

УДК 620.193

## ЗАЩИТА СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ОТХОДОВ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

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

*Ключевые слова:* коррозия; защитный эффект; подсолнечное масло; отходы; импедансная спектроскопия; поляризация.

Изучена защита стали от атмосферной коррозии композициями на основе подсолнечного масла и отходов производства растительных масел методами потенциодинамической поляризации, импедансной спектроскопии и линейного поляризационного сопротивления.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время основное количество защитных антикоррозионных материалов на масляной основе изготавливается на базе нефтяных масел, которые отличаются низкой экологической чистотой и ведут к многочисленным региональным проблемам, связанным с их уничтожением [1–3].

Замена минеральных масел, применяемых в качестве растворителя-основы в подобных составах, на растительные и отходы их производства представляет большой интерес. Во-первых, последние быстро восполняемы. Во-вторых, за счет естественного наличия в растительном сырье значительных количеств ингибирующих компонентов подобные масла могут обладать в ряде случаев и без специальных присадок достаточной защитной эффективностью, адекватной коррозионной агрессивности среды. В-третьих, замена минеральных масел на растительное сырье целесообразна вследствие высокой стоимости нефтепродуктов.

С точки зрения экологической чистоты, перспективными компонентами защитных материалов могут быть некондиционные продукты растительного происхождения, одно из основных достоинств которых, помимо решения экологических проблем, заключается в относительной дешевизне и быстрой возобновляемости [4].

Вместе с тем исследования по созданию защитных материалов на базе растительного сырья практически не проводятся, хотя последние являются гораздо более перспективными с экологической и стоимостной точек зрения.

*Целью данной работы* является исследование защиты углеродистой стали от атмосферной коррозии покрытиями на основе растительных масел и отходов их производства с добавками полифункциональных присадок.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проведены на образцах стали Ст3 состава, масс. %: 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 (8 часов при  $t = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 100 % влажности, остальное время при отключенной камере и закрытой дверце).

Для оценки защитной эффективности составов образцы стали размером  $30 \times 20 \times 3$  мм полировали до 6 класса чистоты, обезжировали уксусом и взвешивали ( $m_0$ ). Пленка масляной композиции наносилась путем погружения образцов в ванну консервации при комнатной температуре на 10 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;  $\rho$  – плотность состава, г/см<sup>3</sup>,  $S$  – площадь образца, см<sup>2</sup>. Плотность масляного состава принимали равной  $\rho$  растворителя. Все исследуемые покрытия обладали толщиной от 20 до 30 мкм.

Коррозионные потери оценивали гравиметрическим методом по потерям массы образца в процессе коррозии. Величины защитного эффекта покрытия вычисляли 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.

Значения мгновенной скорости коррозии стали под пленками масляных композиций определяли с помощью коррозиметра марки «Эксперт-004», работающего на основе метода линейного поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме [5]. Измерения проводили через заданные промежутки времени в течение суток. Массовый показатель скорости коррозии рассчитывали по формуле:

$$K = \rho \cdot \Pi / 8,76,$$

где  $K$  – массовый показатель скорости коррозии,  $г/(м^2 \cdot ч)$ ;  $P$  – проницаемость,  $мм/год$ ;  $\rho$  – плотность металла,  $г/см^3$ .

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 разделенными анодным и катодным пространствами, контактирующими через шлиф. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитаны по н. в. ш. Вспомогательный электрод – платина. Рабочий электрод из стали Ст3 с горизонтальной рабочей поверхностью площадью 0,2925  $см^2$  армировали в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтилениполиамином, полировали, обезжировали ацетоном и наносили масляную композицию. 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 пятнадцатиминутной выдержки электрода в растворе и установления потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ), 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 [6].

В них  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_a$  и  $R_c$  – сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях соответственно, протекающих в отсутствие масляного покрытия на всей поверхности электрода (рис. 1а), а в присутствии защитной пленки – 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 деполаризаторов:

$$Z_D = R_D th(j\omega\tau)^{1/2} / (j\omega\tau)^{1/2} ,$$

где  $R_D = RT\delta / (n^2 F^2 C_{x=0} D)$  – сопротивление массопереноса;  $\tau = \delta^2 / D$  – характеристическое время диффузии,  $\delta$  – толщина диффузионного слоя,  $D$  – ко-

эффициент диффузии;  $C_{x=0}$  – поверхностная концентрация электроактивных частиц;  $C_f$  – емкость пленки;  $R_f$  – сопротивление раствора в порах пленки.

Исследованы масляные покрытия на основе подсолнечного масла (ПМ), отходов производства растительных масел I и II (I – смесь высших карбоновых кислот, II – смесь высших кислот с фосфолипидами) и добавок кубовых остатков синтетических жирных кислот (КОСЖК) и ИФХАН-29А (продукт каталитического взаимодействия таллового пека с высшими алифатическими аминами).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мгновенная скорость коррозии стали снижается во времени как в отсутствие, так и при наличии пленки масляной композиции. Пленка чистого подсолнечного масла и с добавками отходов I и II снижает мгновенную скорость коррозии стали примерно в 1,5 раза через сутки и в 3,2 раза в начальный момент времени (рис. 2). Причем изменение концентрации добавки практически не влияет на величину скорости коррозии.

Композиции ПМ с КОСЖК эффективнее, чем с добавками отходов. Скорость коррозии стали под пленками через сутки в 1,8 раза ниже, чем в отсутствие защитного покрытия (рис. 3).

Аналогично влияют и защитные покрытия на основе ПМ и ИФХАН-29А. И в том, и в другом случае увеличение концентрации присадки от 5 до 20 % усиливает эффект лишь в первые 5–10 часов, а через сутки он нивелируется.

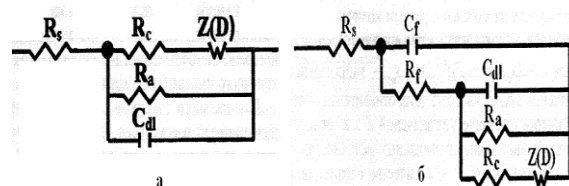


Рис 1. Эквивалентные схемы стального электрода без покрытия (а) и под пленкой масла (б)

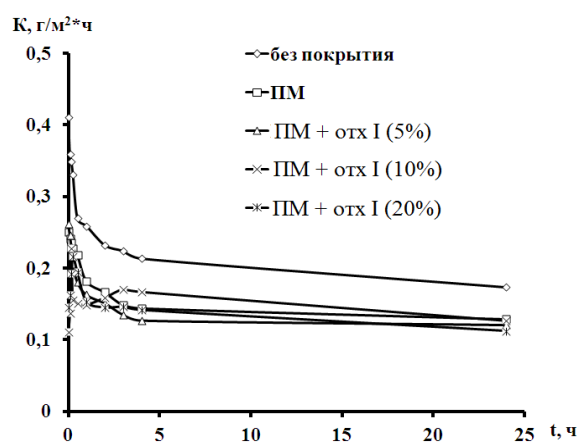


Рис 2. Изменение мгновенной скорости коррозии во времени под пленками ПМ без и с добавками отходов I в 0,5 М растворе NaCl

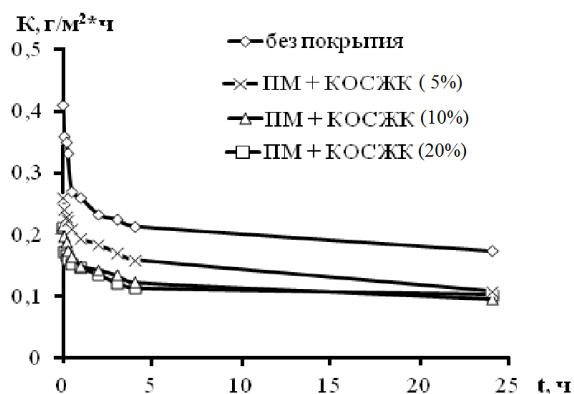


Рис. 3. Изменение мгновенной скорости коррозии стали во времени под пленками ПМ с добавками КОСЖК в 0,5 М растворе NaCl

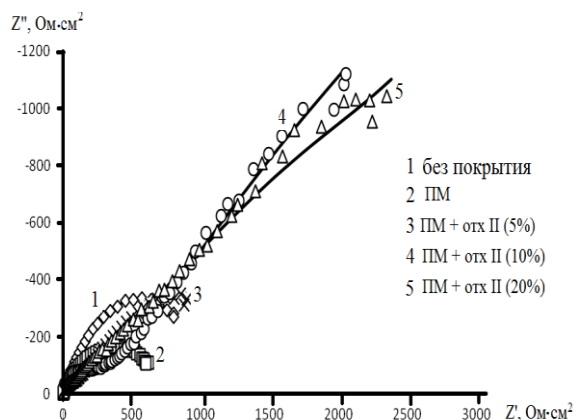


Рис. 4. Годографы импеданса стального электрода в 0,5 М растворе NaCl

Для сравнения были изучены покрытия на основе отстоев производства *рапсового масла* (PM) методом прессования, разведенных рапсовым маслом из-за их высокой вязкости. Их защитная эффективность примерно того же уровня, что и композиций ПМ с КОСЖК и ИФХАН-29А.

На основе полученных зависимостей были рассчитаны защитные эффекты исследуемых покрытий (табл. 1), значения которых качественно согласуются с результатами гравиметрических измерений [7].

Как следует из табл. 1, для пленок подсолнечного масла, модифицированных отходами I и II, защитный эффект снижается с увеличением продолжительности эксперимента. В случае присадки КОСЖК для всех рассмотренных концентраций значения  $Z$  мало изменяются во времени, а для ИФХАН-29А даже несколько возрастают. Защитные эффекты композиций на основе смеси рапсового масла и его отстоев также мало изменяются в течение суток. В целом, значения  $Z$  для всех исследованных композиций находятся в интервале 30–40 %. Невысокие защитные эффекты, по-видимому, объясняются наличием в среде поверхностно-активных хлорид-ионов, которые проникают через поры пленки защитного покрытия, усиливая коррозию металла под ней.

Данное предположение подтверждается тем, что при испытаниях в климатической камере, наиболее соответствующих атмосферным условиям, где образцы подвергаются воздействию влаги в отсутствие ионов хлора и температурным изменениям, защитные эффекты рассматриваемых покрытий значительно выше, чем в солевой среде, и достигают 90 % и более (табл. 2).

Типичные годографы импеданса стального электрода без покрытия и под пленками исследуемых композиций в 0,5 М растворе NaCl приведены на рис. 4. Они представляют собой комбинацию нескольких полукружностей.

Таблица 1

Защитные эффекты масляных композиций, рассчитанные по данным измерения мгновенной скорости коррозии в 0,5 М растворе NaCl

| Состав              | Z, % |        |      |
|---------------------|------|--------|------|
|                     | 0 ч  | 0,25 ч | 24 ч |
| ПМ                  | 38   | 32     | 26   |
| ПМ + отх I (5 %)    | 82   | 73     | 30   |
| ПМ + отх I (10 %)   | 73   | 53     | 28   |
| ПМ + отх I (20 %)   | 64   | 15     | 37   |
| ПМ + отх II (10 %)  | 82   | 70     | 57   |
| ПМ + КОСЖК 5 %      | 48   | 52     | 42   |
| ПМ + КОСЖК 10 %     | 48   | 48     | 45   |
| ПМ + КОСЖК 20 %     | 37   | 33     | 38   |
| ПМ + ИФХАН 5 %      | 30   | 25     | 37   |
| ПМ + ИФХАН 10 %     | 28   | 26     | 47   |
| ПМ + ИФХАН 20 %     | 30   | 53     | 37   |
| Отстой PM + 30 % PM | 40   | 33     | 35   |
| Отстой PM + 40 % PM | 40   | 33     | 39   |

Таблица 2

Защитный эффект исследуемых составов в климатической камере. Время экспозиции – 30 суток

| Состав             | Z, % |
|--------------------|------|
| ПМ                 | 90   |
| Отстой PM + 30% PM | 92   |
| Отстой PM + 40% PM | 94   |
| ПМ + КОСЖК 5%      | 94   |
| ПМ + КОСЖК 10%     | 94   |
| ПМ + КОСЖК 20%     | 95   |
| ПМ + ИФХАН-29А 5%  | 93   |
| ПМ + ИФХАН-29А 10% | 92   |
| ПМ + ИФХАН-29А 20% | 90   |

Введение отходов II в качестве присадки к подсолнечному маслу приводит к росту радиуса окружностей на диаграммах Найквиста, что говорит об увеличении общего сопротивления системы (рис. 4). Начальные линейные участки годографов говорят о пористой структуре покрытий. Увеличение концентрации отходов несколько уменьшает емкость двойного слоя. При этом увеличивается сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях, а также сопротивление

Таблица 3

Значения элементов эквивалентных схем для стали под пленкой композиций подсолнечного масла с добавлением отходов II

| Элемент                        | Без покрытия        |                      | 5 %                  | 10 %                 | 20 %                 |
|--------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                | 2                   | 3                    | ПМ                   | ПМ + отх II          |                      |
| $R_s$ , Ом                     | 2                   | 3                    | 6,6                  | 63                   | 41                   |
| $C_{f_2}$ , Ф/см <sup>2</sup>  | –                   | $1,03 \cdot 10^{-5}$ | $1,89 \cdot 10^{-6}$ | $3,25 \cdot 10^{-7}$ | $5,92 \cdot 10^{-7}$ |
| $R_{f_2}$ , Ом                 | –                   | 11,69                | 40,32                | 157,3                | 91,85                |
| $C_{dl}$ , Ф/см <sup>2</sup>   | $8,6 \cdot 10^{-6}$ | $8,8 \cdot 10^{-6}$  | $7,21 \cdot 10^{-6}$ | $3,36 \cdot 10^{-6}$ | $2,67 \cdot 10^{-6}$ |
| $R_{a_2}$ , Ом·см <sup>2</sup> | 1121                | 765,5                | 2017                 | 26858                | 10804                |
| $R_{c_2}$ , Ом·см <sup>2</sup> | 18                  | 5,063                | 31,63                | 67,77                | 50,91                |
| $R_{D_2}$ , Ом·см <sup>2</sup> | 7232                | 5587                 | 4561                 | 7649                 | 8498                 |
| $\tau$ , с                     | 20                  | 15,24                | 37,13                | 69,57                | 44,74                |
| $\rho$                         | 0,66                | 0,48324              | 0,45353              | 0,39742              | 0,37284              |

Таблица 4

Параметры электрохимической коррозии стали под пленками ПМ с добавками ИФХАН-29А, КОСЖК и отстоев РМ

| Состав           | $E_{корр}$ , В | $b_k$ , В | $b_{a_2}$ , В | $i_{корр}$ , А/м <sup>2</sup> | Z, % |
|------------------|----------------|-----------|---------------|-------------------------------|------|
| Фон              | -0,43          | 0,139     | 0,056         | 0,079                         | –    |
| Отстои + РМ 30 % | -0,28          | 0,111     | 0,067         | 0,063                         | 17   |
| Отстои + РМ 40 % | -0,29          | 0,138     | 0,064         | 0,074                         | 6    |
| ПМ + КОСЖК 5 %   | -0,28          | 0,094     | 0,057         | 0,117                         | стим |
| ПМ + КОСЖК 10 %  | -0,28          | 0,094     | 0,067         | 0,100                         | стим |
| ПМ + КОСЖК 20 %  | -0,27          | 0,094     | 0,067         | 0,070                         | 10   |
| ПМ + ИФХАН 5 %   | -0,41          | 0,094     | 0,046         | 0,062                         | 17   |
| ПМ + ИФХАН 10 %  | -0,37          | 0,099     | 0,049         | 0,057                         | 21   |
| ПМ + ИФХАН 20 %  | -0,35          | 0,129     | 0,046         | 0,051                         | 24   |

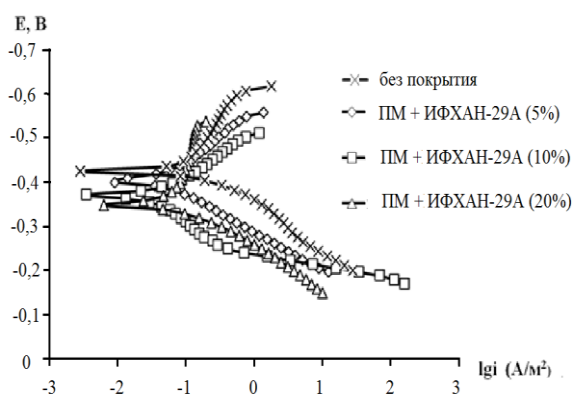


Рис. 5. Поларизационные кривые на стали под пленками ПМ с добавками ИФХАН-29А в 0,5 М растворе NaCl

диффузионного переноса  $R_D$  (табл. 3), обусловленное затруднением доступа катодного деполаризатора (кислорода) к металлической поверхности.

Поларизационные кривые, приведенные на рис. 5, свидетельствуют о том, что добавка ИФХАН-29А к ПМ способствует преимущественно торможению анодной реакции и смещению потенциала коррозии в положительную сторону. Аналогичное влияние оказывают покрытия на основе ПМ + КОСЖК (табл. 4).

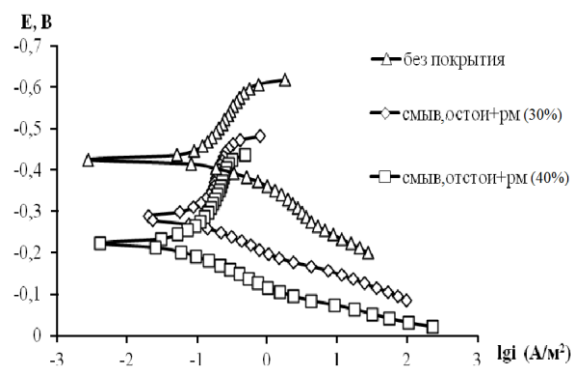


Рис. 6. Эффект последствия антикоррозионных составов на основе отстоев РМ в 0,5 М растворе NaCl

Как видно из табл. 4, все покрытия смещают потенциал коррозии в положительную область, при этом снижается тафелевский наклон катодных участков поларизационных кривых, а для анодных участков – практически не изменяется, за исключением составов, модифицированных ИФХАН-29А.

Низкие защитные эффекты покрытий, полученные на основе поларизационных кривых, удовлетворительно согласуются с данными измерения мгновенной скорости коррозии и гравиметрическими коррозионными

испытаниями [7] и обусловлены, как ранее отмечалось, агрессивным действием хлорид-ионов.

После смыва покрытия ламинарным потоком жидкости сохраняется защитный эффект ранее нанесенных покрытий, что, очевидно, обусловлено адсорбцией присутствующих в композиции поверхностно активных веществ на металлической поверхности, способствующей замедлению коррозии (рис. 6).

### ВЫВОДЫ

1. Проведены исследования защиты стали от атмосферной коррозии композициями на основе подсолнечного масла с добавками отходов производства растительных масел и полифункциональных присадок КОСЖК и ИФХАН-29А рядом электрохимических методов.

2. Поляризационные характеристики и измерения мгновенной скорости коррозии показали невысокую защитную эффективность исследуемых композиций в 0,5 М растворе NaCl, проявляющих, тем не менее, эффект последействия.

3. Исследования защитной эффективности составов в климатической камере, наиболее близко соответствующей атмосферным условиям, характеризуются защитным эффектом 90 % и выше.

4. Методом импедансной спектроскопии подтверждается пористая структура масляных композиций и торможение процесса коррозии за счет увеличения сопротивления переносу заряда в анодной и катодной реакциях, а также диффузионного массопереноса.

5. Масляные композиции на основе растительных масел и отходов (отстоев) их производства даже без добавок полифункциональных присадок проявляют достаточно высокую защитную эффективность по отношению к стали в атмосферных условиях в отсутствие агрессивных хлорид-ионов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Шехтер Ю.Н., Школьников В.М., Богданова Т.И., Милованов В.Д.* Рабоче-консервационные смазочные материалы. М.: Химия, 1979. 256 с.
2. *Гуреев А.А., Фукс И.Г., Лаухи В.Л.* Химмотология. М.: Химия, 1986. 368 с.
3. *Вигдорovich В.И., Насыпайко И.Г., Прохоренков В.Д.* Антикоррозионные консервационные материалы. М.: Агропромиздат, 1987. 128 с.
4. *Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г., Багдасаров Л.И.* Смазочные масла на основе растительных и животных жиров. М.: Мостройматериалы, 1992. С. 46.
5. *Ануфриев Н.Г., Атеф Эль-Сайед М.* Ускоренный метод оценки коррозионности кислотных растворов по отношению к низкоуглеродистой стали // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 1. С. 44-48.
6. *Цыганкова Л.Е., Вигдорovich 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.
7. *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.

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 28 августа 2012 г.

Uryadnikov A.A., Kamyshova M.A., Tsygankova L.E. PROTECTION OF STEEL AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION BY COMPOSITIONS ON BASE OF VEGETABLE OILS AND BOTTOMS OF THEIR PRODUCTION

Protection of steel against atmospheric corrosion by compositions on base of vegetable oils and bottoms of their production has been studied by methods of potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy and linear polarization resistance.

*Key words:* corrosion; protective effect; sun-flower seed oil; bottoms; impedance spectroscopy; polarization.