

УДК 620.197.3

## ПОЛІПШЕННЯ ПРОТИКОРОЗІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ РОБОЧОЇ ЕМУЛЬСІЇ ШАХТНИХ ГІДРОСИСТЕМ

*В. І. ПОХМУРСЬКИЙ, І. М. ЗІНЬ, М. М. СТУДЕНТ, М. Б. ТИМУСЬ,  
Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА, Т. Р. СТУПНИЦЬКИЙ*

*Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів*

Здійснювали пошук ефективних інгібіторів корозії для захисту сталевих штоків шахтних гідроциліндрів з електродуговими покриттями від корозії в робочій емульсії ФМІ-РЖ, забрудненій хлорид-іонами. Встановлено значне сповільнення корозійного руйнування сталі 45 за додавання в емульсію натрію силікату та бензилбензоату. Інгібувальний ефект бензилбензоату можна пояснити адсорбцією його полярної молекули на поверхні сталі та утворенням бензоату натрію внаслідок реакції з гідроксил-іонами поблизу катодних ділянок. Обидва інгібітори ефективно захищають від корозії систему “вуглецева сталь 45–електродуговий покрив з порошкового дроту” в середовищі 3%-го хлориду натрію за умови просочування пористого напиленого шару інгібованою емульсією.

**Ключові слова:** *сталь, електродуговий покрив, корозія, інгібітор корозії, потенціодинамічна поляризація, ступінь захисту.*

Аналіз виходу із ладу елементів гідроприводу механізованого шахтного кріплення показує [1], що на частку гідроциліндрів припадає до 28% від загальної кількості відмов. Найінтенсивніше зношуються штоки гідроциліндрів, тому їх сталева основа захищається від корозії та абразивного зношування нанесенням “твердого” гальванічного хрому. Останнім часом є актуальними пошуки заміни гальванічних хромових покриттів штоків шахтних гідроциліндрів на екологічно-безпечні у зв’язку з прийнятими обмеженнями на застосування  $Cr^{6+}$  в технологічних процесах. Для реставрації зовнішньої поверхні сталевих штоків шахтних гідросистем у Фізико-механічному інституті НАН України запропоновано замість твердого хрому наносити покриття із порошкових дротів (ПД) електродуговим методом та використовувати шихтові матеріали на основі високовуглецевого ферохрому та ферохромобору із додатками феросплавів (ферокремнію, ферофосфору, феротитану та силікомарганцю), які між собою та оболонкою дроту здатні утворювати глибокі евтектики [2]. Такі покриття мають високу абразивну зносотривкість та задовільну корозійну тривкість. Однак металізаційні шари з порошкових дротів містять у своєму об’ємі до 5% наскрізних пор, що створює умови для проникнення робочого середовища (емульсії) до сталеві основи штоків. На сьогодні на підприємствах вугільної промисловості для приготування робочих емульсій гідроциліндрів використовують концентрат ФМІ-РЖ (ТУ 381011813-88) – розчиняють його у водопровідній воді жорсткістю до 17 mgl-ekv/l [3]. В шахтних умовах, коли в робочу емульсію гідроциліндра потрапляють розчинні солі та тверді частинки, збільшуючи її корозивність, спостерігаємо корозію сталі під напиленим покриттям, що спричинює його відшарування і вихід з ладу самого гідроциліндра.

Мета роботи – встановити ефективні інгібітори корозії, які б захищали сталеву основу штоків шахтних гідроциліндрів під напиленими покриттями в умовах потрапляння хлоридів у робочу емульсію ФМІ-РЖ.

**Методична частина.** Корозійно-електрохімічні властивості вуглецевої сталі 45 досліджували в 3% емульсії мастильно-охолоджувальної рідини ФМІ-РЖ (ТУ 381011813-88) у дистильованій воді з додаванням 10 g/l NaCl та органічних (триетаноламін (ТЕА), бензилбензоат (ББ)) і неорганічного (натрій силікат (НС)) інгібіторів корозії.

Характеристики корозії досліджували у потенціодинамічному режимі за використання вольтамперометричної системи СВА-1Б-М. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, робочий електрод – сталь 45, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s. Робоча площа зразка – 1 cm<sup>2</sup>. Струми корозії досліджуваних зразків розраховували екстраполяцією Тафелєвських ділянок поляризаційних кривих.

Покриви завтовшки 1,2...1,5 mm наносили серійним електродуговим металізатором ЭМ-14 з модернізованою системою розпилення на заздалегідь оброблену дробоструменевим методом поверхню як плоских, так і циліндричних зразків зі сталі 45, розпилюючи порошковий дріт 90Х17ГС діаметром 1,8 mm. Як шихтові матеріали дроту використали феросплави ферохромбору, ферохрому, хрому, ферокремнію та феромарганцю такого складу: FeSi (5 mass%), FeMn (5 mass%), ФХБ (20 mass%), Cr (30 mass%), FeCr (40 mass%). Оболонку порошкового дроту виготовляли із стрічки зі сталі 08 кп товщиною 0,4 mm і шириною 10 mm. Коефіцієнт заповнення дроту шихтою становив 26%. Режимі нанесення покривів: струм 150 А, напруга горіння дуги 32...34 V. Розпилювали ПД струменем стиснутого повітря під тиском 0,4...0,8 МПа з дистанції 150 mm. Після напилення покриви шліфували.

Для просочування пористих напилених покривів на сталі 45 на них наклеювали пластикові циліндри з робочою площею 3,26 cm<sup>2</sup>. Циліндри заповнювали 3%-ою емульсією рідини ФМІ-РЖ з додаванням інгібіторів натрію силікату та бензилбензоату у кількості 2 g/l. Просочували за кімнатної температури упродовж однієї доби. Після цього емульсією зливали, а циліндри заповнювали 3%-им розчином NaCl і здійснювали поляризаційні дослідження зразків.

Фотографували поверхню зразків після експозиції в корозивному середовищі за допомогою мікроскопа Stemi 2000.

**Результати та їх обговорення.** Поляризаційні електрохімічні дослідження середньовуглецевої сталі 45 здійснювали в 3% емульсії рідини ФМІ-РЖ у дистильованій воді з додаванням 10 g/l NaCl (рис. 1). Хлорид натрію вводили в робоче емульсійне середовище для імітації критичних умов експлуатації шахтного обладнання, зокрема контактування з мінералізованими шахтними водами [4]. Крім того, емульсія на основі концентрату ФМІ-РЖ інгібована ББ, ТЕА та НС у кількості 1 g/l.

Встановлено (рис. 1а), що після однієї доби витримки потенціал вільної корозії сталі 45 зміщується в катодну область на 50...300 mV в усіх інгібованих емульсійних середовищах порівняно з неінгібованим хлоридовмісним розчином. При цьому в інгібованих емульсіях спостерігаємо сповільнення анодної та катодної реакцій та суттєве зменшення густини струму корозії ( $i_{\text{кор}}$ ) сталі (рис. 2). Оскільки на початку випробувань на поверхні металу в інгібованих середовищах ще не утворилися продукти корозії і дифузійні обмеження катодної реакції незначні, то катодні залежності зразків сталі 45 в емульсіях з інгібіторами ББ, ТЕА та НС мають стрімкіший характер порівняно з анодними (рис. 1а).

Після тривалішої семиденної витримки в інгібованих середовищах захисний ефект стосовно сталі 45 посилюється (рис. 1б). Судячи з форми поляризаційних залежностей, тут превалює анодний контроль електрохімічної корозії металу, що можна пояснити формуванням на його поверхні силікатної захисної плівки або адсорбцією молекул ББ та ТЕА. Згідно з результатами екстраполяції Тафелєв-

ських ділянок поляризаційних кривих спеціалізованою програмою вольтамперометричної системи СВА-1БМ (рис. 2), найменші струми корозії  $i_{\text{corr}}$  спостерігаємо у водній емульсії, інгібованій НС та ББ. Вони відповідно становлять  $0,94 \cdot 10^{-3}$  та  $0,56 \cdot 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ , що відповідає приблизно двадцятикратному зменшенню  $i_{\text{corr}}$  порівняно з неінгібованим хлоридовмісним середовищем та зниженню густини струму корозії в 7 разів порівняно з емульсією рідини ФМІ-РЖ у дистильованій воді з додаванням 10 g/l хлориду натрію.

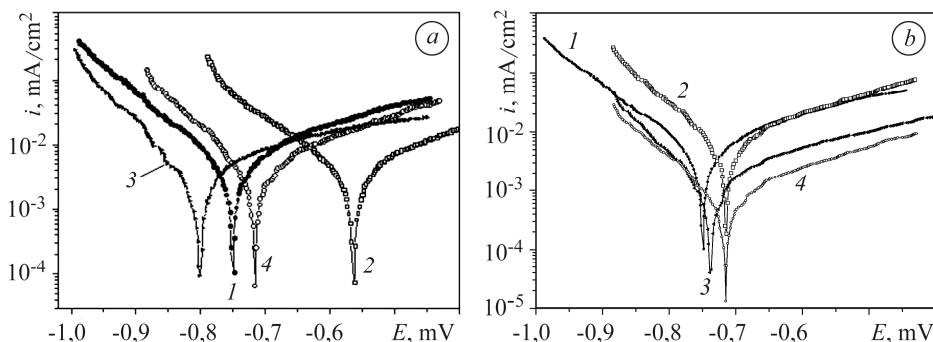


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 45 після експозиції 1 (a) та 7 days (b) у розчинах: 1 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl; 2 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l ТЕА; 3 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l НС; 4 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l ББ.

Fig. 1. Polarization curves of steel 45 after 1 (a) and 7 days (b) exposure in solutions: 1 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl; 2 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl + 1 g/l triethanolamine; 3 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl + 1 g/l sodium silicate; 4 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l benzyl benzoate.

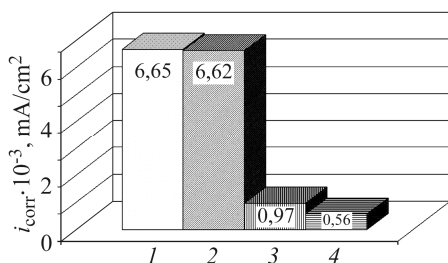


Рис. 2. Струми корозії сталі 45 після семи днів у розчинах: 1 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl; 2 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l ТЕА; 3 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l НС; 4 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 10 g/l NaCl + 1 g/l ББ.

Fig. 2. Corrosion currents of steel 45 after 7 days exposure in solutions: 1 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl; 2 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl + 1 g/l triethanolamine; 3 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl + 1 g/l sodium silicate; 4 – 3% water emulsion of ФМІ-РЖ + 10g/l NaCl + 1 g/l benzyl benzoate.

Таким чином, найефективнішими протикорозійними модифікаторами досліджуваної емульсії виявились інгібітори НС та ББ. Збільшення їх концентрації у хлоридовмісній водній емульсії з 1 до 2 g/l спричинює подальше зменшення густини струму корозії сталі 45 (табл. 1). Протикорозійний ефект за концентрації 2 g/l більший в інгібітора НС. Густина струму корозії сталі 45 в 3%-ій водній емульсії, інгібованій 2 g/l НС, зменшилася в 4 рази порівняно зі значенням  $i_{\text{corr}}$  за концентрації 1 g/l та в 30 разів відносно базової емульсії ФМІ-РЖ.

Обчислювали ступінь захисту  $Z$  для сталі 45 в інгібованих емульсіях за формулою

$$Z = [(i_1 - i_2)/i_1] \cdot 100,$$

де  $i_1, i_2$  – густина струму корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах відповідно ( $\text{mA/cm}^2$ ).

**Таблиця 1. Швидкість корозії сталі 45 в 3%-ій емульсії рідини ФМІ-РЖ з додаванням інгібітора корозії та 10 g/l хлориду натрію**

Склад емульсії	$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}, \text{mA/cm}^2$	
	одна доба	сім діб
3% емульсія ФМІ-РЖ	3,92	6,65
3% емульсія ФМІ-РЖ + 1 g/l НС	4,34	0,94
3% емульсія ФМІ-РЖ + 2 g/l НС	3,3	0,22
3% емульсія ФМІ-РЖ + 1 g/l ББ	3,68	0,56
3% емульсія ФМІ-РЖ + 2 g/l ББ	6,67	0,46

Максимальний ступінь захисту сталі 45 досягається в емульсії, інгібованій 2 g/l НС. Після семи діб витримки він досягає 97% (табл. 2).

На поверхнях зразків сталі 45, витриманих сім діб в інгібованих сполуками НС та ББ емульсіях з додаванням 10 g/l хлориду натрію, слідів корозії візуально не виявлено.

**Таблиця 2. Ступінь захисту сталі 45 в 3%-ій емульсії рідини ФМІ-РЖ з додаванням інгібітора корозії та 10 g/l хлориду натрію**

Ступінь захисту	Інгібітор			
	НС (1 g/l)	НС (2 g/l)	ББ (1 g/l)	ББ (2 g/l)
Z, %	86	97	92	93

У літературі відоме використання бензилбензоату як протикорозійного компонента захисної емульсії [5]. Однак механізм його захисної дії вивчений недостатньо. Інгібувальний ефект ББ у водній емульсії ФМІ-РЖ можна пояснити адсорбційною взаємодією його полярної молекули з поверхнею сталі. Водночас у підлученому середовищі поблизу катодних ділянок на сталі можливий гідроліз цієї сполуки з утворенням бензоату натрію за аналогією з реакцією гідроксиду зі складними ефірами [6]. Бензоат натрію є типовим карбоксилатом – сіллю карбонової кислоти. Раніше [7] пояснено захисну дію карбоксилатів формуванням ними разом з феритними іонами нерозчинних продуктів на локальних анодних ділянках оксидного шару та ущільненням цих дефектних місць. Пасивування підсилюється також внаслідок адсорбції карбоксилатів на поверхні оксидної плівки. Встановлено [8], що захист від корозії композиту на основі алюмінієвого сплаву бензоатом натрію відбувається через адсорбцію бензоат-іонів на поверхні алюмінію та їх взаємодію з іонами металу з формуванням гідрофобного шару.

Слід відзначити, що інгібітори ББ та НС принципово відрізняються за особливостями захисної дії: ББ – сполука малорозчинна у воді, яка може легко змішуватися з органічною фазою досліджуваної емульсії, НС – водорозчинний інгібітор, який не розчиняється в органічних рідинах.

Силікат натрію інгібує анодну реакцію на сталі внаслідок взаємодії іонів  $\text{SiO}_3^{-2}$  та  $\text{Fe}^{2+}$  з формуванням на анодних ділянках корозійнотривкої плівки на основі силікату заліза ( $\text{FeSiO}_3$ ) та магнетиту, як показано на рис. 3 [9]. Водночас за наявності в робочому середовищі катіонів кальцію та магнію на катодних ді-

лянках металу за присутності силікатного інгібітора можливе осадження захисної плівки на основі силікатів  $\text{CaSiO}_3$  та  $\text{MgSiO}_3$ .

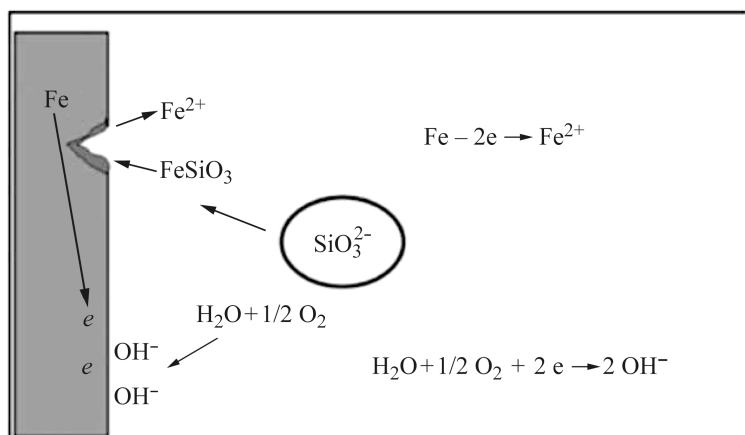


Рис. 3. Механізм захисної дії натрію силікату на сталі в корозивному розчині [9].

Fig. 3. Protective action mechanism of sodium silicate on steel in corrosion solution [9].

Далі вивчали корозійну тривкість у середовищі 3%-го розчину  $\text{NaCl}$  електродугових покривів (ЕДП) з порошкового дроту 90X17PГC, нанесених на сталь 45 та просочених 3%-ою емульсією ФМІ-РЖ без та з додаванням інгібіторів (рис. 4). Після однієї доби витримки в хлоридовмісному розчині встановлено (рис. 4*b*, табл. 3), що просочення напиленого шару емульсіями, інгібованими натрієм силікатом та бензилбензоатом, забезпечує зменшення приблизно на порядок струмів корозії системи “сталь 45–ЕДП” порівняно зі застосуванням 3%-ої емульсії ФМІ-РЖ. За семиденної експозиції (рис. 4*b*, табл. 3) при використанні інгібованих емульсій характерним є зміщення потенціалу корозії зразків з покривами в анодну зону. Це може свідчити про формування на поверхні та в порах напилених покривів під впливом інгібіторів захисних плівок, які є достатньо стійкими в агресивному хлоридовмісному середовищі. Водночас покрив, просочений вихідною емульсією, залишається електрохімічно активним, про що свідчать негативніші значення його потенціалу корозії.

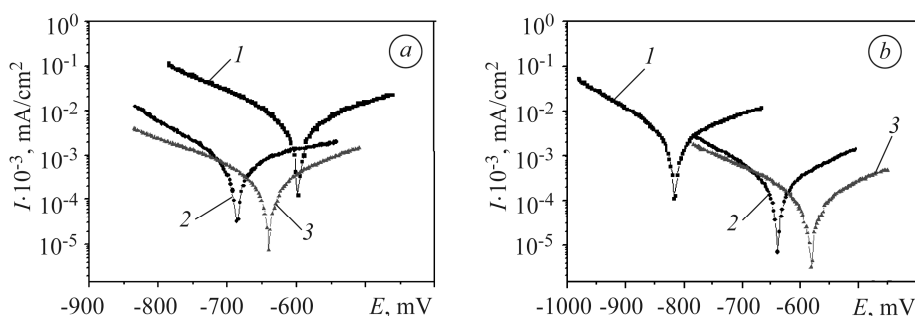


Рис. 4. Поляризаційні криві сталі 45 з електродуговим покривом з порошкового дроту 90X17PГC, просоченим емульсіями на основі рідини ФМІ-РЖ, за експозиції 1 (а) та 7 days (b) у 3%-му розчині  $\text{NaCl}$ :  
1 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ; 2 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 2 г/л НС;  
3 – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + 2 г/л ББ.

Fig. 4. Polarization curves of steel 45 with electric arc spray coating from cored wire 90X17PГC impregnated by emulsions based on liquid ФМІ-РЖ after exposure for 1 (a) and 7 days (b) in 3%  $\text{NaCl}$  solution:  
1 – 3% emulsion of ФМІ-РЖ; 2 – 3% emulsion of ФМІ-РЖ + 2 g/l sodium silicate;  
3 – 3% emulsion of ФМІ-РЖ + 2 g/l benzyl benzoate.

**Таблиця 3. Потенціали ( $E_{\text{corr}}$ ) та струми ( $i_{\text{corr}}$ ) корозії сталі 45 з електродуговим покривом порошковим дротом 90X17PГC, просоченим інгібованими емульсіями ФМІ-РЖ, в 3%-му розчині NaCl**

Показники корозії	Без інгібітора	З інгібітором (концентрація в емульсії, g/l)	
		НС (2 g/l)	ББ (2 g/l)
$\tau = 1 \text{ days}$			
$E_{\text{corr}}, \text{mV}$	-600	-690	-640
$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}, \text{mA/cm}^2$	5,1	0,79	0,24
$\tau = 7 \text{ days}$			
$E_{\text{corr}}, \text{mV}$	-816	-639	-580
$i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}, \text{mA/cm}^2$	2,3	0,25	0,1

Після 25 days експозиції сліди корозії на сталевих зразках з ЕДП в емульсіях, інгібованих силікатом та бензилбензоатом, мінімальні (рис. 5c, d), що свідчить про блокування виходу іонів заліза в розчин внаслідок формування на поверхні металу захисної плівки. Водночас на контрольному та просоченому вихідною рідиною ФМІ-РЖ зразках покривів спостерігаємо суцільну корозію (рис. 5a, b).

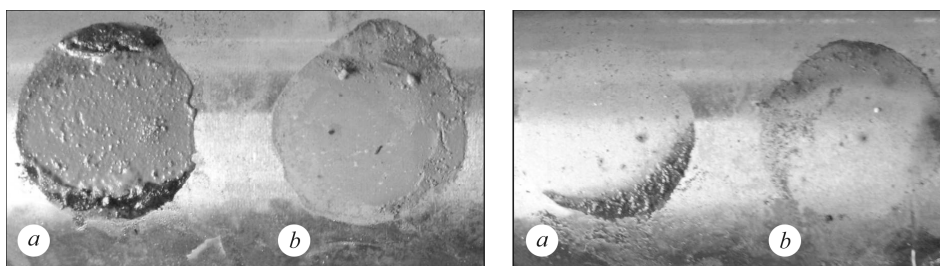


Рис. 5. Поверхня покривів з порошкового дроту 90X17PГC, просочених інгібованими емульсіями, після 25 days експозиції в 3%-му розчині NaCl: a – без просочення; b – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ; c – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + НС; d – 3% емульсія рідини ФМІ-РЖ + ББ.

Fig. 5. The surface of coatings from powder wire 90X17PГC impregnated with inhibited emulsions, after 25 days exposure in 3% solution of NaCl: a – without treatment; b – 3% emulsion of ФМІ-РЖ; c – 3% emulsion of ФМІ-РЖ + sodium silicate; d – 3% emulsion of ФМІ-РЖ + benzyl benzoate.

### ВИСНОВКИ

Встановлено можливість значного сповільнення корозійного руйнування сталі 45 в 3%-ій емульсії на основі концентрату ФМІ-РЖ, забрудненій хлорид-іонами, додаванням інгібіторів корозії – натрію силікату та бензилбензоату. Ступінь захисту металу після тижневої витримки в емульсіях з натрієм силікатом та бензилбензоатом становить 97 та 93%, відповідно.

Вперше виявлено здатність до інгібувannya корозії вуглецевої сталі бензилбензоатом в середовищі 3% емульсії рідини ФМІ-РЖ, що містила 10 g/l хлориду натрію. Інгібувальний ефект бензилбензоату можна пояснити адсорбційною взаємодією його полярної молекули з поверхнею сталі. Водночас у піддуженому середовищі поблизу катодних ділянок на сталі можливий гідроліз цієї сполуки з утворенням відомого інгібітора корозії – бензоату натрію за аналогією з реакцією гідроксиду зі складними ефірами.

Показано, що обидва інгібітори ефективно захищають від корозії систему “вуглецева сталь 45–електродуговой покрив з порошкового дроту” в середовищі 3%-го хлориду натрію за умови просочування пористого напиленого шару інгібованою емульсією.

*РЕЗЮМЕ.* Осуществляли поиск эффективных ингибиторов коррозии для защиты стальных штоков гидроцилиндров с электродуговыми покрытиями от коррозии в рабочей эмульсии ФМИ-РЖ, загрязненной хлорид-ионами. Установлено значительное замедление коррозионного разрушения стали 45 при добавлении в эмульсию натрия силиката и бензилбензоата. Ингибирующий эффект бензилбензоата можно объяснить адсорбцией его полярной молекулы на поверхности стали и образованием бензоата натрия вследствие реакции с гидроксил-ионами вблизи катодных участков. Оба ингибитора эффективно защищают от коррозии систему “углеродистая сталь 45–электродуговое покрытие из порошковой проволоки” в среде 3%-го хлорида при просачивании пористого напыленного слоя ингибированной эмульсией.

*SUMMARY.* The effective corrosion inhibitors for protection of arc sprayed steel rods of mine hydraulic cylinders in working emulsion ФМИ-РЖ contaminated with chloride ions were searched. Significant corrosion inhibition of steel 45 was established by adding sodium silicate emulsion and benzyl benzoate to the emulsion. Inhibiting effect of benzyl benzoate can be explained by its polar molecule adsorption on the steel surface and formation of sodium benzoate as a result of reaction with hydroxyl ions near cathode areas. Both inhibitors provide effective corrosion protection for the system “carbon steel 45–powder wire arc sprayed coating” in 3% sodium chloride solution after impregnation of porous coating with inhibited emulsion.

1. Голякевич А., Орлов Л., Похмурська Г. Наплавлення штоків гідроциліндрів шахтного обладнання // Тези доп. 11-го Міжнар. симп. україн. інженерів-механіків у Львові. – Львів, 2013. – С. 185.
2. Розробка комплексного методу нанесення зносостійкого та корозійностійкого шару на штоки гідроциліндрів шахтного, гірничодобувного та комунального обладнання методами газотермічного напилення та наплавлення / В. І. Похмурський, М. М. Студент, І. М. Зінь, Т. Р. Ступницький, В. М. Гвоздецький, Я. Я. Сірак, М. Б. Тимусь // Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин: 36. наук. статей. – К.: Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона НАН України, 2015. – С. 184–190.
3. Финкельштейн З. Л. Требувание к эмульсиям шахтных гидравлических крепей и их реализация // Вісник НТУ України “Київський політехнічний інститут”: Сер. Машинобудування. – 2007. – № 52. – С. 303–306.
4. Горная энциклопедия / Под ред. Е. А. Козловский. Ред. кол.: М. И. Агошков, К. К. Арбиев и др. – М.: Советская энциклопедия, 1991. – 5. – 542 с.
5. Патент USA № 3738851 А, МПК C10G73/40. Wax Emulsion / W. H. Jarvis. – Опубл. 12.06.1973.
6. Тюкавина Н. А., Бауков Ю. И. Биорганическая химия. – М.: Медицина, 1991. – 264 с.
7. Rammelt U., Koehler S., and Reinhard G. Electrochemical characterisation of the ability of dicarboxylic acid salts to the corrosion inhibition of mild steel in aqueous solutions // Corrosion Science. – 2011. – 53. – P. 3515–3520.
8. Inhibitor effects of sodium benzoate on corrosion resistance of Al6061-B4C composites in NaCl and H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> solutions / A. Rafi-ud-din, Q. Shafqat, MShahzad, E. Ahmad, Z Asghar, N. Rafiq, A. Qureshi, W. Syed, and R. Pasha // Materials Research Express. – 2016. – 3, № 12. – P. 126501.
9. The use of sodium silicate as a corrosion inhibitor in a saline drilling fluid: a nonaggressive option to the environment / F. B. Mainier, A. A. M. Figueiredo, A. E. R. de Freitas, A. Armando M. de Alencar Junior // J. of Environmental Protection. – 2016. – 7. – P. 2025–2035.

Одержано 26.09.2016