

Оригинальная статья / Original article

УДК 669:620.19

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-600-611>

Влияние защитного покрытия на основе органического связующего на коррозионную устойчивость стали

© А.А. Яковлева, Е.А. Анциферов, Е.А. Гусева, С.В. Садловский

Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Резюме: Разработка методов и приемов защиты стальной поверхности конструкций, находящихся в агрессивной среде, например, в морской воде, относится к важным задачам материаловедения. Использование красок и эмалей на основе органических связующих в качестве защитных покрытий является одним из направлений при решении указанных задач. Перспективность этого направления обусловлена возможностями создания композиций за счет варьирования физико-химических свойств и коллоидно-химических качеств компонентов – пленкообразователей, связующих, пигментов и наполнителей. При исследовании свойств защитных покрытий на основе акрилового латекса и зависимости их от антикоррозионных добавок и пигментов использованы методы коррозионных испытаний, приведенные в ряде государственных стандартов. Программа коррозионных испытаний включала использование прибора для рентгеноспектрального анализа Shimadzu EDX-800HS, сушильный шкаф ШС 80-01 СПУ, аналитические весы серии HR-150AZ с точностью взвешивания до $\pm 0,0001$ г и ряд других современных приборов. Показано, что использование акрилового латекса на основе мономеров сложного эфира бутилакрилата и стирола в качестве защитного покрытия неэффективно в случае, когда металлическая поверхность подвержена агрессивным воздействиям. В работе подобраны оптимальные по химическому составу, дисперсности и количественным соотношениям композиции, позволяющие существенно повысить защитную способность антикоррозионных покрытий. Добавление в состав акриловой эмали «Ржавостоп» пигмента на основе фосфата цинка и нитрита натрия в качестве антикоррозионной добавки заметно повышает защитные свойства композиции. Покрытые ею образцы стали Ст3 не проявляют признаков коррозии до 2–3 дней в модельных растворах, имитирующих морскую воду. Обогащение акриловой эмали «Ржавостоп» черным пигментом, в котором не менее 95 % составляет 2-этилгексильный эфир 3-ди(2-гидроксиэтиламино)пропионовой кислоты, многократно усиливает эффект сцепления пленкообразователя с металлической поверхностью. Добавление тетраоксихромата цинка дополняет полученный эффект и не дает коррозии распространяться по поверхности. Признаки коррозии на образцах стали Ст3 в рассматриваемых условиях не проявляются до 7–8 дней.

Ключевые слова: сталь, механизм коррозии, состав антикоррозионного покрытия, пленкообразователь, акриловый латекс, пигмент, наполнитель

Информация о статье: Дата поступления 20 мая 2019 г.; дата принятия к печати 25 ноября 2019 г.; дата онлайн-размещения 30 декабря 2019 г.

Для цитирования: Яковлева А.А., Анциферов Е.А., Гусева Е.А., Садловский С.В. Влияние защитного покрытия на основе органического связующего на коррозионную устойчивость стали // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019. Т. 9. N 4. С. 600–611. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-600-611>

Effect of an organic binder protective coating on the corrosion resistance of steel

Ariadna A. Yakovleva, Evgenii A. Antsiferov, Elena A. Guseva, Sergei V. Sadlovsky

Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, Russian Federation

Abstract: The development of methods and techniques for protecting the surfaces of steel structure exposed to aggressive environments, e.g. sea water, presents itself as an urgent task in material science. One of the directions in solving these problems involves the application of paints and enamels based on organic binders.

The promising aspects of this direction are due to the possibilities of creating compositions by varying the physicochemical properties and colloidal chemical qualities of the components – film formers, binders, pigments and fillers. In this study, properties of protective coatings based on acrylic latex are examined together with their dependency on anti-corrosion additives and pigments using the corrosion test methods described in a number of state standards. In the corrosion test programme, an EDX-800HS X-ray spectrometer (Shimadzu, Japan), ShS 80-01 SPU oven and an HR-150AZ analytical balance with weighing accuracy up to ± 0.0001 g were applied in conjunction with a number of other modern instruments. The application of acrylic latex based on butyl acrylate ester monomers and styrene as a protective coating was proved to be ineffective in the case of metal surfaces subjected to aggressive action. The work provides the compositions optimal in terms of chemical formula, dispersion and quantitative ratios and possible to significantly increase the protective ability of anticorrosion coatings. The addition of a pigment based on zinc phosphate and sodium nitrite as an anti-corrosion additive to the composition of the Rzhavostop acrylic enamel significantly increases the protective properties of the composition. The enamel-coated samples of St3 steel exhibit no signs of corrosion for up to 2–3 days of maintaining in model solutions of sea water. The enrichment of Rzhavostop acrylic enamel with black pigment with at least 95 % of 3-di(2-hydroxyethyl-amino) propionic acid 2-ethylhexyl ester greatly enhances the effect of the film former adhering to the metal surface. The addition of zinc tetraoxochromate complements the effect and prevents corrosion from spreading over the surface. In 7–8 days, no signs of corrosion were detected in St3 steel samples of under the considered conditions.

Keywords: steel, corrosion mechanism, composition of anti-corrosion coating, film former, acrylic latex, pigment, filler

Information about the article: Received May 20, 2019; accepted for publication December 5, 2019; available online December 30, 2019.

For citation: Yakovleva AA, Antsiferov EA, Guseva EA, Sadlovsky SV. Effect of an organic binder protective coating on the corrosion resistance of steel. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2019;9(4):600–611. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-600-611>

ВВЕДЕНИЕ

Коррозионные процессы являются предметом активного исследования. Это неудивительно, поскольку ущерб от деградации металлических изделий очень велик. Выявление закономерностей и механизмов протекания коррозии и установление каких-либо лимитирующих факторов являются важнейшим направлением современного материаловедения.

Известно, что коррозия как самопроизвольный процесс разрушения металла в результате его физико-химического взаимодействия со средой является процессом неизбежным^{1,2} [1, 2]. Решение проблем, связанных, например, с утратой механической прочности металлического изделия, возможно на основе анализа сложной системы «металл – окружающая среда» с учетом специфики взаимодействий в этой системе, а также рассмотрения механизма поверхностных процессов во всей их полноте. Представляется, что одно из актуальных направ-

лений в решении проблем коррозии связано с защитой поверхности металла какими-либо покрытиями. Антикоррозионные покрытия могут замедлить развитие разрушительного процесса, позволить отодвинуть сроки ремонта, реконструкции или полной замены металлических изделий. В настоящее время существует огромное количество антикоррозионных покрытий с разнообразными свойствами и характеристиками, а также способами их нанесения³ [3–13].

Для наших исследований интересными представляются покрытия из композитов (красок и эмалей), которые перекрывают доступ кислорода к металлической поверхности и тем самым препятствуют протеканию на них окислительных процессов [14–16]. Конкретизация цели связана с оценкой влияния защитного покрытия на основе органического связующего на коррозионную устойчивость стали Ст3.

Цель работы – провести испытания защитных покрытий на основе органических связующих на образцах стали Ст3 и оценить их коррозионную устойчивость.

¹ Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учеб. пособие для студентов металлургических вузов и факультетов. М.: «Альянс», 2006. 472 с.

² Ангел Р. Коррозия и защита от коррозии: учеб. пособие. 2-е изд. / пер. с англ. А.Д. Калашникова. Долгопрудный: Интеллект, 2014. 334 с.

³ Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1987. 200 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стали данного типа относятся к наиболее распространенным в машиностроении, поскольку имеют достаточно высокую механическую прочность при доступности и экономичности. Без стали марки Ст3 в наше время невозможно возводить наземные и подземные коммуникации, строить здания и сооружения различного назначения, выпускать агрегаты, станки, транспортные средства и пр. По ГОСТ 380-2005 в стали данной марки присутствуют следующие примеси, % по массе, не более: хром – 0,30; никель – 0,30; медь – 0,30; сера – 0,005; фосфор – 0,04; азот – 0,10. Именно такой состав имеют используемые нами образцы. Идентификация и установление их химического состава были проведены методом РФА на приборе Shimadzu EDX-800HS (табл. 1).

Таблица 1
Результаты рентгенофлуоресцентного анализа
Table 1
Results of X-ray fluorescence analysis

Компонент	Концентрация, % масс.
Fe	98,48034
Mn	0,47359
Si	0,40000
Cu	0,30000
C	0,2–0,3
Cr	0,09226
Ni	0,07321
P	0,04300
S	0,03724

Для защиты стальной поверхности использованы покрытия, предоставленные компанией ООО «Капитель-Иркутск». В данном сообщении приведены результаты начального этапа амбициозного проекта предприятия по созданию покрытия для защиты корпусов морских судов. Очевидно, что осуществление такого проекта невозможно без учета множества факторов, определяющих ситуацию. Однако разработка модели для коррозионных испытаний, в которой были бы воссозданы все условия на поверхности корпуса корабля, пребывающего в морской воде, является чрезвычайно сложной задачей. Исследования коррозионной устойчивости стали Ст3 в средах, по составу близких морской воде, проведены согласно общепринятым подходам, представленным в ГОСТ 9.908-85 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости (с изменениями)» и ГОСТ 9.905-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. Общие требования». На данном этапе мы намеренно обошлись без учета реальных условий, возни-

кающих, например, при движении корабля и т.п., поскольку это многократно усложняет задачу оценки определяющих факторов⁴ [17].

Известно, что горьковато-солончатый вкус морской воды определяют различные соли, преимущественно натрия и магния, в целом же в воде встречается около 32 химических элементов, включая растворенные газы. Вдали от берегов в разных местах океанов может изменяться общее количество веществ, находящихся в растворе в морской воде, но состав их остается практически неизменным (табл. 2)⁵ [18].

Таблица 2
Основные составляющие океанской воды

Table 2
The main components of ocean water

Катионы	Содержание, % масс.	Анионы	Содержание, % масс.
Na ⁺	30,60	Cl ⁻	55,02
Mg ²⁺	3,68	SO ₄ ²⁻	7,71
Ca ²⁺	1,17	Br ⁻	0,19
K ⁺	1,13	HCO ₃ ⁻	0,41
Sr ²⁺	0,02	H ₃ BO ₃ ⁻	0,07
Сумма	36,60	Сумма	63,40

При выборе модельной среды (по составу и концентрации рабочего раствора) особенно тщательно была проанализирована современная информация по солености бассейнов, примыкающих к территории России, – Черного и Японского морей. Черное море характеризуется высоким поступлением пресных вод из впадающих в него рек, а также преобладанием осадков над испарениями. Это сказывается на концентрации соли в воде, делая ее относительно низкой и равной в среднем 18 ‰. В акватории Японского моря вариации солености выше и заключены в пределах 34,050–34,075 ‰. С учетом того, что соленость воды в других морях колеблется примерно от 8 до 42 ‰, оказывается, что соленость поверхности воды внутренних морей из-за влияния материкового стока ниже океанской. Средняя же соленость на поверхности Мирового океана оценивается равной 34,7 ‰ [9].

Приведенные факты по солености морской воды подчеркивают ее химическую агрессивность к стальным конструкциям кораблей. Окрашивание стен и днищ морских судов обеспечивает достаточно надежную защиту поверхности от коррозии, однако, использование обычных лакокрасочных покрытий дает срав-

⁴ Сидняев Н.И. Теория планирования эксперимента и анализ статистических данных: учеб. пособие для магистров; 2-е изд., перераб. и доп. М.: Юрайт, 2017. 495 с.

⁵ Справочник по гидрохимии / под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 390 с.

нительно невысокую механическую прочность и недостаточную стойкость в водной среде. В настоящее время установлено, что применение лакокрасочных покрытий целесообразно, когда срок эксплуатации не превышает 10 лет, а скорость коррозии металла не превышает 0,05 мм/год [18]. Эффективность лакокрасочных покрытий может быть существенно повышена за счет создания композиций, где в базовую основу вводятся новые оригинальные добавки, иногда специально для этих целей синтезируемые^{6, 7, 8} [19, 20].

Как известно, защитные действия лакокрасочного покрытия заключаются в создании на поверхности металлического изделия сплошной пленки, которая препятствует агрессивному воздействию окружающей среды и предохраняет металл от разрушения⁶. Высокие качества пленки и хорошая адгезия обеспечиваются равномерным распределением покрытия по поверхности металла, а также упорядоченным расположением частиц наполнителя и пигмента в пленке лака или краски.

Потенциальные возможности повышения качества защитного покрытия связаны с составом покрытия в целом, а также со свойствами отдельных составляющих. Например, для твердых фракций (пигментов и наполнителей) важны коллоидно-химические особенности, а для среды (пластификаторов и пленкообразователей) интересные и важные результаты могут быть получены при добавлении каких-либо новых веществ, например, новых добавок и связующих [19, 20]. Обозначенные направления развиваются зачастую самостоятельно, но большую практическую значимость имеет направленное модифицирование серийных лакокрасочных материалов, когда в качестве добавок используются различные поверхностно-активные вещества, уже выпускаемые промышленностью, и/или ингибиторы коррозии – хроматы, фосфаты металлов, азотсодержащие и силансодержащие соединения. Улучшение качества модифицированных покрытий обеспечивается образованием на металлической поверхности комплексов, имеющих высокие адгезионные свойства.

В качестве среды, имитирующей морскую воду, использовали водопроводную воду и растворы неорганических кислот и солей, в частности, 3 %-й раствор хлорида натрия и 0,1 М

раствор соляной кислоты. Рабочие растворы готовили классическим способом⁹, использовали аптечный раствор NaCl и дистиллированную воду.

Форма и размеры подготовленных образцов были выбраны в соответствии с ГОСТ Р 9.907-2007: форма была прямоугольной и имела размеры 12·20 см² 20×12 мм². Толщина образцов составляла до 5 мм. Физическую (общую) площадь образцов определяли с помощью штангенциркуля, она составляла около 7 см².

Перед испытаниями образцов без покрытий (серия контрольных испытаний) поверхность образцов тщательно зачищали наждачной бумагой с крупными, затем мелкими зернами и полировали специальной полировальной тканью с помощью оксида хрома до зеркального блеска. После полировки образцы подвергали «морению» – на 3–5 с опускали в 5%-й раствор азотной кислоты, ополаскивали спиртом или ацетоном до полного обезвоживания.

Методика нанесения покрытий заключалась в том, что на поверхность образцов после обезжиривания небольшим валиком наносили покрытие. После его высыхания проводили повторное нанесение, стараясь устранить поры и другие изъяны пленки со всех сторон образца.

Испытания коррозионной устойчивости образцов проводили в соответствии с ранее указанными стандартами, а также ГОСТ Р 9.907-2007 «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний» и ГОСТ 9.506-87 «Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности».

Подготовленные образцы размещали в стакане с коррозионной средой в наклонном положении, обеспечивая отношение объема жидкости (коррозионной среды) к площади поверхности образца соответствующим реальным условиям эксплуатации (обычно это соотношение составляло не менее 10 мл/см²). В работе использовали специальное приспособление для крепления с минимальной площадью контакта держателя с образцом.

После окончания эксперимента образцы доставали, промывали под проточной водой, сушили в сушильном шкафу ШС-80-01 СПУ, удаляли продукты коррозии и остатки защитных покрытий с поверхности и проводили взвешивание.

⁹ Дударева Г.Н. Анциферов Е.А., Бегунова Л.А., Дударев В.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учеб. пособие. Иркутск: Изд-во ИРНИТУ, 2018. 196 с.

⁶ Яковлев А.Д., Химия и технология лакокрасочных покрытий: учеб. пособие для вузов. Л.: Химия, 1981. 352 с.

⁷ Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: учебник для бакалавров. 7-е изд., испр. и доп. М.: Юрайт, 2016. 444 с.

⁸ Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учебник; 4-е изд., испр. и доп. СПб: Лань. 2010. 410 с.

вание. Продолжительность экспонирования составляла: для незащищенных образцов – от 0,5 до 24 ч, для образцов с покрытиями – до 8 суток. Длительность испытаний отсчитывали с момента погружения образцов в испытываемую среду. Опыты проводили при комнатной температуре, считая условия изотермическими (температурные колебания были исключены).

В ходе определения коррозионной устойчивости образцов отмечали изменения внешнего вида образца, время, прошедшее до появления первого очага коррозии, количество и распределение коррозионных дефектов, фиксировали изменение массы и размеров стальных пластин. Взвешивание образцов проводили на аналитических весах серии HR-150AZ с точностью $\pm 0,0002$.

Для оценки защитных качеств покрытий были проведены испытания с исходными образцами стали без покрытий. При проведении параллельных опытов использовали по 2–3 испытуемых образца, в качестве контрольного во всех сериях использован один образец.

Для количественной оценки скорости коррозии использовали удельный показатель изменения массы, K , определяемый как¹

$$K = \Delta m / (S \cdot T),$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$; m_1 и m_2 – масса образцов до и после испытаний соответственно, г; S – площадь образца, m^2 ; T – продолжительность коррозионных испытаний, ч.

Анализируемые далее данные по скорости коррозии представляют среднеарифметические значения из 2–3 параллельных опытов. Немногочисленные, но существенные откло-

нения от усредненных значений при определении изменения масс образцов относили к ошибкам экспериментов (некачественное удаление поверхностных пленок) и не использовали.

Защитную способность Z покрытия определяли по формуле

$$Z = [(K_{m_0} - K_{m_1}) / K_{m_0}] \cdot 100 \%,$$

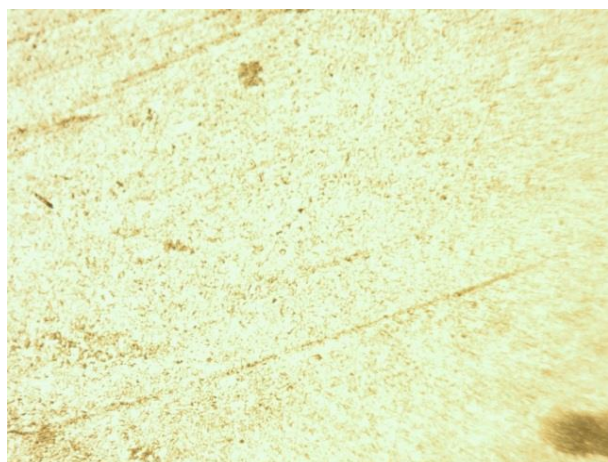
где K_{m_0} – скорость коррозии без покрытия; K_{m_1} – скорость коррозии с защитным покрытием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены фотографии поверхности одного из исходных образцов, подвергнутых шлифованию и полированию, т.е. подготовленных к нанесению покрытия, при разной степени увеличения.

Для микроанализа металлической поверхности использовали микроскоп МИМ-7. Фотографии, представленные на рис. 1, позволяют выявить исходную неоднородность рельефа. Присутствие поверхностных выступов, впадин и иных дефектов структуры, с одной стороны, свидетельствует об условиях, благоприятных для хорошей адгезии наносимого защитного покрытия на основе органического связующего. Однако, с другой стороны, эта картина и настораживает, поскольку неоднородность энергетического поля будет проявлять себя на микроуровне в сложных механизмах формирования двойного электрического (ионного) слоя.

Для примера на рис. 2 представлен характер коррозии образцов стали Ст3 без защитных покрытий в воде и растворах хлорида натрия и соляной кислоты.



a



b

Рис. 1. Микрофотографии образца стали Ст3 при 100-кратном (а) и 200-кратном (b) увеличении

Fig. 1. Micrographs of steel samples at different magnifications

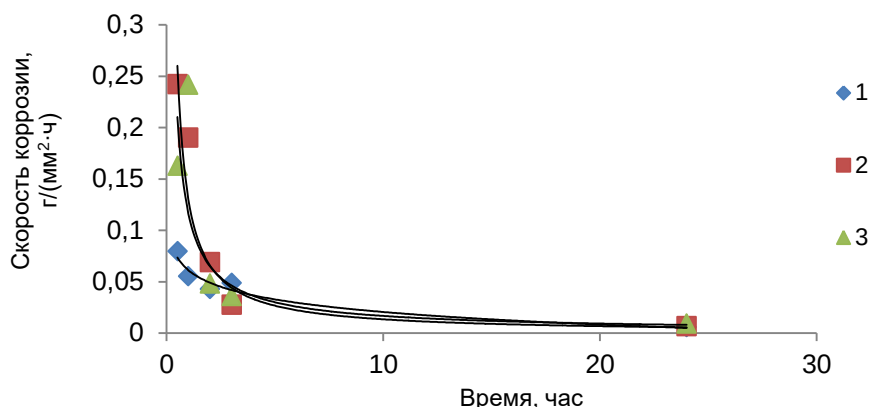


Рис. 2. Коррозия исходных образцов стали Ст3 в водопроводной воде (1), растворах хлористого натрия (2) и соляной кислоты (3)

Fig. 2. Corrosion of initial steel samples St3 in tap water (1), solutions of sodium chloride (2) and hydrochloric acid (3)

Как видно из графиков, представленных на рис. 2, коррозия исходных образцов стали Ст3 без защитного покрытия в разных средах происходит достаточно стремительно в начальный период контакта со средой, причем намного активнее в растворах. Далее скорость процесса вполне логично начинает снижаться и, наконец, после суточного выдерживания образцов становится очевидно, что характер среды практически не влияет на скорость коррозии незащищенного образца стали. Поверхность металла пассивируется и покрывается достаточно прочной пленкой, доставка растворителя через которую в стационарных условиях диффузно ограничена¹ [1].

Следующие серии опытов связаны с нанесением на образцы стали различных покрытий.

1. Рассмотрим результаты испытаний с образцами, которые были покрыты акриловой эмалью «Ржавостоп» с черным пигментом.

В составе данного защитного композита в

качестве действующего вещества присутствует 2-этилгексильный эфир 3-ди(2-гидроксиэтиламино) пропионовой кислоты. Это соединение за счет донорно-акцепторной связи образует комплексное соединение с оксидом железа, что в итоге ограничивает развитие коррозии (рис. 4).

Кроме того, в состав защитного композита входит тетраоксихромат цинка, который также не дает коррозии распространяться. На микрофотографии тетраоксихромат цинка четко виден в виде желтых пятнышек, равномерно распределенных по поверхности образца (см. рис. 4). Способность этого соединения блокировать коррозию связана, очевидно, с несколькими факторами: с входящим в состав соли ионом цинка (близким по природе ионам металла), с невысокой растворимостью в композите, обеспечивающей присутствие соли не в растворенном виде, а в виде дисперсных включений, размеры которых удачно коррелируются со структурой подложки.

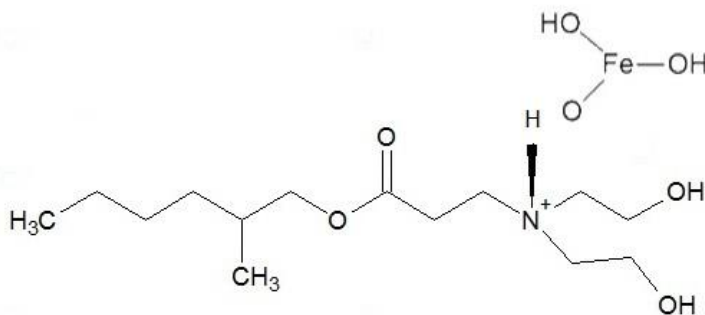


Рис. 3. Механизм комплексообразования 2-этилгексильного эфира 3-ди(2-гидроксиэтиламино) пропионовой кислоты

Fig. 3. Mechanism of 2-ethylhexyl ester of 3-di (2-hydroxyethylamino) propionic acid complexation

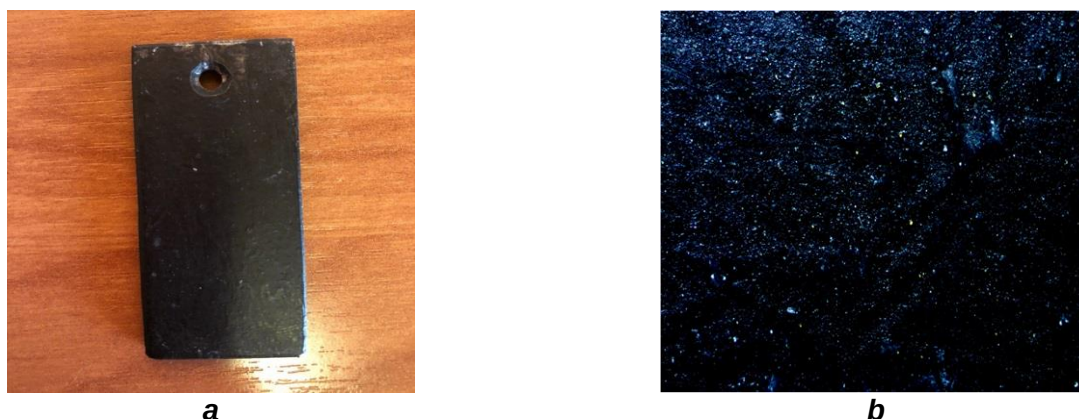


Рис. 4. Образец с нанесенной на поверхность эмалью «Ржавостоп» с черным пигментом (а); микрофотография 1000-кратного увеличения поверхности, время экспонирования – 24 ч (b)

Fig. 4. "Rzhavostop" enameled sample (with black pigment) – a; surface micrograph after 24-hour exposure (1000 times magnification) – b

На образце, представленном на рис. 4, отчетливо видна хорошая сцепляемость покрытия с поверхностью, что говорит о высокой адгезионной способности акрилового латекса.

На рис. 5 представлены результаты инфракрасного спектрофотометрирования, проведенные для определения состава используемого покрытия и примесей в нем.

На диаграмме видно (см. рис. 5), что в левой части находится вода, так как молекула гидрофоба притягивает на себя молекулы воды, а в

правой – расположены спектры, которые характеризуют молекулу 2-этилгексилового эфира 3-ди(2-гидроксиэтиламино) пропионовой кислоты.

2. На рис. 6 показан образец, который был покрыт композицией «Ржавостоп» с пигментом на основе фосфата цинка белого цвета, и микрофотография его вида при 1000-кратном увеличении после получасового выдерживания в солевом растворе. В этой эмали за коррозионную защиту «отвечает» нитрит натрия как наполнитель.

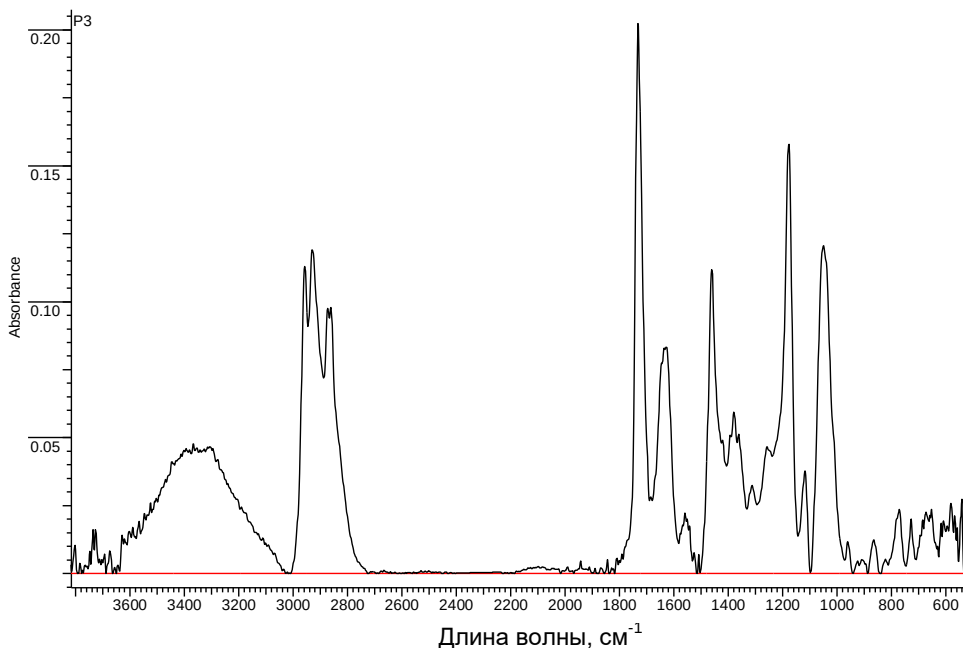


Рис. 5. Инфракрасный спектр 2-этилгексилового эфира 3-ди(2-гидроксиэтиламино) пропионовой кислоты

Fig. 5. Infrared spectrum of 2-ethylhexyl ester of 3-di (2-hydroxyethylamino) propionic acid

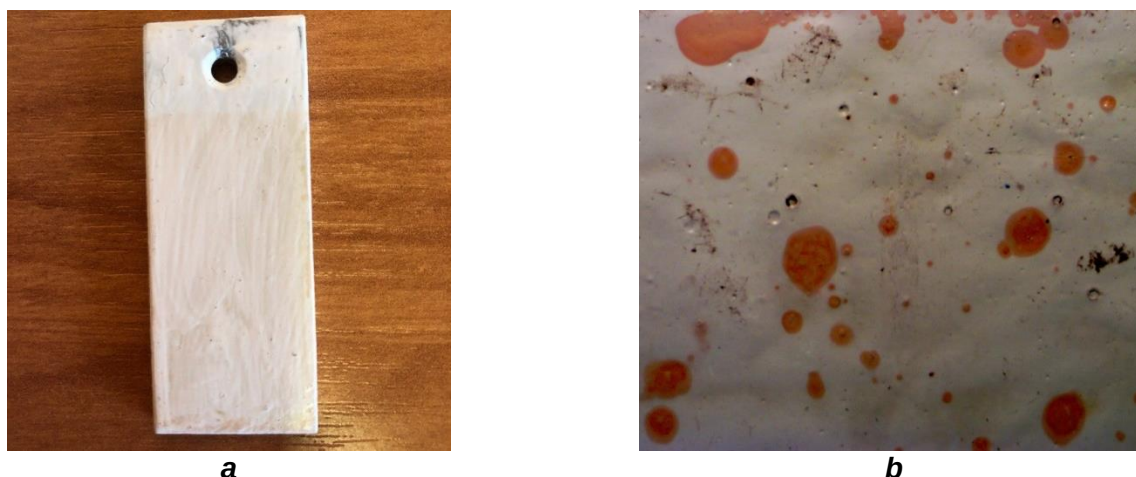


Рис. 6. Образец с нанесенной на поверхность эмалью «Ржавостоп» с белым пигментом (а); микрофотография поверхности образца при 1000-кратном увеличении, время экспонирования – 30 мин (b)

Fig. 6. "Rzhavostop" enameled sample (with white pigment) – a; surface micrograph after 30 minutes exposure (1000 times magnification) – b

Пятна оранжевого цвета свидетельствуют, что пошел процесс коррозии, поскольку эмаль не совсем хорошо сцепилась с поверхностью или в каких-то местах защитная пленка оказалась неоднородной и имела дефекты.

3. Интересным оказывается сравнение с образцами, на которые нанесено покрытие из обычной водно-дисперсионной краски ВД-КИ-03-06 для водяных радиаторов. В таком покрытии кроме нитрита натрия отсутствуют какие-либо антикоррозионные добавки, и защита металлической поверхности происходит за счет пленкообразования и адгезии акрилового латекса на основе мономеров сложного эфира бутилакрилата и стирола. Уже в первые минуты выдерживания такого образца в растворе хлористого натрия начинается вздутие покрытия и образование быстро разрастающихся оранжевых пятен. Это говорит о том, что данное покрытие неспособно предотвратить процесс коррозии в условиях опытов. Очевидно, что активным агентом, запускающим процесс коррозии, является водная основа краски. Поскольку между металлической решеткой и макромолекулами латексов не возникает благоприятных условий для взаимодействия из-за их различной химической природы, когда силы притяжения либо отсутствуют, либо слишком малы, то между основой и покрытием создаются газовые прослойки по типу кислородной коррозии железа в воде¹:



Наблюдения показывают, что коррозия очень быстро распространяется и захватывает поверхность образца, прослойки превращаются

в пузыри, механически настолько непрочные, что после их разрушения обнажается поверхность металла, уже подвергнутая коррозионным воздействиям. Количественные характеристики (потеря массы и скорость коррозии) в этой серии опытов оказались сопоставимы с результатами, которые получены для случаев с незащищенными образцами в кислой и солевой среде.

На рис. 7 представлена защитная способность рассмотренных покрытий. За точку отсчета принята ситуация, когда образцы с незащищенной поверхностью погружены в корродирующие среды – водопроводную воду (1), раствор хлористого натрия (2) и раствор соляной кислоты (3). Скорость коррозии при этом минимальна и составляет от 0,01 до 0,02 г/(м²·ч).

При погружении образцов, покрытых эмалью «Ржавостоп» с черным пигментом, в любую из рассмотренных сред на сутки следы коррозии отсутствуют, они проявляются только через 7–8 дней. Если принять, что на образцах, покрытых эмалью «Ржавостоп» с черным пигментом, минимальное из зафиксированных в условиях опытов значение скорости составляет 0,01 г/(м²·ч), то можно показать появление коррозии в растворе хлорида натрия (рис. 8).

Полученные результаты свидетельствуют, что используемые лакокрасочные покрытия (акриловые эмали) с пигментами обладают улучшенными защитными свойствами. Коррозионная устойчивость стали Ст3 повышается при нанесении на поверхность тонкого слоя защитного покрытия на основе органического связующего, причем лучшими результаты оказываются для покрытия с черным пигментом. Изменения поверхности испытываемых образцов визуально не фиксируются до 7–8 суток.

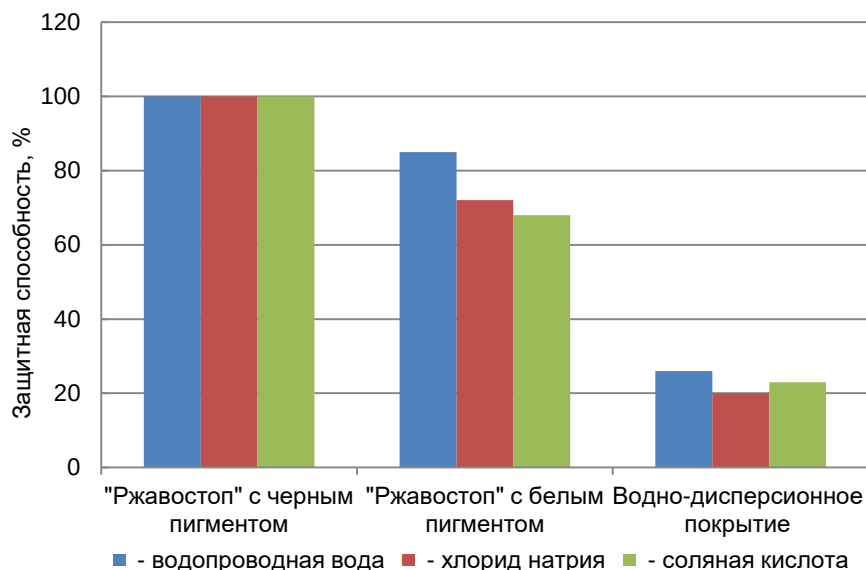


Рис. 7. Защитная сила покрытий при суточном экспонировании

Fig. 7. Protective power of coatings during daily exposure

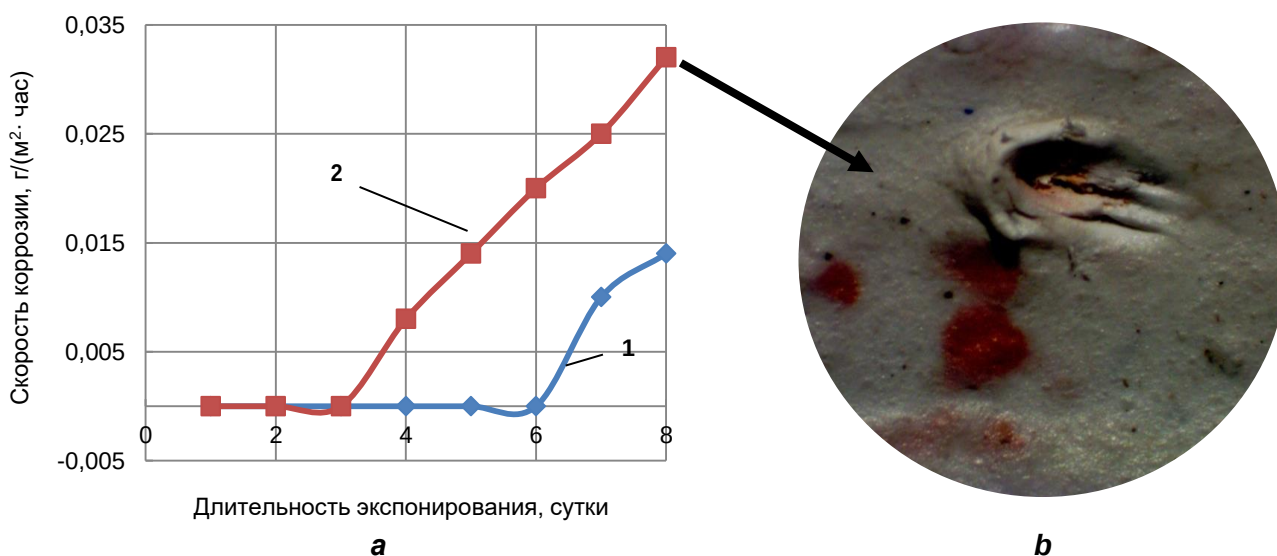


Рис. 8. Развитие коррозии на образцах, покрытых эмалью «Ржавостоп» с черным (1) и белым (2) пигментом (а); вид образца на 8-е сутки экспонирования в растворе хлорида натрия (b)

Fig. 8. Corrosion development on "Rzhavostop" enameled samples with black (1) and white (2) pigment – a; sample condition on the 8th day of exposure in sodium chloride solution – b

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что акриловый латекс на основе мономеров сложного эфира бутилакрилата и стирола, используется в качестве защитного покрытия характеризуется высокой адгезией только в условиях, когда металлическая поверхность не подвержена активной коррозии. В агрессивных средах качество покрытия из акрилового латекса заметно снижа-

ется, и возможность его повышения оказывается связанной с добавками пигментов и наполнителей, выполняющих функцию антикоррозионных добавок. В работе подобраны оптимальные по химическому составу, дисперсности и количественным соотношениям композиции, которые позволяют существенно повысить защитную способность покрытий.

Внесение в состав акриловой эмали «Ржа-

востоп» пигмент на основе фосфата цинка и нитрита натрия в качестве антикоррозионной добавки не приводит к изменению цвета эмали, но заметно повышает защитные способности композиции. Покрытые ею образцы стали Ст3 не проявляют признаков коррозии до 2–3 дней в модельных растворах, имитирующих морскую воду.

Установлено, что обогащение акриловой эмали «Ржавостоп» черным пигментом, в кото-

ром не менее 95 % составляет 2-этилгексильный эфир 3-ди(2-гидроксиэтиламино) пропионовой кислоты, усиливает эффект сцепления пленкообразователя с металлической поверхностью многократно. Добавление тетраоксихромата цинка дополняет полученный эффект и не дает коррозии распространяться по поверхности. Признаки коррозии на образцах стали Ст3 в рассматриваемых условиях не проявляются длительное время.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику / пер. с англ. под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989. 454 с.
2. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / пер. с англ. Ю.А. Данилова, В.В. Белого. М.: Мир, 2002. 460 с.
3. Розелфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
4. Ильдарианова Ф.И., Богословский К.Г. Выбор лакокрасочных покрытий для долговременной противокоррозионной защиты металлоконструкций нефтегазовой отрасли // Коррозия территории Нефтегаз. 2013. N 2 (25). С. 22–27.
5. Кулешова И.Д. Состояние и перспективы российского рынка минеральных наполнителей для лакокрасочных материалов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2008. N 7. С. 10–13.
6. Гусева Е.А., Константинова М.К. Порошковые полимерные покрытия как альтернативный способ защиты металлов от коррозии // Вестник ИрГТУ. 2015. N 10 (105). С. 71–76.
7. Завалишин А.Н., Смирнов О.М., Тулупов С.А. Модификация поверхности металлических изделий с использованием покрытий. М.: Орбита-М, 2012. 336 с.
8. Козлов Д.Ю. Антикоррозионная защита. Екатеринбург: ООО «ИД «Оригами», 2013. 440 с.
9. Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н., Гафаров Н.А., Бугай Д.Е., Габитов А.И. Ингибиторы коррозии: монография; в 4 т. Т. 3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии. М.: Интер, 2005. 346 с.
10. Ashassi-Sorkhabi H., Shaabani B., Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid // Applied Surface Science. 2005. N 239. P. 154–164.
11. Jiang X., Zheng Y.G., Ke W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3 % NaCl solution // Corrosion Science. 2005. N 47. P. 2636–2658. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.012>
12. Фадеев И.В. Противокоррозионные полимерные композиции на основе олигоэфируретандиметакрилата Д-10ТМ // Автотранспортное предприятие. 2009. N 12. С. 48–51.
13. Кузнецов Ю.И. Прогресс в науке об ингибиторах коррозии // Коррозия: металлы, защита. 2015. N 3. С. 12–23.
14. Половняк В.К., Тимофеева И.В., Быстрова О.Н., Половняк С.В., Айманов Р.Д. Защитное действие азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки // Практика противокоррозионной защиты. 2006. N 3. С. 44–48.
15. Ершов М.А., Камаев Е.В., Скворцов В.Г. Тиосемикарбазидогидроксиэтилендифосфонный комплекс и его ингибиторные свойства // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. N 9. С. 14–20.
16. Илларионов И.Е., Садетдинов Ш.В., Стрельников И.А., Гартфельдер В.А. Влияние фосфатборатных соединений на противокоррозионную устойчивость углеродистой стали в нейтральных водных средах // Черные металлы. 2018. N 5. С. 47–53.
17. Рыжков И.Б. Основы научных исследований и изобретательства. СПб: Лань, 2013. 222 с.
18. Хорн Р. Морская химия: структура воды и химия гидросферы / пер. с англ. Ю.П. Алешко-Ожевского и Г.Н. Батурина; под ред. и с предисл. А.М. Блоха. М.: Мир, 1972. 400 с.
19. Яковлева А.А., Мальцева Г.Д. Кристаллохимические аспекты оценки энергии взаимодействия частиц глинистых минералов // Известия Сибирского отделения РАН. Геология, поиски и разведка месторождений полезных ископаемых. 2018. Т. 41. N 1 (62). С. 99–114. <https://doi.org/10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114>
20. Яковлева А.А., Чыонг С.Н. Изучение поглощательной способности талька // Вестник ИрГТУ. 2010. N 5 (45). С. 224–229.

REFERENCES

1. Uhlig HH, Revie RW. *Corrosion and Corrosion Control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 3rd ed. A Wiley-Interscience Publication. New York. John Wiley and Sons. 1985. (Russ. ed.: Ulig GG, Revi RW. *Korroziya i bor'ba s nei: Vvedenie v korrozionnuyu nauku i*

tekhniku. Leningrad: Khimiya, Leningradskoe otdelenie; 1989, 454 p.)

2. Kondepudi D, Prigogine I. *Modern thermodynamics. From heat engines to dissipative structures*. Chichester: John Wiley & Sons, 1999. (Russ. ed.: Prigozhin I, Kondepudi D. *Sovremennaya termodinamika. Ot teplovykh dvigatelei do dissipativnykh struktur*. Moscow: Mir, 2002, 460 p.)

3. Rozelfel'd IL, Rubinshtein FI, Zhigalova KA. *Protection of metals from corrosion by paintwork*. Moscow: Khimiya; 1987, 224 p. (In Russian)

4. Il'darkhanova FI, Bogoslovskii KG. The choice of paint coatings for long-term anticorrosive protection of metal structures in the oil and gas industry. *Korroziya territorii Neftegaz* = Corrosion of Oil and Gas Territory. 2013;2:22–27. (In Russian)

5. Kuleshova ID. Status and prospects of the Russian market of mineral fillers for paint-and-lacquer materials. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie* = Russian coatings journal. 2008;7:10–13. (In Russian)

6. Guseva EA, Konstantinova MK. Polymer powder coatings as an alternative to protect metals from corrosion. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2015;10:71–76. (In Russian)

7. Zavalishchin AN, Smirnov OM, Tulupov SA. *Surface modification of metal products using coatings*. Moscow: Orbita-M, 2012, 336 p. (In Russian)

8. Kozlov DYU. *Corrosion Protection*. Ekaterinburg: Origami, 2013, 440 p. (In Russian)

9. Rakhmankulov DL, Zentsov VN, Gafarov NA, Bugai DE, Gabitov AI. *Corrosion Inhibitors*. Vol. 3. Fundamentals of the production technology of domestic corrosion inhibitors. Moscow: Inter, 2005, 346 p. (In Russian)

10. Ashassi-Sorkhabi H, Shaabani B, Seifzadeh D. Corrosion inhibition of mild steel by some Schiff base compounds in hydrochloric acid. *Applied Surface Science*. 2005;239:154–164.

11. Jiang X., Zheng YG, Ke W. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO₂ corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. *Corrosion Science*. 2005;47:2636–2658. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.012>

12. Fadeev IV. Anticorrosive polymer composi-

tions based on oligoester urethane dimethacrylate D-10TM. *Avtotransportnoe predpriyatie* = Haulier. 2009;12:48–51. (In Russian)

13. Kuznetsov Yul. Progress in science of corrosion inhibitors. *Korroziya: Materialy, Zashchita* = Corrosion: Materials, Protection. 2015;3:12–23. (In Russian)

14. Polovnyak VK, Timofeeva IV, Bystrova ON, Polovnyak SV, Aimanov RD. Protective action of nitrogen- and phosphor-containing inhibitors of hydrogen sulfide corrosion of steel and their industrial tests under the conditions of oil output and refining. *Praktika protivokorroziionnoi zashchity* = Practice Corrosion Protection. 2006; 3:44–48. (In Russian)

15. Yershov MA, Kamaev EV., Skvortsov VG. Thiosemicarbasidehidroxy-ethylidenediphosphonic complex and its inhibitor characteristics. *Butlerovskie soobshcheniya* = Butlerov communications. 2013;35(9):14–20. (In Russian)

16. Illarionov IE, Sadetdinov ShV, Strel'nikov IA, Gartfel'der VA. Effect of phosphate borate compounds on the corrosion resistance of carbon steel in neutral aqueous media. *Chernye metally* = Ferrous materials. 2018;5:47–53. (In Russian)

17. Ryzhkov IB. *Fundamentals of research and invention*. St. Petersburg: Lan', 2013, 222 p. (In Russian)

18. Khorn R. *Marine chemistry: water structure and hydrosphere chemistry*. Moscow: Mir, 1972, 400 p. (In Russian)

19. Yakovleva AA, Maltseva GD. Crystallochemical aspects in the evaluation of claymineral particle interaction energy. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya RAEN. Geologiya, poisk i razvedka mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* = Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits. 2018;41(1): 99–114. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2541-9455-2018-41-1-99-114>

20. Yakovleva AA, Chyong SN. Study of talc absorbing capacity. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* = Proceedings of Irkutsk State Technical University. 2010; 5:224–229. (In Russian)

Краткие авторства

Яковлева А.А., Анциферов Е.А., Гусева Е.А., Садловский С.В. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Яковлева А.А., Анциферов Е.А., Гусева Е.А., Садловский С.В. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

Contribution

Ariadna A. Yakovleva, Evgenii A. Antsiferov, Elena A. Guseva, Sergei V. Sadlovsky carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Ariadna A. Yakovleva, Evgenii A. Antsiferov, Elena A. Guseva, Sergei V. Sadlovsky have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Яковлева Ариадна Алексеевна,
д.х.н., профессор кафедры химии
и пищевой технологии
им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова. 83,
Российская Федерация,
✉e-mail: ayakovistu@mail.ru

Анциферов Евгений Александрович,
к.х.н., доцент кафедры химии
и пищевой технологии
им. проф. В.В. Тутуриной,
директор Института высоких технологий,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова. 83,
Российская Федерация,
e-mail: antsiferov@istu.edu

Гусева Елена Александровна,
к.т.н., доцент кафедры машиностроительных
технологий и материалов,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова. 83,
Российская Федерация,
e-mail: el.guseva@rambler.ru

Садловский Сергей Владимирович,
аспирант кафедры химии и пищевой
технологии им. проф. В.В. Тутуриной,
Иркутский национальный исследовательский
технический университет,
664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова. 83,
Российская Федерация,
e-mail: vip.sadlovskiy@mail.ru

AUTHORS' INDEX

Ariadna A. Yakovleva,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Chemistry and Food Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
✉e-mail: ayakovistu@mail.ru

Evgenii A. Antsiferov,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Chemistry and Food Technology Department,
Director of the Institute of High Technologies,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: antsiferov@istu.edu

Elena A. Guseva,
Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor,
Department of Engineering
Technologies and Materials,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: el.guseva@rambler.ru

Sergei V. Sadlovsky,
Postgraduate Student,
Chemistry and Food Technology Department,
Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk 664074,
Russian Federation,
e-mail: vip.sadlovskiy@mail.ru