

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ТВК-1 НА ОСНОВЕ СВЕЖИХ И ОТРАБОТАННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ

© С.Ю. Парамонов, Л.Е. Цыганкова

Paramonov S.Y., Tsygankova L.E. The investigation of anticorrosion composition of TVK-1 based on fresh and waste oils. The influence of TVK-1 concentration in oils on the thickening action and the inhibitor effect has been investigated. The conservation materials absorb water to form the emulsions having considerable viscosity. The protective efficiency of the thin fresh and waste oil-based coatings with respect to carbonaceous steel atmospheric corrosion has been studied.

ВВЕДЕНИЕ

Применение двухкомпонентных консервационных материалов для защиты стали от атмосферной коррозии, состоящих из растворителя-основы и полифункциональной присадки, перспективно в технологическом отношении [1]. Ранее [2–5] показано, что консервационные составы на основе свежих минеральных масел и используемых в качестве многофункциональных присадок алифатических аминов, амидов высших карбоновых кислот, производных талловых масел, либо пушечной смазки ПВК весьма эффективны для защиты стали Ст3 от атмосферной коррозии. В данном сообщении представлены результаты исследования влияния природы растворителя-основы на защитную эффективность консервационных составов, содержащих в качестве присадки ТВК-1 – продукт взаимодействия карбоновых кислот ($C_{20...25}$) с полиэтиленполиамин.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследованы: моторное масло отработанное (ММО), ММО осветленное, индустриальное масло И-20А, И-20А отработанное. Кинематическую вязкость композиций ν измеряли в соответствии с ГОСТ 33-82. Использовали вискозиметр типа ВПЖ, в котором исследуемый состав протекает через капилляр под действием силы тяжести. Точность термостатирования $\pm 1^\circ\text{C}$. Расчет вязкости композиции при заданной температуре проводили по формуле:

$$\nu = \frac{g}{9,807} t \cdot k,$$

где ν – кинематическая вязкость раствора, $\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$; k – постоянная вискозиметра; t – время истечения жидкости, с; g – ускорение свободного падения, $\text{м}/\text{с}^2$. Вязкость исследовалась в рабочем интервале температур 20...80 $^\circ\text{C}$ с шагом 5 $^\circ\text{C}$.

Гравиметрические коррозионные испытания стали Ст3 проведены в 3%-ном растворе NaCl при комнатной температуре [6], термовлагокамере в условиях восьми-

часовой работы при 100 %-ной влажности и 40 $^\circ\text{C}$ с последующим охлаждением в остальное время суток до комнатной температуры [7]. Защитное действие композиций Z рассчитывалось по формуле:

$$Z, \% = \frac{K_0 - K}{K_0} \cdot 100 \%,$$

где K_0 и K – скорость коррозии в отсутствие и в присутствии масляной пленки, соответственно. Масляные композиции наносились путем погружения в них образцов стали (70×30×3 мм) при 20 $^\circ\text{C}$ с последующей выдержкой их на воздухе при комнатной температуре в течение суток для формирования пленок. Толщины покрытий (h) определялись гравиметрически. После коррозионных испытаний пластины стали очищали от масляной пленки и продуктов коррозии механически, затем посредством травильного раствора (18 %-ной раствор HCl, 5 г/л уротропина и 1 г/л KJ), после чего промывали дистиллированной водой, обезжиривали ацетоном и взвешивали на аналитических весах. Для количественной оценки водопоглощения консервационными материалами использовали объемный коэффициент ρ , характеризующий объем воды, поглощенный единицей объема масляной композиции. Определение проводили по методике, описанной в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Загущающая способность ТВК-1 по отношению к ММО показана на рис. 1. Введение 1 мас. % присадки в ММО повышает его кинематическую вязкость ν примерно на 34 %, а увеличение концентрации добавки – до 10–95 % (20 $^\circ\text{C}$). С возрастанием температуры (30–80 $^\circ\text{C}$) эффект загущения уменьшается. ММО осветленное характеризуется в 1,1 раз более низкой кинематической вязкостью при 20 $^\circ\text{C}$, чем ММО. Соответственно присадка в тех же концентрациях, что и в ММО, приводит к меньшему загущающему эффекту, а состав, содержащий 10 % ТВК-1 в ММО осветленном, оказывается в 1,6 раза менее вязким, чем аналогичная композиция в ММО.

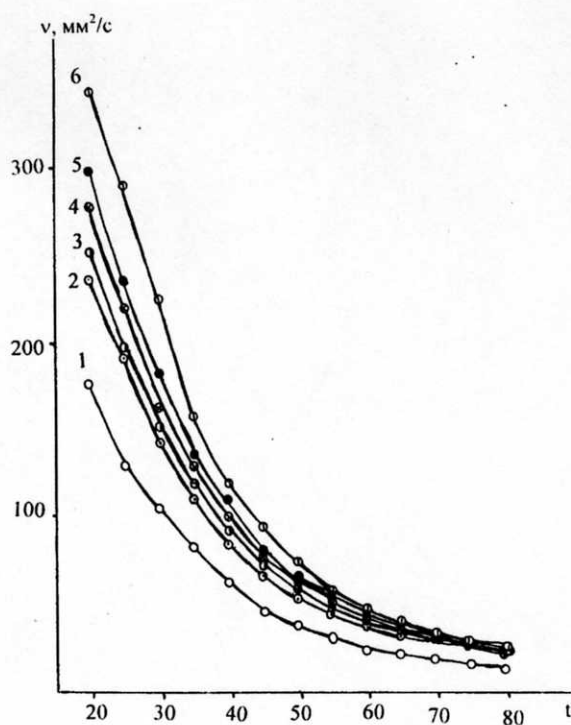


Рис. 1. Влияние концентрации ТВК-1 и температуры на кинематическую вязкость v его композиций в ММО. $C_{\text{ТВК-1}}$, мас. %: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 3, 4 – 5, 5 – 7, 6 – 10

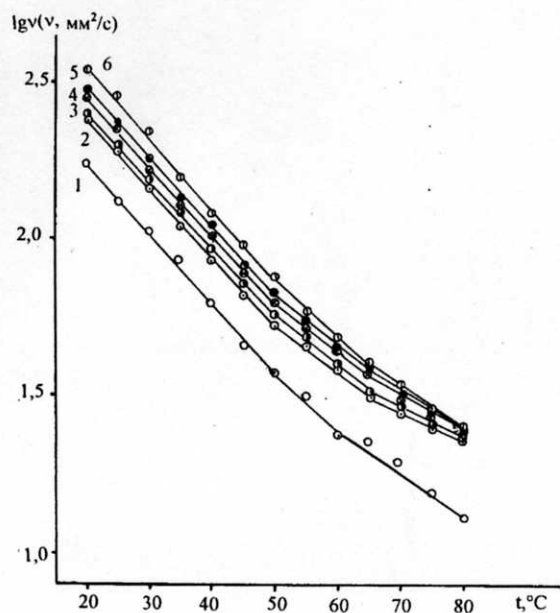


Рис. 2. Зависимость логарифма кинематической вязкости составов на основе ТВК-1 и ММО от концентрации ПАВ и температуры. $C_{\text{ТВК-1}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

Присутствие 1 мас. % ТВК-1 в индустриальном масле И-20А увеличивает его кинематическую вязкость примерно на 6 %, повышение концентрации добавки до 10 % – на 57 % (20 °С). Рост температуры приводит к понижению вязкости композиций. Отработанное масло И-20А по сравнению с неиспользован-

ным имеет в 1,5 раза более высокую вязкость при 20 °С, а введение 1 и 10 мас. % присадки приводит к повышению v на 14 и 94 % соответственно. Увеличение температуры уменьшает эффект загущения. Кинематическая вязкость композиций на основе отработанных масел высока, что коррелирует со значительной вязкостью исходных масел.

Графическое изображение экспериментальных результатов в полулогарифмических координатах $\lg v = f(t)$ позволяет выявить ряд дополнительных особенностей. Соответствующие кривые, благодаря наличию точек излома, дают основание судить о структурных изменениях в системе (начало образования мицелл, агрегация мицелл и т. п.). На рис. 2 показана зависимость $\lg v = f(t)$ для композиций ТВК-1 в ММО. При 50 °С на всех кривых, в том числе и при отсутствии ТВК-1 в масле, наблюдаются изломы, обусловленные, очевидно, заводскими присадками и продуктами окисления, образующимися в ММО в результате наработки. Кроме того, на кривых для ММО и исследуемых композиций присутствуют точки перегиба соответственно при 60 и 65 °С. По-видимому, добавка ТВК-1 способствует подобному смещению точек излома для исследуемых составов.

Для композиций на основе ММО осветленного в отсутствие и в присутствии 1 и 3 мас. % ТВК-1 на аналогичной зависимости наблюдается один излом при 50 °С. Увеличение концентрации присадки до 5–7 мас. % приводит к появлению второй точки перегиба при 60 °С, обусловленной, вероятно, возникновением дополнительного перехода от одного типа мицелл к другому (например, сферических к цилиндрическим) под действием добавки. Дальнейшее увеличение $C_{\text{ТВК-1}}$ до 10 % сопровождается возникновением только одной точки излома при 50 °С.

Для И-20А отработанного изломы при 40 и 65 °С обусловлены наличием ПАВ, содержащимися в масле (рис. 3), и сохраняются и в композициях с 1–3 % ТВК-1. При увеличении концентрации присадки до 5–10 % первый излом соответствует 45 °С, что можно связать со структурными превращениями, обусловленными исследуемой добавкой; второй – в 5 % композиции ТВК-1 в масле фиксируется при 70 °С и отсутствует при более высоких концентрациях. Кривые не сходятся в одной точке в области температур до 80 °С при всех исследованных концентрациях ТВК-1 в И-20А отработанном, что, вероятно, можно объяснить наличием мицеллярных структур, разрушение которых происходит при температурах, превышающих изученный температурный интервал.

Зависимость $\lg v = f(t)$ для свежего индустриального масла И-20А характеризуется наличием точек перегиба при 40 и 55 °С, обусловленных заводскими присадками. Введение 1–5 % ТВК-1 в масло сдвигает первую точку излома до 45 °С, вторую – до 60 °С, а при увеличении $C_{\text{ТВК-1}}$ до 7–10 % изломы наблюдаются уже при 50 и 65 °С, что также, вероятно, обусловлено структурными изменениями под влиянием возрастающей концентрации присадки.

Обсудим вопрос, связанный с наличием точек излома вязкостно-температурных кривых, более обстоятельно. Прежде всего, зависимости $v = f(t)$ (рис. 1) и $\lg v = f(t)$ (рис. 2) отражают одни и те же физико-хими-

ческие процессы, протекающие в изучаемых композициях. Но полулогарифмическая зависимость более информативна, т. к. из нее более надежно выявляются точки изломов (перегибов) кривых и их координаты по оси температур. Во-вторых, изломы на вязкостно-температурных кривых свидетельствуют о наличии структурных изменений, происходящих в исследуемых системах. Такое заключение следует из тех соображений, что каждой структуре отвечает свой вид зависимости $\lg v = f(t)$, различающийся в случае аппроксимации участков кривых прямыми линиями коэффициентами наклона и отрезками, отсекаемыми на оси ординат. Наличие излома в области высоких температур можно объяснить двояко:

- при $t > t_{\text{изл}}$ (где $t_{\text{изл}}$ – наиболее высокая температура излома) система представляет собой истинный раствор;

- в окрестности $t_{\text{изл}}$ и при $t < t_{\text{изл}}$ начинают формироваться мицеллы на базе молекул ПАВ и с переходом от $t_{\text{изл}}$ к более низким температурам система имеет простейшую мицеллярную структуру.

Однако можно предложить и другое объяснение:

- при $t > t_{\text{изл}}$ исследуемая система уже имеет простейшую мицеллярную структуру, например, существует в виде сферических мицелл Гартли;

- в окрестности $t_{\text{изл}}$ и при $t < t_{\text{изл}}$ происходит перестройка простейших мицелл в более упорядоченные агрегаты, например, пластинчатые мицеллы.

Если принять подобный подход, а он широко используется в литературе [8, 9], то вторая точка излома, обозначим ее $2t_{\text{изл}}$, обусловлена переходом к еще более упорядоченным агрегатам, либо связана вообще с образованием первичной двумерной структуры.

В любом из представленных случаев $t_{\text{изл}}$ можно рассматривать как критическую температуру мицеллообразования КТМ, которая характерна для систем с постоянной концентрацией ПАВ. КТМ подобна критической концентрации мицеллообразования ККМ, широко используемой в теории дисперсных систем в случае постоянной температуры составов, но различной концентрации ПАВ [10, 11].

В таблице 1 приведены толщины пленок масляных композиций и экспериментально наблюдаемые скорости коррозии стали, защищенной ими, а также величины Z в 3 % растворе NaCl.

Из них следует, что толщина покровной пленки увеличивается с ростом концентрации ПАВ и при переходе от неиспользованных к отработанным маслам. Наиболее высокую защитную эффективность проявляют композиции на основе отработанного промышленного масла И-20А. Лишь незначительно им уступают составы на основе ММО. Покртия, содержащие исследуемую присадку в свежем И-20А масле и в ММО осветленном, близки по своему действию, но уступают первым двум композициям. Очевидно, что изменение толщины пленки в тех пределах, которые показаны в таблице, не влияет на величину Z , т. к. при одинаковой толщине наблюдается разница в Z до 10–20 % (например, пленки с 1 % ТВК-1 в ММО и 5 % в И-20А).

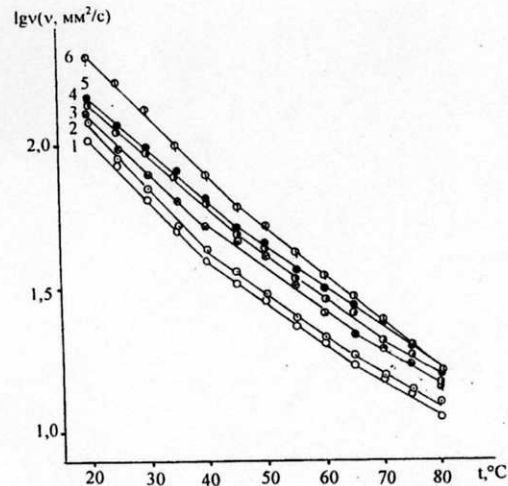


Рис. 3. Зависимость логарифма кинематической вязкости составов на основе масла И-20А отработанного и ТВК-1 от концентрации присадки и температуры; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 3; 4 – 5; 5 – 7; 6 – 10

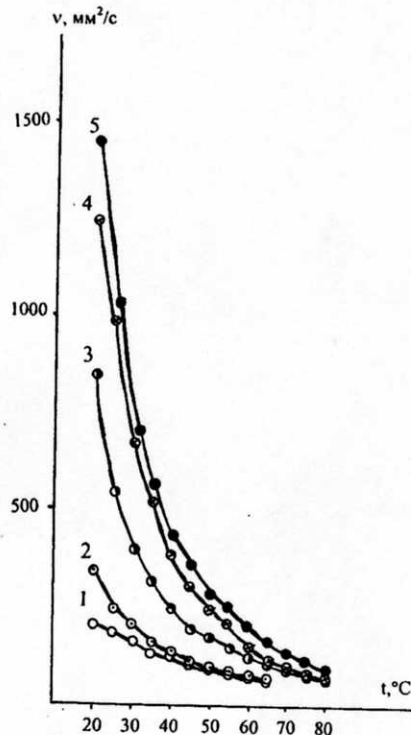


Рис. 4. Вязкостно-температурные характеристики композиций ТВК-1 в И-20А отработанном, эмульгировавших воду при 20 °С; $C_{\text{ПАВ}}$, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 7; 5 – 10

В таблице 2 представлены результаты коррозионных испытаний в термовлагокамере Г-4, условия в которой более близки к атмосферным.

Защитная способность всех составов в Г-4 возрастает с увеличением концентрации ТВК-1 в масле. Величина Z существенно выше, чем в растворах NaCl, и все композиции характеризуются близкими ее значениями. Т. е. этот метод обладает меньшей дифференцирующей способностью.

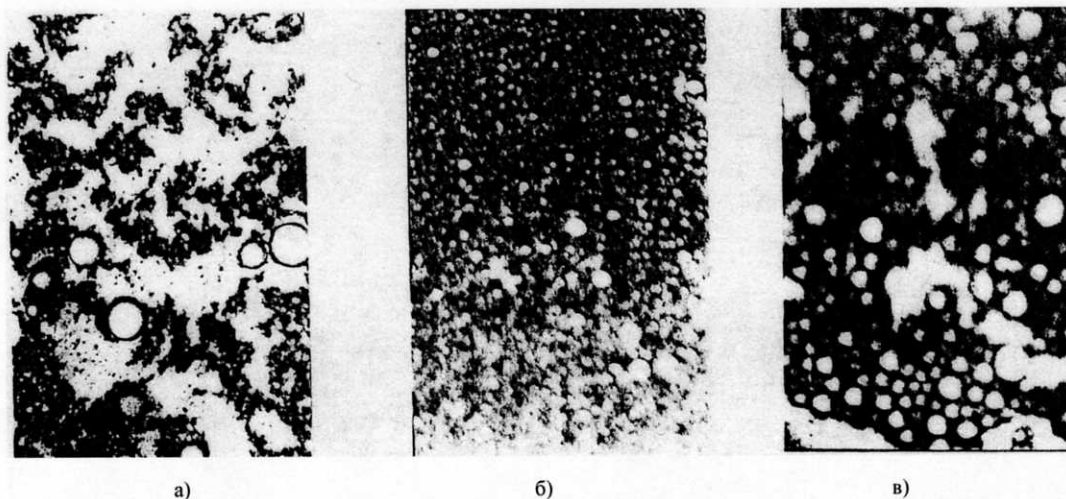


Рис. 5. Фотографии эмульгированных композиций ($\times 120$) на основе ММО осветленного и 1 % ТВК-1 ($\rho = 0,125$, $t_{эм} = 20$ °С) (а), 10 % ТВК-1 ($\rho = 1$, $t_{эм} = 20$ °С) (б), 10 % ТВК-1 ($\rho = 1$, $t_{эм} = 60$ °С) (в)

Таблица 1

Защитное действие Z композиций на основе ТВК-1 в различных маслах в 3 %-ном растворе NaCl по отношению к коррозии стали Ст3 (продолжительность испытаний 14 суток); K_0 , г/(м²·ч) = 0,064

Растворитель-основа	С _{ТВК-1} , мас. %	h , мкм	Z , %	Видимая доля пораженной поверхности, %
И-20А	1	6,6	51	45
	3	7,7	66	25
	5	9,3	73	15
	7	10,2	73	10
	10	12,4	77	5
И-20А отработ.	1	8,0	56	40
	3	8,7	61	15
	5	11,2	70	10
	7	13,8	80	5
	10	14,3	84	3
ММО осветл.	1	9,2	53	40
	3	11,3	59	20
	5	12,5	69	10
	7	13,8	73	10
	10	14,4	75	5
ММО	1	9,3	52	40
	3	12,5	59	20
	5	13,5	69	10
	7	14,3	75	5
	10	15,6	78	5

Тем не менее, следует выделить составы на основе ММО, проявляющие наиболее высокое защитное действие. Эффективность составов на базе И-20А свежего и отработанного в этих условиях практически тождественна, особенно для $C_{ТВК-1} \geq 7$ % в качестве ПАВ.

Представляет интерес изучение водопоглощающей способности рассматриваемых композиций ТВК-1 в исследуемых маслах, поскольку она определяет возможность применения составов для консервации в условиях влажной поверхности металла или при повышенной влажности воздуха, например, в тропическом климате. Полученные результаты приведены в таблице 3.

Таблица 2

Защитное действие композиций на основе ТВК-1 в свежем И-20А, осветленном ММО (числитель), отработанных И-20А и ММО маслах (знаменатель) по отношению к стали Ст3 в термовлагокамере Г-4; $K_0 = 0,2192$ г/(м²·ч)

Масло	С _{ТВК-1} , мас. %	h , мкм	Z , %	Видимая доля пораженной поверхности, %
И - 20А	3	7,7	89	15
		8,7	90	10
	И - 20А отработ.	7	10,2	94
			13,8	94
		10	12,4	97
ММО осветл.		14,3	97	5
	ММО	3	11,3	90
			12,5	91
		7	13,8	94
			14,3	98
	10	14,4	97	5
		15,6	98	3

Для всех составов наблюдается тенденция увеличения водопоглощающей способности с ростом концентрации присадки и температуры. Наибольшей величиной ρ характеризуются композиции ТВК-1 в И-20А отработанном, способные образовывать 50 %-ную эмульсию типа в/м в области высоких температур (40–60 °С) при всех исследованных концентрациях, а при 20 °С – при $C \geq 7$ %.

Поглощение воды композициями ТВК-1 во всех четырех изучаемых маслах приводит к значительному повышению кинематической вязкости в исследуемом интервале температур (рис. 4). Следует отметить, что в области высоких температур возможно разложение эмульсионного слоя на водную и масляную составляющие, т. е. выделение поглощенной воды в самостоятельную фазу. При концентрации ТВК-1 порядка 1–3 % такое разложение происходит при 65 °С (обрыв линий 1, 2 рис. 4). Рост концентрации присадки способствует температурной устойчивости эмульсии.

Таблица 3

Объемные коэффициенты водопоглощения ρ как функция температуры эмульгирования и концентрации ПАВ для композиций ТВК-1 в исследуемых маслах

$C_{ТВК-1}$, мас. %	ρ при температуре, °C					
	20		40		60	
	И-20Аотр. И-20А	ММО ММО осв.	И-20Аотр. И-20А	ММО ММО осв.	И-20Аотр. И-20А	ММО ММО осв.
0	$\frac{0}{0,20}$	$\frac{0,12}{0,17}$	$\frac{0}{0,84}$	$\frac{0,16}{0,40}$	$\frac{0}{0,14}$	$\frac{0,40}{1}$
1	$\frac{0,25}{0,35}$	$\frac{0,125}{0,2}$	$\frac{0,3}{1}$	$\frac{0,1}{0,4}$	$\frac{0,25}{1}$	$\frac{0,75}{1}$
3	$\frac{0,4}{0,45}$	$\frac{0,25}{0,25}$	$\frac{0,4}{1}$	$\frac{0,25}{0,45}$	$\frac{0,5}{1}$	$\frac{0,95}{1}$
5	$\frac{0,42}{0,95}$	$\frac{0,9}{0,9}$	$\frac{0,45}{1}$	$\frac{0,3}{0,5}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
7	$\frac{0,5}{1}$	$\frac{0,95}{0,95}$	$\frac{0,6}{1}$	$\frac{0,4}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$
10	$\frac{0,7}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{0,8}{1}$	$\frac{0,75}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{1}$

Таблица 4

Защитное действие эмульсий ($t_{эм.} = 20^\circ\text{C}$) на основе композиций ТВК-1 в свежем И-20А, осветленном ММО (числитель), отработанных И-20А и ММО маслах (знаменатель) по отношению к стали Ст3 в термовлагокамере Г-4; $K_0 = 0,2192 \text{ г/(м}^2\cdot\text{ч)}$

Масло	$C_{ТВК-1}$, мас. %	ρ	h , мкм	Z , %	Видимая доля пораженной поверхности, %
И-20А И-20Аотр.	3	$\frac{0,4}{0,45}$	$\frac{9,3}{11,8}$	$\frac{95}{99}$	$\frac{15}{5}$
	7	$\frac{0,5}{1}$	$\frac{13,7}{18,5}$	$\frac{99,3}{99,5}$	$\frac{3}{1}$
	10	$\frac{0,7}{1}$	$\frac{17,5}{20,3}$	$\frac{99,6}{99,7}$	$\frac{1}{0}$
ММОосветл. ММО	3	$\frac{0,25}{0,25}$	$\frac{12,7}{13,9}$	$\frac{98}{99,3}$	$\frac{10}{1}$
	7	$\frac{0,95}{0,95}$	$\frac{16,4}{19,3}$	$\frac{99,6}{99,9}$	$\frac{3}{0}$
	10	$\frac{1}{1}$	$\frac{17,4}{21,2}$	$\frac{99,7}{99,9}$	$\frac{1}{0}$

Интенсивное водопоглощение приводит к образованию эмульсии типа «вода в масле», что подтверждено микроскопическими исследованиями с использованием маслорастворимого красителя Red G. На фотографиях (рис. 5) хорошо видны светлые капли воды на общем темном масляном фоне. В присутствии 1 мас. % ТВК-1 в ММО осветленном, при незначительном водопоглощении ($\rho = 0,125$), капли воды имеют различные размеры и расположены неравномерно, встречаются участки с их отсутствием (рис. 5а). Увеличение концентрации ТВК-1 в 10 раз ведет к увеличению ρ ,

дроблению капель воды и их расположению по всему объему масла (рис. 5б). Увеличение температуры эмульгирования до 60°C приводит к укрупнению капель воды в 50 %-ой эмульсии на основе ММО осветленного, содержащего 10 % ТВК-1.

Результаты коррозионных испытаний в термовлагокамере стальных образцов, покрытых пленками обводненных составов, представлены в табл. 4.

Защитное действие эмульсий, полученных на основе ТВК-1 в исследуемых маслах, заметно выше по сравнению с соответствующими безводными композициями. Вероятно, вязкие эмульсионные составы затормаживают отвод продуктов реакции от поверхности электрода в объем раствора, замедляя ионизацию металла. При этом также прослеживается рост Z с увеличением $C_{ПАВ}$ в масле.

Таким образом, композиции ТВК-1 с отработанными минеральными маслами характеризуются водопоглощающей способностью, обеспечивающей образование устойчивых эмульсий, что позволяет проводить консервацию по влажной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Загущающая способность ТВК-1 по отношению к ММО и И-20А отработанному выше, чем при введении присадки в ММО осветленное и свежее индустриальное масла, что, вероятно, обусловлено примесями, образующимися в результате наработки масел.
2. Лучшей защитной эффективностью по отношению к стали Ст3 при испытаниях как в солевом растворе, так и в термовлагокамере обладают отработанные масла.
3. Наибольшей величиной объемного коэффициента водопоглощения обладают композиции ТВК-1 в масле И-20А отработанном. Водопоглощение всеми изучаемыми композициями ведет к образованию эмульсии типа в/м и значительно повышает кинематическую вязкость. Защитная эффективность эмульгированных составов выше, чем безводных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Прохоренков В.Д. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 5. С. 511-515.
2. Шубина А.Г., Шель Н.В., Реброва О.В. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2001. Т. 6. Вып. 3. С. 302-305.
3. Вигдорович В.И., Сафронова Н.В., Шель Н.В. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 1. С. 56-60.
4. Шель Н.В., Бернацкий П.Н., Сафронова Н.В. и др. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 1999. Т. 4. Вып. 2. С. 167-169.
5. Таныгина Е.Д., Вигдорович В.И., Бернацкий П.Н. и др. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 28-33.
6. Парамонов С.Ю., Цыганкова Л.Е. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 2. С. 272-276.
7. Парамонов С.Ю., Цыганкова Л.Е. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 3. С. 336-342.
8. Миттел К.Л., Мукерджи П. Широкий мир мицелл // Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии / Под ред. К.М. Миттел. М.: Мир, 1980. С. 11-31.
9. Принс Л.М. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии // Там же. С. 31-41.
10. Воуцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. СПб.: Химия, 1995. 400 с.

Поступила в редакцию 20 ноября 2003 г.