

**В.М. Шуверов, Н.Б. Ходяшев*, В.А. Крылов,
М.Б. Ходяшев, Я.А. Тресков, А.Н. Ходяшев***

*Пермский государственный технический университет,

ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез»

МЕТОД МАЛОУГЛОВОЙ ИНТРОСКОПИИ И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛЛОИДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ДЕТЕРГЕНТНО-ДИСПЕРГИРУЮЩИХ ПРИСАДОК В МАСЛЯНОЙ СРЕДЕ

Разработан метод определения рассеянного рентгеновского излучения в области малых углов и создана методика оценки коллоидной устойчивости присадок в масляной среде.

Производство моторных масел предусматривает использование детергентно-диспергирующих присадок, представляющих собой коллоидные дисперсии карбонатов металлов, главным образом кальция и магния [1, 2]. Частицы карбонатов стабилизированы в масляной среде поверхностно-активными веществами: нефтяными, синтетическими сульфонатами, алкилсалицилатами, алкилфенолятами и находятся в ней в виде мицелл, размеры которых не превышают 10 нм и наиболее часто соответствуют 2–5 нм [2–4]. В хорошо стабилизированном состоянии мицеллы могут находиться в масляной среде практически неограниченное время. Однако практика работы с рядом детергентно-диспергирующих присадок показывает, что такая ситуация реализуется далеко не всегда и введение присадок в масляные среды приводит к неконтролируемым процессам, связанным с ростом размеров частиц и последующему выпадению осадка.

В связи с этим необходимым становится осуществление экспрессного контроля за изменением состояния такого рода систем. Одним из наиболее эффективных методов, с помощью которого можно осуществлять наблюдение за изменением размеров малых частиц, является малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [5]. В традиционном варианте указанный метод предусматривает использование определен-

ных схем коллимации пучка рентгеновских лучей и возможность фиксации рассеянного излучения, начиная с углов $0,1-0,3^\circ$ [5]. При этом существенно снижается верхняя граница фиксируемых размеров частиц, которая составляет 75 нм и менее [6]. Указанные ограничения в значительной мере могут быть сняты, если реализовать метод измерения, основанный на выделении рассеянного рентгеновского излучения в области прямого пучка. Именно решению такой задачи, связанной с возможностью расширения верхнего предела обнаружения частиц и последующего использования для оценки коллоидной устойчивости систем масло–присадки, посвящена настоящая работа.

В соответствии с теорией светорассеяния Шифрина для частиц с электрическими свойствами, мало отклоняющимися от свойств окружающей среды, индикатрисса рассеяния по первому приближению для шара имеет вид [7]

$$I = I_0 |\alpha|^2 \cdot \frac{16\pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} v^2 \left(\frac{1 + \cos^2 \beta}{2} \right) \cdot f^2(q), \quad (1)$$

где I – интенсивность света, рассеянного частицей под углом β к падающему пучку;

I_0 – интенсивность падающего света;

λ – длина волны светового источника;

r – расстояние от рассеивающей частицы до точки наблюдения;

$|\alpha|$ – параметр, характеризующий отклонение свойств частицы от свойств среды;

v – объем частицы;

β – угол между падающим и рассеянным светом;

$f(q)$ – функция, зависящая от q .

Индикатрисса рассеяния согласно уравнению (1) отличается от релеевской наличием функции $f^2(q)$. В свою очередь $f(q)$ и q определяются по формулам

$$f(q) = \frac{3}{q^3} (\sin q - q \cdot \cos q); \quad (2)$$

$$q = \frac{4\pi \cdot a}{\lambda} \sin \frac{\beta}{2}, \quad (3)$$

где a – радиус частицы, рассеивающей световое излучение.

Параметр $|\alpha|$ может быть определен по зависимости

$$\alpha = \frac{3}{4\pi} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), \quad (4)$$

где m – отношение показателя преломления частицы к показателю преломления среды.

Для дисперсий, состоящих из сферических частиц различного размера, индикатрисса рассеяния применительно к рентгеновскому излучению может быть записана в виде

$$I_{2\theta} = I_{0,2\theta} \frac{16\pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} |\alpha|^2 \cdot \sum_{i=1}^N N_i \cdot v_i^2 \cdot \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \cdot f^2(q), \quad (5)$$

где $I_{2\theta}$ – интенсивность рентгеновского излучения, рассеянного частицами под углом 2θ к падающему пучку;

$I_{0,2\theta}$ – интенсивность падающего рентгеновского излучения;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

r – расстояние от точки рассеяния до приемной щели детектора;

$|\alpha|$ – параметр, соответствующий формуле (1) и определяемый по зависимости (4);

v_i – объем частицы i -го размера;

N_i – число частиц i -го размера;

$f(q)$ – функция, соответствующая зависимости (1) и определяемая по зависимостям (2) и (3);

2θ – угол рассеяния, заключенный между центром пучка проникающего излучения и направляющими, исходящими из центра объекта и находящимися в пределах сечения пучка.

Уравнение (5) для малых углов рассеяния ($0^\circ - 0,25^\circ$) может быть упрощено с учетом того, что с высокой точностью $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \approx 1$.

При использовании источника с постоянной длиной волны рентгеновского излучения для данной конкретной системы с постоянной концентрацией сферических частиц определенного размера и постоянной r можно прийти к выводу, что

$$\frac{16\pi^4}{\lambda^4 \cdot r^2} |\alpha|^2 \cdot \sum_{i=1}^N N_i \cdot v_i^2 = \text{const} = A.$$

С учетом этих поправок уравнение (5) принимает вид

$$I_{2\theta} = I_{0,2\theta} \cdot A \cdot f^2(q). \quad (6)$$

С использованием уравнений (2), (3) и (6), а также значений $I_{0,2\theta}$ для различных углов рассеяния проведен расчет значений рассеянного $\text{Cu}_{K\alpha}$ рентгеновского излучения ($I_{2\theta}$) для сферических частиц диаметром 10, 30, 100 нм. С целью возможности сопоставления кривых рассеяния друг с другом условно принято значение постоянной A , равной единице.

Результаты расчета в виде кривых рассеяния $I_{2\theta} - I_{2\theta=0}$ представлены на рис. 1. Как видно на рисунке, зависимости имеют экстремальный характер и положение экстремумов по мере роста размера частиц смещается в область меньших углов. Для частиц диаметром 10 нм положение экстремума находится в пределах $0,15\text{--}0,20^\circ$. Сферические частицы с размером 30 нм имеют экстремум при $2\theta = 0,10\text{--}0,15^\circ$, а с диаметром 100 нм – $2\theta = 0,05^\circ$.

Таким образом, результаты расчета показывают, что верхние части индикатрисс рассеяния рентгеновского излучения по мере роста размеров частиц изменяют свое положение и смещаются в область малых углов. Установленная закономерность соответствует эффекту Ми и дает основание для использования уравнений светорассеяния Шифрина для диапазона длин волн, соответствующих рентгеновскому излучению.

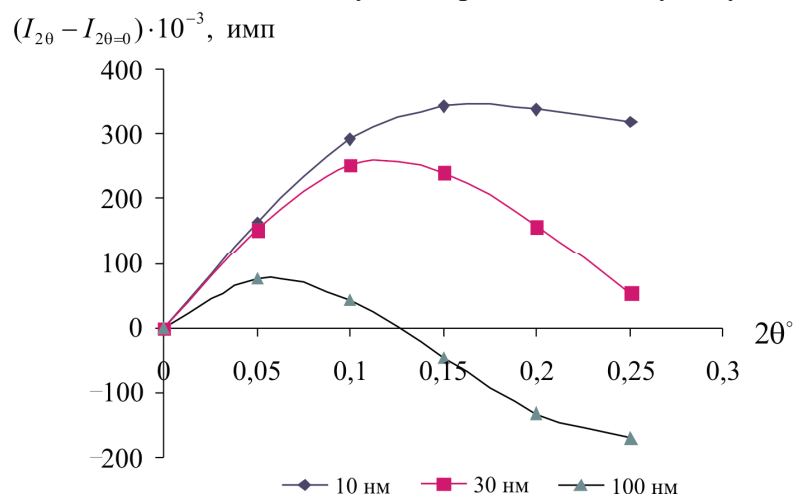


Рис. 1. Расчетные значения кривых рассеяния рентгеновского излучения ($I_{2\theta} - I_{2\theta=0}$) в зависимости от угла рассеяния (2θ) для сферических частиц различного размера

Для практической реализации метода малоугловой интроскопии принят во внимание тот факт, что рентгеновское излучение, проходя через рассеивающую среду, возбуждает рассеянное излучение, интер-

ференция которого с падающим дает проходящее. Последнее ослаблено по сравнению с падающим на величину коэффициента ослабления ($K_{\text{ослабл}}$). Следовательно, коэффициент ослабления можно представить в виде

$$K_{\text{ослабл}} = \frac{I_{\text{o},2\theta}}{I_{\text{пр},2\theta}}, \quad (7)$$

где $I_{\text{o},2\theta}$, $I_{\text{пр},2\theta}$ – соответственно интенсивности рентгеновского излучения, падающего на объект и прошедшего через него.

В общем случае коэффициент ослабления определяется суммой коэффициентов поглощения ($K_{\text{погл}}$) и рассеяния ($K_{\text{рас}}$) [7]:

$$K_{\text{ослабл}} = K_{\text{погл}} + K_{\text{рас}}. \quad (8)$$

Если считать, что для рассматриваемых систем $K_{\text{погл}}$ в интервале узкого диапазона углов $2\theta = 0 \dots 0,35^\circ$ остается постоянной величиной, то отклонения в величине $K_{\text{ослабл}}$ должны быть связаны с изменением $K_{\text{рас}}$. Поэтому для расчета величины рассеянного рентгеновского излучения ($I_{2\theta}$) была предложена следующая зависимость [8]:

$$I_{2\theta} = I_{\text{пр},2\theta} - \frac{I_{\text{o},2\theta}}{K_{\text{ослабл.,о}}} \quad (9)$$

где $I_{\text{o},2\theta}$, $I_{\text{пр},2\theta}$ – соответственно интенсивности рентгеновского излучения, падающего на объект и прошедшего через него в области центрального пика дифракции. Коэффициент ослабления в уравнении (9) определяется соотношением

$$K_{\text{ослабл.,о}} = \frac{I_{\text{o},2\theta=0}}{I_{\text{пр},2\theta=0}}, \quad (10)$$

где $I_{\text{o},2\theta=0}$, $I_{\text{пр},2\theta=0}$ – соответственно интенсивности рентгеновского излучения, падающего на объект и прошедшего через него для угла $2\theta = 0,00^\circ$.

Уравнения (9) и (10) были использованы для получения индикатрисс рассеяния образцов детергентно-диспергирующих присадок С-150, КНД различных партий.

На рис. 2 в качестве примера представлены кривые малоуглового рассеяния исходной товарной присадки С-150 и подвергнутой разбавлению маслом-компаундом. Образец указанной присадки являлся бракованным, так как через ~ 15 сут после его диспергирования в масляной среде наблюдалось появление осадка карбоната кальция.

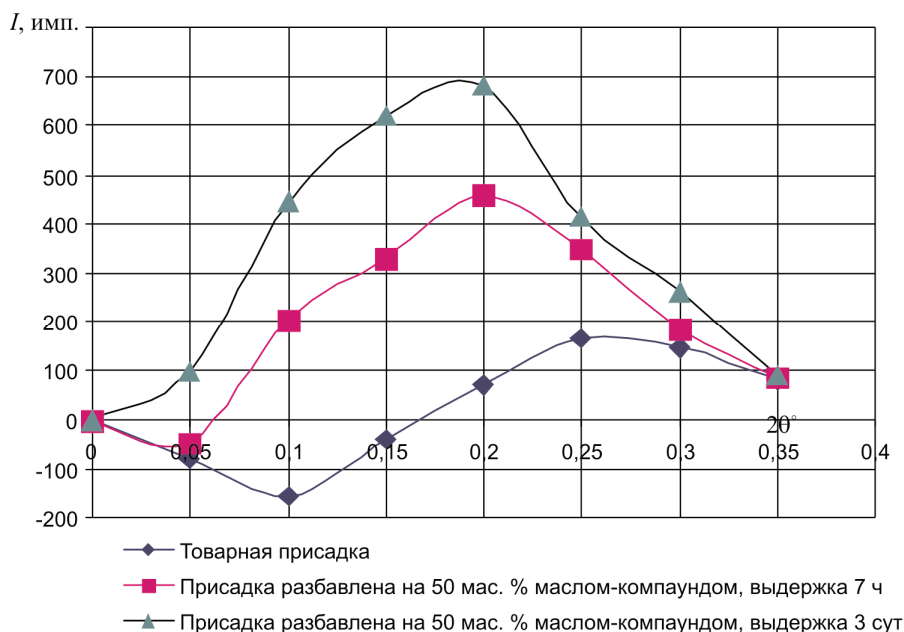


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния рентгеновских лучей образца присадки С-150

Как видно на рисунке, кривые малоуглового рассеяния при разбавлении присадки на 50 мас. % маслом-компаундом с течением времени изменяют свое положение и постепенно смещаются в область малых углов. Это свидетельствует об увеличении размеров мицелл карбонатной фазы присадки, что соответствует эффекту Ми. Рост размеров частиц карбонатной фазы удастся обнаружить через 5–7 ч после диспергирования в масляной среде. В случае партий детергентно-диспергирующих присадок КНД, С-150, являющихся кинетически устойчивыми в масляной среде, кривые малоуглового рассеяния не изменяют своего положения в течение длительного времени и выпадения осадков не происходит.

Причинами, вызывающими коллоидную нестабильность детергентно-диспергирующих присадок в масляной среде, может быть как полидисперсность частиц самой карбонатной фазы, так и недостаточный уровень их стабилизации поверхностно-активными веществами.

Разработанный метод малоугловой интроскопии использован для оценки коллоидной устойчивости и других детергентно-диспергирующих присадок, применяемых в производстве моторных масел групп В2, Г2, Г2к, ДМ.

Таким образом, осуществлена разработка нового метода определения рассеянного рентгеновского излучения в области малых углов и на его основе создана методика оценки коллоидной устойчивости детергентно-диспергирующих присадок в масляной среде.

Список литературы

1. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. – М.: Химия, 1998. – 448 с.
2. Главати О.Л. Физикохимия диспергирующих присадок к маслам. – Киев: Наукова думка, 1989. – 184 с.
3. Структура опытных образцов среднещелочных сульфонатных присадок / А.Н. Агаев, С.М. Курило, К.И. Садыхов [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 3. – С. 28–29.
4. Влияние размера мицелл детергентов на их эффективность в моторных маслах / В.П. Красин, Л.А. Войнова, В.Л. Лашхи, М.Г. Арсланов // Химия и технология топлив и масел. – 1989. – № 3. – С. 37–38.
5. Свергун Г.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. – М.: Наука, 1986. – 280 с.
6. Структура пленок аморфного гидрированного углерода, легированного медью / Т.Н. Василевская, С.Г. Ястребов, Н.С. Андреев [и др.] // Физика твердого тела. – 1999. – Т. 41, вып. 11. – С. 2088–2096.
7. Шифрин К.С. Рассеяние света в мутной среде. – М.: Гос. изд. техн.-теорет. лит-ры, 1951. – 288 с.
8. Пат. 2254566 РФ, МКИ G01N23/201. Способ малоугловой интроскопии / В.М. Шуверов, Н.Б. Ходяшев, В.Э. Штеба, М.Б. Ходяшев, Ю.Н. Гордеев (РФ). – № 2002104511/28; заявл. 19.02.2002; опубл. 20.06.2005, Бюл. № 17.

Получено 6.12.2010