# АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СОСТАВЫ НА БАЗЕ ИНГИБИРОВАННЫХ ТОВАРНЫХ И ОТРАБОТАННЫХ НЕФТЯНЫХ И РАПСОВЫХ МАСЕЛ. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ И ПРАКТИКА РАЗРАБОТКИ\*

В.И. Вигдорович<sup>1</sup>, Л.Е. Цыганкова<sup>2</sup>, Н.В. Шель<sup>1</sup>, А.Ю. Таныгин<sup>1</sup>

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина» (2)

Представлена членом редколлегии профессором Н.Ц. Гатаповой

**Ключевые слова и фразы:** коррозия; отработавшее масло; продукты очистки; рапс; электродные реакции.

**Аннотация:** Рассмотрено защитное действие новых антикоррозионных материалов на базе вторичных (отработавшее моторное масло, продукты его очистки) и быстровосполняемых растительных экологически чистых продуктов (нерафинированное свежее, окисленное, неингибированное и ингибированное рапсовое масло).

Показано, что по эффективности они ни в чем не уступают современным коммерческим материалам подобного рода, как импортным, так и остродефицитным отечественным (испытания на открытой площадке, под навесом и в неотапливаемом помещении).

### Введение

Проблема разработки и использования неметаллических антикоррозионных материалов остается чрезвычайно острой. В значительной мере это касается и защитных составов на масляной основе с собственной нишей использования, весьма эффективных в условиях проведения мероприятий, связанных с временной антикоррозионной защитой техники (в том числе при ее хранении на открытой площадке и под навесом) и запасных частей (неотапливаемое помещение). Именно подобные составы позволяют технологично и своевременно проводить расконсервацию и переконсервацию оборудования, что невозможно при использовании большинства других неметаллических защитных материалов (в частности, лакокрасочных и композиционных).

<sup>\*</sup> Статья по материалам пленарного доклада на VII-й научно-практической конференции «Защита от коррозии: «Новые материалы и технологии противокоррозионной защиты» и на VII-й Профессиональной школе «Методы исследования процессов, материалов и технологий противокоррозионной защиты», Москва, 4–6 марта 2008 г., организованных Всероссийской организацией коррозионистов «ВАКОР» и ИФХЭ РАН.

Разработка подобных составов развивается в нескольких направлениях:

- создание материалов с малым числом функциональных присадок, когда добавки способны одновременно выполнять функции ингибитора коррозии, загустителя, антиоксиданта, пластификатора, модификатора и т.д. В идеале такие составы содержат два технологических компонента: масло как связующее и полифункциональную присадку индивидуальное химическое соединение или композицию, единую в плане технологической наработки (кубовые составы, потерявшие значение продукты военно-промышленного комплекса);
- создание защитных составов с использованием в качестве связующего или полифункциональных присадок побочных продуктов различных производств. Такой подход, как правило, позволяет решить комплекс региональных экологических проблем, связанных, в частности, с возможным отказом от уничтожения отработавших продуктов. Подобным решением вопроса является замена товарных нефтяных масел как связующих в антикоррозионных материалах на отработавшие, обогащенные в процессе эксплуатации продуктами окисления углеводородов;
- разработка защитных составов на базе быстро восполняемого растительного сырья, в частности, рапсового масла, которое за счет естественного наличия в нем значительных количеств фосфолипидов потенциально может обладать в ряде случаев весьма высокой защитной эффективностью и без специальных функциональных добавок.

Разработана концепция создания малокомпонентных составов различных видов, включающая следующие положения:

- 1) достаточная защитная эффективность, способствующая соблюдению принципа адекватности стоимости защиты и коррозионной агрессивности среды;
- 2) технологичность производства и использования в условиях любой формы собственности, включая малые предприятия;
- 3) значительное водопоглощение и малое снижение защитной эффективности в результате образования эмульсий типа вода в масле либо мицеллярных солюбилизированных структур при выпадении атмосферных осадков;
- 4) экологическая чистота за счет наличия в композиции только компонентов 3-го и 4-го или исключительно 4-го класса опасности;
  - 5) простота расконсервации и эффект последействия;
- 6) наличие развитой отечественной сырьевой базы и производственных мощностей.

Ранее исследована полифункциональность химических соединений различных классов – карбоновых кислот [1], полиаминоамидов [2], амидов высших карбоновых кислот [3], аминов [4], производных несимметричного диметилгидразина [5], оксиэтилированных аминов [6] и эффективность содержащих их малокомпонентных составов. На этих вопросах в данном сообщении мы подробнее останавливаться не будем. Отметим лишь, что результаты отчасти обобщены в [7].

Применительно к последним двум направлениям разработок рассмотрим более подробно использование отработавшего моторного масла, вернее, продуктов его очистки и осветления, и возобновляемого растительного сырья.

Физико-химические характеристики продуктов очистки и исходных отработавших масел (далее **ПООМ** и **ММО** соответственно) тесно связаны между собой (рис. 1). С увеличением срока эксплуатации товарного масла растут его кинематическая вязкость, плотность, зольность, содержание воды.

Основную часть продуктов очистки ММО составляют (масс. %) тяжелые углеводороды (70,0...97,8), которые, в свою очередь, отчасти состоят изасфальтогеновых кислот (20...26), нейтральных масел (30...38) и асфальтенов (15...19). Введение ПООМ в ММО, с которым они хорошо совместимы, повы-

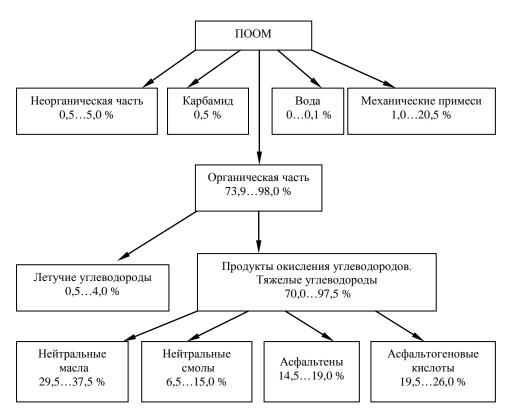


Рис. 1. Фракционный состав ПООМ, получаемых из ММО

шает кинематическую вязкость консервационных составов, для которой характерен ряд

 $u_{\Pi OOM} > \nu_{MMO + \Pi OOM} >$   $> \nu_{MMO} > \nu_{\text{осветленного масла}}.$ 

При повышенной температуре ряд составов с ПООМ обладают вязкостью, соизмеримой с таковой нагретого ММО (рис. 2), что обеспечивает их хорошую поропроникающую способность по отношению к продуктам окисления (открытые узлы трения, например, втулочно-роликовые цепи, зазоры, щели) в ванне консервации. При снижении температуры эти композиции образуют устойчивую защитную и смазывающую пленку. Диаметр пятна износа ПООМ -0,230 мм, ММО – 0,260 мм (двухчасовые испытания, четырехшариковая машина трения КТ-2).

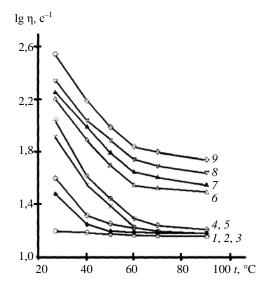


Рис. 2. Зависимость условной вязкости  $\eta$  от температуры для масел (*1*–3) и консервационных составов, содержащих ПООМ (*4*–*9*): I – свежее масло М- $10\Gamma_{2(k)}$ ; 2 – осветленное масло; 3 – ММО ( $\approx 500$  м/ч);  $C_{\Pi OOM}$ , масс. %: 4 – 10; 5 – 30; 6 – 50; 7 – 70; 8 – 80; 9 – 100

Полное смачивание обезжиренной стальной поверхности (Ст3) наблюдается при нанесении неполярных растворителей.

Составы на базе  $\dot{\text{MMO}}$  и  $\dot{\text{ПООМ}}$  обладают высокой водовытесняющей способностью (табл. 1,  $C_{\dot{\text{ПООМ}}}$  – концентрация  $\dot{\text{ПООМ}}$ ), хотя это и далеко не всегда требуется.

В табл. 2 приведены данные по оценке адгезионной способности изученных консервационных составов на поверхности стали посредством оценки времени т и

Таблица 1 Краевые углы смачивания исследуемыми композициями поверхности стали Ст3

Состав	Повер	хность
Состав	чистая	окисленная
Дистиллированная вода	77°	-
0,5 M NaCl	73	_
Н-гептан	0	_
Масло И-20А	11	$0^{\circ}$
Масло осветленное	14	0
MMO c $C_{\Pi O O M}$ , масс. %:		
0	12	0
10	13	0
30	13	0
50	14	0
70	14	0
80	15	0
90	17	2
100	20	4

Таблица 2 Адгезионная способность составов на базе ММО и ПООМ по отношению к стальной поверхности

Содержание ПООМ в ММО, масс. %	τ, c	μ, H·c/м <sup>2</sup>
0	2/1	390/440
10	3/1	580/440
30	7/3	1350/1310
50	19/8	3680/3510
70	20/9	3880/3950
100	22/10	4000/4100
1*	3/1,5	580/660
3*	4/2,0	780/880
5*	5/2,5	970/1100

Примечание. Нагрузка: числитель – 1 кг, знаменатель – 1,5 кг; температура – 20 °С.

<sup>\*</sup> масс. % ПВК в композиции.

Таблица 3 Защитная эффективность Z составов\* в 0,5 M NaCl

Содержание ПООМ в ММО, масс. %	Толщина пленки, мкм	Z, %	Расход защитного состава, г/м <sup>2</sup>
0	20	50	13
10	30	73	27
30	35	75	32
50	37	77	33
70	48	88	43
90	405	99	465
100	600	99	540

<sup>\*</sup> Температура ванны консервации – 70 °C.

импульса силы отрыва  $\mu$ . Легко видеть, что присутствие пушечной смазки высшего качества (**ПВК**) существенно снижает адгезионную способность композиции.

Перейдем к рассмотрению действия составов при коррозии Cт3 в 0.5 M NaCl, термовлагокамере  $\Gamma$ -4 и натурных условиях (городская атмосфера).

Результаты исследования защитной эффективности в солевом растворе представлены в табл. 3. Продолжительность эксперимента при комнатной температуре – 14 суток. Характер влияния состояния поверхности стали на защитную эффективность изученных композиций показан на рис. 3. Легко видеть, что на шлифованной сухой и влажной поверхностях защитное действие составов различается сла-

бо, но резко снижается в присутствии продуктов коррозии. Наличие дизельного топлива, которое существенно уменьшает вязкость композиций, повышая их технологичность, одновременно снижает и их защитную эффективность (табл. 4).

Эффективность составов при коррозии Ст3 в термовлагокамере в условиях знакопеременных нагрузок по температуре и относительной влажности воздуха H (8 часов при 40 °C (H=100 %) и 16 часов при отключенной камере с открытой дверцей) также весьма высока (табл. 5) и увеличивается с ростом содержания ПООМ в композиции.

В заключение этапа коррозионных исследований приведены данные натурно-стендовых испытаний (табл. 6).

Учитывая, что технологичность нанесения защитных составов является неотъемлемой характеристикой их качества, в табл. 7 приведены некоторые физико-химические параметры исследуемых композиций.

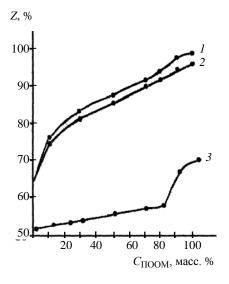


Рис. 3. Зависимость защитной эффективности Z консервационных составов от содержания в них продуктов очистки в 0,5 M NaCl:

1 – обезжиренная сухая шлифованная поверхность;
 2 – шлифованная влажная поверхность;
 3 – окисленная поверхность

Таблица 4

Защитная эффективность Z составов на базе ММО и ПООМ ( $C_{\Pi OOM} = 70$  масс. %), содержащих дизельное топливо, в 0,5 M NaCl

Содержание дизельного топлива в составе, масс. %	Толщина покрытия, мкм	Z, %
_	48	91
5	41	90
10	39	88
20	36	86
30	33	82

 П р и м е ч а н и е . Продолжительность испытания – 14 суток.

Таблица 5

## Защитная эффективность Z составов на базе ММО и ПООМ в термовлагокамере

С <sub>ПООМ</sub> в ММО, масс. %	Z, %	Балл коррозионной стойкости по Скорчелетти
0	75	2
10	82	23
30	86	3
50	87	3
70	91	4
80	99	5
100	~100	6

 П р и м е ч а н и е . Продолжительность испытаний – 40 суток.

Таблица 6

## Результаты натурно-стендовых испытаний при коррозии стали, защищенной составами на базе ММО и ПООМ, в городской атмосфере

C <sub>ПООМ</sub> в ММО, масс. %	Защитная эффективность Z, %,           при продолжительности испытаний, месяцев           6         9         12				
Macc. 70					
0	72/94	64/91	64/88		
30	91/99	82/97	79/95		
50	95/~100	89/99	88/98		
70	98/~100	94/~100	94/~100		
100	98/~100	99/~100	99/~100		
50+5 % диз. топлива	90/99	88/98	87/99		

 $\Pi$  р и м е ч а н и е . Числитель — в открытой атмосфере, знаменатель — в неотапливаемом помещении.

Представление о влиянии компонентов композиции и природы масел на кинетику парциальных электродных реакций на Ст3 в 0,5 М NaCl можно получить из рис. 4, a, где E – потенциал электрода, i – плотность внешнего поляризующего тока. Так рост числа мото-часов отработавшего масла М- $10\Gamma_{2(\kappa)}$ , формирующего защитную пленку, увеличивает торможение анодной реакции при одновременном увеличении скорости катодного восстановления растворенного кислорода.

Замедляющий эффект остаточного карбамида, вводимого в качестве коагулятора, на ионизацию металла невелик и не может играть определяющей роли (рис. 4,  $\delta$ ). Несколько сильнее торможение коррозии выражено у асфальтенов (см. рис. 4,  $\delta$ ) и максимально у ПООМ (рис. 4,  $\delta$ ). Причем в последнем случае оно существенно возрастает с  $C_{\Pi OOM}$  в композиции (см. рис. 4,  $\delta$ ).

### Физико-химические и технологические параметры защитных составов

С <sub>ПООМ</sub> в ММО, масс. %	Содержание дизельного топлива, масс. %	$C_{\Pi  ext{BK}},$ macc. %	Плотность при 20 °C, кг/м <sup>3</sup>	v при 100 °C, мм <sup>2</sup> ·c <sup>-1</sup>	Толщина покрытия, мкм	Удельный расход, г/м <sup>2</sup>
0	0	0	850	12	12	13
30	0	0	855	50	35	32
50	0	0	873	80	37	33
70	0	0	900	180	48	43
100	0	0	950	> 200	600	540
50	0	5	880	95	215	194
70	10	0	850	40	20	25

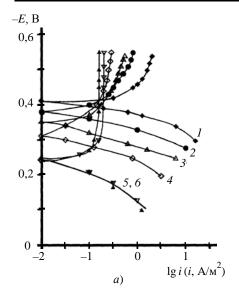
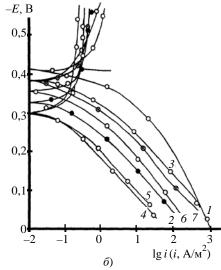
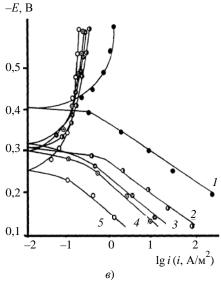


Рис. 4. Катодные и анодные поляризационные кривые стали Cт3, покрытой защитными композициями, в 0,5 M NaCl:

а: 1 – покрытие отсутствует; 2 – свежее масло  $M-10\Gamma_{2(K)}$ ; 3 — масло  $M-10\Gamma_{2(K)}$ , отработавшее 300 мото-часов; 4 — масло М- $10\Gamma_{2(\kappa)}$ , отработавшее 1000 мото-часов; 5 – ПООМ (100 %); 6 - асфальто-смолистые вещества (100 %); б: 1 – покрытие отсутствует; 2 – нейтральные масла; 3 - нейтральные масла после смыва защитной композиции; 4 – нейтральные смолы; 5 – нейтральные смолы после попытки смыва защитной композиции; 6 - свежее масло  $M-10\Gamma_{2(\kappa)}$  + асфальтены; 7 – свежее масло M-10 $\Gamma_{2(\kappa)}$  + асфальтены после смыва защитной композиции; e: I – покрытие отсутствует; 2 – отработанное масло; 3 – 50 % ПООМ в отработанном масле; 4 - 70 % ПООМ в отработанном масле; 5 – ПООМ. Комнатная температура, воздушная атмосфера, неподвижный электрод





Следует отметить, что повышение вязкости материала защитной пленки (см. табл. 7) не приводит к заметному понижению величины предельного катодного тока по кислороду (см. рис. 4,  $\delta$ ).

Перейдем к рассмотрению защитных составов на базе рапсового масла (**PM**), которое, на наш взгляд, является оптимальным как по доступности (возобновляемый природный продукт), так и по физико-химическим и экологическим показателям. В частности, РМ-сырец обладает лучшими по сравнению с нефтяными маслами трибохимическими характеристиками, высокой биоразлагаемостью и экологической чистотой. Отметим, что в почве без вновь возникающей токсичности за 7 суток деструктирует до 98 масс. % РМ, за последующие 14 суток – все остальное. За этот же период претерпевает деструкцию соответственно лишь 25 и 45 масс. % минеральных масел, не говоря уже о поведении в почве вводимых в них компонентов пакета присадок, которые вообще неизвестны и непредсказуемы. Кроме того, природные РМ содержат фосфолипиды – эффективные ингибиторы коррозии анодного действия [9].

Кислотный состав РМ, на базе которого получены изученные защитные масляные пленки, был следующим (указан масс. % основных кислот): октадекадиеновая (линолевая) — 46,0; октадеценовая (олеиновая) — 15,5; арахидоновая — 8,7; миристолеиновая — 8,3; гексадекановая (пальмитиновая) — 6,9; октадекановая (стеариновая) — 3,0; докозадиеновая — 1,6; эйкотриеновая — 1,4; гексадеценовая (пальмитинолеиновая) — 1,3; докозановая (бегеновая) — 0,9; докозеновая (эруковая) — 0,1. Кислотное число — 61,8 мг КОН/1 г; перекисное число — 3,6 (%,  $I_2$ ). Защитную эффективность составов Z, %, как и ранее, оценивали по формуле

$$Z = [(K_0 - K_\Pi)/K_0] \cdot 100,$$

где  $K_0$  и  $K_\Pi$  – скорость коррозии стали без и в присутствии покрытия соответственно.

**Результаты коррозионных испытаний.** Пленки РМ и его композиций с ИФХАН-29А в 0,5 М NaCl не оказывают существенного защитного действия. Это же характерно для составов на базе РМ, окисленного кислородом воздуха при хранении в неплотно закрытой емкости в течение почти двух лет (табл. 8), что, в целом, как правило, приводит к существенному повышению концентрации продуктов окисления. Свежее нерафинированное РМ и композиции на его основе обладают несколько большей защитной эффективностью.

Таблица 8 Защитная эффективность Z изученных составов в 0,5 M NaCl (Ст3)

Macc. %	$h_{ m пленки}$ , мкм		ная эффективност жительности испыт	
ИФХАН-29-А		3*1)	7*2)	14*3)
Отсутствует	2527	C/C*4)	C/35	C/23
1	2528	C/28	6/27	18/4
20	3242	C/45	13/46	16/20

Примечание. Числитель – окисленное, знаменатель – восстановленное РМ.

<sup>\*1)</sup>  $K_0 = 0.08 \, \Gamma/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}).$ 

<sup>\*2)</sup>  $K_0 = 0.07 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч}).$ 

<sup>\*3)</sup>  $K_0 = 0.06 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч}).$ 

<sup>\*4)</sup> С – стимулирование эксперимента.

Для получения данных о скоростях коррозии сразу после погружения электрода в коррозионную среду использовали метод потенциостатических поляризационных измерений. Согласно ему, нанесение пленки РМ, не содержащего ИФХАН-29А, ускоряет катодную реакцию восстановления растворенного кислорода и затормаживает анодную реакцию ионизации металла (рис. 5). Оба эти эффекта должны вести к повышению потенциала коррозии  $E_{\rm кор}$ , что и наблюдается экспериментально. Дополнительное введение в защитную пленку 20 масс. % ИФХАН-29А еще более увеличивает скорость реакции

$$2H_2O + O_2 + 4e \rightarrow 4OH,$$
 (1)

(другие катодные процессы в  $0.5\,\mathrm{M}$  NaCl маловероятны) и затормаживает анодную ионизацию металла (рис. 5, кривые  $2\,\mathrm{u}$  3).

При смещении потенциала от  $E_{\text{кор}}$  в катодную область на 0,04...0,05 В кислородная деполяризация протекает на предельном токе в силу малой растворимости  $O_2$  в воде и минерализированных водных средах (коэффициент Бунзена для  $O_2$  в воде порядка 0,03 при 20 °C [10, с. 316] и должен еще более снизиться в присутствии поваренной соли). Поэтому протяженность тафелевских участков кривых катодного восстановления растворенного кислорода невелика.

Можно было ожидать, что в результате реакции (1) произойдет защелачивание приэлектродного слоя, ведущее к пассивации стали, однако это не имеет места. Сталь, покрытая пленкой рапсового масла, в 0,5 М NaCl корродирует в активном состоянии. Более того, на анодной ветви поляризационной кривой наблюдаются протяженные тафелевские участки и даже при внешних анодных токах порядка  $10^2~{\rm A/m}^2$  не удается наблюдать максимумы пассивации. Так как нанесение рапсового масла при сравнительно малых временах коррозионных испытаний стимулирует коррозию, следует полагать, что лимитирующей является катодная

реакция (1). Однако, с увеличением  $\tau$  Z > 0, что можно, в первом приближении, рассматривать как переход к замедленной стадии ионизации стали.

Сравнительно низкая величина Z композиций на базе РМ в хлоридных растворах обусловлена следующим. При нанесении составов до их погружения в коррозионную среду на поверхности стали адсорбируются компоненты рапсового масла. В 0,5 М NaCl хлорид-ионы в результате конкурентной адсорбции вытесняют их, занимая наиболее активные центры на поверхности металла, что и снижает защитную эффективность поверхностных масляных пленок. Все изложенное подтверждают данные табл. 9, характеризующие кинетические закономерности электродных реакций, где  $E_{\rm a}$  и  $E_{\rm K}$  – анодные и катодные потенциалы стали;  $i_{\rm a}$  и  $i_{\rm K}$  – соответствующие величины внешнего поляризующего тока;  $Z_{\text{кор}}$  и  $Z_{\text{а}}$  – защитное действие масляных пленок в отсутст-

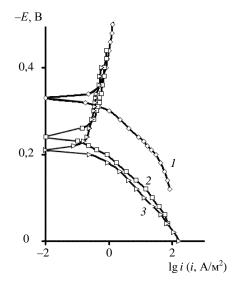


Рис. 5. Потенциостатические поляризационные кривые углеродистой стали, покрытой композициями на базе свежего рапсового масла в 0,5 М NaCl: 1 — покрытие отсутствует; масс. % ИФХАН-29А: 2 — отсутствует; 3 — 20. Комнатная температура, атмосфера — воздух

Сприсадки в РМ, масс. %	Толщина пленки, мкм	$E_{\text{kop}}$ , B	$\frac{dE_{\rm a}}{d\lg i_{\rm a}}$ , B	$\frac{dE_{\rm K}}{d\lg i_{\rm K}},{\rm B}$	Z <sub>кор</sub> , %	Z <sub>a</sub> , %
Пленка отсутствует	-	-0,34	0,06	0,250	-	_
0	12	-0,23	0,06	0,250	63	92
20	15	-0,21	0,07	0,250	74	95

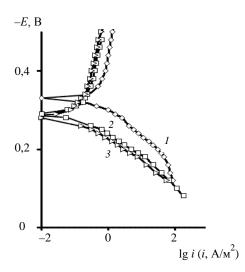


Рис. 6. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 после смыва покрытий в течение 1 мин ламинарным потоком дистиллированной воды. Остальное см. подпись к рис. 5

Таблица 10

### Влияние состава композиции на работу адгезии и когезии на поверхности стали Ст3

Const	$W_{\rm c}$	$W_{\rm a}$
Состав	мДж/м <sup>2</sup>	
PM	141	140
20 % ИФХАН-29A + + PM	147	147

вие и при наличии внешнего анодного тока ( $E_{\rm a}=-0.1$  В). Величина тафелевского наклона линейных анодных участков практически не зависит от наличия и состава поверхностных масляных пленок. В нулевом приближении это указывает, что нанесение их не изменяет и механизм ионизации. Величина  $dE_{\rm K}/d\lg i_{\rm K}$  завышена в силу значительного вклада диффузионной составляющей.

Анодная ионизация ведет к повышению защитного действия пленок. Это является дополнительным доказательством существенного торможения исследуемыми пленками анодного процесса, когда погрешности, связанные с протеканием реакции (1), практически полностью отсутствуют.

Смыв масляной пленки ламинарным потоком дистиллированной воды качественно не влияет на характер защитного действия пленок (рис. 6). Практически такими же остаются величины  $E_{\text{кор}}$  предельного катодного и анодного токов (см. рис. 5 и 6), хотя смыв и снижает торможение пленкой анодной ионизации. Присутствие 20 масс. % ИФХАН-29А не изменяет ситуации (см. рис. 6).

Сопоставление рис. 5 и 6 показывает, что работа адгезии  $W_a$  и когезии  $W_c$  пленок рапсового масла достаточно велика. Это может привести к значительному эффекту последействия. Экспериментальная оценка  $W_a$  и  $W_c$  (краевой угол смачивания рапсового масла СтЗ  $\theta=8^\circ$ ) подтвердила это предположение (табл. 10). Отметим, что поверхностное натяжение РМ близко

к таковому воды. При использовании прибора Дю-Нуи кольцо отрывается не сразу от поверхности масла. Композиции вытягиваются в виде тонкой пленки, которая рвется при достижении критической толщины. Подобный эффект обычно отсутствует при исследовании составов на базе минеральных масел или чистых алканов. Наличие ИФХАН-29А несколько повышает  $W_a$ .

В целом, эффект последействия не имеет существенного значения, так как иные адсорбционные процессы, протекающие под масляной пленкой, играют определяющую роль. Они обусловливают сдвиг адсорбционного равновесия вправо

$$\Pi AB_S + Cl_V^- \leftrightarrow Cl_S^- + \Pi AB_V$$
.

Нижние индексы S и V указывают, где находятся соответствующие частицы: на поверхности металла (S) или в объеме фазовой пленки (V). В данном случае не рассматривается тонкая структура последней.

Можно утверждать, что масляная пленка не оказывает существенного влияния на механизм парциальных электродных реакций. Анализ наблюдаемых закономерностей позволяет предположить, что в отсутствие в системе хлорид-ионов защитная эффективность пленок рапсового масла может существенно увеличиться. Для подтверждения последнего предположения проведены испытания в термовлагокамере Г-4. Дело в том, что знакопеременное изменение температурной нагрузки (8 ч при 40 °C и 100 %-й относительной влажности воздуха, остальное время — при отключенной камере и открытой дверце), то есть при переходе от мокрой к влажной коррозии должно в отсутствие хлорид-ионов проявиться двояко:

- повысить коррозионную агрессивность среды за счет знакопеременных температурных нагрузок и роста относительной влажности;
- снизить ее за счет отсутствия хлорид-ионов известных стимуляторов коррозии углеродистой стали.

Испытания в термовлагокамере  $\Gamma$ -4 при указанных условиях показали резкое повышение защитной эффективности составов (табл. 11).

Таким образом, в хлоридных средах именно анион вызывает значительное снижение Z. Присадку ИФХАН-29А целесообразно вводить только в окисленные масла, что имеет значение, например, при использовании их в качестве консервационных составов для хранения техники, агрегатов и запасных частей в закрытом, в том числе, и в не отапливаемом помещении.

Таблица 11 Защитное действие составов на основе рапсового масла при коррозии стали Ст3 в термовлагокамере

Содержание ИФХАН-29-А в РМ, масс. %	$h_{ m minenku}$ , мкм	Z, %	Доля пораженной поверхности, %
Покрытие отсутствует	-	-	100
0	31/29	99/71	5/35
20	32/29	98/97	5/20

 $\Pi$  р и м е ч а н и е . Числитель — Z составов на базе свежего PM, знаменатель — окисленного кислородом воздуха. Продолжительность испытаний в первом случае — 30, во втором — 21 сутки.

## Защитная эффективность составов на базе РМ при коррозии стали Ст3 в натурных условиях

Содержание ИФХАН-29-А в РМ,	Z, %, при продолжительности испытаний, месяцев		
ифхан-29-а в РМ, масс. %	3	6	
0	96	99	
20	93	99	

Можно было предположить, что результаты, подобные таковым в  $\Gamma$ -4, будут иметь место и при натурно-стендовых испытаниях (табл. 12), которые проведены в городской атмосфере, хотя в ней, возможно, превышены среднесуточные предельно-допустимые концентрации фенола, алифатических и циклических аминов.

Действительно при отсутствии в воздухе, а, следовательно, и в поверхностной защитной пленке хлорид-ионов Z композиций на базе PM достигает значительной величины, в том числе в присутствии в воздухе указанных выше микрокомпонентов. Причем наличие ИФХАН-29А нежелательно.

Не исключено, что компоненты присадки вступают во взаимодействие с микропримесями атмосферного воздуха, образуя стимуляторы коррозии. Но это предположение требует дополнительного специального исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ гранта: № 08–03–97516\_а\_р, № 08–08–12034 (офи).

#### Список литературы

- 1. Вигдорович, В.И. Влияние состава и структуры карбоновых кислот на загущение сухих и обводненных масел / В.И. Вигдорович, Н.В. Сафронова, В.Д. Прохоренков // Защита металлов. -1995. Т. 31, № 5. С. 511–515.
- 2. Противокоррозионные свойства и загущающая способность маслорастворимой присадки ТВК-1 / В.И. Вигдорович [и др.] // Защита металлов. 1995. Т. 31, № 6. С. 634—639.
- 3. 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. − C. 56–60.
- 4. Эффективность использования высших карбоновых кислот и алифатических аминов в качестве маслорастворимых антикоррозионных присадок и загустителей масел / В.И. Вигдорович [и др.] // Журн. прикладной химии. 1996. Т. 69, № 4. С. 611–619.
- 5. Вигдорович, В.И. Многофункциональная маслорастворимая антикоррозионная присадка Гидразекс-89 / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Н.В. Сафронова // Защита металлов. 1996. Т. 32, № 3. С. 319–324.
- 6. Загущающая способность оксиэтилированных аминов и солюбилизация воды масляными композициями на их основе / В.И. Вигдорович [и др.] // Защита металлов. -1997.-T.33, № 5.-C.538-543.
- 7. Вигдорович, В.И. Теоретические основы и практика разработки малоком-понентных антикоррозионных консервационных составов на масляной основе / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель // Защита металлов. 2005. Т. 41, № 4. С. 427–434.
- 8. Вигдорович, В.И. Антикоррозионные консервационные материалы / В.И. Вигдорович, И.Г. Насыпайко, В.Д. Прохоренков. М. : ВО «Агропромиздат». 1987. 127 с.

- 9. Использование отработанного моторного масла для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники / В.И. Вигдорович [и др.] // Защита металлов. -1986. -T. 22, № 2. -C. 164–168.
- 10. Справочник химика. В 6 т. Т. 3 / под ред. Б.П. Никольского. М. ; Л. : Химия. 1964. 1004 с.

## Anticorrosive Compositions Based on the Inhibited Commercial and Waste Petroleum and Rape Oil. Scientific Fundamentals and Engineering Practice

V.I. Vigdorovich<sup>1</sup>, L.E. Tsygancova<sup>2</sup>, N.V. Shel<sup>1</sup>, A.Yu. Tanygin<sup>1</sup>

Department "Chemistry", TSTU (1); Department «Analytical and Nonorganic Hemistry», TSU named after G.R. Derzhavin (2)

**Key words and phrases:** corrosion; electrode reactions; products of refining; rapeseed; waste oil.

**Abstract:** The paper studies the protective properties of new anticorrosive materials on the basis of secondary products (waste motor oil, products of its refining) and quickly renewable environmentally friendly ones (unrefined fresh, oxidized, uninhibited and inhibited rape oil.

It is shown, that they are as effective as similar up-to-date commercial materials both of foreign and domestic production. These materials have been tested in the open air, under the shelter and in the unheated premises.

### Rostschutzzusammensetzungen auf Grund der inhibierten waren und abgenutzten Erdöle und Rüböle. Wissenschaftliche Grundlagen und Praxis der Erarbeitung

**Zusammenfassung:** Es ist die Schutzwirkung der neuen rostschutzzusammensetzten Stoffe auf Grund der sekundären (das durcharbeitende motorische Öl, dieProdukte seiner Reinigung) und schnell entflammbaren pflanzlichen ökologiereinen Produkte (unraffiniertes frisches, angelaufenes, uninhibiertes und inhibiertes Rüböl) untersucht.

Es ist aufgezeigt, dass nach der Effektivität sie den modernen kommerziellen Stoffen der ähnlichen Art entsprechen (die Teste auf dem offenen Platz, unter dem Schutzdach und im nicht beheizten Raum).

## Compositions anticorrosives à la base des huiles de pétrole et de colza inhibiteures de vidange et de marchandise. Fondements scientifiques et pratique du traitement

**Résumé:** Est examinée l'action protectrice de nouveaux matériaux anticorrosifs à la base des secondaires (huile de moteur de vidange, ses produits de raffinage) et des produits végétaux vite régénérés et d'une écologie pure (huile de colza inhibiteure et non inhibiteure, acide, fraiche, non raffinée).

Est montré qu'elles ne cèdent pas aux matériaux commercaux d'aujourd'hui étrangers et russes qui sont en déficit (essais sur un terrain ouvert, sous un auvent et dans un local non chauffé).