

УДК 620.193

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

© С.Ю. Парамонов, Л.Е. Цыганкова

Paramonov S.Y., Tsygankova L.E. The comparative characteristic of two- and three-components oil compositions for the protection of steel against atmospheric corrosion. The protective efficiency of the conservation materials on the oil base containing one and two polyfunctional additives with respect to carbonaceous steel was investigated. The corrosion tests were conducted in the NaCl solutions and the thermal moisture chamber. The oil compositions absorb water forming emulsions. The emulsion films show the same protective action as the non-aqueous oil films.

В рамках разработки малокомпонентных консервационных материалов [1–3] в данном сообщении представлены результаты исследования взаимовлияния двух присадок к маслу на защитную эффективность полученной композиции, ее вязкость, водопоглощающую способность, количественные показатели массопереноса воды через формирующиеся покровные пленки.

В качестве растворителя-основы использовано трансформаторное масло (ТМ), в которое вводилась добавка ТС, представляющая собой продукт конденсации этаноламина с борной кислотой, смешанный с соапстоками подсолнечного масла в соотношении 1:1, и амид стеариновой кислоты.

Изучение загущающей способности исследуемых присадок по отношению к ТМ, водопоглощения полученных составов, защитной эффективности по отношению к стали Ст3, потенциостатические поляризационные измерения проведены по методике, описанной в [3, 4]. Коррозионные испытания в термовлагокамере выполнены согласно [5]. Как было показано в [6], введение 7 мас.% ТС в масло повышает его кинематическую вязкость (ν) примерно на 49 %, а 1 мас.% стеарамида – на 76 % при 20 °С. При одновременном введении 7 % ТС и 1 % стеарамида загущающее действие их суммируется, т. е. вязкость композиций становится в 3 раза выше вязкости индивидуального масла. Рост температуры приводит к понижению вязкости композиций [6].

Водопоглощающая способность композиций ТС в масле увеличивается с ростом концентрации присадки и температуры, в то время как для 1 %-ого состава стеарамида в масле наблюдается обратная зависимость от температуры (табл. 1).

Однако одновременное введение в масло 7 % ТС и 1 % стеарамида способствует образованию 50 %-ой эмульсии с водой при всех исследованных температурах (коэффициент водопоглощения $\rho = 1$). Эта эмульсия значительно более устойчива (расслаивается через 1,5 недели) по сравнению с теми, которые получены на основе композиций масла с 7 % ТС (устойчива в течение

Таблица 1

Объемные коэффициенты водопоглощения ρ как функция температуры эмульгирования, концентрации ПАВ для композиций исследуемых составов в ТМ

Вид добавки к маслу	Температура, °С		
	20	40	60
7 % ТС	0,35	0,4	1
10 % ТС	1	1	1
1 % стеарамида	1	0,4	0,2
7 % ТС + 1 % стеарамида	1	1	1
10 % ТС + 1 % стеарамида	1	1	1

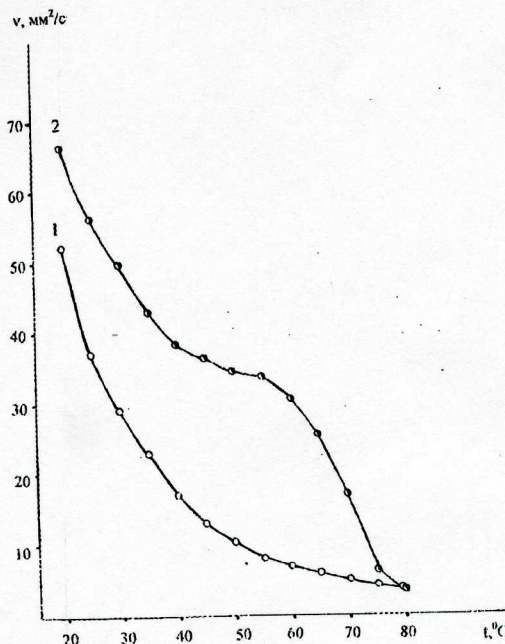


Рис. 1. Зависимость кинематической вязкости от температуры безводных (1) и эмульсионных ($\rho = 1$, $t = 20$ °С) композиций (2) на основе трансформаторного масла и добавки 7 % ТС + 1 % стеарамида

нескольких суток) или с 1 % стеарамида (расслаивается через сутки). Причем при расслоении эмульсий образуется верхний слой масла, нижний слой воды и промежуточный слой вторичной эмульсии. Таким образом, наблюдается синергизм во влиянии одновременно присутствующих в масле присадок на стабильность эмульсии. Вязкость этой эмульсии в первые часы после приготовления выше вязкости исходной сухой композиции (рис. 1), однако, через сутки она заметно снижается, возможно, за счет увеличения контактов между компонентами. Причем прослеживается тенденция увеличения кинематической вязкости с ростом температуры эмульгирования.

В таблице 2 приведен защитный эффект покровных пленок исследуемых композиций по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С.

Введение 1 % стеарамида в композицию, содержащую 7 % ТС в ТМ, увеличивает толщину покровной пленки ~ в 5 раз, что слабо повышает защитное действие. Это, по-видимому, связано с неоднородностью покровной пленки по толщине в присутствии стеарамида [6].

Защитное действие эмульсий, полученных на основе индивидуальных добавок ПАВ в ТМ, значительно выше по сравнению с соответствующими безводными составами, несмотря на меньшую толщину покровной эмульсионной пленки в ряде случаев (табл. 3).

Защитная эффективность в 3 % растворе NaCl эмульсионных пленок на основе масляной композиции, содержащей 7-10 % ТС и 1 % стеарамида, приблизительно равна таковой в случае безводных составов и

Таблица 2

Защитное действие (Z, %) исследуемых составов на основе ТМ по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура нанесения пленки 20 °С); $K_{\text{без пленки}} = 0,0556 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$

Присадка в масло	h, мкм	Z, %	Видимая доля пораженной поверхности, %
7 % ТС	4,5	45	60
1 % стеарамида	9,6	32	80
7 % ТС + 1 % стеарамида	23,8	50	60
10 % ТС	5,0	53	30

Таблица 3

Защитное действие эмульсий на основе исследуемых составов в ТМ ($\rho = 1$), по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура формирования пленки 20 °С); $K_{\text{без пленки}} = 0,0556 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$

Добавка к маслу	h, мкм	Z, %
7 % ТС	4,2	63
10 % ТС	6,3	71,3
1 % стеарамида	7,1	48
7 % ТС + 1 % стеарамида	7,4	49,8
10 % ТС + 1 % стеарамида	8,2	50,5

заметно ниже по сравнению с эмульсиями, полученными на основе ТС в масле. По-видимому, это связано с уменьшением вязкости с течением времени для трехкомпонентных составов (ТС + стеарамид + ТМ), чего не наблюдается для двухкомпонентного (ТС + ТМ).

Результаты исследований защитного действия рассматриваемых безводных и эмульсионных масляных композиций в термовлагокамере, где лучше моделируются условия атмосферной коррозии стали, приведены в таблицах 4, 5.

Как и в случае испытаний в 3 %-ном растворе NaCl, защитная эффективность эмульсионных составов на основе ТС в ТМ значительно выше в сравнении с безводными. В случае композиций, содержащих одновременно ТС и стеарамид, величины защитного действия для сухих и обводненных составов приблизительно равны.

Электрохимическая оценка защитной эффективности масляных и эмульсионных покрытий исследуемых композиций по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl была исследована посредством изучения кинетики парциальных электродных реакций. Поляризационные кривые на стали имеют вид, соответствующий активному растворению металла. Нанесение на поверхность электрода пленок всех изученных композиций смещает потенциал коррозии в положительную

Таблица 4

Защитная эффективность композиций ТС (числитель) и ТС + стеарамид (знаменатель) в ТМ по отношению к стали Ст3 в термовлагокамере Г-4 (время экспозиции 30 суток); $K_{\text{без пленки}} = 0,2192 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$

С _{ПАВ} , мас. %	h, мкм	Z, %	Видимая доля пораженной поверхности, %
7 % ТС	4,5	86,1	40
7 % ТС + 1 % стеарамида	23,8	99,7	3 (торцы)
10 % ТС	5,0	92,6	20
10 % ТС + 1 % стеарамида	25,3	99,7	3 (торцы)

Таблица 5

Защитная эффективность эмульгированных композиций ТС (числитель) и ТС + стеарамид (знаменатель) в ТМ по отношению к стали Ст3 в термовлагокамере Г-4 (время экспозиции 30 суток); $K_{\text{без пленки}} = 0,2192 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$

С _{ПАВ} , мас. %	h, мкм	Z, %	Видимая доля пораженной поверхности, %
7 % ТС	5,2	99,7	1 (торцы)
7 % ТС + 1 % стеарамида	7,5	99,7	1 (торцы)
10 % ТС	11,5	99,7	1 (торцы)
10 % ТС + 1 % стеарамида	8,4	99,8	0

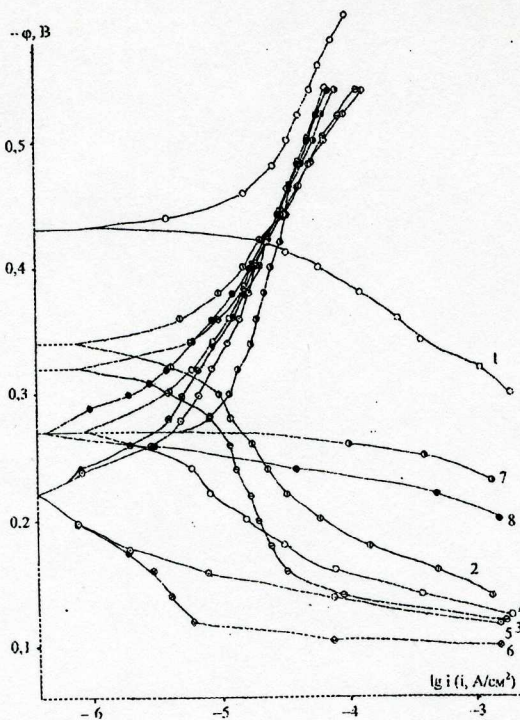


Рис. 2. Поляризационные кривые, снятые в 3 %-ном растворе NaCl на стали Ст3, покрытой пленками масляных композиций на основе трансформаторного масла и добавок ТС и стеарамида (СА): 1 – 7 % ТС; 3 – 10 % ТС; 4 – 1 % СА; 5 – 7 % ТС + 1 % СА; 6 – 10 % ТС + 1 % СА, и после попытки смыва пленок: 7 – 7 % ТС + 1 % СА; 8 – 10 % ТС + 1 % СА

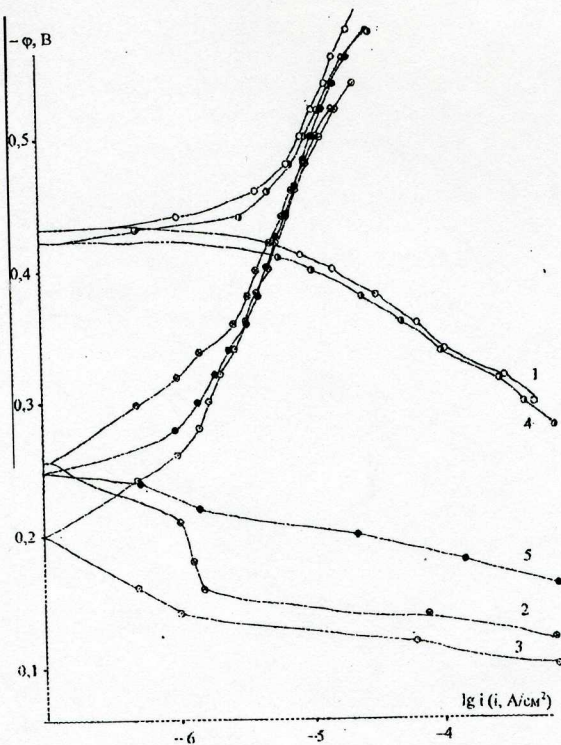


Рис. 3. Поляризационные кривые, снятые в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С в отсутствие покрытия (1), при покрытии эмульсиями ($ρ = 1$) на основе композиций ТС + СА в трансформаторном масле, $С_{ПЛАВ}$ в масле: 2 – 7 % ТС + 1 % СА; 3 – 10 % ТС + 1 % СА, и после попытки смыва покрытия с $С_{ПЛАВ}$ в масле: 4 – 7 % ТС + 1 % СА; 5 – 10 % ТС + 1 % СА

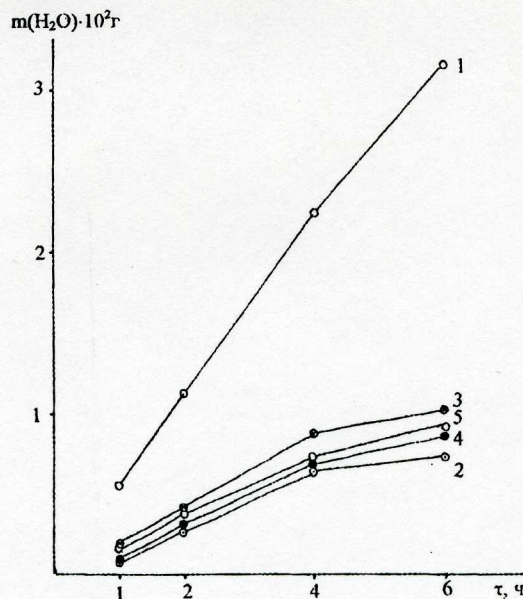


Рис. 4. Зависимость массы воды, поглощенной P_2O_5 после прохождения ее паров через барьерную пленку, от времени. Состав барьерного слоя на основе ТМ: 1 – отсутствует; 2 – 1 % СА; 3 – 10 % ТС; 4 – 10 % ТС + 1 % СА; 5 – 7 % ТС + 1 % СА

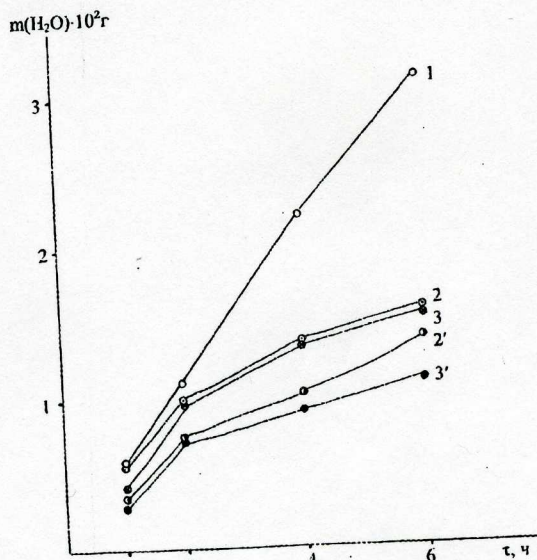


Рис. 5. Зависимость массы воды, поглощенной P_2O_5 после прохождения ее паров через барьерную пленку, от времени. Состав барьерного слоя на основе ТМ: 1 – без покрытия, 2 – эмульсия 7 % ТС + 1 % СА ($ρ = 1$), полученная при 20 °С; 2' – эмульсия 7 % ТС + 1 % СА ($ρ = 1$), полученная при 60 °С; 3 – эмульсия 10 % ТС + 1 % СА ($ρ = 1$), полученная при 20 °С; 3' – эмульсия 10 % ТС + 1 % СА ($ρ = 1$), полученная при 60 °С

сторону (рис. 2). Все исследуемые составы существенно замедляют анодную реакцию, причем наибольшее торможение наблюдается для композиций, содержащих одновременно и ТС, и стеарамид. При этом наблюдается облегчение катодного процесса, обусловленное, очевидно, лучшим растворением O_2 в масле, чем в воде. Смыть покрытие, содержащее в масле ТС и стеарамид одновременно, проводимый по методике

[7], не снимает торможения реакции ионизации металла по сравнению с непокрытой поверхностью, хотя вызывает заметное уменьшение тафелевского коэффициента наклона b_a и облегчение анодного процесса сравнительно с отсутствием смыва.

Нанесение пленки эмульгированных композиций ТС + стеарамид качественно не меняет картину (рис. 3). Их смыв также облегчает анодную реакцию, хотя она остается заторможенной по сравнению с непокрытой поверхностью. Во всех случаях наблюдается ускорение катодного процесса.

С целью определения способности изучаемых масляных композиций тормозить подачу воды были проведены опыты по определению ее массопереноса через безводные и эмульгированные барьерные пленки по методике [7].

Как следует из рисунка 4, все масляные композиции замедляют массоперенос воды, но наиболее эффективен в этом отношении состав, содержащий 1 мас. % стеарамида. Введение в него 7–10 % ТС несколько усиливает водонепроницаемость. Массоперенос воды через барьерные масляные пленки возможен двумя путями: либо в виде пара, либо посредством образования капель эмульсии. Вероятно, введение ТС усиливает массоперенос за счет увеличения второго вклада.

Сопоставление соответствующих экспериментальных данных для сухих и обводненных (рис. 5) масляных композиций показало, что влагопроницаемость безводных составов ниже, чем эмульгированных. Причем, 50 %-ные эмульсии, полученные при 20 °С, легче пропускают пары воды, чем полученные при 60 °С. Вероятно, эмульсия, полученная при более высокой температуре, более монодисперсна, ее капли равномерно распределены в объеме масла, что препятствует диффузии воды через барьерный слой. Однако, как показано в [8], влагопроницаемость играет только подчиненную роль в подавлении коррозионного процесса. Главная причина защитной эффективности заключается в ингибирующем действии маслорастворимых присадок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Масляные композиции, содержащие 7 % ТС или 1 % стеарамида, проявляют невысокое защитное действие по отношению к углеродистой стали в 3 %-ном растворе NaCl (45 и 32 % соответственно). Их совместное введение в трансформаторное масло, способствующее трехкратному увеличению вязкости и пятикратному утолщению покровных пленок на металле, лишь незначительно повышает ингибиторный эффект (до 50 %). Образование 50 %-ных эмульсий на основе трехкомпонентных систем сохраняет их защитную эффективность практически на том же уровне, что и у безводных составов в хлоридном растворе.

Испытания в термовлагокамере, условия в которой ближе к атмосферным, чем в водном растворе, свидетельствуют о существенно более высокой защитной эффективности исследуемых трехкомпонентных систем по сравнению с двухкомпонентными и обеих по сравнению с исследованием в водном растворе. Их эмульгирование не снижает протекторного действия, что весьма существенно с точки зрения возможности нанесения масляных композиций по влажной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д.* // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 511-515.
2. *Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д.* // Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24-26.
3. *Парамонов С.Ю., Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е.* // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. № 2. С. 183-188.
4. *Парамонов С.Ю., Цыганкова Л.Е.* // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. № 2. С. 272-276.
5. *Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Сафронова Н.В. и др.* // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 1999. Т. 4. № 2. С. 167-169.
6. *Парамонов С.Ю., Цыганкова Л.Е.* // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. № 3. С. 336-342.
7. *Шель Н.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Бернацкий П.Н.* // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 13-39.
8. *Шель Н.В., Вигдорович В.И., Крылова А.Г.* // Практика противокоррозионной защиты. 2000. № 2 (16). С. 9-15.

Поступила в редакцию 3 марта 2003 г.