



Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э. /д.т.н./, Черепкина Р.И., Сыдор В.И.
НТУУ «Киевский политехнический институт»

Исследование защитной эффективности ингибированной бумаги для защиты металлопродукции на период транспортировки и хранения

Целью работы стали разработка и исследование противокоррозионной эффективности ингибированной бумаги на основе летучего ингибитора коррозии. Показано, что полученный упаковочный материал эффективно защищает металл от атмосферной коррозии в ускоренных лабораторных испытаниях при периодической конденсации влаги. Натурные испытания в условиях промышленной атмосферы подтвердили высокий уровень ингибирующего действия. Проведено прогнозирование «срока службы» упаковочного материала на основе исследования динамики потери ингибитора из противокоррозионной бумаги и снижения ее физико-химических свойств в процессе старения. Ил. 2. Табл. 3. Библиогр.: 7 назв.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, ингибированная бумага, ускоренные испытания, натурные испытания, физико-химические свойства

The purpose of the study was to develop and effectively inhibit corrosion of paper on the basis of a volatile corrosion inhibitor. It is shown that the resulting packaging material effectively protects the metal against atmospheric corrosion accelerated laboratory test in periodic condensation. Full-scale tests under industrial environment confirmed the high level of inhibitory effect. Conducted forecasting "life" packaging material based on a study of the dynamics of loss of corrosion inhibitor paper and reducing its physical and chemical properties in the aging process.

Keywords: atmospheric corrosion, inhibited paper, accelerated testing, field testing, physical and chemical properties

Введение

Новые методы защиты металлопродукции на период транспортировки и хранения основаны на применении летучих ингибиторов атмосферной коррозии (ЛИАК), которые в отличие от традиционных способов защиты, обладают существенными преимуществами, а именно технологичностью. Метод защиты металлопродукции с применением ЛИАК практически сводится к простой упаковке изделий в специальные ингибиторсодержащие материалы, благодаря чему изделия поступают к потребителю без коррозионных повреждений. В качестве носителей ингибитора может применяться картон, ткань, а также пористые неорганические и органические адсорбенты.

Наибольшее распространение в промышленности нашел метод с использованием бумаги, содержащей ЛИАК, и получившей название «ингибированная бумага». Противокоррозионную бумагу применяют только в сочетании с влагонепроницаемыми барьерными упаковочными материалами (например, полимерной пленкой, чехлами, парафинированной или битумированной бумагой) для предотвращения испарения ингибитора.

При этом, основным недостатком такого типа упаковки является возможные нарушения целостности упаковочного барьерного материала за счет механического повреждения во время эксплуатации. Это, в свою очередь, может привести к частичной утечке ингибитора из замкнутого пространства и развитию

коррозионных повреждений металлических изделий. Поэтому важной характеристикой, предъявляемой к летучим ингибиторам, является способность сформированной пленки, сохранять со временем свои защитные свойства при отсутствии ЛИАК в коррозионной среде, т.е. проявлять эффект последействия.

Авторами разработан эффективный и экологически безопасный летучий ингибитор атмосферной коррозии стали на основе органических соединений продуктов переработки растительного сырья (ЛВГ-1, ЛВГ-2). Исследованиями [1, 2] было установлено, что пленка, формируемая на поверхности металла, выдержанного в паровой фазе ингибитора ЛВГ-2, обеспечивает достаточно высокую степень противокоррозионной защиты стали в условиях периодической конденсации влаги в течение 21 сут. (~99,5 %). Поэтому, целесообразным явилась разработка упаковочного материала, а именно ингибированной бумаги, на основе летучего ингибитора коррозии ЛВГ-2. Противокоррозионная бумага является специальным видом продукции, в которой не только ингибирующие свойства состава ЛИАК, но и срок службы самой бумаги-основы определяют эффективность защиты упакованных в нее изделий. При прогнозировании срока службы противокоррозионной бумаги наибольшее значение имеет изучение изменений таких ее эксплуатационных свойств как содержание ингибитора в противокоррозионной бумаге (как защитного материала) и потери ее механической прочности при воздействии различных температур. Известно, что

© Воробьева В.И., Чигиринец Е.Э., Черепкина Р.И., Сыдор В.И., 2013 г.

механические свойства ингибированной бумаги, получаемой в результате обработки бумаги-основы растворами ингибиторов, могут ухудшаться [3]. Очевидно, что и механические свойства упаковочной бумаги при ее старении будут определяться типом используемого в процессе ее изготовления летучего ингибитора коррозии. В свою очередь прогнозирование «срока службы» ингибированной бумаги является важным параметром, определяющим сроки и условия хранения металлоизделий в тех или иных условиях.

Поэтому целью настоящих исследований явилась оценка противокоррозионной эффективности ингибированной летучим ингибитором ЛВГ-2 бумаги, а также прогнозирование «срока службы» данного упаковочного материала на основе исследования динамики потери ингибитора из противокоррозионной бумаги и снижения механической прочности в процессе ее старения.

Методика исследования

Ингибированную бумагу получали путем пропитки крафт-бумаги из хвойной небелёной целлюлозы составом летучего ингибитора коррозии ЛВГ-2. Подготовку металлических образцов для испытаний осуществляли по общепринятым методам [4]. Металлические образцы Ст3 (размером 50x20x1 мм), предварительно обезжиренные ацетоном, а затем этиловым спиртом, выдержанные в течение 24 ч в эксикаторе и упаковывали в ингибированную бумагу. Упакованные образцы помещали в полиэтиленовый чехол и 3 сут. выдерживали на воздухе с целью формирования защитной пленки в соответствии с требованиями ГОСТ 9.509-89 по упаковке материалов [5].

Ускоренные коррозионные испытания производили в герметичном эксикаторе, на дне которого находилась дистиллированная вода. Для ускорения коррозионных процессов упакованные металлические образцы в герметичном эксикаторе размещали в термокамере, в которой поддерживали режим периодической конденсации влаги (1 цикл в течение 8 ч при температуре 40 °С и 16 ч при температуре 25 °С). В процессе испытаний проводили осмотр образцов для установления времени появления первого коррозионного очага. Общая продолжительность испытаний 60 циклов. Состояние образцов в процессе и по завершении испытаний оценивали по ГОСТ 9.308-85. Коррозионные очаги на торцах пластинок и на расстоянии 1 мм от краев не учитывались. Изменение массы образцов оценивали гравиметрическим методом. Продукты коррозии снимали путем травления в ингибированном 1 % растворе соляной кислоты. Оценку эффективности противокоррозионной защиты производили визуально, а также по отрицательному массовому показателю скорости коррозии K_m и степени защиты Z [6].

При прогнозировании срока службы ингибированной бумаги наибольшее значение имеет изучение таких ее эксплуатационных свойств как содержание ингибитора в упаковочном материале (как защитного материала). Излишне большой запас механической прочности приводит к удорожанию бумаги основы,

так как требует дополнительного расхода дефицитной высококачественной целлюлозы. В связи с этим в качестве критериев изменения свойств ингибированной бумаги приняты потеря массы ингибитора и потеря механической прочности при ускоренном старении.

Определение потери ингибитора производили следующим образом. Образцы бумаги нарезали на кусочки размером около 5x5 мм, помещали в керамические бюксы, взвешивали с точностью до 0,0002 г. Бюксы помещали в камеру с принудительной циркуляцией, в которой осуществлялось их медленное вращение. Температуру в камере поддерживали постоянной от 50 до 140 °С. Через определенные промежутки времени бюксы вынимали из камеры, охлаждали в эксикаторе с хлористым кальцием и взвешивали на аналитических весах.

Ускоренное старение проводили в соответствии ГОСТ 29331-89 (ИСО 5630-4-86). Определение потери механической прочности (разрушающего усилия в продольном направлении и удлинения при растяжении) проводили после термостатирования образцов при температуре 80 и 120 °С в течение определенного времени в соответствии с ГОСТ 13525.1-79. Образцы бумаги после термостатирования помещали в эксикатор, содержащий прокаленный хлористый кальций, для предотвращения поглощения влаги бумагой. Непосредственно перед испытанием на разрывной машине образцы извлекались из эксикатора. При этом за начальную точку принимали разрушающее усилие образцов, определенное через 3 часа выдерживания в термостате (согласно ДСТУ 2191-93 эти образцы являются абсолютно сухими).

Результаты исследований

Ускоренные испытания показали высокую степень ингибирующей эффективности лабораторных образцов ингибированной бумаги на основе разработанного ЛИАК ЛВГ-2 в условиях периодической конденсации влаги. Так, степень защиты стальных образцов составила около 99 % (длительность испытаний 60 сут.) (табл. 1).

Таблица 1. Ускоренные испытания образцов Ст3, упакованных в ингибированную бумагу, в условиях периодической конденсации влаги в течение 60 сут.

Тип ингибитора	K_m , г/м ² ·ч	Z, %
ЛВГ – 2	0,0012	99,5
МБГИ (Г-2М)	0,0634	74,4
Без ингибитора	0,2481	-

*Примечание. При консервации металлических образцов в качестве барьерного материала использовалась полиэтиленовая пленка

В табл. 2 приведены результаты коррозионных испытаний стальных образцов, упакованных в ингибированную бумагу, через 3, 5, 10, 20, 30, 40, 60 циклов. Поверхность стальных образцов, упакованных в ингибированную бумагу, за 30 сут. испытаний лишь незначительно потеряла блеск. Первые следы коррозионного поражения образцов зафиксированы при промежуточном осмотре на 32 сут. эксперимента.

Известно, что в соответствии с п.п. 3.1, 3.7.3 ГОСТ 9.509-89 один цикл испытаний соответствует трем месяцам хранения в условиях 2 по ГОСТ 15150-69 (эксплуатация под навесом или в помещениях, где отсутствует прямое воздействие солнечного излучения и атмосферных осадков). Поэтому можно ожидать, что первые коррозионные очаги в естественных условиях будут появляться лишь после 8 лет ($3 \times 32 = 96$ мес.).

В случае использования бумаги МБГИ (Г-2М) значительные коррозионные поражения образцов фиксировали уже при промежуточном осмотре на 9-е сут. эксперимента. В то время как, образцы, упакованные в бумагу, не содержащую ЛИАК, в условиях эксперимента интенсивно корродировали после 2 сут.

Таким образом, в серии жестких ускоренных испытаний было показано, что разработанная ингибированная бумага ЛВГ-2 превосходит по антикоррозионным свойствам в отношении черных металлов защитный материал марки МБГИ (Г-2М).

Таблица 2. Степень коррозионного поражения поверхности (%) Ст3, упакованной в ингибированную бумагу, в условиях периодической конденсации влаги (продолжительность эксперимента 60 сут.)

Тип ингибированной бумаги (марка)	Время испытаний, сутки							
	3	5	10	20	30	40	50	60
ЛВГ-2	0	0	0	0	0	3	5	7
МБГИ (Г-2М)	0	0	4	10	15	18	20	22
Без ингибитора (контрольный образец)	3	5	17	25	30	35	45	50

Натурные испытания являются обязательным этапом при разработке средств парофазной защиты металлов. Поэтому была проведена оценка противокоррозионной эффективности ингибированной бумаги в натуральных условиях с разной агрессивностью атмосферы.

Результаты натуральных коррозионных испытаний на открытом воздухе в условиях городской атмосферы (Днепропетровск) свидетельствуют, что ингибированная бумага обеспечивает эффективную защиту стали в течение полутора лет. По истечении 18 мес. экспозиции в натуральных условиях образцы не имели признаков коррозии. Незначительные коррозионные поражения появились только после 15 мес. эксперимента и к концу экспозиции их количество практически не изменилось. Образцы, упакованные в бумагу, не содержащую ЛИАК, в условиях эксперимента интенсивно корродировали после 1 мес. экспозиции.

Испытания в условиях открытой атмосферы металлургического комбината Мариуполя (ОАО «ММК им. Ильича») подтвердили способность нового материала к эффективной защите изделий из черных металлов. Оценка противокоррозионной эффективности была проведена в соответствии с ГОСТ (9.041-74) с учетом условий хранения и метода консервации (ГОСТ 9.014-78). Натурные коррозионные исследования проведены в течение 2,5 мес. в условиях от-

крытой атмосферы на территории завода. Оценку противокоррозионной эффективности проводили по внешнему состоянию поверхности металлоизделий марки 1пс (профиль 60x60). Упаковывание металла было произведено вручную путем применения влагостойкого скотча (а не термозапайка), что привело разгерметизации всех экспериментальных упаковок. Однако, несмотря на отсутствие герметичности, разработанная ингибированная бумага на основе ЛИАК ЛВГ-2 обеспечила эффективную противокоррозионную защиту. Так, по истечении 2,5 мес. экспозиции в натуральных условиях трубы, предварительно упакованные в бумагу с летучим ингибитором ЛВГ-2 и полиэтиленовый чехол, оставались практически без следов коррозионного поражения (рис. 1).



Рис. 1. Вид неупакованных и защищенных антикоррозионной упаковкой труб после 2,5 мес. экспозиции в натуральных условиях

Таким образом, результаты натуральных и лабораторных испытаний упаковочного материала на основе ЛИАК ЛВГ-2 дают основания рекомендовать их для временной противокоррозионной защиты металлоизделий из черных металлов сроком от 2 мес. до нескольких лет в зависимости от условий хранения.

Поскольку во время эксплуатации противокоррозионной бумаги может произойти частичное нарушение барьерного упаковочного материала и, как следствие, снижение концентрации ингибитора в защищаемом объеме, целесообразным было исследование эффекта защитного последствие разработанного ингибитора.

Анализ полученных данных показал что пленка, сформированная из паровой фазы разработанного ингибитора, обеспечивает эффект последствие на уровне 90,2 и 94,5 % в условиях периодической конденсации влаги над водными растворами 3 % NaCl и 1 % Na_2SO_4 соответственно (по результатам гравиметрических исследований).

Высокое защитное последствие адсорбционных слоев, сформированных в парах этой композиции, подтверждено результатами натуральных испытаний. Образцы, предварительно упакованные в ингибированную бумагу и выдержанные в течение 72 ч для формирования защитной пленки, после расконсервации оставались без следов коррозионного

поражения поверхности металла в течение 1,5 мес. в условиях городской атмосферы (Киев).

Таблица 3. Изменение механической прочности ингибированной бумаги ЛВГ-2 в зависимости от времени старения

Тип бумаги	Время старения, час	Разрушающее усилие, Н	Потеря прочности при разрушающем усилии, %	Удлинение при растяжении, %	Потеря прочности при растяжении, %
Без ингибитора бумага-основа	48	130	-	3,3	-
	60	128	-	3,1	-
	120	126	-	3,1	-
Ингибированная бумага	48	117	10	3,2	3,0
	60	109	14	3,0	3,2
	120	98	22	3,0	3,2

Поскольку во время эксплуатации упаковочного материала может происходить изменение его функциональных свойств целесообразным является исследование «срока службы» ингибированной бумаги, а именно исследование изменения ее физико-химических свойств при старении.

На рис. 2 представлены кривые, отображающие зависимость потери массы ингибитора ЛВГ-2 из противокоррозионной бумаги от времени испытания при температуре 80 и 100 °С. В результате проведенных исследований установлено, что ингибитор ЛВГ-2 при температуре 80 °С медленно удаляется из бумаги, а заметные его потери начинаются после 4-5 сут. При увеличении температуры до 100 °С, потеря массы происходит более интенсивно и составляет после 5 сут. искусственного старения около 25 %.

Зависимость потери механической прочности противокоррозионной бумаги от времени испытания при старении представлена в табл. 3.

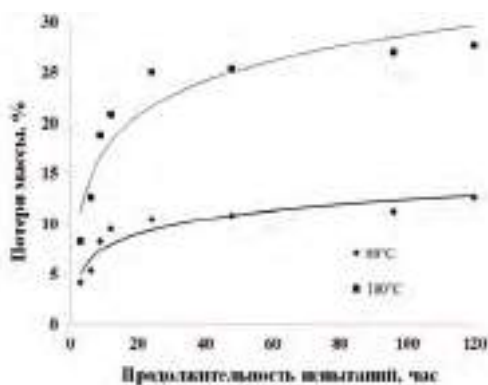


Рис. 2. Зависимость потери массы ингибитора от времени испытания при термостатировании ингибированной бумаги

Анализ результатов свидетельствует, что используемый состав ЛИАК для изготовления ингибированной бумаги существенно не изменяет физико-механические свойства бумаги-основы, а следовательно, не приводит к снижению прочностных свойств бумаги.

Так, значения разрушающего усилия и удлинения при растяжении практически не изменяются, потеря

прочности после 120 ч. ускоренного старения составила для разрушающего усилия и удлинения при растяжении 22 и 3,2 %, соответственно. Потеря прочности для ингибированной бумаги МБГИ (Г-2М) после 120 ч ускоренного старения согласно литературным данным составляет для разрушающего усилия 32,4 %, а для показателя удлинения при растяжении – 5 % [7].

Проведенные испытания на ускоренное старение ингибированной бумаги свидетельствуют, что используемый летучий ингибитор ЛВГ-2 практически не снижает физико-механических свойств бумаги-основы, а во время старения упаковочного материала существенная потеря функциональных свойств не наблюдается.

Выводы

Ингибированная упаковочная бумага с ЛИАК ЛВГ-2, используемая с дополнительным барьерным материалом, обеспечивает высокие защитные свойства стали в условиях как городской, так и промышленной атмосферы.

Установлено высокое защитное последствие адсорбционных слоев, сформированных в парах композиционного ингибитора, предотвращающих в городской атмосфере появление коррозионных поражений стали в течение 1,5 мес.

Механические свойства ингибированной бумаги в результате обработки бумаги основы раствором ЛИАК ухудшаются незначительно. Потеря массы ингибитора при искусственном старении происходит крайне медленно.

Библиографический список

1. Чигиринец О.Е. Дослідження протикорозійної ефективності рослинних екстрактів / Наукові вісті «КПІ». – 2010. – № 6. – С. 152–156.
2. Чигиринец Е.Э., Воробьева В.И., Гальченко Г.Ю., Рослик И.Г. Исследование эффективности ингибиторов атмосферной коррозии // *Металлург. и горноруд. пром-сть.* – 2012. – № 2. – С. 76-80.
3. Антропов Л.И., Макушин Е.М, Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
4. ГОСТ 9.905–82 ЕСКЗ. Методы коррозионных испытаний. Общие требования. - М.: Госстандарт, 1983. - 6 с.
5. ГОСТ 9.509–89 ЕСКЗ. Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения противокоррозионной защиты. - М.: Госстандарт, 1990. - 20 с.
6. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь. 1993. – 544 с.
7. Фляте Д. М. Свойства бумаги. Уч. для вузов. Изд. 2-е, испр. и доп. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 648 с.

Поступила 17.07.2013