

Введение Защита металлов от коррозии - одна из актуальных задач, стоящих перед наукой и техникой. Коррозионные проблемы часто являются тормозом развития и совершенствования производственных технологий. Так, обычная углеродистая сталь, которая является наиболее распространенным конструкционным материалом, в условиях эксплуатации легко подвергается коррозии и требует специальной меры защиты. С каждым годом увеличивается спрос на доступные защитные материалы и соответственно возрастает объем работ по окраске, в том числе и работ по очистке поверхности от ржавчины. Многие защитные полимерные покрытия наряду со стойкостью к коррозии, имеют и другие важные многофункциональные свойства [1]. Так, эпоксидная грунтовка с различными добавками и противокоррозионным ферритным пигментом обладает существенными преимуществами перед промышленными аналогами [2]. Во многих случаях механизм защиты таких покрытий-нанокмпозитов происходит по барьерному типу [3]. Вместе с тем общеизвестно, что наиболее эффективно использовать модификаторы ржавчины, значительно сокращающие процесс коррозии металла, с образованием гидрофобных соединений и труднорастворимых солей железа. Защитные свойства полимерных покрытий определяется суммой стандартных физико-химических свойств, которые могут быть сведены к четырем характеристикам: – электрохимические и изоляционные свойства покрытий; – способность пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к металлической поверхности; – способность покрытий (полимерная пленка + пигмент или ингибитор) пассивировать или электрохимически защищать металл; – адгезионные и механические свойства покрытий [4]. В этой связи исследования физико-химических процессов в системах: металл - ржавчина – модификатор ржавчины – полимер, наиболее фундаментально раскрывают механизм защиты известных и новых покрытий [5,6]. На основе теоретических положений о коррозии и механизме защиты можно разрабатывать антикоррозионные покрытия, используемые в требуемых условиях эксплуатации. При этом важную роль играет замена дефицитных компонентов местными сырьевыми ресурсами и отходами производства. Комплексная переработка вторичного сырья и отходов масложировой и химической промышленности, а также импортзамещение готовой продукции являются актуальными проблемами рыночной экономики. В процессах производства хлопкового масла и жирных кислот в зависимости от технологической схемы и способов выделения основных продуктов образуется множество вторичных продуктов и отходов. К таким соединениям относятся: хлопковый soapсток, госсиполовая смола и гидролизный лигнин. Известны различные рецептуры антикоррозионных материалов с использованием побочного продукта масложировой промышленности. В частности, предлагается модификатор ржавчины на основе активированного лигнина [7], а также антикоррозионный компаунд для защитного покрова электрического кабеля на

основе масложирового гудрона, образующегося при щелочной рафинации хлопковых соапстоков - госсиполовой смолы с различными модифицирующими добавками и наполнителями [8]. Экспериментальная часть В настоящей работе [9] были использованы существующие стандарты для исследования физико-механических свойств антикоррозионных покрытий. Например: – Отбор проб проводили по ГОСТ 9980.2; – Определение массовой доли нелетучих веществ проводили по ГОСТ 17537; – Определение прочности при изгибе проводили по ГОСТ 6806; – Прочность при ударе определяли по ГОСТ 4765; – Определение адгезии проводили по ГОСТ 15140; – Определение температуры размягчения по кольцу и шару проводили по ГОСТ 11506; – Глубину проникновения иглы в битум определяли на пенетрометре согласно ГОСТ 11501; – Растяжимость битума изучали согласно ГОСТ 11505 и другие. Основным компонентом в разработанных составах является - госсиполовая смола соответствующая требованиям ОСТ18-114

Свойства	Показатели	1	2	3	4	5	6	7	8
Внешний вид	Цвет	Кислотное число, мг КОН	Содержание золы, %	Содержание влаги и летучих веществ, %	Растворимость в ацетоне, %	Удельная масса, г/см ³	Число омыления, мг КОН	Вязкотекучая масса	от темно-коричневого до черного
50-100	1,0-1,2	4,0	70-80	0,98-0,99	80-130	В составе госсиполовой смолы имеются 12% азотсодержащих соединений, 36% продуктов превращения госсипола, сохранившего нафтольные гидроксилы и 52% жирных и оксигирных кислот в виде лактонов [9,10].	Свойства госсиполовой смолы зависят от качества исходного сырья, соблюдения технологических режимов разложения жиров, глубины дистилляции полученных жирных кислот и других факторов. Термическая обработка госсиполовой смолы с различными органическими и неорганическими добавками - позволяет получить антикоррозионные покрытия с широким спектром применения. В качестве таких добавок можно использовать: хлопковый соапсток, гидролизный лигнин, ортофосфорная кислота, оксиды амфотерных металлов и другие [9].	Поскольку система металл-покрытие (электролит-среда) является в электрохимическом отношении активной, то мы вправе описывать её теми же параметрами, которыми описывается обычная электрохимическая система с учетом специфических условий на поверхности металла и кинетики электрохимических реакций. Исследования кинетики электродных процессов проводили на измерителе скорости коррозии Р-5035, предназначенном для определения мгновенного значения скорости электрохимической коррозии металлов путем измерения поляризационного сопротивления двухэлектродного датчика на постоянном токе. Этот прибор заменяет используемый в коррозионной практике гравиметрический метод и позволяет проводить экспресс-метод коррозионных испытаний. Покрытия наносили по нержавеющей стальным электродам. Испытания проводили в одной из наиболее агрессивных сред - 3% растворе NaCl в зависимости от толщины покрытий: 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 мм	

и в течение 10 суток. Откладывая на оси ординат экспериментальные данные и по оси абсцисс время защиты, было получено кинетическое изменение поляризационного сопротивления электрода с покрытием по времени (рис.1). Полученные результаты и обсуждение В данной работе [6] с помощью стандартных методов исследований были экспериментально изучены покрытия со следующими составами: покрытие №1 - госсиполовая смола и хлопковый соапсток (85-90 : 10-15); покрытие № 2 - госсиполовая смола и ортофосфорная кислота (85-90 : 10-15); покрытие № 3 - госсиполовая смола, нефтяной битум БНИ-4 и гидролизный лигнин (30-32 : 30-32 : 36-40). Анализ кривых показывает о межфазных изменениях на границе электрод – защитное покрытие – агрессивная среда. В результате этого на первой стадии испытаний 0-72 часа происходит резкое снижение сопротивления покрытий, что связано с диффузией агрессивных веществ и увеличением концентрации их в пленке. На второй стадии процесса величина сопротивления значительное время остается без резких изменений 72-192 часа, что указывает на относительно постоянное содержание агрессивных веществ в покрытиях. На этой стадии в пленках происходят химические и физические изменения. В это время покрытия не разрушаются, а видно только изменение черного цвета до светло-серого матового оттенка. Вероятно, в это время образуется химическое равновесие между соединениями железа с функциональными группами госсиполовой смолой и ионами NaCl. На третьей стадии 192-240 часов сопротивление вновь снижается и происходит разрушение покрытий, например: наблюдалось вспучивание, отслаивание и начало коррозии. Более высокую коррозионную стойкость проявили покрытия на основе госсиполовой смолы, нефтяного битума и гидролизного лигнина (рис.1 кривые 7,8,9). Это можно объяснить тем, что полимерная структура нефтяного битума служит плотной защитной преградой для агрессивных ионов. Кроме того, гидролизный лигнин, как и госсиполовая смола имеет карбоксильные -COOH и общие OH-группы, способствующие образовывать с ионами железа труднорастворимые соединения. Такое покрытие рекомендуется для сильно заржавленных поверхностей, а также использовать в качестве «Мастика Антикор-авто» [9].

Рис. 1 - Изменение величины поляризационного сопротивления покрытий по времени в 3% растворе NaCl: 1,2,3 – покрытие №1 (толщина 0,1;0,5;1,0мм); 4,5,6 покрытие №2 (толщина 0,1;0,5;1,0мм); 7,8,9 покрытие №3 (толщина 0,5;1,0;2,0мм) По экспериментальным данным были рассчитаны скорости коррозии в различных единицах: весовых по потере массы (IB, г/м²·час), линейных по глубине коррозионного проникновения (IL, мм/год) и электрических по коррозионному току (IT, мА/см²). Средние значения скоростей коррозии представлены в таблица 2.

Таблица 2 – Изменение скорости коррозии от толщины покрытий в 3%NaCl № кривых IB, г/м²·час IL, мм/год IT, мА/см² - 1 4 2 5 7 3 6 8 9

Покрытие	IB, г/м ² ·час	IL, мм/год	IT, мА/см ²
1,2,3 (№1)	1,000	0,177	0,127
4,5,6 (№2)	0,127	0,127	0,107
7,8,9 (№3)	0,076	0,095	0,077
толщина 0,095	0,077	0,057	

толщина 0,048 электрод 1,150 Покрытия 0,1мм 0,203 0,147 покрытия 0,5мм 0,147 0,123 0,087 покрытия 1,0мм 0,110 0,089 0,065 покрытия 2,0мм 0,055 0,981 0,178 0,128 0,128 0,108 0,076 0,096 0,078 0,058 0,048

Скорость коррозии можно оценить по десятибалльной шкале коррозионной устойчивости ГОСТ 13819. Согласно этому скорости коррозии -0,045-0,090 г/м²час и 0,05-0,10 мм/год соответствуют пяти баллам и устойчивому характеру. Значения 0,09-0,45 г/м²час и 0,1-0,5 г/м²час относятся к шести баллам и пониженной устойчивости. При сравнении полученных данных с десятибалльной шкалой видно, что при толщине 1,0мм все покрытия имеют пять баллов. Покрытие №3 при всех значениях толщины также имеет пять баллов. Изменение скорости коррозии показывает обратную пропорциональную зависимость к изменению поляризационного сопротивления. То есть с уменьшением поляризационного сопротивления увеличивается скорость коррозии. Вероятно, увеличение скорости коррозии, сопровождаемое уменьшением значения потенциала, связано с облегчением катодного процесса и ростом концентрации агрессивных ионов на границе электрод-защитное покрытие при наличии пористости покрытий. Также видно, что с увеличением толщины покрытий увеличивается время защиты. Но при очень толстых покрытиях свыше 2,0 мм наблюдалось полное отслаивание от электрода. Это характерно условному балансу между силами адгезии и когезии. Следовательно, наиболее оптимальным является толщина покрытия около 1,0мм. Таким образом, одинаковый ход кривых изменения величины поляризационного сопротивления по времени, и близкие значения скоростей коррозии объясняются общим механизмом защиты и одинаковой основой – госсиполовой смолой. В то же время имеющиеся некоторые отклонения связаны с наличием различных составных компонентов и толщиной покрытий.

Эффективность антикоррозионных свойств исследуемых покрытий определяли также на ржавых электродах в различных агрессивных средах: в дистиллированной воде, в 3% растворе NaCl и 3% растворе HCl. Во всех случаях толщина покрытия была равна 1мм (табл.3). Оценка эффективности ингибирования определяли по значениям коэффициента торможения коррозии γ и степени защиты Z,%. Коэффициент торможения коррозии γ показывает во сколько раз уменьшается скорость коррозии в результате действия ингибитора или покрытия, и вычисляется по формуле: $\gamma = I_0 / I$. Степень защиты Z,% характеризует полноту подавления коррозии: $Z = [(I_0 - I) / I_0] \cdot 100\%$ Как видно, все покрытия значительно подавляют коррозионный процесс. Сравнительное изучение антикоррозионной устойчивости показало, что все покрытия обладают наиболее эффективным защитным свойством в воде. В 3% растворе NaCl – покрытие №2. А покрытие №3 эффективно замедляет коррозионный процесс как в 3% NaCl, так и в 3% HCl. Совокупность полученных данных антикоррозионной устойчивости покрытий на основе госсиполовой смолы показывает, что снижается скорость коррозии и происходит торможение электродных реакций

за счет уменьшения проницаемости агрессивной среды для ржавой и нержавеющей металлической поверхности. При этом устанавливается временная стабилизация ионов на межфазовой границе «электрод - защитное покрытие - агрессивная среда», что характерно для защиты металлов от коррозии по барьерному типу механизма. Таблица 3 – Скорости коррозии ржавых электродов с покрытиями в H₂O, 3% NaCl и 3% HCl № покрытия Iv, г/м²·час Iv, мм/год Iv, мА/см² γ Z, % - 1 2 3

№ покрытия	Iv, г/м ² ·час	Iv, мм/год	Iv, мА/см ²	γ	Z, %
1	0,341	0,025	0,047	0,015	13,5
2	0,374	0,280	0,052	0,016	23,2
3	0,325	0,024	0,045	0,014	92,6
4	0,278	0,150	0,130	1,180	86,2
5	0,242	0,130	0,113	4,9	95,7
6	0,130	1,180	0,242	0,130	1,239
7	0,113	4,9	9,1	10,4	0,254
8	79,5	89,0	90,4	1,420	0,137
9	0,461	0,347	0,194	1,555	0,016
10	0,439	0,330	0,185	3,1	0,052
11	4,1	5,4	67,5	75,6	0,016
12	86,3				0,016

Основываясь на литературные данные по коррозионному разрушению железа, предполагаемые реакции вызывающие коррозию металла и его защиту, вероятно, заключаются в следующем [11]: I. Железо в водной среде: $Fe + nH_2O \rightarrow Fe(OH)_{адс} + H^+ + e^-$ $(FeOH)_{адс} \rightarrow FeOH^+ + e^-$ $FeOH^+ + H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2O$ $(FeOH)_{адс} + H_2O \rightarrow [Fe(OH)_2]_{адс} + H^+ + e^-$ $[Fe(OH)_2]_{адс} + H^+ \rightarrow FeOH^+ + H_2O$ $Fe^{2+} - e^- \rightarrow Fe^{3+}$ Образовавшиеся ионы железа и $FeOH^+$ обмениваясь с ионами натрия натриевой соли жирных кислот, в составе госсиполовой смолы и соапстока, могут образовать соли железа, типа: II. Образование солей жирных кислот: $R-COONa + FeOH^+ \rightarrow R-COOFeOH + Na^+$ $2R-COONa + Fe^{2+} \rightarrow (R-COO)_2Fe + 2Na^+$ $3R-COONa + Fe^{3+} \rightarrow (R-COO)_3Fe + 3Na^+$ Такие соединения водонерастворимы и имеют длинные радикалы олеиновой, стеариновой и других кислот. Это способствует усилению барьерного типа защиты от коррозии с одновременной гидрофобизацией поверхности металла и предотвращению проникновения агрессивных ионов. Из данных поляризационных измерений по величине коррозионного тока можно выделить составы на основе госсиполовой и ортофосфорной кислоты, дающие наибольший антикоррозионный эффект в различных средах. Процесс образования с ионами железа фосфатной пленки можно представить по следующим реакциями: III. Образование солей фосфорной кислоты: $Fe^{2+} + 2H_2PO_4^- \rightarrow Fe(H_2PO_4)_2$ $Fe^{2+} + HPO_4^{2-} \rightarrow FeHPO_4$ $3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2$ По мере расходования фосфорной кислоты pH раствора увеличивается, что приводит к усилению гидролиза однозамещенных фосфатов и повышению содержания двух- и трехзамещенных солей, в то же время нерастворимые фосфаты образуют на металле пленку. Возможно, в результате термообработки госсиполовой смолы с ортофосфорной кислотой образуются различные виды эфиров и солей. Среди которых более устойчивые и лучшие комплексообразователи трехзамещенные эфиры фосфорной кислоты и триалкилфосфаты: Известно, что карбоновые кислоты и соединения имеющие общие OH-группы присутствующие в составе госсиполовой смолы вступают в реакции этерификации между собой или с фосфорной кислотой. В результате этого образуются вещества с большой молекулярной массой, чем исходные, которые по-видимому, способствуют образованию защитной пленки. Сложные

эфир в присутствии щелочей и кислот согласно реакции переэтерификации, гидролизуются на исходные компоненты. Можно полагать, что в солевых и кислых средах за счет гидролиза эфиров карбоновой кислоты госсиполовой смолы, уменьшается эффективность антикоррозионной защиты исследуемых покрытий. С целью установления особенностей преобразования ржавчины, а также механизма действия покрытий на этот процесс нами изучен состав ржавчины и продуктов его взаимодействия с покрытием на основе госсиполовой смолы, выдержанной в течение года в атмосферных городских условиях. [6].

Изучение фазового состава ржавчины проводили с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2,0 с медным анодом трубки. Были получены дифрактограммы ржавой поверхности и покрытия на основе госсиполовой смолы по ржавой поверхности. Анализируемые линии идентичны α -, β -, γ -модификациям FeOOH , и $\text{M-Fe}_3\text{O}_4$ или соответственно: гетит, акаганеит, лепидокрокит и магнетиту. Известно, что состав ржавчины или соотношение таких модификаций различается в зависимости от атмосферы и окружающей среды. Состав ржавчины, обработанной покрытием на основе госсиполовой смолы, и выдержанной в течение года в атмосферных условиях можно представить в следующей зависимости: $\text{M} > \beta > \gamma > \alpha$, что является характерным для атмосферы средней агрессивности – городских условий. При сравнении полученных данных с дифрактограммой ржавчина+покрытие видно, что в обработанном образце исчезают некоторые линии: 6,52; 2,98; 2,62 Å – соответствующие различным модификациям FeOOH . Сохранены отдельные линии: 7,40; 6,27; 4,21; 4,18; 3,33; 2,69; 2,44; 2,29; 1,90; 1,68; 1,50 Å принадлежащие к α , β , γ модификации FeOOH и $\text{M - Fe}_3\text{O}_4$. В обоих образцах также сохранены не идентифицированные линии: 8,48; 10,59; 11,59 Å. Появляются новые линии: 4,85; 4,75; 2,86; 2,38; 2,04; 1,70 Å, не характерные для ржавчины. Предположительно, такие новые линии на дифрактограмме, обработанной покрытием принадлежат к соединениям железа с карбоновыми кислотами, имеющимися в составе госсиполовой смолы [9].

Можно предположить, что обработка ржавой поверхности покрытием приостанавливает коррозию и происходит модификация ржавчины в труднорастворимые соединения. Этот вывод подтверждается результатом ИК-спектроскопических исследований. В ИК-спектре ржавчины наблюдаются полосы валентных и деформационных колебаний гидроксильных групп при 3000 – 3100 см^{-1} и 1010 см^{-1} . Полосу поглощения около 450 см^{-1} , можно отнести к колебаниям связи Fe-O . В ИК-спектре образца, обработанного покрытием на основе госсиполовой смолы вышеуказанные полосы поглощения присутствуют. Наряду с этим проявляются новые полосы с частотами: 2900-2820; 1690; 1500; 1380 см^{-1} . Высокочастотная полоса на фоне широкой полосы (νOH) относится к колебаниям связей C-H углеводородных радикалов, входящих в состав госсиполовой смолы. Полосы поглощения в области 1690-1380 см^{-1} принадлежат к поглощению

карбонильных и карбоксильных групп. Вероятно, карбоновые кислоты, взаимодействуют с продуктами коррозии с образованием труднорастворимых карбоксилатов Fe (III) и других устойчивых соединений. По внешним признакам не наблюдалось отслаивания и вспучивания покрытия. Было только изменение цвета с черного, характерного для госсиполовой смолы, до светло-бурого с частичным просветлением отдельных участков, что показывает о прохождении химического процесса [9].

Заключение Таким образом, исследована антикоррозионная устойчивость и кинетика электродных процессов в системе электрод – защитное покрытие – агрессивная среда. Выявлено, что при использовании покрытий на основе госсиполовой смолы снижается скорость коррозии и происходит торможение электродных реакций за счет уменьшения проницаемости агрессивной среды, как к ржавой, так и к нержавеющей металлической поверхности. При этом устанавливается временная стабилизация ионов на межфазовой границе, что характерно для защиты металлов от коррозии по барьерному типу механизма. Полученные данные рентгенофазового и ИК-спектроскопического методов исследований подтверждают результаты других физико-химических исследований и свидетельствуют о том, что обработка ржавой поверхности полученными покрытиями способствует модификации продуктов коррозии в труднорастворимые устойчивые соединения, значительно ингибирующие процесс разрушения металла, а также формируют защитный слой прочно сцепленный с металлической поверхностью. Благодаря этому антикоррозионные покрытия на основе госсиполовой смолы обладают свойствами модификаторов ржавчины, а также дополнительно имеют свойства грунтовок для рыхлых ржавых поверхностей. Для усиления защитных свойств модифицированного слоя ржавчины или для отделочных работ на обработанные поверхности можно нанести лакокрасочные покрытия на любой основе, например: эмали, лаки и масляные краски. Покрытия на основе госсиполовой смолы можно использовать в качестве модификаторов ржавчины и грунтовочного материала для рыхлых ржавых поверхностей. Для усиления защитных свойств модифицированного слоя ржавчины или для отделочных работ на обработанные поверхности можно нанести лакокрасочные покрытия на любой основе, например: эмали, лаки и масляные краски. Стандартизована методика антикоррозионного покрытия на основе госсиполовой смолы.