УДК 620.193

СОПОСТАВЛЕНИЕ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РЯДА ИЗВЕСТНЫХ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОСРЕДСТВОМ КОМПЛЕКСА КОРРОЗИОННЫХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

© Н.В. Шель, А.П. Поздняков, В.И. Вигдорович, В.Д. Прохоренков

Shell N.V., Pozdniakov A.P., Vigdorovitch V.I. & Prokhorenkov V.D. The comparison of the protective efficiency of some famous anticorrosive conserving materials by a number of corrosive and electrochemical methods. The protective efficiency of some nonmetallic materials against atmospheric corrosion of carboneous steel is studied. The most perspective of the studied compositions are mixtures on base of high-molecule aliphatic amines and used motor oil.

Разработка новых консервационных материалов (КМ) не только не отвергает, но и, более того, стимулирует изучение в единых условиях защитной эффективности существующих. С этой целью в настоящей работе проведена оценка функциональных свойств КМ, рекомендованных для наружной консервации в условиях хранения металлоизделий на открытой площадке и под навесом. В целом их достаточно подробный перечень и классификация приведены в [1]. В данном сообщении для оценки избраны составы, наиболее широко используемые или скорее наиболее широко предлагаемые для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники [2, 3] в условиях межсезонного хранения. Краткая их характеристика представлена ниже.

ПВК – пластичная пушечная смазка высшего качества (ГОСТ 19537-83). В ее состав входят масло М-11, петролатум, церезин и присадка МНИ-7. Состав рекомендуется для консервации наружных неокрашенных металлических поверхностей. Он нерастворим в воде, обладает низкой испаряемостью. Отметим, что МНИ-7 – бензиновый экстракт окисленного церезина марок 75 и 80.

Консервационное масло К-17 (ГОСТ 10877-76) – вязкая маслянистая жидкость комплексного состава: литиевое мыло окисленного петролатума, каучук СКГ-45, присадка ЦИАТИМ-339, присадка ПМС-«Б», дифениламин, трансформаторное и авиационное масла.

Защитная водно-восковая дисперсия ЗВВД-13 (ТУ 38 101716-78) – суспензия церезина в воде с добавлением ПАВ и условной вязкостью 14...15 с при 20° С.

Антикоррозионная присадка АКОР-1 (ГОСТ 15171-78). Изготавливается на основе нитрованных базовых масел марок М-8, М-11, АС-9,5 с добавлением 10 мас. % стеариновой кислоты и последующей нейтрализацией $Ca(OH)_2$.

ПРАНА (ТУ 602753-83). Представляет собой отходы производства высших алифатических аминов фракции C_{10}–C_{18}.

В качестве растворителя-основы (РО), когда это было целесообразно, использовали отработанное моторное масло (ММО, ГОСТ 210446-82) и автотракторное масло селективной очистки М-8$В_2$ (ГОСТ 10541-78). Для возможной относительной оценки изучена и защитная способность исходных РО. Коррозионные испытания и потенциостатические электрохимические поляризационные измерения проведены по общепринятой методике [4]. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного полуэлемента и пересчитаны по н.в.ш. Для оценки эффективности защитных покрытий дополнительно использован метод макропар, позволяющий фиксировать во времени развитие коррозионного процесса посредством измерения величины генерируемого такой парой тока. Подход позволяет оценить влагопроницаемость покрытия, на что указывает продолжительность инкубационного периода до начала фиксации генерируемого тока и кинетика его изменения до достижения стационарного значения. Абсолютная величина плотности тока характеризует защитную эффективность состава. Использована макрогальваническая пара, конструкция которой показана на рис. 1. Анодом служил металлический магний марки Мг-1, катодом – углеродистая сталь Ст3. Методика применения модели гальванической пары следующая. Шайба 3 (рис. 1) сворачивается с патрон-держателя. Затем электроды обрабатываются наждачной бумагой разных номеров, обезжириваются ацетоном или пастой оксида магния и сушатся фильтровальной бумагой. На их рабочую поверхность наносится изучаемый консервационный состав толщиной 1–3 мм. Далее патрон-держатель вставляется в отверстие специально сконструированного ножа-дозатора (рис. 2), который снимает лишний слой консервационного материала. Рабочая толщина исследуемого состава составляла 50 мкм. Далее в ввернутую на рабочее место шайбу пипеткой по стенке заливается 10 мл фонового раствора электролита (0,5 м NaCl) и во времени с точностью не ниже 10^{-6} А фиксируется величина генерируемого парой тока. Сверху в процессе эксперимента шайбу закрывают часовым стеклом, смазанным вакуумной смазкой, для предотвращения испарения воды и концентрирования рабочего раствора соли. При длительных измерениях 2 раза в сутки приподнимают часовое стекло (если генерируются значительные токи) для пополнения запасов кислорода.

При электрохимических измерениях электрод с боковой или торцевой верхней рабочей поверхностью (0,4 $см^2$) армировали в эпоксидную смолу ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином и поляризовали в 0,5 м растворе NaCl посредством потенциостатата П5848 в потенциостатическом режиме с шагом потенциала 0,02 В. Емкостные измерения провели в четырехэлектродной

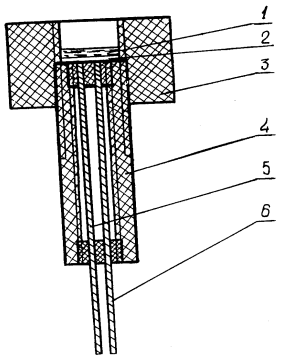


Рис. 1. Модель макропары. 1 – раствор электролита; 2 – слой консервационного материала; 3 – шайба; 4 – патрон-держатель (фторопласт); 5 – исследуемый электрод; 6 – магниевый электрод

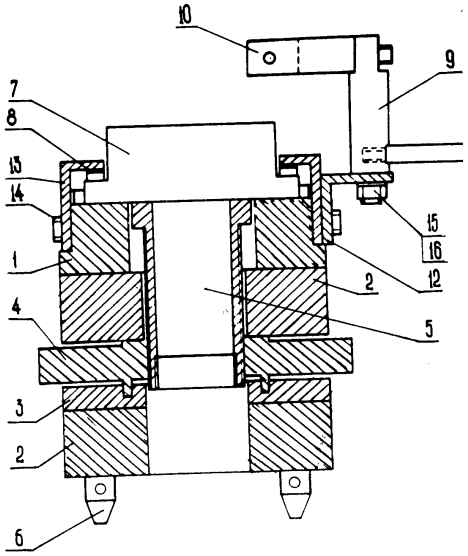


Рис. 2. Нож-дозатор. 1 – неподвижный стол; 2 – корпус; 3 – гнездо маховика; 4 – маховик подъема; 5 – подвижный стол; 6 – шпилька; 8 – нож; 8 – пружина; 9 – стойка индикатора; 10 – кронштейн; 11 – ручка; 12 – угольник индикатора; 13 – угольник; 14 – гайка; 15 и 16 – гайка и винт

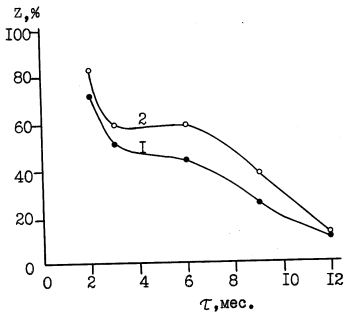
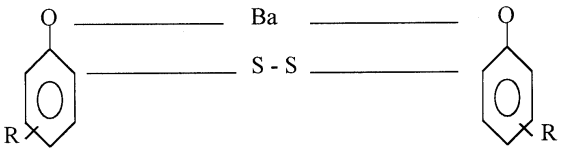


Рис. 3. Зависимость защитного действия свежего М-8$В_2$(1) и отработанного (2) моторного масла при атмосферной коррозии углеродистой стали Ст3 от продолжительности натурно-стендовых испытаний на открытой площадке

ячейке из стекла «Пирекс» с коаксиальном расположенным рабочим электродом (0,2 $см^2$), торец которого закрывали тефлоновым подпятником. Противоэлектрод – гладкая платина. Использован емкостной мост Р-5021 с поляризацией от потенциостата П5827 м, частота 10 кГц, амплитуда – 3 мВ. Результаты пересчитаны на параллельную схему. Рабочий раствор – 0,5 м NaC1, электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Потенциалы пересчитаны на н.в.ш.

Все исследования проведены на углеродистой стали Ст3. Натурно-стендовые испытания соответствовали требованиям ГОСТ 9.909-86, их продолжительность – 12 месяцев. Масло М-8$В_2$ содержало 3,5 мас. % антиокислительной и противокоррозионной присадки ВНИИ НП-360 и 1 мас. % противокоррозионной присадки АзНИИ-ЦИАТИМ-1, молекулярная формула которой



где R – алкильный радикал $С_{20}$–$С_{24}$.

Отработанное моторное масло ММО содержало 0,42 мас. % $Н_2О$, 2 мас. % механических примесей, характеризовалось кислотным числом 0,1. Водорастворимые кислоты и щелочи отсутствовали. Применялся строительный битум БН-4 (ГОСТ 6617-76), неэтилированный бензин А-76.

По данным натурно-стендовых испытаний (рис. 3), защитная эффективность свежего масла М-8$В_2$ невелика, его действие в период между 6 и 12 месяцами испытаний на открытой площадке падает до катастрофически малой величины (Z = 12–14 %). Следовательно, противокоррозионные свойства входящих в его состав полифункциональных присадок неудовлетворительны в условиях жестких атмосферных воздействий (повышенная периодически изменяющаяся влажность, достаточно высокая температура, возможное наличие в поверхностной пленке влаги продуктов взаимодействия кислотных оксидов (SO_2, SO_3, NO_2) с водой.

Отработанное моторное масло заметно эффективнее, однако и его защитная способность быстро снижается во времени (рис. 3). Наличие в нем исходной воды не играет существенного значения, как отрицательного, так и положительного, т. к. в начальный период его защитное действие сравнительно высоко, а небольшого содержания воды в масле недостаточно для возникновения высокого пассивирующего эффекта. Кроме того, по нашим данным, содержание $Н_2О$ по мере коррозионных испытаний возрастает, т. к. масляная пленка адсорбирует поверхностную (со стороны металла) влагу, а также воду, конденсирующуюся при достижении точки росы или попадающую с атмосферными осадками (со стороны воздушной среды), в результате чего образуется обратная эмульсия в/м. Повышенная защитная способность ММО обусловлена, видимо, ингибирующими свойствами продуктов, возникающих в процессе окисления парафиновых углеводородов масла, например, по реакциям [5]:

$$2Fe + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_2;$$

$$2Fe(OH)_2 + 4RCOOH \rightarrow 2(RCOOH)_2Fe + 4H_2O\ .$$

Снижение во времени величины

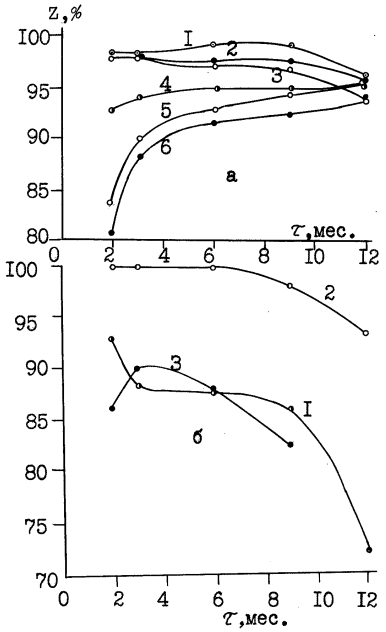


Рис. 4. Зависимость защитного действия ББС (а) и ЗВВД-13 (б) от продолжительности натурно-стендовых испытаний. а. Соотношение битума и бензина: 1 и 4 – 1 : 2; 2 и 5 – 1 : 3; 3 и 6 – 1 : 4. 1–3 – зачищенные образцы, 4–6 – свежеокисленные образцы стали Ст3. б. 1 и 2 – защитные образцы, 3 – свежеокисленные образцы стали. 1 и 3 – использованы лабораторные, 2 – промышленные образцы состава

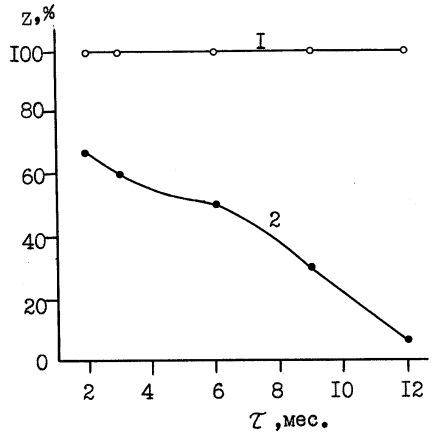


Рис. 5. Зависимость защитного действия композиции с 10 мас. % ПВК в ММО (1, зачищенные и свежеокисленные образцы стали) и К-17 (2, зачищенные образцы) от продолжительности натурно-стендовых испытаний

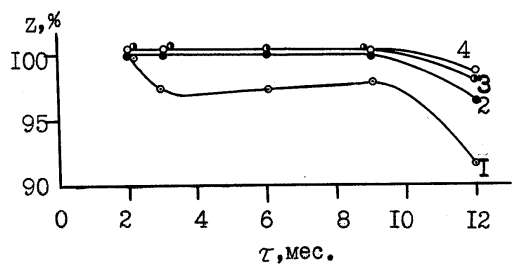


Рис. 6. Зависимость защитного действия АКОР-1 при коррозии стали Ст3 под навесом от продолжительности натурно-стендовых испытаний. $C_{АКОР-1}$ в масле М-8$В_2$, мас. %: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

$$Z,\% = \frac{K_o - K_3}{K_o} \cdot 100,$$

где K_0 и $K_з$ – соответственно скорости коррозии незащищенной и покрытой защитной масляной пленкой стали, объясняется слабой адгезией защитного покрытия к стальной поверхности (снятие его при воздействии атмосферных осадков) и низким эффектом последействия (быстрое конкурентное вытеснение адсорбированных молекул ингибирующих веществ водой в силу высокой гидрофильности стали.

Защитная эффективность бензино-битумных составов (ББС) существенно зависит от соотношения в них макрокомпонентов (рис. 4а) и предыстории используемых образцов. Свежезачищенная сталь корродирует с гораздо меньшей скоростью, чем свежеокисленная в течение 12 суток в условиях открытой атмосферы (относительная влажность порядка 70 %). Различие в поведении стали с зачищенной и свежеокисленной поверхностью объясняется низкой проникающей способностью ББС.

С ростом содержания бензина в композиции защитная способность составов снижается. Интересно, что в первом случае величина Z уменьшается во времени с 98 до 92 %, во втором – напротив, возрастает от 92–80 % до 95–92 (рис. 4а, кривые 4–6), т. е. до установления некоторого стационарного значения. Учитывая, что ББС способны оказывать лишь блокировочное действие, можно объяснить повышение Z в первом случае и понижение во втором изменением проникающей способности коррозионно-агрессивных агентов (H_2O, O_2 и т. д.), т. е. снижением или, напротив, возрастанием сплошности покрытия.

Как легко видеть на примере ЗВВД-13 (рис. 4б), защитные водно-восковые дисперсии обладают низкой эффективностью, которая также зависит от исходной подготовки поверхности и которую трудно унифицировать в условиях промышленных консервационных работ. Кроме того достаточно сложно унифицировать и технологию наработки ЗВВД-13, поэтому лабораторные образцы оказываются несравненно эффективнее промышленных (рис. 4б, кривые 1 и 2).

Пластичная смазка ПВК в условиях атмосферной коррозии весьма эффективна (рис. 5), ее защитное действие практически не изменяется во времени. Но состав обладает и целым рядом недостатков. Во-первых, в силу высокой вязкости требуется его разогрев до 95–100° С, что приводит к значительным энергозатратам и усложняет технологию процесса. Во вторых, для ПВК в силу тех же причин характерны высокие расходные коэффициенты, ведущие к удорожанию противокоррозионных мероприятий. Правда, негативное влияние этих факторов в значительной мере снимается при использовании ее композиций в минеральном масле. Наконец, отметим, что в условиях жесткого экономического кризиса ощущается острейший дефицит ПВК.

Многокомпонентное консервационное масло К-17 обладает низкой защитной эффективностью, резко снижающейся во времени. Его имеет смысл использовать лишь при хранении металлоизделий в помещении, в том числе и не отапливаемом (рис. 5, кривая 2).

Антикоррозионная присадка АКОР-1 (рис. 6) даже в значительной концентрации в РО способна за-

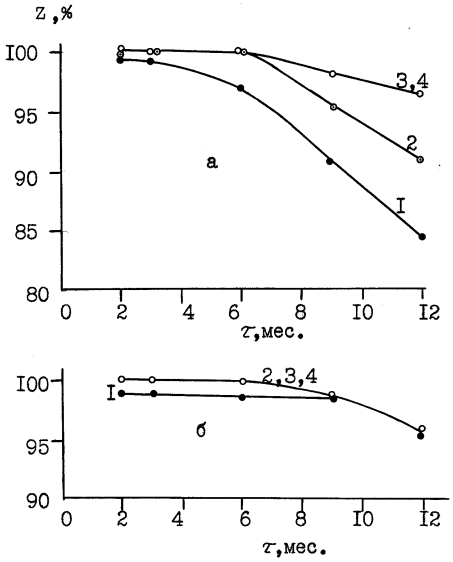


Рис. 7. Зависимость защитного действия композиции на основе Праны и ММО при коррозии стали Ст3 на открытой площадке от продолжительности натурно-стендовых испытаний. а – свежезачищенные образцы; б – поверхность образцов окислена. $C_{ПРАНЫ}$ в ММО, мас. %: 1 – 7; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20

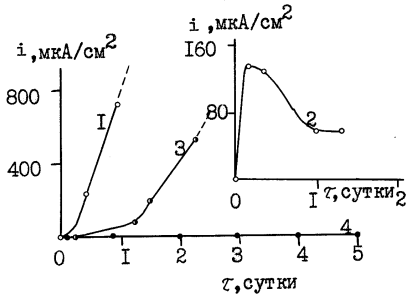


Рис. 8. Зависимость эффективности макропары «Сталь Ст3–магний» от природы защитного покрытия и продолжительности испытаний. Природа покрытия: 1 – ММО без добавок; 2 – 10 мас. % ПВК в ММО; 3 – 10 мас. % АКОР-1 в ММО; 4 – 7 мас. % Праны в ММО. Комнатная температура. Атмосфера – воздух

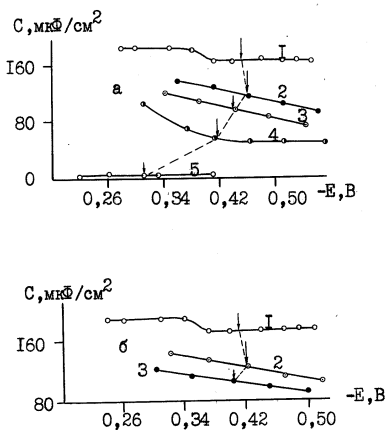


Рис. 9. Дифференциальная емкость стального электрода (Ст3), покрытого защитной пленкой, в 0,5 м растворе NaC1. Комнатная температура, атмосфера – воздух. а – свежесформированное покрытие. б – после смыва покрытия. 1 – покрытие отсутствует; 2 – ММО; 3 – 10 мас. % ПВК в ММО; 4 – 10 мас. % ПВК + 1 мас. % Праны в ММО; 5 – 10 мас. % Праны в ММО. Пояснение в тексте

Таблица 1

Влияние продолжительности испытаний в камере Г-4 и природы ингибитора на долю (%) рокородировавшей поверхности стали (визуальные наблюдения)

№ п/п	мас. % ингибитора в ММО	Продолжительность испытаний, сутки				
		1	20	40	60	75
1	Без покрытия	80	–	–	–	–
2	10 % Праны	0	0	0	1	3
3	10 % Праны + + % АКОР-1	0	0	4	8	15
4	10 % ПВК	–	5	15	70	90

щитить в течение 9 месяцев стальные изделия, хранящиеся лишь под навесом.

Защитная эффективность составов на основе Праны и ММО существенно зависит от концентрации присадки в случае зачищенных образцов (6-й класс чистоты). Оптимальным является содержание 15 мас. % ингибирующей добавки (рис. 7а). Для свежеокисленных поверхностей, что именно и реализуется на практике, концентрационный эффект практически отсутствует (рис. 7б), а защитное действие во времени остается достаточно большим (не менее 95 %).

Приведем данные ускоренных испытаний защитной эффективности составов, нанесенных на образцы углеродистой стали Ст3, проведенные в термовлагокамере Г-4 (табл. 1). Режим работы установки – 8 часов при 100 %-ной влажности и (40 ± 2° С) и 16 часов в режиме отключенной камеры, закрытой дверке и естественного снижения температуры и влажности. Испытания в термовлагокамере обладают сравнительно малодифференцирующим действием прежде всего в силу отсутствия в пленке влаги, образующейся над- и под защитным масляным покрытием, эффективных стимуляторов коррозии типа SO_2, Cl_2, HCl и т. д., которые обычно присутствуют в промышленной и сельской атмосфере. Вместе с тем именно такие испытания все же в наибольшей мере моделируют условия атмосферной коррозии.

После трех циклов испытаний (3-х суток) защитное покрытие, содержащее АКОР-1 или представляющее собой неингибированное ММО, на 45–50 % сползает с поверхности образцов; включающее Прану – на 80–85 %. Причем в первом случае сползание носит линейный характер в сочетании с пятнами, во втором – сплошной. Однако и при наличии даже практически полного сползания, сплошного или локального, образование питтингов и язв на поверхности стали не наблюдается, что обусловлено адсорбцией на металле до монослоя частиц ингибитора. В другой серии испытаний в Г-4 уже через 7 суток консервационные составы почти полностью сползли с образцов, а защитный эффект, который мы называем эффектом последействия, сохранился. Эти наблюдения весьма интересны в том плане, что указывают на возможное уменьшение расходных коэффициентов консервационных материалов.

Результаты исследований эффективности макропары «Сталь Ст3 – магний» приведены на рис. 8. Под слоем неингибированного масла ММО толщиной 50 мкм коррозионный процесс начинается практически без инкубационного периода (кривая 1). Это указывает на высокую водопроницаемость масла, что

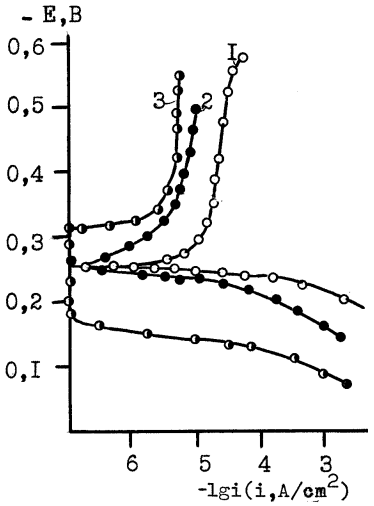


Рис. 10. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 с нанесенной защитной пленкой в 0,5 м растворе хлорида натрия. Неподвижный электрод, комнатная температура, атмосфера – воздух. 1 – покрытие отсутствует; 2 – ММО; 3 – 10 мас. % Праны в ММО.

подтверждает ранние данные, полученные в [6]. Введение в масло 10 мас. % ПВК, характеризующегося высоким загущающим действием, что должно вести к уменьшению коэффициента диффузии воды и молекулярного кислорода в масляной пленке, не приводит однако к появлению инкубационного периода. Более того, через час устанавливается стационарный режим работы макропары, генерирующей ток плотностью порядка 60 мкА/см^2 (кривая 2 рис. 8). Таким образом, присутствие ПВК существенно затормаживает кинетику процесса, однако ее защитное действие обусловлено скорее появлением значительных диффузионных ограничений, нежели торможением парциальных электродных реакций. Во всяком случае вклад первого эффекта превалирует. Наличие максимума на кривой 2 рис. 8 можно объяснить достаточно высокой растворимостью молекулярного кислорода в композиции, диэлектрическая проницаемость которой равна 2. Следовательно, первоначальная подача O_2, как катодного деполяризатора, к корродирующей поверхности облегчена за счет первичных запасов кислорода в пленке. Однако в силу малого объема пленки запас O_2 быстро истощается, и его массоперенос через пленку из электролита становится определяющим.

Данные работы макропары подтверждают слабый защитный эффект АКОР-1, хотя ингибирующее действие ее, согласно сопоставлению кривых 1 и 3 рис. 8, несомненно, имеет место. Совершенно иное влияние оказывает Прана. В ее присутствии ток, генерируемый макропарой даже через 5 суток, не превышает 1 мкА/см^2. Это нельзя связать со снижением влаго- или кислородопроницаемости пленки, т. к., по крайней мере, исходный растворенный кислород в ней имеется. Очевидно, высшие алифатические амины, которыми представлена Прана, существенно подавляют электродные реакции на магнии или железе. Более точно оценить влияние замедлителя в принципе не позволяет использованная методика.

Нанесение незагущенного и помимо заводских присадок неингибированного ММО заметно снижает дифференциальную емкость ($C_д$) электрода (кривые 1 и 2 рис. 9а). Еще в большей мере эффект снижения $C_д$ характерен для введения в РО ПВК. Наконец, максимальным эффектом подобного рода характеризуется Прана (кривая 5 рис. 9а), адсорбционная способность которой значительно выше, чем активной компоненты ПВК. Это следует из снижения $C_д$ при введении в РО наряду с 10 мас. % ПВК лишь 1 мас. % Праны (кривые 3 и 4 рис. 9а). Пунктирная линия на рис. 9 отражает характер изменения стационарного потенциала ($E_{кор}$) стали в 0,5 м растворе хлорида натрия, абсолютная величина которого для каждого покрытия показана стрелкой над соответствующей кривой. Рост $E_{кор}$ хорошо коррелирует со снижением дифференциальной емкости стали, защищенной исследуемыми составами.

Важно отметить, что после смыва защитного состава, проводимого в течение 2 минут ламинарным потоком воды, направленным тангенциально рабочей поверхности электрода (расход воды за этот период составлял 1 л), даже в случае неингибированного ММО наблюдается пониженная величина дифференциальной емкости (по сравнению с чистой незащищенной поверхностью, кривые 1 и 2 рис. 9б). Это, во-первых указывает, что изменение $C_д$ обусловлено лишь адсорбированными частицами активного вещества (адсорбата) и не определяется физической толщиной самой пленки. Во-вторых, подобная ситуация указывает на наличие определенного эффекта последействия за счет оставшихся на поверхности после смыва частиц адробата. Еще в большей мере этот эффект выражен для защитной композиции, содержащей 10 мас. % ПВК в ММО и, следовательно, носит общий характер.

В качестве достаточно характерного примера на рис. 10 приведены потенциостатические поляризационные кривые, описывающие кинетику парциальных электродных реакций в 0,5 м растворе NaCl на незащищенном стальном электроде и под нанесенными на него тонкими пленками ММО (11–12 мкм) и ММО с 10 мас. % Праны. Отработанное моторное масло несколько облегчает катодный процесс, затормаживает анодный и снижает предельный катодный ток $i_{пред}$ (кривые 1 и 2, рис. 10). Потенциал коррозии при этом практически не изменяется. Введение в РО 10 мас. % Праны еще в большей мере понижает $i_{пред}$ и резко затормаживает анодную реакцию. Причем наблюдается некое подобие пассивации электрода, в результате чего анодный ток в широкой области потенциалов остается весьма малым (кривая 3, рис. 10). Рост анодной плотности тока при достижении потенциала –0,18 В обусловлен, видимо, десорбцией с электрода аминов, что подтверждается характером изменений, наблюдаемых при циклировании поляризации. Однако природа этого явления требует специального изучения.

ВЫВОДЫ

1. В единых условиях изучена защитная эффективность антикоррозионных консервационных составов. Показано, что их защитная способность варьируется в широких пределах.

2. Использование отработанного моторного масла без дополнительного введения ингибитора более це-

лесообразно для этих целей, чем свежего в состоянии поставки.

3. Композиции на базе пластичной смазки ПВК и ММО достаточно эффективны в условиях атмосферной коррозии металлоизделий. Однако в настоящее время существует острый дефицит ПВК и сама смазка является достаточно дорогостоящим продуктом.

4. Составы на основе ММО и Праны весьма перспективны как консервационные материалы в условиях атмосферной коррозии при хранении техники на открытой площадке. Помимо этого использование Праны, отхода производства синтеза высокомолекулярных алифатических аминов, позволяет существенно снизить стоимость защитных материалов и решить целый ряд серьезных экологических проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В.И., Насыпайко И.Г., Прохоренков В.Д.* Антикоррозионные консервационные материалы. М.: Агропромиздат, 1987. 127 с.
2. Рекомендации по применению консервационных составов для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники. Тамбов: Изд-во ВИИТиН, 1988. 44 с.
3. *Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И.* Рекомендации по разработке и применению консервационных материалов для защиты сельскохозяйственной техники от коррозии на основе побочных продуктов различных химических и нефтехимических производств и отработанных масел. Тамбов: Изд-во ВИИТиН, 1998. 48 с.
4. *Романов В.В.* Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 280 с.
5. *Крейн С.Э., Щехтер Ю.Н.* Нитрованные масла. М.: Химия, 1967. 180 с.
6. *Скорчелетти В.В., Васильев С.Д.* // Журнал прикл. химии. 1953. Т. 26. № 10. С. 1033-1038.

Поступила в редакцию 23 марта 1999 г.

Адрес журнала в сети Интернет:
www.chat.ru/~tsureports