

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Л. Г. Князева, В. И. Вигдорович

*Тамбовский государственный технический университет
Всероссийский научно-исследовательский институт
использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии*

Поступила в редакцию 13.04.2011 г.

Аннотация. Получены и обобщены экспериментальные результаты, характеризующие влаго- и кислородопроницаемость тонких масляных пленок и их влияние на кинетику парциальных электродных реакций на стали в процессах атмосферной коррозии металлов. Исследована защитная эффективность отработавших моторных масел, ингибированных продуктами их очистки в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали.

Ключевые слова: коррозия, влагопроницаемость, кислородопроницаемость, масляные пленки, отработавшее масло, продукты очистки, электродные реакции.

Abstract. The experimental results characterizing moisture- and oxygen permeability of the thin oil films and their influence on kinetics of the partial electroodic reactions on steel in conditions of atmospheric corrosion are considered and generalised. Protective efficiency of waste motor oils inhibited with the products of their cleaning has been studied against carbon steel atmospheric corrosion.

Keywords: corrosion, moisture permeability, oxygen permeability, oil film, waste motor oil, products of cleaning, electrode reactions.

ВВЕДЕНИЕ

Для защиты от атмосферной коррозии стальных металлоизделий давно и широко применяются ингибированные масляные пленки, как тонкие ($10 \dots 10^2$ мкм), так и достаточно толстые (до 10^3 мкм). Принято считать, что под и над ними формируется полимолекулярный водный слой, толщина которого связана с относительной влажностью воздуха. Защитные масляные пленки легко проницаемы для кислорода [1, 2], воды [3], SO_2 [4] и других компонентов воздуха.

Целью данной работы было исследование влияния тонких масляных пленок на кинетику парциальных электродных реакций на стали в процессах атмосферной коррозии металлов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения (потенциостат П5827м) произведены в трехэлектродной электрохимической ячейке из стекла «Пирекс» с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами. Рабочий электрод-углеродистая сталь Ст3, армированная в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином. Электрод сравнения — насыщенный водной

хлорид-серебряный, вспомогательный — гладкая платина. Потенциалы пересчитаны по н.в.ш. В качестве полифункциональных присадок к маслам (трансформаторному (ТМ), промышленному И-20А, моторному М-10Г₂(к), в том числе и отработавшему (ММО)) использовали амид лауриновой кислоты, оксиэтилированные амины с углеводородным радикалом $C_{12}-C_{22}$ и различным числом оксиэтильных групп (от 2 до 14), пушечную смазку высшего качества (ПВК), продукты очистки отработавших моторных масел (ПООМ), ИФХАН-29А.

Оценку влагопроницаемости пленок проводили в герметичных эксикаторах с заданной влажностью (70...100%), которую создавали дистиллированной водой или раствором КОН соответствующей концентрации. В эксикаторах размещали ячейки, содержащие влагопоглотитель (P_2O_5 или цеолит) с фиксированной массой и закрытые перфорированными крышками с суммарной площадью отверстий $0,034 \text{ см}^2$. На крышки наносили барьерный масляный слой фиксированной толщины с общей площадью 4 см^2 . Краевые углы смачивания получены непосредственно измерением.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вода является участником коррозионного процесса на стали, поэтому важной характеристикой

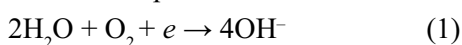
Таблица 1

Зависимость рН гидратообразования Fe (II) от концентрации ионов железа в растворе

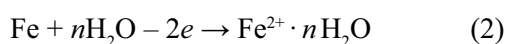
Заряд иона железа	$C_{Fe^{n+}}$, моль/л	pH _{гидр}
+2	10^{-6}	9,33
	10^{-5}	8,84
	10^{-4}	8,33
	10^{-3}	7,84

масляных пленок является их влагопроницаемость. Введение в масла ингибиторов коррозии, хорошо совмещающихся с углеводородами нефти, и являющихся одновременно загустителями базовых составляющих, снижает влагопроницаемость покрытий. Легко видеть, что скорость подачи воды к корродирующей поверхности, проходящей через тонкие масляные пленки (20 ± 2 мкм), не содержащие (рис. 1а) и содержащие ПВК (рис. 1б) в различной концентрации, постоянна во времени ($dm_{H_2O}/dt = \text{const}$) и достаточна для того, чтобы не лимитировать коррозии углеродистой стали.

Она многократно превышает потребности воды, необходимые для протекания катодного:



и анодного



процессов при величине $n=20 \dots 40$, характеризующей ближнюю и дальнюю сольватные оболочки ионов. С учетом известной величины общей скорости коррозии временные затраты воды на протекание реакций (1) и (2) легко просчитываются. Оценка характера процесса (2) с учетом исходной величины рН и гидратообразования $Fe(OH)_2$ показывает, что существование ионов железа (II) вполне допустимо в случае нейтральных сред. Так расчет по формуле [5]:

$$pH_{гидр} = -\lg \frac{K_w}{\sqrt[n]{\frac{\text{Pr}(Fe(OH)_n)}{[Fe^{n+}]}}}$$

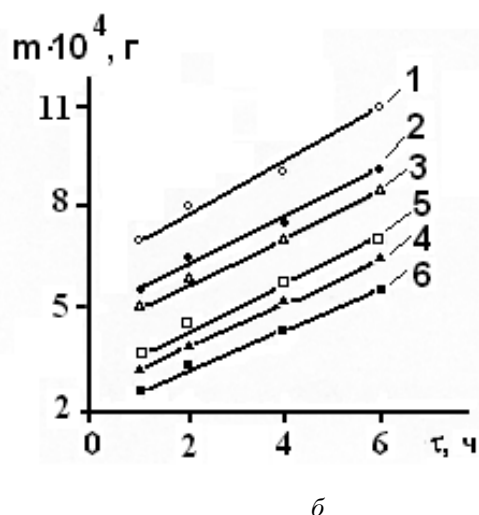
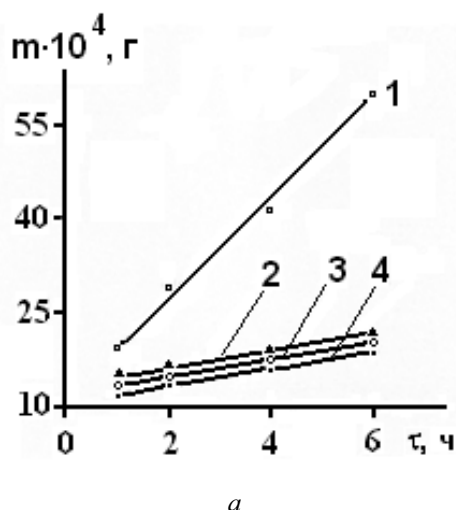


Рис. 1. Зависимость массы воды, прошедшей через барьерную масляную пленку и поглощенной цеолитом, от природы ее растворителя-основы (а), концентрации пушечной смазки (б) и продолжительности эксперимента при комнатной температуре и относительной влажности воздуха 100%. Природа пленки: а) 1 — покрытие отсутствует; 2 — дизельное топливо (ДТ); 3 — осветленное отработавшее моторное масло (ММО_{осв}); 4 — рапсовое масло (РМ); б) 1 и 2 — ДТ; 3 и 4 — ММО_{осв}; 5 и 6 — РМ. $C_{ПВК}$ в растворителе-основе, масс. %: 1, 3 и 5 — 10; 2, 4 и 6 — 40

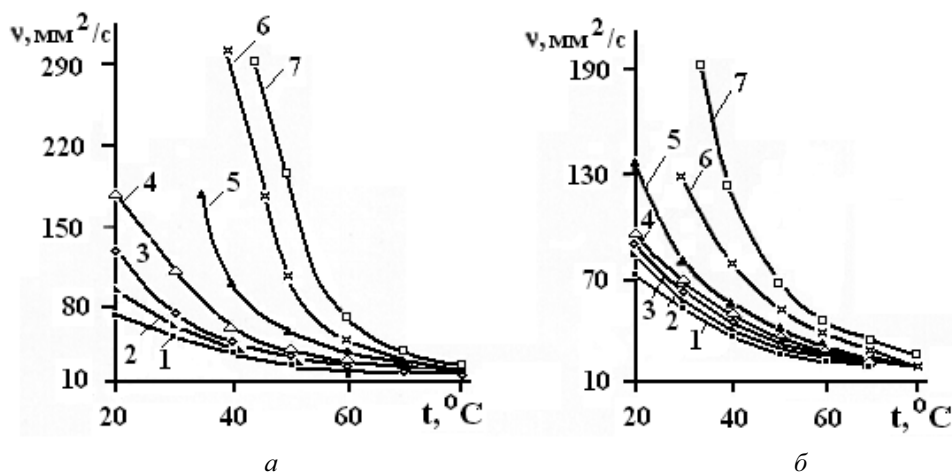


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости композиций ПВК в РМ (а) и ММО_{осв.} (б) от концентрации присадки и температуры состава $C_{ПВК}$, масс. %: 1—0; 2—2; 3—5; 4—7; 5—10; 6—20; 7—40

наличие ДЭС и, следовательно, фазовой полимолекулярной пленки воды или водного раствора указывает зависимость скорости катодной и анодной (рис. 3) реакций от потенциала.

Высокая влагопроницаемость масляной пленки (рис. 1) позволяет предположить, что в ней имеются несплошности, которые, в первом приближении, можно представить в виде пронизывающих пленку каналов (рис. 4).

Очевидно, что эффективное сечение отдельных несплошностей и их суммарное сечение зависят от природы и концентрации ПАВ, снижаясь с ее повышением. Существование несплошностей и их

конфигурации непостоянны во времени. Стохастически стенки одних каналов слипаются, то есть одни из них исчезают, другие несплошности — образуются. Но их суммарное сечение во времени при постоянстве состава пленки и условий существования остается практически неизменным, в результате чего $dm_{H_2O}/dt = const$. Исходя из сказанного, с учетом экспериментальных данных (рис. 3) можно полагать, что при попадании металла, покрытого пленкой, в раствор электролита (либо при образовании на ней самостоятельной водной фазы), каналы, упирающиеся в металлическую поверхность, заполняются водой и/или раствором электро-

Таблица 2

Краевые углы смачивания при нанесении на поверхности Ст3 водных растворов, индивидуальных углеводородов и масляных композиций

Состав жидкой фазы	Краевой угол смачивания на стали Ст3
Дистиллированная вода	77
0,5 М водный раствор NaCl	77
Водные вытяжки из состава: И-20А с 10 масс. % ПВК-1	73
Сухие масла и растворители:	
— индустриальное масло И-20А;	11
— моторное масло М-10Г ₂ (κ)	12
— ММО	12
— н-гептан;	0
— н-декан	0
— 10 масс. % ПВК-1 в масле И-20А	9

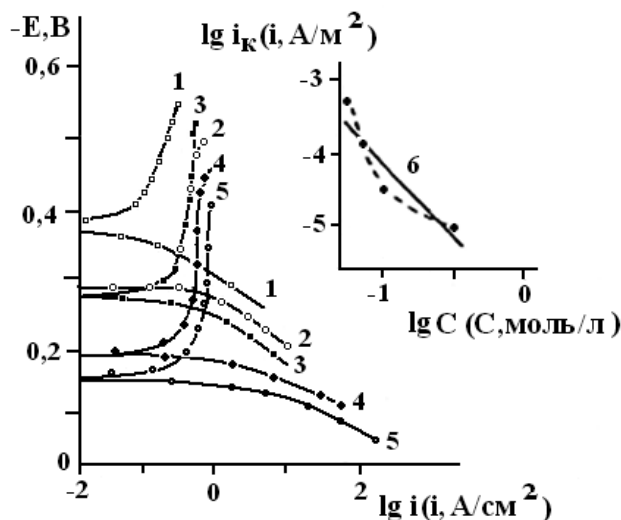


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой пленками ингибированного масла И-20А, содержащими амид лауриновой кислоты в 0,5 М NaCl. C_{AM} , масс. %: 1 — пленка отсутствует; 2 — 0; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 5; 6 — зависимость скорости ионизации стали от концентрации амида при $E = -0,3$ В

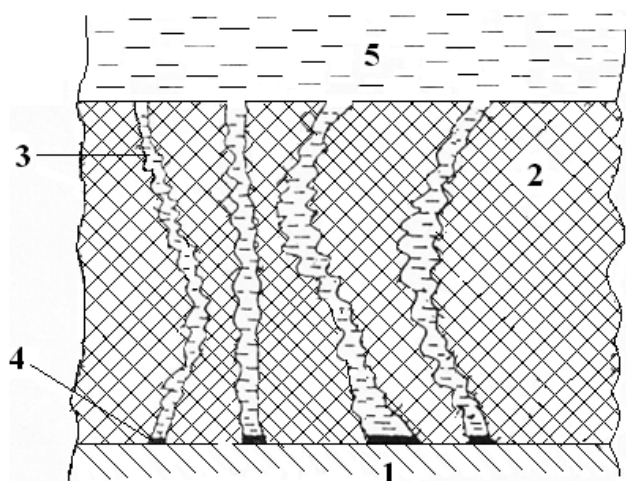


Рис. 4. Схематическое изображение границы раздела масляная пленка — металл: 1 — поверхность металла, 2 — масляная пленка; 3 — канал (несплошность); 4 — двойной электрический слой; 5 — водный раствор

лита, образуя ДЭС на границе фаз металл/раствор (рис. 4). Таким образом, ДЭС является несплошным и носит роевой характер.

Особый интерес представляет связь величины предельного тока по кислороду, характеризующая кислородопроницаемость ($i_{пред} \neq f(E)$), с концентрацией ПАВ и вязкостью композиций, образующих масляную пленку. Величина предельного катодного тока по кислороду, определяющая кислородопроницаемость, в одних случаях возрастает одно-

временно с ростом кинематической вязкости, как например, при введении амида лауриновой кислоты ($C_{11}H_{23}CONH_2$) в товарное промышленное масло И-20А (рис. 3). В других — резко снижается, что характерно, например, при введении ПВК в то же масло при использовании медного электрода. Причем уменьшение влаго- (рис. 5) и кислородопроницаемости (рис. 6) не коррелируют между собой.

Катодный ток по кислороду, имеет, по видимому, диффузионную природу (рис. 6). Его снижение, в первом приближении, можно объяснить уменьшением коэффициента диффузии кислорода за счет изменения динамической вязкости. Однако, замена ПВК, как загустителя, на амид лауриновой кислоты принципиально меняет картину (рис. 3). Уже нанесение пленки товарного промышленного масла И-20А на поверхность стали увеличивает $i_{пред}$ по сравнению с незащищенным электродом (0,5 М NaCl). Введение в нее и рост концентрации амида еще сильнее повышает $i_{пред}$ (табл. 3), наряду с быстрым возрастанием вязкости.

Возможны два подхода к интерпретации этого явления. Первый — за счет учета изменения эффективной толщины диффузионного слоя водной фазы между поверхностью металла и масляной пленкой. Так, если в присутствии масляной пленки уменьшается смачиваемость поверхности металла водным раствором, то повышается тангенциальная

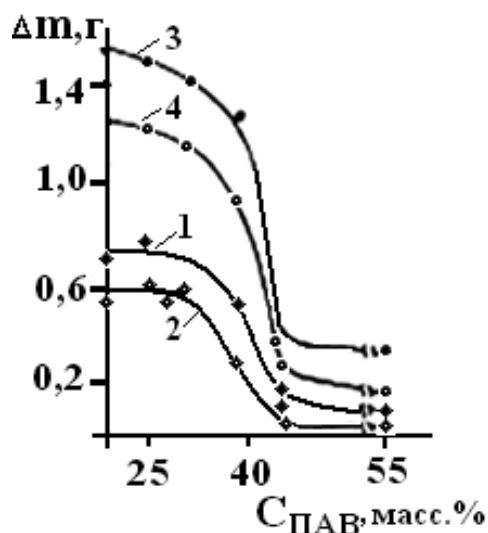


Рис. 5. Влагопроницаемость композиций ПВК и индустриального масла И-20А при 70%-ной (2,4) и 100%-ной (1,3) относительной влажности воздуха. Продолжительность эксперимента 2 ч. (1 и 2) и 6 ч. (3 и 4). Влагопоглотитель — P_2O_5 . Исходная толщина покрытия — 100 мкм

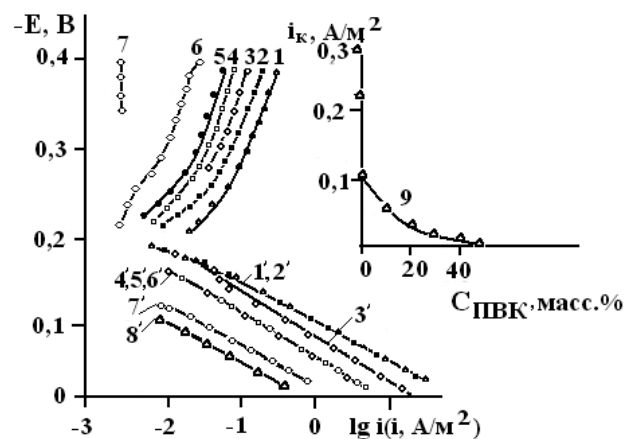


Рис. 6. Катодные (1—7) и анодные (1'—8') поляризационные кривые меди, покрытой защитной пленкой масляной композиции, содержащей ПВК в масле И-20А, и зависимость предельного катодного тока по кислороду (9) от $C_{ПВК}$ в 0,5 М NaCl. $C_{ПВК}$ масс. %: 1 — покрытие отсутствует; 2 — 0; 3 — 1; 4 — 10; 5 — 20; 6 — 30; 7 — 40; 8 — 50 (i_k — предельный катодный ток на электроде без покрытия. Комнатная температура, атмосфера — воздух) [7]

Таблица 3

Влияние концентрации амида лауриновой кислоты ($C_{\text{амида}}$) в пленке на предельный катодный ток по кислороду на стальном электроде (Ст3) и потенциал коррозии в 0,5 М NaCl. Толщина пленки = const, температура $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, атмосфера-воздушная

$C_{\text{амида}}$ в масле И-20А, масс. %	$-E_{\text{кор}}$, В	$i_{\text{пред}}$, А/м ²
пленка отсутствует	0,37	0,21
0	0,29	0,40
1	0,27	0,40
2	0,18	0,48
5	0,15	0,83

подвижность его ближайших пристенных слоев и тем самым увеличивается конвективная компонента переноса кислорода в граничном слое, и, соответственно, уменьшается эффективная величина водной диффузионной составляющей.

Подобному эффекту, видимо, способствует и повышение растворимости кислорода в масляной фазе, которая растет по мере снижения диэлектрической проницаемости среды. В масляной фазе она в 30—40 раз выше, чем в водной. Такая, интерпретация неправомерна, если под слоем масляной пленки отсутствует водный полимолекулярный слой.

При втором подходе принимается во внимание наличие в масляной пленке несплошностей. Рост $i_{\text{пред}}$ можно объяснить, если принять во внимание наличие в пленке каналов, наполненных водным раствором, суммарное сечение которых существенно меньше площади пленки. Тогда и площадь диффузионного слоя значительно снижена. В то же время растворимость кислорода в масляной фазе многократно повышена по сравнению с водным раствором. В силу этого в существующий роевой водный диффузионный слой направлен большой, в том числе и тангенциальный, поток кислорода, что увеличивает массоперенос его к поверхности металла по сравнению с таковым из объема водной фазы. Возрастание эффективной разности концентраций кислорода в масляной и водной фазах определяют увеличение его массопотока к поверхности металла, рост $i_{\text{пред}}$ и отсутствие в ряде случаев его зависимости от вязкости. Вместе с тем, такой подход не может объяснить экспериментально наблюдаемые величины плотности предельного катодного тока по кислороду в пределах от 0,48 до 0,83 А/м² (табл. 3), даже если

принять, что суммарное сечение каналов (рис. 5) составляет до 1% общей площади поверхности масляной пленки.

Очевидно, под защитной пленкой все же формируется фазовый водно-эмульсионный слой, толщина которого зависит от природы ПАВ, но, вероятно, все же не превышает 15—20 монослоев. В подобных условиях становится возможным образование двойного электрического слоя по всей поверхности металла. Одновременно снижение толщины эффективного диффузионного слоя (эмульсия типа м/в) и контакт с обогащенной кислородом масляной фазой вызывают увеличение предельного катодного тока (рис. 3). Вместе с тем, если вводимый в масло загуститель вызывает существенное структурирование защитного покрытия и повышение его вязкости, то подобный эффект превалирует и $i_{\text{пред}}$ снижается (рис. 6).

Как правило, на поляризационных кривых углеродистой стали, растворяющейся в нейтральных хлоридных и сульфатных средах в активном состоянии, наблюдаются протяженные тафелевые участки с величиной $dE/d\lg i_a$ порядка 0,040...0,060 В. Типичная картина представлена на рис. 3. Легко видеть, что с ростом концентрации амида лауриновой кислоты в масляной защитной пленке скорость анодной реакции (i_a при $E_a = \text{const}$) закономерно снижается, иначе говоря $d\lg i_a/d\lg C_{\text{амида}} < 0$.

Наличие протяженных тафелевых участков косвенно указывает, что в присутствии барьерных масляных пленок омическая составляющая потенциала невелика, слабо изменяется с толщиной пленки (10...50 мкм) и концентрацией ингибирующей присадки в масле и меньше ошибки эксперимента. Подобная картина наблюдается и на медном электроде, защищенном композицией ПВК в И-20А (рис. 6).

Интересно было выяснить влияние ингибитора, введенного не в пленку, а в водную фазу, на кинетику анодной реакции. С этой целью в растворы HCl различной концентрации (10^{-2} ...1 моль/л) вводили оксиэтилированные амины с углеводородным радикалом C_{12} - C_{22} и различным числом оксиэтильных групп (от 2 до 14). Затем снимали поляризационные кривые на электродах, покрытых неингибированной пленкой масла И-20А (~ 20 мкм). В случае Ст3 на влиянии ингибитора, существенно замедляющего анодную реакцию (рис. 7), не сказывается наличие барьерной масляной пленки, т.е. даже громоздкие молекулы оксиэтилированных аминов легко проникают сквозь ее несплошности.

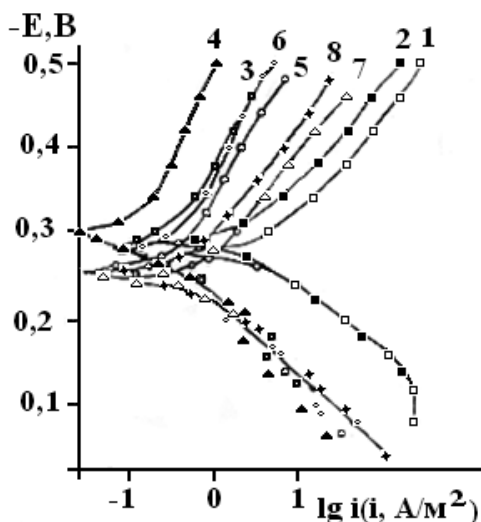


Рис. 7. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в неингибированном (1, 2) и ингибированном (1 г/л оксиэтилированных аминов) 1 М растворе HCl (3—8): 1, 3, 5, 7 — защитная пленка отсутствует; 2, 4, 6, 8 — на электрод нанесена пленка масла И-20А толщиной 20 мкм. Число оксиэтильных групп в молекуле ингибитора: 3, 4 — 2; 5, 6 — 5; 7, 8 — 14 (— воздух, комнатная температура)

Особый случай наблюдается в присутствии большой концентрации ингибитора в масляной композиции, наносимой на электрод (рис. 8): скорость катодной реакции в определенной области потенциалов удовлетворяет неравенству $i_k \leq 10^{-6} \text{ A/m}^2$ (i_k — плотность катодного тока), и, по данным эксперимента, практически не позволяет выявить ее зависимость от потенциала. Последующий переход к анодной поляризации в результате увеличения потенциала электрода и перехода через $E_{кор}$ не изменяет величины внешнего, теперь уже анодного тока, плотность которого также мала ($i_a \leq 10^{-6} \dots 10^{-7} \text{ A/m}^2$).

Создается впечатление, что в катодной области имеет место «катодная пассивность», характеризующаяся очень малой величиной i_k , практически независимой от E_k . А в анодной области катодная пассивность переходит в анодную с вновь практической независимостью теперь уже i_a от E_a . Суммарная ширина подобной области, которую назовем областью «псевдопассивности» имеет важное практическое значение. Чем она шире, тем устойчивее состояние псевдопассивности и меньше скорость коррозии металла. Природа этого явления не совсем ясна. В первом приближении, можно полагать, что в широкой области катодных и анодных потенциалов молекулы индивидуального ин-

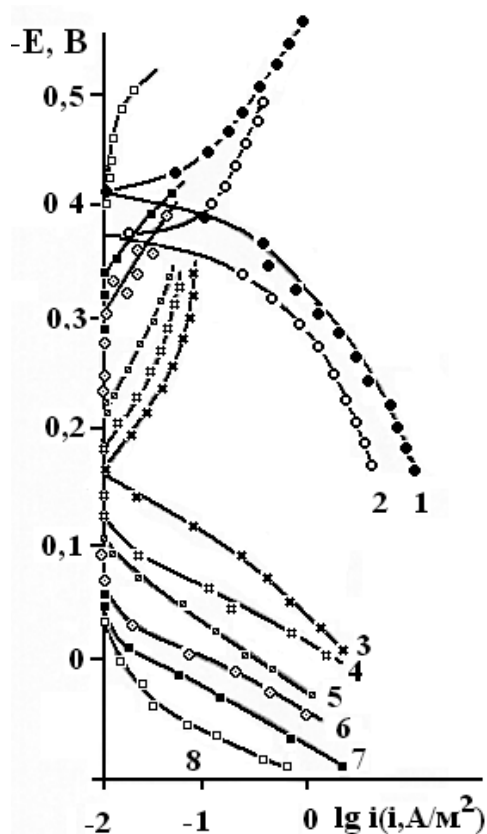


Рис. 8. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой сухими защитными пленками композиций ПВК с маслом И-20А, в 0,5М NaCl. $C_{ПВК}$, масс. %: 1 — покрытие отсутствует; 2 — 0; 3 — 10; 4 — 20; 5 — 30; 6 — 40; 7 — 50; 8 — 100 (атмосфера — воздух; комнатная температура; выдержка при фиксированном потенциале — 30 с)

гибитора или ингибирующей композиции, либо их фрагменты адсорбируются на тех же активных центрах (АЦ), на которых сорбируются участники, в том числе и промежуточные продукты катодной и анодной реакций. Происходит отравление АЦ и резко замедляются как катодные, так и анодные процессы. В области достаточно высоких катодных и анодных потенциалов происходит полная или частичная десорбция частиц ингибитора с АЦ, и появляется надежно фиксируемая зависимость i_k и i_a от потенциала электрода.

Рассмотрим, в качестве примера, влияние маслорастворимой добавки ИФХАН-29А (продукт взаимодействия пека талового масла с высшими алифатическими аминами) на защитную эффективность (Z) масляных пленок. Рост концентрации ИФХАН-29А в трансформаторном (ТМ) и индустриальном (И-20А) маслах повышает Z при коррозии стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl (табл. 4).

Таблица 4

Защитная эффективность исходных сухих масляных пленок с ТМ/И-20А в качестве растворителя — основы при коррозии стали Ст.3 в 0,5 М NaCl при 20 °С. Температура нанесения пленки –20 °С

C _{ИФХАН-29А} , масс. %	Исходная толщина плен- ки, мкм	Z, % в 0,5 М NaCl при продолжительности коррози- онного воздействия, час.:				Z, % в термовлагока- мере Г-4 (30 суток)
		24	72	168	336	
1	8/17	52/45	30/21	22/13	22/0	99,9/99,9
3	9/18	67/47	55/24	35/14	33/2	99,9/99,9
5	10/19	68/58	67/29	40/23	33/3	99,9/99,9
10	11/23	78/72	93/70	72/38	57/25	~100/~100
20	14/24	80/75	93/71	86/51	66/29	~100/~100

Таблица 5

Результаты испытаний в натуральных условиях при коррозии Ст.3, защищенной составами на базе ИФХАН-29А и товарных масел ТМ и И-20А

Состав защитной пленки		Толщина, мкм	Продолжительность испытаний, мес.			
масло	C _{ИФХАН-29А} , масс. %		3	6	9	12
ТМ/ И-20А	1	8/13	74/76	65/40	36/44	46/61
	5	10/20	76/76	67/68	42/55	63/64
	10	11/23	77/77	69/71	46/57	65/64
	20	14/24	78/78	71/71	68/62	73/72

Одновременно наблюдается возрастание исходной толщины формирующейся на металлической поверхности масляной пленки, причем нет прямой связи между толщиной пленки и величиной Z. Составы с И-20А образуют более толстые пленки, но защитный эффект их ниже. В термовлагокамере Г-4 с суточным колебанием температуры от 20 до 40 °С и относительной влажности воздуха от 70 до 100 % при испытаниях в течении 30 суток (циклов) защитная эффективность составов на базе тех же нефтяных масел и в том же интервале концентраций ИФХАН-29А (от 1 до 20 масс. %) достигает 99 %, а в пределе наблюдается и практически полная защита ($Z \rightarrow 100\%$).

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в условиях коррозионной среды, создаваемой в термовлагокамере, наличие в маслах ТМ и И-20А присадки ИФХАН-29А способствует значительно более высокой защитной эффективности композиции, чем в солевом растворе. Одновременно при этом лучше моделируются условия атмосферной коррозии. Эффективность защитного действия рассматриваемых составов в условиях натурно-стендовых испытаний при коррозии стали Ст3 в атмосфере анилино-красочного предприятия заметно ниже. При 12-месячных ис-

пытаниях величина Z находится в пределах 63—78 % (табл. 5).

Рассмотрим, в качестве второго примера, влияние продуктов очистки отработавших моторных масел (ПООМ) на защитную эффективность масляных пленок. Предварительно отметим, что ММО обладают большей защитной эффективностью, чем свежие и регенерированные. Это объясняется появлением в них асфальто-смолистых соединений, обладающих ярко выраженным ингибирующим эффектом. В наиболее концентрированном виде (до 80 масс. %) соединения, ингибирующие коррозию, находятся в ПООМ [8].

Их использование в качестве компонентов противокоррозионных материалов является одним из возможных решений проблемы получения новых дешевых, эффективных консервационных составов. Такой продукт можно, в частности, получить по технологии, разработанной в ГНУ ВНИИТиН [9] на пунктах очистки ММО. Использование ПООМ в консервационных материалах позволяет решить комплекс региональных экологических проблем, связанных с утилизацией отработавших нефтепродуктов. Электрохимические исследования, проведенные по методике [8], показали, что с ростом срока эксплуатации исполь-

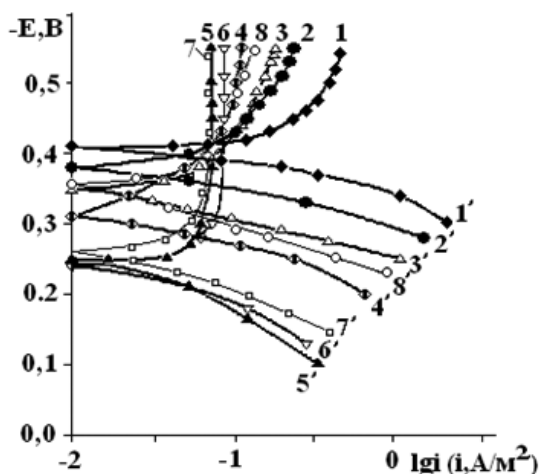


Рис. 9. Катодные (1—8) и анодные (1'—8') поляризационные кривые на стали Ст3, покрытой защитными композициями, в 0,5 М NaCl: 1, 1' — покрытие отсутствует; 2, 2' — свежее масло М-10Г₂(к); 3, 3' — М-10Г₂(к), отработавшее 300 мото-час; 4, 4' — М-10Г₂(к), отработавшее 1000 мото-час; 5, 5' — ПООМ (100%); 6, 6' — асфальто-смолистые вещества (100%); 7, 7' — ПООМ после смыва защитной композиции; 8, 8' — ММО, отработавшее 1000 мото-час, после смыва защитной композиции

зуюемого масла от 300 до 1000 мото-ч усиливается торможение анодного процесса растворения железа (рис. 9).

Нанесение пленки ММО без дополнительного ингибирования ее ПООМ увеличивает потенциал коррозии на 0,04—0,70 В и уменьшает плотность тока коррозии до $1 \cdot 10^{-2}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ А/м². Более сильно замедляют анодную ионизацию стали ПООМ. При росте $E_{\text{кор}}$ на 0,16 В плотность тока коррозии снижается до $2 \cdot 10^{-2}$ А/м². Величины скорости коррозии, рассчитанные из данных электрохимических измерений (K_c) посредством экстраполяции линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии с учетом электрохимического экви-

валента железа, равного 1,04 г/А · ч, в присутствии защитных пленок указанных выше составов следующие: М — 10Г₂(к) — 0,09 г/м²·ч; ММО (~ 500 мото-ч) — 0,06 г/м²·ч; ПООМ — 0,02 г/м²·ч.

Некоторые технологические характеристики консервационных композиций из ММО и ПООМ представлены в таблице 6. С ростом содержания ПООМ в консервационном материале возрастают его плотность, вязкость, толщина формирующегося покрытия и расход продукта на единицу защищаемой поверхности.

По данным ускоренных коррозионных испытаний в 0,5 М растворе NaCl и термовлагокамере Г-4 (согласно ГОСТ 9.054-75) составы на основе ММО и ПООМ обладают высокой защитной эффективностью (Z) при коррозии стали Ст3 (табл. 7).

С увеличением концентрации ПООМ в ММО величина Z покрытия возрастает, в том числе при нанесении по влажной или окисленной (ржавой) поверхности. Аналогичная картина получена и при натурно-стендовых испытаниях (согласно ГОСТ 17332-71) стали Ст3 в условиях открытой атмосферы. Консервационные составы с содержанием ПООМ 70 и 100 масс. % позволяют практически полностью ($Z=95$ — 99%) защитить сталь в течение одного года.

Как было отмечено выше, с ростом содержания ПООМ увеличиваются вязкость составов, толщина покрытия и удельный расход материала, поэтому для получения высокоэффективных консервационных материалов предпочтительнее не допускать содержания ПООМ в ММО выше 70 масс. %. В отсутствие прямого воздействия атмосферных осадков вполне достаточными для защиты от коррозии можно считать составы, содержащие 30 масс. % ПООМ.

На практике при нанесении материала пневмораспылением, особенно при пониженных температурах окружающего воздуха, удобнее работать с

Таблица 6

Технологические параметры консервационных материалов на основе ПООМ и ММО

Состав покрытия		Температура нанесения, °С	Плотность состава, г/см ³	Вязкость состава при 100 °С, мм ² /с	Толщина покрытия, мкм	Расход материала, г/м ²
$C_{\text{ММО}}$, масс. %	$C_{\text{ПООМ}}$, масс. %					
100	0	20	0,850	12	12	13
70	30	70	0,855	50	35	32
50	50	70	0,873	80	37	33
30	70	70	0,900	180	48	43
0	100	100	0,950	200	600	540

Результаты коррозионных испытаний стали Ст.3, защищенной составами на базе ММО и ПООМ

Консервационный состав		Толщина пленки, мкм	Расход материала, г/м ²	Защитная эффективность (%) в:		
C _{ММО} , масс. %	C _{ПООМ} , масс. %			0,5 М NaCl	Термовлагокамера Г-4	Натурно-стендовые испытания (12 мес)
100	0	20	13	60	70	64
90	10	30	27	73	72	70
70	30	35	32	77	88	79
50	50	37	33	80	94	94
30	70	48	43	85	95	95
10	90	400	365	90	96	97
0	100	600	540	90	97	99

менее вязкими составами. Было показано, что при добавлении в консервационный состав с 70 масс. % ПООМ 10 масс. % дизельного топлива вязкость снижается в 4—5 раз, удельный расход материала — в 2 раза, а защитная эффективность при хранении в течение 12 месяцев на открытой площадке — всего на 3%.

Дополнительно исследовано влияние на защитную эффективность консервационных составов на основе ПООМ добавок отстоя подсолнечного масла (ОПМ) в количестве 5—15 масс. %. ОПМ собирались со дна резервуаров, используемых для отстоя, и представляли собой вязкую, сметанообразную композицию коричневого цвета, обладающую хорошей адгезией к стальной поверхности. Составы с добавками готовились при нагревании до 100 °С и наносились горячими (при 70 °С). ОПМ легко образует однородную композицию с нагретым

ПООМ. Результаты ускоренных испытаний в 0,5 М растворе NaCl и термовлагокамере Г-4 таких композиций приведены в табл. 8.

При увеличении концентрации добавки величина Z возрастала. Оптимальной является концентрация ОПМ, равная 5 масс. %. Нанесение покрытий на влажную поверхность практически не изменяет их защитную эффективность. При натурно-стендовых годовых испытаниях введение в составы 5 масс. % ОПМ позволяет повысить Z композиций на основе ПООМ на 20%.

Таким образом, для защиты от атмосферной коррозии можно использовать консервационные материалы, полученные из отработанных нефтепродуктов и некондиционного растительного сырья, что особенно актуально, например, при постановке на временное хранение сельскохозяйственной техники.

Результаты ускоренных коррозионных испытаний стали Ст.3, защищенной составами на базе ПООМ и ОПМ в 0,5 М растворе NaCl. Продолжительность эксперимента — 14 суток. $K_{\text{без покрытия}} = 3,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$

Материал		Толщина покрытия, мкм	Сухая поверхность*	Влажная поверхность*
Основа	ОПМ, масс. %		Z, %	Z, %
ПООМ	0	80	90	92
	3	85	92	92
	5	110	97	97
	10	105	95	94
	15	100	85	80
	100	200	100	100

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным, защитные масляные пленки, в том числе и ингибированные, не являются препятствием для подачи необходимых количеств воды, кислорода и стимуляторов коррозии к корродирующей поверхности. Их защитное действие обусловлено подавлением кинетики электродных процессов. Вязкость и толщина защитных масляных пленок однозначно не определяют скорости подачи воды и кислорода к корродирующей поверхности. Кинетика электродных процессов при коррозии металлов под тонкими масляными пленками подчиняется закономерностям электрохимической кинетики. Их механизм чаще всего не изменяется при нанесении защитных покрытий. Претерпевают изменения лишь константы скоростей электродных реакций. Композиции на базе отработавших моторных масел, ингибированных продуктами их очистки, являются перспективными защитными материалами в условиях атмосферной коррозии углеродистой стали.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Противокоррозионные свойства и загущающая способность маслорастворимой присадки ТВК-1 / В. И. Вигдорович [и др.] // Защита металлов. — 1995. — Т. 31, № 6. — С. 634—639.
2. Вигдорович В. И. Эффективность амидов высших карбоновых кислот в качестве загустителя масел и маслорастворимой антикоррозионной присадки / В. И. Вигдорович, Н. В. Сафронова, Н. В. Шель // Защита металлов. — 1996. — Т. 32, № 1. — С. 56—60.

Князева Лариса Геннадьевна — докторант Тамбовского государственного технического университета, в.н.с. Всероссийского научно-исследовательского института использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии; e-mail: vits21@mail.ru

Вигдорович Владимир Ильич — профессор Тамбовского государственного технического университета, г.н.с. Всероссийского научно-исследовательского института использования техники и нефтепродуктов Россельхозакадемии; e-mail: vits21@mail.ru

3. Шель Н. В. Влагопроницаемость масляных пленок, содержащих высшие алифатические амины как фактор атмосферной коррозии стали / Н. В. Шель, В. И. Вигдорович, А. Г. Крылова // Практика противокоррозионной защиты. — 2000. — № 2 (16). — С. 9—15.

4. Орехова Н. В. Влияние масляных составов с ИФХАН-29А на коррозию стали в присутствии SO₂ / Н. В. Орехова, Н. В. Шель // Проблемы химии и химической технологии: матер. X межрегиональной научно-технической конференции, 3—4 окт. 2003 г. // ТГУ им. Г. Р. Державина. — Тамбов, 2003. — С. 160—162.

5. Вигдорович В. И. Влияние концентрации микроструктурированного графита, углеродных нанотрубок и pH на эффективность цинконаполненных защитных покрытий на масляной основе / В. И. Вигдорович, А. О. Головченко, Н. В. Шель // Коррозия: материалы, защита. — 2010. — № 2. — С. 41—46.

6. Справочник химика. М. — Л.: Химия, 1964. — 1004 с.

7. Кинетика электродных реакций на стали Ст3, покрытой масляными пленками, в хлоридных растворах / В. И. Вигдорович [и др.] // Коррозия: материалы, защита. — 2004. — № 2. — С. 33—40.

8. Состав и противокоррозионные свойства остаточных продуктов очистки и осветления отработанных моторных масел / В. Д. Прохоренков [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. — 2005. — № 3 (29). — С. 55—58.

9. Патент 2163253 Российская Федерация МП^{к7} 10 М 11/00. Способ очистки отработанного масла / Остриков В. В.; заявитель и патентообразователь Всероссийский ин-т использования техники в сельском хозяйстве (г. Тамбов); заявл. 23.09.1999; опублик. 20.09. 2001, Бюл. № 29.

Knyazeva Larisa G. — the post-graduate student of the doctoral studies of Tambov State Technical University, the leading scientific employee of All-Russian Scientific Research Institute for Use of Technics and Oil Products of the Russian Agricultural Academy of Sciences; e-mail: vits21@mail.ru

Vigdorovich Vladimir I. — the professor of of Tambov State Technical University, the main scientific employee of All-Russian Scientific Research Institute for Use of Technics and Oil Products of the Russian Agricultural Academy of Sciences; e-mail: vits21@mail.ru