

**ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИРОВАННЫХ МАСЛЯНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ В ЦЕЛЯХ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В АТМОСФЕРЕ,
СОДЕРЖАЩЕЙ SO₂**

А.Ю. Осетров¹, О.Г. Четырина², Н.В. Шель¹

*Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (1); vits21@mail.ru;
кафедра «Аналитическая и неорганическая химия», ГОУ ВПО «Тамбовский
государственный университет им. Г.Р. Державина» (2)*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: защитная эффективность; ингибитор; коррозия; медь; латунь; оксид серы (IV); отработавшее и промышленное масла; сталь.

Аннотация: Изучена защитная эффективность антикоррозионных консервационных составов на базе промышленного (И-20А) и осветленного карбамидом отработавшего моторного (ММО_{осв}) масел. Рассмотрено влияние природы растворителя-основы, концентрации ИФХАН-29А и пушечной смазки как ингибирующих присадок, относительной влажности воздуха, содержания SO₂ в нем (масс. %) и продолжительности эксперимента.

Введение

Металлы и сплавы – наиболее важные современные конструкционные материалы. Однако в естественных условиях под воздействием воздуха, атмосферной и почвенной влаги происходит их постепенное разрушение. В связи с этим проблема коррозии металлов является одной из важнейших технических проблем, стоящих перед человечеством [1].

Технически простым и эффективным способом борьбы с атмосферным воздействием является использование консервационных материалов, в том числе и на базе маслорастворимых ингибиторов коррозии. Все возрастающее значение при этом приобретает разработка теоретических основ создания малокомпонентных консервационных материалов (КМ). Наиболее оптимальны двухкомпонентные системы, составляющими которых являются растворитель-основа (РО) и многофункциональная антикоррозионная присадка. Такие материалы весьма эффективны в условиях временной противокоррозионной защиты металлоизделий [2–4].

С другой стороны, постоянно присутствующий в городской, и особенно промышленной, атмосфере диоксид серы является мощным стимулятором коррозии, выступая в роли эффективного катодного деполяризатора [1].

Исследуем влияние природы масла как растворителя-основы, концентрации замедлителя коррозии, наличия SO₂ в газовой фазе и относительной влажности воздуха на защитную эффективность и коррозионное поведение металлов.

Таблица 1

Методика эксперимента

Относительная влажность воздуха при коррозионных испытаниях растворов

Насыщенный раствор	Относительная влажность воздуха H , %
$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNO}_3$	71,2
NH_4Cl	79,5
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	90
H_2O	100

Коррозионные испытания проведены в герметичных эксикаторах с заданной относительной влажностью воздуха H , создаваемой посредством насыщенных растворов солей при 20 °С [5].

В них при соотношении объемов газовой и жидкой фаз $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} = 75$ вводили рассчитанное количество SO_2 с помощью установки [6].

Образцы углеродистой стали ст3, меди М-1 и латуни Л62 размером 30×25×3 мм, шлифованные до 6-го класса чистоты, обезжировали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. После чего погружали в исследуемый со-

став на 30 с, извлекали и оставляли на воздухе в вертикально подвешенном состоянии на сутки для стока избытка защитной композиции и формирования равномерной стационарной пленки.

В качестве защитных составов использовали композиции на базе осветленного карбамидом отработавшего моторного ММО_{осв} и индустриального И-20А масел, содержащих 1–10 масс. % ИФХАН-29А и 2–40 масс. % пушечной смазки высшего качества (ПВК) в качестве ингибирующих присадок.

Толщину слоя защитной пленки оценивали гравиметрически, полагая, что она на всей поверхности одинакова, используя формулу

$$h = \frac{\Delta m_{\text{п}}}{\rho S} 10^4,$$

где h – толщина пленки, мкм; S – площадь поверхности, см²; ρ – плотность состава, г/см³; $\Delta m_{\text{п}}$ – масса пленки, г. Далее их переносили в эксикаторы и крепили на полиэтиленовых нитях, где задавались соответствующие условия эксперимента.

После проведения испытаний защитный состав удаляли растворителем, стальные образцы выдерживали в травильном растворе (18%-й раствор HCl с 1 г/л KI и 3 г/л уротропина) в течение 1 мин, образцы из меди и латуни – в 5%-м растворе серной кислоты (~20 с) для удаления продуктов коррозии, промывали, сушили и вновь взвешивали. Потерю массы оценивали за период, равный 7 суткам, с точностью до $5 \cdot 10^{-5}$ г.

Скорость коррозии K рассчитывалась по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S t},$$

где S – площадь электрода, см²; t – время испытаний, ч; Δm – потеря массы образцов, г.

Величину защитного действия консерванта Z оценивали по формуле

$$Z = \frac{100(K_0 - K)}{K_0},$$

где K_0 и K – скорость коррозии образцов без покрытия и с нанесенным защитным составом, г/(см²·ч) соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Реально задаваемая величина концентрации C_{SO_2} заметно отличается от исходной (табл. 2). Согласно расчетам, проведенным по методике, изложенной в [7], C_{SO_2} в воздухе эксикатора определяется растворимостью SO_2 в жидкой фазе, которая, в свою очередь, помимо термодинамических параметров обуславливается соотношением объемов $V_{\text{г}}/V_{\text{ж}}$ (нижние индексы относятся к параметрам жидкой и газовой фаз). Естественно, рост $V_{\text{г}}$ при $V_{\text{ж}} = \text{const}$ способствует сближению в газовой фазе $C_{\text{SO}_2 \text{ исх}}$ с $C_{\text{SO}_2 \text{ равн}}$.

Величина pH в пленке влаги, конденсирующейся на поверхности и под поверхностью защитной масляной пленки, а также в растворе, входящем в ее капилляры-несплошности, близка к 2 и сравнительно слабо ($\Delta\text{pH} \sim 0,7$) варьируется с изменением $C_{\text{SO}_2 \text{ равн}}$ более чем в 26 раз (см. табл. 2). С другой стороны, растворение SO_2 в жидкой фазе обуславливает отношение $C_{\text{SO}_2 \text{ равн}}/C_{\text{SO}_2 \text{ исх}} < 1$, что вызывает существенное увеличение $C_{\text{HSO}_3^-}$ и $C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$ (см. табл. 1), несомненно сказывающееся на величине скорости коррозии металлов. Концентрация $C_{\text{SO}_3^{2-}}$ исчезающе мала и не может оказывать заметного влияния.

В результате растворения SO_2 и изменения состава растворов, задающих относительную влажность воздуха в эксикаторе, расчетная и истинная величины H также различаются. Однако, учитывая, что с ростом H скорость коррозии металлов систематически возрастает, качественно картина передается правильно. Для более точной оценки влияния относительной влажности воздуха ее нужно замечать непосредственно в эксикаторе в процессе эксперимента.

На рис. 1 приведены зависимости скорости коррозии стали под пленками консервационных составов на основе ИФХАН-29А от относительной влажности воздуха без и в присутствии 10^{-3} масс. % SO_2 (равновесная концентрация).

Таблица 2

Концентрация SO_2 в газовой и жидкой фазе и продуктов диссоциации H_2SO_3 в возникающей конденсирующейся водной пленке ($V_{\text{г}}/V_{\text{ж}} = 75$) при температуре равной 20°C

$C_{\text{SO}_2 \text{ исх}}$, масс. %	$C_{\text{SO}_2 \text{ г. равн}}$, масс. %	pH	$C_{\text{H}_2\text{SO}_3}$, моль/л	$C_{\text{HSO}_3^-}$, моль/л
1	0,40	1,96	0,007	0,011
3	1,46	1,68	0,026	0,021
5	2,58	1,56	0,045	0,028
10	5,48	1,39	0,096	0,040
20*	10,60	1,30	0,147	0,074

*Значение получено экстраполяцией $C_{\text{SO}_3^{2-}}$, в исследуемых составах практически не меняется и составляет порядка $6,2 \cdot 10^{-8}$ моль/л.

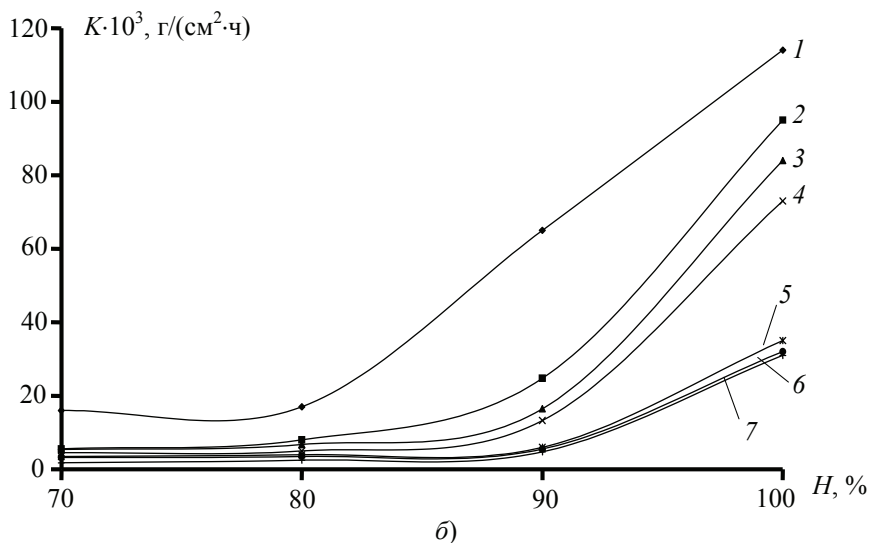
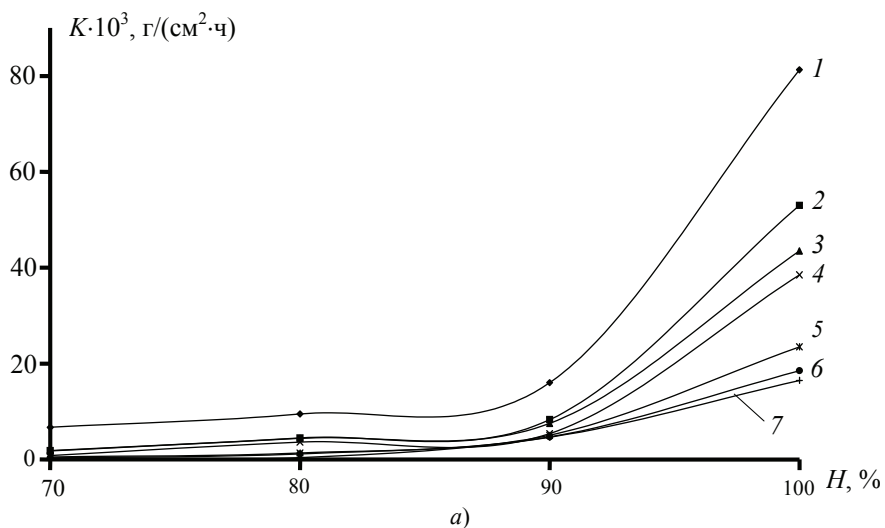


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали ст3, покрытой композициями на основе ИФХАН-29А и индустриального масла И-20А от относительной влажности воздуха. Концентрация ИФХАН-29А, масс. %:

1 – защитная пленка отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 7; 7 – 10;

а – SO_2 отсутствует; б – $C_{\text{SO}_2 \text{ равн}} = 10^{-3}$ масс. %

Из рис. 1 следует, что скорость коррозии стали K заметно снижается уже при введении 1 масс. % присадки. При дальнейшем увеличении концентрации ИФХАН-29А происходит уменьшение K с понижением относительной влажности воздуха. С увеличением H до 100 % разница в значениях скоростей коррозионного разрушения ст3 под пленками масляных композиций с различной концентрацией добавки становится более очевидной.

С повышением исходной концентрации сернистого газа в атмосфере скорость коррозии углеродистой стали увеличивается (рис. 2). Возможно, это связано с тем, что оксид серы (IV) уменьшает давление водяных паров и вызывает капельную конденсацию, что приводит к растворению газов и уменьшению pH среды на поверхности металла.

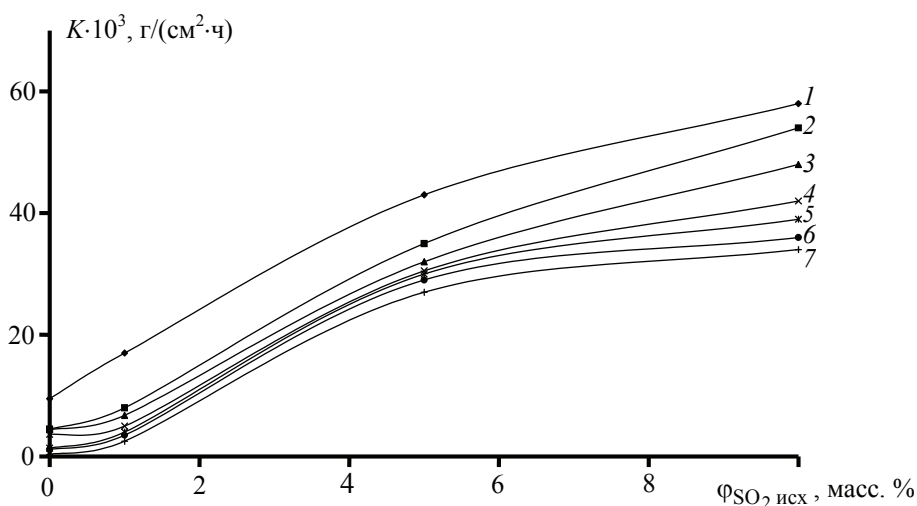


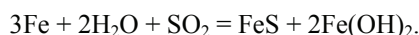
Рис. 2. Зависимость скорости коррозии стали ст3, покрытой композициями на основе ИФХАН-29А и индустриального масла И-20А от исходной концентрации сернистого газа. Концентрация ИФХАН-29А, масс. %, $H = 80\%$: 1 – защитная пленка отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 7; 7 – 10

Возрастание концентрации присадки от 1 до 10 масс. % приводит к снижению K . По данным рис. 3, 4 легко прослеживается зависимость скорости коррозии стали от концентрации присадки, влажности воздуха и $C_{SO_2 \text{ равн}}$. Величина K как в отсутствии, так и в присутствии SO_2 , уменьшается с ростом концентрации составов и снижением относительной влажности воздуха.

Скорость коррозии углеродистой стали при использовании составов на базе масла И-20А (см. рис. 3) существенно понижается. Причем эффективность защитной композиции при H в интервале 70–80 % практически не зависит от концентрации ингибирующей присадки. Та же картина имеет место и при $H = 90–100\%$. Если $C_{\text{ИФХАН-29А}} \geq 5$ масс. %, то переход к 100%-й относительной влажности резко уменьшает защитный эффект ингибитора. Во всех случаях оптимальным является наличие в композиции 5 масс. % ИФХАН-29А.

Из рис. 4 следует, что с применением в качестве растворителя-основы масла $ММО_{\text{осв}}$ сохраняется общая тенденция, наблюдавшаяся ранее при использовании индустриального масла И-20А. Известно, что неингибированное дополнительно отработавшее осветленное моторное масло более эффективно замедляет процесс коррозии стали, чем широко используемые товарные масла. Это в полной мере подтвердилось и в процессе работы (см. рис. 4, б). В присутствии ИФХАН-29А в такой композиции скорость коррозии стали удается подавить практически полностью.

При экспозиции стальных образцов в течение 7 суток их поверхность покрывается черной пленкой, прочно связанной с металлической подложкой. Ее появление обусловлено формированием продуктов коррозии стали по реакции



Это объясняет резкое возрастание скорости коррозии по сравнению с реакциями, протекающими в присутствии газовых смесей, не содержащих оксид серы (IV).

В качестве второй ингибирующей добавки была выбрана широко распространенная антикоррозионная присадка, пушечная смазка высшего качества, вводимая в концентрации 2–40 масс. % в те же связующие. Скорость коррозии и защитный эффект образуемых ими масляных композиций оценивали по отношению к меди М-1 и латуни Л62.

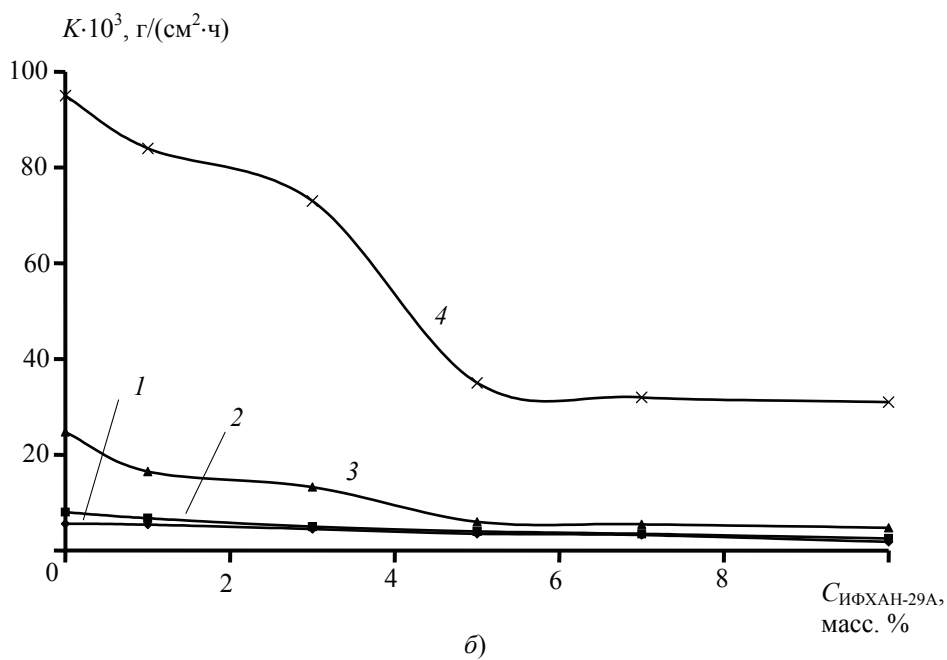
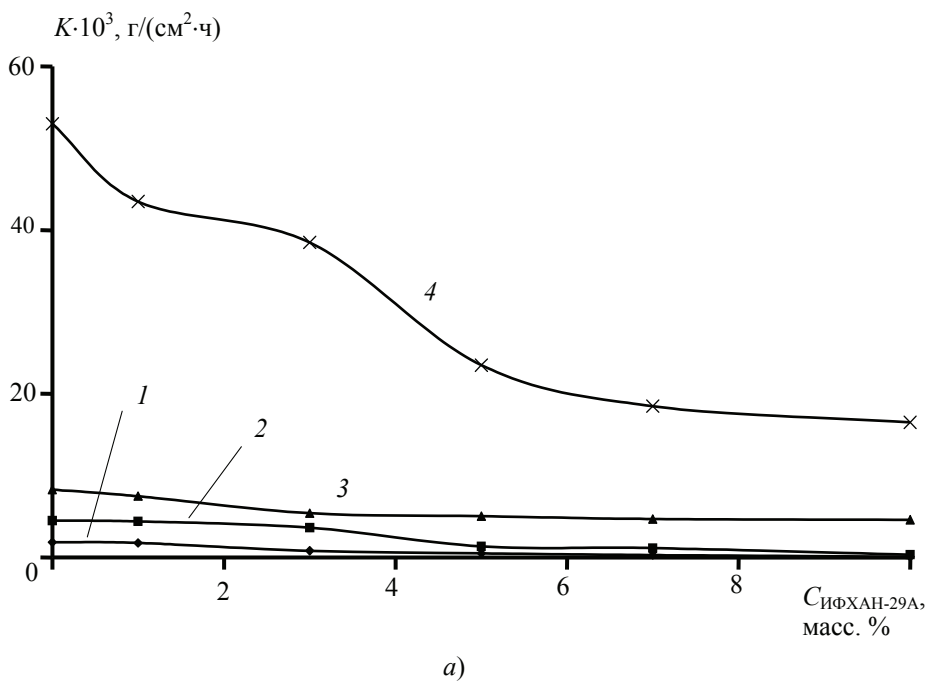


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии стали ст3, покрытой пленкой масляной композиции, от относительной влажности воздуха и концентрации ИФХАН-29А. Масло И-20А:
 $H, \%$: 1 – 70; 2 – 80; 3 – 90; 4 – 100;
 $a - \text{SO}_2$ отсутствует; $b - C_{\text{SO}_2} \text{ равн} - 10^{-3} \text{ масс. } \%$

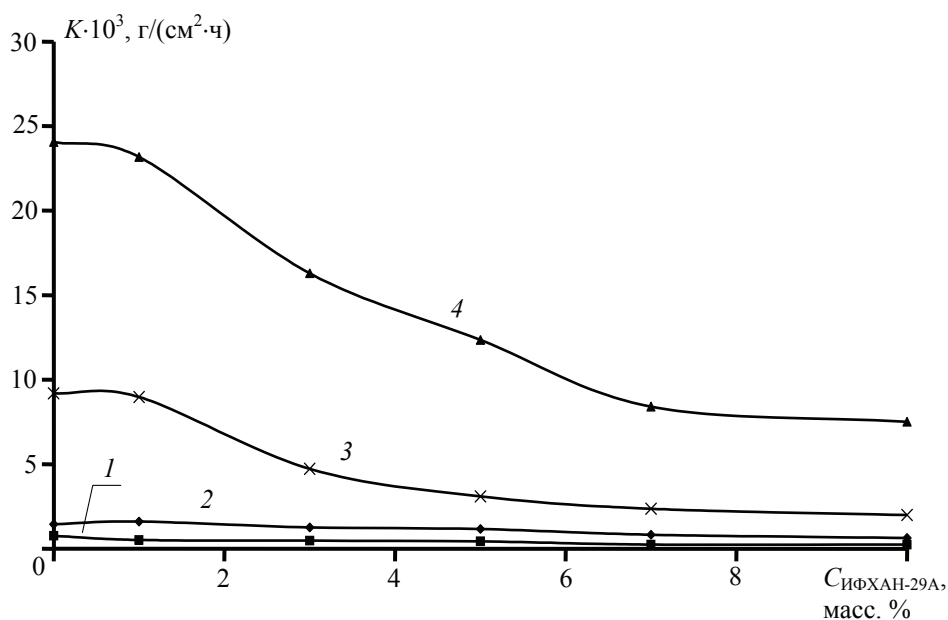
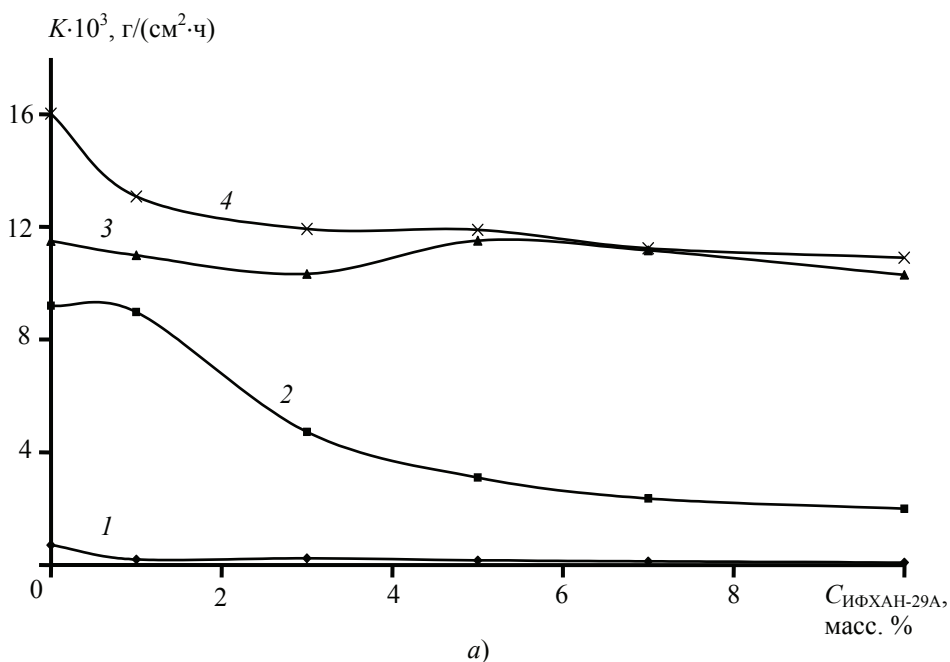


Рис. 4. Зависимость скорости коррозии стали ст3 под пленками КМ на базе ММО_{осв} от концентрации ИФХАН-29А:

a – при относительной влажности воздуха равной 100 % C_{SO_2} равн $- 10^{-3}$ масс. %;

1 – 0; *2* – 10^{-3} ; *3* – $2,0 \cdot 10^{-2}$; *4* – $6,7 \cdot 10^{-2}$; *б* – относительная влажность воздуха, %:

1 – 70; *2* – 80; *3* – 90; *4* – 100; C_{SO_2} равн $- 10^{-3}$ масс. %

Зависимость скорости коррозии меди K_{Cu} и латуни $K_{\text{латуни}}$ под пленками КМ на основе ПВК от концентрации сернистого газа в атмосфере при фиксированной влажности воздуха представлена на рис. 5, 6.

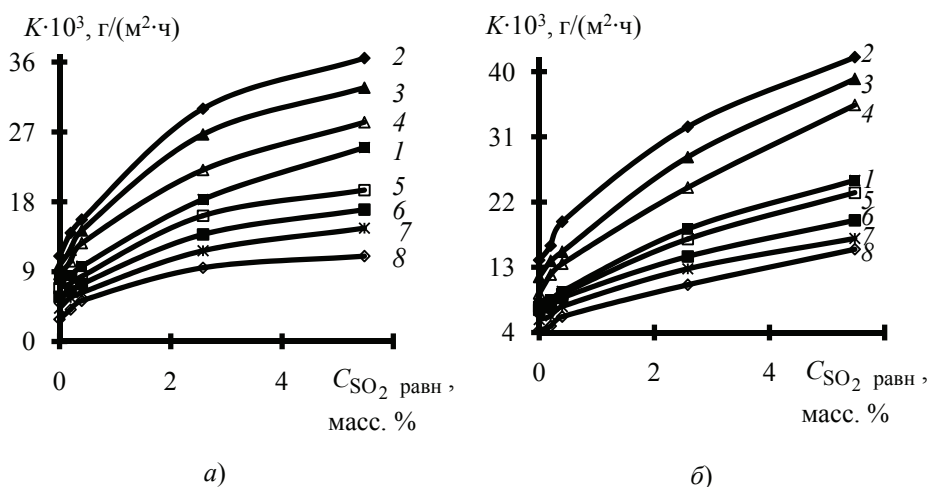


Рис. 5. Зависимость величины скорости коррозии меди, покрытой защитными масляными композициями на основе ПВК в ММО_{осв} (а) и И-20А (б) от равновесной концентрации сернистого газа в атмосфере: относительная влажность воздуха $H = 100\%$; $C_{ПВК}$, масс. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 20; 8 – 40

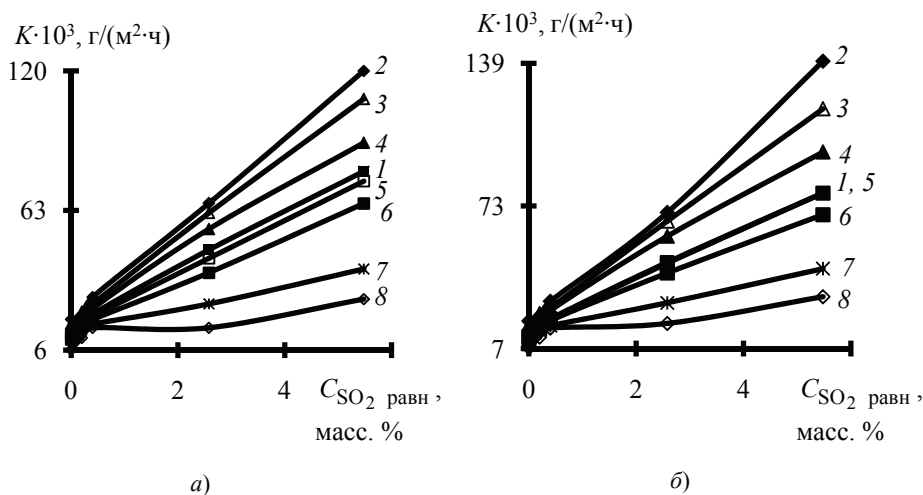


Рис. 6. Зависимость величины скорости коррозии латуни, покрытой защитными масляными композициями на основе ПВК в ММО_{осв} (а) и в И-20А (б) от равновесной концентрации сернистого газа в атмосфере: относительная влажность воздуха $H = 100\%$; $C_{ПВК}$, масс. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 2; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10; 7 – 20; 8 – 40

На рис. 5, 6, так же как и на стали, наблюдается возрастание скорости коррозии меди и латуни с увеличением равновесной C_{SO_2} в газовой фазе.

Скорость коррозии меди и латуни снижается с ростом концентрации ПВК в защитном слое от 7 до 40 масс. %. Использование чистых масел и уменьшение содержания присадки приводит к ускорению коррозионных процессов на поверхности металлических электродов. Однако как следует из рис. 6, б, кривые с 7 масс. % ПВК и без пленки защитной композиции для латуни совпадают, что

говорит о целесообразности применения рассматриваемых КМ для защиты от атмосферной коррозии, лишь начиная с 10 масс. % ПВК в индустриальном масле, а не с 7 масс. % ПВК как для ММО_{осв}.

Возможно, это обусловлено уменьшением защитной эффективности масляной композиции за счет частичного испарения дисперсионной среды и, особенно, стекания ее с металлической поверхности, что приводит к снижению концентрации присадки в масляной фазе. И только начиная с 7 масс. % ПВК, в РО толщина барьерной пленки достаточна для уменьшения воздействия агрессивных агентов, таких как H₂O и SO₂. Очевидно, это улучшение идет до определенного момента, пока сохраняется пластичность слоя (40 масс. % ПВК), затем защитная эффективность резко ухудшается в результате растрескивания слоя смазки (табл. 3).

Причем, как следует из рис. 5, 6, K_{Cu} и $K_{латуни}$ при использовании осветленного карбамидом отработавшего моторного масла для получения защитных композиций несколько ниже, чем при применении в качестве связующего индустриального масла И-20А.

Чем выше относительная влажность воздуха, тем больше скорость коррозии обоих металлов (рис. 7, 8). Причем при увеличении относительной влажности от 70 до 90 % K_{Cu} возрастает незначительно. С дальнейшим повышением влажности воздуха до 100 % наблюдается более резкое увеличение скорости коррозии (см. рис. 7). Такой эффект подтверждает известный факт резкого возрастания коррозионной агрессивности сернистого газа, начиная с определенной величины H . Для латуни данная зависимость более равномерна: $K_{латуни}$ постепенно возрастает с увеличением H от 70 до 100 % (см. рис. 8).

В целом, в случае меди и ее сплавов ингибитор ПВК весьма перспективен как полифункциональная антикоррозионная присадка к ММО_{осв} и И-20А в концентрации 40 масс. %, когда защитный эффект масляных композиций достигает 86 и 80 % (для меди), 78 и 70 % (для латуни) соответственно (равновесная концентрация SO₂ 0,4 об. %, $H = 70$ %).

Учитывая высокую проникающую способность сернистого газа через пленки защитной композиции на основе изученных РО и присадок, можно выделить две возможные причины снижения скорости коррозии стали, меди и латуни исследуемыми добавками. Во-первых, скорость коррозии металлов уменьшается за счет снижения концентрации SO₂ и продуктов превращения оксида в приэлектродной водной фазе. Во-вторых, подавление коррозии возможно в результате

Таблица 3

Толщина пленок консервационных материалов, формирующихся на поверхности меди и латуни при комнатной температуре

C _{ПВК} , масс. %	Толщина пленки КМ h , мкм			
	Медь		Латунь	
	ММО _{осв}	И-20А	ММО _{осв}	И-20А
0	16	14	14	9
2	24	16	17	11
5	27	19	21	13
7	31	23	26	26
10	131	32	32	21
20	220	52	43	35
40	418	274	260	154

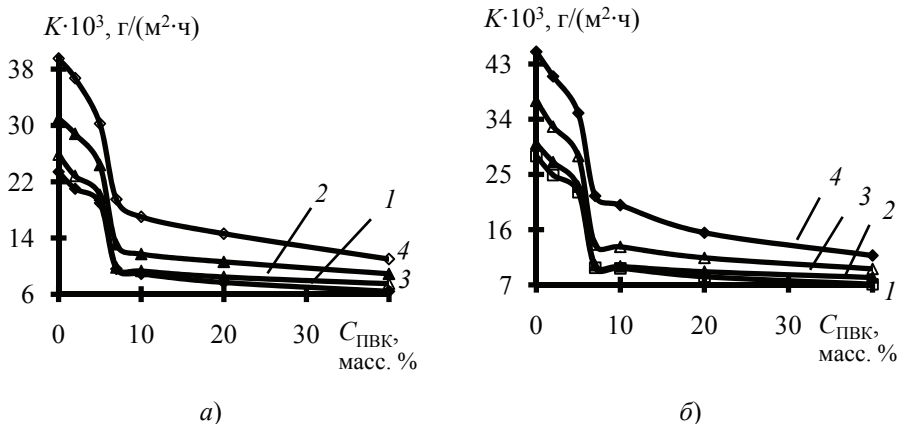


Рис. 7. Влияние концентрации ПВК в композиции с ММО_{осв} (а) и с И-20А (б) на скорость коррозии меди в SO₂-содержащей атмосфере:
 относительная влажность воздуха, %: 1 – 70; 2 – 80; 3 – 90; 4 – 100;
 равновесная концентрация SO₂ в воздухе 5,48 масс. %

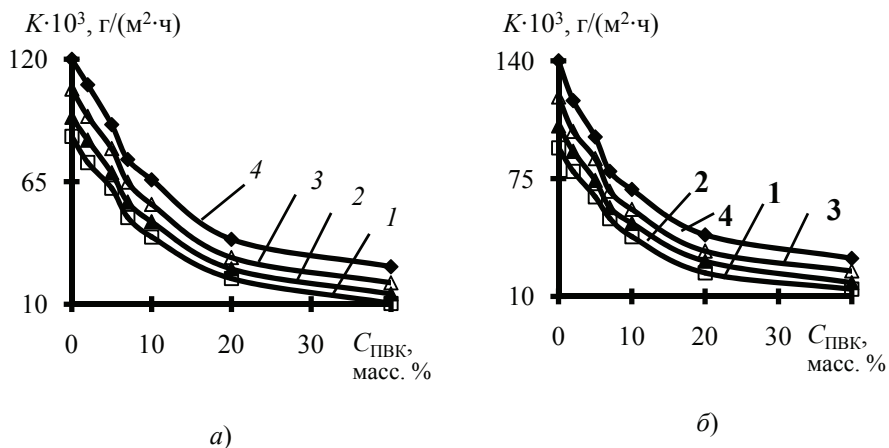


Рис. 8. Влияние концентрации ПВК в композиции с ММО_{осв} (а) и с И-20А (б) на скорость коррозии латуни в SO₂-содержащей атмосфере:
 относительная влажность воздуха, %: 1 – 70; 2 – 80; 3 – 90; 4 – 100;
 равновесная концентрация SO₂ в воздухе 5,48 масс. %

адсорбции компонентом антикоррозионной присадки, в результате чего затормаживается скорость лимитирующей стадии коррозионного процесса. Скорее всего, определяющим является последний фактор, либо имеет место их взаимовлияние.

Таким образом, по данным рис. 1–8 легко прослеживается зависимость скорости коррозии стали, меди и латуни от концентрации присадки, сернистого газа и влажности: значения K , K_{Cu} и $K_{латуни}$ уменьшаются с ростом концентрации составов, снижением влажности воздуха H и концентрации SO₂ в газовой фазе.

Список литературы

1. Розенфельд, И.Л. Атмосферная коррозия металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 372 с.
2. Вопросы технической политики и сырьевой базы производства антикоррозионных консервационных материалов / Н.В. Шель [и др.] // Практика противокорроз. защиты. – 1998. – № 3(9). – С. 18–39.

3. Вигдорович, В.И. Система требований к консервационным материалам, используемым в сельскохозяйственном производстве / В.И. Вигдорович, В.Д. Прохоренков // Техника в сел. хоз-ве. – 1995. – № 6. – С. 24–26.

4. Эффективность использования высших карбоновых кислот и алифатических аминов в качестве маслорастворимых антикоррозионных присадок и загустителей масел / В.И. Вигдорович [и др.] // Журн. приклад. химии. – 1996. – Т. 69, № 4. – С. 611–619.

5. Справочник химика. В 6 т. Т. 3 / Под ред. Б.П. Никольского. – М. ; Л. : Химия, 1964. – 1004 с.

6. Шель, Н.В. Влияние SO₂ на электрохимическое поведение меди под пленками масляных композиций в водном растворе NaCl / Н.В. Шель, О.Г. Четырина // Практика противокорроз. защиты. – 2009. – № 2(52). – С. 68–71.

7. Орехова, Н.В. Проникновение SO₂ сквозь тонкие масляные пленки, содержащие ИФХАН-29А / Н.В. Орехова, Н.В. Шель // Практика противокорроз. защиты. – 2003. – №. 3. – С. 33–36.

Application of Inhibited Oil Compositions for Protection of Metals Against Corrosion in Atmosphere Containing SO₂

A.Yu. Osetrov¹, O.G. Chetyrina², N.V. Shel¹

*Department "Chemistry", TSTU (1); vits21@mail.ru;
Department "Analytical and Non-Organic Chemistry",
Tambov State University named after G.R. Derzhavin (2)*

Key words and phrases: brass; copper; corrosion; industrial oil; inhibitor; protective efficiency; steel; sulfur (IV) oxide; waste motor oil.

Abstract: Protective efficiency of anticorrosion conservation materials on base of industrial (I-20A) and filtered waste motor (ММО_{фи}) oils has been studied. Influence of a nature of the solvent – support, concentration of IFHAN-29A and gun lubricant as inhibiting additives, relative air humidity, SO₂ concentration in the last and the experiment duration have been considered.

Anwendung der inhibierten Ölkompositionen für die Schätzung von der Korrosion der Metallerzeugnisse in der SO₂ erhaltenen Atmosphäre

Zusammenfassung: Es ist die Schutzeffektivität der antikorrosiven Konservierungslösungen auf Grund des industriellen (I-20A) und vom Karbamid aufgehellten Motoröles (ММО_{auf}) erlernt. Es ist die Einwirkung der Nature der Lösungsmittelbasis, der Konzentration von IFHAN-29A und der Kanonenschmiere als inhibierte Zusatzstoffe von der relativen Luftfeuchtigkeit, dem SO₂ Gehalt und der Experimentdauer betrachtet.

Application des compositions inhibitives à l'huile dans le but de la protection de la corrosion des articles métalliques dans l'atmosphère contenant SO₂

Résumé: Est étudiée l'efficacité protectrice des compositions anticorrosives de conservation à la base des huiles: industrielle (I-20A) et celle blanchie par la carbamide

usagée de moteur (MMO_{filt}). Est examinée l'influence de la nature du dissolvant de base, de la concentration de IFHAN-29A et du lubrifiant à canon comme agent inhibitif d'addition, de l'humidité relatif de l'air, du contenu de SO_2 dans l'air et de la durée de l'expérience.

Авторы: *Осетров Александр Юрьевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Четырина Оксана Геннадиевна* – аспирант кафедры «Аналитическая и неорганическая химия», ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина»; *Шель Наталия Владимировна* – доктор химических наук, профессор секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор, руководитель секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
