

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА И ПРОИЗВОДНЫХ ЭТАНОЛАМИНА В КАЧЕСТВЕ КОНСЕРВАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОТИВ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ СТАЛИ

© С.Ю. Парамонов, Л.Е. Цыганкова

Paramonov S.Y., Tsyankova L.E. The investigation of transformer oil compositions and ethanol-amine derivatives as conservation materials against steel atmospheric corrosion. The results of the investigation into the oil-thickening ability of the amino-ethyl ether of boric acid are discussed. The compositions are effective against carbonaceous steel atmospheric corrosion. They absorb some water to form the emulsions showing higher anticorrosive action.

Создание малокомпонентных консервационных материалов на основе полифункциональной присадки к минеральным маслам является весьма актуальной задачей в настоящее время [1, 2].

Изученные масляные композиции содержат присадку ТС, представляющую продукт конденсации этаноламина с борной кислотой, смешанный с соапстоками подсолнечного масла в соотношении 1:1. В качестве растворителя-основы использовано трансформаторное масло (ТМ).

Загущающая способность ТС по отношению к трансформаторному маслу, эмульгирование полученных составов, формирование пленок масляных композиций на поверхности металла и их защитная эффективность по отношению к углеродистой стали Ст3 исследованы по методике, описанной в [3, 4]. Ряд коррозионных испытаний проведен в термовлагокамере. Потенциостатические поляризационные измерения выполнены, согласно [3].

Введение 1 мас.% ТС в масло повышает его кинематическую вязкость примерно на 14 %, а 10 мас.% – на 52 % при 20 °С. Рост температуры приводит к понижению вязкости композиций (рис. 1).

Изображение экспериментальных результатов в полулогарифмических координатах $\lg v = F(t)$ позволяет судить о структурных изменениях, происходящих в системе (агрегация, начало образования мицелл и т. п.). На рисунке 2 представлена подобная зависимость для исследуемых композиций. Отсутствие точек перегиба в области высоких температур свидетельствует о том, что подобные составы характеризуются наличием мицеллярных структур, разрушение которых происходит при температурах, превышающих исследуемый интервал. Однако при 50 °С на всех кривых, в том числе и для исходного масла, наблюдаются изломы, обусловленные структурными превращениями, вызванными, очевидно, присутствием в ТМ заводских примесей, не установленных ГОСТом (например, ионол в концентрации 3–4 %).

В таблице 1 представлены результаты изучения водопоглощающей способности композиций ТС в ТМ,

откуда следует, что количество воды, поглощенное данными системами в изотермических условиях, увеличивается с ростом концентрации ПАВ, достигая 50 % при $C_{\text{ПАВ}} = 10$ % (объемный коэффициент водопоглощения $\rho = 1$) (20–40 °С). При 60 °С 50 %-ая эмульсия типа «вода в масле» ($\rho = 1$) образуется во всем интервале изученных концентраций ТС (1–10 %). Тип образующейся эмульсии подтвержден микроскопическими исследованиями с использованием маслянорастворимого красителя (Red G). При этом хорошо видны неокрашенные капли воды на общем окрашенном в красный цвет масляном фоне.

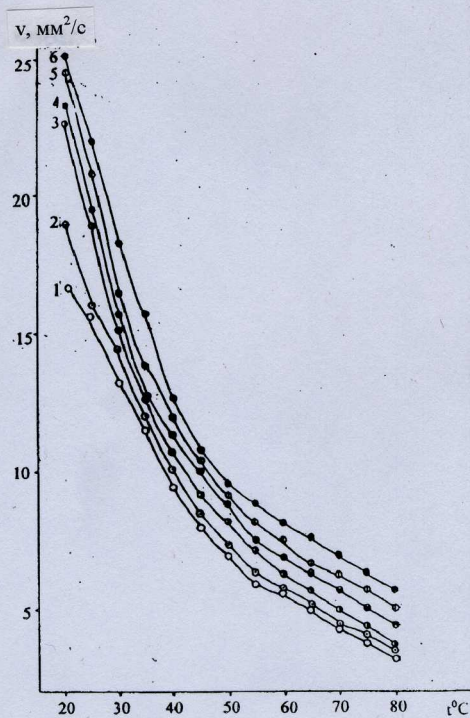


Рис. 1. Влияние концентрации ТС и температуры на кинематическую вязкость v его композиций в трансформаторном масле. $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

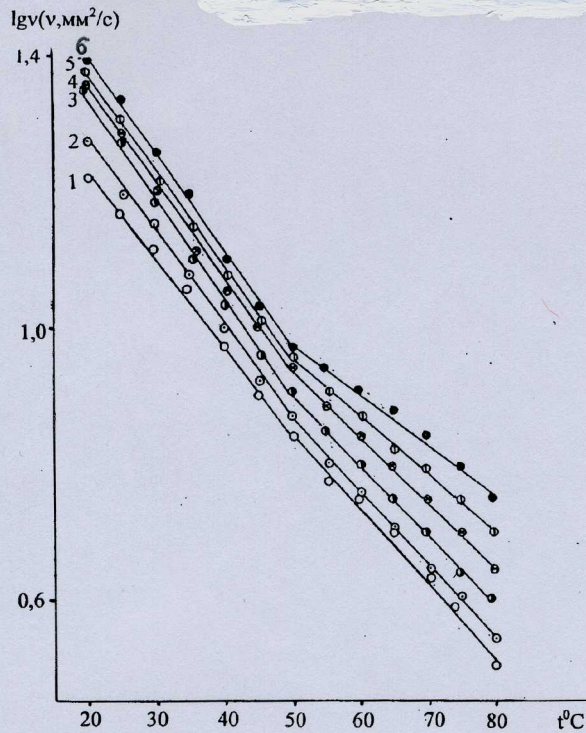


Рис. 2. Зависимость логарифма кинематической вязкости состава на основе ТС и трансформаторного масла от концентрации ПАВ и температуры; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

Влияние температуры на объемный коэффициент водопоглощения неоднозначно. Так, для композиций с концентрацией ТС в пределах 1–3 мас. % зависимость ρ от температуры проходит через минимум (при 40 °С). При более высоких концентрациях наблюдается тенденция увеличения количества поглощенной воды с ростом температуры. Видимо, решающее влияние в данном случае оказывает увеличение концентрации активных частиц с ростом температуры, что и активизирует водопоглощение.

Таблица 1

Объемные коэффициенты водопоглощения ρ как функция температуры эмульгирования и концентрации ПАВ для композиций ТС в ТМ

Концентрация ТС, мас. %	Температура, °С		
	20	40	60
1	0,05	0,025	1
3	0,25	0,175	1
5	0,26	0,375	1
7	0,35	0,4	1
10	1	1	1

Как показали визуальные наблюдения, все образующиеся эмульсии окрашены в желтый цвет, приближающийся к белому при возрастании ρ , и способны сохранять устойчивость в течение нескольких суток. Причем, время существования эмульсий уменьшается по мере снижения концентрации присадки и температуры эмульгирования. Повышение концентрации ТС, выполняющей роль эмульгатора в системе, способствует увеличению устойчивости эмульсии [5]. Это объясняется тем, что, с термодинамической точки зрения, эмульгатор, адсорбируясь на межфазной границе, понижает межфазное поверхностное натяжение тем больше, чем выше его концентрация. Последний фактор способствует также увеличению сил отталкивания между каплями эмульгированной жидкости. Эмульсии тем седиментационно устойчивее, чем ближе плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды [5]. А поскольку рост концентрации присадки ведет, хотя и к незначительному, но увеличению плотности масляных составов, то этот фактор, по-видимому, также влияет на увеличение жизни эмульсии с ростом концентрации ПАВ. По истечении некоторого времени эмульсии начинают расслаиваться с образованием верхнего масляного слоя и нижнего более вязкого эмульсионного слоя, окрашенного в белый цвет с небольшим желтым оттенком. Скорость расслоения тем меньше, а объем нижнего слоя тем больше, чем выше концентрация ТС в масле. Вероятно, увеличение концентрации ПАВ способствует диспергированию, а чем более дисперсна эмульсия, тем она более устойчива, кроме того, ПАВ образует защитные слои, препятствующие коалесценции [6].

Поглощение воды композициями ТС в трансформаторном масле приводит к значительному повышению кинематической вязкости в исследуемом интервале температур 20–80 °С (рис. 3). При повышении температуры вязкость составов систематически понижается, что можно объяснить разрывом водородных связей между различными каплями эмульсии и ослаблением межмолекулярных сил притяжения между агрегированными частицами в результате повышения кинетической энергии всех частиц системы. Снижение количества поглощенной воды масляной композицией ТС определенного состава вызывает падение внутреннего трения соответствующих эмульсий (рис. 4), и уменьшение количества вторичной эмульсии, образующейся после расслоения, т. к. в данном случае образующиеся капли эмульсии стабилизированы большим количеством молекул ПАВ, что создает энергетический барьер, препятствующий их коалесценции.

Возникновение молекулярных сил притяжения, наряду с водородными связями, в эмульсиях «вода в масле», способствующих увеличению притяжения параллельных слоев, должно вести к возрастанию энергии активации вязкого течения E_a при переходе к эмульгированным композициям, что, в целом, подтверждается на практике. Определенные графическим методом величины E_a на основе зависимости $\lg v = f(1/T)$ приведены в таблице 2.

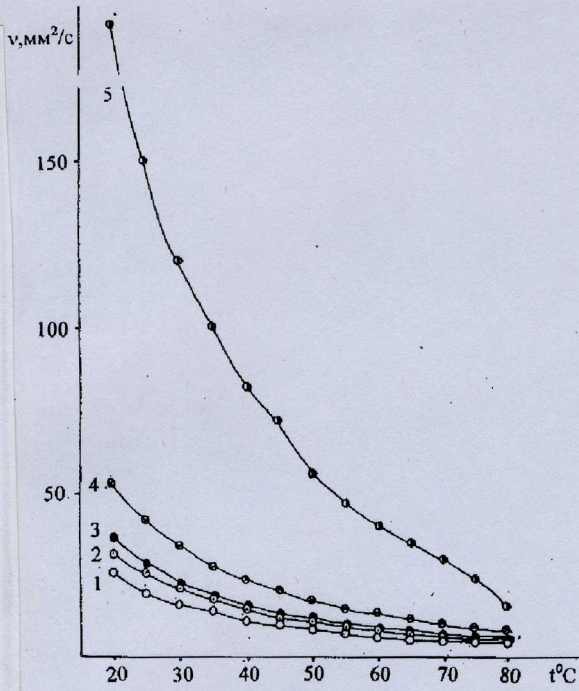


Рис. 3. Зависимость кинематической вязкости композиций ТС в трансформаторном масле, поглотивших воду при 20 °С, от концентрации ПАВ и температуры; С_{ПАВ}, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 10

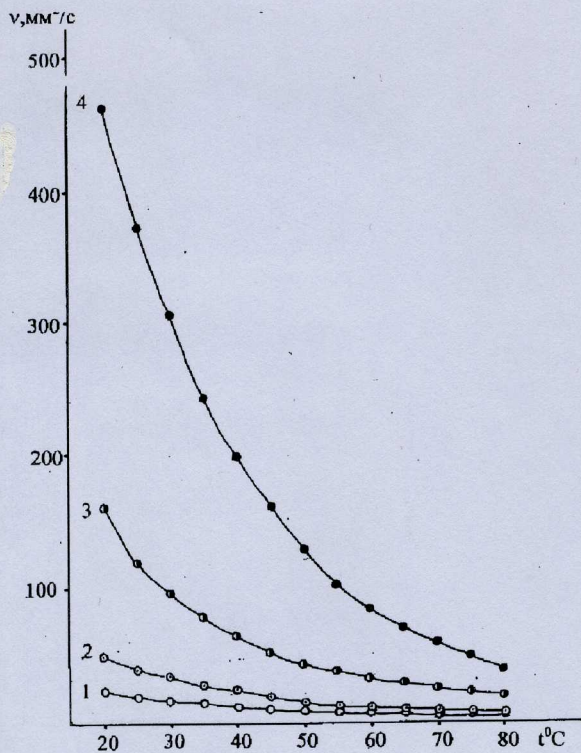


Рис. 4. Вязкостно-температурные кривые композиций на основе трансформаторного масла, содержащих 7 % ТС: 1 – безводных; 2 – $\rho = 0,35$; 3 – $\rho = 0,4$; 4 – $\rho = 1$

Таблица 2

Величина энергии активации вязкого течения (E_a , кДж/моль) эмульгированных при 20 °С консервационных составов (числитель) и безводных (знаменатель) на основе ТМ и присадки ТС

С _{ПАВ} , мас. %	$E_{a,1}$ (область низких T)	$E_{a,2}$ (область высоких T)
0	$\frac{-}{23,9}$	$\frac{-}{22,0}$
1	$\frac{24,8}{24,8}$	$\frac{-}{22,0}$
10	$\frac{34,4^*}{26,8}$	$\frac{-}{15,3}$

* – для эмульгированных составов наблюдается только один температурный интервал

Таблица 3

Толщины пленок (h , мкм), формирующихся на металле в течение суток при 20 °С, в зависимости от температуры нанесения и концентрации ТС в трансформаторном масле, а также содержания воды в эмульсионных составах

Состав композиции	С _{ПАВ} , мас. % в масле	Температура, °С			
		20	30	40	50
ТС в трансформаторном масле	0	2,3	2,2	1,9	1,8
	1	2,8	2,7	2,4	2,2
	3	3,7	3,3	2,6	2,3
	5	4,0	3,7	3,0	2,7
	7	4,5	4,1	3,6	3,1
	10	5,0	4,3	4,0	3,4
50 %-ная эмульсия (образованная при 60 °С)	1	4,3	4,1	3,9	3,7
	3	5,5	4,3	4,1	4,0
	5	5,8	4,9	4,4	4,2
	7	6,2	5,3	5,0	4,9
	10	6,4	5,8	5,3	5,0

Расход консервационных материалов зависит от толщины (h) формирующейся на поверхности металла защитной пленки. Зависимость h от ряда факторов представлена в таблице 3. Как видно из приведенных данных, сухие масляные пленки весьма тонки. Поглощение воды с образованием эмульсии лишь незначительно увеличивает их толщину.

Ранее [3] было показано, что при определенных допущениях можно использовать уравнение Левича, определяющее зависимость толщины пленки от кинематической вязкости состава и других физико-химических характеристик:

$$\lg h = \lg k + \gamma \cdot \lg v, \quad (1)$$

где $k = 0,93 \cdot v^{2/3} \cdot \rho^{1/6} \cdot \sigma^{-1/6} \cdot g^{-1/2}$ (ρ – плотность жидкости, σ – поверхностное натяжение, v – скорость движения пластины вертикально вверх после погружения, g – ускорение свободного падения).

Таблица 4

Значения величин коэффициента наклона γ (числитель) и k (знаменатель) в уравнении (1), полученные графически для композиций ТС в трансформаторном масле

Концентрация ТС в масле, мас. %	$\rho = 0$	$\rho = 1$
0	0,24	—
	1,16	
1	0,25	0,15
	1,32	2,14
3	0,42	0,17
	1,0	2,02
5	0,39	0,21
	1,18	1,7
7	0,39	0,2
	1,33	1,74
10	0,41	0,2
	1,38	1,72

Это уравнение в координатах $\lg h - \lg v$ изображается прямой линией, тангенс угла наклона которой позволяет определить величину γ , а отрезок, отсекаемый на вертикальной оси, — рассчитать k (таблица 4).

Статистическая обработка полученных значений γ с доверительной вероятностью 0,95 и числом выборок 5 для безводных и эмульгированных составов (коэффициент Стьюдента равен 2,776) приводит к средним величинам тангенса углов наклона $0,374 \pm 0,084$ и $0,185 \pm 0,0298$. Относительные погрешности не превышают 22,5 и 16,1 % соответственно.

Статистическая обработка значений k приводит к среднему значению $1,241 \pm 0,193$ для безводных и $1,862 \pm 0,251$ для эмульгированных составов. Относительные погрешности составляют в данном случае 15,5 и 13,5 % соответственно.

Для безводных композиций ТС в трансформаторном масле с доверительной вероятностью 0,95 и указанными выше относительными ошибками можно записать:

$$\lg h = \lg 1,241 + 0,374 \cdot \lg v_k \quad \text{или} \quad h = 1,241 \cdot v_k^{0,374}$$

Для эмульгированных составов подобное выражение имеет вид:

$$\lg h = \lg 1,862 + 0,185 \cdot \lg v \quad \text{или} \quad h = 1,862 \cdot v^{0,185}$$

Полученные уравнения позволяют рассчитать толщину формирующейся защитной пленки как функцию вязкости консервационного состава.

Несмотря на значительную загущающую способность ТС толщины пленок, образующиеся на металле, имеют очень малую величину. В связи с чем была предпринята попытка увеличения h посредством введения в 7 % композицию ТС в ТМ небольшого количества (1 мас. %) сильно загущающих добавок, которыми являются, в частности, амиды высших карбоновых

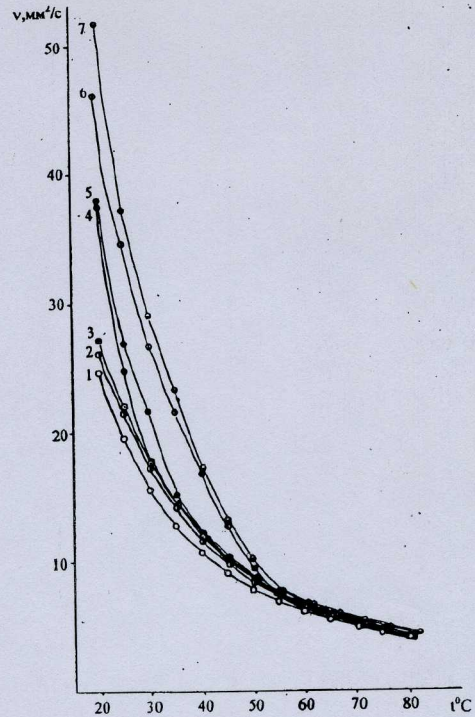


Рис. 5. Вязкостно-температурные зависимости 7 % композиций ТС в трансформаторном масле в присутствии 1 %-ных добавок. Вид добавки: 1 — отсутствует, 2 — амид олеиновой кислоты; 3 — ПВК; 4 — амид эруковой кислоты; 5 — стеарат гексаметилендиамина; 6 — амид маргариновой кислоты; 7 — стеарамид

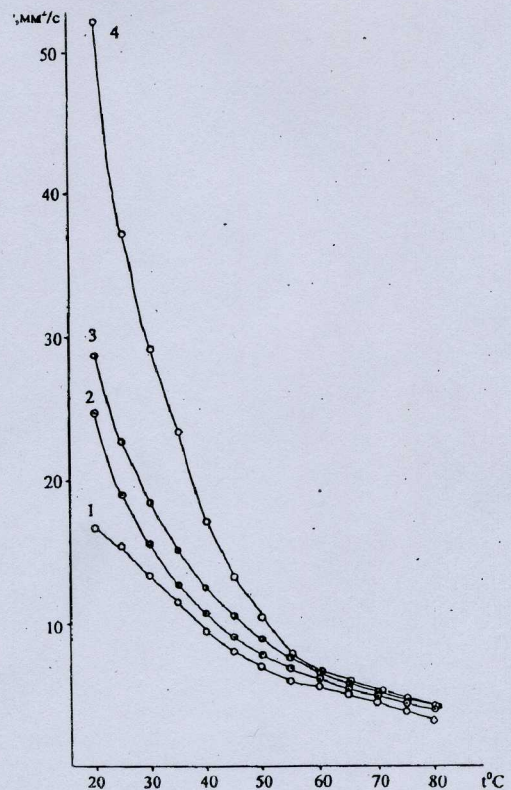


Рис. 6. Вязкостно-температурные характеристики композиций на основе трансформаторного масла и присадок: 1 — отсутствует; 2 — 7 % ТС; 3 — 1 % стеарамида; 4 — 7 % ТС + 1 % стеарамида

Таблица 5

Защитное действие композиций ТС в ТМ по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура нанесения пленки 20 °С)

$C_{\text{ПАВ}}$, мас. %	h , мкм	K , г/м ² ч	Z , %	Видимая доля пораженной поверхности, %
Без пленки	–	0,0556	–	100
0	2,3	0,04609	17,0	97
1	2,8	0,0426	23,4	95
3	3,7	0,0335	39,7	85
5	4,0	0,0334	40,0	70
7	4,5	0,0307	44,7	60
10	4,97	0,0255	53,0	30

Таблица 6

Защитное действие 7 %-ных композиций ТС в трансформаторном масле, содержащих 1 %-ную добавку амидов и других ПАВ, по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура нанесения пленки 20 °С)

Вид добавки к композиции ТС в масле	h , мкм	K , г/м ² ч	Z , %	Видимая доля пораженной поверхности, %
ПВК	9,3	0,05942	44	60
Амид олеиновой кислоты	11,7	0,0518	47,9	60
Амид эруковой кислоты	13,9	0,0517	48	60
Стеарамид	23,8	0,0494	50,3	60
Амид маргарино-вой кислоты	31,2	0,0471	52,6	50
Стеарат гексаметиленди-мина	19,8	0,0544	45,3	40
	Без покрытия	0,099335	–	100

Таблица 7

Защитная эффективность композиций амидов высших карбоновых кислот в ТМ по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура нанесения пленки 20 °С)

Присадка к маслу	h , мкм	K , г/м ² ч	Z , %	Степень поражения, %
Амид маргарино-вой кислоты, 1%	11,2	0,04806	32	80
Стеарамид, 1%	9,6	0,0480	32	80
Стеарамид, 2%	20	0,0435	38,4	75
Стеарамид, 5%	31,7	0,042	40,5	70
Без покрытия	–	0,070635	–	100

кислот, ПВК и др. (рис. 5). Как видно, наибольшим загущающим эффектом обладает добавка стеарамида. При совместном присутствии загущающее действие 7 % ТС и 1 % стеарамида суммируется (рис. 6).

Защитный эффект исследуемых композиций по отношению к стали в 3 %-ном растворе NaCl показан в табл. 5.

Увеличение концентрации добавки ТС способствует ничтожному увеличению толщины покровной пленки и возрастанию защитного действия масляной композиции. Лишь при 10 %-ной концентрации ПАВ достигается удовлетворительная защита стали в 3 %-ном растворе NaCl. Введение в полученную композицию ТС в масле 1 % амидов карбоновых кислот приводит к увеличению толщины формирующейся на поверхности металла пленки в 3–7 раз и небольшому возрастанию защитного действия (на 2–5 %) (табл. 6). Наиболее эффективными в этом отношении являются амиды стеариновой и маргариновой кислот. Так, присутствие 1 % этих веществ в композиции позволяет достичь практически той же величины Z , которая наблюдается для состава ТМ + 10 % ТС (табл. 5 и 6).

Защитное действие масляных композиций индивидуальных амидов карбоновых кислот приведено в таблице 7. Оно существенно ниже, чем Z , обусловленное масляной пленкой, содержащей 7 % ТС, хотя h при этом в 2–6 раз больше. Увеличение концентрации стеарамида до 5 % заметно повышает толщину защитной пленки, что, однако, слабо влияет на увеличение ее защитной эффективности. Это, по-видимому, связано с образованием неоднородной покровной пленки на металле. В результате этого на участках поверхности, покрытых пленкой большей толщины, вследствие лучшего растворения O_2 в масляной композиции, чем в воде, ускоренно протекает катодный процесс, а на участках с меньшей толщиной пленки облегчена ионизация металла по причине лучшего отвода продуктов реакции с поверхности металла в объем раствора.

Таблица 8

Защитное действие эмульсий, полученных при 20 °С на основе композиций ТС в трансформаторном масле ($\rho = 0,05-1$), по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С (температура формирования пленки 20 °С (числитель) и 50 °С (знаменатель))

$C_{\text{ПАВ}}$ в масле, %	h , мкм	K , г/м ² ч	Z , %
Без пленки	–	0,049	–
1	<u>2,69</u> 2,07	<u>0,0375</u> 0,0428	<u>23,5</u> 12,7
3	<u>3,73</u> 2,21	<u>0,03087</u> 0,03083	<u>37</u> 37,1
5	<u>3,91</u> 2,35	<u>0,02178</u> 0,0266	<u>55,6</u> 45,7
7	<u>4,18</u> 2,69	<u>0,01813</u> 0,01936	<u>63</u> 60,5
10	<u>6,25</u> 2,81	<u>0,01405</u> 0,01749	<u>71,3</u> 64,3

Таким образом, катодные и анодные участки корродирующего металла пространственно разделяются, о чем свидетельствует характер пораженной поверхности.

Защитное действие эмульсий, полученных на основе ТС в трансформаторном масле, заметно выше по сравнению с соответствующими безводными составами. Вероятно, вязкие эмульсионные составы затормаживают отвод продуктов реакции от поверхности электрода в объем раствора, тормозя ионизацию металла. При этом также прослеживается рост Z с увеличением $C_{\text{ПАВ}}$ в масле.

Поляризационные кривые на стали, покрытой защитными пленками, в 3 % растворе NaCl имеют вид, соответствующий активному растворению металла. Ток коррозии, рассчитанный путем экстраполяции линейных участков поляризационных кривых на потенциал коррозии, в пределах ошибки измерения совпадает со скоростью коррозии, определенной гравиметрически, что свидетельствует о преимущественном протекании коррозии по электрохимическому механизму.

Нанесение на поверхность электрода пленки из чистого ТМ смещает потенциал коррозии примерно на 70 мВ в положительную сторону, замедляя анодную реакцию. Введение добавок ТС в масло тем в большей степени замедляет реакцию ионизации металла и увеличивает коррозионный потенциал, чем выше концентрация ПАВ. Катодная реакция замедляется с увеличением $C_{\text{ПАВ}}$ до 5 %, более высокая концентрация способствует уже облегчению процесса. По-видимому, при наличии масляной пленки с большим содержанием ТС уменьшается смачиваемость поверхности металла водным раствором NaCl, что усиливает конвективную компоненту переноса кислорода в граничном слое, уменьшая соответственно толщину диффузионного слоя.

Пленки эмульсий, нанесенных на поверхность стали, как и масляные композиции, вызывают замедление анодной реакции, усиливающееся с увеличением концентрации ПАВ (рис. 8). При этом также до 5 % ПАВ в масле наблюдается замедление и катодного процесса, а при более высокой $C_{\text{ПАВ}}$ он уже ускоряется. Это, вероятно, также можно объяснить увеличением доступа O_2 к поверхности металла.

Испытания, проводимые в термовлагокамере, являются значительно менее дифференцирующими, чем таковые с использованием солевого раствора NaCl, однако, они лучше моделируют условия атмосферной коррозии стали [2]. Постоянная смена условий коррозионного процесса за счет варьирования во времени влажности и температуры в результате периодического включения и отключения термовлагокамеры в течение суток в некоторой степени ужесточает условия, но, с другой стороны, — позволяет оценить устойчивость пленки композиции к ее смыву атмосферными осадками, а значит, и ее адгезию к поверхности металла. Результаты подобных исследований безводных и поглотивших различные объемы воды композиций ТС в ТМ приведены в табл. 9–10. Величина Z в этих условиях существенно выше, чем в 3 %-ном растворе NaCl.

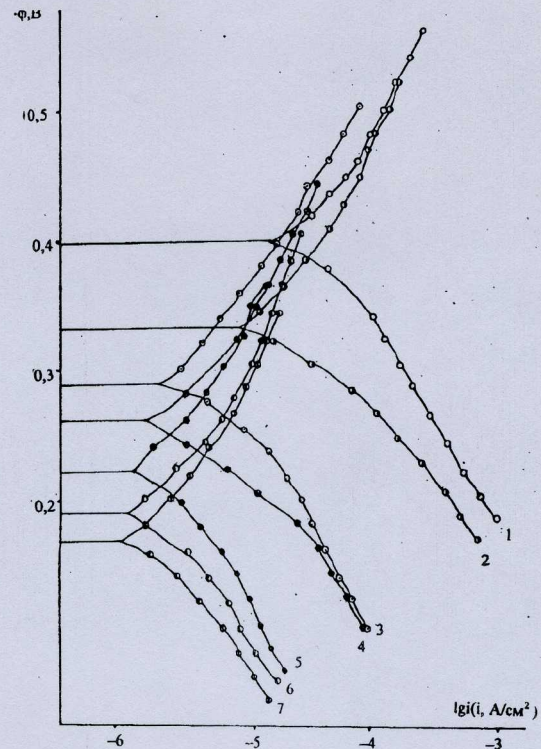


Рис. 7. Поляризационные кривые, снятые в 3 %-ном растворе NaCl на стали Ст3, покрытой пленками масляных композиций на основе трансформаторного масла и добавки ТС, мас. %: 1 — без покрытия; 2 — 0; 3 — 1; 4 — 3; 5 — 5; 6 — 7; 7 — 10

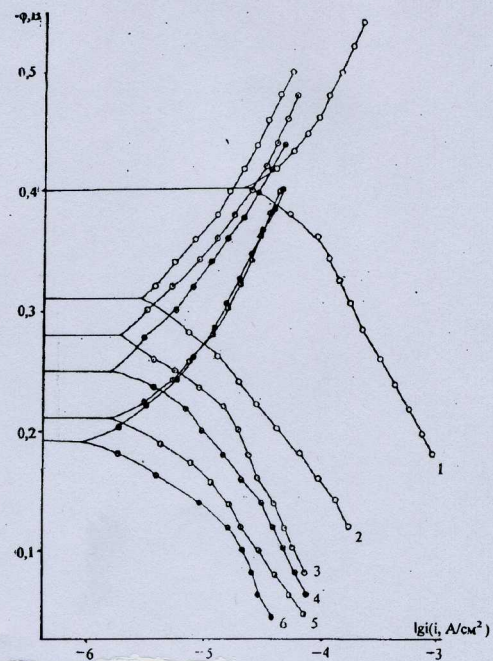


Рис. 8. Поляризационные кривые, снятые в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С на стали в отсутствие покрытия (1) и при покрытии эмульсиями ($p = 0,05-1$), образованными на основе композиций ТС в трансформаторном масле. $C_{\text{ТС}}$, мас. %: 2 — 1; 3 — 3; 4 — 5; 5 — 7; 6 — 10

Таблица 9

Защитная эффективность композиций ТС в ТМ по отношению к стали Ст3 в термовлагокамере (время экспозиции 30 суток)

С _{плав} , мас.%	h, мкм	K, г/м ² ч	Z, %	Доля пораженной поверхности, %
Без пленки	–	0,199	–	90
0	2,3	0,1786	10,3	80
3	3,7	0,0478	76,0	50
7	4,5	0,0277	86,1	40
10	4,97	0,0147	92,6	20

Как видно из табл. 9, при испытаниях в термовлагокамере, антикоррозионная эффективность масляных композиций увеличивается симбатно с ростом концентрации присадки в масле. Пленки на основе эмульсий защищают лучше, чем безводные составы (табл. 10), причем, защитная эффективность возрастает с увеличением количества поглощенной воды. Это может быть связано с тем, что адсорбция ингибитора на поверхности металла протекает легче из эмульсий, чем из безводных составов.

Таким образом, композиции ТС в ТМ как безводные, так и эмульгированные, обладают достаточно высокой противокоррозионной эффективностью по отношению к стали Ст3 при удовлетворительной адгезии защитных пленок к поверхности.

Таблица 10

Защитная эффективность эмульсий, полученных в результате водопоглощения при 20 °С (числитель) и 60 °С (знаменатель) композициями ТС в ТМ в термовлагокамере (время экспозиции 30 суток)

С _{плав} в масле, %	ρ	K, г/м ² ч	Z, %	Степень поражения поверхности, %
Без пленки	–	0,199	–	90
3	$\frac{0,25}{1}$	$\frac{0,0586}{0,0005}$	$\frac{79,7}{99,7}$	$\frac{45}{3}$
7	$\frac{0,35}{1}$	$\frac{0,00168}{0,00038}$	$\frac{99,2}{99,8}$	$\frac{5}{0}$
10	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,00119}{0,00021}$	$\frac{99,4}{99,9}$	$\frac{5}{0}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. // Техника в сельском хозяйстве. 1995. № 6. С. 24-26.
2. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1999. Т. 42. № 1. С. 3-13.
3. Парамонов С.Ю., Бернацкий П.Н., Цыганкова Л.Е. // Вестн. ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. № 2. С. 183-188.
4. Вопросы региональной экологии: Материалы докладов V-ой региональной научно-технологической конференции. Май 2002 года. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2002. С. 94-95.
5. Волюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
6. Абрамзон А.А., Киселева В.М., Вольфензон И.И. // Коллоидный журнал. 1976. Т. 38. № 6. С. 1162-1165.

Поступила в редакцию 6 августа 2002 г.