

УДК 620.193

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

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

Vigdorovitch V.I., Shell N.V., Gabelko N.V., Zhukovskaya T.V. IFHAN-29A protective function in compositions with transformer and industrial oils. The article contains an account of the study of IFHAN-29A 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 невысыхающих 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 C₁₄-C₂₄), 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 5·10⁻³ 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 см² 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 ($t_{сол} = 20$ °С). Коэффициент соллобилизации ρ 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 добавок 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 H₂O, 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 $S_{ИФХАН-29А}$ обводненных составов в маслах остается прежним (рис. 1).

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 тафелевы участки (рис. 2) и в широкой области анодных потенциалов отсутствуют максимумы пассивации.

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

С _{ИФХАН-29А} , 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

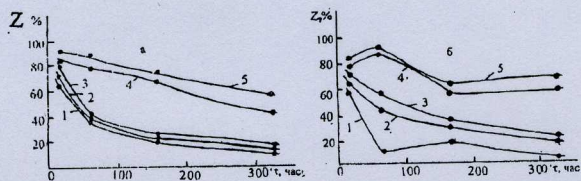


Рис. 1. Зависимость защитного действия композиции от концентрации ИФХАН-29А в трансформаторном (а) и промышленном маслах (б) и продолжительности испытаний при коррозии стали Ст3 в 0,5 м растворе NaCl. Комнатная температура. Атмосфера – воздух. С_{ИФХАН-29А}, мас. %: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 20

Анализ 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 $E_{кор.}$, $i_{кор.}$ (дифференцированно по данным экстраполяции тафелева участка анодной и катодной поляризационных кривых (ПК) на $E_{кор.}$, $i_{пред.}$, 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 $E_{кор.}$ для оценки $i_{кор.а}$ и $i_{кор.к}$ приводят к заметно различным величинам скорости коррозии. Это обусловлено сложностью идентификации подхода при экстраполяции катодных ПК на $E_{кор.}$. Поэтому в ряде случаев более надежны величины $i_{кор.а}$.

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

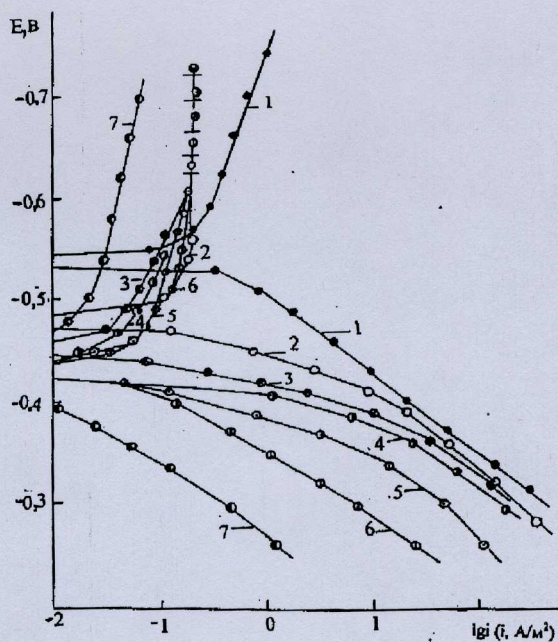


Рис. 2. Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3, покрытой композицией на основе ИФХАН-29А в ТМ, в 0,5 м растворе хлорида натрия. С_{ИФХАН-29А}, мас. %: 1 – покрытие отсутствует; 2 – 0; 3 – 1; 4 – 3; 5 – 5; 6 – 10; 7 – 20. Атмосфера – воздух, комнатная температура, неподвижный электрод

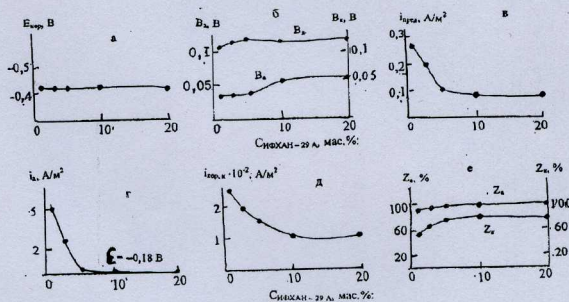


Рис. 3. Зависимость $E_{кор.}$ В (а), B_a В и B_k В (б), $i_{пред.}$ (в), i_a при $E_a = -0,18$ В (г), $i_{кор.к}$ (д), Z_a при $E_a = -0,18$ В и Z_k при $E_k = -0,28$ В от С_{ИФХАН-29А} стали Ст3 по данным поляризационных измерений в 0,5 м NaCl. Условия эксперимента см. на рис. 2

Величина $E_{кор.}$ (рис. 3 а) практически не зависит от концентрации ИФХАН-29А. 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 С_{ИФХАН-29А} (рис. 3б) и практически не отличается от наблюдаемой обычно на железе, близкой к $2,3 RT/\alpha F$, при $\alpha \approx 0,5$. Это же касается и наклона тафелева участка анодных ПК. B_a изменяется в пределах 0,045–0,055 В и в присутствии защитной масляной пленки даже несколько ниже, чем B_a на незащищенном электроде (0,070 В).

Предельный катодный ток снижается в пределах наблюдения 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), подтверждают результаты весовых испытаний, 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 промышленным 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. 3д четко показывает, что в рассматриваемом случае нельзя использовать экстраполяцию тафелева участка ПК на $E_{\text{кор}}$ для оценки $i_{\text{кор}}$, т. к. наличие экстремальной зависимости, наблюдаемой в этом случае, противоречит весовым данным;

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

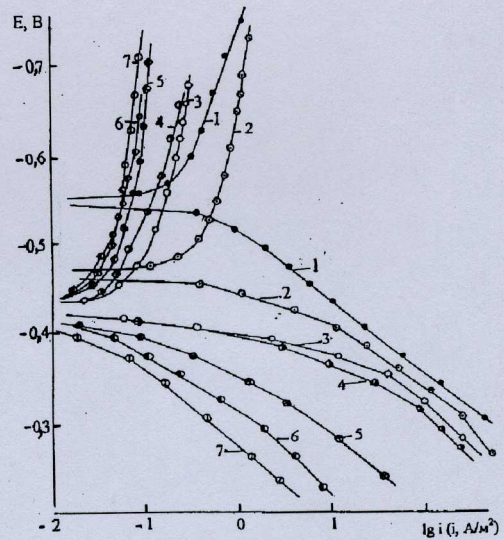


Рис. 4. То же, что на рис. 2 с использованием композиции ИФХАН-29А в промышленном масле И-20А

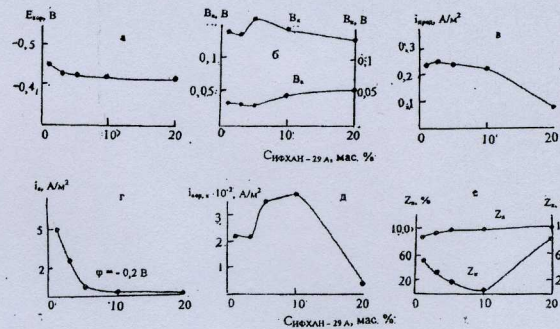


Рис. 5. То же, что на рис. 3 с использованием композиции ИФХАН-29А в промышленном масле

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, $E_{\text{кор}}$ слабо зависит от $C_{\text{ИФХАН-29А}}$ (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 α - кажущийся коэффициент переноса. Качественно той же остается зависимость $i_{\text{пред}} = F(C_{\text{ИФХАН-29А}})$, отраженная на рис. 3в и 6в, но по абсолютной величине $i_{\text{пред}}$ в условиях нанесения эмульсионной барьерной пленки существенно меньше, чем при использовании сухой композиции. Это же касается зависимости i_a (рис. 6г) и $i_{\text{кор,к}}$ (рис. 6д) от концентрации ИФХАН-29А. Защитный эффект композиции при анодных потенциалах по-прежнему приближается к 100 % (рис. 6е).

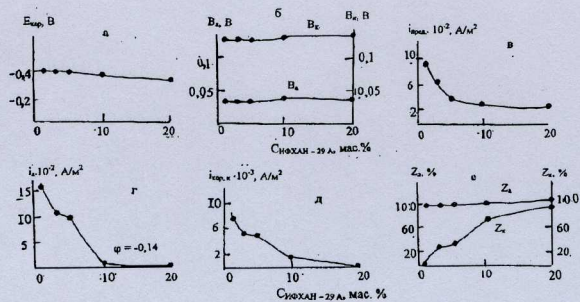


Рис. 6. То же, что на рис. 3 с использованием композиции ИФХАН-29А в ТМ, содержащей 50 об. % H₂O (эмульсия). ρ = 1

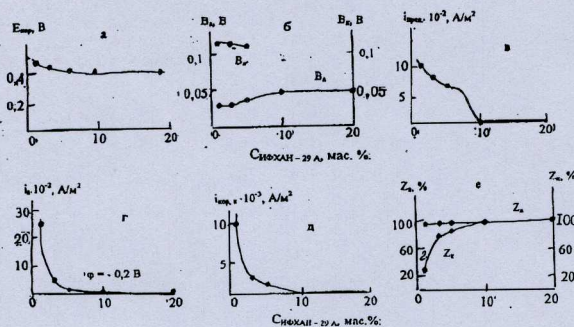


Рис. 7. То же, что на рис. 6 с использованием композиции ИФХАН-29А в индустриальном масле И-20А (50 об. % H₂O). ρ = 1

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 отвода 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 V_а и V_к. 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 потенциалов, E_{корр} возрастает независимо от природы масла, используемого в качестве растворителя-основы и наличия значительного количества водной составляющей (50 об. % H₂O). 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_{корр}, чего экспериментально не наблюдается;

– величина Z_а существенно больше Z_к при близких сдвигах E от E_{корр} 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 (≈ 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_а/dlog i_а в широкой области силы внешнего тока не зависит от потенциала. При значительном вкладе E_{ом} V_а должна быстро возрастать с i_а;

– 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. Получим соответствующую аналитическую зависимость.

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

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

где K₁ – константа скорости реакции, ΠC_i^m – произведение концентраций участников реакции (H₂O, Cl⁻ и др.), с учетом порядков процесса по каждому из реагентов; F, k и T – общепринятые обозначения, k – истинный (одностадийный) или кажущийся коэффициент переноса. Ψ₁ принят равным 0, что допустимо для достаточно концентрированных растворов.

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

$$\ln i_a = \ln K_1 \Pi C_i^m + kEF/RT$$

или

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

откуда

$$B_a = dE/d \ln i_a = 2,3 RT/kF.$$

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:

$$i = I S$$

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) принимает вид

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

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 фоновый 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 близости 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 20 августа 2002 г.