

УДК 620.193.2

Натурные испытания эффективности камерного ингибитора при защите металлов в тропиках

А.Ю. Лучкин,¹ О.А. Гончарова,^{1*} Та Тху Чанг,² С.Г. Губин,³
С.В. Бельский,³ Н.Н. Андреев¹ и В.А. Карпов³

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д.31/4, 119071, Москва, Россия,

²Совместный Российско-Вьетнамский Тропический научно-исследовательский и технологический центр, Ул. Нгуен Ван Хуен, д.63, Нгуа До, Кау Зай, г. Ханой. Ханой,
Социалистическая Республика Вьетнам

³ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский пр., д. 33, 119071, Москва, Россия

*E-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Аннотация

Приведены результаты натурных испытаний эффективности смесового камерного ингибитора (смесь октадециламина и бензотриазола) при защите металлов в тропиках. Показано, что камерная обработка металлов этой смесью с упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты:

- обеспечивает полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, морском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев;
- обеспечивает полную защиту стали во влажном и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев и в морском тропическом климате на срок до 3 месяцев.

Ключевые слова: атмосферная коррозия, парофазные ингибиторы коррозии, камерные ингибиторы коррозии, тропический климат, натурные коррозионные испытания.

Поступила в редакцию 12.05.2023 г.; После доработки 12.05.2023 г.; Принята к публикации 12.05.2023 г.

Введение

Для борьбы с атмосферной коррозией металлоизделий при их межоперационном хранении и/или транспортировке используют так называемые средства временной защиты [1–2]. Среди них простотой применения, надежностью и экономичностью выделяются парофазные ингибиторы коррозии – летучие (ЛИК) или камерные (КИН).

ЛИК – ингибиторы с высокой упругостью пара. Их применение оправдано

фактически всегда, когда есть возможность герметизации защищаемого пространства. Испаряясь при температуре окружающей среды, ЛИК насыщают его, в виде паров достигают металла, адсорбируются на его поверхности и формируют тончайшие защитные пленки. Такие пленки находятся в равновесии с внутренней атмосферой защищаемого объема. При разгерметизации ЛИК постепенно испаряются из него и с поверхности металлов. Это, спустя определенное время, приводит к нарушению защиты [3–18]. Поэтому совместную герметичную упаковку источника ингибитора и металлоизделий необходимо поддерживать на весь срок консервации. Это не всегда удобно на практике и является недостатком ЛИК.

Этого недостатка лишены КИН, обладающие в обычных условиях низким давлением паров. Консервация ими сводится к кратковременной выдержке металлоизделий в замкнутом объеме (камере) при повышенной температуре, когда упругость пара многократно возрастает. За время такой камерной обработки (КО) КИН, как и ЛИК, насыщают объем камеры и формируют на металле наноразмерные адсорбционные слои. Однако, в отличие от ЛИК, адсорбционные слои КИН стабильны при разгерметизации системы и с поверхности, фактически, не улетучиваются [19–21].

Перспективность камерного варианта парофазной защиты металлов продемонстрирована в [19–25]. Наибольший потенциал практического применения имеют универсальные КИН, защищающие не один, а несколько металлов. К ним относится смесь октадециламина и бензотриазола. В ходе лабораторных испытаний этот ингибитор продемонстрировал высокие защитные свойства в отношении стали, меди, латуни и несколько меньшие в отношении цинка. Лабораторные исследования были подтверждены натурными испытаниями на Московской коррозионной станции [23–24].

В данной работе оценивалась возможность защиты стали, меди, латуни и оцинкованной стали в условиях тропического климата Вьетнама, где коррозивность атмосферы особенно велика.

Методика эксперимента

Все использованные в работе реактивы были категории «хч».

Для испытаний использовали плоские образцы размером 50×30×3 мм из стали Ст3 (ГОСТ 380), меди М1 (ГОСТ 859), латуни Л90 (ГОСТ 859) и изготовленной в лабораторных условиях оцинкованной стали Ц12. Для крепления в камерах в образцах были просверлены отверстия диаметром 3 мм.

Образцы Ст3, М1 и Л90 зачищали абразивными кругами с зернистостью Р-240–Р-1000.

Цинковое покрытие на стали формировали в электролите состава:

цинк хлористый – 40–50 г/л;

калий хлористый – 210–230 г/л;

кислота борная – 15–25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31А – 18–25 г/л;

блескообразующая добавка Экомет цинк 31Б – 18–25 г/л

при комнатной температуре Рабочая плотность тока составляла 1,5 А/дм². Время цинкования – 20 минут. При этом толщина цинкового покрытия была 12–15 мкм.

Обработанные описанными выше способами образцы металлов обезжировали ацетоном и сутки держали в эксикаторе над сухим силикагелем. После этого их подвешивали на нейлоновых нитях в стеклянные ячейки – камеры емкостью 0,6 л. На дно камер помещали навески (1 г) смеси бензотриазола и октадециламина. Соотношение компонентов в смеси 1:1 по массе. В каждой камере находились образцы одного материала.

Камеры герметично закрывали и помещали на 1 ч в сушильный шкаф SNOL 50/350, нагретый до температуры 100°C для КО меди и оцинкованной стали и 120°C в случае стали и латуни. Продолжительность КО составляла 1 ч.¹ После экспозиции в сушильном шкафу сосуды извлекали, остужали до комнатной температуры и вынимали образцы. Их сутки выдерживали при комнатных условиях, после чего упаковывали в пакеты из полиэтиленовой пленки толщиной 80 мкм с ZipLock замком. В каждый пакет помещали по одному образцу.

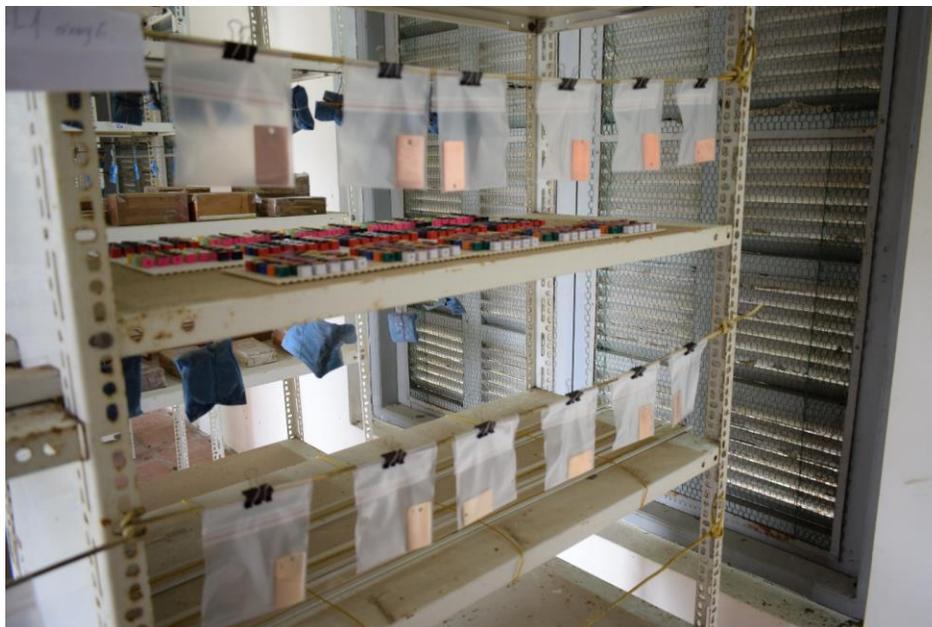


Рисунок 1. Размещение образцов исследуемых металлов в жалюзийном хранилище на КИС

Пакеты подвешивали на стендах в жалюзийных хранилищах на испытательных

¹ По данным [19, 21–24] в этих условиях на образцах металлов формируются адсорбционные пленки ингибитора с наилучшими защитными свойствами.

станциях (Рисунок 1). Таким же образом упаковывали контрольные образцы металлов, не подвергавшиеся КО.

Коррозионную стойкость образцов оценивали в ходе 5 независимых для каждого материала и способа подготовки опытов на коррозионных испытательных станциях (КИС) Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (Таблица 1).

Таблица 1. Расположение КИС и краткая характеристика условий испытаний

КИС	Расположение КИС	Атмосфера по ГОСТ 9.039-74	Климат
Хоа Лак	г. Ханой	условно-чистая	влажный тропический
Дам Бай	г. Нячанг, остров Че	приморская	морской тропический
Кон Зо	г. Хошимин	приморская с высоким содержанием хлоридов	приморский тропический

Продолжительность испытаний составляла 9 месяцев. Осмотр образцов проводили раз в 3 месяца. В ходе осмотров фиксировали:

- время до появления первых коррозионных поражений на поверхности металлических образцов;
- характер коррозионных поражений поверхности металлических образцов;
- площадь коррозионных поражений металлических образцов.

На основании данных о площади коррозионных поражений определяли балл коррозионной стойкости образцов по ГОСТ 9.311 (Таблица 2).

Таблица 2. Оценочный балл коррозионной стойкости металлов при различных площадях коррозионных поражений.

Площадь коррозионных поражений, %	Балл
0	10
0–0,20	9
0,20–0,45	8
0,45–1,00	7
1,00–2,24	6
2,24–5,00	5
5,00–11,20	4
11,20–25,00	3
25,00–56,00	2
56,00–100,00	1

Результаты эксперимента

Результаты оценки коррозионной стойкости образцов приведены в Таблице 3.

Таблица 3. Коррозионная стойкость металлов при испытаниях на КИС.

Металл	Подготовка металла	Время экспозиции, мес.	Состояние образцов после испытаний на КИС:		
			Хоа Лак	Дам Бай	Кон Зо
Ст3	Без КО	3	8	9	10
		6	8	7	10
		9	8	6	10
	КО	3	10	10	10
		6	10	9	10
		9	10	7	10
М1	Без КО	3	9	9	9
		6	9	8	9
		9	9	7	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10
Л90	Без КО	3	10	10	10
		6	10	9	9
		9	10	8	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10
Ц12	Без КО	3	7	9	10
		6	6	9	8
		9	5	8	8
	КО	3	10	10	10
		6	10	10	10
		9	10	10	10

Фотографии образцов (контрольных и обработанных КИН) после 9 месяцев

испытаний на КИС Хоа Лак приведены на Рисунке 2.

Образцы стали, не подвергавшиеся КО начинали корродировать уже спустя 3 месяца экспозиции на стенде. Коррозия была локализована вблизи отверстий и по краям пластинок и имела вид отдельных рыжих пятен и полос. Состояние образцов оценивалось 8 баллами. При увеличении времени экспозиции стали в коррозивных условиях до 6 и 9 месяцев площадь прокорродировавшей поверхности фактически не менялась.

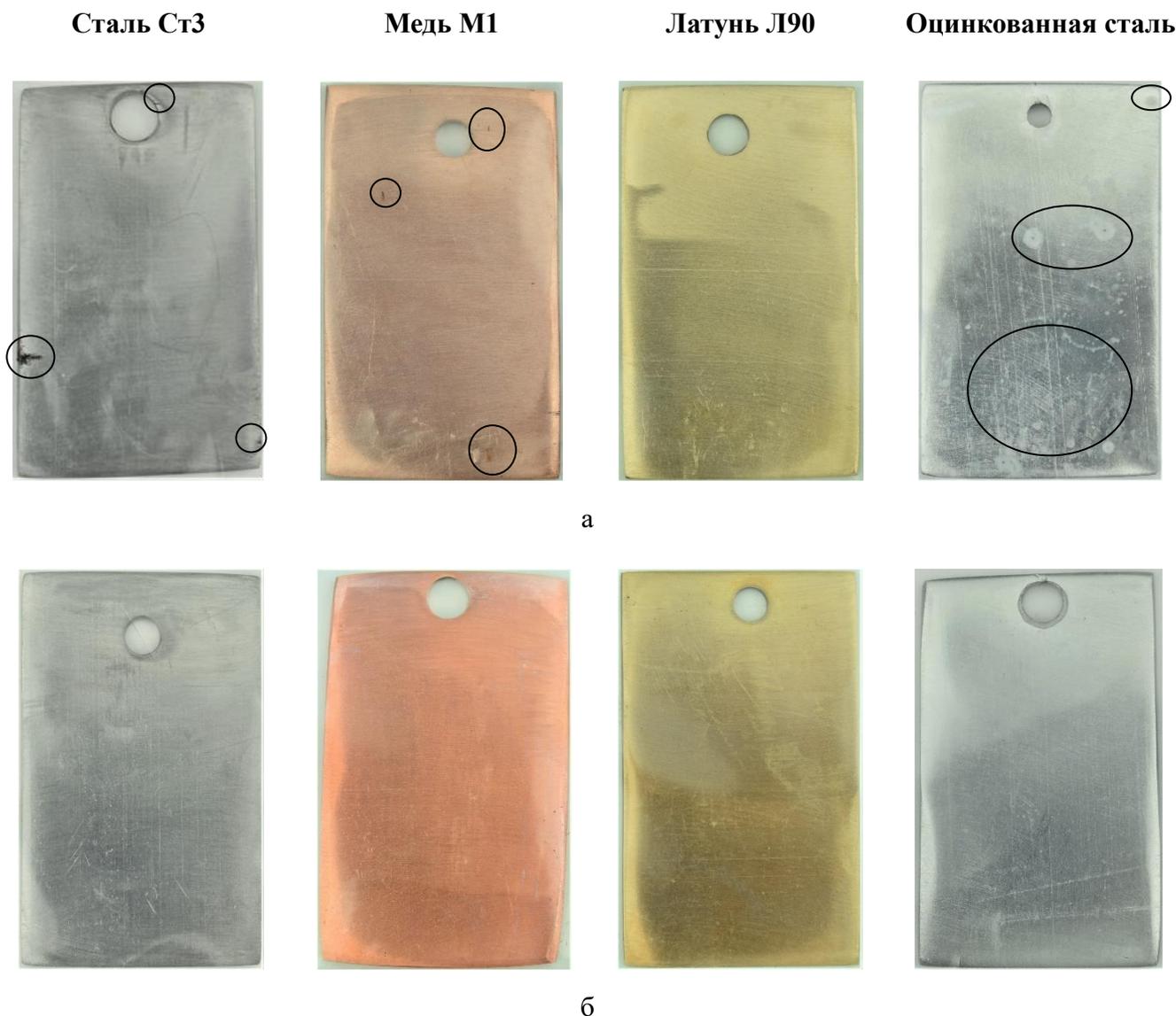


Рисунок 2. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9 месяцев экспозиции на КИС Хоа Лак

Первые коррозионные поражения (отдельные черные точки) на контрольных образцах меди, не подвергавшихся КО, появлялись после 3 месяцев экспозиции. Однако, за все 9 месяцев экспозиции ни их число, ни площадь существенно не

увеличились. Состояние образцов оценивалось 9 баллами.

На контрольных образцах латуни за 9 месяцев экспозиции на КИС признаков коррозии обнаружено не было.

Покрытие контрольных образцов оцинкованной стали разрушалось достаточно интенсивно. Уже через 3 месяца выдержки на КИС на их поверхности можно было видеть довольно большие очаги «белой» коррозии, характерной для цинка. Состояние образцов – 7 балла. Дальнейшая экспозиция в условиях эксперимента сопровождалась ростом площади коррозионных поражений цинкового покрытия. При этом оценочный балл состояния поверхности снижался до 6 за 6 месяцев испытаний и до 5 за 9 месяцев.

КО полностью предотвращала коррозию изученных материалов на протяжении всего времени выдержки на КИС Хоа Лак.

Фотографии контрольных образцов и образцов, обработанных КИН, после 9 месяцев испытаний на КИС Дам Бай приведены на Рисунке 3.

Коррозивность атмосферы на этой станции в отношении образцов, не подвергавшихся КО, была выше, чем в случае КИС Хоа Лак в отношении всех исследованных материалов, кроме оцинкованной стали.

На стали коррозию образцов (бурые точки и небольшие пятна) фиксировали уже во время первого осмотра. Со временем число и площадь коррозионных поражений увеличивались. Если после 3 месяцев выдержки оценочный балл состояния поверхности составлял 9, то после 6 месяцев испытаний он снижался до 7, а после 9 – до 6.

Как и для стали, первые признаки коррозии меди можно было видеть уже через 3 месяца после начала испытаний. Коррозионные поражения имели вид темных точек и пятен. Их площадь возрастала в ходе испытаний. Состояние образцов характеризовалось 9, 7 и 6 баллами для 3, 6 и 9 месяцев испытаний соответственно.

На латуни коррозия появлялась позднее, чем на меди. Первые коррозионные поражения были заметны лишь при втором осмотре образцов (6 месяцев). Коррозионное состояние образцов оценивалось при этом 9 баллами. Со временем коррозия развивалась. Состояние образцов к концу эксперимента составляло 8 баллов.

Во время первых двух осмотров на оцинкованной стали наблюдалась незначительная (9 баллов) «белая» коррозия. При финальном осмотре коррозионное состояние образцов было 8 баллов.

КО обеспечивала полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали на все время испытаний. На стали КО тормозила появление и развитие коррозии. Время до появления на ней первых коррозионных очагов составляло 6 месяцев. Состояние поверхности после 6 и 9 месяцев испытаний характеризовалось 9 и 7 баллами, соответственно.



Рисунок 3. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9х месяцев экспозиции на КИС Дам Бай.

Фотографии контрольных образцов и образцов, обработанных КИН, после 9 месячных испытаний на КИС Кон Зо приведены на Рисунке 4.

Контрольные образцы стали за время испытаний коррозии не подвергались.

На меди темные точки и пятна, незначительные по площади (9 баллов) появлялись спустя 3 месяца испытаний. Во время второго и финального осмотра

коррозионное состояние образцов оценивалось 9 и 8 баллами. Характер коррозии при этом не менялся.

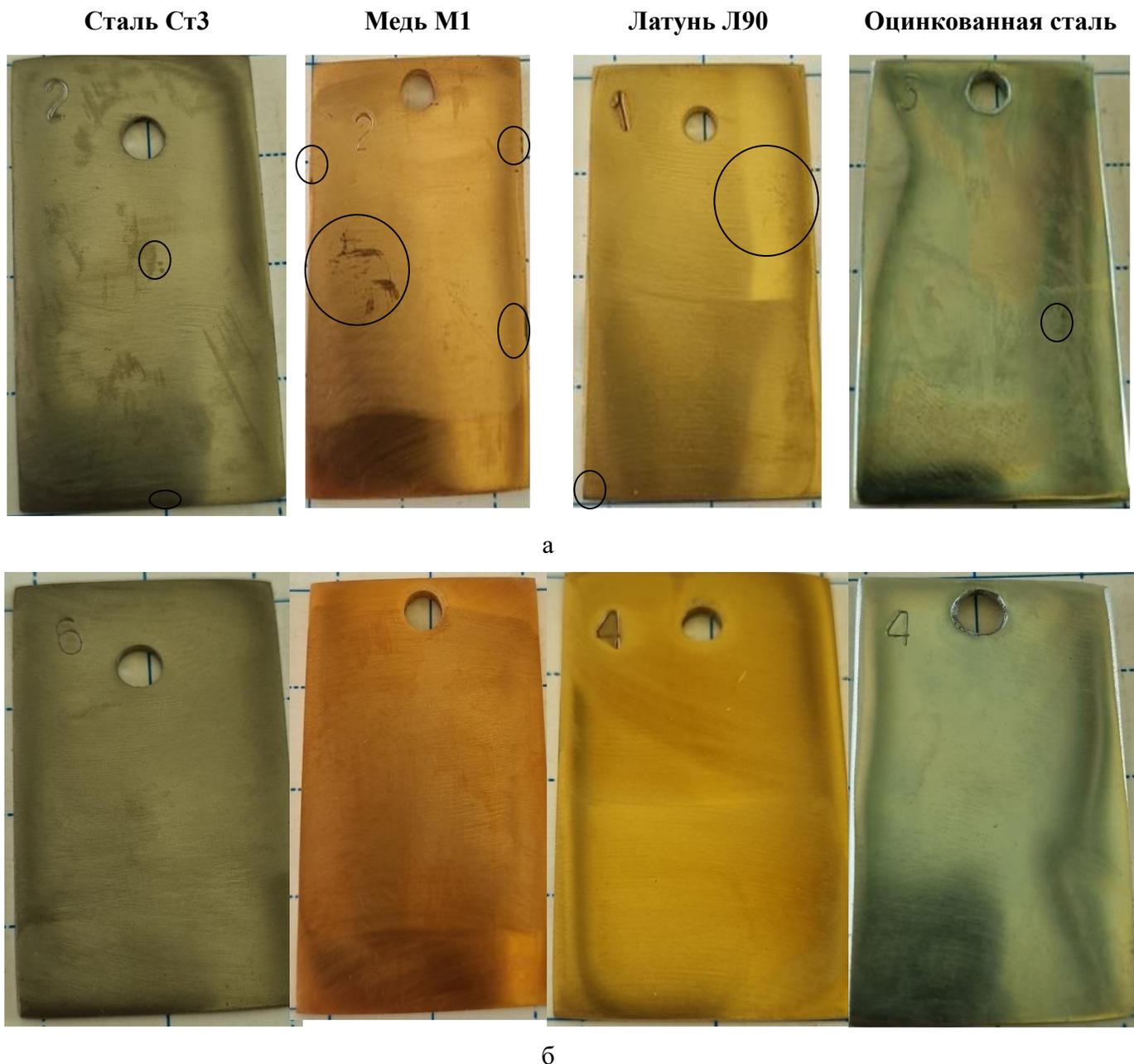


Рисунок 4. Внешний вид контрольных образцов металлов (а) и образцов, подвергавшихся КО (б) после 9 месяцев экспозиции на КИС Кон Зо.

Латунь начинала корродировать после 6 месяцев экспозиции на КИС. На ее поверхности появлялись незначительные по площади черные точки (9 баллов). Их число и площадь при дальнейшей выдержки в коррозионной атмосфере незначительно возрастали (8 баллов).

Инкубационный период появления белой коррозии на контрольных образцах оцинкованной стали составлял, как и в случае латуни 6 месяцев. При этом оценочный балл состояния поверхности был 9. Площадь коррозионных пятен увеличивалась со временем. По окончании экспозиции состояние поверхности характеризовалось 8 баллами.

КО в парах ингибитора обеспечивало полную защиту изученных металлов на все время испытаний.

Заключение

Натурные коррозионные испытания свидетельствуют, что КО металлов парами смеси октадециламина и бензотриазола с упаковкой обработанных образцов в полиэтиленовые пакеты:

- обеспечивает полную защиту меди, латуни и оцинкованной стали во влажном, морском и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев;
- обеспечивает полную защиту стали во влажном и приморском тропическом климате на срок до 9 месяцев и в морском тропическом климате на срок до 3 месяцев.

Литература

1. ГОСТ 9.014-78 ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита. Общие требования.
2. А.А. Михайлов, Ю.М. Панченко и Ю.И. Кузнецов, *Атмосферная коррозия и защита металлов*. – Тамбов: изд-во Першина, 2016, 555 с.
3. E. Vuorinen, E. Kálmán and W. Focke, Introduction to Vapour Phase Corrosion Inhibitors in Metal Packaging, *Surf. Eng.*, 2004, 20(4), 281–284. doi: [10.1179/026708404225016481](https://doi.org/10.1179/026708404225016481)
4. Zhenyu Chen, Ling Huang, Guoan Zhang, Yubing Qiu and Xingpeng Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corros. Sci.*, 2012, 65, 214–222. doi: [10.1016/j.corsci.2012.08.019](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.019)
5. S. Zehra, M. Mobin and R. Aslam, 3–Corrosion inhibitors: an introduction, *Fundamentals and Industrial Applications*, 2022, 47–67. doi: [10.1016/B978-0-323-85405-4.00022-7](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85405-4.00022-7)
6. A.H. Al-Moubaraki and I.B. Obot, Top of the line corrosion: causes, mechanisms, and mitigation using corrosion inhibitors, *Arabian J. Chem.*, 2021, 14, 103–116. doi: [10.1016/j.arabjc.2021.103116](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103116)
7. Y. Amani, A. Mohammady and H. Rauofi, Volatile Corrosion Inhibitors Polymer Films, *Polymerization*, 2018, 8(2), 29–39. doi: [10.22063/BASPARESH.2018.2003.1376](https://doi.org/10.22063/BASPARESH.2018.2003.1376)
8. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. 1. Vaporization, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 1, 16–25. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-1-016-025](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-1-016-025)
9. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile inhibitors of metal corrosion. II. Interaction of systems being protected with the environment and corrosion prevention conditions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2012, 2, 146–153. doi: [10.17675/2305-6894-2012-1-2-146-153](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2012-1-2-146-153)
10. N.N. Andreev and Yu.I. Kuznetsov, Volatile Inhibitors of Metal Corrosion. III Principles and methods of efficiency estimation, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2013, 1, 39–52. Doi: [10.17675/2305-6894-2013-2-1-039-052](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2013-2-1-039-052)
11. S. Gangopadhyay and P.A. Mahanwar, Recent developments in the volatile corrosion inhibitor (VCI) coatings for metal: a review, *J. Coat. Technol. Res.*, 2018, 15, 789–807. doi: [10.1007/s11998-017-0015-6](https://doi.org/10.1007/s11998-017-0015-6)
12. B. Valdez, M. Schorr, N. Cheng, E. Beltran and R. Salinas, Technological applications of volatile corrosion inhibitors, *Corros. Rev.*, 2018, 36(3), 227–238. doi: [10.1515/correv-2017-0102](https://doi.org/10.1515/correv-2017-0102)
13. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and L.G. Knyazeva, Universality of Volatile Corrosion Inhibitors in Terms of Agricultural Production Requirements, *Russ. Agricult. Sci.*, 2019, 45, 307–311. doi: [10.3103/S1068367419030182](https://doi.org/10.3103/S1068367419030182)

-
14. Y.I. Kuznetsov, N.N. Andreev and A.I. Marshakov, Physicochemical Aspects of Metal Corrosion Inhibition, *Russ. J. Phys. Chem.*, 2020, 94, 505–515. doi: [10.1134/S0036024420030152](https://doi.org/10.1134/S0036024420030152)
 15. N. Cheng and B. Valdez Salas, Optimization and characterisation of commercial water-based volatile corrosion inhibitor, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2019, 8(2), 366–386. doi: [10.17675/2305-6894-2019-8-2-16](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2019-8-2-16)
 16. J. Brekan, K. Lanzo and T. Kovacs-Taborda, Volatile Corrosion Inhibitor (VCI) Testing – Pitfalls and Surprises in Routine Test Methods, CORROSION 2021, Virtual, April 2021.
 17. Z. Belarbi, B. George, N. Moradighadi, D. Young, S. Nestic, M. Singer and R.P. Nogueira, Volatile Corrosion Inhibitor for Prevention of Black Powder in Sales Gas Pipelines, CORROSION 2018, Phoenix, Arizona, USA, April 2018.
 18. O. Seckin and Na Qi, Processing Temperatures & Mass Loss of Vapor Corrosion Inhibitors, CORROSION 2021, Virtual, April 2021.
 19. O.A. Goncharova, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Protection of copper by treatment with hot vapours of octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and their mixtures, *Mater. Corros.*, 2019, 70, 161–168. doi: [10.1002/maco.201810366](https://doi.org/10.1002/maco.201810366)
 20. A.Y. Luchkin, O.A. Goncharova, I.A. Arkhipushkin, N.N. Andreev and Y.I. Kuznetsov, The effect of oxide and adsorption layers formed in 5-chlorobenzotriazole vapors on the corrosion resistance of copper, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 2020, 117, 231–241. doi: [10.1016/j.jtice.2020.12.005](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.12.005)
 21. O.A. Goncharova, A.Yu. Luchkin, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, N.P. Andreeva and S.S. Vesely, Octadecylamine, 1,2,3-benzotriazole and a mixture thereof as chamber inhibitors of steel corrosion, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 2, 203–212. [10.17675/2305-6894-2018-7-2-7](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-2-7)
 22. O.A. Goncharova, Yu.I. Kuznetsov, N.N. Andreev, A.Yu. Luchkin, N.P. Andreeva and D.S. Kuznetsov, A new corrosion inhibitor for zinc chamber treatment, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2018, 7, 340–350. doi: [10.17675/2305-6894-2018-7-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2018-7-3-5)
 23. A.Y. Luchkin, O.A. Goncharova, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, Y.I. Kuznetsov and N.N. Andreev, Mutual Effects of Components of Protective Films Applied on Steel in Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2021, 14, 7181. doi: [10.3390/ma14237181](https://doi.org/10.3390/ma14237181)
 24. O.A. Goncharova, A.Y. Luchkin, N.P. Andreeva, V.E. Kasatkin, S.S. Vesely, N.N. Andreev and Y.I. Kuznetsov, Mutual Effect of Components of Protective Films Applied on Copper and Brass from Octadecylamine and 1,2,3-Benzotriazole Vapors, *Materials*, 2022, 15, 1541. doi: [10.3390/ma15041541](https://doi.org/10.3390/ma15041541)

-
25. H.-L. Zhang, D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, Y.-Y. Liu, H.-B. Yan, S.-L. Wei and T.-F. Ma, Vapor phase assembly of benzotriazole and octadecylamine complex films on aluminum alloy surface, *J. Coat. Technol. Res.*, 2021, 18, 435–446. doi: [10.1007/s11998-020-00405-5](https://doi.org/10.1007/s11998-020-00405-5)

Field tests of the efficiency of a chamber inhibitor in the protection of metals in the tropics

**A.Yu. Luchkin,¹ O.A. Goncharova,^{1*} T.T. Trang,² S.G. Gubin,³
S.V. Bel'skii,³ N.N. Andreev¹ and V.A. Karpov³**

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31/4, 119071 Moscow, Russian Federation*

²*Institute of Tropical Durability, Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center, 63 Nguyen Van Huyen, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

³*A.N. Severtsov Institute of Ecology and Evolution of the Russian Academy of Sciences Leninsky pr. 33, 119071 Moscow, Russian Federation*

*e-mail: goncharova_oa@inbox.ru

Abstract

The results of field tests of the effectiveness of a mixed chamber inhibitor (a mixture of octadecylamine and benzotriazole) for the protection of metals in the tropics are presented. It is shown that the chamber treatment of metals with this mixture with the packaging of processed samples in plastic bags:

- provides full protection of copper, brass and galvanized steel in humid, marine and coastal tropical climates for up to 9 months;
- provides full protection of steel in humid and coastal tropical climates for up to 9 months and in marine tropical climates for up to 3 months.

Keywords: *atmospheric corrosion, vapor phase corrosion inhibitors, chamber corrosion inhibitors, tropical climate, in situ corrosion tests.*