

УДК 620.193

## ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ ИФХАН-29А В КОМПОЗИЦИЯХ С ТРАНСФОРМАТОРНЫМ И ИНДУСТРИАЛЬНЫМ МАСЛАМИ

© В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Н.В. Габелко

Vigdorovitch V.I., Shell N.V., Gabelko N.V. IFHAN-29A's protective function in compositions with transformer and industrial oils. The article contains an account of the study of IFHAN-29A's corrosion-preventive function and influence on the kinetics of its partial electrode reactions under carbonic steel corrosion.

### ВВЕДЕНИЕ

Весьма перспективной сырьевой базой полифункциональных присадок к маслам, способствующих формированию на металлической поверхности невымываемых масляных пленок, могут стать отходы или побочные продукты лесотехнического комплекса, часть которых получила название «талловое масло». В их состав входят смеси природных смоляных и жирных кислот (фракция  $C_{14}-C_{24}$ ), нейтральные вещества и продукты окисления. Смоляные и жирные кислоты составляют 80 % таллового масла [1].

В данном сообщении представлены результаты исследования антикоррозионного действия и влияния на кинетику парциальных электродных реакций при коррозии углеродистой стали добавок ИФХАН-29А, который является кубовым остатком процесса дистилляции талловых масел, в композициях с трансформаторным (ТМ) и индустриальным (И-20А) маслами.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оценка защитной эффективности масляных композиций на основе ИФХАН-29А проводилась по отношению к углеродистой стали Ст3 в 3 %-ном растворе хлорида натрия (комнатная температура, атмосфера – воздух). Концентрация ИФХАН-29А – 1...20 мас.%. Масляную пленку наносили на образцы стали размером 60×30×3 мм путем погружения их в исследуемую композицию на 20 минут при 20 °С. Затем образцы выдерживали на воздухе до прекращения стекания масляного состава, после чего помещали в коррозионную среду. Время экспозиции – 1, 3, 7 и 14 суток. Перед нанесением масляной пленки образцы зачищали наждачной бумагой, обезжиривали ацетоном и взвешивали с точностью до  $5 \cdot 10^{-5}$  г. После испытаний их очищали от продуктов коррозии и масляной пленки, вновь обезжиривали ацетоном и взвешивали. Скорость коррозии рассчитывали по потерям массы образцов. Защитный эффект оценивали по формуле:

$$Z = (K - K_{пл})/K,$$

где  $K$  и  $K_{пл}$  – соответственно скорость коррозии образцов без и с масляной пленкой.

Электрохимическую оценку защитной эффективности исследуемых масляных композиций проводили в

3 %-ном растворе NaCl посредством потенциостатической поляризации (потенциостат П-5827М). Рабочий электрод с верхней торцевой поверхностью площадью порядка  $0,13 \text{ см}^2$  армировали в эпоксидную смолу, отвержденную полиэтиленполиамином. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. Поляризацию осуществляли из катодной области в анодную с шагом потенциала ( $E$ ) 20 мВ.

Аналогичным образом оценивалась защитная эффективность и обводненных составов ( $t_{\text{сол.}} = 20 \text{ °С}$ ). Коэффициент солиubilизации  $\rho$  во всех случаях равен 1. Его физический смысл рассмотрен в [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

**а. Коррозионные испытания.** Результаты коррозионных испытаний приведены в таблице 1. Увеличение концентрации добавки как в ТМ, так и в И-20А способствует повышению защитного действия масляной композиции, причем составы на основе ТМ проявляют более высокую эффективность. При увеличении продолжительности испытаний величина защитного действия снижается.

На рис. 1 показана зависимость защитного эффекта обводненных составов от продолжительности эксперимента.

Защитное действие композиций на основе ИФХАН-29А в ТМ, содержащими самостоятельную фазу  $\text{H}_2\text{O}$ , по сравнению с сухими составами несколько падает, а для обводненных на основе ИФХАН-29А и И-20А, напротив, увеличивается, т. е. масло не является индифферентной составляющей. Влияние  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  обводненных составов в маслах остается прежним (рис. 1).

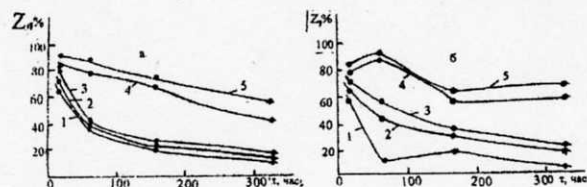


Рис. 1. Зависимость защитного действия композиции от концентрации ИФХАН-29А в трансформаторном (а) и индустриальном маслах (б) и продолжительности испытаний при коррозии стали Ст3 в 0,5 м растворе NaCl. Комнатная температура. Атмосфера – воздух.  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$ , мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

Таблица 1

Защитная эффективность исходных сухих масляных композиций с ТМ (числитель) и И-20А (знаменатель) по отношению к стали Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl при 20 °С

C <sub>ИФХАН-29А</sub> , мас. %	Толщина пленки, мкм	Z, %			
		24 часа	72 часа	168 часов	336 часов
1	8	52	30	22	22
	13	45	21	13	0
3	9	67	55	35	33
	16	47	24	14	2
5	10	68	67	40	33
	19	58	29	23	3
10	11	78	93	72	54
	23	72	70	38	25
20	14	80	93	86	66
	24	75	71	51	29

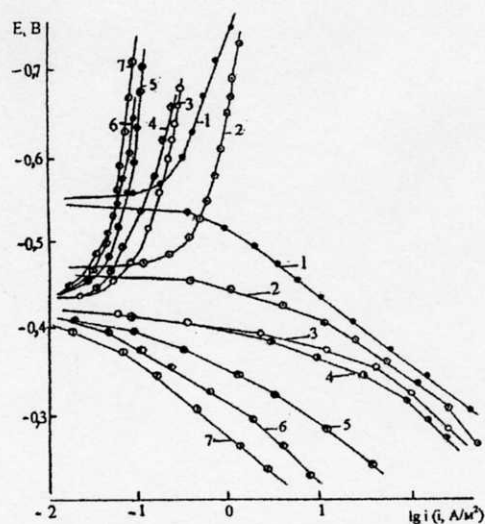


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой композицией на основе ИФХАН-29А в ТМ, в 0,5 м растворе хлорида натрия. C<sub>ИФХАН-29А</sub>, мас. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10; 7 – 20. Атмосфера – воздух, комнатная температура, неподвижный электрод

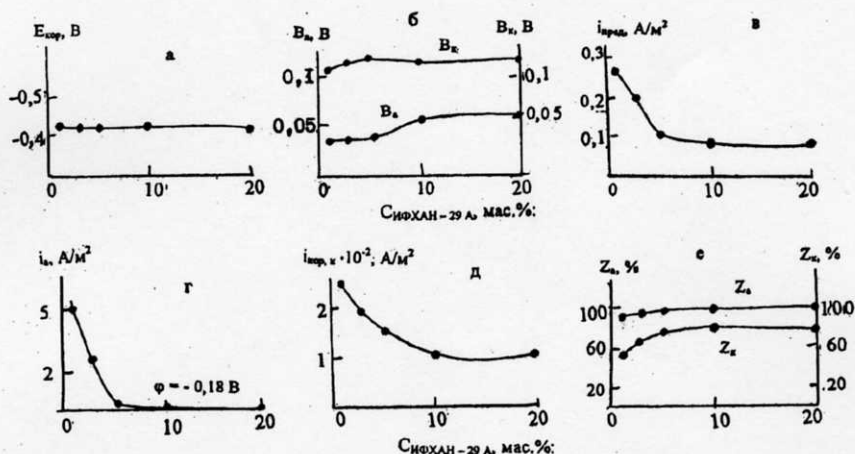


Рис. 3. Зависимость  $E_{корр}$ , В (а),  $B_a$ , В и  $B_k$ , В (б),  $i_{пред}$ ,  $A/m^2$  (в),  $i_a$ ,  $A/m^2$  при  $E_a = -0,18$  В (г),  $i_{корр,к}$ ,  $A/m^2$  (д),  $Z_a$  при  $E_a = -0,18$  В и  $Z_k$  при  $E_k = -0,28$  В от C<sub>ИФХАН-29А</sub> стали Ст3 по данным поляризационных измерений в 0,5 м NaCl. Условия эксперимента см. на рис. 2

**б. Электрохимические измерения.** В 0,5 м растворе хлорида натрия сталь, защищенная исходной сухой композицией на базе ИФХАН-29А (до 20 мас.%), в ТМ растворяется в активном состоянии. На анодных поляризационных кривых наблюдаются протяженные тафелевые участки (рис. 2) и в широкой области анодных потенциалов отсутствуют максимумы пассивации.

Анализ тафелевых участков катодной поляризационной кривой, соответствующих кинетической области, затруднен, т. к. токи коррозии близки к предельным токам восстановления растворенного молекулярного кислорода. Однако целый ряд характерных особенностей влияния ИФХАН-29А на кинетику парциальных электродных реакций удастся оценить. Они включают зависимость  $E_{корр}$ ,  $i_{корр}$  (дифференцированно по данным экстраполяции тафелева участка анодной и катодной поляризационных кривых (ПК) на  $E_{корр}$ ,  $i_{пред}$ ,  $B_a$ ,  $B_k$ ,  $Z_a$  (замедление анодной реакции при  $E_a = const$ )) от концентрации присадки и представлены на рис. 3. Перед тем, как их

анализировать, отметим, что результаты используемой методики экстраполяции линейных участков анодных и катодных ПК на  $E_{корр}$  для оценки  $i_{корр,а}$  и  $i_{корр,к}$  приводят к заметно различным величинам скорости коррозии. Это обусловлено сложностью идентификации подхода при экстраполяции катодных ПК на  $E_{корр}$ . Поэтому в ряде случаев более надежны величины  $i_{корр,а}$ .

Однако на рис. 3д приведены  $i_{корр,к}$ , чтобы показать, что тенденции, наблюдаемые в том и другом случаях, – идентичны. Рассмотрим связь указанных выше параметров с концентрацией ИФХАН-29А более подробно.

Величина  $E_{корр}$  (рис. 3а) практически не зависит от C<sub>ИФХАН-29А</sub>. Это возможно в двух случаях. Или активное начало не влияет на кинетику парциальных электродных реакций (ПЭР), либо оно в близкой степени тормозит скорости катодной и анодной ПЭК. Согласно рис. 2, в данном случае наблюдается второй вариант.

Величина  $B_k$  также мало изменяется с C<sub>ИФХАН-29А</sub> (рис. 3б) и практически не отличается от наблюдаемой

обычно на железе, близкого к  $2,3 RT/\alpha F$ , при  $\alpha \approx 0,5$ . Это же касается и наклона тафелева участка анодных ПК.  $V_a$  изменяется в пределах 0,0045–0,055 В и в присутствии защитной масляной пленки даже несколько ниже, чем  $V_a$  на незащищенном электроде (0,070 В).

Предельный катодный ток снижается в пределах соблюдения неравенства  $0 < C_{\text{ИФХАН-29А}} \leq 5$  мас.%. С последующим ростом концентрации ИФХАН-29А в композиции  $i_{\text{пред}}$  остается практически постоянным (рис. 3в). Этот результат имеет принципиально важное значение, т. к. указывает, что  $i_{\text{пред}}$  не является функцией кинематической вязкости композиции, которая повышается с ростом  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$ . Следовательно,  $i_{\text{пред}}$  катодной реакции не определяется транспортными ограничениями в самой защитной пленке.

Согласно рис. 3г, оптимальна 5 %-ная концентрация ИФХАН-29А в ТМ, т. к. дальнейшее содержание присадки не оказывает существенного влияния. Снижение тока коррозии, в рассматриваемом случае по данным катодной поляризации (рис. 3д), подтверждает результаты весовых испытаний, так как они указывают и на малое влияние возрастания  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  в композиции с ТМ с 10 до 20 мас. %.

Некоторое расхождение с указанной ранее независимостью  $E_{\text{кор}}$  от  $C_{\text{ПАВ}}$  (рис. 3а) наблюдается при сопоставлении влияния концентрации ИФХАН-29А на торможение анодной ( $Z_a, E_a = \text{const}$ ) и катодной ( $Z_k, E_k = \text{const}$ ) реакций (рис. 3е). Причем  $Z_k$  заметно меньше  $Z_a$ , что можно объяснить двояко:

- существенно большими затруднениями в оценке  $Z_k$ , нежели  $E_{\text{кор}}$ , что определяется характером катодных ПК (рис. 2) и может привести к систематической ошибке до 20 %;

- влиянием потенциала электрода ( $E_i$ ) на величину  $Z_i$ , т. к. адсорбционная способность ПАВ, в том числе и ИФХАН-29А, зависит от заряда поверхности, а следовательно, и от  $E_i$ .

В настоящем случае сказываются, видимо, оба эффекта.

Замена ТМ индустриальным маслом не изменяет качественной картины влияния  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  на кинетику ПЭР (рис. 4). Наблюдаемые при этом количественные изменения отражены на рис. 5:

- $E_{\text{кор}}$  в области малых  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  (до 3 мас. % включительно) увеличивается с ростом концентрации присадки (рис. 5а), что характерно, применительно к рассматриваемому случаю ( $Z_a > 0$  и  $Z_k > 0$ ) для преимущественного торможения анодной реакции;

- величина предельного катодного тока (рис. 5в) мало зависит от  $C_{\text{ИФХАН-29А}}$  при его содержании до 10 мас. %. С дальнейшим ростом концентрации присадки  $i_{\text{пред}}$  снижается более чем вдвое. Такая картина указывает на зависимость кинетики массопереноса от природы масла как растворителя-основы (РО). Однако на основе имеющихся экспериментальных данных нельзя ответить на вопрос: определяется наблюдаемый эффект собственно составом углеводородов масла, или его обуславливают вводимые в масла многочисленные функциональные присадки, которых в И-20А много больше, чем в ТМ;

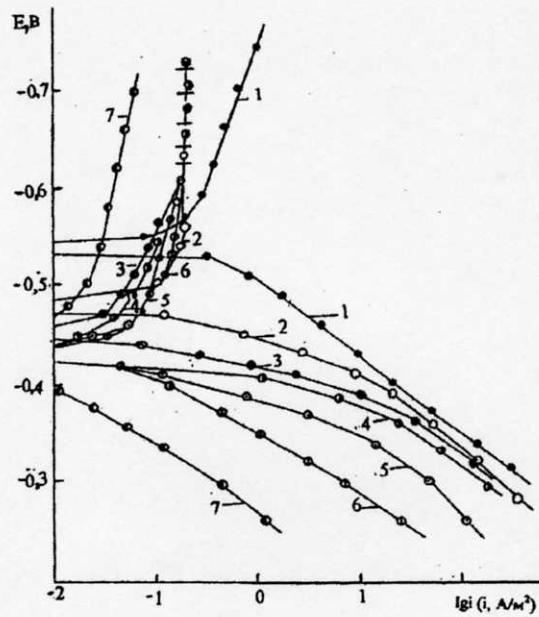


Рис. 4. То же, что на рис. 2 с использованием композиции ИФХАН-29А в индустриальном масле И-20А

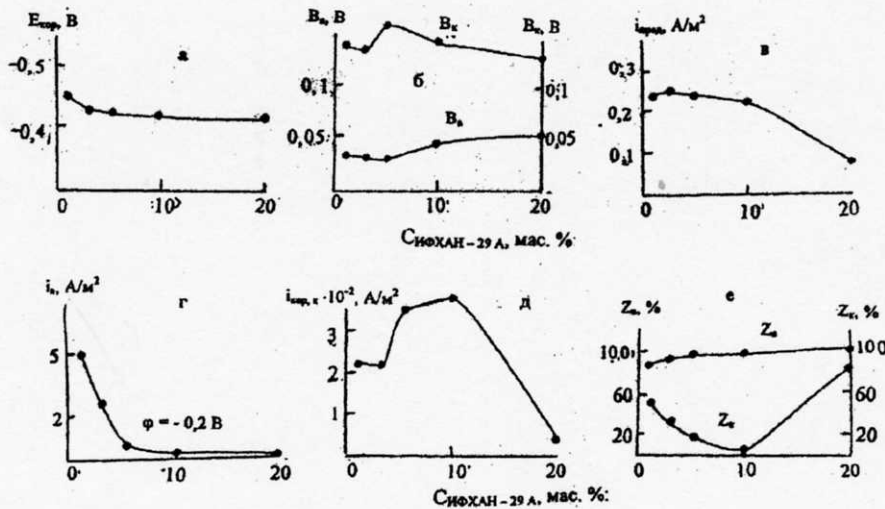


Рис. 5. То же, что на рис. 3 с использованием композиции ИФХАН-29А в индустриальном масле

– рис. 3д четко показывает, что в рассматриваемом случае нельзя использовать экстраполяцию тафелева участка ПК на  $E_{кор}$  для оценки  $i_{кор}$ , т. к. наличие экстремальной зависимости, наблюдаемой в этом случае, противоречит весовым данным;

– вероятно, тот же вывод касается и зависимости  $Z_k$  от  $C_{ИФХАН-29А}$  (рис. 5е).

Особый интерес представляют результаты поляризационных измерений на стали, покрытой масляной пленкой, содержащей 50 об. % воды и представляющей собой концентрированную эмульсию типа в/м. Дело в том, что различие в результатах, наблюдаемых при нанесении исходной сухой и обводненной композиций одновременно, отвечает на вопрос: насколько защитный эффект композиции стабилен во времени прежде всего в такой агрессивной среде, какой является 0,5 м раствор хлорида натрия. Не трудно видеть, что вновь при использовании ТМ в качестве РО,  $E_{кор}$  слабо зависит от  $C_{ИФХАН-29А}$  (рис. 6а). Это же касается величин  $B_a$  и  $B_k$  (рис. 6б), значения которых близки соответственно к  $2,3RT/(1 + \alpha)F$  и  $2,3RT/\alpha F$ , где  $\alpha$  – кажущийся коэффициент переноса. Качественно той же остается зависимость  $i_{пред} = F(C_{ИФХАН-29А})$ , отраженная на рис. 3в и 6в, но по абсолютной величине  $i_{пред}$  в условиях нанесения эмульсионной барьерной пленки существенно меньше, чем при использовании сухой композиции.

Это же касается зависимости  $i_a$  (рис. 6г) и  $i_{кор,к}$  (рис. 6д) от концентрации ИФХАН-29А. Защитный эффект композиции при анодных потенциалах по-прежнему приближается к 100 % (рис. 6е).

Замена ТМ на индустриальное масло И-20А качественно не изменяет наблюдаемой картины. Количественные характеристики влияния  $C_{ИФХАН-29А}$  на параметры коррозии и кинетики ПЭК показаны на рис. 7.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наносимые на поверхность защитные масляные пленки проницаемы для растворенного в ней кислорода, воды и отводимых продуктов анодной реакции. Вместе с тем они оказывают существенное влияние на кинетику парциальных электродных реакций, в первом приближении, не изменяя их механизма и природы замедленных стадий. Правда, эти результаты можно считать лишь предварительными, т. к. они базируются на характере анодных поляризационных кривых и незначительных изменениях величин наклонов тафелевых участков  $B_a$  и  $B_k$ . Для окончательных выводов необходимо получить порядки реакции по  $H^+$  и анионам хлора.

Принципиально важно, что с ростом  $C_{ИФХАН-29А}$  в композиции анодные поляризационные кривые существенно смещаются в область более положительных

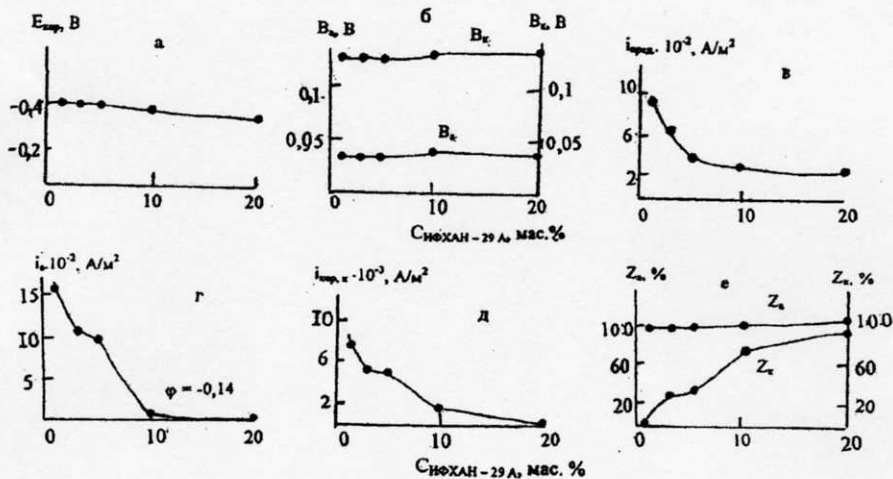


Рис. 6. То же, что на рис. 3 с использованием композиции ИФХАН-29А в ТМ, содержащей 50 об. %  $H_2O$  (эмульсия).  $\rho = 1$

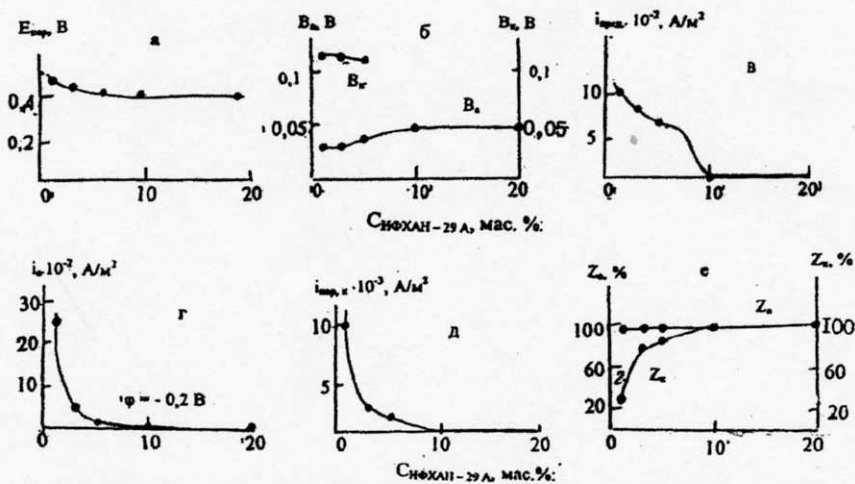


Рис. 7. То же, что на рис. 6 с использованием композиции ИФХАН-29А в индустриальном масле И-20А (50 об. %  $H_2O$ ).  $\rho = 1$

потенциалов,  $E_{кор}$  возрастает независимо от природы масла, используемого в качестве растворителя-основы и наличия значительного количества водной составляющей (50 об. %  $H_2O$ ). Это следует из рис. 2–7. И, несмотря на то, что одновременно происходит и торможение катодной реакции (рис. 2, 4), основной защитный эффект действия добавки обусловлен влиянием на скорость анодной реакции. Этот вывод базируется на следующих соображениях:

– преимущественное торможение катодной реакции должно уменьшать  $E_{кор}$ , чего экспериментально не наблюдается;

– величина  $Z_a$  существенно больше  $Z_k$  при близких сдвигах  $E$  от  $E_{кор}$  в ту и другую стороны.

Как уже отмечалось ранее, ИФХАН-29А не оказывает на углеродистую сталь пассивирующего действия в присутствии хлорид-ионов.

Одновременно следует отметить, что природа растворителя-основы и наличие водной фазы оказывает определенное, но не определяющее влияние. Детально проанализировать природу действия различных масел достаточно трудно. Отметим лишь, что оно не обусловлено их исходной вязкостью и склонностью к загущению под влиянием ИФХАН-29А. Дело в том, что для проведения поляризационных измерений использованы защитные пленки постоянной толщины ( $\approx 15$  мкм). Это нивелирует в определенной мере влияние вязкости, которая в отсутствие диффузионных ограничений может сказываться лишь на толщине формирующейся защитной пленки, которая в процессе эксперимента искусственно задавалась практически постоянно (независимо от  $C_{ИФХАН-29А}$  в композиции).

Остановимся подробнее на возможном искажении поляризационных измерений за счет появления значительной омической составляющей потенциала в присутствии барьерного слоя с большой концентрацией ИФХАН-29А.

Полученные экспериментальные результаты указывают, что величина  $E_{ом}$  существенно меньше относительной ошибки эксперимента. В пользу этого говорят следующие обстоятельства:

– протяженные тафелевы участки анодных поляризационных кривых. Следовательно, величина  $dE_a/dlgi_a$  в широкой области силы внешнего тока не зависит от потенциала. При значительном вкладе  $E_{ом}$   $B_a$  должна быстро возрастать с  $i_a$ ;

– величина  $E_{ом}$  в соответствии с законом Ома пропорциональна силе поляризующего тока и не зависит от его направления (анодная и катодная поляризация). Тогда характер анодных и катодных кривых должен быть идентичным. Первые с ростом  $i$  должны быстро смещаться в область положительных потенциалов, вторые – в обратную сторону. Экспериментально этого не наблюдается. Для подтверждения сказанного получим соответствующую аналитическую зависимость.

Из самых общих соображений кинетика активного анодного растворения металла описывается уравнением:

$$i_a = K_1 \Pi C_i^{m_i} \exp(kEF/RT), \quad (1)$$

где  $K_1$  – константа скорости реакции,  $\Pi C_i^{m_i}$  – произведение концентраций участников реакции ( $H_2O$ ,  $Cl^-$  и др.), с учетом порядков процесса по каждому из реагентов;  $F$ ,  $k$  и  $T$  – общепринятые обозначения,  $k$  – ис-

тинный (одностадийные) или кажущийся коэффициент переноса.  $\Psi_1$  принят равным 0, что допустимо для достаточно концентрированных растворов.

Учтем, что при постоянстве концентрации участников анодной реакции  $K_1 \Pi C_i^{m_i} = \text{const}$ . Тогда, логарифмируя уравнение (1), имеем:

$$\ln i_a = \ln K_1 \Pi C_i^{m_i} + kEF/RT$$

или

$$E = \text{const} + (RT/kF) \ln i_a, \quad (2)$$

откуда

$$B_a = dE/dlgi_a = 2,3 RT/kF.$$

Если омическая составляющая потенциала достаточно велика и ею нельзя пренебречь, фиксируемый экспериментально потенциал электрода завышен на омическую составляющую  $Ir$ , т. е. его истинная величина равна

$$E - Ir,$$

где  $I$  – сила внешнего поляризующего тока,  $r$  – сопротивление раствора в зазоре между рабочей поверхностью электрода и капилляром Луггина. Так как сила и плотность тока связаны соотношением:

$$i = J/s,$$

где  $s$  – эффективная поверхность, определяющая нормальное распределение силовых линий тока, то уравнение (2) принимает вид

$$E = \text{const} + (RT/kF) \ln i + isr. \quad (3)$$

Пусть

$$k_2 = RT/kF.$$

Тогда имеем

$$E = \text{const} + k_2 \ln i + isr.$$

Примем

$$\ln i = Z.$$

С учетом такой замены

$$i = e^Z$$

и уравнение (3) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} E &= \text{const} + k_2 Z + rse^Z \\ dE/dZ &= k_2 + rse^Z \\ dE/dZ &= k_2 + rse^{\ln i}. \end{aligned}$$

Окончательно имеем:

$$dE/d \ln i = RT/kF + isr.$$

Переходя к десятичным логарифмам, получим

$$B_a = 2,3(RT/kF + isr).$$

При постоянстве состава раствора величины эффективного сечения, через которые проходят силовые линии тока и практически неизменного сопротивления пленки, что имеет место в процессе проведения потенциостатических поляризационных измерений, произведение  $sr$  представляет собой константу. Тогда величина  $B_a$  при

$$RT/kF < isr$$

должна линейно зависеть от плотности поляризующего тока, чего не наблюдается экспериментально, т. к. в процессе анодной поляризации величина  $i$  меняется на два порядка и более. Следовательно, омической составляющей потенциала при наличии на поверхности электрода тонких масляных пленок можно пренебречь, т. к.

$$RT/kF \gg isr.$$

Следует полагать, что даже при использовании исходных сухих композиций для формирования защитных пленок, в их несплошности достаточно быстро проникает раствор фоновго электролита, представляющий в нашем случае хлорид натрия. Можно утверждать, что подобная вода, проникающая в несплошности защитной пленки, представляет собственную фазу

с высокой эффективной диэлектрической проницаемостью. В результате чего хлорид натрия в пленке также нацело диссоциирует, как и в объеме рабочего раствора. В противном случае, с учетом эффективной диэлектрической проницаемости масла, близкой 2, хлорид натрия должен находиться в масляном слое в молекулярной форме. Тогда сопротивление барьерного слоя защитной композиции резко возрастет и  $B_a$  не сможет быть постоянным, что противоречит эксперименту. Можно предположить, что защитная пленка быстро смывается с поверхности в рабочем растворе, в результате чего и наблюдается  $B_a = \text{const}$ . Однако, во-первых, такая пленка хорошо наблюдается визуально, и, во-вторых, в ее отсутствии не должна проявляться концентрационная зависимость

$$i_a = F(C_{\text{Пав}}),$$

наличие которой обуславливает большие экспериментально наблюдаемые эффекты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шель Н.В., Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 18-39.
2. Шель Н.В., Уварова Н.Н., Вигдорович В.И. и др. // Практика противокоррозионной защиты. 1998. № 3 (9). С. 40-50.

Поступила в редакцию 4 декабря 2001 г.