

Е.Г. Раковская, Н.Г. Занько

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЛЕСОХОЗЯЙСТВЕННЫХ МАШИН

Введение. Работоспособность и надежность лесохозяйственных машин зависит от структуры металла, которая может меняться под действием внешних и внутренних факторов. Такое изменение способно проявиться в результате воздействия агрессивной среды на металл. Современные лесохозяйственные машины эксплуатируются в различных климатических условиях, характеризующихся резкими перепадами температур, высокой влажностью, запыленностью. Опыт работы лесных машин в контакте со средами, которые содержат примеси сероуглерода и углеводородных соединений, показывает, что в результате процессов коррозии металла может произойти разрушение конструкций [Тимохова и др., 2015].

Известно, что нанесение лакокрасочных покрытий является широко распространенным и одним из самых доступных способом защиты от коррозии [Раковская и др., 2017]. Более 80% металлоизделий, которые используются в области машиностроения и металлообработки, подвергаются окрашиванию каждый год. В настоящее время наблюдается ужесточение экологических требований, что влечет за собой необходимость разрабатывать композиции, в которых отсутствуют нежелательные компоненты, а также композиции, которые можно использовать в широком диапазоне агрессивных сред [Кузнецов, 2015].

Существующие в настоящее время лакокрасочные покрытия не могут в полной мере изолировать металл от окружающей среды. Коррозия металла начинается не после того, как покрытие разрушилось, а задолго до того, на поверхности раздела *металл–полимерное покрытие–электролит*, что и приводит к разрушению и отслаиванию покрытия. Скорость протекания реакций зависит как от природы пленкообразующего, так и от коррозионной стойкости металла. То есть *система металл–полимерное покрытие–электролит* является электрохимически активной [Розенфельд, 1987]. Это подтверждается тем, что электрохимический потенциал уста-

навливается на электроде, покрытом полимерной пленкой сразу или через некоторое время после опускания его в электролит. Установление потенциала указывает на то, что существующие покрытия не представляют серьезного препятствия для диффузии воды, кислорода и ионов, необходимых для протекания электрохимических реакций, определяющих знак и величину стационарного потенциала.

Полимерные покрытия довольно быстро начинают проводить электрический ток. И даже при незначительном повреждении покрытия образуется открытая металлическая поверхность, которая подвергается процессам коррозии. Защитные свойства полимерных покрытий определяются следующими характеристиками: электрохимическими и изоляционными свойствами покрытий; способностью пленок замедлять диффузию и перенос коррозионных реагентов к поверхности металла; способностью покрытий электрохимически защищать или пассивировать металл.

Известным способом повышения защитных свойств покрытий является применение ингибиторов коррозии [Данякин, Сигида, 2017]. Ингибиторы представляют собой химические соединения, которые могут взаимодействовать как с металлом, так и с пленкообразующим, что и определяет их защитные свойства. Неорганические ингибиторы влияют, главным образом, на анодный процесс. Действие анодных ингибиторов основано на пассивации анодных участков корродирующей поверхности металла. Поиски новых путей создания защитных покрытий без токсичных хроматов заставили обратиться к органическим ингибиторам коррозии. Действие органических ингибиторов характеризуется, главным образом, их адсорбцией на поверхности металла, при этом происходит торможение катодной реакции. Это сопровождается образованием донорно-акцепторных комплексов на поверхности. Металлы переходной группы, к которым относится железо, обладают незавершенными *d*-подуровнями, вследствие чего активные центры металлической поверхности выступают в качестве акцепторов электронов, а молекулы органических ингибиторов проявляют донорные свойства. Следовательно, упрочнение связи *металл–ингибитор* и увеличение ингибирующего эффекта будет возрастать с повышением электронной плотности активных функциональных групп ингибиторов. Эффективность ингибитора зависит также от размеров молекулы и ее геометрии [Раковская и др., 2019].

Цель исследования – повышение защитных свойств лакокрасочных покрытий путем введения в них ингибиторов коррозии, в качестве которых использовались органические соединения.

Методика исследования. Для испытаний применялись плоские образцы из листовой стали Ст. 3 размерами 140×70 мм, толщиной 0,8–1,0 мм и чистой поверхностью. Для проведения испытаний изготавливалось по одной и той же технологии по три одинаковых образца, экспонировавшихся параллельно в одной среде. Испытательная среда определялась влажностью, присутствием CO₂ и SO₂ и температурой. Для проведения работы использовалось лакокрасочное покрытие, состоящее из эмали МЛ-152 с вводимыми в нее ингибиторами. В качестве ингибиторов исследовались следующие соединения: 1) 6-(*n*-аминобензолсульфамидо)-2,4-диметоксипиримидин, 2) *n*-аминобензолсульфагуанидин, 3) 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-тиазол, 4) 2-(*n*-аминобензолсульфамидо)-4,6 диметилпиримидин, 5) бензотриазол. Они вводились в грунт в количестве 3% от его массы. Подготовка образцов предназначенных для испытаний, заключалась в следующем: жировые загрязнения удалялись с поверхности ацетоном, системы покрытий наносились на поверхность кистью. Режим сушки определялся ГОСТами и ТУ на используемые материалы. Перед испытанием образцы выдерживались при температуре 18–23 °С и относительной влажности 65% в течение 5 сут. Определялись физико-механические свойства лакокрасочных покрытий до коррозионных испытаний. Вес образцов измерялся с помощью технических весов, блеск – с помощью фотоэлектрического блескомера, толщина покрытия – с помощью толщиномера. В процессе испытаний образцы помещались в отдельный стакан, заполненный испытательной средой. Уровень жидкости в стакане поддерживался постоянным. После погружения в испытательную среду образцы визуально осматривались через 2 ч после погружения, а затем через 1, 2, 3, 10, 13, 15 сут. По окончании испытаний образцы осматривались сразу и после двухчасовой выдержки на воздухе. Визуально определялись изменения всех физико-механических характеристик, зафиксированных до начала испытаний.

Пленки лакокрасочных покрытий получали на основе эмали МЛ-152, в которую вводились соответствующие соединения. Эмаль наносилась на предварительно подготовленную полиэтиленовую пленку и оставлялась до полного высыхания. После высыхания (2 сут.) пленку эмали снимали, разрезали на куски размером 5×20 мм. Затем из кусков эмали готовили суспензию, состоящую из 10 частей сухой пленки и 90 частей дистиллированной воды. Суспензию выдерживали 7 сут., после чего фильтровали и, таким образом, готовили водные вытяжки, в которых затем снимали поляризационные кривые.

Исследование электропроводности пленок проводили в специальной ячейке, оба отделения которой заполнялись 3%-м раствором NaCl, мембраной служила полимерная пленка. На электроды подавалось напряжение от 0 до 2500 мВ и снимались показания силы тока. Затем строили зависимость напряжения от силы тока во времени. Измерения проводились в течение 5 сут. с момента погружения пленки в раствор NaCl.

Обобщенная оценка (А) состояния покрытий проводилась в соответствии с ГОСТом при обработке результатов сравнительных испытаний [Rakovskaya et al., 2020].

Способность покрытий уменьшать скорость электрохимических реакций, протекающих на металле, является одной из основных его характеристик. Поэтому поляризуемость электродов, несущих на своей поверхности полимерную пленку, характеризует защитные свойства покрытий. Одним из методов, позволяющих оценить эффективность защитного покрытия, является исследование изменения потенциала образца во времени. Методика измерения потенциала состояла в следующем: образец, защищенный соответствующим покрытием, помещался в электролит, соединялся с помощью электролитического ключа, заполненного раствором KCl с агар-агаром, с электродом сравнения и регистрировалась возникающая между ними ЭДС с помощью электронного иономера. В качестве электрода сравнения применялся хлорсеребряный электрод, отличающийся постоянством потенциала во времени и хорошей воспроизводимостью. Измерение потенциала в течение первых суток проводилось в момент погружения, через 5, 10, 15, 20, 25, 30 мин, затем через 1, 2, 3 ч, затем через 1, 3, 5, 10, 13, 15 сут.

Снятие поляризационных кривых проводилось потенциостатическим методом с помощью потенциостата, начиная от стационарного потенциала в анодную и катодную области через 20 мВ. Используя полученные поляризационные кривые определяли перенапряжение электрохимической реакции, которое позволило сделать вывод о защитных свойствах покрытий.

Результаты исследования. Экспериментальная часть работы состояла из трех этапов:

1. Исследование водных вытяжек из полимерного покрытия с вводимыми в него добавками.
2. Исследование коррозионной стойкости стальных образцов с нанесенными лакокрасочными покрытиями при введении в покрытия добавок.
3. Исследование электроизоляционных свойств пленок лакокрасочных покрытий.

Результаты первого этапа показали, что не все вытяжки обладают высоким ингибирующим действием. Это может быть связано с тем, что нерастворимые в воде добавки не перешли в водную вытяжку из полимерного покрытия. Метод снятия катодных поляризационных кривых позволяет сделать вывод о влиянии добавок на катодный процесс. Катодные поляризационные кривые для лакокрасочных покрытий с добавками 1, 2, 3, 4 смещены в область более отрицательных значений потенциала, по сравнению с фоновым, т. е. протекание катодной реакции на стали Ст.3 в данных водных вытяжках из лакокрасочных покрытий затруднено, по сравнению с фоном (рис. 1). Наиболее затруднена катодная реакция в системах с добавками 3 и 4.

При снятии анодных поляризационных кривых установлено, что все вводимые добавки тормозят анодный процесс под пленками. Анодные поляризационные кривые для систем с добавками смещены в более электроположительную область, по сравнению с фоном (рис. 1). Наиболее электроположительными являются кривые для систем с добавкой 4. Нужно отметить, что с увеличением потенциала различие в ингибирующем эффекте вводимых добавок уменьшается. Это связано с достижением потенциала десорбции, при котором происходит десорбция молекул ингибитора из лакокрасочного покрытия.

Предположение об эффективности добавок подтверждается расчетными значениями анодного перенапряжения. Все системы, в которые введены добавки, при различных значениях плотности тока имеют значения перенапряжения выше фонового. На основании полученных данных можно сделать вывод, что исследуемые добавки относятся к ингибиторам коррозии смешанного действия.

Результаты второго этапа эксперимента показали, что в процессе испытаний произошли изменения физико-механических характеристик и коррозионной стойкости лакокрасочных систем. Во всех случаях наблюдалось увеличение толщины покрытия и приращение массы. Эти изменения прямо характеризуют набухаемость пленок, а следовательно, водо- и солеустойкость покрытий.

За время испытаний у большей части покрытий произошло незначительное изменение блеска и цвета (см. таблицу), что характеризует хорошие декоративные свойства покрытий. Результаты визуального осмотра образцов показали, что на поверхности некоторых образцов на 9 сутки появились пузыри и вздутия, а на 15 сутки – участки сморщивания, отслаивания и коррозионные очаги. Относительные изменения состояния покрытий и определенная на их основании обобщенная оценка приведены в таблице. Наиболее высокую обобщенную оценку имеет система с добавкой 4.

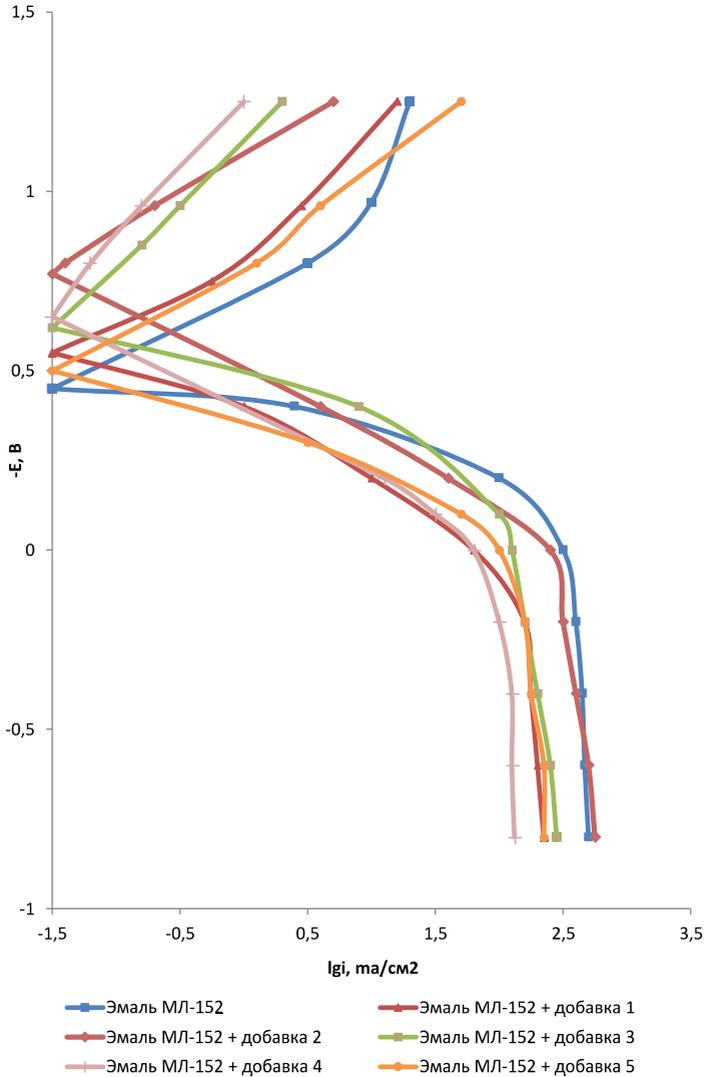


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые в водных вытяжках из полимерного покрытия на основе эмали МЛ-152 с введенными в него добавками

Fig. 1. Polarization curves taken in aqueous extracts from a polymer coating based on ML-152 enamel with additives introduced into it

Таблица 1

Относительные и обобщенные оценки покрытий по изменению блеска, цвета, наличию пузырей, сморщивания, отслаивания, очагов коррозии, по величинам линейных разрушений

Relative and generalized assessments of coatings in terms of changes in gloss, color, the presence of bubbles, wrinkling, peeling, corrosion centers, linear damage values

№ п/п	Система ЛКП	аБ	аЦ	аП	аС	аЩ	аК	аЛР	Обобщенная оценка
1	Эмаль МЛ-152	0,7	0,8	0,5	0,7	0,3	0,6	0,2	0,48
2	Эмаль МЛ-152 + доб.1	0,9	0,8	0,5	0,7	0,4	0,6	0,7	0,62
3	Эмаль МЛ-152 + доб.2	0,8	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,3	0,54
4	Эмаль МЛ-152 + доб.3	0,8	0,7	0,8	0,8	0,6	0,8	0,5	0,69
5	Эмаль МЛ-152 + доб.4	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,59
6	Эмаль МЛ-152 + доб.5	0,5	0,7	0,5	0,7	0,8	0,6	0,2	0,57

Эти данные подтверждаются электрохимическими методами исследования системы *металл–полимерное покрытие–электролит*. Эта система является активной в электрохимическом отношении, так как между металлом и электролитом происходит непрерывный обмен активными частицами и зарядом. Из рис. 2 видно, что электрохимический потенциал устанавливается на электроде, покрытом полимерной пленкой довольно быстро и остается постоянным во времени.

Стабильность потенциала во времени является важной характеристикой. Если покрытие обладает сильной ионной проводимостью, легко пропускает воду, кислород, набухает, то потенциал металла будет сильно изменяться во времени. В системах с исследуемыми покрытиями этого не наблюдалось. Потенциалы образцов, защищенных системой лакокрасочных покрытий с введенными добавками, положительнее, чем потенциалы образцов, защищенных покрытием без добавок. Сдвиг потенциала в положительную сторону говорит о том, что добавки оказывают влияние на анодную реакцию, замедляя ее. Наибольший сдвиг наблюдается у систем с добавками 3 и 4. По мере смещения потенциала в положительную сторону увеличивается степень покрытия электрода кислородом, а значит и толщина окисной пленки увеличивается. Это затрудняет выход ионов из решетки в раствор. Анодный ток остается постоянным или слабо меняется с изменением потенциала. Скорость анодной реакции ионизации металла падает.

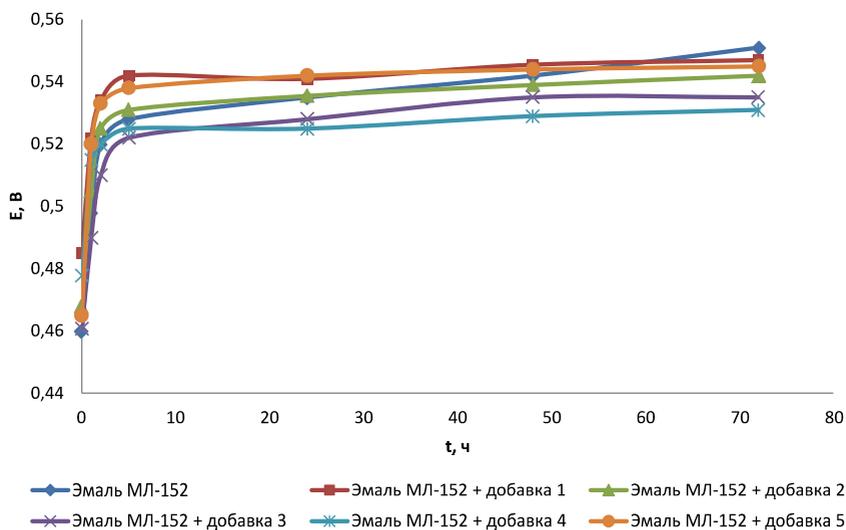


Рис. 2. Изменение потенциала во времени образцов, покрытых эмалью МЛ-152 с введенными в нее добавками

Fig. 2. Potential change in time for samples coated with ML-152 enamel with additives introduced into it

Также для исследования коррозионной стойкости образцов с нанесенными лакокрасочными покрытиями при введении в покрытия добавок использовался метод снятия поляризационных кривых. Поляризационные кривые снимались через 10, 20 и 30 сут. с момента погружения образцов в электролит. Установлено, что наиболее сильное ингибирующее действие проявляет лакокрасочное покрытие с добавкой 3, при этом ингибирующий эффект сохраняется в течение всего времени экспозиции образцов (рис. 3).

На третьем этапе исследовали электроизоляционные свойства пленок из полимерного покрытия на основе эмали МЛ-152 с введенными в нее добавками. В полимерных покрытиях даже при небольших повреждениях могут возникать коррозионные элементы, поэтому необходимо, чтобы покрытия обладали хорошим сопротивлением.

При исследовании было обнаружено, что системы с добавками 3 и 4 обладают наиболее высоким сопротивлением, по сравнению с системой

без добавок (рис. 4). Причем, в первые трое суток наблюдается резкое увеличение сопротивления, а затем приближение к постоянному значению. Проникновение электролита способствует раскрытию пленки, вследствие чего через некоторый промежуток времени процесс ионного обмена становится более интенсивным. Сопротивление падает, что связано с медленным разрушением защитного действия пленки. Кроме того, не исключено взаимодействие компонентов эмали с ингибирующим веществом. Наиболее высоким сопротивлением обладает система с добавкой 4. Однако с увеличением тока влияние добавок на сопротивление покрытий несколько уменьшается.

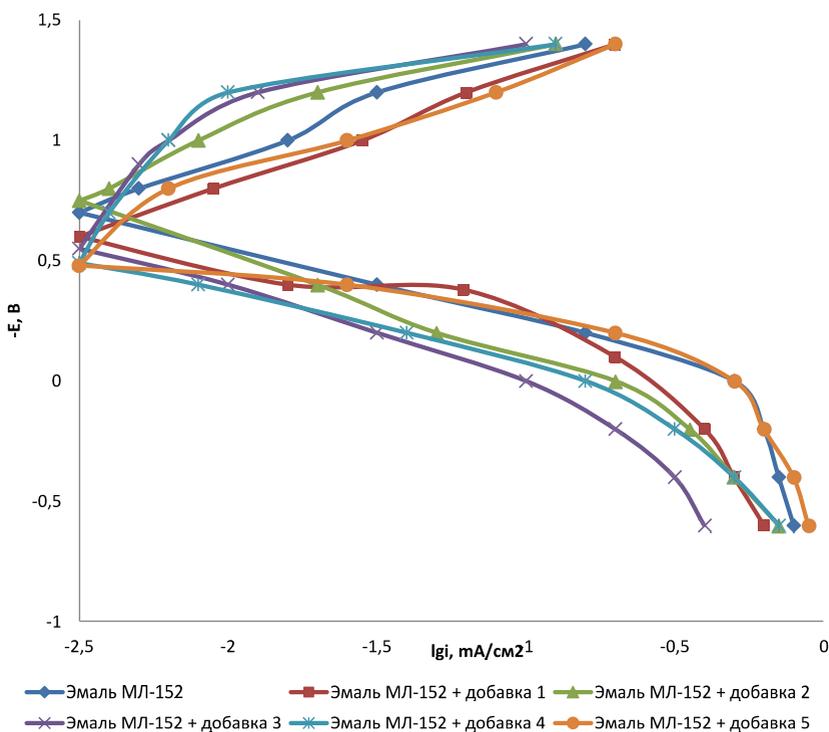


Рис. 3. Поляризационные кривые, снятые на образцах, покрытых эмалью МЛ-152 с введенными в нее добавками. Время экспозиции образцов 10 сут.

Fig. 3. Polarization curves taken on samples coated with ML-152 enamel with added additives. Sample exposure time 10 days

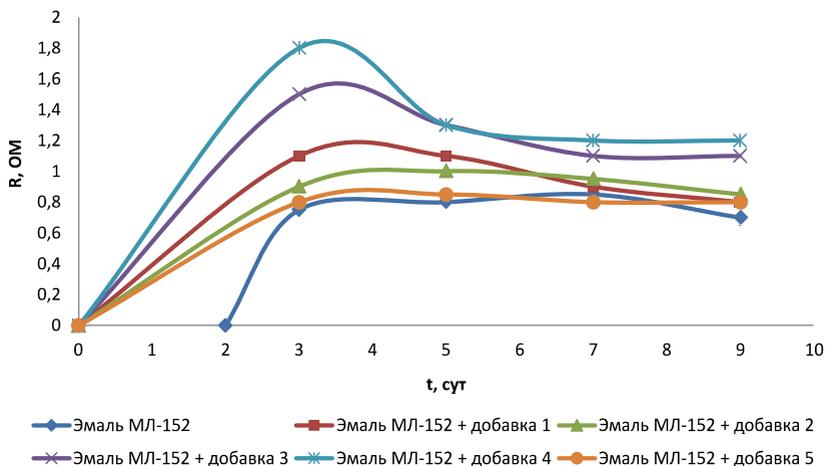


Рис. 4. Зависимость сопротивления пленок с введенными добавками от времени экспозиции

Fig. 4. Dependence of the resistance of films with added additives on the exposure time

Выводы. Показано, что водные вытяжки из полимерного покрытия на основе эмали МЛ-152 с вводимыми в нее добавками обладают ингибирующим коррозию эффектом.

Установлено, что добавки, введенные в эмаль МЛ-152, увеличивают анодную поляризацию образцов и замедляют электродные процессы на металле в течение всего времени экспозиции.

Все исследованные добавки увеличивают сопротивление полимерных пленок до 1,8 Ом.

Наиболее эффективными добавками, замедляющими коррозию при введении их в эмаль МЛ-152, являются 2-(п-аминобензолсульфамидо)-тиазол и 2-(п-аминобензолсульфамидо)-4,6 диметилпиримидин.

Библиографический список

Данякин Н.В., Сигида А.А. Современные летучие ингибиторы атмосферной коррозии (обзор) // Auditorium. 2017. № 1 (13). С. 131–137.

Кузнецов Ю.И. Прогресс в науке об ингибиторах коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 3. С. 12–23.

Раковская Е.Г., Занько Н.Г. Модификация преобразователей ржавчины N-содержащими органическими соединениями // *Коррозия: материалы, защита*. 2019, № 5. С. 26–30.

Раковская Е.Г., Кудряшова О.А. Применение модифицированного преобразователя ржавчины П-2 для защиты лесных машин от коррозии // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2017. Вып. 221. С. 309–323.

Розенфельд И.Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 167 с.

Rakovskaya E.G., Zanko N.G. Assessment of the possibility of using wastes from pulp and paper industry in mechanical engineering // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 5, Policy, Industry, Science and Education*, Saint Petersburg, 2020. P. 012068. DOI: 10.1088/1755-1315/574/1/012068.

References

Danyakin N.V., Sigida A.A. Modern volatile atmospheric corrosion inhibitors. *Auditorium*, 2017, iss. 1(13), pp. 131–137. (In Russ.)

Kuznetsov Yu.I. Progress in the science of corrosion inhibitors. *Corrosion: materials, protection*, 2015, iss. 3, pp. 12–23. (In Russ.)

Rakovskaya E.G., Kudryashova O.A. The use of a modified rust converter P-2 to protect forest machines from corrosion. *News of the St. Petersburg Forestry Academy*, 2017, iss. 221, pp. 309–323.

Rakovskaya E.G., Zanko N.G. Assessment of the possibility of using wastes from pulp and paper industry in mechanical engineering. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: 5, Policy, Industry, Science and Education*, Saint Petersburg, 2020, p. 012068. DOI: 10.1088/1755-1315/574/1/012068. (In Russ.)

Rakovskaya E.G., Zanko N.G. Modification of rust converters with N-containing organic compounds. *Corrosion: materials, protection*, 2019, is. 5, pp. 26–30. (In Russ.)

Rosenfeld I.L., Protection of metals from corrosion by paint and varnish coatings. М.: Chemistry, 1987. 167 p. (In Russ.)

Раковская Е.Г., Занько Н.Г. Применение ингибиторов для противокоррозионной защиты лесохозяйственных машин // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2022. Вып. 240. С. 264–276. DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.264-276

Современные лесохозяйственные машины эксплуатируются в различных климатических условиях, характеризующихся резкими перепадами температур, высокой влажностью, запыленностью. Воздействие на лакокрасочные покрытия агрессивной среды приводит к их разрушению и протеканию на поверхности техники коррозионных процессов. Целью данного исследования – повышение

защитных свойств лакокрасочных покрытий путем введения в них органических ингибиторов коррозии. Для испытаний применялись плоские образцы из листовой стали Ст. 3, размерами 140×70 мм, толщиной 0,8–1,0 мм с чистой поверхностью. Исследуемое лакокрасочное покрытие состояло из эмали МЛ-152 с вводимыми в нее ингибиторами. В качестве ингибиторов исследовались следующие органические соединения: 6-(*p*-аминобензолсульфамидо)-2,4-диметоксипиримидин, *p*-аминобензолсульфагуанидин, 2-(*p*-аминобензолсульфамидо)-тиазол, 2-(*p*-аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин, бензотриазол. С помощью визуальных и электрохимических методов исследовались водные вытяжки из полимерного покрытия с вводимыми в него добавками, коррозионная стойкость стальных образцов с нанесенными лакокрасочными покрытиями с введенными добавками и электроизоляционные свойства пленок лакокрасочных покрытий. В результате показано, что водные вытяжки из полимерного покрытия на основе эмали МЛ-152 с вводимыми в нее добавками обладают ингибирующим коррозию эффектом. Установлено, что добавки, введенные в эмаль МЛ-152, увеличивают анодную поляризацию образцов и замедляют электродные процессы на металле в течение всего времени экспозиции. Исследованные добавки увеличивают сопротивление полимерных пленок до 1,8 Ом. Наиболее эффективными добавками, замедляющими коррозию при введении их в эмаль МЛ-152, являются 2-(*p*-аминобензолсульфамидо)-тиазол и 2-(*p*-аминобензолсульфамидо)-4,6-диметилпиримидин.

Ключевые слова: полимерные покрытия, органические ингибиторы коррозии, электрохимические методы, визуальные методы, увеличение сопротивления.

Rakovskaya E.G., Zanko N.G. Application of inhibitors for anti-corrosion protection of forest machines. *Izvestia Sankt-Peterburgskoj Lesotekhnicheskoy Akademii*, 2022, iss. 240, pp. 264–276 (in Russian with English summary). DOI: 10.21266/2079-4304.2022.240.264-276

Modern forestry machines are operated in various climatic conditions, characterized by sudden temperature changes, high humidity, and dustiness. The impact on the paint coatings of an aggressive environment leads to their destruction and the occurrence of corrosion processes on the surface of the equipment. The purpose of this work was to improve the protective properties of paint coatings by introducing organic corrosion inhibitors into them. For testing, flat samples of sheet steel St.3 were used, 140×70 mm in size, 0.8 – 1.0 mm thick with a clean surface. The studied paintwork consisted of ML-152 enamel with inhibitors introduced into it. The following organic compounds were studied as inhibitors: 6-(*p*-aminobenzenesulfamido)-2,4-dimethoxypyrimidine, *p*-aminobenzenesulfaguanidine, 2-(*p*-aminobenzenesulfamido)-thiazole, 2-(*p*-aminobenzenesulfamido)-4,6

dimethylpyrimidine, benzotriazole . Using visual and electrochemical methods, water extracts from a polymer coating with additives introduced into it, the corrosion resistance of steel samples with applied paint coatings with additives, and the electrical insulating properties of paint coating films were studied. As a result of the work carried out, it was shown that water extracts from a polymer coating based on ML-152 enamel, with additives introduced into it, have a corrosion-inhibiting effect. It has been established that the additives introduced into the ML-152 enamel increase the anodic polarization of the samples and slow down the electrode processes on the metal during the entire exposure time. The studied additives increase the resistance of polymer films up to 1.8 Ohm. The most effective additives that slow down corrosion when they are introduced into ML-152 enamel are 2-(p-aminobenzenesulfamido)-thiazole and 2-(p-aminobenzenesulfamido)-4,6 dimethylpyrimidine.

Key words: polymer coatings, organic corrosion inhibitors, electrochemical methods, visual methods, resistance increase.

РАКОВСКАЯ Екатерина Ганнадьевна – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат химических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: erakovskaya@yandex.ru

RAKOVSKAYA Ekaterina G. – PhD (Chemistry), Associate Professor, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: erakovskaya@yandex.ru

ЗАНЬКО Наталья Георгиевна – доцент Санкт-Петербургского государственного лесотехнического университета имени С.М. Кирова, кандидат технических наук.

194021, Институтский пер., д. 5, Санкт-Петербург, Россия. E-mail: nataliya_zanko@mail.ru

ZANKO Natalya G. – PhD (Technical), Associate Professor, St.Petersburg State Forest Technical University.

194021. Institute per. 5. St. Petersburg. Russia. E-mail: nataliya_zanko@mail.ru