

УДК 541.138.2

## ЭКСПРЕСС-МЕТОД ОЦЕНКИ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*канд. техн. наук И.В. ДРЕБЕНКОВА, канд. техн. наук Т.Я. ЦАРЮК  
(Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси, Минск)*

*Представлен краткий обзор электрохимических методов, используемых для коррозионных исследований. Для экспресс-оценки защитной эффективности консервационных материалов в электролите разработан электрохимический метод, сущность которого заключается в определении изменения электродного потенциала стали под защитной пленкой при погружении в электролит. Относительная погрешность предлагаемого метода составляет не более 2 %. С использованием разработанного метода проведены испытания защитной эффективности побочных продуктов масложирового производства и товарных консервационных масел в среде электролита.*

*Установлено, что наиболее эффективным из числа исследуемых компонентов является жировой гудрон, среди консервационных масел – Белакор АН-Т. Результаты оценки защитных свойств объектов исследования прямым методом испытаний коррелируют с данными, полученными электрохимическим методом, что позволяет применять предлагаемый метод для ускоренной оценки защитной эффективности консервационных материалов.*

**Введение.** В Республике Беларусь производится, эксплуатируется и хранится значительное количество техники, машин и механизмов, для защиты которых от коррозии используют консервационные материалы, содержащие маслорастворимые ингибиторы коррозии.

Определение защитных свойств этих материалов методами ГОСТ 9.054-75 является весьма длительным и трудоемким процессом. Так, металлические пластины должны быть тщательно подготовлены к испытаниям: отшлифованы, обезжирены, выдержаны на воздухе с нанесенным консервационным материалом в течение определенного времени и взвешены. Испытания в растворе электролита (искусственная морская вода, содержащая в своем составе хлористый магний и кальций, серноокислый и хлористый натрий) проводят до появления первых признаков коррозии (ППК) на пластинах. Для современных материалов продолжительность этих испытаний составляет не одни сутки, после чего с поверхности металла необходимо удалить консервационную пленку, а затем продукты коррозии взвесить для определения потери массы пластины на единицу площади.

**Основная часть.** Целью настоящей работы является разработка простого электрохимического метода, позволяющего быстро и с достаточной объективностью оценивать защитную эффективность консервационных материалов в растворах электролитов.

Электрохимические методы оценки защитных свойств нефтепродуктов широко используются в коррозионных исследованиях. Большая часть этих методов основана на выявлении энергетических соотношений и конкурентной активности продуктов в системе «металл – нефтепродукт – поверхностно-активное вещество – электролит – воздух».

При исследовании поведения металлов в электролитах измеряют электродные потенциалы, по значениям которых можно установить характер (обратимый или необратимый) процесса взаимодействия металла и электролита и контролирующей фактор коррозии. Длительное наблюдение за изменением электродных потенциалов металлов помогает раскрыть механизм коррозии и его изменения во времени [1].

Ценные сведения о кинетике электродных реакций коррозионных процессов дают поляризационные кривые  $V = f(i)$ , которые получают, измеряя потенциал электрода из исследуемого металла при анодной и катодной его поляризации (пропускание тока возрастающей силы прямого и обратного направления) от внешнего источника постоянного электрического тока.

Стационарные поляризационные кривые при наличии на них падающих характеристик (что наблюдается, например, в случае пассивирующихся металлов, когда сдвиг потенциала в положительном направлении сопровождается уменьшением скорости растворения), не могут быть измерены с помощью упомянутого выше гальваностатического метода измерения. Для их измерений используют потенциостатический метод [2] – измерение зависимости плотности тока от времени при постоянных значениях потенциала, на основании чего строится потенциостатическая поляризационная кривая – график зависимости плотности тока, устойчивой при каждом данном потенциале от значений последнего.

Определение скорости коррозии металла (по какому-либо показателю коррозии: убыли массы образца, водородному, изменению концентрации ионов металла в растворе и др.) при разных постоянных значениях его потенциала, поддерживаемых с помощью потенциостата, позволяют получить кривые «скорость коррозии – потенциал», дающие наиболее исчерпывающую характеристику коррозионного поведения системы металл – электролит.

Как показали исследования [3, 4], электрохимический метод можно применять для определения защитных свойств различных лакокрасочных покрытий на стали по величине тока пары стальной образец с покрытием – насыщенный каломельный электрод, а также для установления механизма действия покрытия по значениям потенциалов окрашенного и неокрашенного образца в растворе электролита (например, в 3 %-ном NaCl).

Для определения защитных свойств пластичных смазок и ингибированных тонкопленочных покрытий, а также механизма защитного действия нефтяных материалов используют метод Тонэр, имитирующий работу консервационных смазочных материалов при защите ими крыльев, брызговиков, днища автомобиля и пр. [1].

Для определения эффективности защитного действия эмульсий типа «масло – вода», а также пластичных смазок, образующих на металле толстые пленки, предложены электрохимические методы испытаний, основанные на измерении стандартных электродных потенциалов металла при его погружении в испытуемый образец [5].

И.Л. Розенфельд и К.А. Жигалова [4], применив метод измерения электродных потенциалов для оценки защитной эффективности ингибиторов коррозии, установили, что большинство из них, как правило, смещают электродный потенциал в положительную область; при достижении защитной концентрации это смещение достаточно устойчиво во времени. Исследование авторами механизма защитного действия эмульсионного масла ВНИИ НП-117 снятием поляризационных кривых также показало, что введение его в электролит сказывается главным образом на торможении анодной реакции и незначительно влияет на катодную составляющую коррозионного процесса. Следовательно, повышению защитной эффективности эмульсии будет соответствовать большее смещение потенциала исследуемого электрода в положительную область.

На основании этих данных предложено оценивать защитную эффективность эмульсий по величине стационарного электродного потенциала.

Несмотря на разнообразие электрохимических методов исследования коррозионных процессов, применение их для оценки защитной эффективности материалов затруднительно из-за того, что большинство из них довольно сложны в аппаратном оформлении, требуют дорогостоящего лабораторного оборудования и характеризуются большими затратами времени.

Эти обстоятельства вызвали необходимость создания экспресс-метода оценки защитной эффективности консервационных материалов, в основу которого положено определение изменения потенциала металла под защитной пленкой при погружении в электролит. Схема установки представлена на рисунке 1.

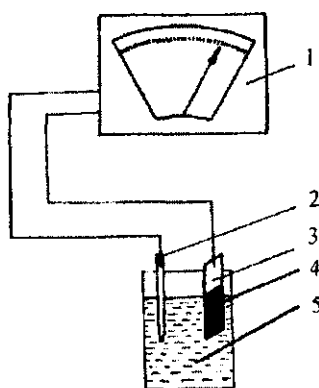


Рис. 1. Принципиальная схема установки для оценки защитной эффективности консервационных материалов в электролите:

- 1 – катодный вольтметр; 2 – электрод сравнения;
- 3 – металлический электрод с пленкой исследуемого материала;
- 4 – пленка испытуемого материала; 5 – стакан с электролитом

Электродный потенциал объектов исследования регистрировали катодным вольтметром прибора рН-340. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод; металлическим электродом – пластина из стали 10 размерами 45 × 15 × 3 мм. В качестве электролита использовали искусственную морскую воду по ГОСТ 9.054-75.

Исследуемый материал наносили на зачищенный металлический электрод погружением, выдерживали при комнатной температуре в течение 10 мин и помещали в стакан с электролитом. Измерения проводили через 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15 и 20 мин.

Для определения воспроизводимости результатов измерений проведены испытания на индустриальном масле И-20А с 20-кратной повторностью. Расчеты показали [6], что относительная погрешность измерений составляет не более 2 %.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования были выбраны товарные консервационные материалы:

- российского производства: маслорастворимый ингибитор коррозии АКОР-1 ГОСТ 15171-78; консервационное масло К-17 ГОСТ 10877-76;

- отечественного – консервационное масло Белакор АН-Т ТУ РБ 03535026.291-97.

Активным началом ингибитора АКОР-1 являются нитрованные ароматические и окисленные нафтеновые и парафиновые углеводороды, масел К-17 – литиевое мыло на основе окисленного петролатума в сочетании с сульфонатом кальция, Белакор АН-Т – жирные кислоты, петролатум и низкомолекулярный полиэтилен.

Кроме того, проведена оценка защитных свойств побочных продуктов производств республики по переработке растительных масел и животных жиров:

- жирные кислоты растительных масел (ЖК) – побочный продукт производства растительных масел (Бобруйский завод растительных масел), ТУ РБ 190239501.035. Являются смесью жирных кислот, в основном олеиновой, пальмитиновой, линолевой и линоленовой, которая содержит фосфиды, углеводы, пигменты, белки, энзимы и другие присадки;

- жировой гудрон (ЖГ) – кубовый остаток дистилляции продуктов гидролиза растительных масел и технических жиров, ТУ 10-04.00966671-308-93, (Гомельский масложировой комбинат). Представляет собой смесь сложных эфиров и жирных кислот, в основном пальмитиновой, стеариновой, олеиновой и линолевой, с примесью продуктов полимеризации и конденсации углеводов;

- соапсток – отход производства маргарина на стадии очистки растительных масел (Минский маргариновый завод), ТУ РБ 190239501.034. Представляет собой смесь алифатических предельных и непредельных кислот, в основном пальмитиновой, стеариновой и олеиновой, с примесью растительных масел;

- олеин – побочный продукт производства дизельного топлива из рапсового масла (пилотная установка СЗАО «Гроднобиопродукт»). Содержит смесь высших ненасыщенных жирных кислот, главным образом олеиновой, и значительное количество стеариновой кислоты.

Испытания защитной эффективности побочных продуктов масложировой промышленности проводили в 10 %-ной концентрации в индустриальном масле И-20А.

**Результаты исследований.** Предложенным методом было изучено влияние объектов исследования на изменение электродного потенциала пластины (рис. 2, 3).

Показано, что наиболее заметный сдвиг электродного потенциала к нулю происходит при применении консервационного масла Белакор АН-Т (Беларусь), несколько уступает ему товарный аналог российского производства К-17.

Ингибирование минерального масла 20 % АКОР-1 не оказывает существенного влияния на электродный потенциал пластины в сравнении с маслом И-20А без ингибитора (см. рис. 2).

С помощью разработанного метода установлено, что из числа исследуемых компонентов максимальной защитной эффективностью должен обладать ЖГ, минимальной – олеин (см. рис. 3).

Заметим, что характерной особенностью исследуемых побочных продуктов масложировой промышленности является высокая скорость коррозионных процессов после появления первых признаков коррозии и резкое ее торможение после 200 с.

Уточнение результатов предварительной оценки защитных свойств этих компонентов и консервационных материалов было проведено стандартным методом в электролите, позволяющим исследовать защитные характеристики при непосредственном контакте стали с коррозионной средой.

Критериями оценки в данном случае служили время до появления ППК, площадь коррозионного поражения стальной пластины и потеря ее массы после удаления продуктов коррозии.

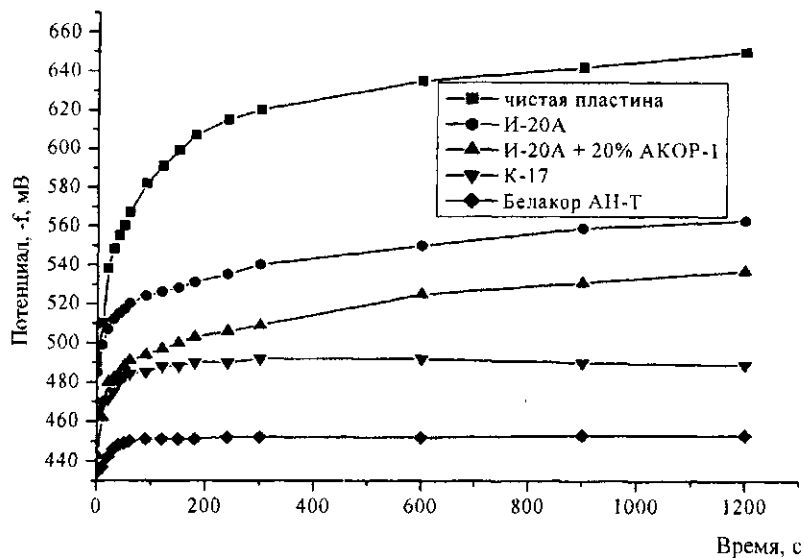


Рис. 2. Влияние консервационных материалов на изменение электродного потенциала стали 10

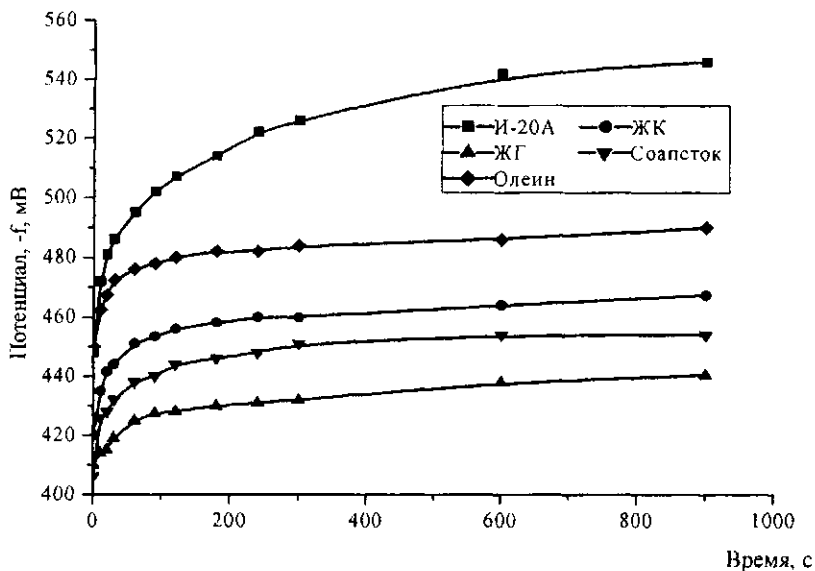


Рис. 3. Влияние 10 %-ных растворов защитных компонентов в И-20А на изменение электродного потенциала стали 10

Полученные результаты подтвердили, что среди исследуемых компонентов максимальной защитной способностью обладает ЖГ, обеспечивающий защиту стали в течение 3 суток, минимальной – олеин, время до ППК у которого составляет 0,08 суток. Остальные побочные продукты масложировых производств равноценны между собой и защищают металл в течение 1 цикла (таблица).

## Защитные свойства консервационных материалов в электролите

Консервационные материалы	ППК, сут	Потеря массы, сталь 10, г/м <sup>2</sup>	Площадь коррозионного поражения, сталь 10, %
Масло без ингибитора	0,08	16,9	98
Защитные компоненты в концентрации 10 % в масле И-20А, 10 сут			
Жирные кислоты	1,0	9,2	15
Жировой гудрон	3,0	7,0	7
Соапсток	1,0	8,5	10
Олеин	0,08	13,2	70
Консервационные масла, 15 сут			
И-20А + 20 % АКОР-1	1,0	12,1	60
К-17	12,0	0,2	3
Белакор АН-Т	15,0	Отс.	Отс.

**Заключение.** Изучением защитной эффективности консервационных материалов в электролите стандартным методом установлено, что масло Белакор АН-Т имеет максимальное значение этого параметра, К-17 незначительно уступает ему; 20 %-ный раствор ингибитора коррозии АКОР-1 в И-20А обеспечивает защиту стали только на 1 сутки, что на порядок и более ниже исследованных консервационных масел (см. таблицу).

Следует отметить хорошую корреляцию результатов, полученных электрохимическим и прямым методами оценки защитных свойств консервационных материалов в электролите.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности использования разработанного метода для экспресс-оценки защитной эффективности консервационных материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Рабоче-консервационные смазочные материалы / Ю.Н. Шехтер [и др.]. – М., 1979. – 256 с.
2. Фрейман, Л.И. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрической защите / Л.И. Фрейман, В.А. Макаров, И.Е. Брыскин. – Л., 1972. – 127 с.
3. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н.Д. Томашов [и др.]. – М., 1973. – 154 с.
4. Розенфельд, И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигалова – М., 1966. – 115 с.
5. Оценка защитной эффективности эмульсий типа масло – вода / И.С. Корсакова [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1974. – № 10. – С. 17 – 19.
6. Физико-химические методы анализа / под. ред. В.Б. Алесковского. – М., 1964. – 452 с.

Поступила 25.04.2008