Тип статьи: научная
УДК 620.193
DOI: 10.35887/2305-2538-2023-5-112-118

ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА СТАЛИ СОСТАВАМИ НА ОСНОВЕ БИТУМНОГО ПРАЙМЕРА

Николай Алексеевич Курьято [1]***, Лариса Геннадьевна Князева*** [2]***,***
Андрей Валерьевич Дорохов [3]***, Виктория Александровна Брыксина*** [4]
[1,2,3] *Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия*
[4] *Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина г. Тамбов, Россия*
[1]cska-sparta@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1319-7370
[2]Knyazeva27@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3232-2210
[3]dorokhov.andryusha@mail.ru https://orcid.org/0000-0003-1778-457X
[4]bryksina_98@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1264-1310

Автор, ответственный за переписку: Лариса Геннадьевна Князева, Knyazeva27@mail.ru
Corresponding author: Larisa Knyazeva, Knyazeva27@mail.ru

Реферат. *Применение противокоррозионной защиты необходимо для продления сроков службы сельскохозяйственного оборудования, с этой цель традиционно могут быть использованы битумные составы. Эффективность составов на основе битумного праймера, в который дополнительно вводили растворитель уайт-спирит и ингибитор коррозии в количестве 5 масс. %: КО-СЖК, парафин, Эмульгин, была изучена. Исследования показали, что битумный праймер морозостоек, толщина его покрытий ожидаемо возрастает при нанесении нескольких слоев. Коррозионные испытания проводили в термовлагокамере Г-4, в растворе 0,5 М NaCl и в естественной атмосфере (натурно-стендовые исследования.). По результатам испытаний в термовлагокамере Г-4 все составы, как в присутствии ингибитора, так и без него практически полностью защищают стальную поверхность. Данные коррозионных испытаний в 0,5 М NaCl показали, что эффективность битумного праймера составляет 75 %, а введение в состав добавки парафина, Эмульгина или КО-СЖК повышает защитное действие до 98, 94, 87%, соответственно. Состав с добавлением парафина оказался наиболее эффективным по результатам натурно-стендовых испытаний (Z = 93 %), о чём свидетельствует внешний вид пластин после эксперимента. Рекомендовано провести производственные испытания с использованием последнего состава.*

Ключевые слова*: атмосферная коррозия, сельскохозяйственная техника, сталь, битумный праймер, ингибитор коррозии, Эмульгин, КО-СЖК, парафин.*

ANTI-CORROSION PROTECTION OF STEEL WITH COMPOUNDS BASED ON BITUMEN PRIMER

Nikolay Kur`yato [1]***, Larisa Knyazeva*** [2]***, Andrey Dorokhov*** [3]***, Viktoriya Bryksina*** [4]
[1,2,3] *All-Russian Research Institute for Use machinery and Petroleum products in Agriculture, Tambov, Russia*
[4] *Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russia*
[1]cska-sparta@yandex.ru, https://orcid.org/0000-0002-1319-7370
[2]Knyazeva27@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-3232-2210
[3]dorokhov.andryusha@mail.ru https://orcid.org/0000-0003-1778-457X
[4]bryksina_98@mail.ru, https://orcid.org/0000-0002-1264-1310

Abstract. *The use of anti-corrosion protection is necessary to extend the service life of agricultural equipment; bitumen compounds can traditionally be used for this purpose. The effectiveness of*

compositions based on a bitumen primer, into which white spirit solvent and a corrosion inhibitor were additionally introduced in an amount of 5 wt. %: CO-FFA, paraffin, Emulgin, has been studied. Studies have shown that the bitumen primer is frost-resistant, and the thickness of its coatings increases as expected when several layers are applied. Corrosion tests were carried out in a thermal and moisture chamber G-4, in a solution of 0.5 M NaCl and in a natural atmosphere (full-scale bench studies). According to the results of tests in the G-4 thermal and moisture chamber, all compositions, both in the presence of an inhibitor and without it, almost completely protect the steel surface. Corrosion test data in 0.5 M NaCl showed that the effectiveness of the bitumen primer is 75%, and the addition of paraffin, Emulgin or KO-SZhK to the additive increases the protective effect to 98, 94, 87%, respectively. The composition with the addition of paraffin turned out to be the most effective according to the results of full-scale bench tests (Z = 93%), as evidenced by the appearance of the plates after the experiment. It is recommended that production tests be carried out using the latest formulation.

Keywords: *atmospheric corrosion, agricultural machinery, steel, bitumen primer, corrosion inhibitor, Emulgin, KO-SZhK, paraffin.*

Для цитирования: Курьято Н.А., Князева Л.Г., Дорохов А.В., Брыксина В.А. Противокоррозионная защита стали битумными составами // Наука в Центральной России. 2023. Т. 65, № 5. С. 112-118. https://doi.org/10.35887/2305-2538-2023-5-112-118.

For citation: Kur`yato N., Knyazeva L., Dorokhov A., Bryksina V. Anti-corrosion protection of steel with the bitumen compositions. *Nauka v central'noj Rossii* = Science in the Central Russia: 2023; 65(5): 112-118. (In Russ.) https://doi.org/10.35887/2305-2538-2023-5-112-118.

Введение. На протяжении почти трех столетий сталь является ведущим конструкционным материалом из-за доступности, распространенности и дешевизны сырья; высокой прочности, жесткости и теплостойкости, достаточной пластичности и вязкости; технологичности. В связи с развитием промышленного и сельскохозяйственного производства спрос на относительно дешевые мягкие стали продолжает расти. Но у стальных изделий и конструкций есть один серьезный недостаток – возможность коррозионных разрушений под действием внешних факторов, которые могут приводить к серьезным экономическим проблемам. По мнению экспертов [1], экономические потери от коррозии во всём мире составляют 2,5 триллиона долларов (2013 г), что «эквивалентно 3,4% глобального валового внутреннего продукта (ВВП), причем экономические потери не включают экологические. По этой причине, атмосферная коррозия является серьезной проблемой. Более 80 % металлических материалов, подвергающихся агрессивному воздействию атмосферы, подвержены коррозии. Изучение данного вида коррозии актуально для сельского хозяйства, так как техника и оборудование эксплуатируются и хранятся в период неиспользования в естественной атмосфере [2, 3]. Для защиты металлов эффективным и экономичным методом является использование ингибиторной защиты. С давних времен для этих целей используют битумные покрытия [4-7].

С целью защиты сельскохозяйственной техники в нерабочий период от атмосферной коррозии возможно применение битумных праймеров. Битумные праймеры описывают в литературе как грунтовки, представляющие собой водной эмульсии нефтяного битума с добавлением уайт-спирита, керосина и прочих компонентов, улучшающих его свойства [8]. В состав битумных праймеров входят смолистые углеводороды, для них характерны высокая вязкость, насыщенный черный цвет, нерастворимость в воде. Битумный праймер, как все грунтовки, предназначен для создания прочной защитной подложки, улучшающей сцепление и повышающей адгезию последующих слоев. При таких условиях создаются наиболее оптимальные характеристики для прочного сцепления между слоями, что позволяет улучшить устойчивость покрытия к воздействию механических нагрузок. Битумный праймер обладает повышенной устойчивостью к показателям влажности, перепадам температур, стойкостью к воздействию ультрафиолетовых лучей, сохраняет эластичность после высыхания, что позволят его использовать как альтернативу к уже имеющимся и дорогостоящим покрытиям, применяемым для антикоррозионной защиты. При нанесении битумного праймера на объект образуется тонкий защитный, который и препятствует проникновению воздуха и влаги, агрессивных ионов и т.п. на

защищаемую поверхность. Поэтапное нанесение праймера обеспечит максимальную эффективность защиты и снизит риск повреждений покрытия. Использование битумных праймеров для защиты металлоконструкций от коррозионных повреждений является экономически выгодным, ввиду его низкой стоимости. Применение консервационных составов на основе битумного праймера может способствовать увеличению срока службы сельскохозяйственной техники.

Целью настоящей работы является исследование эффективности консервационных составов на основе битумного праймера с добавлением растворителя уайт-спирита и ингибиторов коррозии: парафина, Эмульгина, КОСЖК.

Материалы и методы.

Для исследования были получены композиции, где в роли основы использовали битумный праймер «Оргкровля №1», дополнительно вводили растворитель уайт-спирит в количестве 40 масс. %, а также добавляли 5 масс. % ингибитора коррозии: Эмульгина (кубовые остатки производства алифатических аминов), парафина П-2 (воскоподобная смесь предельных углеводородов преимущественно нормального строения с 18-35 атомами углерода в молекуле), КОСЖК (кубовые остатки производства синтетических жирных кислот).

Для нанесения покрытия образцы из углеродистой стали Ст3 опускали в ванну консервации на 10 секунд, после чего оставляли на воздухе в подвешенном вертикальном положении на 1 сутки для стекания избытка композиции и формирования защитной пленки [9, 10]. Через 5 дней после полного высыхания, проводили испытания.

Морозостойкость и количество летучих компонентов в битумном праймере определяли по ГОСТ 31740-2012.

Толщину покрытия определяли толщинометром измеряли толщиномером Horstek TC315.

Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9.042-75). Скорость коррозии рассчитывали по потере массы образцов в процессе эксперимента по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm - потеря массы образца, г; S – площадь поверхности, м^2; τ – длительность испытаний, часы.

Защитное действие определяли по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\ \%,$$

где K_o, K_1 – скорости коррозии в отсутствие и при наличии пленки исследуемых составов.

Испытания в термовлагокамере Г-4 образцов из углеродистой стали Ст3 проводили в течение 40 суток в следующем режиме: 8 часов при 100 % относительной влажности воздуха и температуре 40 °С, 16 часов при закрытой и отключенной камере. Периодически проводили визуальную оценку образцов на предмет появления продуктов коррозии на поверхности.

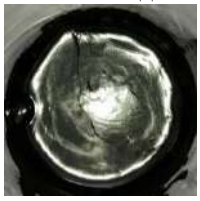
Натурно-стендовые испытания осуществляли под открытым небом в течение двух месяцев в соответствии с ГОСТ 17332-71.

Результаты и их обсуждение.

Исходный битумный праймер проверили на морозостойкость, поместив образец в морозильную камеру при -18 ± 2 ^{0}С на 24 часа. Визуальных изменений после экспозиции не наблюдали (рисунок 1).

До испытаний

После охлаждения



После нагрева

Рисунок 1- Внешний вид поверхности битумного праймера

При нанесении исходного битумного праймера на образцы из углеродистой стали Ст3, определяли толщину покрытия толщинометром. Ожидаемо, толщина покрытия увеличивалась при увеличении количества слоев нанесенного покрытия. При покрытии в 1 слой толщина покрытия составила 88 мкм, в два слоя – 94 мкм, в три слоя – 99 мкм.

В исходном битумном праймере, взятом для исследования, определили количество летучих компонентов по ГОСТ 31740-2012. Оно оказалось равным 15 %. В исследуемых составах количество летучих компонентов доводили до 40 масс. % с помощью добавки уайт-спирита.

По ГОСТ 31740-2012 определяли стойкость к воде составов на основе исследуемого битумного праймера, нанесенного в один слой на поверхность стальных образцов. После суточной выдержки образцов стали с покрытием в дистиллированной воде массовая доля влаги(W), поглощённая покрытием, составила 0,007 – 0,016 %. Покрытие с добавкой Эмульгина максимально поглощало влагу (таблица 1), что возможно связано с аминогруппами в Эмульгине, которые взаимодействуют с водой:

$$R—NH_2 + H_2O \rightleftharpoons [R—NH_3]^+ + OH^-$$

Таблица 1 - Массовая доля влаги, поглощенная исследуемыми покрытиями за сутки

Состав	Толщина покрытия, мкм	W (влаги), %
БП + 40% уайт-спирита	100-180	0,0101
БП + 40% уайт-спирита + 5% КОСЖК	80-90	0,0105
БП + 40% уайт-спирита + 5% Эмульгина	200-240	0,0162
БП + 40% уайт-спирита + 5% парафина	180-190	0,0066
Мастика Dugla Profi	170-200	0,0118

Ускоренные коррозионные испытания в 0,5 М NaCl при экспозиции в 336 ч показали (таблица 2), что и сам битумный праймер обеспечивает достаточно хороший защитный эффект (Z = 75 %), но на поверхности образцов к концу эксперимента незначительные следы коррозии (рисунок 2). Но с введением в составы исследуемых ИК, эффективность их значительно возрастает. Особенно стоит выделить композиции, содержащие парафин и Эмульгин, защитная эффективность которых достигает 98 и 94 %, соответственно. Высокое защитное действие подтверждается и внешним видом образцов после испытаний (рисунок 2).

Таблица 2 – Защитная эффективность составов на основе битумного праймера, содержащего ИК в 0,5 М NaCl. Время экспозиции 14 суток

Без покрытия	Покрытие на основе битумного праймера, содержащее в своём составе 40 масс. % уайт-спирита и с добавлением 5 масс. % ИК							
	Без добавки		парафин		КОСЖК		Эмульгин	
K, г/м^2·ч	K, г/м^2·ч	Z, %	K, г/м^2·ч	Z, %	K, г/м^2·ч	Z, %	K, г/м^2·ч	Z, %
0,0361	0,0089	75	0,0008	98	0,0048	87	0,0023	94

Без покрытия Без добавок Парафин КОСЖК Эмульгин

Рисунок 2 – Фотографии образцов после коррозионных испытаний в растворе NaCl

Также были проведены испытания в термовлагокамере Г-4, результаты которых приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Защитная эффективность составов на основе битумного праймера, содержащего ИК в термовлагокамере Г-4. Время экспозиции 40 суток

Без покрытия	Покрытие на основе битумного праймера, содержащее в своём составе 40 масс. % уайт-спирита и с добавлением 5 масс. % ИК							
	Без добавки		парафин		КОСЖК		Эмульгин	
К, г/м^2·ч	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %
0,0401	0,0024	94	0,0001	~100	0,0017	96	0,0013	97

Исходя из полученных данных стоит отметить, что все составы имеют высокое защитное действие. В зависимости от добавки значение Z варьируется от 96 до ~100 %. Защитная способность подтверждается и внешним видом образцов после испытаний в термовлагокамере Г-4 (рисунок 3).

На поверхности всех образцов с покрытиями отсутствуют следы коррозионных поражений. Отличие, по сравнению с испытаниями в 0,5 М NaCl, заключается в отсутствии воздействия агрессивных Cl - ионов в данных условиях.

Без покрытия Без добавок Парафин КОСЖК Эмульгин

Рисунок 3 – Фотографии стальных образцов после коррозионных испытаний в термовлагокамере Г-4

С целью изучения поведения данных покрытий в естественных условиях атмосферы были проведены натурно-стендовые испытания, результаты которых представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты натурно-стендовых испытаний составов на основе битумного праймера. Время экспозиции 60 суток

Без покрытия	Покрытие на основе битумного праймера, содержащее в своём составе 40 масс. % уайт-спирита и с добавлением 5 масс. % ИК							
	Без добавки		Парафин		КОСЖК		Эмульгин	
К, г/м^2·ч	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %	К, г/м^2·ч	Z, %
0,0009	0,0004	56	0,0001	93	0,00012	86	0,0003	66

По результатам натурных испытаний защитная эффективность битумного праймера составляет 56 %. Присутствие в его составе добавок увеличивает защитную эффективность. Из данных таблицы следует, что наиболее эффективной оказалась композиция, содержащая парафин (Z = 93 %). Внешний вид стальных пластин после испытаний показан на рисунке 3. Образец без защитного покрытия практически полностью подвергся коррозионному воздействию.

Без покрытия Без добавок Парафин КОСЖК Эмульгин

Рисунок 3 – Фотографии образцов стали после натурно-стендовых испытаний.

На пластине, покрытой составом с добавлением парафина коррозионные поражения отсутствуют.

Заключение. Подводя итоги, можно отметить, что для защиты сельскохозяйственной техники и оборудования от коррозии в нерабочий период, очень важно использовать вещества, замедляющие коррозионные процессы. Это можно сделать с помощью битумных праймеров, их защитная эффективность составляет 75 % при испытаниях в солевом растворе, 94 % - в термовлагокамере, 56 % - при натурно-стендовых испытаниях Повысить их защитную эффективность можно с помощью добавок парафина, Эмульгина, КО-СЖК. Экспериментальные исследования показали, что более эффективны составы с добавлением парафина. Перспективно провести в дальнейшем производственные испытания, чтобы составы можно было бы рекомендовать в качестве консервационных материалов для защиты сельскохозяйственной техники.

Список источников

1. Koch G. et al. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study // NACE International. 2016. С. 216.

2. Krivy V., Kubzova M., Kreislova K., Urban V. Characterization of Corrosion Products on Weathering Steel Bridges Influenced by Chloride Deposition // Metals. 2017. Vol. 336, no. 7. https://doi.org/10.3390/met7090336

3. Кузнецова Е.Г., Князева Л.Г., Петрашев А.И., Ропай Б.А. Исследование консервационных материалов для защиты сельскохозяйственной техники от атмосферной коррозии // Наука в центральной России. 2015. № 2 (14). С. 53-62.

4. Проблемы производства нефтяных битумов и композиций на их основе. Аналитический обзор. М.: ЦНИИТЭнефнефтехим, 2002 185 с.

5. Ахмадова Х. Х., Хадисова Ж. Т., Махмудова Л. Ш., Абдулмежидова З. А., Мусаева М. А. Основные способы модификации битумов различными добавками // Вестник ГГНТУ. Технические науки. 2019.- Т. XV.- № 3 (17). - С. 42-52. DOI: 10.34708/GSTOU. 2019.17.3.006.

6. Белова Н.А., Исраилова З.С., Страхова Н.А. Проблемы и перспективы производства нефтяных битумов//Вестник Дагестанского технического университета. – 2016.-№2(4).- С.139-150.

7. Прохоренков В.Д., Князева Л.Г., Ивойлов А.А. Битумные мастики для противокоррозионной защиты автотранспорта и сельскохозяйственного оборудования.//Практика противокоррозионной защиты. - 2008.- № 2 (48). - С. 34-37.

8.https://alfakrov.com/blog/sovety_pokupatelyam/obrabotka_bitumnym_praymerom_naznachenie_i_tekhnologiya_naneseniya_vse_raznovidnosti_sostavov_ikh_sr/ (Дата обращения 20.09.2023).

9. Князева Л.Г., Дорохов А.В., Курьято Н.А., Прохоренков В.Д. Исследование эффективности составов на основе CORTEC VpCl-368 и CORTEC VpCl-369 для противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники // Наука в центральной России. 2019. № 5. С. 69-80.

3. 10. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur`yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10, no. 2. P. 551-561.

References

1. Koch G. et al. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study // NACE International. 2016. P. 216.

2. Krivy V., Kubzova M., Kreislova K., Urban V. Characterization of Corrosion Products on Weathering Steel Bridges Influenced by Chloride Deposition // Metals. 2017. Vol. 336, no. 7. https://doi.org/10.3390/met7090336

3. Kuznetsova E.G., Knyazeva L.G., Petrashev A.I., Ropay B.A. Research of conservation materials for the protection of agricultural machinery from atmospheric corrosion // Science in Central Russia. 2015. No. 2 (14). pp. 53-62.

4. Problems in the production of petroleum bitumen and compositions based on them. Analytical review. M.: TsNIITEneftekhim, 2002 185 p.

5. Akhmadova Kh. Kh., Khadisova Zh. T., Makhmudova L. Sh., Abdulmezhidova Z. A., Musaeva M. A. Basic methods of modifying bitumen with various additives // Vestnik GGNTU. Technical science. 2019.- T. XV.- No. 3 (17). - P. 42-52. DOI: 10.34708/GSTOU. 2019.17.3.006.

6. Belova N.A., Israilova Z.S., Strakhova N.A. Problems and prospects for the production of petroleum bitumen // Bulletin of the Dagestan Technical University. – 2016.-№2(4).- P.139-150.

7. Prokhorenkov V.D., Knyazeva L.G., Ivoilov A.A. Bitumen mastics for anti-corrosion protection of vehicles and agricultural equipment. // Practice of anti-corrosion protection. - 2008.- No. 2 (48). - pp. 34-37.

8.https://alfakrov.com/blog/sovety_pokupatelyam/obrabotka_bitumnym_praymerom_naznachenie_i_tekhnologiya_naneseniya_vse_raznovidnosti_sostavov_ikh_sr/ Access date 10/20/2023

9. Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Kuryato N.A., Prokhorenkov V.D. Study of the effectiveness of compositions based on CORTEC VpCl-368 and CORTEC VpCl-369 for anti-corrosion protection of agricultural machinery // Science in Central Russia. 2019. No. 5. P. 69-80.

10. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur`yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10, no. 2. P. 551-561.

Информация об авторах

Н.А. Курьято – младший научный сотрудник; Л. Г. Князева – доктор химический наук, доцент; А.В. дорохов – кандидат химических наук; В. А. Брыксина – аспирант.

Information about the authors

N. Kur`yato – junior researcher; L. Knyazeva – doctor of chemical science, associate professor; A. Dorokhov – candidate of chemical science; V. Bryksina – graduate student.

Вклад авторов: Н.А. Курьято – обработка результатов исследования, проведение экспериментальных исследований; Л.Г. Князева – формулировка цели и выводов, анализ результатов исследования; А.В. Дорохов – проведение экспериментальных исследований; В.А. Брыксина – обзор литературы.

Авторы заявляют об отсутствии конфликтов интересов.

Contribution of authors: N. Kur`yato – processing of research results, conducting experimental studies; L. Knyazeva – formulation of the goal and conclusions, analysis of research results; A. Dorokhov - conducting experimental studies; V. Bryksina - literature review.

The authors declare no conflict of interest.

Поступила в редакцию (Received): 23.09.2023 Принята к публикации (Accepted): 24.10.2023