации SO₂ в газовой и жидкой фазах использовалось уравнение материального баланса:

$$[\text{SO}_2]_{\text{общ}} = [\text{SO}_2]_{\text{г}} + [\text{SO}_2]_{\text{ж}} + [\text{HSO}_3^-] + [\text{SO}_3^{2-}] \quad (2)$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{общ}} = \varphi(\text{SO}_2)_{\text{г}} \cdot V_{\text{г}} / 2400 + 1,76 \cdot 10^{-2} V_{\text{ж}} (1 + k_1 / [\text{H}^+] + k_1 k_2 / [\text{H}^+]^2). \quad (3)$$

$V_{\text{г}}$ и $V_{\text{ж}}$ – объем газовой и жидкой фаз в эксикаторе; $\varphi(\text{SO}_2)$ – объемный процент SO₂ в газовой фазе; 2400 – коэффициент перевода с учетом равенства молярного объема газа 24 моль/л (20 °С); k_1 и k_2 – константы электролитической диссоциации H₂SO₃ по I и II ступеням; 1,76 – растворимость SO₂ в воде при температуре 20 °С и парциальном давлении оксида 1,013·10⁵ Па, моль/л.

Следует отметить, что глубина превращения



сравнительно невелика. Отношение имеет вид:

$$[SO_2] / [H_2SO_3] = 20. \quad (5)$$

Следовательно, указанная выше величина k_1 является кажущейся, получаемой в предположении полного перехода по реакции (4). В [8] приводится кажущееся значение $k_{1,каж} = 1,7 \cdot 10^{-2}$. Расчетом была получена величина $k_{1,ист} = 3,47 \cdot 10^{-1}$. Вместе с тем различие величин $k_{каж}$ и $k_{ист}$ не влияет на конечный расчет и $[SO_2]_{общ}$ практически не зависит от их соотношения. Возрастающие концентрации присадки как в ТМ, так и в И-20А вызывает понижение скорости коррозии, причем составы на основе ИФХАН-29А в И-20А проявляют более высокую защитную эффективность (табл. 1).

Увеличение H до 90 % способствует некоторому возрастанию коррозионных потерь, тогда как последующий переход к 100 %-ной относительной влажности воздуха приводит к возрастанию абсолютной величины скорости коррозии, примерно, в 5 раз как для незащищенных поверхностей (контрольные образцы), так и для покрытых защитными масляными пленками (рис. 1а, б).

Скорости коррозии стали в средах, не содержащих и содержащих 1 % оксида серы (IV) в воздухе при минимальной концентрации присадки в И-20А, различаются в 1,8 раз, тогда как увеличение содержания присадки в 10 раз снижает это соотношение (А)

$$A = K_{cSO_2} / K_{безSO_2} \quad (6)$$

до 1,5 (рис. 2). Близкие соотношения характерны и для составов на основе ТМ. Как видно из рисунка 2, K зависит не только от концентрации сернистого газа в воздушной фазе, но и от относительной влажности воздуха. Снижение H до 70 % приводит к уменьшению коррозионных потерь (приблизительно в 17–20 раз (в зависимости от концентрации присадки)). Кроме того, присутствие уже 1 % SO_2 в атмосфере при $H = 70$ % увеличивает соотношение A в 10–12 раз. При экспозиции образцов в течение 7 суток их поверхность покрывается черной пленкой, не удаляемой механически. Вероятно, за счет формирования продуктов коррозии стали по реакции:

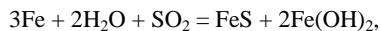


Таблица 1

Защитное действие композиций ИФХАН-29А в И-20А (числитель) и ТМ (знаменатель) по отношению к стали Ст3 в атмосфере с различной относительной влажностью воздуха. Время экспозиции 168 часов, толщина пленки $h = 20 \pm 5$ мкм. SO_2 в воздухе отсутствует

$C_{ИФХАН-29А}$, мас. %	Защитный эффект Z , %			
	$H = 70$ %	$H = 80$ %	$H = 90$ %	$H = 100$ %
0	73/69	53/23	48/43	36/30
1	73/72	54/28	53/52	47/47
3	88/75	73/53	66/60	51/49
5	93/84	86/55	69/62	70/68
7	96/85	88/63	71/64	77/72

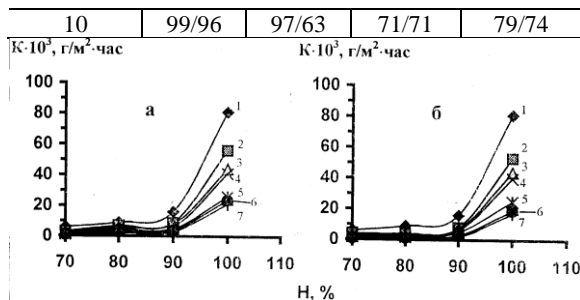


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии от относительной влажности воздуха. Концентрация ИФХАН-29А, мас. %: 1 – БС отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 7; 7 – 10. РО: а – ТМ; б – И-20А

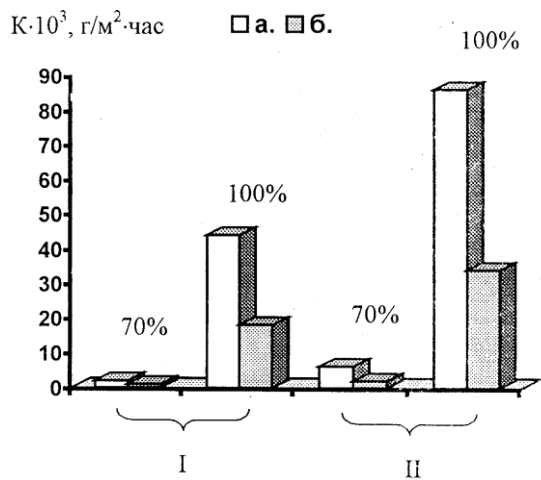


Рис. 2. Зависимость скорости коррозии от концентрации ИФХАН-29А, мас. %: а – 1; б – 10, объемной концентрации сернистого газа – $\varphi(SO_2)$, об. %: 1 – без SO_2 ; 2 – 1 и относительной влажности воздуха

что и вызывает резкое возрастание коррозионных потерь по отношению к атмосферам, не содержащим оксид серы (IV).

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наличие изломов на кривых зависимости скорости коррозии от $C_{ИФХАН-29А}$ в присутствии 1 об. % SO_2 ($H = 90-100$ %) свидетельствует, по всей вероятности, о наличии определенной критической концентрации присадки, составляющей порядка 5 мас. % (рис. 3а). Влияние природы масла не наблюдается в пределах ошибки эксперимента. При увеличении объемной доли SO_2 до 5 об. % в воздушной фазе изломы на кривых в координатах $K - C_{ИФХАН-29А}$ отсутствуют, а зависимость K удовлетворительно аппроксимируется уравнением прямой линии (рис. 3б)

$$K = a - bC_{ИФХАН-29А} \quad (7)$$

во всем изученном интервале значений H . Причем, при $H = 70-90$ % природа растворителя практически не влияет на скорость процесса, тогда как при возраста-

нии H до 100 % наблюдается различие величин a и b в уравнении (7) для составов на базе И-20А и ТМ.

Таблица 2

Значение скорости коррозии стали Ст3, покрытой защитными масляными композициями ИФХАН-29А в И-20А (числитель) и ТМ (знаменатель) в атмосфере сернистого газа. Время экспозиции 168 часов, толщина пленки $h = 20 \pm 5$ мкм

С _{ИФХАН-29А} , мас. / %	$K \cdot 10^3, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$							
	без SO ₂				10 об. % SO ₂			
	$H = 70 \%$	$H = 80 \%$	$H = 90 \%$	$H = 100 \%$	$H = 70 \%$	$H = 80 \%$	$H = 90 \%$	$H = 100 \%$
0	1,8/2,1	4,5/7,2	8,3/9,2	48,0/56,7	48,7/50,7	56,3/57,2	68,8/99,4	96,2/100
1	1,8/1,9	4,4/6,8	7,6/7,7	42,9/43,0	44,6/47,0	48,9/55,1	53,7/55,7	69,5/69,9
3	0,8/1,7	2,6/4,6	5,4/6,4	39,8/41,7	38,6/41,6	42,3/43,3	47,9/49,5	66,7/69,3
5	0,5/1,1	1,3/4,3	5,0/6,2	24,1/26,0	37,5/37,9	39,9/40,5	42,5/47,0	60,5/65,7
7	0,3/1,0	1,1/3,5	4,7/5,7	19,0/23,0	33,4/34,4	38,8/39,4	39,2/41,7	57,6/58,1
10	0,09/0,3	0,3/3,3	4,6/4,6	17,0/21,5	31,6/32,8	34,5/34,5	37,3/37,3	40,7/53,4

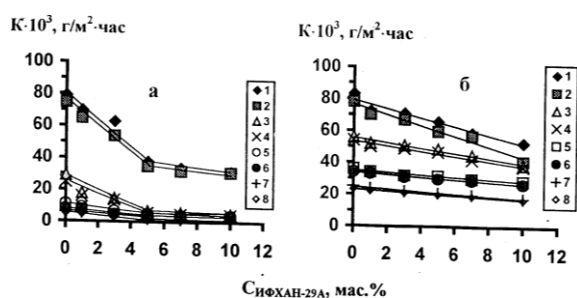
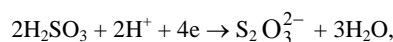


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии от концентрации ИФХАН-29А, мас. %: РО – ТМ – 1, 3, 5, 7; РО – И-20А – 2, 4, 6, 8. Относительная влажность воздуха, %: 1, 2 – 100; 3, 4 – 90; 5, 6 – 80; 7, 8 – 70. Объемная концентрация сернистого газа, об. %: а – 1; б – 5

Введение в атмосферу эксикатора 10 об. % оксида серы (IV) вызывает резкое увеличение коррозионных потерь (табл. 2).

Как видно из приведенных данных, присутствие SO₂ увеличивает соотношение $A \approx$ в 25 раз при $H = 70 \%$; в 15 раз при $H = 80 \%$, в 7–10 раз при $H = 90 \%$ и, наконец, в 2,5–3 раза при $H = 100 \%$. Причем, возрастание концентрации присадки практически не изменяет величины A в пределах изученной относительной влажности воздуха, сохраняется и характер зависимости $K = f(C_{\text{ИФХАН-29А}}, H, \varphi(\text{SO}_2))$.

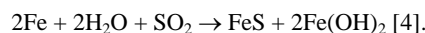
В отсутствие данных по влиянию изученных факторов на кинетику парциальных электродных реакций, реализующихся на углеродистой стали, трудно оценить механизм действия SO₂ как стимулятора коррозии. Можно лишь предполагать, что SO₂ облегчает катодный процесс как деполяризатор, вызывающий появление параллельной катодной реакции наряду с восстановлением кислорода, растворенного в пленке водной фазы, существующей на поверхности металла. Согласно [9], в присутствии SO₂ (HSO₃⁻, H₂SO₃) может восстанавливаться по реакции



$$E_{\text{pH}=3}^{\circ} = 0,235 \text{ В},$$

выступая в качестве эффективного катодного деполяризатора.

Одновременно нельзя исключить тормозящего действия SO₂ на анодный процесс за счет образования нерастворимых соединений по реакции



Однако, если высказанные предположения верны, то ускорение катодной реакции вносит больший вклад, чем торможение анодной.

Детально влияние SO₂ на кинетику парциальных электродных реакций будет рассмотрено в последующих сообщениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
2. Розенфельд И.Л. Атмосферная коррозия металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 372 с.
3. Цыганкова Л.Е., Видгорович В.И., Поздняков А.П. Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов, 2001. 191 с.
4. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 277 с.
5. Хенриксен Дж.Фр., Михайлов А.А., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 1. С. 5-15.
6. Хенриксен Дж.Фр., Михайлов А.А., Михайловский Ю.Н. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 6. С. 649-654.
7. Шель Н.В., Орехова Н.В. // Коррозия: материалы, защита. 2003. № 3. С. 33-36.
8. Краткий справочник химика / Сост. В.И. Перельман; под ред. Б.В. Некрасова. М.: ГНТИХЛ, 1956. С. 375.
9. Розенфельд И.Л., Луконина Т.И. // Докл. АН СССР. 1956. Т. 111. № 1. С. 136-139.

Поступила в редакцию 22 марта 2004 г.