

УДК 621.796

**ОЦЕНКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СОВРЕМЕННЫХ
УПАКОВОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕТАЛЛОПРОДУКЦИИ****Коляда Л.Г., Чупрова Л.В., Варламов И.С.***ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: lvch67@mail.ru*

Металлические изделия при транспортировке, хранении и эксплуатации подвергаются коррозии. Инновационными методами защиты металлопродукции от коррозии в период её транспортировки и хранения является использование упаковочных материалов, содержащих ингибиторы коррозии. В статье представлен обзор современных упаковочных материалов для упаковки металлических изделий. Дается характеристика упаковочных материалов на основе бумаги и ингибированные плёнками. Показано, что полимерные ингибированные пленки обладают безусловными преимуществами перед противокоррозионными покрытиями и смазками. Приведены стандарты и методики для оценки антикоррозионных свойств упаковочных материалов.

Ключевые слова: металлопродукция, коррозия, упаковочные материалы на основе бумаги, ингибиторы коррозии, полимерные плёнки, комбинированные материалы

**ASSESSMENT OF ANTICORROSIVE PROPERTIES MODERN PACKING
MATERIALS FOR STEEL PRODUCTS****Kolyada L.G., Chuprova L.V., Varlamov I.S.***Federal state budget educational institution of higher education «Magnitogorsk state technical university
named after G.I. Nosov», Magnitogorsk, e-mail: lvch67@mail.ru*

Metal products during the transporting, storage and operation are exposed to corrosion. Innovative methods of protection of steel products from corrosion during its transportation and storage is use of the packing materials containing inhibitors of corrosion. The review of modern packing materials is presented in article for packing of metal products. The characteristic of packing materials on the basis of paper and inhibited is given by films. It is shown that polymeric inhibited films обладают unconditional advantages before proktivokorroziionny coverings and greasings. Standards and techniques for an assessment of anticorrosive properties of packing materials are provided.

Keywords: steel products, corrosion, packing materials on the basis of paper, corrosion inhibitors, the polymeric films, the combined materials

Металлические изделия при транспортировке, хранении и эксплуатации подвергаются коррозии. По оценкам экспертов [10] в Российской Федерации ежегодные потери металлов из-за их коррозии составляют до 12% общей массы металлофонда, что соответствует утрате до 30% ежегодно производимого металла. Кроме прямых потерь существуют еще большие косвенные потери, связанные с простоями оборудования из-за аварий и расходами на ликвидацию последствий аварий.

В последние годы проблема защиты металлов от атмосферной коррозии встала особенно остро в связи с расширением экспорта металлопродукции. В ряде случаев транспортирование продукции происходит в открытых полувагонах или морским путём через районы с влажным тропическим климатом.

При относительной влажности воздуха 60-70% начинается конденсация влаги и на поверхности металла появляется адсорбционная плёнка воды. При толщине слоя влаги в несколько молекулярных слоёв кислород практически беспрепятственно проникает через нее к металлической поверхности.

В этих условиях реализуется электрохимический механизм коррозии, протекающий со значительной скоростью [6, 9]. Загрязнение атмосферы газами SO_2 , H_2S , Cl_2 , NH_3 резко ускоряет коррозию [9].

Одним из основных способов защиты металла от коррозии является использование ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это химические соединения, которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента. Действие ингибиторов обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора или образования с катионами металла труднорастворимых соединений.

Один из наиболее перспективных классов ингибиторов коррозии – летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) [1]. Испаряясь, ЛИК адсорбируются на поверхности металла, насыщают конденсированные фазы и обеспечивают надежную защиту металлоизделия. ЛИК эффективны в том случае, когда достигается герметизация металлоизделия и исключается возможность утечки

ЛИК из замкнутого пространства в окружающую среду.

Использование ингибиторов коррозии в составе упаковочных материалов (бумаг и пленок) стало необходимым атрибутом защиты металлопродукции от атмосферной коррозии при ее хранении и транспортировке. В настоящее время ингибиторы коррозии применяются вместе с полимерными пленками, специальными бумагами и др.

Первые ингибированные бумаги появились в середине 80-х годов прошлого века, что явилось значительным достижением в области противокоррозионной защиты. В Российской Федерации действует ГОСТ 16295-93 «Бумага противокоррозионная». Согласно этому ГОСТу ассортимент бумаг довольно обширный. В качестве основы применяется бумага с высокой степенью проклейки, так как она подвергается обработке водными растворами или суспензиями ингибиторов и не должна размокать в процессе обработки. Растворимые в воде ингибиторы наносятся на бумагу-основу методом пропитки. Нерастворимые ингибиторы наносятся на одну сторону бумаги в виде суспензии вместе со связующими на машинах для покрытия бумаги. В качестве связующего в основном применяют латекс синтетического каучука или смесь латекса и метилцеллюлозы. Основные показатели качества антикоррозионных бумаг по ГОСТ 16295-93 – это масса ингибитора в бумаге площадью 1 м² (г), влажность (%), паропроницаемость за 24 ч. (г/м²), относительное удлинение в машинном направлении (%).

Однако применение таких бумаг выявило ряд проблем, связанных с особенностями бумаги: во-первых, наблюдается такое явление, как высаливание ингибитора на поверхности бумаги. Это приводит к большим потерям ингибитора, ухудшению эксплуатационных характеристик упаковочных бумаг и условий труда. Во-вторых, бумага довольно сильно абсорбирует влагу, что приводит к возникновению питтинговой коррозии в местах контакта бумаги с поверхностью металла. В-третьих, сравнительно низкие деформационно-прочностные свойства исключили возможность применения этих бумаг для механизированной упаковки металлопродукции. В силу перечисленных обстоятельств большинство предприятий, выпускающих металлопродукцию, отказались от использования данных антикоррозионных бумаг.

В последние годы в связи с расширением экспорта резко возросли требова-

ния к качеству и, соответственно, упаковке металлопродукции, что обусловило поиск более совершенных упаковочных материалов. В настоящее время для упаковки крупногабаритной металлопродукции широко используют комбинированные материалы, которые представляют собой слой крепированной бумаги, ламинированный полиэтиленом [2, 8]. Крепированная бумага выполняет функции носителя ингибитора коррозии, печатной информации, поглотителя влаги, защищает от механических повреждений. Креп увеличивает деформационные свойства бумаги, что позволяет использовать ее на механизированных и автоматизированных агрегатах. Полимерное покрытие предохраняет от неблагоприятных атмосферных воздействий и служит барьером для удержания в упаковке ингибиторов коррозии. Для повышения прочностных свойств упаковочная бумага армируется полимерными нитями. Подобные материалы широко используются для упаковки стальных рулонов, пачек стальных листов, проволоки.

Российский рынок упаковочных комбинированных материалов представлен, в основном, зарубежными производителями, но в последнее время появились упаковочные бумаги отечественного производства. ОАО «Волжский НИИ ЦБП» выпускает бумагу крепированную с полиэтиленовым покрытием по ТУ ОП 5453-040-00281097-2003 марки БКПЭ-130. ЗАО «ПП ТехноХим» (г. Магнитогорск) наладило выпуск бумаги крепированной упаковочной с ламинированным покрытием (ТУ 5453-008-51463635-05), а также бумаги ламинированной ингибированной крепированной «БЛИК» (ТУ 5453-010-51463635-07). Летучий ингибитор – смесь нитрита натрия и уротропина (1:1). По требованию заказчика упаковочная бумага может быть армирована полипропиленовым полотном. ОАО «ТЕХНИЧЕСКАЯ БУМАГА» (Ярославская обл.) выпускает ряд упаковочных антикоррозионных бумаг по ГОСТ 16295-93 (УНИ 22-80 и МБГИ 8-40), а также бумагу упаковочную ламинированную с полимером марок «БУЛ-60», «БУЛ-90» и «БУЛ-110» по ТУ ОП 5434-011-05773103-2005.

Качество упаковочных бумаг контролируется производителями в основном по следующим показателям: масса бумаги площадью 1 м², разрушающее усилие и относительное удлинение в машинном направлении, влажность и паропроницаемость за 24 ч.

Многослойные комбинированные материалы на основе бумаги являются одним

из наиболее перспективных и наименее затратных путей сохранности качества металлопродукции в процессе транспортировки и хранения. Они обладают безусловными преимуществами перед противокоррозионными покрытиями и смазками:

- крепированная бумага в большей степени поглощает конденсат, образующийся на поверхности металла при неблагоприятных погодных условиях;

- крепированная бумага защищает поверхность металлоизделий от повреждений при транспортировке и погрузочно-разгрузочных операциях;

- процессы консервации и упаковки совмещены в одну технологическую операцию и могут производиться на механизированных и автоматизированных упаковочных агрегатах;

- расконсервация изделий у потребителя сводится к удалению упаковки.

В начале 80-х годов прошлого века появился новый вид средств временной противокоррозионной защиты – ингибированные полиэтиленовые пленки [7]. Такие пленки содержат летучие ингибиторы коррозии и являются надежным средством для защиты изделий из черных и цветных металлов от атмосферной коррозии на срок до пяти лет. Преимуществом такого антикоррозионного решения является совмещение в полиэтиленовой упаковке функций упаковочного и консервационного материала, в результате чего отпадает необходимость в трудоемкой расконсервации.

НТО «ПриборСервис» (г. Томск) выпускает целый ряд полимерных пленок, содержащих ЛИК:

- пленка ингибированная полиэтиленовая для защиты изделий из черных и цветных металлов от атмосферной коррозии;

- пленка ингибированная полиэтиленовая термоусадочная содержит антипиреновые добавки и светостабилизаторы, которые увеличивают срок службы на открытом воздухе, обладает повышенной механической прочностью; предназначена для долгосрочной консервации крупногабаритного оборудования, особенно эффективна при упаковке оборудования, транспортируемого морским путем;

- пленка ингибированная эластичная обладает способностью обратимо растягиваться с удлинением 300% и более; такие пленки обладают повышенной стойкостью к проколу, раздиру, удару, продавливанию и предназначены для ручной или машинной упаковки металлоизделий;

- пленка ингибированная полиэфирная Eсо-Соgг – это биоразлагаемый материал,

содержащий ингибитор коррозии черных и цветных металлов; пленка Eсо-Соgг обладает высокой термостабильностью и устойчива к набуханию при контакте с водой в процессе эксплуатации; применение Eсо-Соgг для консервации металлоизделий позволяет защитить их от коррозии на срок до двух лет;

- пленка ингибированная полиэтиленовая с антистатическим эффектом содержит ЛИК и антистатические добавки; она является надежным средством для защиты изделий, содержащих подверженные коррозии черные и цветные металлы, в случае, когда желательно избежать воздействия статического электричества;

- пленка ингибированная армированная создает защищающую от коррозии упаковку с повышенным сопротивлением разрыву и повышенным сроком службы; армирующая полиэтилен сетка устраняет возможность повреждения упаковки от острых кромок и углов металлоизделий во время погрузочно-разгрузочных работ, таким образом сохраняя герметичность транспортной упаковки, и сохраняет антикоррозионные свойства материала.; полиэтилен высокой плотности используется как сетчатая основа, на которую методом экструзии наносится обычная ингибированная пленка, толщина которой 100-150 мкм.

Практически ограничений в выборе изделий, подлежащих консервации в противокоррозионные полимерные пленки, не существует. Однако ассортимент ЛИК, пригодных для получения полимерных пленок по технологии экструзии, невелик, так как при температурах экструзии полимеров наиболее распространенные ЛИК подвергаются деструкции.

В настоящее время в России и за рубежом наиболее широко для этих целей используются порошковые ЛИК ЗИРАСТ, полностью сохраняющие защитную способность после введения их в полимерную матрицу [4, 5]. Испаряясь из нее, ингибиторы этой марки распространяются по всему внутреннему объему упаковки. ЗАО «МостНИК» (г. Москва) на мощностях ООО «Авангард» (г. Тольятти) освоило производство трех типов ингибированных полиэтиленовых пленок ЗИРАСТ:

- марки «Ч», цвет желтый, для защиты черных металлов;

- марки «ММ», цвет зеленый, мультиметаллическая, для защиты черных и цветных металлов (оцинкованная сталь);

- марки «Ц», цвет синий, для защиты цветных металлов (алюминий, медь, латунь, бронза и др.).

Безусловное достоинство ингибированных полимерных пленок ЗИРАСТ – экономическая эффективность защиты от коррозии. Поверхность металла остается защищенной от коррозии все время, пока металлическая деталь упакована в пленку ЗИРАСТ. Если удалить упаковку, молекулы ЛИК немедленно начинают улетучиваться с поверхности, и максимум через 2 ч поверхность металла возвращается в исходное состояние. Изделие остается сухим, чистым, не-корродированным и готовым к дальнейшей обработке без дополнительной очистки. Выбраковка металлопродукции, упакованной в пленки ЗИРАСТ, крайне мала и составляет доли процента. В зависимости от условий транспортировки и хранения металлоизделий они могут использоваться как для кратковременной (6 месяцев), так и для длительной защиты изделий (до 10 лет).

Антикоррозийная пленка ЗИРАСТ низкой плотности (LDPE) для защиты черных, цветных металлов и сплавов выпускается по ТУ 2245-001-29424554-2001.

Ингибиторы коррозии в пленках ЗИРАСТ противодействуют разрушительному влиянию влаги и обеспечивают защиту металлических изделий – в соответствии с ГОСТ 9.014-78. «ЕСЗКС. Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования» – до 10 лет в зависимости от условий хранения и варианта упаковки.

Полимерные ингибированные пленки обладают безусловными преимуществами перед противокоррозионными покрытиями и смазками:

- процессы консервации и упаковки совмещены в одну технологическую операцию и могут производиться на механизованных и автоматизированных упаковочных агрегатах;

- расконсервация изделий у потребителя сводится к удалению упаковки;

- упаковку можно осуществлять «чехлением» изделий в герметичные пакеты, термовакуумным формованием, экструзией и др.;

- прозрачность пленки обеспечивает контроль коррозионного состояния изделия без переконсервации;

- более простая технология получения.

Как известно, защитное действие ингибиторов коррозии оценивается с помощью различных средств и методов коррозионного контроля [3]. Наиболее распространены являются гравиметрический метод контроля (по потере массы металла) и визу-

альный (по площади коррозионного разрушения). Ускоренные испытания защитных (антикоррозионных) свойств упаковочных материалов проводят в соответствии с рядом стандартов:

- ГОСТ 9.054. «Методы ускоренных испытаний защитных свойств». Сущность метода заключается в выдерживании упакованных образцов металлопроката в условиях 100%-й относительной влажности воздуха и температуры $40 \pm 2^\circ\text{C}$ с периодической конденсацией влаги. Испытания с периодической конденсацией влаги проводят циклами. Каждый цикл состоит из двух частей:

- образцы подвергаются воздействию воздушной среды с вышеуказанными параметрами в течение 7 ч;

- в течение 17 ч создаются условия конденсации влаги на упакованных образцах путем выключения нагрева камеры.

Защитные свойства комбинированных упаковочных материалов оценивают по площади коррозионного разрушения за определенное время испытаний и по времени появления первого минимального коррозионного очага.

- ГОСТ 9.509. «ЕСЗКС. Средства временной противокоррозионной защиты. Методы определения защитной способности». Испытания проводят циклами. Один цикл испытаний предусматривает последовательное воздействие следующих факторов: 4 ч – выдержка в камере соляного тумана и сернистого ангидрида, 12 ч – воздействие повышенной температуры (60°C) при влажности 50%, 60 ч – воздействие повышенной температуры (55°C) при влажности 95%, 12 ч – воздействие повышенной температуры (45°C) при относительной влажности 94-100% с периодической конденсацией влаги, 6 ч – воздействие холода при температуре -60°C , выдержка при комнатной температуре 2 ч.

- ГОСТ 9.305. «Ускоренные испытания защитных свойств упаковочных материалов при воздействии нейтрального соляного тумана». Сущность метода заключается в ускорении коррозионного процесса повышением температуры окружающей среды и введением в атмосферу раствора хлористого натрия. Для образования соляного тумана в камере распылением раствора хлористого натрия используют центробежный или ультразвуковой аэрозольный аппарат. Соляной туман должен обладать дисперсностью 1-10 мкм (95% капель) и водностью 2-3 г/м³. Образцы размещают в камере та-

ким образом, чтобы воздействие тумана на их поверхность было равномерным и капли раствора не стекали на расположенные ниже образцы. Образцы в камере помещают испытуемой поверхностью вверх под углом 20° град, к вертикали. Камеру с образцами нагревают до температуры 35 + 2 °С и подвергают воздействию соляного тумана. Раствор хлористого натрия концентрацией 50 ± 5 г/дм³ должен быть профильтрован. Испытания проводят при непрерывном распылении раствора.

Продолжительность испытания устанавливают в программе испытаний в соответствии с требованиями, предъявляемыми к испытуемым образцам. Рекомендуемая продолжительность испытаний 2, 6, 24, 96 ч и т. д. По окончании испытаний образцы извлекают из камеры и определяют площадь поверхности, покрытой коррозией.

Испытания по этим стандартам позволяют провести ранжирование средств защиты в зависимости от их эффективности, а также дать предварительный прогноз по срокам защиты металлоизделий и техники в различных условиях хранения по ГОСТ 15150. Необходимо также проведение натурных испытаний, поскольку ни один из известных лабораторных методов не дает

точный прогноз при длительных сроках хранения металлоизделий и техники.

Список литературы

1. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов // Успехи химии. – 2005. – № 8. – С. 755 – 855.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. – Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техніка, 1981. – 183 с.
3. Киченко А.Б., Кушнаренко В.М. О некорректности точных значений оценки защитного действия ингибиторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2005. – № 4(38). – С.17 – 22.
4. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Якубовская Т.О. Ингибированная плёнка для упаковки изделий из цветных металлов // Литейщик России. – 2003. – № 4.
5. Малахов Е.В., Карпов В.А., Якубовская Т.О. Полимерные плёнки с ЛИК для защиты металлоизделий при хранении // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8.
6. Маттссон, Э. Электрохимическая коррозия / Э. Маттссон; пер. со швед. В.М. Новаковского, Т.Я. Сафоновой; под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1991. – 156 с.
7. Пинчук Л.С., Неверов А.С. Полимерные плёнки, содержащие ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1993. – 175 с.
8. Рогова А.Н., Разумков А.В. Современные способы защиты металлоизделий от коррозии многослойными комбинированными материалами // Тара и упаковка. – 2002. – № 6. – С. 44-47
9. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 278 с.
10. Семёнова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семёновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.