

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук,
Г.Ю. ГАЛЬЧЕНКО, канд. техн. наук,
О.А. МИРЯНОВА, аспирант, НМетАУ

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОГО СОСТАВА ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ С ТОНКИМИ СЛОЯМИ РЖАВЧИНЫ

В статті методом симплекс-гратчастого планування розроблена математична модель протикорозійної композиції з керованими властивостями для тимчасового захисту прокородованої металевої поверхні. Зроблені висновки щодо вибору її оптимального складу.

In the article it was created the mathematical model of anticorrosion composition with prediction properties for temporary protection of rusted metal surfaces by method of the simplex-lattice planning. The conclusions to the choice of it's optimum composition were proposed.

Введение. Известно, что сталь, которая так широко применяется в различных отраслях промышленности, имеет свойство окисляться на воздухе и быстро корродировать. Механизм процесса атмосферной коррозии изучен достаточно хорошо [1, 2].

Окисляется железо и во время прокатки, и при транспортировке, и на стадии хранения, и продолжаются эти процессы до полного разрушения и превращения поверхности металла в ржавчину. Последняя состоит, главным образом, из гидратированных оксидов железа (α -, β - и γ -FOOH), магнетита (Fe_3O_4), а также аморфных продуктов $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [1].

Исследованиями [3] установлено, что 90 % массы ржавчины составляют гетит (α -FOOH) и лепидокрокит (γ -FOOH).

Ржавчина всегда содержит в себе определенное количество кислорода и влаги, а также другие агрессивные компоненты, например ионы Cl^- , SO_4^{2-} , что в свою очередь создает все необходимые условия для развития подпленочной коррозии. Таким образом, слой ржавчины не является инертным.

В связи с этим, даже правильно подобранные в соответствии с условиями эксплуатации покрытия для тщательно очищенного металла при нанесении на плохо подготовленную и, тем более, ржавую поверхность не способны обеспечить надежную противокоррозионную защиту. Это обусловлено тем, что под обычным покрытием коррозионный процесс протекает доста-

точно активно. Состав продуктов коррозии под пленкой непрерывно меняется, с большой скоростью происходят их фазовые и структурные превращения, сопровождающиеся изменениями объема продуктов коррозии под пленкой, что приводит к ее отслоению. Причина этого заключается в существенной разнице удельных объемов кристаллических решеток железа и различных модификаций оксидов и гидроксидов железа.

Таким образом, учитывая особенности механизма образования ржавчины и ее роста в процессе эксплуатации покрытия, нанесенного на поверхность металлопроката уже подвергшегося коррозии, возникает необходимость разработки новых универсальных и эффективных составов, для стали с различной очисткой и степенью окисленности, в том числе и на ржавой поверхности.

Известным способом защиты прокорродировавших металлических изделий от дальнейшего коррозионного поражения является применение преобразователей (модификаторов) ржавчины. При модифицировании ржавчины целесообразно решить несколько задач. С одной стороны необходимо перевести менее стойкие фазы продуктов коррозии в более стабильные соединения. Для этого в модификаторах ржавчины используют химически активные добавки, способные к подрастворению неустойчивых оксидов. При этом, высвобождающиеся ионы железа являются „строительным” материалом для формирования устойчивых хелатных соединений. Другой задачей модификаторов ржавчины является инертизация оголенных участков поверхности металла и непосредственно слоя ржавчины, что достигается за счет образования на его поверхности хелатных соединений, адсорбции высокомолекулярных соединений композиции, обладающих комплексообразующими и ингибирующими свойствами. При хорошей пропитывающей способности состава обеспечивается полная блокировка активных зон слоя ржавчины.

Более распространенными при модифицировании ржавчины являются композиции кислотного типа, обладающие множеством недостатков, а именно токсичностью и нестабильной эффективностью). Поэтому в последнее время перспективным направлением антикоррозионной защиты прокорродировавшей поверхности является использование преобразователей ржавчины с рН близким к 7. В связи с этим нами был разработан подобный противокоррозионный состав на водной основе.

Учитывая различные свойства компонентов состава, прогнозирование его эффективности при их различных соотношениях было затруднено. По-

этому в работе была поставлена задача определения оптимального соотношения компонентов с использованием метода математического планирования.

Методика исследований. Для проведения эксперимента использовали модельную смесь, содержащую исследуемые компоненты в пропорциях согласно матрице планирования симплекс-решетчатого плана Шеффе – {4,4}.

Модельная смесь включала 4 добавки к основе:

X_1 – соединение фенольного класса (Т),

X_2, X_3 – неорганические комплексообразователи (НК1 и НК2),

X_4 – органическую оксикислоту (ОК).

Основой композиции служили соли карбоновых кислот растительного происхождения (ЖК), выполняющие роль пленкообразующего компонента.

Количественное содержание компонентов приняли в качестве факторов, а плотность анодного тока – в качестве функции отклика. Электрохимические исследования проводили по традиционной схеме. Для этого определяли стационарный потенциал электрода, а затем при наложенном потенциале, сдвинутом в анодную область на 300 мВ, определяли установившееся значение плотности тока.

Для испытаний использовали образцы марки Ст3 со слоем модельной ржавчины на поверхности (10 – 15 мкм), получаемой по соответствующей методике [4].

Результаты и их обсуждение. В результате обработки экспериментальных данных было получено уравнение четвертого порядка для исследованного отклика, имеющее вид:

$$\begin{aligned} y = & 1.459x_1 + 0.692x_2 + 3.357x_3 + 0.646x_4 - 1.999x_1x_2 - 8.444x_1x_3 - 1.322x_1x_4 - \\ & - 4.917x_2x_3 - 1.581x_2x_4 - 7.080x_3x_4 - 1.374x_1x_2(x_1 - x_2) + 4.617x_1x_3(x_1 - x_3) - \\ & - 2.853x_1x_4(x_1 - x_4) + 5.307x_2x_3(x_2 - x_3) - 2.714x_2x_4(x_2 - x_4) + 13.591x_3x_4(x_3 - x_4) - \\ & - 10.891x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + 9.823x_1x_3(x_1 - x_3)^2 - 11.396x_1x_4(x_1 - x_4)^2 - 15.20x_2x_3(x_2 - \\ & - x_3)^2 + 19.883x_2x_4(x_2 - x_4)^2 - 8.477x_3x_4(x_3 - x_4)^2 + 1.204x_1^2x_2x_3 - 25.70x_1^2x_2x_4 - \\ & - 103.60x_1^2x_3x_4 + 61.295x_2^2x_3x_4 - 63.89x_1x_2^2x_3 + 46.875x_1x_2^2x_4 + 81.837x_1x_3^2x_4 + \\ & + 72.979x_2x_3^2x_4 + 129.50x_1x_2x_3^2 + 42.930x_1x_2x_4^2 + 120.0x_1x_2x_4^2 - 64.31x_2x_3x_4^2 - \\ & - 41.20x_1x_2x_3x_4 \end{aligned}$$

Анализ полученного уравнения модели показывает, что наибольшее торможение коррозионного процесса (минимальная плотность тока) достигается при обработке слоя ржавчины системами Т-НК1-ОК, Т-НК2-ОК,

НК1-НК2-ОК, Т-НК1-НК2-ОК, о чем свидетельствуют расчетные коэффициенты в уравнении.

Модель четвертого порядка для четырехкомпонентной смеси представляет собой пирамиду. Для построения оптимальной области соотношения компонентов в пространстве отдельно были рассмотрены боковые грани пирамиды (рис. 1.), на которых изображены области соотношения компонентов смеси Т-НК1-ОК (а) и Т-НК2-ОК (б).

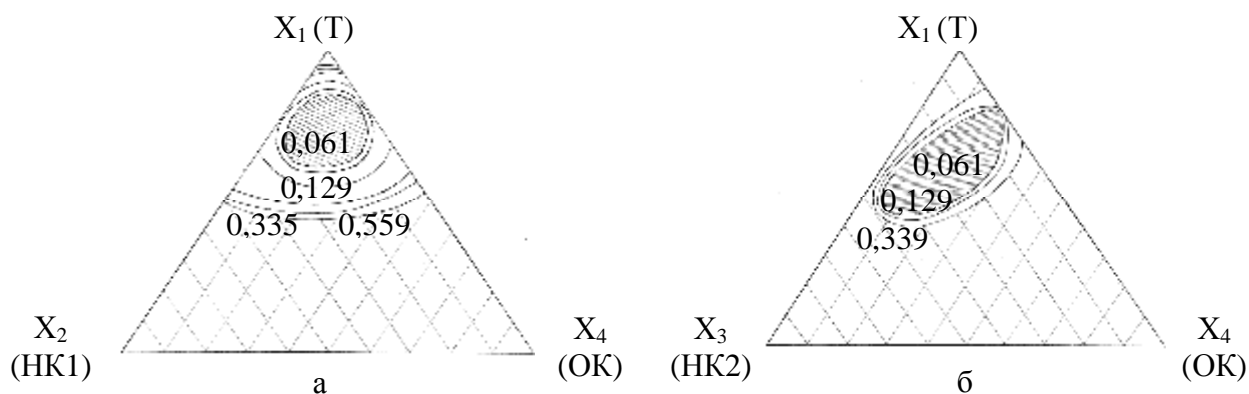


Рис. 1. Область оптимального соотношения компонентов смеси Т-НК1-ОК (а) та Т-НК2-ОК (б), обеспечивающая минимальную плотность анодного тока СтЗ со слоем продуктов атмосферной коррозии

Построение оптимальной области соотношения компонентов смеси Т-НК1-НК2-ОК осуществляли методом параллельных сечений. На рисунке 2 представлена пирамида с указанной областью оптимальной четырехкомпонентной смеси, обеспечивающей минимальную плотность тока $0,061 \text{ А/м}^2$ СтЗ с прокорродировавшей поверхностью.

Диапазоны концентраций исследованной смеси в оптимальной области составляют, (% отн.):

$$T - 45,0 \div 90,1; \text{НК1} - 0,6 \div 57,1; \text{НК2} - 0,6 \div 50,0; \text{ОК} - 3,6 \div 39,3.$$

При модифицировании ржавчины на начальном этапе бóльшую роль играют вещества, действие которых направлено на связывание ионов Fe^{2+} в прочные комплексы. Для дальнейшего блокирования поверхности необходимо наличие в композиции соединений воздействующих на ионы Fe^{3+} . Комплексообразователи неорганического типа, НК1 и НК2 используемые в данных композициях, обладают избирательной комплексообразующей способностью по отношению к свободным ионам железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Поэтому

для более надежного блокирования прокорродировавшей поверхности целесообразным является комплексное использование четырехкомпонентной смеси.

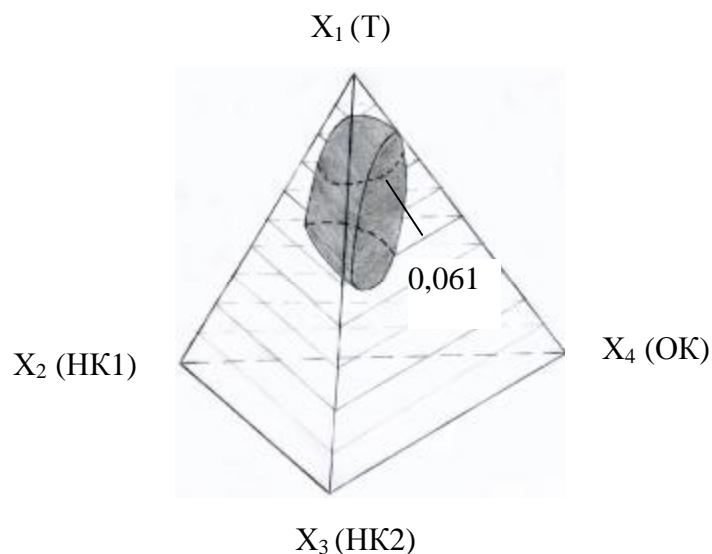


Рис. 2. Область оптимального соотношения компонентов смеси Т-НК1-НК2-ОК, обеспечивающая минимальную плотность анодного тока коррозии Ст3 со слоем продуктов атмосферной коррозии (10–15 мкм) на поверхности

Выводы. Получена математическая модель, позволяющая прогнозировать защитную способность композиции для временной защиты стальной поверхности с тонкими слоями ржавчины в зависимости от компонентного состава. Более эффективными являются смеси, имеющие способность к связыванию свободных ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в нерастворимые комплексные соединения. Исследование механизма модифицирования ржавчины будет предметом дальнейших исследований.

Список литературы: 1. Кукурс О. Продукты атмосферной коррозии железа и окраска по ржавчине / Кукурс О., Уште А., Хонзак И. – Рига : Зинатне, 1980. – 163 с. 2. Абреу Санс А. Об оценке скорости атмосферной коррозии и защитных свойств продуктов коррозии с анодных поляризационных кривых / Абреу Санс А., Корво Перес Ф., Асес Диас К. // Защита металлов. – 1982. – Т. 18, № 4. – С. 595 – 599. 3. Кукурс О. К. Комплексные покрытия для защиты от коррозии в атмосферных условиях: Обзор. / Кукурс О. К. – Рига: ЛатНИИНТИ, 1987. – 40 с. 4. Чигиринец Е. Э. Методика исследований эффективности порошковых преобразователей ржавчины / Е. Э. Чигиринец // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004. – № 4. – С.19 – 22.

Поступила в редколлегию 27.05.09