

Исследование структуры и свойств Structure and properties investigation

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of investigation and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-10-29-34>

ВЛИЯНИЕ ЭКСПОНИРОВАНИЙ ТЕСТ-ПЛАСТИН НА ПОГРЕШНОСТЬ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОРРОЗИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ОХЛАЖДАЮЩЕЙ ЖИДКОСТИ

© **Михаил Леонидович Галкин**

Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана, Россия, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1; e-mail: gml@hladonositeli.ru

*Статья поступила 9 апреля 2019 г. Поступила после доработки 20 августа 2019 г.
Принята к публикации 23 августа 2019 г.*

Представлены результаты серийных сравнительных исследований коррозионного воздействия охлаждающих жидкостей на основе этилен- (ОЖ-40) и пропиленгликоля (ХНТ-НВ-40). Установлено, что данные, полученные после экспонирования тестовых пластин в одной партии испытуемого антифриза непрерывно в течение 336 ч при температуре 88 ± 2 °C согласно принятым методикам, существенно отличаются. Действующие стандарты не регламентируют количество использований (экспонирований) контрольных образцов основных групп черных и цветных металлов, а только ограничивают их толщину, которая из-за коррозии и регламентных чисток уменьшается. Применение в антифризах высокоэффективных ингибиторов коррозии позволяет сохранить пластины в пределах допустимой толщины в течение примерно 10 испытаний, однако относительная погрешность результатов оценки коррозионного воздействия между параллельными сериями при этом сильно возрастает. Ужесточение требований к эксплуатационной безопасности и периоду амортизации теплообменного оборудования, систем и производственных комплексов, появление и применение новых тепло- и хладоносителей делают актуальными выявление и устранение системной ошибки в испытаниях, результаты которых используются разработчиками, производителями и потребителями. Коррозионные испытания охлаждающих жидкостей ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40 показали, что на погрешность получаемых данных влияет количество экспонирований тест-пластин. Предложены рекомендации по ограничению числа использований пластин и, соответственно, исключению ошибки и обеспечению допустимой погрешности в определении показателя скорости коррозии (коррозионного воздействия). Таким образом можно повысить точность результатов коррозионных измерений в процессе производства, мониторинга при эксплуатации, а также эффективность подбора антифризов и аддитивов к ним.

Ключевые слова: антифризы; этиленгликоль; пропиленгликоль; коррозионное воздействие; погрешность; тестовые металлические пластины; экспонирование.

THE IMPACT OF THE NUMBER OF EXPOSURES OF THE TEST-PLATES ON THE ERROR OF DETERMINATION OF CORROSION EFFECT OF THE COOLING LIQUID

© **Mikhail L. Galkin**

Bauman Moscow State Technical University; 2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005, Russia;
e-mail: gml@hladonositeli.ru

Received April 9, 2019. Revised August 20, 2019. Accepted August 23, 2019.

The results of repeated serial comparative laboratory studies of the corrosive effects of different coolants (OZh-40 and KhNT-NV-40) based on ethylene- and propylene glycol, respectively, are presented. A signifi-

cant discrepancy is revealed between the obtained results according to accepted and approved procedures for the test-plates continuously exposed for 336 h at a temperature of $88 \pm 2^\circ\text{C}$ in the same batch of test antifreeze. The current standards do not regulate the frequency of their using, i.e., the number of exposures of the control samples of the main groups of ferrous and non-ferrous metals, but only limit their thickness, which is naturally reduced due to corrosion and routine cleanings. The use of highly effective corrosion inhibitors in antifreezes allows the plates to be kept within the permissible thickness for about 10 tests, however, the relative error of assessing the corrosion effect between parallel series significantly increases. Strengthening of the requirements to the operational safety and depreciation period of heat exchange equipment, systems and production complexes, development and conversion of the new heating agent and coolants entails the necessity of elimination of the system errors in the tests, the results of which are used by design engineers, developers, manufacturers and consumers. Corrosion tests of the coolants showed that the number of exposures of the test plates affected the accuracy of the obtained data. Recommendations regarding limitation of the number of plate exposures and, accordingly, elimination of the system errors and ensuring an acceptable error in determination of the corrosion rate (corrosion effect) are specified with the goal to increase the accuracy of the corrosion measurements upon production and operation monitoring, as well as the efficiency of the selection of antifreeze and additives to them.

Keywords: antifreezes; ethylene glycol; propylene glycol; corrosion; error; test metal plates; exposure.

Введение

Хладоносители — охлаждающие жидкости (ОЖ), промежуточные хладоносители, антифризы, теплопередающие жидкости и др. — используют в качестве рабочих жидкостей в системах холодоснабжения, теплообменных аппаратах, работающих при низких и умеренных температурах, на химических, фармацевтических и пищевых производствах, в двигателях внутреннего сгорания и др. [1].

Важная характеристика ОЖ — коррозионная активность по отношению к контактирующим с ней в процессе эксплуатации оборудования металлам и сплавам [2]. На них могут появляться признаки коррозии в виде отдельных точек или пятен темного или светлого оттенков — «язвы» и/или отложения продуктов коррозии, цвет которых определяется цветом основы металла, его оксида или гидроксида. Так, на стали — это железосодержащие оксиды светло- и темно-серого цветов и/или ржавчина от светло-желтого до бурого оттенков, на металле с гальванопокрытием — белая ржавчина, на меди и цинке — зелено-ватоголубые и белые пятна, на алюминии — темно-серая пленка [3].

Показатели коррозии металлов и сплавов определяют согласно ГОСТ 9.908, DIN 53160/2, коррозионное воздействие (КВ) антифризов и теплоносителей на металлы — ASTM G31, ASTM D4340 и D1384 (аналог ГОСТ 28084). На практике коррозионное состояние оборудования в процессе эксплуатации значительно отличается от прогнозов, сделанных на основании лабораторных испытаний. Одна из причин — используемые стандартные методики не предназначены для испытаний хладоносителей и не учитывают в достаточной мере особенности их эксплуатации. В связи с возросшими современными требованиями к эксплуатационной безопасности и периоду амортизации оборудования и производ-

ственных комплексов [4], применением новых материалов в теплообменных системах (например, припоев с медными или цинковыми покрытиями [5], эффективных ингибирующих композиций в антифризах [6]) повысилась необходимость точности определения КВ ОЖ [7, 8].

Действующие стандарты на коррозионные испытания регламентируют только толщину контрольных образцов, которая в коррозионно-активных ОЖ уменьшается в силу коррозии и последующих чисток. Применение в антифризах высокоэффективных ингибиторов коррозии позволяет сохранить толщину пластины в допустимых пределах в течение примерно 10 испытаний, однако количество использований (экспонирований) тестовых образцов (пластин металлов) нормативами не ограничивается. Вместе с тем при неоднократном использовании тест-образцов выявлены большие расхождения в значениях скорости коррозии металлов, что влияет на достоверность результатов.

Цель работы — исследование зависимости КВ ОЖ от количества экспонирований тестовых образцов — пластин металлов.

Материалы, оборудование, методика

Современные ОЖ изготавливают на основе этилен- и пропиленгликоля, глицерина и др. [9, 10]. Антифризы на основе этиленгликоля (ГОСТ 28084) распространены очень широко из-за своей дешевизны и сырьевой доступности [11, 12]. В последнее время на пищевых и фармацевтических производствах, в системах кондиционирования офисов, гипермаркетов, общественных зданий и др. больше применяют низкотоксичные антифризы на основе пропиленгликоля [13].

Исследовали образцы антифризов на основе этилен- (марка ОЖ-40) и пропиленгликоля (мар-

ка ХНТ-НВ-40) (табл. 1). Скорость коррозии определяли по изменению массы подготовленных тестовых образцов металлов после непрерывной (336 ч) выдержки в установке со средой ОЖ при температуре $88 \pm 2^\circ\text{C}$ и перемешивании воздухом (расход — $100 \pm 5\text{ см}^3/\text{мин}$) (ГОСТ 28084).

Установка для коррозионных испытаний (рис. 1) включала термостат, сосуд 3 из термостойкого стекла (диаметр — 55 – 60 мм, объем — 300 – 500 см³) с шлифованной крышкой 5 с отверстиями для термометра, обратного холодильника 4 и аэратора 1 (стеклянной трубки с шариком и отверстием диаметром 0,5 – 1,0 мм на погружаемом конце для подачи воздуха во время испытаний).

Использовали следующие марки металлов: сталь 20 (ГОСТ 1050), медь М1 (ГОСТ 859), припой ПОС-40-2 (ГОСТ 21930), латунь Л63 (ГОСТ 931, ГОСТ 2208), алюминий АК9 (ГОСТ 1583), чугун СЧ 18-36 (ГОСТ 1412). Из них изготавливали прямоугольные пластины $(50,0 \pm 0,5) \times (25,0 \pm 0,5)$ мм толщиной $1,5 \pm 0,5$ (медь, припой, латунь, сталь) и $3,0 \pm 0,5$ мм (чугун, алюминий) с отверстиями (диаметр — 5 – 6, расстояние



Рис. 1. Установка для определения КВ

Fig. 1. Installation for determining the corrosive effects

Таблица 1. Характеристики антифризов

Table 1. Characteristics of the antifreezes

Показатель	Антифриз	
	ОЖ-40 (ГОСТ 28084)	ХНТ-НВ-40 (ТУ 2422-011-11490846-07)
Основа	Моноэтиленгликоль	Монопропиленгликоль
Пакет присадок	G12	Гибридный
Срок эксплуатации согласно НД, лет	5 – 7	15
Токсичность LD ₅₀ , г/кг	23	35
Класс опасности (по ГОСТ 12.1.7)	3	4
Внешний вид	Прозрачная однородная окрашенная жидкость без механических примесей	Прозрачная однородная жидкость со слабым характерным запахом без механических примесей. Допускается небольшая желтизна песочного цвета (по иодной шкале до 40 ед.). Может быть окрашена красителем
Плотность, г/см ³	1,065 – 1,085	1,100
Температура начала кристаллизации, °C (не выше)	–40	–40
Температура начала перегонки, °C (не ниже)	100	—
Температура кипения, °C (не ниже)	—	110
Коррозионное воздействие на металлы, г/(м · сут) (не более):		
медь, латунь, сталь, чугун, алюминий	0,1	0,1
припой	0,2	0,2
Объем пены, см ³ (не более)	30	—
Устойчивость пены, с (не более)	3	3
Набухание резин, % (не более)	5	2
Водородный показатель (рН)	7,5 – 11,0	7,5 – 10,0
Щелочность, см ³ (не менее)	10	3
Динамическая вязкость, МПа · с (при –35 °C)	48	110

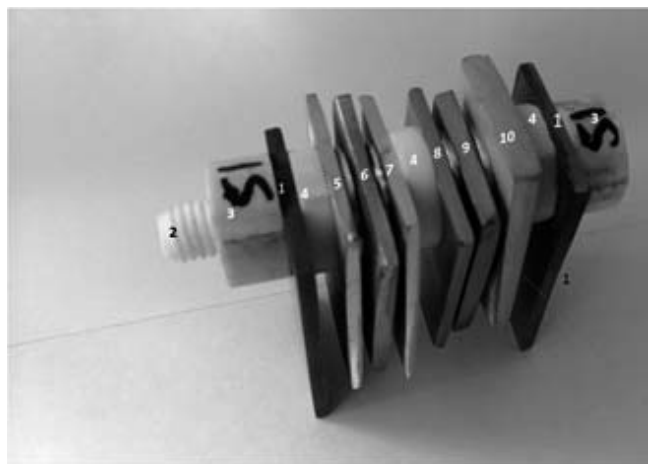


Рис. 2. Держатель образцов металлов с набором тест-пластин

Fig. 2. Metal sample holder with a set of test plates

от верхнего края — 10–11 мм) на равном расстоянии от боковых сторон для подвеса и закрепления винтом. Зачищенные от заусенцев и шлифованные наждачной бумагой пластины перед испытанием промывали дистиллированной водой, обезжиривали спиртом или ацетоном, затем высушивали (изменение массы — $\pm 0,0001$ г) и хранили в эксикаторе при комнатной температуре.

Перед началом испытания пластины в определенной последовательности устанавливали на держатель 2 (рис. 2) — крепежный винт (длина — $50,0 \pm 0,5$, диаметр — $4,5 - 5,0$ мм) с резьбой и гайками 3 на концах и с двумя латунными подставками 1 ($60,0 \pm 0,5$) $\times$ ($30,0 \pm 0,5$) $\times$ ($1,5 \pm 0,5$) мм. На держателе одна группа металлов (медь 5, припой 6, латунь 7) с латунными прокладками между ними отделялась от другой (сталь 8, чугун 9, алюминий 10) со стальными прокладками и от латунных подставок прокладками толщиной 3–5 мм, изготовленными (как

винт и гайки) из изоляционного материала — фторопласта. Собранный комплект, закрученный гайками, помещали в чистый сухой сосуд, куда добавляли ОЖ (превышение уровня ОЖ над пластинами — 10–15 мм). Сосуд герметично закрывали крышкой, через которую в ОЖ вставляли холодильник, термометр и аэратор. Уровень ОЖ в сосуде поддерживали постоянным (во время испытания при необходимости добавляли в сосуд через обратный холодильник дистиллированную воду).

Сосуд с набором образцов и ОЖ помещали в термостат и выдерживали. По окончании экспонирования образцы вынимали из ОЖ, чистили мягкой стиральной резинкой или щеткой от коррозионных, солевых и накипных отложений, промывали, обезжиривали и взвешивали.

Скорость коррозии V [г/(м² · сут)] вычисляли для каждого образца металла с учетом коррозионных потерь по формуле

$$V = \frac{24 \cdot 10^6 \cdot (m_1 - m_2)}{336 \cdot 2 \cdot (la + lb + ab)},$$

где m_1, m_2 — массы образца металла до и после испытания, г; $2(la + lb + ab)$ — площадь образца, рассчитанная по сумме площадей его сторон с длиной l , шириной a и толщиной b , мм²; 10^6 — коэффициент пересчета площади поверхности образца в квадратные метры; 336 — время экспонирования образца, ч; 24 — коэффициент пересчета времени в сутки.

За результат испытания принимали среднеарифметическое трех параллельных определений, в которых относительное допустимое расхождение между наиболее отличающимися значениями не превышало 50 % их среднего значения (ГОСТ 9.905). Заметим, что относительная суммарная погрешность результатов испытаний при доверительной вероятности 0,95 по принятым стандартам составляет: для меди, латуни, алюминия, чугуна, стали — ± 28 , для припоя — ± 50 %.

Таблица 2. Скорость коррозии металлических пластин в одной партии ОЖ-40 (числитель) и ХНТ-НВ-40 (знаменатель), г/(м² · сут)

Table 2. Corrosion rate of the metal plates in the same batch of OZh-40 (numerator) and KhNT-NV-40 (denominator), g/(m² · day)

Марка металла	Количество экспонирований					
	1	2	3	4	5	6
Припой ПОС-40-2	0,0448/0,0408	0,0794/0,0621	0,1240/0,1205	0,0932/0,1835	0,3021/0,2910	0,2673/0,4622
Медь М1	0,0661/0,0401	0,0655/0,0318	0,0716/0,0226	0,0607/0,0376	0,0998/0,0845	0,1512/0,1236
Латунь Л63	0,0704/0,0383	0,0643/0,0117	0,1149/0,0261	0,0749/0,0550	0,1054/0,0649	0,1212/0,0854
Сталь 20	0,0562/0,0655	0,0414/0,0488	0,0434/0,0409	0,0594/0,0333	0,0727/0,0747	0,1109/0,1180
Чугун СЧ 18-36	0,0477/0,0819	0,0765/0,0711	0,0792/0,0806	0,0843/0,1157	0,0947/0,1259	0,1526/0,1489
Алюминий АК9	0,0618/0,0380	0,0299/0,0649	0,0650/0,0556	0,1319/0,0848	0,1502/0,0892	0,1736/0,1205

Погрешность результатов измерения V рассчитывали после экспонирования в одной партии антифриза пластин, которые перед проведением первого испытания нумеровали. После экспонирования и взвешивания тест-пластины маркировали рисками по числу экспонирований и передавали для повторных определений КВ той же партии ОЖ.

Обсуждение результатов

Среднеарифметические результаты исследований КВ ОЖ на образцы металлов в зависимости от количества их экспонирований приведены в табл. 2 и на рис. 3.

Видно, что КВ ОЖ-40 на четвертом использовании алюминиевых образцов превысила установленный максимум (см. табл. 1), ХНТ-НВ-40 — на шестом, хотя испытывали те же партии антифриза. Для образцов стали и меди скорость коррозии превысила максимально допустимую величину на шестом экспонировании (ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40). Для чугуна она приблизилась к максимуму на пятом (ОЖ-40) и четвертом (ХНТ-НВ-40) испытаниях, для латуни — на пятом (ОЖ-40). Скорость коррозии припоя после четвертого экспонирования в исследуемых ОЖ росла особенно быстро (см. рис. 3).

С увеличением числа экспонирований образцов скорость их коррозии в той же ОЖ повышается (см. рис. 3), что связано с ростом погрешности вследствие системной ошибки при выполнении испытаний. Скачок скорости, определенный по ГОСТ 28084, обусловлен такими явлениями, как накопление дислокаций кристаллической решетки в течение каждого экспонирования, рост флуктуаций микротвердости на поверхности металла, изменение электрического слоя и, как следствие, поверхностного натяжения. Переход катионов группы металлов в раствор теплоносителя и их взаимодействие при экспонировании вызывают рост скорости разрушения контрольных образцов и потерю их массы (особенно тех, которые уже неоднократно использовались при испытаниях) из-за увеличения дефектов (дислокаций, пор, трещин, царапин и др.) [14] и, соответственно, КВ ОЖ.

Скорости коррозии металлов в ОЖ-40 и ХНТ-НВ-40 превышали допустимую суммарную погрешность для образцов из алюминия и чугуна при экспонировании более 4 раз, для припоя, меди, латуни и стали — более 5. Удовлетворительную сходимость значений коррозионной активности получили для следующего количества экспонирований: алюминий, припой, чугун — не более 3; латунь — не более 4; медь, сталь — не более 5. Для припоя число экспонирований следует ограничить двумя вследствие его более высокой

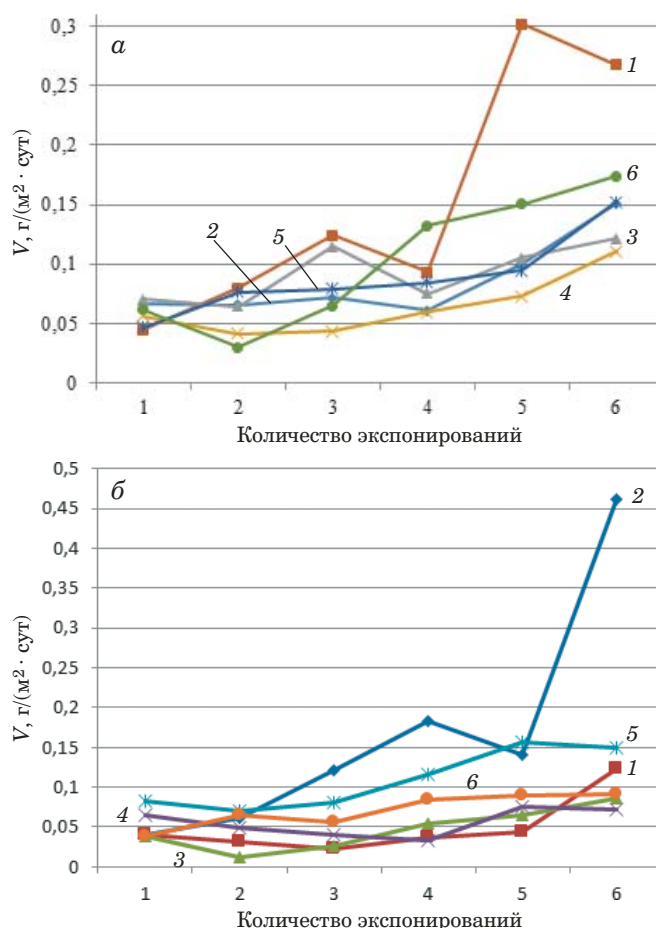


Рис. 3. Зависимости скорости коррозии тест-пластин металлов в ОЖ-40 (а) и ХНТ-НВ-40 (б) от количества экспонирований: 1 — медь; 2 — припой; 3 — латунь; 4 — сталь; 5 — чугун; 6 — алюминий

Fig. 3. The dependence of the corrosion rate of the studied metal test-plates in OZh-40 (a) and KhNT-NV-40 (b) in the number of exposures: 1 — cooper; 2 — solder; 3 — brass; 4 — steel; 5 — cast iron; 6 — aluminum

скорости коррозии, которая после четвертого использования растет экспоненциально и быстро превышает допустимую погрешность.

Заключение

Проведенные исследования влияния количества экспонирований контрольных металлических пластин на погрешность определения КВ ОЖ показали, что скорость коррозии, определенная весовым методом (ГОСТ 28084) в одной и той же ОЖ при одинаковых режимах для одних и тех же образцов металла, существенно растет. Этот рост обусловлен такими явлениями, как накопление в течение каждого экспонирования дислокаций кристаллической решетки, рост флуктуаций микротвердости на поверхности металла, изменение электрического слоя и, как следствие, поверхностного натяжения.

Для получения сходимых результатов КВ ОЖ не следует использовать тест-пластины при достижении и/или превышении предельно допустимой скорости коррозии: для припоя — 0,2, других металлов — 0,1 г/(м² · сут). Допустимое количество экспонирований составляет: для припоя — не более 2; алюминия и чугуна — 3, латуни — 4, меди и стали — 5.

Ограничение количества использований тест-пластин при исследовании КВ антифризов позволяет исключить ошибку в определении скорости коррозии и повысить достоверность результатов коррозионных испытаний в процессе производства, мониторинга при эксплуатации и подбора эффективных антифризов и аддитивов к ним.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Melinder A.** Handbook on indirect refrigeration and heat pump systems. — Stockholm, 2009. — 158 p.
2. **Галкин М. Л.** Хладоносители для ледовых арен и других общественных объектов / Холодильная техника. 2008. № 5. С. 30 – 31.
3. **Галкин М. Л.** Повышение энергоэффективности и промышленной безопасности систем холодоснабжения с промежуточным хладоносителем: автореферат дис. ... док. техн. наук. — М., 2013. — 32 с.
4. **Генель Л. С., Галкин М. Л.** Факторы, влияющие на эксплуатационную надежность систем охлаждения с промежуточным хладоносителем / Холодильный бизнес. 2007. № 5. С. 14 – 17.
5. **Falke L., Schwaneke A., Lee A.** Tests indicate corrosion resistance of different soldering systems in water and commercial solutions / Welding research supplement. 1973. N 10. P. 455 – 465.
6. **Flick E.** Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide. — Park Ridge, NJ, USA, 1993. — 332 p.
7. **Галкин М. Л.** Метод оценки коррозионной активности теплоносителей в процессе длительной эксплуатации холодильных установок / Холодильная техника. 2010. № 2. С. 56 – 59.
8. **Melinder A.** Properties of Secondary Working Fluids (Secondary refrigerants or Coolants, Heat Transfer Fluids) for Indirect System. — International Institute of Refrigeration, France, 2010. — 150 p.
9. **Рукавишников А. М., Дубровин Ю. Н., Галкин М. Л.** Импортозамещение по хладагентам и хладоносителям в России / Холодильный бизнес. 2015. № 2. С. 41 – 47.
10. A guide to glycols. — The Dow Chemical Company, 2003. — 150 p.
11. **Шефтель В. О.** Полимерные материалы (токсические свойства): справочник. — Л.: Химия, 1982. — 232 с.
12. **Чернышев А. К. и др.** Показатели опасности веществ и материалов. — М.: Фонд имени И. Д. Сытина, 1999.
13. **Melinder A.** Thermophysical properties of aqueous solutions used as secondary working fluids. — Stockholm, 2007. — 239 p.
14. **Осинцев О. Е., Федоров В. Н.** Медь и медные сплавы: справочник. — М.: Машиностроение, 2004. — 336 с.

REFERENCES

1. **Melinder A.** Handbook on indirect refrigeration and heat pump systems. — Stockholm, 2009. — 158 p.
2. **Galkin M. L.** Refrigerants for ice arenas and other public facilities / Kholodil. Tekhn. 2008. N 5. P. 30 – 31 [in Russian].
3. **Galkin M. L.** Improving energy efficiency and industrial safety of cold supply systems with intermediate coolant: author's abstract of doctoral thesis. — Moscow, 2013. — 32 p. [in Russian].
4. **Genel L. S., Galkin M. L.** Factors affecting the operational reliability of cooling systems with intermediate coolant / Kholodil. Biznes. 2007. N 5. P. 14 – 17 [in Russian].
5. **Falke L., Schwaneke A., Lee A.** Tests indicate corrosion resistance of different soldering systems in water and commercial solutions / Welding research supplement. 1973. N 10. P. 455 – 465.
6. **Flick E.** Corrosion Inhibitors: An Industrial Guide. — Park Ridge, NJ, USA, 1993. — 332 p.
7. **Galkin M. L.** Method for assessing the corrosiveness of coolants during long-term operation of refrigeration units / Kholodil. Tekhn. 2010. N 2. P. 56 – 59 [in Russian].
8. **Melinder A.** Properties of Secondary Working Fluids (Secondary refrigerants or Coolants, Heat Transfer Fluids) for Indirect System. — International Institute of Refrigeration, France, 2010. — 150 p.
9. **Rukavishnikov A. M., Dubrovin Yu. N., Galkin M. L.** In communication Import substitution on coolants and coolants in Russia / Kholodil. Biznes. 2015. N 2. P. 41 – 47 [in Russian].
10. A guide to glycols. — The Dow Chemical Company, 2003. — 150 p.
11. **Sheftel V. O.** Polymeric materials (toxic properties). — Leningrad: Khimiya, 1982. — 232 p. [in Russian].
12. **Chernyshev A. K. et al.** Hazard indicators of substances and materials. — Moscow: Fomd imeni I. D. Sytina, 1999 [in Russian].
13. **Melinder A.** Thermophysical properties of aqueous solutions used as secondary working fluids. — Stockholm, 2007. — 239 p.
14. **Osintsev O. E., Fedorov V. N.** Copper and copper alloys. — Moscow: Mashinostroenie, 2004. — 336 p. [in Russian].