

ВЛАГОПРОНИЦАЕМОСТЬ МАСЛЯНЫХ ПЛЕНОК В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА В ВОЗДУШНОЙ АТМОСФЕРЕ

Н.В. Шель¹, О.Г. Четырина²

*Кафедра «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ» (1);
кафедра «Аналитическая и неорганическая химия»
ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина» (2); vits21@mail.ru*

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: влагопоглотитель; влагопроницаемость; дизельное топливо; ингибирующая добавка; оксид серы (IV); отработавшее масло; рапсовое масло.

Аннотация: Изучена влагопроницаемость антикоррозионных консервационных составов на базе дизельного топлива, отработавшего моторного и свежего рапсового масел. Рассмотрено влияние природы растворителя-основы, концентрации пушечной смазки как ингибирующей присадки, относительной влажности воздуха, содержания SO₂ в нём (об. %) и продолжительности эксперимента.

Введение

Использование неметаллических покрытий – один из важнейших методов защиты металлических конструкционных материалов в условиях атмосферной коррозии. Однако их применение еще в пореформенный период ограничивалось острым дефицитом подобных составов различной природы [1–2]. Ситуация еще более усугубилась в настоящее время. Поэтому разработка подобных материалов на базе как традиционного отечественного сырья, так и новых малодефицитных, экологически чистых продуктов, в частности возобновляемого растительного происхождения, является актуальной технической проблемой. При этом приходится решать несколько задач. В их числе создание материалов с защитной эффективностью, адекватной агрессивности среды, уровень которой определяется условиями работы металлоизделий. Так, в случае несущих металлических конструкций, работающих в приморской зоне, к защитным составам предъявляются одни требования, в средней полосе России – другие, к функционирующим при повышенной концентрации в воздухе агрессивных микросоставляющих SO₂ – третьи. Особые требования – к защитным материалам, функционирующим в условиях работы пар трения.

Важным фактором использования защитных неметаллических покрытий (ЗНП) является их технологичность, определяющая условия наработки, методы нанесения и смыва при консервации, расконсервации и переконсервации, небольшие расходные коэффициенты.

Эффективность ЗНП зависит от условий формирования барьерных пленок, их влаго- и кислородопроницаемости. Торможение скорости подачи влаги является важным фактором подавления коррозии. Дело в том, что молекулы воды, с одной стороны, являются участниками анодных и катодных реакций, определяющих

скорость коррозионного воздействия. С другой – для протекания электрохимической коррозии металлов – основного процесса подобного атмосферного воздействия, необходимо формирование на корродирующей поверхности (граница раздела металл/защитная пленка) пленки водного раствора электролита. Очевидно, что образование и толщина формирующегося водного слоя обусловлены возможностью подвода H₂O или водного раствора и, в свою очередь, определяют, наряду с масляным слоем, подачу катодного деполяризатора.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния природы масла как растворителя-основы, концентрации замедлителя коррозии, наличия SO₂ в газовой фазе и относительной влажности воздуха на влагоперенос через защитную пленку.

Методика эксперимента

Изучение кинетики массопереноса воды через барьерную пленку проводилось в герметичных эксикаторах, в которых задаваемую относительную влажность воздуха (70–100 %) создавали насыщенными растворами солей и дистиллированной водой [3], а атмосферу сернистого газа – посредством установки, подробно описанной в [4]. В эксикаторы помещали ячейки, содержащие в параллельных опытах одинаковую массу влагопоглотителя (цеолит марки Na-X-B-2Г), закрытые притертыми перфорированными крышками. На поверхность крышки наносили барьерный слой масла или масляной композиции, толщину которого ((20 ± 2) мкм) контролировали гравиметрически.

Изучена влагопроницаемость масляных составов на основе дизельного топлива (ДТ), осветленного карбамидом отработавшего моторного (ММО_{осв} после 500 моточасов эксплуатации) и рапсового (РМ) масел. В качестве ингибирующей присадки (2–40 масс. %) использован состав ПВК (пушечная смазка высшего качества).

Через определенные временные интервалы (1–6 ч) по разнице масс ячеек с влагопоглотителем до и после опыта оценивали количество поглощенной воды, прошедшей через слой масла или исследуемой композиции. Учитывали наличие в ячейках определенного количества влаги из воздуха, массу которой рассчитывали по формуле

$$m = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ист}} V M_{\text{H}_2\text{O}}}{RT},$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{ист}}$ – фактическое давление паров воды, Па, при температуре помещения T , К; V – объем ячейки, см³; $M_{\text{H}_2\text{O}}$ – молярная масса воды.

Эффект торможения массопереноса воды Z , %, оценивали по зависимости

$$Z = [100(m_{0i} - m_i)]/m_{0i},$$

где m_{0i} и m_i – масса воды, поглощенная цеолитом за данный промежуток времени в отсутствие и присутствии барьерного слоя соответственно.

Общую площадь отверстий в крышке, через которые вода проходит внутрь ячейки, определяли из формулы

$$S = n(\pi d^2/4),$$

где d – диаметр единичного отверстия; n – количество единичных отверстий.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исходные индивидуальные масла РМ и ММО_{осв}, а также ДТ (растворители-основы (РО) исследуемых композиций), не содержащие дополнительно вводимых присадок, существенно снижают влагопроницаемость (рис. 1), которая, однако, остается значительной. Скорость влагопереноса через барьерную пленку постоянна во времени, так как $dm/dt = \text{const}$, где m – масса поглощенной воды за фиксированный промежуток времени τ . Торможение подачи воды к влагопоглотителю передается рядом:

$$m_{\text{PM}} > m_{\text{ММО}_{\text{осв}}} > m_{\text{ДТ}}. \quad (1)$$

С ростом концентрации ПВК влагопроницаемость составов систематически снижается (рис. 2), однако скорость массопереноса, характеризуемая производной dm/dt , не зависит от природы растворителя-основы и концентрации присадки.

Функция в координатах $m - \tau$ передается уравнением прямой линии

$$m = a_{i,1} + b\tau.$$

Величина a_i зависит от природы растворителя-основы (см. рис. 1) и концентрации присадки (см. рис. 2). Отсутствие изломов на прямых рис. 2 и постоянство их коэффициента наклона позволяют предположить, что указанные выше факторы не влияют на механизм массопереноса, рассмотренный в [5]. Прежним в присутствии ингибирующей присадки и с ростом ее концентрации остается и влияние на влагопроницаемость растворителя-основы (то есть ряд (1) не меняется).

Систематический рост относительной влажности воздуха H увеличивает влагопроницаемость (рис. 3). Зависимость в координатах $m (\tau = \text{const}) - H$ вновь передается зависимостью, близкой к линейной

$$m = a_{i,2} + bH,$$

с тангенсом наклона, также практически независимым от природы связующего (1) и продолжительности эксперимента.

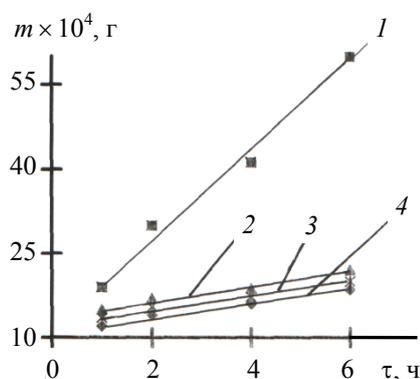


Рис. 1. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от природы РО и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.

SO₂ в атмосфере отсутствует.
РО: 1 – покрытие отсутствует; 2 – ДТ; 3 – ММО_{осв}; 4 – РМ (нормальная температура)

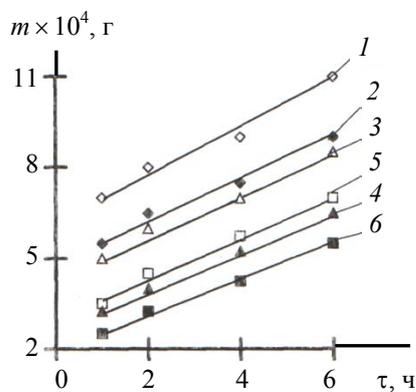


Рис. 2. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от концентрации ПВК в РО и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.

SO₂ в атмосфере отсутствует.

РО: 1, 2 – ДТ; 3, 4 – ММО_{осв}; 5, 6 – РМ.

Концентрация ПВК в РО, масс. %: 1, 3, 5 – 10; 2, 4, 6 – 40 (комнатная температура)

Введение в газовую фазу 0,3 об. % оксида серы (IV) увеличивает влагопроницаемость ингибированных защитных составов. В качестве характерного примера на рис. 4 приведены данные для композиций с 10 масс. % ПВК. Увеличение содержания SO₂ в газовой фазе до 4,4 об. % при постоянной относительной влажности воздуха (100 %) еще в большей мере стимулирует влагопроницаемость. Одновременно возрастает скорость переноса воды, так как

$$(\partial m/\partial \tau)_{4,4} > (\partial m/\partial \tau)_{0,3},$$

где нижний индекс характеризует объемное содержание SO₂ в газовой фазе (см. рис. 4). Причем вновь скорость процесса не зависит от природы растворителя-основы исследуемых композиций.

Более детально влияние объемной концентрации SO₂ в газовой фазе на интенсивность влагопроницаемости покрытий при различной продолжительности эксперимента показано на рис. 5. Зависимость в координатах $m - C_{CO_2}$ носит более сложный характер. На ней достаточно четко прослеживается наличие двух линейных участков. Участок *AB* в области малых концентраций SO₂ с высоким dm/dt , величина которого существенно снижается в области *BC*. Наблюдаемая картина вновь не определяется природой растворителя-основы, концентрации ПВК и продолжительности эксперимента (см. рис. 5). Можно предположить, что в области малых объемных концентраций SO₂ через несплошности защитных пленок проходят молекулы воды или их ассоциаты (H₂O)_{*n*}. Но при определенной концентрации воды через барьерный слой проникают гидраты оксида серы (IV) типа (H₂O)_{*k*}(SO₂)_{*m*}, где *k* может существенно отличаться от *n*, а целочисленная величина *m* принимать значение, большее единицы. Однако подобные образо-

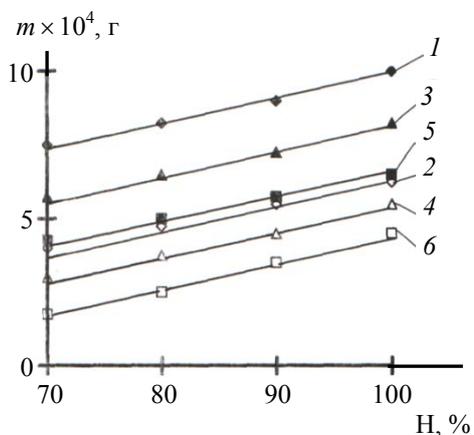


Рис. 3. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от относительной влажности воздуха.

SO₂ в атмосфере отсутствует.
Исходный барьерный слой – 20 масс. % ПВК в ДТ (1, 2), ММО_{осв} (3, 4) и РМ (5, 6).
Продолжительность эксперимента, ч: 1, 3, 5 – 6; 2, 4, 6 – 1 (комнатная температура)

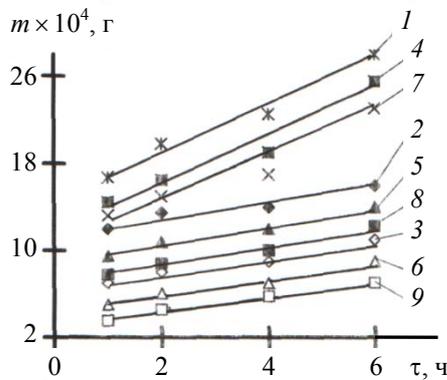


Рис. 4. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от природы РО, равновесной концентрации SO₂ в атмосфере и продолжительности эксперимента при относительной влажности воздуха 100 %.

Исходный барьерный слой – 10 масс. % ПВК в ДТ (1 – 3), ММО_{осв} (4 – 6) и РМ (7 – 9).

Концентрация SO₂ об. %: 3, 6, 9 – 0; 2, 5, 8 – 0,3; 1, 4, 7 – 4,4 (комнатная температура)

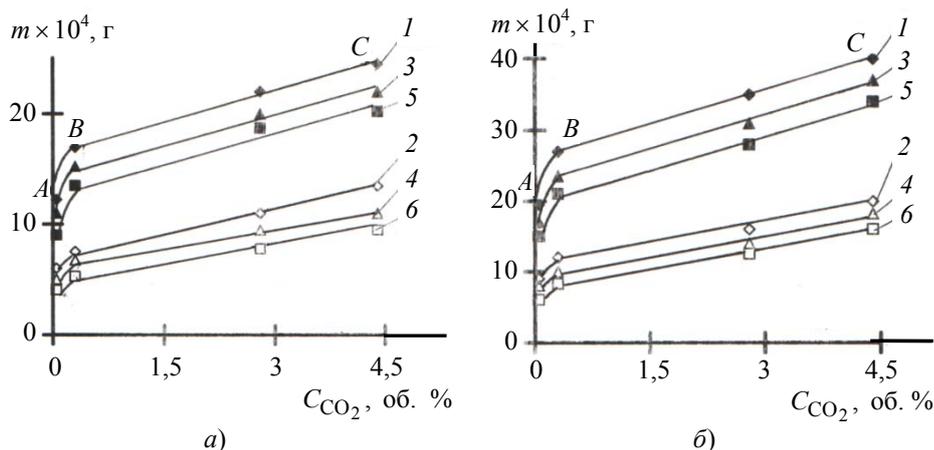


Рис. 5. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от равновесной концентрации SO_2 в атмосфере при относительной влажности воздуха 100 %.

РО: 1, 2 – ДТ; 3, 4 – $\text{MMO}_{\text{осв}}$; 5, 6 – РМ.

Концентрация ПВК в РО, масс. %: 1, 3, 5 – 2; 2, 4, 6 – 40.

Продолжительность эксперимента, ч: а – 1; б – 6 (комнатная температура)

вания заметно крупнее ассоциатов воды, и скорость их массопереноса существенно снижается. Возможно, это связано со стерическим фактором, так как уменьшается доля несплошностей в защитных пленках, через которые способны проходить гидраты оксида серы (IV) по сравнению с путями движения ассоциатов воды. Постоянство величины $(\partial m / \partial C_{\text{CO}_2})_{C_i}$ позволяет предположить, что размеры гидратов оксида серы (IV) и, следовательно, их состав слабо зависят от объемной доли SO_2 в газовой фазе.

Влагопроницаемость составов снижается с ростом концентрации ингибирующей присадки (рис. 6). На наблюдаемых зависимостях вновь отмечаются два концентрационных участка MN и NP . На первом участке MN поглощение воды быстро затормаживается с ростом $C_{\text{ПВК}}$. В концентрационном интервале NP влияние $C_{\text{ПВК}}$ значительно слабее. Наблюдаемые эффекты не связаны с природой связующего углеводорода и объемным содержанием SO_2 .

Можно полагать, что первые порции пушечной смазки приводят к существенному снижению размеров несплошностей [5], через которые движутся ассоциаты воды или гидраты оксида серы (IV). При этом полученных экспериментальных данных недостаточно, чтобы решить данный вопрос более однозначно, так как возможны, по крайней мере, два варианта:

- 1) уменьшение эффективных размеров несплошностей фаз, выступающих в роли защитных составов;
- 2) уменьшение числа несплошностей.

Ясно лишь, что в том и другом случаях происходит уменьшение интегральной площади сечений, через которые вода или ее продукты взаимодействия с SO_2 проходят через углеводородные фазы. Наиболее вероятно, что оба варианта влияния ПВК реализуются одновременно.

Величину эффекта торможения массопереноса воды защитными составами можно оценить двояко: взяв за m_{0i} массу поглощенной воды в отсутствие барьерного слоя (БС), либо когда последний представлен исходным чистым маслом, не содержащим присадки. Естественно, что в первом варианте величина Z будет выше, но именно она представляется наиболее интересной. В присутствии 40 масс. % ПВК в ДТ эффект торможения, рассчитанный подобным образом,

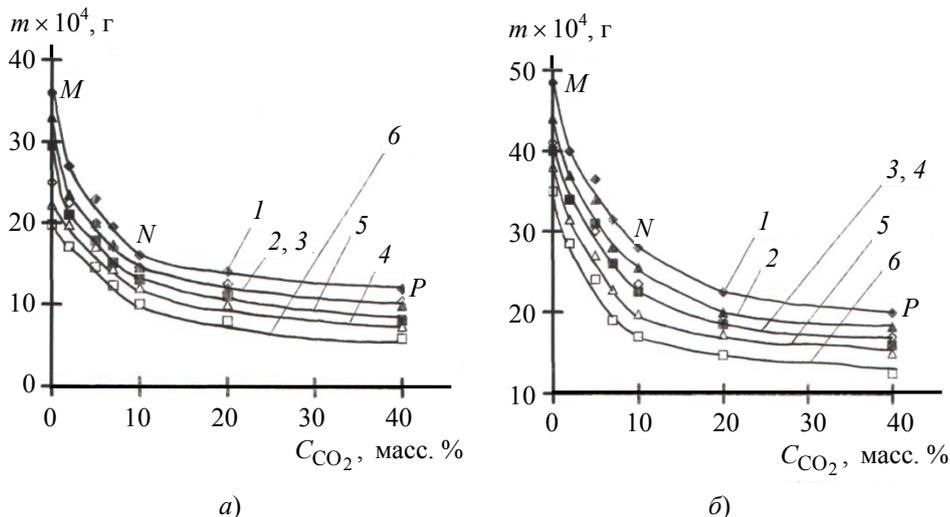


Рис 6. Зависимость массы воды, поглощенной цеолитом, от концентрации ПВК в различных РО, концентрации SO_2 в атмосфере и относительной влажности воздуха.

РО: 1, 2 – ДТ; 3, 4 – ММО_{осв}; 5, 6 – РМ.

Относительная влажность воздуха, %: 1, 3, 5 – 100; 2, 4, 6 – 70.

Концентрация SO_2 , об. %: а – 0,3; б – 4,4.

Продолжительность эксперимента – 6 ч (комнатная температура)

изменяется в пределах 76 (за первый час эксперимента) – 84 % (шестичасовые опыты). Для композиций ПВК в ММО_{осв} и ПВК в РМ величина Z колеблется в интервалах 82–90 и 86–94 % соответственно, также возрастающая с увеличением продолжительности эксперимента.

Вместе с тем, полученные экспериментальные данные показывают, что полностью предотвратить значительную влагопроницаемость не удастся даже в присутствии 40 масс. % ПВК. Более того, подвод влаги наблюдается и при нанесении в виде защитной пленки чистой ПВК, вязкость которой в сотни раз больше, чем, например, ДТ. При этом подвод воды не становится лимитирующим фактором, определяющим скорость протекания электродных процессов. Их торможение связано, прежде всего, с ингибирующим действием специально вводимых присадок [5].

Список литературы

1. Вигдорович, В.И. Антикоррозионные консервационные материалы / В.И. Вигдорович, И.Г. Насыпайко, В.Д. Прохоренков. – М. : Агропроиздат, 1987. – 127 с.
2. Вигдорович, В.И. Теоретические основы и практика разработки малокомпонентных антикоррозионных консервационных составов на масляной основе / В.И. Вигдорович, Н.В. Шель // Защита металлов. – 2005. – Т. 41, № 4. – С. 400–408.
3. Справочник химика. В 6 т. Т. 3 / под ред. Б.П. Никольского. – М. ; Л. : Химия, 1964. – 1004 с.
4. Шель, Н.В. Кинетика электродных процессов на углеродистой стали под пленками композиций индустриального масла и ТВК-1 / Н.В. Шель, А.С. Вerveкин, Е.Ю. Шель // Практика противокорроз. защиты. – 2005. – № 2 (36). – С. 34–42.
5. Особенности электрохимических и физико-химических процессов на металлах, покрытых масляными пленками / В.И. Вигдорович [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 2008. – № 5. – С. 40–44.

Oil Film Moisture Permeability in Air Containing Sulfur Dioxide

N.V. Shel¹, O.G. Chetyrina²

*Department "Chemistry", TSTU (1);
Department "Analytical and Non-Organic Chemistry",
TSU named after G.R. Derzhavin (2); vits21@mail.ru*

Key words and phrases: diesel fuel; inhibitive additive; moisture permeability; moisture collection agent; sulfur oxide (IV); waste oil.

Abstract: The paper studies moisture permeability of anti-corrosive conservation compositions based on diesel fuel, waste motor oil and fresh rape oil. The influence of solvent base, concentration of gun grease as inhibitive additive, relative air humidity, content of SO₂(%) and length of testing are examined.

References

1. Vigdorovich, V.I. The anticorrosion conservation materials / V.I. Vigdorovich, I.G. Nasybayko, V.D. Proxorenkov. – M. : Agropromizdat, 1987. – 127 p.
2. Vigdorovich, V.I. Theoretical bases and practice of the preparation of few component anticorrosion conservation compositions on oil base / V.I. Vigdorovich, N.V. Shel // *Zashhita metallov*. – 2005. – T. 41, № 4. – P. 400–408.
3. *Spravochnik khimika*. T. 3 / ed. by B.P. Nikolsky. – M. ; L. : Khimiya, 1964. – 1004 p.
4. Shel, N.V. Kinetics of the electrode processes on carbon steel under the composition of industrial oil and TVK – I films // N.V. Shel, A.S. Vervekin, E.Yu. Shel // *Praktika protivokorroziionnoi zashhity*. – 2005. – № 2 (36). – P. 34–42.
5. Vigdorovich, V.I. Peculiarities of the electrochemical and physiko-chemical processes on the metals, covered by the oil films / V.I. Vigdorovich [and others] // *Khimiya i tehnologiya topliv i masel*. – 2008. – № 5. – P. 40–44.

Feuchtigkeitsdurchlässigkeit der Ölfolien in Anwesenheit vom Schwefeldioxid in der Luftatmosphäre

Zusammenfassung: Es ist die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit der antikorrosiven Konservierungslösungen auf Grund des Dieselmotorenöls, des gebrauchten Motorenöls und des Rüböls erlernt. Es ist die Einwirkung der Natur des Lösungsmittels, der Konzentration des Kanonenschmiermittels, der relativen Luftfeuchtigkeit, des Gehaltes SO₂ (in %) und der Experimentdauer betrachtet.

Etenchéité à l'humidité des films lubrifiants en présence du gaz sulfureux dans l'atmosphère aérienne

Résumé: Est étudiée l'étenchéité à l'humidité des composants anticorrosifs de conservation à la base du combustible de Diesel, de l'huile usagé pour moteur et de l'huile fraîche de colza. Est examinée l'influence de la nature du dissoudeur-fondement,

de la concentration de la lubrification de canon comme addition hynibitante, de l'humidité de l'air, du contenu de SO₂ (%) et de la durée de l'expériment.

Авторы: *Шель Наталия Владимировна* – доктор химических наук, профессор секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия» ГОУ ВПО «ТГТУ»;
Четырина Оксана Геннадьевна – аспирант кафедры «Аналитическая и неорганическая химия» ГОУ ВПО «ТГУ им. Г.Р. Державина».

Рецензент *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия» ГОУ ВПО «ТГТУ».
