



Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие во II Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ Вигдоровича В.И., проведение которой планируется 27-29 октября 2021 года на базе ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» (ТГТУ) и ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт по использованию техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (ФГБНУ ВНИИТиН).



В.И. Вигдорович

Основные направления работы конференции

- Теоретические и прикладные вопросы электрохимии.
- Современные проблемы коррозионной науки и инженерии.
- Контроль и мониторинг коррозии.
- Антикоррозионная защита металлов и сплавов.
- Наноматериалы и композиты в электрохимических процессах.
- Экологические аспекты исследований.
- Охрана окружающей среды, коррозия и безопасность химических производств
- Мембранные технологии.

Если Вы представляете академический или научно-исследовательский сектор, просим выслать тематику докладов на русском и английском языках по адресу:

corrosion2021@mail.ru.

В настоящее время оргкомитет ведёт переговоры с международным издательством о публикации материалов конференции. О результатах переговоров будет сообщено в одном из следующих информационных сообщений.

Если Вы представляете индустриальный сектор, просим назвать нам вопросы или проблемы, освещение которых на конференции было бы для Вас полезным. Мы рассмотрим возможность их включения в обсуждение на конференции, и Вы сможете принять в этом непосредственное участие в формате диалога. К такому обсуждению будут привлечены ведущие эксперты соответствующих областей знаний.

Программный и организационный комитеты конференции представлены на сайте конференции: ***http://corrosion.tstu.ru.***

Оргкомитет конференции



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 26 № 1 2021 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»

– индекс 87750, 88009

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Издатель
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:
Москва, Ленинский проспект,
дом 31, стр. 5
Почтовый адрес:
119071 г. Москва, а/я 64
Тел. (495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты»

Редакционная коллегия

АКОЛЬЗИН Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, Генеральный директор
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

ПОЛЯКОВ Николай Анатольевич (зам. главного
редактора), кандидат химических наук, директор АНО
«ЦНИИКС», заведующий лабораторией Института
физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Российская Федерация

АБРАШОВ Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

АНДРЕЕВ Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

ГРОЙСМАН Алик, кандидат химических наук, председатель
Ассоциации инженеров-химиков и химиков Израиля, г. Тель-
Авив, Израиль; профессор Израильского технологического
института Технион, г. Хайфа, Израиль

КАЛУЖИНА Светлана Анатольевна, доктор химических
наук, профессор Химического факультета Воронежского
государственного университета, г. Воронеж, Российская
Федерация

ЛЕКЮРЕ Фабрис, магистр физики, директор департамента
Электрисите де Франс, г. Париж, Франция

МИНЕЕВА Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор Государственного университета по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

РЕФОРМАТСКАЯ Ирина Игоревна, доктор химических наук,
профессор Академии Государственной противопожарной
службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

ТИМОНИН Виктор Алексеевич, доктор химических
наук, профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ЦЕРБИНА Анна Анатольевна, доктор химических наук,
проректор по науке Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ФАМ Зуи Нам, кандидат химических наук, Заместитель
Генерального директора по науке Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического
центра (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК»

Выпускающий редактор

НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна

Технический редактор

ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич



**THEORY AND PRACTICE OF
CORROSION PROTECTION**

Volume 26 Issue 1 2021

**ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)**

**4 issues per year
Published 1996 – present**

**“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009**

**Founder
CARTEC LLC**

**Publisher
CARTEC LLC**

Registered by Press Committee of the
Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:
Leninskii prospect 31, building 5
Moscow, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian
Federation
Tel.: +7(495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion
Protection”, journal

Editorial Board

Andrey P. AKOL'ZIN (editor-in-chief),
Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. POLYAKOV (deputy editor-in-chief), Ph.D. in
Chemistry, Director of Independent Non-Profit Organization
“Central Research Institute for Corrosion and Certification”,
Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian
Federation

Alexey A. ABRASHOV, Ph.D. in Technical Sciences, assistant
professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Nikolay N. ANDREEV, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. ANUFRIEV, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alec GROYSMAN, Ph.D. in Physical Chemistry and Corrosion,
chairman of the Israel Association of Chemical Engineers and
Chemists, Tel Aviv, Israel; Technion (Israel Institute of Technology),
Haifa, Israel

Svetlana A. KALUZHINA, Doctor of Chemistry, Professor of
Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian
Federation

Fabrice LECURET, Ph.D. in Physics, Directeur de Departement,
Electricité de France, Paris, France

Nadezhda Ya. MINEEVA, Doctor of Geography, Professor, State
University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Irina I. REFORMATSKAYA, Doctor of Chemistry, Professor,
Academy of the State Fire Service, EMERCOM of Russia, Moscow,
Russian Federation

Viktor A. TIMONIN, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

Anna A. SHCHERBINA, Doctor of Chemistry, Vice Rector in
Science, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Duy Nam PHAM, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for
science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology
Centre, Hanoi, Vietnam

Managing Editor
Alla V. AKOL'ZINA, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC LLC

Copy Editor
Ekaterina N. NARKEVICH

Setting and Design
Vycheslav G. GLUKHOV



В номере:

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Л.Е. Цыганкова, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, Н.В. Шель, А.Н. Дорохова,
Н.А. Курьято

Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом..... 7

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

Нонг Куок Куанг, Нгуен Ван Чьеу, Май Ван Минь, Фан Ба Ты, Нгуен Ван Чи,
Донг Ван Кьен, Ле Хонг Куан, Као Ньят Линь, Н.Г. Ануфриев

Результаты натурных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама..... 17

В.Э. Ткачева, А.Н. Маркин, И.А. Маркин, А.Ю. Пресняков

Локальная коррозия: расчет в нефтепромысловых условиях (по данным весовых измерений)..... 28

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

А.Н. Подобаев, И.И. Реформатская

Электрохимический механизм коррозии металла..... 41

ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ

В.И. Бусько, В.В. Жуликов

Электроосаждение железа и его сплавов..... 48

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 64



Contents:

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

L.E. Tsygankova, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, N.V. Shel, A.N. Dorokhova,
N.A. Kur'yato

**Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel
obtained by electrochemical method..... 7**

DEVICES AND METHODS CORROSION CONTROL

Nong Quoc Quang, Nguyen Van Trieu, Mai Van Minh, Phan Ba Tu, Nguyen Van Chi,
Dong Van Kien, Le Hong Quan, Cao Nhat Linh, N.G. Anufriev

**Results of paint coating full-scale tests for coastal and ship structures
in the tropical climate of Vietnam..... 17**

V.E. Tkacheva, A.N. Markin, I.A. Markin, A.Yu. Presnyakov

**Local corrosion: calculation in oil field conditions (according to weight measure
ments)..... 28**

CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION – GENERAL ISSUE

A.N. Podobayev, I.I. Reformatskaya

Electrochemical mechanism of metall corrosion..... 41

APPLIED ELECTROCHEMISTRY

V.I. Bus'ko, V.V. Zhulikov

Electroplating of iron and its alloys..... 48

SERTIFICATION..... 64



Подписка на 2021 год продолжается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- ▶ объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009.

Стоимость годовой подписки печатной версии – 3960 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость электронной версии одного экземпляра журнала – 3360 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (495) 955-4012, 952-5648.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Практика противокоррозионной защиты» входит в утвержденный ВАК Министерства науки и образования РФ перечень научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по всей номенклатуре химических и химико-технологических специальностей, а также входит в международные базы данных Chemical Abstracts Service (CAS) и Ulrich's Periodicals Directory.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1.

**Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали,
полученных электрохимическим методом**

**Л.Е. Цыганкова^{1,2,3}, А.А. Урядников^{1,2}, А.В. Дорохов¹, Н.В. Шель³,
А.Н. Дорохова², Н.А. Курьято¹**

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники
и нефтепродуктов в сельском хозяйстве,
РФ, 392022, г. Тамбов, Ново-рубешный пер., д. 28

²Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»,
РФ, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, д. 33

³Тамбовский государственный технический университет,
РФ, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106

e-mail: vits21@mail.ru

Аннотация. При катодном осаждении меди или никеля на медной пластине с обработкой этанольным раствором высших карбоксильных кислот с длинным углеводородным радикалом одновременно или последовательно получены супергидрофобные покрытия, характеризующиеся краевым углом смачивания водой порядка 155...160°. Данные покрытия предохраняют медную подложку от коррозии в условиях 100%-ой влажности в течение 100...180 дней, сохраняя при этом краевой угол в пределах 152...154°. Потери массы при этом отсутствуют. Исследовано влияние реверса тока в процессе электролиза на величину краевого угла смачивания. Приведены SEM изображения супергидрофобных покрытий, свидетельствующие о многоуровневой шероховатости. Супергидрофобное покрытие на углеродистой стали получено при катодном выделении никеля с последующей обработкой поверхности в этанольном растворе миристиновой кислоты и отжигом при 60° в течение двух часов. Оценено влияние продолжительности электролиза на величину краевого угла смачивания. Его величина находится в пределах 151...154°. Выдержка стальной пластины с покрытием в течение 50 суток в условиях 100%-ой влажности характеризуется отсутствием потерь в массе и сохранением величины краевого угла до 154°.

Ключевые слова: медная пластина, сталь, электроосаждение, супергидрофобное покрытие, защитные свойства, краевой угол смачивания.

Для цитирования: Цыганкова Л.Е., Урядников А.А., Дорохов А.В., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Курьято Н.А. Защитные свойства супергидрофобных покрытий на меди и стали, полученных электрохимическим методом // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 7-16. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1.

Статья получена: 14.12.2020, опубликована 01.03.2021.

**Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel
obtained by electrochemical method**

**L.E. Tsygankova^{1,2,3}, A.A. Uryadnikov², A.V. Dorokhov¹, N.V. Shel³,
A.N. Dorokhova², N.A. Kur'yato¹**

¹All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture,
28, Novo-Rubezhni st., Tambov, 392022, Russian Federation

²Derzhavin State University,
33, Internatsyonalnaya st., Tambov, 392000, Russian Federation

³Tambov State Technical University,
106, Sovetskaya st., Tambov, 392000, Russian Federation

e-mail: vits21@mail.ru

Abstract. Superhydrophobic coatings are obtained by cathodic deposition of copper or nickel on a copper plate with treatment with an ethanol solution of highest carboxylic acids with a long hydrocarbon radical simultaneously or sequentially. They are characterized by a contact angle of water wetting of the order of 155...160°. These coatings protect the copper substrate from corrosion in conditions of 100% humidity for 100...180 days, while maintaining the contact angle within 152...154°. There is no mass loss. The influence of the reversal of the current during electrolysis

on the value of the contact angle of wetting is investigated. SEM images of superhydrophobic coatings are presented, indicating multilevel roughness. Superhydrophobic coating on carbon steel is obtained by cathodic deposition of nickel and subsequent surface treatment in an ethanol solution of myristic acid and annealing at 60° for two hours. The influence of the duration of electrolysis on the value of the contact angle of wetting is estimated. Its value is in the range of 151...154°. Exposure of a coated steel plate for 50 days in conditions of 100% humidity is characterized by the absence of weight loss and maintaining the contact angle up to 154°.

Keywords: copper plate, steel, electrodeposition, superhydrophobic coating, protective properties, contact angle.

For citation: Tsygankova, L. E., Uryadnikov, A. A., Dorokhov, A. V., Shel, N. V., Dorokhova, A. N., & Kur'yato, N. A. (2021). Protective properties of superhydrophobic coatings on copper and steel obtained by electrochemical method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-1.

Received: December 14, 2020. Published: March 01, 2021.

Введение

Последние два десятилетия характеризуются интенсивным исследованием возможности защиты от коррозии металлов посредством формирования на их поверхности гидрофобных и супергидрофобных пленок.

Известно, что для формирования супергидрофобных покрытий на металлах необходимо создание многомодальной шероховатости поверхности с последующим нанесением материалов с низкой поверхностной энергией. Используются различные методы для создания поверхностной шероховатости, такие, как химическое травление [1], химическое осаждение из паровой фазы [2], наносекундная лазерная обработка поверхности [3] и др. Все они требуют последующей обработки гидрофобными материалами. Однако в большинстве методов используются сложные условия или дорогостоящие материалы, ограничивающие их практическое применение. Предлагаются также методы получения супергидрофобных поверхностей без использования модификации шероховатой поверхности органическими веществами с низкой поверхностной энергией [4, 5]. В [5] авторы электрохимически наносили на медную поверхность плёнки сплава $Ni-Co$. При этом на поверхности наблюдается структура, которую авторы обозначают как «микроцветочную», характеризующуюся наличием «карманов», играющих роль ловушек воздуха, что приводит к супергидрофобности поверхности. Свежеобразованная поверхностная пленка сплава $Ni-Co$ гидрофильна (угол смачивания 85°), однако после двухнедельной выдержки на воздухе происходит старение пленки, заключающееся в окислении металлической поверхности (сплавы $Ni-Co$) с образованием поверхностных оксидов NiO и CoO . Кроме того, наблюдается адсорбция углеводов из воздуха, что фиксируется посредством появления на поверхности фрагментов с $C-C-$,

$C-H$, $C-O$ и $C-O-C$ связями. Оба последних фактора также способствуют существенному снижению смачиваемости водой с повышением контактного угла до 160°.

Предлагаются электрохимические методы получения супергидрофобных поверхностей путем катодного восстановления одноименных ионов [6] или ионов другого металла [7] с последующей или одновременной обработкой стеариновой или миристиновой кислотами. Используется метод анодного растворения меди в растворе, содержащем лауриламмин [8]. Переходящие в раствор ионы меди образуют комплекс с лауриламином, который после насыщения раствора осаждается на поверхности электрода, формируя супергидрофобную пленку с углом смачивания около 154°. Связь с поверхностью металла осуществляется за счет донорно-акцепторного взаимодействия с аминогруппой, а длинная углеводородная цепь обуславливает гидрофобные свойства пленки.

Целью данной работы является исследование защитной эффективности супергидрофобных покрытий, полученных с использованием электрохимических методов, в условиях 100%-ой влажности.

Методика эксперимента

Для получения супергидрофобных покрытий на медной фольге и стальной пластине использовали известные методики - гальваностатическую [6] и потенциостатическую [7] с некоторыми модификациями. В первом случае проводилось осаждение меди на медном катоде (20×30×0,5 мм), расположенном между двумя медными анодами, из раствора 0,25 M $CuSO_4$ + 0,5 M H_2SO_4 при плотности тока 250 мА/см² в течение 30 с с последующей выдержкой в 0,01 M этанольном растворе стеариновой кислоты в течение 1 часа. Во втором случае на медной пластине с размерами 30×30×0,5 мм проводилось

катодное осаждение никеля из этанольного раствора $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (10,4 г/л) и миристиновой кислоты (18,3 г/л) при напряжении 30 В между медными пластинами при продолжительности эксперимента 10 мин. В течение равных промежутков времени катод был ориентирован к аноду разными сторонами пластины. Исследовалось также влияние реверса постоянного тока на величину угла смачивания при общей продолжительности электролиза 10 мин: 1) 5 мин – катодный ток, 1 мин – анодный и 4 мин – снова катодный ток; 2) 5 мин – катодный ток, 2 мин – анодный ток и 3 мин – вновь катодный ток.

Супергидрофобное покрытие на углеродистой стали Ст3 было получено при катодном выделении никеля с последующей выдержкой при комнатной температуре в 0,1 М этанольном растворе миристиновой кислоты в течение 1 часа и отжигом в печи при 60° в течение 2 час. Стальной катод представлял собой пластину размером 30×40×1 мм. Перед осаждением никеля шлифованная пластина протравливалась при комнатной температуре в растворе соляной кислоты (13 г/л) в течение 30 с, промывалась бидистиллятом и помещалась в раствор для электроосаждения никеля состава (г/л): $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 200; H_3BO_3 – 50; KCl – 30. Условия электроосаждения: плотность тока 80 мА/см², платиновый анод, расстояние между электродами 3 см, перемешивание раствора магнитной мешал-

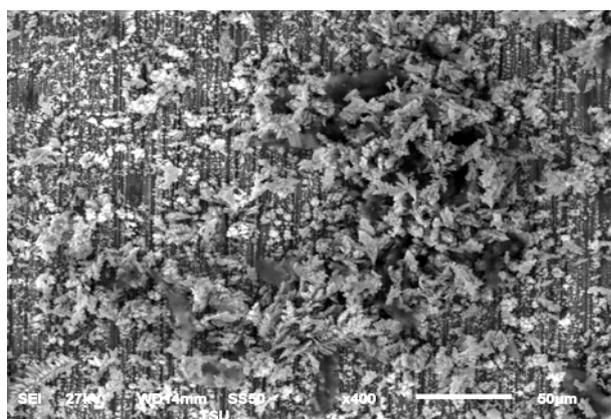
кой, температура 65 °С, продолжительность электролиза варьировалась от 5 до 7 минут.

Углы смачивания θ в 5 различных точках на поверхности покрытия измерялись для капель дистиллированной воды объемом 3...5 мл с использованием прибора тензиометра (Easy Drop, KRUSS, Германия). Разброс величин θ составлял от 1,5 до 2°.

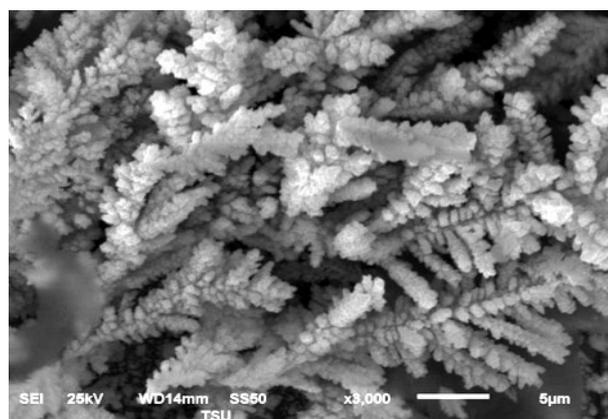
Коррозионные испытания при комнатной температуре проводили в герметичных эксикаторах объемом 7 л. В них создавалась и поддерживалась на протяжении всего эксперимента атмосфера со 100%-ной относительной влажностью воздуха, создаваемой дистиллированной водой. Через определенные промежутки времени проводилось измерение углов смачивания на поверхности и взвешивание образцов.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Покрытие, полученное на медном катоде в растворе сульфата меди с последующей выдержкой в этанольном растворе стеариновой кислоты, характеризуется углом смачивания, равным в среднем 155°. Путем катодного осаждения меди была сформирована разноуровневая шероховатость. Последующая выдержка в растворе стеариновой кислоты и адсорбция на поверхности стеарата меди с низкой поверхностной энергией и гидрофобностью за счет длинной



a



b

Рис. 1. SEM изображения супергидрофобной поверхности на медной пластине после осаждения меди и выдержки в растворе стеариновой кислоты при разном увеличении

Fig. 1. SEM images of a superhydrophobic surface on a copper plate after copper deposition and holding in a stearic acid solution at different magnifications

углеводородной цепи, способствовала возникновению супергидрофобности. На *рис. 1* показана морфология супергидрофобной поверхности, на которой видны частицы разного размера. При большем увеличении просматриваются микрокластеры, состоящие из более мелких кластеров, определяющих разноуровневую шероховатость.

Выдержка этой пластины в условиях 100%-ой влажности в пределах 186 дней показала достаточную устойчивость покрытия, поскольку вес пластины практически не изменился, а угол смачивания уменьшился незначительно (*рис. 2 и 3*).

Из *рис. 2* видно, что исходное значение краевого угла θ , равное 155° , в течение первых 6 суток увеличивается до 158° , что может быть связано с окислением осажденных атомов меди. Однако в последующие 40 суток наблюдается некоторое уменьшение краевого угла вследствие деградации покрытия, но в последующий промежуток времени краевой угол вновь увеличивается, оставаясь в пределах $151 \dots 152^\circ$. Очевидно периодически протекают процессы деградации и залечивания покрытия, и в условиях 100%-ой влажности супергидрофобное покрытие характеризуется углом смачивания

в пределах 150° .

На *рис. 3* приведены изображения капель воды на поверхности рассматриваемого супергидрофобного покрытия и величины углов смачивания, измеренные в разные промежутки времени экспозиции в условиях 100%-ой влажности.

Морфология покрытия, полученного на медном электроде при осаждении никеля из этанольного раствора хлорида никеля и миристиновой кислоты (в отсутствие реверса тока), показана на *рис. 4*. Характер покрытия определяется восстановлением ионов никеля и водорода на катоде, направленное движение которых способствуют покрытию катода миристатом никеля, образующимся в растворе, и созданию ажурной структуры, пустоты которой служат ловушками пузырьков воздуха, препятствующего проникновению жидкой среды к поверхности металла.

Супергидрофобное покрытие, полученное на медном катоде в растворе хлорида никеля и миристиновой кислоты, каждая сторона которого в течение 5 мин была ориентирована на анод, характеризуется исходным углом смачивания, равным, в среднем, 159° (*рис. 5*). В течение 3 суток экспозиции при 100%-ой влажности его величина воз-

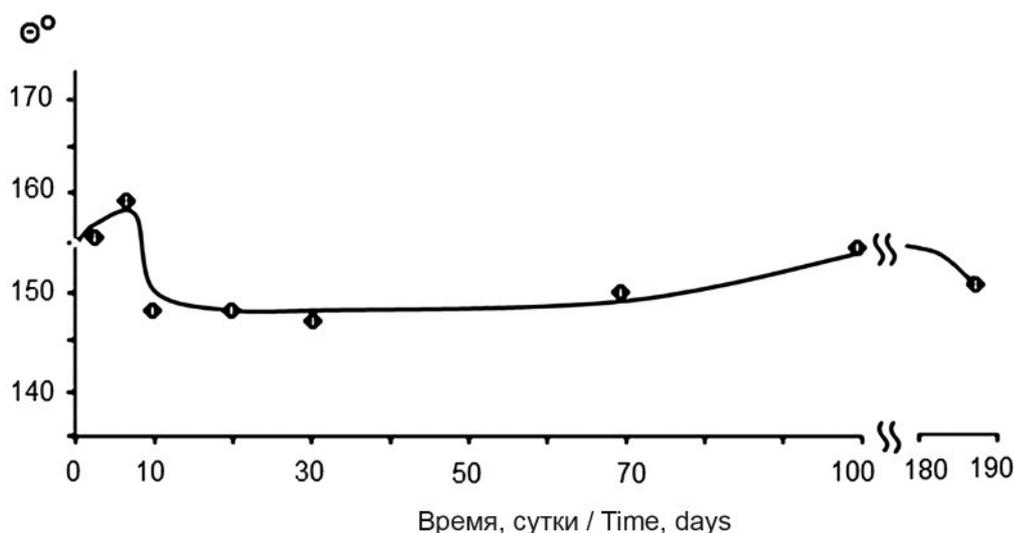


Рис. 2. Изменение во времени при 100%-ой влажности краевого угла смачивания супергидрофобной поверхности, полученной на медной пластине после осаждения меди из раствора медного купороса и выдержки в этанольном растворе стеариновой кислоты

Fig. 2. Change in time at 100% humidity of the contact angle of wetting of a superhydrophobic surface obtained on a copper plate after the deposition of copper from a solution of copper sulfate and holding in an ethanol solution of stearic acid

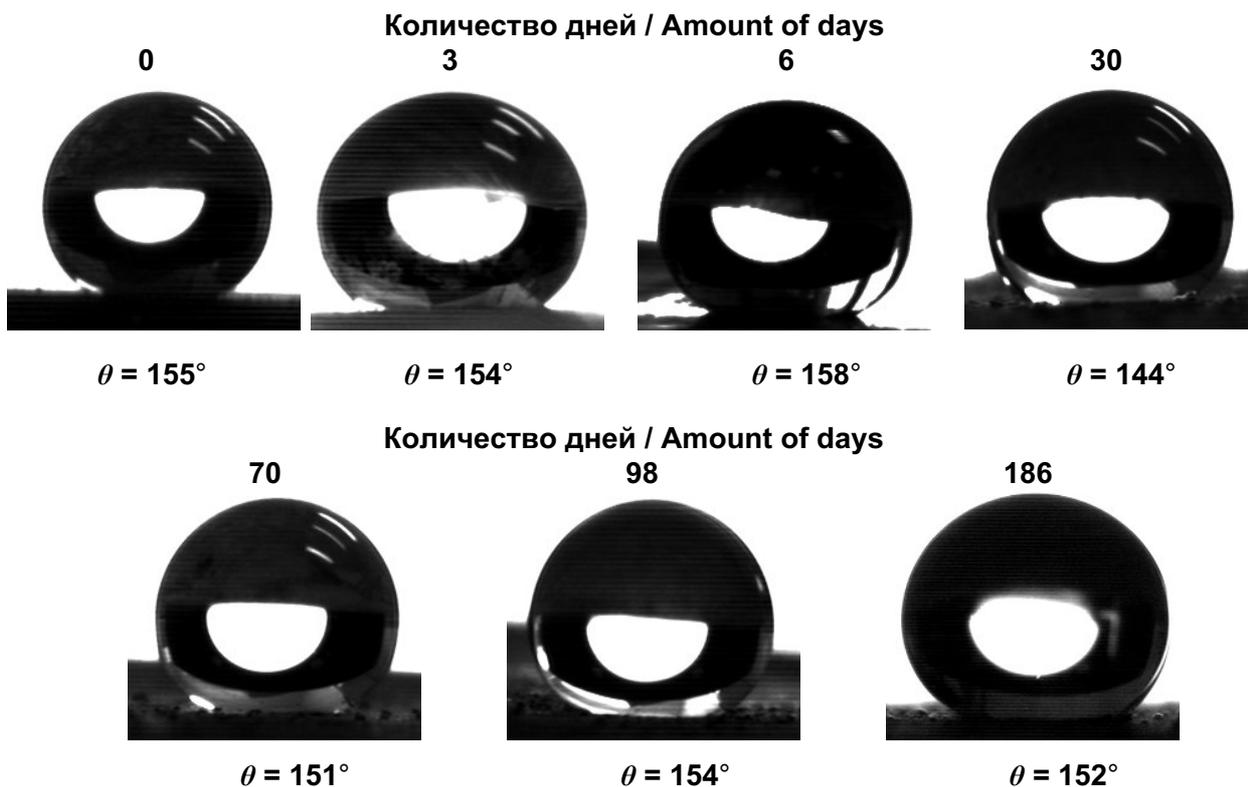


Рис. 3. Изображения капель воды на поверхности супергидрофобного покрытия со стеаратом меди при разной продолжительности экспозиции образцов в условиях 100%-ой влажности

Fig. 3. Images of water droplets on the surface of a superhydrophobic coating with copper stearate at different duration of exposure of the samples under conditions of 100% humidity

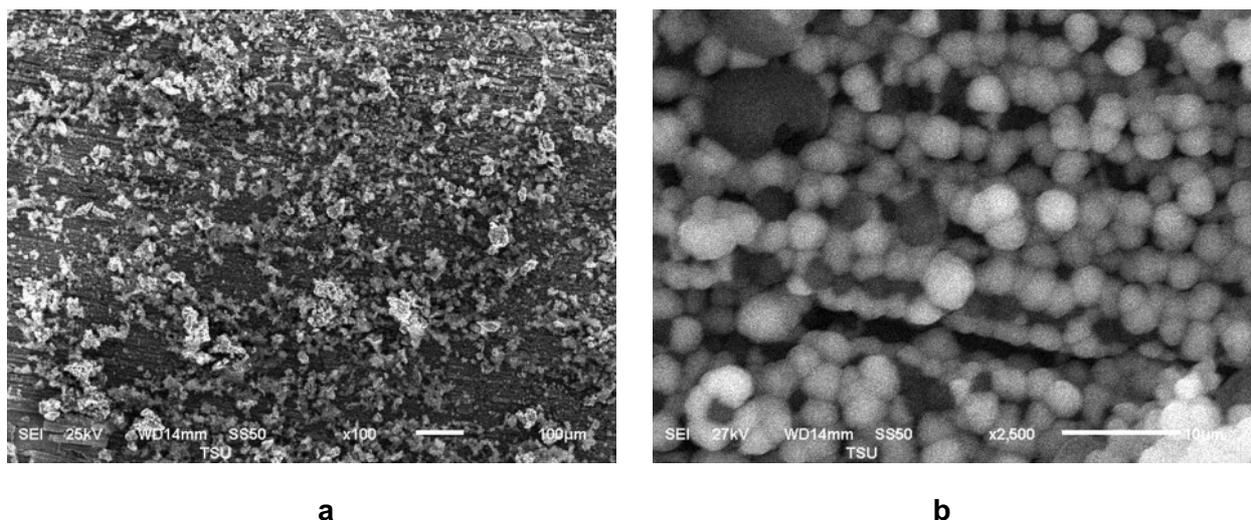


Рис. 4. Морфология супергидрофобного покрытия, полученного на медной пластине при катодном осаждении никеля из этанольного раствора хлорида никеля и миристиновой кислоты

Fig. 4. The morphology of the superhydrophobic coating obtained on a copper plate by cathodic deposition of nickel from an ethanol solution of nickel chloride and myristic acid

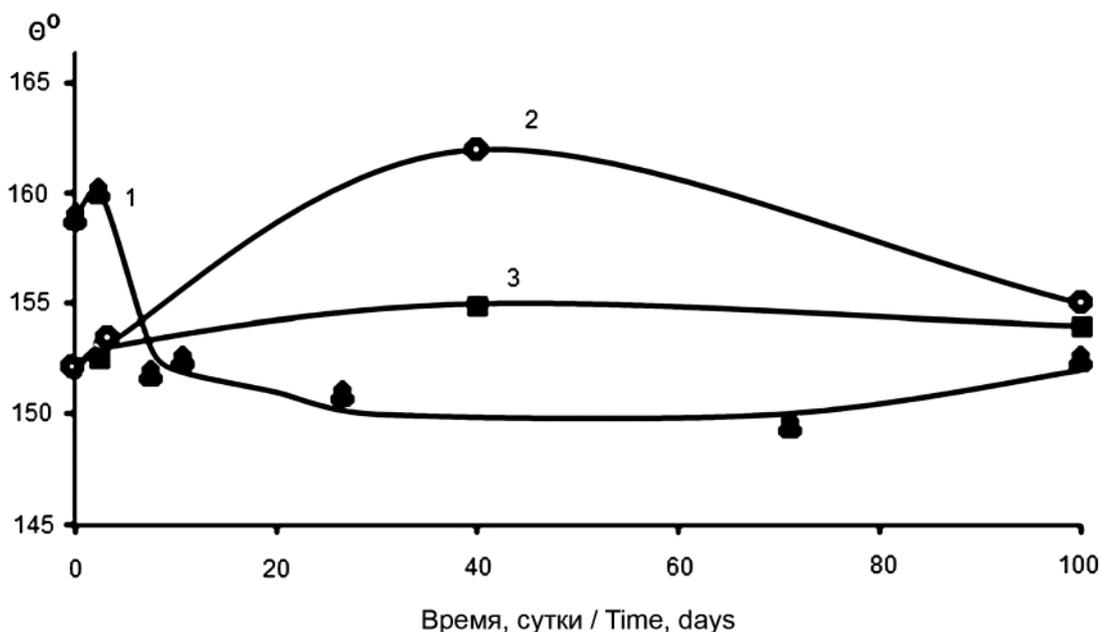


Рис. 5. Изменение во времени при 100%-ой влажности краевого угла смачивания супергидрофобной поверхности, полученной на медном катоде в этанольном растворе хлорида никеля и миристиновой кислоты при ориентации каждой стороны катода к поверхности анода в течение 5 мин (1), при 9 мин катодного тока и 1 мин анодного (2) и 8 мин катодного тока и 2 мин анодного (3)

Fig. 5. Change in time at 100% humidity of the contact angle of wetting of a superhydrophobic surface obtained on a copper cathode in an ethanol solution of nickel chloride and myristic acid when each side of the cathode is oriented to the anode surface for 5 min (1), at 9 min of cathodic current and 1 min of anodic one (2) and 8 min of cathodic current and 2 min of anodic one (3)

растает до 160° , а в последующие сутки то снижается, то несколько возрастает из-за некоторой деградации и залечивания слабых мест покрытия, оставаясь в пределах 150° в течение 100 суток (рис. 5, кривая 1).

При реверсе тока начальный угол смачивания оказывается ниже, чем в предыдущем случае и составляет 151° , но во времени в условиях 100%-ой влажности он возрастает, сохраняя к 100 часам экспозиции значение, близкое к 155° (рис. 5). Видимо, этому способствует изменение направления тока при формировании покрытия, причем лучший эффект наблюдается для длительности анодного тока, равной 1 мин, нежели 2 мин. Можно полагать, что анодный ток способствует возникновению пор в покрытии, служащих дополнительными ловушками для пузырьков воздуха, предотвращающих контакт жидкой среды с металлической подложкой. Значения углов

смачивания, равных или выше 150° , свидетельствуют о том, что на поверхности меди в процессе электрохимической обработки сформировалась многомодальная шероховатость. Вид капель дистиллированной воды на поверхности супергидрофобного покрытия, сформированного на медном катоде в этанольном растворе в присутствии хлорида никеля и миристиновой кислоты, а также величины угла смачивания в разные промежутки времени экспозиции пластин при 100%-ой влажности показаны на рис. 6.

Морфология покрытия, полученного на стальном электроде при электроосаждении никеля, показана на рис. 7. На поверхности видны крупные образования размером до $5 \mu\text{m}$ и значительно более мелкие, что свидетельствует о разноуровневой шероховатости поверхности. Кроме того, просматриваются поры, наличие которых определяется одновременным выделени-

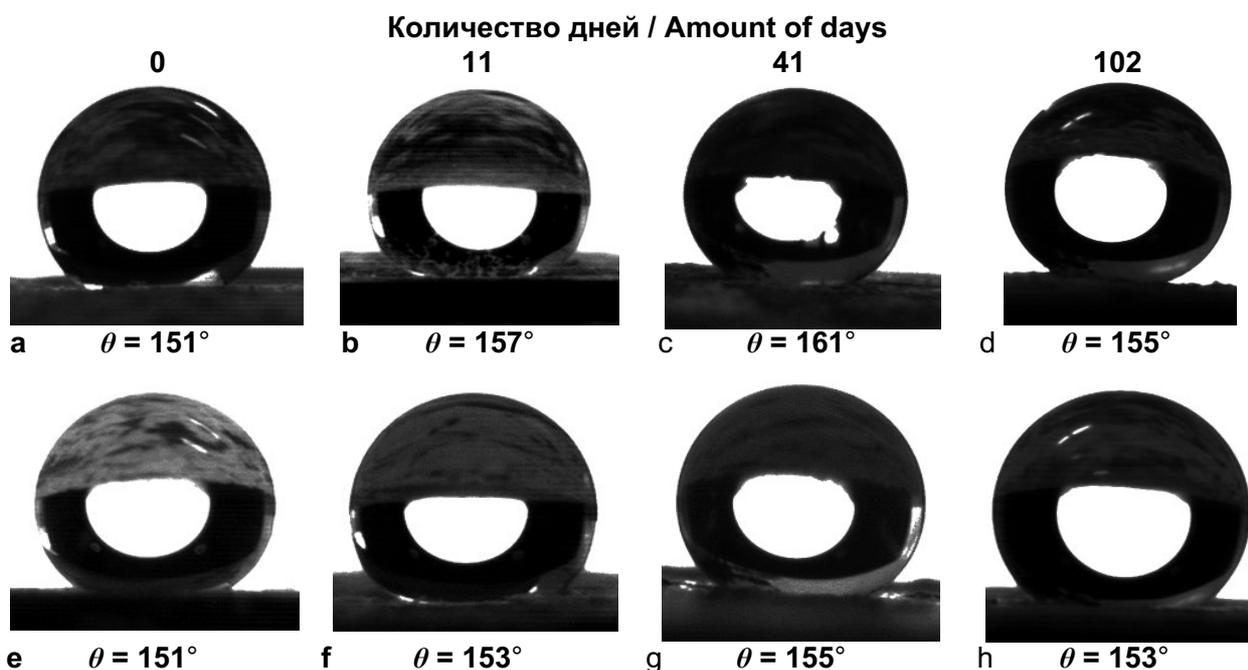


Рис. 6. Изображения капель воды на поверхности супергидрофобного покрытия с миристилатом никеля при разной продолжительности экспозиции образцов в условиях 100%-ой влажности. Супергидрофобное покрытие получено на электроде при 9 мин катодной и 1 мин анодной поляризации (a, b, c, d) и 8 мин катодной и 2 мин анодной поляризации (e, f, g, h)

Fig. 6. Images of water droplets on the surface of a superhydrophobic coating with nickel myristate at different exposure times of the samples under conditions of 100% humidity.

Superhydrophobic coating was obtained on the electrode at 9 min cathodic and 1 min anodic polarization (a, b, c, d) and 8 min cathodic and 2 min anodic polarization (e, f, g, h)

ем водорода на катоде. Взаимодействие миристиновой кислоты со свежесформированным *Ni* покрытием способствует понижению поверхностной энергии. Наличие пор способствует захвату пузырьков воздуха, препятствующих контакту жидкой среды с поверхностью металла. При продолжительности электролиза в течение 5 мин исход-

ный краевой угол смачивания, в среднем, оказался равным 149° , при 7 минутах – 151° .

При экспозиции образцов с покрытием при 100%-ой влажности в течение 50 суток контактный угол в первом случае уменьшился до 139° , во втором увеличился до 154° через 14 суток, потом уменьшился до 150° после 28-дневной экспозиции и снова увеличился до 154° через 50 суток. Это связано с некоторой деградацией покрытия с последующим залечиванием слабых

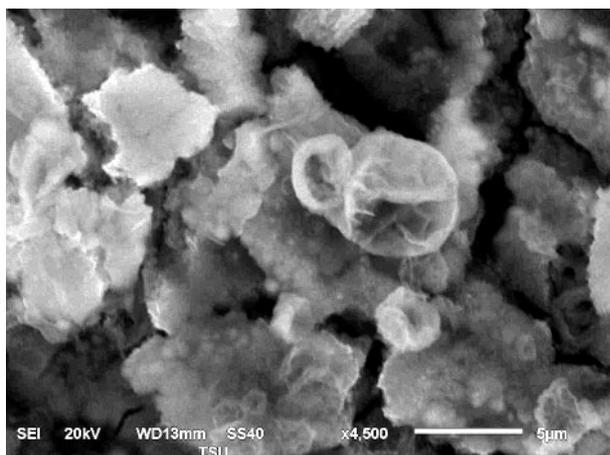


Рис. 7. Морфология супергидрофобного покрытия, полученного на стальной пластине после катодного осаждения никеля и выдержки в этанольном растворе миристиновой кислоты

Fig. 7. Morphology of the superhydrophobic coating obtained on a steel plate after cathodic deposition of nickel and exposure to ethanol solution of myristic acid

мест, чему способствует окисление поверхностных атомов никеля и автоадсорбция продуктов из окружающей среды. Потери образцов в весе отсутствовали. Внешний вид каплей дистиллированной воды на поверхности супергидрофобного покрытия и величины углов смачивания показаны на рис. 8.

Медные пластины без покрытия в условиях 100%-ой влажности характеризуются после 186 суток экспозиции заметными коррозионными поражениями, а стальные пластины уже через 10 суток имеют ярко выраженные следы коррозии (рис. 9).

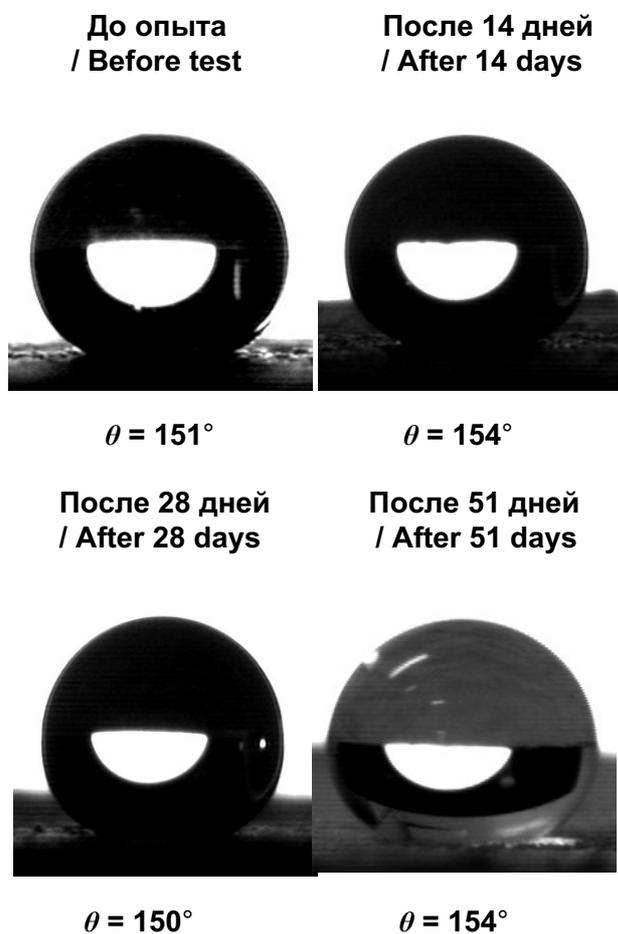
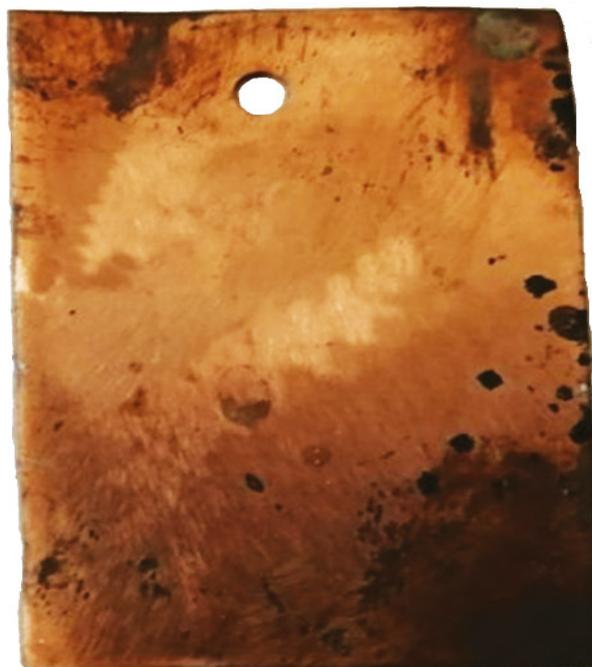


Рис. 8. Изображения каплей воды на поверхности супергидрофобного покрытия на стальном электроде при разной продолжительности экспозиции образцов в условиях 100%-ой влажности

Fig. 8. Images of water droplets on the surface of a superhydrophobic coating on a steel electrode at different duration of exposure of the samples under conditions of 100% humidity



a



b

Рис. 9. Внешний вид медной пластины после 186 суток экспозиции в условиях 100%-ой влажности (слева) и стального образца после 10 суток в тех же условиях (справа)

Fig. 9. Appearance of a copper plate after 186 days of exposure in conditions of 100% humidity (left) and a steel sample after 10 days in the same conditions (right)

Выводы

1. На медной пластине получено супергидрофобное покрытие при катодном выделении меди из раствора сульфата меди и последующей выдержке в этанольном растворе стеариновой кислоты, характеризующееся краевым углом смачивания, равным 155° . Данное покрытие предохраняет медную подложку от коррозии в условиях 100%-ой влажности в течение 186 дней, сохраняя при этом угол смачивания в пределах $152...154^\circ$.

2. Супергидрофобное покрытие, полученное на медном катоде в этанольном растворе хлорида никеля и миристиновой кислоты, характеризуется краевым углом смачивания, равным в среднем 159° . Экспозиция в течение 100 дней в условиях 100%-ой влажности показала отсутствие коррозионных потерь при сохранении величины угла смачивания в пределах 150° . Применение кратковременного реверса тока позволило получить супергидрофобное покрытие, характеризующееся углом смачивания к концу 100-дневной экспозиции при 100%-ой влажности, равным $153...155^\circ$.

3. Супергидрофобное покрытие, полученное на стальной пластине при катодном осаждении никеля с последующей выдержкой в этанольном растворе миристиновой кислоты, характеризуется исходным краевым углом смачивания 151° , увеличивающимся до 154° при экспозиции в условиях 100% влажности в течение 50 суток.

Исследования выполнены при финансировании Российским Научным Фондом, проект № 18-16-00006.

Экспериментальные результаты получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина.

Литература

1. Wang Y., Wang W., Zhong L., Wang J., Jiang Q., Guo X. Super-hydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256. – P. 3837-3840.

2. Kang Z., Ye Q., Sang J., Li Y. Fabrication of super-hydrophobic surface on copper surface by polymer plating, *J. Mater. Process. Technol.* – 2009. – V. 209 – P. 4543-4547.

Technol. – 2009. – V. 209 – P. 4543-4547.

3. Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser tailoring the surface chemistry and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings // *Langmuir.* – 2018. – V. 34, № 24. – P. 7059-7066.

4. Xu W., Shi X., Lu S. Controlled growth of superhydrophobic films without any low surface-energy modification by chemical displacement on zinc substrates // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – V. 129. – P. 1042-1046.

5. Khorsand S., Raeissi K., Ashrafizadeh F., Arenas M.A. Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process // *Surface & Coatings Technology.* – 2015. – V. 276. – P. 296-304.

6. Глухов В.Г., Поляков Н.А., Семилетов А.М., Кузнецов Ю.И. Получение супергидрофобных покрытий на меди с применением электрохимических методов // Материалы конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича. (23-25 октября 2019). – Тамбов, 2019. – С. 392-394.

7. Chen Z., Hao L., Chen A., Song Q., Chen C. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V. 59. – P. 168-171.

8. Wang P., Zhang D., Qiu R., Wu J. Superhydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium // *Corrosion Science.* – 2014. – V. 83. – P. 317-326.

References

1. Wang, Y., Wang, W., Zhong, L., Wang, J., Jiang, Q., & Guo, X. (2010). Super-hydrophobic surface on pure magnesium substrate by wet chemical method. *Appl. Surf. Sci.*, 256, 3837-3840.

2. Kang, Z., Ye, Q., Sang, J., & Li, Y. (2009). Fabrication of super-hydrophobic surface on copper surface by polymer plating. *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 4543-4547.

3. Boinovich, L. B., Emelyanenko, K. A., Domantovsky, A. G., & Emelyanenko, A. M. (2018). Laser tailoring the surface chemistry



and morphology for wear, scale and corrosion resistant superhydrophobic coatings. *Langmuir*, 34 (24), 7059-7066.

4. Xu, W., Shi, X., & Lu, S. (2011). Controlled growth of superhydrophobic films without any low surface-energy modification by chemical displacement on zinc substrates. *Mater. Chem. Phys.*, 129, 1042-1046.

5. Khorsand, S., Raeissi, K., Ashrafizadeh, F., & Arenas, M. A. (2015). Relationship between the structure and water repellency of nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition process. *Surface & Coatings Technology*, 276, 296-304.

6. Glukhov, V. G., Polyakov, N. A., Semiletov, A. M., & Kuznetsov, Yu. I. (2019). Obtaining superhydrophobic coatings on copper using electrochemical methods.

Proceedings of the conference «Topical issues of electrochemistry, ecology and protection against corrosion», dedicated to the memory of Professor, Honored Worker of Science and Technology of the Russian Federation V.I. Vigdorovich, (23-25 Octob. 2019, Russia, Tambov), 392-394.

7. Chen, Z., Hao, L., Chen, A., Song, Q., & Chen, C. (2012). A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method. *Electrochim. Acta*, 59, 168-171.

8. Wang, P., Zhang, D., Qiu, R., & Wu, J. (2012). Superhydrophobic metal-complex film fabricated electrochemically on copper as a barrier to corrosive medium. *Cor. Sci.*, 83, 317-326.

Информация об авторах

Цыганкова Людмила Евгеньевна, д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Урядников Александр Алексеевич, к.х.н., доцент кафедры химии, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Дорохов Андрей Валерьевич, к.х.н., н.с., Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Российская Федерация

Шель Наталья Владимировна, д.х.н., профессор кафедры «Химическая технология», Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация

Дорохова Анастасия Николаевна, аспирант кафедры химии, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Курьято Николай Алексеевич, м.н.с., Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Российская Федерация

Information about authors

Liudmila E. Tsygankova, Doctor of Chemistry, Professor, Head of Department of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Alexander A. Uryadnikov, Ph.D. in Chemistry, associate Professor, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Andrei V. Dorokhov, Ph.D. in Chemistry, researcher, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture, Tambov, Russian Federation

Natalia V. Shel, Doctor of Chemistry, Professor of «Chemical Technology» Department, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

Anastasiya N. Dorokhova, postgraduate student, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Nikolai A. Kur'yato, junior scientist, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture, Tambov, Russian Federation



**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ**

**DEVICES AND METHODS
CORROSION CONTROL**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-2.

Результаты натуральных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама

**Нонг Куок Куанг¹✉, Нгуен Ван Чьеу², Май Ван Минь¹, Фан Ба Ты¹, Нгуен Ван Чи¹,
Донг Ван Кьен¹, Ле Хонг Куан¹, Као Ньят Линь¹, Н.Г. Ануфриев³**

¹Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр,
Вьетнам, пров. Кханьхоа, г. Нячанг, ул. Нгуен Тхиен Тхуат, д. 30

²Иркутский национальный исследовательский технический университет,
РФ, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83

³Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: nquocquang5@gmail.com

Аннотация. Натурные испытания широко применяются для надежного определения срока службы лакокрасочных покрытий (ЛКП) путем оценки изменений их защитно-декоративных свойств. Проведены четырехлетние натурные испытания в морском тропическом климате Южного Вьетнама (МНИИС Дам Бай, г. Нячанг) алкидных, хлоркаучуковых покрытий на углеродистой стали, а также эпоксидных различной толщины с цинк-наполненным грунтом, уретановым и акриловым наружным слоем. Испытания проводились на основе действующих стандартов в области лакокрасочных материалов, предназначенных для морских судов и прибрежных сооружений и сопровождались получением и анализом основных метеорологических факторов для классификации района по степени коррозионной агрессивности атмосферы. Изменение декоративных свойств ЛКП оценивалось визуальными и инструментальными методами. Защитная эффективность ЛКП оценивалась по времени появления первых локальных поражений или полного разрушения слоев покрытий. По результатам проведенных натуральных испытаний установлено, что комбинации лакокрасочных покрытий соответствуют ожидаемому сроку службы в тропическом климате от 2 до 5 лет. Типичная группой, подходящей к данному климату, является эпоксидная двухкомпонентная краска при наличии акрилового верхнего слоя. В качестве антикоррозионного подслоя рекомендуется цинк-содержащая грунтовка.

Ключевые слова: натурные испытания, морской тропический климат, лакокрасочные покрытия, декоративные и защитные свойства, прибрежный район, климатическая испытательная станция.

Для цитирования: Нонг Куок Куанг, Нгуен Ван Чьеу, Май Ван Минь, Фан Ба Ты, Нгуен Ван Чи, Донг Ван Кьен, Ле Хонг Куан, Као Ньят Линь, Ануфриев Н.Г. Результаты натуральных испытаний лакокрасочных покрытий для прибрежных сооружений и судов в тропическом климате Вьетнама // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 17-27. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-2.

Статья получена: 20.11.2020, опубликована 01.03.2021.

**Results of paint coating full-scale tests for coastal and ship structures
in the tropical climate of Vietnam**

**Nong Quoc Quang¹, Nguyen Van Trieu², Mai Van Minh¹, Phan Ba Tu¹, Nguyen Van Chi¹,
Dong Van Kien¹, Le Hong Quan¹, Cao Nhat Linh¹, N.G. Anufriev³**

¹Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch,
30, Nguyen Thien Thuat str., Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

²National Research Irkutsk State Technical University,
83, Lermontov str., Irkutsk, 664074 Russia Federation

³Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31/4, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: nquocquang5@gmail.com

Abstract. Full-scale tests are widely used to reliably evaluation the service life of paint and varnish coatings by assessing changes of their protective and decorative properties. Four-year exposure program was carried out in the tropical marine climate in South Vietnam (Dam Bay climate station of the Tre island, Nha Trang) of alkyd, chlorinated rubber coatings on low carbon steel, as well as epoxy coatings of various thicknesses with zinc-rich primer, urethane and acrylic outer

layers. The tests were conducted on the base of the existing standards in the field of paints and varnishes intended for coastal and ship structures and were accompanied by the data collection and analysis of the meteorological factors for the classification of the area according to the degree of corrosiveness of the atmosphere. The change in the decorative properties of paint coating was assessed by visual and instrumental methods. The protective efficiency of the coatings was assessed by the time of occurrence of the first local defects or complete destruction of coating layers. According to the results of the conducted field tests, it was found that paint coating combinations correspond to expected lifetime in tropical climate from 2 to 5 years. A typical group suitable for a given climate is a two-component epoxy paint with an acrylic topcoat. A zinc-containing primer is recommended as an anticorrosive undercoat.

Keywords: full-scale tests, tropical marine climate, paint and varnish coatings, decorative and protective properties, coastal area, climate test station.

For citation: Nong Quoc Quang, Nguyen Van Trieu, Mai Van Minh, Phan Ba Tu, Nguyen Van Chi, Dong Van Kien, Le Hong Quan, Cao Nhat Linh, & Anufriev, N. G. (2021). Results of paint coating full-scale tests for coastal and ship structures in the tropical climate of Vietnam. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 17-27. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-2.

Received: November 12, 2020. Published: March 01, 2021.

Введение

Натурные испытания в условиях тропического климата являются наиболее актуальным методом для оценки защитных свойств и декоративных характеристик лакокрасочных покрытий для многих материалов [1]. В отличие от ускоренных испытаний, данный метод применяется в течение длительного времени при сборе метеоклиматических данных для анализа результатов испытания [2-4].

В прибрежном районе залива Дам Бай (г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам) согласно многолетним натурным испытаниям металлических образцов по ISO 9223:2017 и ISO 9224:2012, коррозивность атмосферы соответствует категориям C4 и C5 [5, 6], и относится к среде с высокой коррозионной агрессивностью. Исходя из этого обстоятельства, при разработке ЛКП для этих условий к ним предъявляются наиболее жесткие требования. Данные требования указываются в системах российских и международных стандартов, наиболее часто применяемых на практике и связанных между собой. Используются рекомендации стандартов [7, 8] по подготовке стальной поверхности, выбору систем красок в исследуемых климатических зонах, определению срока службы ЛКП. Для оценки защитно-декоративных свойств при проведении натурных испытаний в данной работе образцы с ЛКП экспонировались одновременно в практически одинаковых по коррозионной агрессивности средах – на плавучем морском стенде в 100 м от береговой линии на высоте 1,5...2 м над морской водой и на открытой бетонированной площадке на натурной климатической станции на расстоянии до 50 м от береговой линии.

Оценка качества ЛКП обычно проводится по результатам визуального осмотра в баллах по стандартам [9, 10], которая, однако, весьма неточна, в связи с чем актуальны разработка и применение количественных методов, определения свойств ЛКП с помощью калиброванных инструментальных средств измерений [11]. Данными методами обеспечивается сходимость и воспроизводимость результатов испытаний в различных лабораториях и климатических зонах.

С возрастанием производства и использования специальных ЛКП (например, для прибрежных сооружений и судов) также увеличивается и необходимость проведения все большего объема испытаний. Такие продукты разрабатываются и поставляются различными производителями, но имеют практически одинаковые составы и принципы защиты [8]. Чтобы значительно сэкономить время выбора подходящих вариантов ЛКП и обеспечить высокую эффективность их обслуживания [12], результаты натурных испытаний могут быть использованы в целях комбинирования систем покрытий, выбранных самим пользователем, сравнения вариантов комбинации, при этом удовлетворяются общие соответствующие требования российских и международных стандартов.

Цинк-наполненные покрытия могут обеспечивать наиболее эффективную и экономичную защиту от коррозии стальных металлоконструкций в агрессивных условиях, в том числе морского транспорта и береговых сооружений. Объем производства таких грунтовок в США и странах Западной Европы составляет более 100 тыс. т/год. Наблюдается существенный рост их производства и применения во всех промышленно-разви-

тых странах [13]. Поэтому такая грунтовка использовалась для испытаний в системах № 3-5 (Hai Van Paint Ltd Company, толщина 40...190 мкм) с эпоксидными покрытиями.

Материалы и методы испытаний

В данной программе натуральных испытаний климатические параметры, полученные с помощью автоматической метеостанции CR 3000 (Campbell Scientific, Inc.), анализировались для определения категории коррозионной агрессивности атмосферы и выбора подходящих систем ЛКП для защиты от коррозии. Натурные испытания проводились на климатической испытательной станции по ГОСТ 9.906-83 [14] и морской испытательной станции в заливе Дам Бай, Нячанг, Вьетнам. Образцы для испытаний представляли собой пластины из углеродистой стали Ст3 размерами 150×300×2 мм, поверхность образцов перед нанесением ЛКП готовили по ГОСТ Р 8 ИСО 501-1-2014 [7] до степени St2. Типы защитно-декоративных ЛКП выбирались по ISO 12944-5:2019 [8] в зависимости от коррозионной агрессивности атмосферы района испытания и по ГОСТ ISO 9223-2017 [5] для различных категорий коррозионной агрессивности. Стенды для натуральных испытаний образцов изготавливались по ГОСТ 9-906-83, Приложение 2 [14] и имели размеры 1475×970 мм, угол наклона поверхности стенда составлял 45° к поверхности земли или моря и были направлены к экватору. Испытуемые образцы изолировались между собой и от стенда во избежание нежелательной электрохимической коррозии. Стенды располагались на бетонной площадке климатической испытательной станции (КИС) с координатами 12°11'49.7"N, 109°17'25.9"E и фиксированном композитном плоту морской испытательной станции (МИС) с координатами 12°11'46.8"N, 109°17'31.5"E.

Программа испытаний составлена по ГОСТ Р 9.414-2012 и ISO 4628:2016 для оценки внешнего вида и защитных свойств покрытий. Анализ параметров ЛКП, измеренных инструментальными методами, проводился в соответствии с п.8.1 ГОСТ Р 9.414-2012 и ГОСТ Р 52663-2006 [15]. Для определения блеска ЛКП трехугольным блескомером Novogloss Trio Glossmeter использовался угол

600; цветовые параметры были получены портативным спектрофотометром X-Rite Ci60 по ГОСТ Р 52662-2006 [16] и анализировались по ГОСТ Р 52490-2005 [17] и ГОСТ Р 52489-2005 [18]; степень меления оценивалась по результатам измерений прибором ZHC 1200 HELMEN® по DIN EN 13523-14 [19].

Результаты и обсуждение

Климатическая испытательная станция Дам Бай находится в районе влажного морского тропического климата. Метеостанция и другое стандартное оборудование КИС в соответствии с ГОСТ 9.906-83 позволяет получать необходимые характеристики климатических факторов: температуру и влажность воздуха, солнечной радиацию, количество атмосферных осадков, хлоридов и т.д. Эти параметры регистрируются с заданной периодичностью и усредняются. Среднегодовые величины метеорологических параметров КИС Дам Бай за период 05.2016–05.2020 г.г. приведены в *табл. 1*. Среднемесячные величины температуры, разницы экстремальных температур и относительной влажности атмосферного воздуха за этот период показаны на *рис. 1*.

Известно использование функций «Доза-ответ» [8, 20, 21, 22] при расчете скорости коррозии углеродистой стали и других материалов по величинам метеорологических параметров, нами по эмпирической формуле [14] была рассчитана скорость коррозии стали в течение первого года натурной экспозиции по данным, приведенным в *табл. 1*, где среднегодовая относительная влажность $RH = 79,7 \%$; среднегодовая температура = 27,1 °С; среднегодовое количество осаждаемого иона $Cl^- S_d = 40,3 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$; концентрация сернистого газа $SO_2 C_d = 0,125 \text{ мг}/\text{м}^3$ [23]; среднегодовое количество осаждаемого $SO_2 P_d = 1,34 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ [23]. Рассчитанная скорость коррозии стали оказалась равной $r_{corr} = 70,17 \text{ мкм}/\text{год}$. По данным работы [22], начальная скорость коррозии стали составляет $r_{0corr} = 92,89 \text{ мкм}/\text{год}$. По стандарту [5] атмосфера территории испытаний классифицирована категорией коррозионной агрессивности С4. С другой стороны, в работе [24, 25] результат классификации зоны испытаний составил С2 и С3.

Таблица. 1. Метеорологические параметры климатической испытательной станции (КИС) Дам Бай, Нячанг

Table 1. Meteorological parameters of Dam Bai climate test station (CTS), Nha Trang

Параметры / Parameters	Единица измерения / Unit of measurement	Среднегодовое значение / Average annual value				
		2016 г. / yr.	2017 г. / yr.	2018 г. / yr.	2019 г. / yr.	1-6/2020 г / yr.
Температура воздуха / Air temperature	°C	27,1 ± 1,3	27,1±1,3	27,1±1,6	27,8±1,8	26,9±1,9
Относительная влажность / Relative humidity	%	79,7 ± 2,3	80,2±2,0	77,2±2,7	75,2±2,6	73,7±2,5
Осадки (дождь) / Precipitation (rain)	мм/год / mm/year	2152,0	1714,4	1979,7	865,3	–
Суммарная солнечная радиация / Total solar radiation	МДж/(м ² ·год) / MJ/(m ² ·year)	6274,5	6580,6	6229,0	7159,0	4259,1
Скорость осаждения хлорида / Chloride deposition rate	мг/(м ² ·суток) / mg/(m ² ·days)	40,3 ± 3,9	–	39,4±1,2	–	–

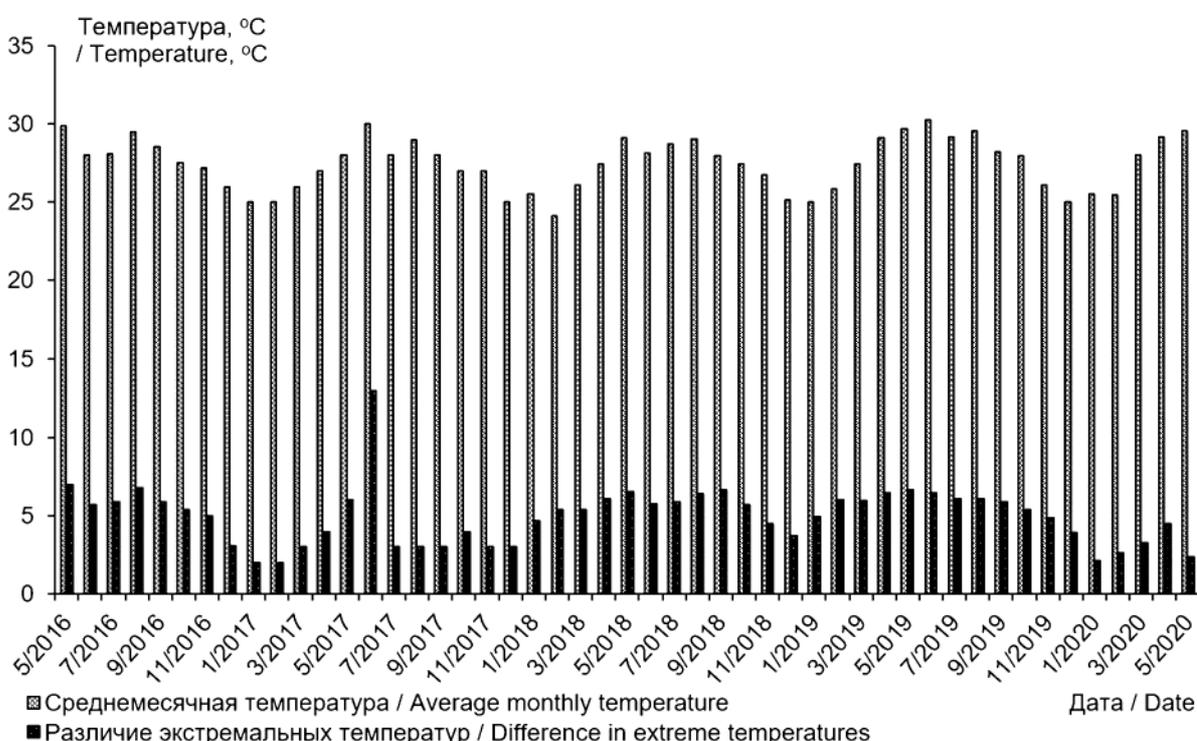


Рис. 1. Изменение среднемесячных температуры воздуха и разности экстремальных температур на КИС Дам Бай за 05.2016-05.2020 г.г.

Fig.1. Change in the average monthly air temperature and the difference in extreme temperatures at the CTS Dam Bai for 05.2016-05.2020

В табл. 2 представлены системы ЛКП для проведения натуральных испытаний на КИС и МИС в соответствии с целью настоящей работы.

Среднемесячные значения температуры и влажности после обработки данных метеостанции КИС Дам Бай (рис. 1, 2), имеют четкую годовую цикличность. Влажность и температура воздуха достигают максимальных значений в течение 7 месяцев (с мая по ноябрь) ежегодно. При этом температура и влажность изменяются в пределах от 24,8 °C до 31,5 °C и от 61,6% до 89% (в 2018 г.) соответственно.

Для определения защитно-декоративных характеристик приведенных в табл. 2 ЛКП, образцы размещались на стендах, и в соответствии с ГОСТ Р 9.414-2012 в течение 4 лет проводились исследовательские натурные испытания в указанных выше условиях. Результаты определения декоративных свойств (блеск, цвет, грязеудержание и меление) приведены в табл. 3. Степень меления покрытия M оценивалась

коэффициентом светопропускания (1):

$$M = 100\% - A, \quad (1)$$

где A – результаты, полученные измерительным прибором и обработанные по стандарту [19].

В настоящей работе в качестве дополнительных методов предлагается проводить прямое измерение блеска и цветового параметра. Полученные результаты измерений количественно иллюстрируют изменение декоративных характеристик во времени (рис. 3).

Тенденция изменения декоративных характеристик проявляется в уменьшении блеска и увеличении полного цветового различия ΔE испытуемых образцов при увеличении времени натурной экспозиции. В процессе оценки исключаются все покрытия с эксплуатационными дефектами или механическим повреждением. Полученные нами данные показывают, что 5-ая система с верхним слоем на основе акрилата сохра-

Таблица. 2. Системы лакокрасочных покрытий по программе натуральных испытаний
Table 2. Paint coating systems according to the full-scale test program

Система / System	Грунтовочное покрытие / Priming coat			Верхний слой покрытия / The top coating layer	Среднее значение суммарной толщины, мкм / Average value of total thickness, microns
	Связующее / Binder	Толщина грунтового слоя, мкм / Soil layer thickness, microns	Тип пигмента /* Pigment type		
1	Алкидное / Alkyd	60	Misc.	Алкидное / Alkyd	100
2	Хлоркаучуковое / Chlorinated rubber	40	Misc.	Хлоркаучуковое / Chlorinated rubber	70
3	Эпоксидное / Epoxy	40	Zn	Полиуретановое / Polyurethane	80
4	Эпоксидное / Epoxy	40	Zn	Эпоксидное / Epoxy	90
5	Эпоксидное / Epoxy	190	Zn	Акриловое / Acrylic	245

*Misc.: Различные типы антикоррозионного пигмента; Zn: цинк-содержащая грунтовка / Various types of anti-corrosion pigment; Zn: zinc-containing primer

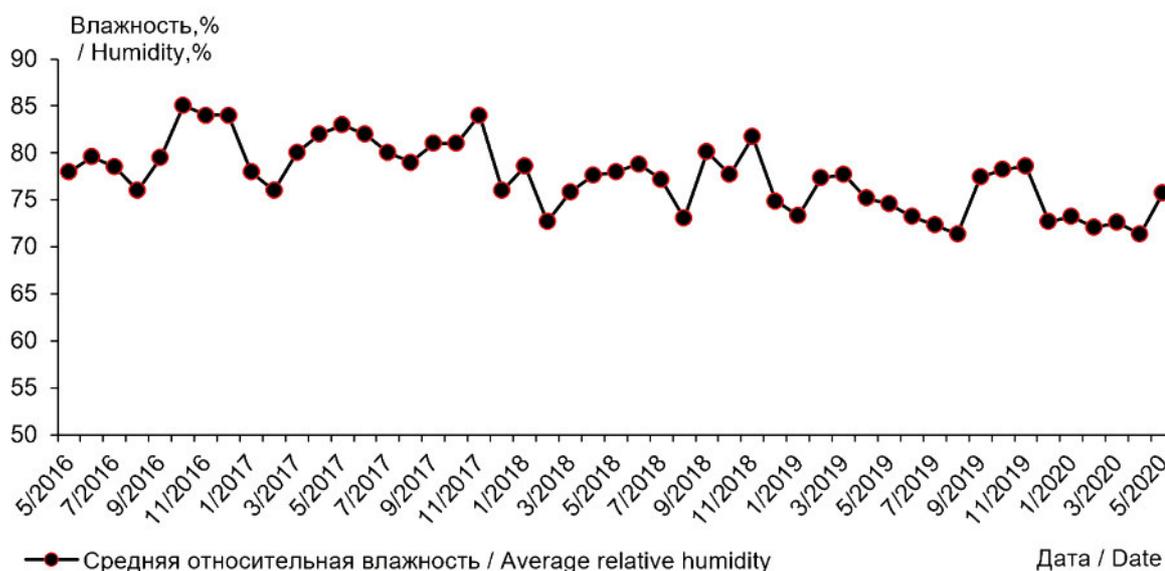


Рис. 2. Изменение средней относительной влажности воздуха на КИС Дам Бай за 05.2016-05.2020 г.г.

Fig. 2. Change in the average relative air humidity at CTS Dam Bai for 05.2016-05.2020

Таблица. 3. Изменение декоративных свойств ЛКП после 4 лет натуральных испытаний на КИС: блеска, цвета, грязеудержания и меления

Table 3. Change in the decorative properties of paintwork after 4 years of full-scale tests on CTS: gloss, color, dirt retention and chalking

Система / System №	Изменение блеска покрытия, балл ¹ / Change in gloss of the coating, point ¹	Изменение цвета покрытия, балл ² / Coating color change, point ²	Грязеудержание покрытия, балл ³ / Mud retention of the coating, point ³	Меление покрытия М, % / Chalk coating M, % ⁴
1	5	4	2	47,6
2	5	2	2	64,8
3	5	1	2	55,5
4	5	5	2	28,6
5	4	4	2	54,4

¹Балл 4 - значительные, т.е. сильно выраженные изменения; балл 5 - очень заметные изменения.
/ ¹Point 4 - significant, i.e. strongly pronounced changes; score 5 - very noticeable changes.

²Балл 1 - очень слабые, т.е. едва различимое изменение цвета; балл 2 - слабые, т.е. хорошо различимое изменение цвета; балл 4 - значительные, т.е. сильно выраженное изменение цвета; балл 5 - очень заметные изменения, т.е. первоначальный цвет покрытия плохо различим.

/ ²Point 1 - very weak, i.e. subtle color change; score 2 - weak, i.e. well distinguishable color change; score 4 - significant, i.e. pronounced color change; score 5 - very noticeable changes, i.e. the original color of the coating is difficult to see.

³Степень грязеудержания покрытий, проводивших экспонирование на бетонной площадке равна, 2 - слабые, т.е. отдельные механические частицы.

/ ³The degree of dirt retention of coatings, carried out exposure on a concrete site, is equal to 2 - weak, i.e. separate mechanical particles.

⁴Меление покрытия представляется через степень светопропускания в процентах.

/ ⁴The shading of the coating is represented by the percentage of light transmission.

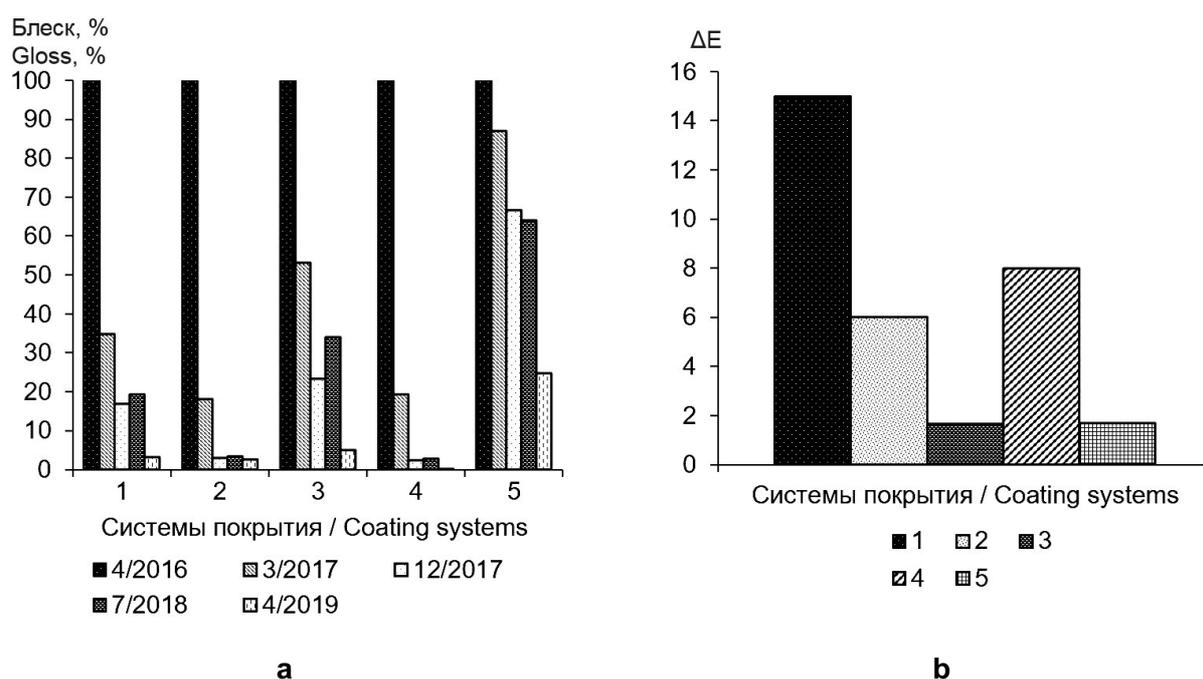


Рис. 3. Изменение блеска (в %) за период испытаний (а) и абсолютное значение цветовых различий ΔE (б) систем покрытия через 16 месяцев натуральных испытаний

Fig. 3. Change in gloss (in %) over the test period (a) and the absolute value of color differences ΔE (b) of coating systems after 16 months of field tests

няет свой блеск в течение 24 мес (уменьшение блеска меньше 30%). Все остальные системы за это время практически полностью теряют блеск, до нескольких процентов (рис. 3а). На рис. 3б показаны различия ΔE для 5-ти систем с различными верхними слоями. После экспонирования в течение 12 мес. ΔE 1-ой системы с верхним алкидным слоем максимально, а ΔE 5-ой системы с верхним акриловым слоем минимально.

Оценка изменений декоративных свойств осуществлялась по времени возникновения первых повреждений покрытий. При визуальном осмотре испытуемых образцов после 4-х лет натуральных испытаний явления растрескивания, отслаивания, выветривания и образования пузырей не обнаружены. Очевидно, причиной разрушения ЛКП является подпленочная равномерная коррозия углеродистых сталей. Через 6 мес. экспозиции на образцах системы № 2 с двухслойным хлоркаучуковым покрытием (рис. 4, нижний ряд) возникает разрушение, и площадь зоны разрушения превышает 8%, и соответствует 5 баллам ГОСТ Р 9.414-2012 по степени коррозионных разрушений. Остальные системы покрытий не разрушаются за

32 мес. испытаний. На рис. 4 (верхний ряд) – система №3 с эпоксидным покрытием, цинковой грунтовкой и полиуретановым верхним слоем толщиной 80 мкм – показан процесс развития коррозии в случае присутствия искусственного дефекта.

Как видно из вышеприведенных результатов, при определении защитно-декоративных свойств ЛКП методами натуральных испытаний, помимо визуальной оценки по ГОСТ Р 9.414-2012, может быть предложен трехэтапный процесс оценки типичного ЛКП. Первый этап должен включать в себя проверку соответствия объекта испытаний строгим требованиям по отсутствию дефектов и разрушений на поверхности образца. Любой образец, не соответствующий этим требованиям или имеющий какие-либо дефекты, не должен подвергаться испытанию. На следующем этапе, уже в процессе натуральных испытаний, через заданные промежутки времени, должны определяться все параметры декоративных характеристик для оценки декоративных свойств ЛКП. При обработке данных должны приниматься предельные значения исследуемых параметров. Последний этап начинается с по-

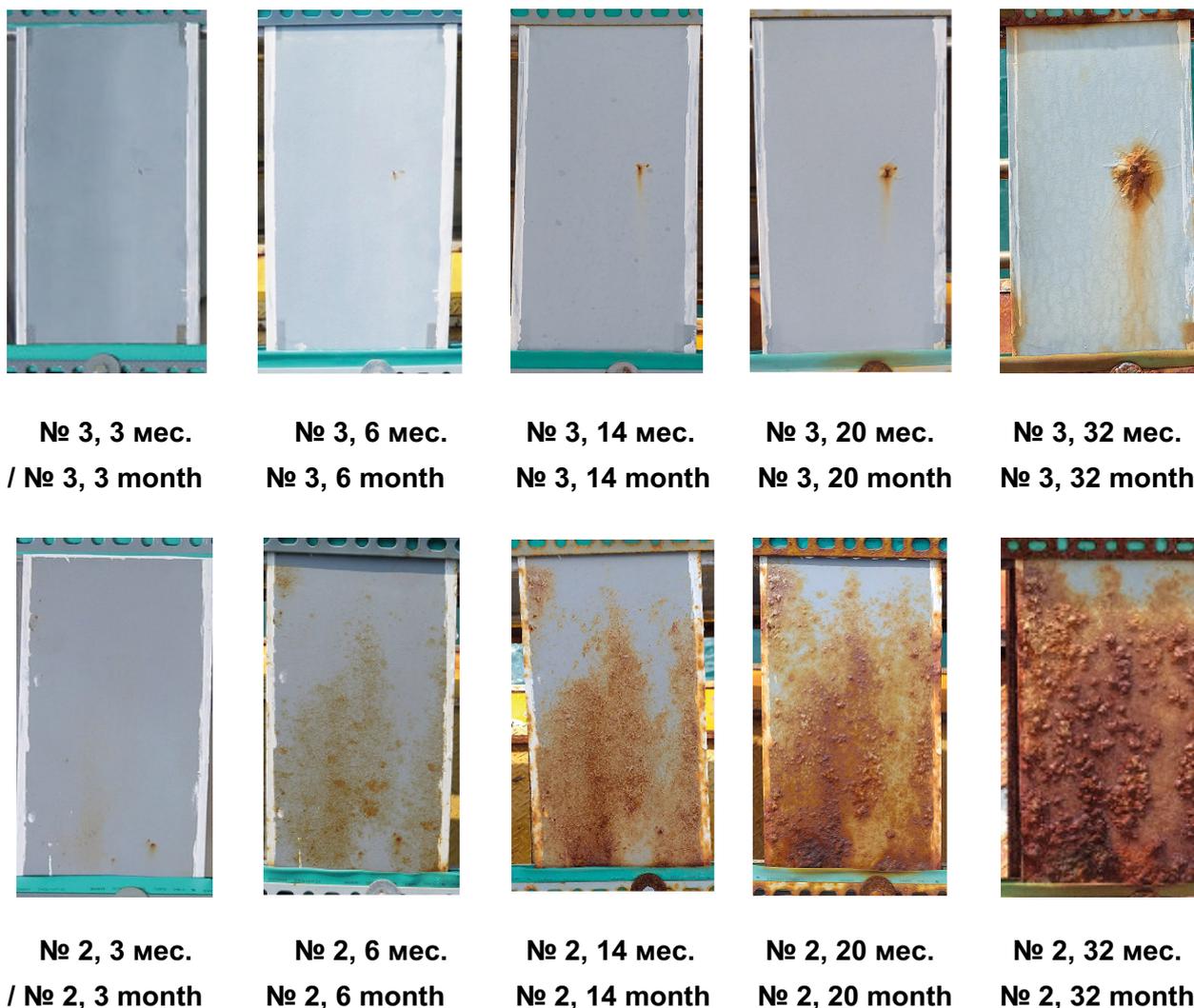


Рис. 4. Виды разрушения образцов с ЛКП по программе натуральных испытаний
Fig. 4. Types of destruction of samples with paintwork on the program of full-scale tests

явлением разрушения испытуемого ЛКП вследствие вымывания его слоев или коррозии стали. Тип разрушения должен соответствовать иллюстрации в ГОСТ Р 9.414-2012.

Выводы

1. Получены результаты четырехлетних натуральных испытаний по оценке защитно-декоративных свойств лакокрасочных покрытий, рекомендованных по ISO 12944-5 для судов и прибрежных сооружений в тропическом климате. Показано, что испытанные комбинации ЛКП системы двухслойного покрытия с цинковой грунтовкой толщиной более 80 мкм обладают высокой защитной способностью в агрессивных условиях морского тропического климата.

2. Проведен анализ изменений блеска, цветового параметра и меления за 12 первых месяцев испытаний. Растрескивания, отслаивания, выветривания и образования пузырей на поверхности покрытий за этот период не обнаружено. Покрытия с эпоксидным цинк-наполненным грунтом и верхним слоем на основе акрилата (система № 5) характеризуются наименьшим снижением блеска и цветовых параметров. Минимальные значения декоративных параметров достигаются в большинстве случаев после 24 месяцев испытаний.

3. Система покрытий различной толщины с цинк-наполненной грунтовкой (ЦНГ) обеспечивает наиболее высокую антикоррозионную эффективность (системы № 3, 4 и 5). На поверхности образцов без ЦНГ наблю-



дается значительная коррозия стальной основы пятнами.

4. По результатам проведенных натуральных испытаний установлено, что комбинации лакокрасочных покрытий соответствуют ожидаемому сроку службы в тропическом климате от 2 до 5 лет. Типичной группой, подходящей к данному климату, является эпоксидная двухкомпонентная краска при наличии акрилатного верхнего слоя. В качестве антикоррозионного подслоя рекомендуется цинк-содержащая грунтовка.

Литература

1. Лаптев А.Б., Колпачков Е.Д., Курс М.Г., Лебедев М.П., Луценко А.Н. Разработка методики определения ресурса эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов // Пластические массы. – 2018. – № 9-10. – С. 36-40. doi: 10.35164/0554-2901-2018-9-10-36-40.

2. Гладких А.В., Курс И.С., Курс М.Г. Анализ данных натуральных климатических испытаний, совмещенных с приложением эксплуатационных факторов, неметаллических материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2018. – № 10 (70). – С. 74-82. doi: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-74-82.

3. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2016. – № 4 (40). – С. 98-105. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 18.05.2016). doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.

4. Варченко Е.А., Курс М.Г. Влияние параметров коррозионной среды на свойства конструкционных металлических материалов при проведении испытаний в морской воде (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. – 2019. – № 5 (77). – С. 85-93. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-85-93.

5. ISO 9223:2017. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation.

6. ISO 9224:2012. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories.

7. ГОСТ Р ИСО 8501-1-2014. Подготовка стальной поверхности перед нанесением

лакокрасочных материалов и относящихся к ним продуктов. Визуальная оценка чистоты поверхности. Часть 1. Степень окисления и степени подготовки непокрытой стальной поверхности и стальной поверхности после полного удаления прежних покрытий.

8. ISO 12944-5:2019. Paints and varnishes – Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Part 5: Protective paint systems.

9. ГОСТ Р 9.414-2012. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида.

10. ISO 4628:2016. Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance.

11. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.

12. Курс М.Г., Каримова С.А. Натурно-ускоренные испытания: особенности методики и способы оценки коррозионных характеристик алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. – 2014. – № 1. – С. 51-57. doi: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.

13. Ануфриев Н.Г., Смирнова Н. Е., Иванов А.М. Применение современных цинк-наполненных грунтовок в окрасочных работах // Промышленная окраска. – 2003. – № 2. – С. 11-13.

14. ГОСТ 9-906-83. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Станции климатические испытательные. Общие требования.

15. ГОСТ Р 52663-2006 (ISO 2813:1994). Материалы лакокрасочные. Метод определения блеска лакокрасочных покрытий, не обладающих металлическим эффектом, под углом 20°, 60° и 85°.

16. ГОСТ Р 52662-2006 (ISO 7724-2:1984). Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 2. Измерение цвета.

17. ГОСТ Р 52490-2005 (ISO 7724-3:1984). Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 3. Расчет цветовых различий.

18. ГОСТ Р 52489-2005 (ISO 7724-1:1984). Материалы лакокрасочные. Колориметрия. Часть 1. Основные положения.

19. EN 13523-14: 2014. Coil coated metals



– Test methods – part 14: chalking (Helmen method).

20. Mikhailov A.A., Tidblad J., Kucera V. The classification system of ISO 9223 standard and the dose-response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres // *Protection of Metals*. – 2004 – V. 40, № 6. – P. 541-550.

21. Старцев В.О., Славин А.В., Николаев Е.В. Изучение содержания агрессивных ионов в атмосфере и морской воде геленджикской бухты // *Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.* – 2020. – № 10 (92). – С. 106-115. doi:10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.

22. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. – М.: «Наука», 1994. – 239 с.

23. Официальная страница Управления Экологической Среды Вьетнама. Портал Экологического Мониторинга. Северный Центр Мониторинга Экологической Среды. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cem.gov.vn/>.

24. Dara T.O. Evaluation of Atmospheric Corrosion in Steels for Corrosion Mapping in Asia // Doctor Thesis. Graduate School of Engineering, Yokohama National University. – 2017. – Sep.

25. Le Thi Hong Lien, Pham Thy San, Hoang Lam Hong. Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995–2005. et al 2007. // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2007. – V. 8, № 7-8. – P. 552-558. doi:10.1016/j.stam.2007.08.011.

References

1. Laptev, A. B., Kolpachkov, E. D., Kurs, M. G., Lebedev, M. P., & Lutsenko, A. N. (2018). Development of a method for determining the service life of structures made of polymer composite material. *Plastic mass*, (9-10), 36-40. doi: 10.35164/0554-2901-2018-9-10-36-40.

2. Gladkikh, A. V., Course, I. S., & Course, M. G. (2018). Analysis of the data of full-scale climatic tests, combined with the application of operational factors, non-metallic materials (review). *Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical zhurn*, 10(70), 74-82. doi: 10.18577/2307-6046-2018-0-10-74-82.

3. Polyakova, A. V., Krivushina, A. A.,

Goryashnik, Yu. S., & Bukharev, G. M. (2016). Tests for microbiological resistance in natural conditions of different climatic zones. *Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical zhurn.*, 4(40), 97-105. Available at: <http://www.viam-works.ru> (accessed 18.05.2016). doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-11-11.

4. Varchenko, E. A., Course, M. G. (2019). Influence of the parameters of the corrosive environment on the properties of structural metallic materials during tests in sea water (review). *Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical zhurn.*, 5(77), 85-93. doi: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-85-93.

5. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation. (2017). ISO 9223: 2017.

6. Corrosion of metals and alloys – Corrosivity of atmospheres – Guiding values for the corrosivity categories. (2012). ISO 9224: 2012.

7. Preparation of steel surfaces prior to application of paints and varnishes and related products. Visual assessment of surface cleanliness. Part 1. Oxidation state and preparation grades of uncoated steel surface and steel surface after complete removal of previous coatings. (2014). GOST R ISO 8501-1-2014.

8. Paints and varnishes – Corrosion protection of steel structures by protective paint systems – Part 5: Protective paint systems. (2019). ISO 12944-5:2019.

9. Unified system of protection against corrosion and aging. Paint coatings. Appearance assessment method. (2012). GOST R 9.414-2012.

10. Paints and varnishes – Evaluation of degradation of coatings – Designation of quantity and size of defects, and of intensity of uniform changes in appearance. (2016). ISO 4628:2016.

11. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2017). ISO/IEC 17025:2017.

12. Course, M. G., Karimov, S. A. (2014). Full-scale accelerated testing: method features and methods for assessing the corrosion characteristics of aluminum alloys. *Aviation materials and technologies*, (1), 51-57. doi: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-51-57.



13. Anufriev, N. G., Smirnova, N. E., & Ivanov, A. M. (2003). Application of modern zinc-filled primers in painting works. *Industrial painting*, (2), 11-13.

14. Unified system of protection against corrosion and aging (ESZKS). Climatic test stations. General requirements. (1983). GOST 9-906-83.

15. Paints and varnishes. Method for determining the gloss of non-metallic paint coatings at 20 °, 60 ° and 85 °. (2006). GOST R 52663-2006 (ISO 2813: 1994).

16. Paints and varnishes. Colorimetry. Part 2. Measurement of color.(2006). GOST R 52662-2006 (ISO 7724-2: 1984).

17. Paints and varnishes. Colorimetry. Part 3. Calculation of color differences. (2005). GOST R 52490-2005 (ISO 7724-3:1984).

18. Paints and varnishes. Colorimetry. Part 1. Basic provisions. (2005). GOST R 52489-2005 (ISO 7724-1:1984).

19. Coil coated metals – Test methods – part 14: chalking (Helmen method). (2014). EN 13523-14:2014.

20. Mikhalov, A. A., Tidblad, J., & Kucera, V. (2004). The classification system of ISO 9223 standard and the dose-response functions

assessing the corrosivity of outdoor atmospheres. *Protection of Metals*, 40(6), 541-550.

21. Startsev, V. O., Slavin, A. V., & Nikolaev, E. V. (2020). Study of the content of aggressive ions in the atmosphere and seawater of the Gelendzhik Bay. *Proceedings of VIAM: electron. scientific and technical zhurn*, 10(92). 106-115. doi: 10.18577/2307-6046-2020-0-10-106-115.

22. Wu Dinh Wui. (1994). *Atmospheric corrosion of metals in the tropics*. Moscow: Science.

23. The official website of the Vietnam Environment Department. Environmental Monitoring Portal. Northern Environmental Monitoring Center. [Electronic resource]. – Available at: <http://cem.gov.vn/>.

24. Dara, T. O. (2017). Evaluation of Atmospheric Corrosion in Steels for Corrosion Mapping in Asia. Doctor Thesis. Graduate School of Engineering, Yokohama National University, (Sep).

25. Le Thi Hong Lien, Pham Thy San, Hoang Lam Hong. Results of studying atmospheric corrosion in Vietnam 1995-2005. et al (2007). *Science and Technology of Advanced Materials*, 8(7-8), 552.

Информация об авторах

Нонг Куок Куанг, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Нгуен Ван Чьеу, н.с., Иркутский национальный исследовательский технический университет, г. Иркутск, Российская Федерация

Май Ван Минь, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Фан Ба Ты, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Нгуен Ван Чи, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Донг Ван Кьен, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Ле Хонг Куан, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Као Ньят Линь, н.с., Приморское отделение, Российско-Вьетнамский Тропический Центр, г. Нячанг, пров. Кханьхоа, Вьетнам

Ануфриев Николай Геннадиевич, к.х.н., в.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Nong Quoc Quang, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Nguyen Van Trieu, research, National Research Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia Federation

Van Minh, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Phan Ba Tu, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Nguyen Van Chi, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Van Kien, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Le Hong Quan, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Cao Nhat Linh, research, Russian-Vietnamese Tropical Center, Coastal Branch, Nha Trang, Khanh Hoa, Vietnam

Nikolay G. Anufriev, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation



**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ**

**DEVICES AND METHODS
CORROSION CONTROL**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-3.

**Локальная коррозия: расчет в нефтепромысловых условиях
(по данным весовых измерений)**

В.Э. Ткачева, А.Н. Маркин[✉], И.А. Маркин, А.Ю. Пресняков

Филиал Тюменского индустриального университета,
РФ, 628616, ХМАО-Югра, г. Нижневартовск, Западный промышленный узел,
Панель 20, ул. Ленина, д. 2/П, строение 9

e-mail: Andrey.N.Markine@gmail.com

Аннотация. Осложнения, связанные с коррозивностью среды, по данным Компании ПАО «НК «Роснефть» на 01.01.2020, входят в число преобладающих на объектах нефтегазодобычи и занимают 4-е место среди других осложняющих добычу факторов – 12 % осложнённого механизированного фонда скважин. Отказы по причине коррозии занимают 2-ое место среди прочих осложняющих факторов. В статье по результатам апробации предложена методика расчета максимальной скорости локальной углекислотной коррозии, применимая в нефтепромысловых условиях, в том числе к осложненным фондам нефтяных скважин и трубопроводов систем сбора нефти. Предлагаемая методика реализуема по данным результатов одного из «традиционных» методов коррозионного мониторинга – весового (или гравиметрического). Показаны результаты апробации методики и возможность ее применения в процессе опытно-промышленных испытаний при оценке защитной способности ингибиторов коррозии и подборе эффективных дозировок в отношении локальных повреждений, которые являются главной причиной отказов нефтепромыслового оборудования по фактору «Коррозионная агрессивность» (один из осложняющих факторов по градации, принятой в нормативах Компании ПАО НК «Роснефть»). На практических примерах эксплуатации нефтепромыслового оборудования, результатах коррозионного мониторинга и по сводным статистическим данным коррозионного фонда скважин (на примере нефтяной компании) показана текущая ситуация в отношении данного вида осложнения и актуальность рассматриваемого вопроса.

Ключевые слова: локальная коррозия, углекислотная коррозия, расчет скорости коррозии, коррозионный расход, весовой (гравиметрический) метод мониторинга, оценка эффективности ингибиторов коррозии, трубопроводы систем сбора нефти, внутрискважинное оборудование.

Для цитирования: Ткачева В.Э., Маркин А.Н., Маркин И.А., Пресняков А.Ю. Локальная коррозия: расчет в нефтепромысловых условиях (по данным весовых измерений) // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 28-40. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-3.

Статья получена: 25.01.2021, опубликована 01.03.2021.

**Local corrosion: calculation in oil field conditions
(according to weight measurements)**

V.E. Tkacheva, A.N. Markin[✉], I.A. Markin, A.Yu. Presnyakov

Industrial University of Tyumen, a branch in Nizhnevartovsk,
2/П, bld. 9, Panel 20, Lenin str., Khanty-Mansi Autonomous
territory – Yugra, Nizhnevartovsk, 628616, Russian Federation

e-mail: Andrey.N.Markine@gmail.com

Abstract. Complications associated with a corrosive environment, according to Rosneft's data at 01.01.2020, are among the prevailing at oil and gas production facilities and rank fourth among other factors complicating production – 12% the complicated mechanized wells. Failures due to corrosion are the second largest complicating factors. Based on the results of approbation, the article proposes a method for calculating the maximum rate of local carbon dioxide corrosion, applicable in oilfield conditions, including to complicated stocks of oil wells and pipelines of oil gathering systems. Based on the approbation results, a method for calculating the maximum rate of local carbon dioxide corrosion, applicable in oilfield conditions, including to complicated stocks of oil wells and oil-gathering pipelines systems is proposed in the article. The proposed technique is realizable according to the results one of «traditional» methods the corrosion monitoring - weight (or gravimetric). The approbation results and application possibility of the technique in the pilot tests process in assessing the protective ability of corrosion inhibitors and the selection of the effective dosages in relation to local damages, which are the main cause the oilfield equipment failures according the factor «Corrosive aggressiveness» (one of the complicating



factors in terms of gradation, adopted in the Rosneft Company regulations). On practical examples the oilfield equipment operation, the results of corrosion monitoring and the summary statistics the corrosive stock of wells (using the example of an oil Company), the current situation with respect to this type of complication and relevance the issue under consideration is shown.

Keywords: local corrosion, carbon dioxide (CO_2) corrosion, corrosion rate calculation, weight method (corrosion coupons), corrosion monitoring, the corrosion inhibitor's effectiveness evaluation, oilgathering pipelines, downhole equipment.

For citation: Tkacheva, V. E., Markin, A. N., Markin, I. A., & Presnyakov, A. Yu. (2021). Local corrosion: calculation in oil field conditions (according to weight measurements). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 28-40. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-3.

Received: January 25, 2021. Published: March 01, 2021.

Введение

Внутренняя коррозия нефтепромыслового оборудования, включая трубопроводы систем сбора нефти (ТССН) и внутрискважинное оборудование (ВСО) добывающих скважин на месторождениях Западной Сибири, протекает по углекислотному механизму [1, 2], *рис. 1, табл. 1*.

Основным видом коррозионных повреждений при углекислотной коррозии¹ является локальная коррозия в виде язв и свищей [1-4]. Именно локальная коррозия внутренней поверхности ТССН приводит к нарушениям их герметичности, локальная коррозия насосно-компрессорных труб (НКТ) и другого ВСО – к преждевременным подземным ремонтам скважин, необходимости замены оборудования, вышедшего из строя в результате коррозии, и временным потерям добычи нефти.

Актуальность и значимость темы иллюстрируют сводные статистические данные результатов эксплуатации глубинного насосного оборудования в ПАО «НК Роснефть» – на *рис. 2* показана «структура» коррозионного фонда скважин. Следовательно, знание скорости локальной коррозии является важной практической задачей.

Существует множество методик прогнозирования углекислотной коррозии углеродистой и низколегированной стали в скважинах и трубопроводах, каждая из которых позволяет с большей или меньшей точностью предсказывать скорость коррозионного разрушения оборудования для условий, на базе которых она получена. Большинство таких методик используют уравнение Де-Варда-Миллиамса [1, 2] с различными модификациями и уточнениями, включающими образование защитного слоя $FeCO_3$,

влияние скорости потока, pH , присутствие низших жирных кислот и т.д. *То есть известные методики прогнозируют коррозионный расход² (КР) – среднюю поверхностную потерю массы металла в единицу времени, а не скорость локальной коррозии*. Однако для локальной углекислотной коррозии стали прогноз вообще не нужен – для ответа на практический вопрос о необходимости принятия решения о противокоррозионных мероприятиях в [1, 2] сформулировано правило: «...в любой нефте- и газопромысловый системе, где присутствует минерализованная водная фаза, а парциальное давление CO_2 превышает 0,001...0,005 МПа, за короткое время возможны серьезные коррозионные повреждения. Поэтому в любой такой системе следует реализовывать комплекс мероприятий, позволяющих контролировать и экономически оправданно предотвращать коррозию». Без реализации защитных мероприятий скорость локальной коррозии в любой такой системе будет превышать значение 0,1 мм/год в десятки и сотни раз, что доказано более чем 70-летним изучением углекислотной коррозии.

Цель коррозионного мониторинга (КМ) при углекислотной коррозии состоит не в измерении абсолютных значений КР или скорости локальной коррозии в каком-либо объекте наблюдения, а в отслеживании технической эффективности применяемых антикоррозионных мероприятий [2].

Многолетний опыт борьбы с коррозией в нефтегазодобывающей промышленности показывает, что применение ингибиторов коррозии (ИК) эффективно как с технической, так и с экономической точек зрения для защиты от коррозии внутренней поверхности ТССН и, при определенных усло-

¹ Один из основных типов коррозии нефтепромыслового оборудования, классифицированный по виду воздействия среды, связанному с наличием в ней углекислого газа (CO_2)

² Коррозионный расход – отнесенная к площади коррозионного контакта производная массы металла, перешедшей в соединения, по времени (обычно г/(м²·ч))

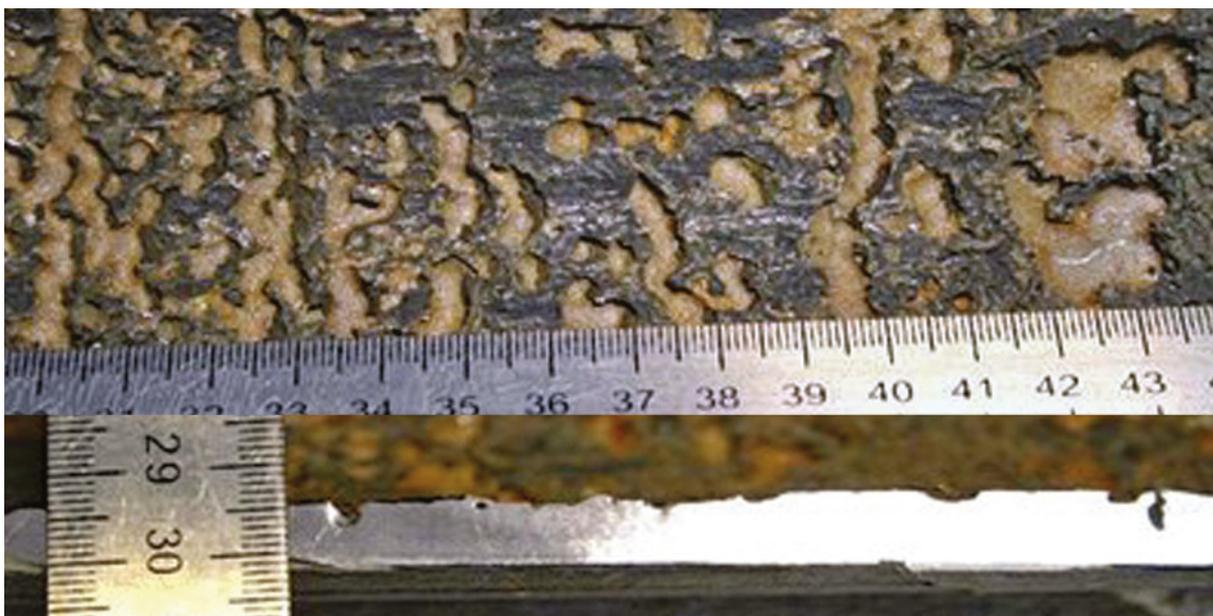


Рис. 1. Локальная углекислотная (мейза-) коррозия внутренней поверхности выкидной линии скважины, Ø114×8 мм (сталь марки 09Г2С, феррито-перлитная микроструктура), в отсутствии защиты (без ингибирования и покрытия). Коррозионный расход (в условном пересчете на скорость коррозии) – 0,2 мм/год; скорость локальной коррозии > 4 мм/год. Дебит жидкости 147 м³/сут., обводненность 15%. Ванкорское месторождение, 2019 г.

Fig. 1. Local carbon dioxide (messa-) corrosion at the inner surface the well flowline, Ø114 × 8 mm (steel grade 09G2S, ferrite-pearlite microstructure), in the absence of protection (without inhibition and coating). Corrosion rate – 0,2 mm/year; local corrosion rate > 4 mm/year. Liquid flow rate 147 m³/day, water cut 15%. Vankor Field, 2019

Таблица 1. Физико-химический состав и параметры транспортируемой воды (к рис. 1)
Table 1. Physicochemical composition and transported water parameters (to Fig. 1)

Показатель / Index	Единицы измерения / Units	Значение / Value
Ca^{2+}	мг/дм ³ mg/dm ³	445
Mg^{2+}		290
$K^+ + Na^+$		6380
Cl^-		10635
HCO_3^-		714
SO_4^{2-}		10
Fe^{2+}		< 0,1
CO_2		35
H_2S		0
Концентрация механических примесей / Concentration of mechanical impurities		364
Минерализация / Mineralization		18474
pH	°C	7,7
t		20
Индекс насыщения воды карбонатом кальция / Calcium carbonate saturation index		0,91

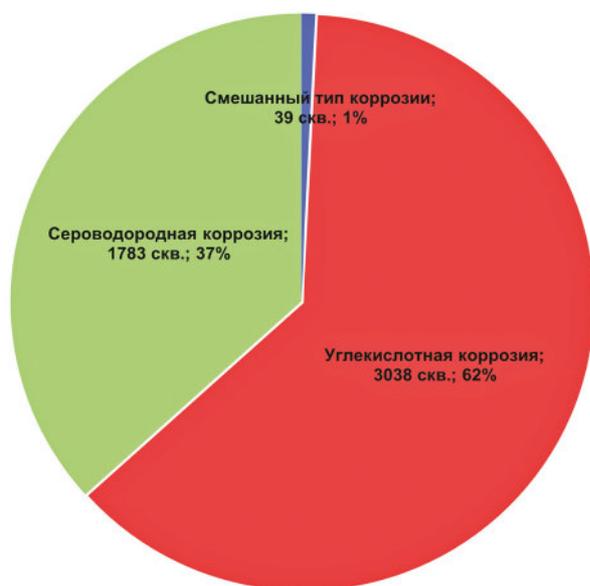


Рис. 2. Коррозионный фонд скважин ПАО «НК «Роснефть» (ЭЦН, ШГН) по состоянию на 01.01.2020

Fig. 2. Corrosion well's stock in PJSC NK Rosneft (ESP, SRP) as of 01.01.2020

виях, ВСО. Техническая эффективность ИК заключается в том, насколько хорошо они снижают скорость локальной коррозии, следовательно, на «отслеживание» скорости локальной коррозии и должен быть направлен КМ при применении ИК.

Методика расчета максимальной скорости локальной коррозии по данным весовых измерений (гравиметрический метод)

На подавляющем большинстве нефтяных месторождений России основным средством КМ являются образцы контроля коррозии весовым (гравиметрическим) методом (ОКК). Для измерения скорости коррозии весовым методом в ТССН (так же, как и на некоторых месторождениях в НКТ) устанавливают предварительно взвешенные цилиндрические образцы из стали (близкой по химическому составу к стали, из которой изготовлен трубопровод или НКТ) с площадью боковой поверхности $\sim 4,5 \text{ см}^2$, собранные в кассеты по 10 (для ТССН) или 5 (для НКТ) штук. После экспозиции (от 14 до 80 сут.) ОКК снова взвешивают и по потере массы рассчитывают КР – $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ – отдельно для каждого образца и средний КР по кассете как среднее по всем ОКК. КР, для «простоты восприятия на слух», часто пересчитывают в скорость коррозии – $\text{мм}/\text{год}$ – что, в большинстве случаев, некорректно: КР правомерно пересчитывать в скорость коррозии только в том случае, если коррозия является равномерной, то есть одинаковой по всей площади ОКК, чего в промышленных условиях практически никогда не наблюдается.

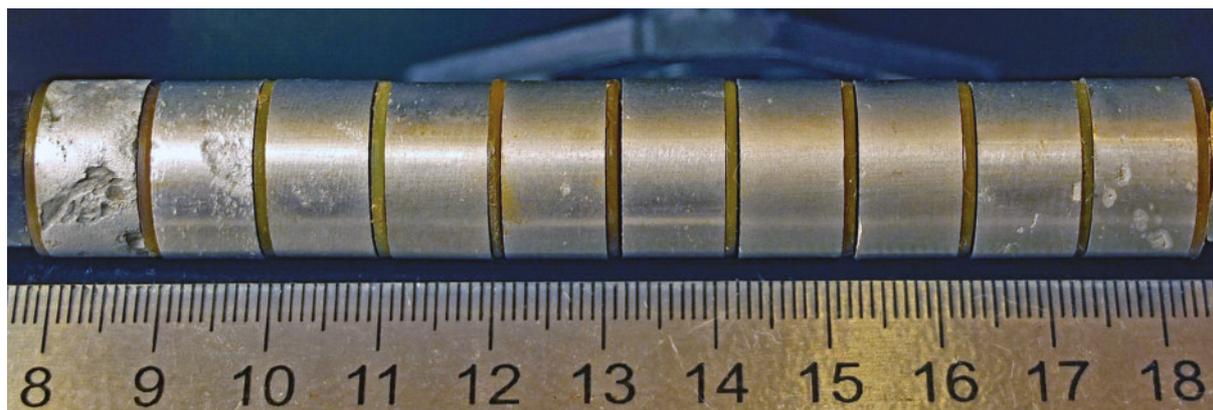


Рис. 3. Кассета из 10-ти ОКК после экспозиции (24 сут.) в ТССН $\text{Ø}273 \times 12 \text{ мм}$ Мегинского месторождения, 2020 г. КР (в условном пересчете на скорость коррозии) – $0,28 \text{ мм}/\text{год}$; максимальная скорость локальной коррозии – $8,36 \text{ мм}/\text{год}$. Ингибитор коррозии, дозировка $18 \dots 22 \text{ мг}/\text{дм}^3$. Дебит жидкости $2745 \text{ м}^3/\text{сут.}$, обводненность $96,1\%$

Fig. 3. A cassette from 10 pcs corrosion control samples after exposure (24 days) in the pipeline $\text{Ø}273 \times 12 \text{ mm}$, oil gathering system, Megionskoye Field, 2020. Corrosion rate – $0,28 \text{ mm}/\text{year}$; the maximum local corrosion rate is $8,36 \text{ mm}/\text{year}$. Corrosion inhibitor, dosage $18 \dots 22 \text{ mg}/\text{dm}^3$. Liquid flow rate $2745 \text{ m}^3/\text{day}$, water cut $96,1\%$

ОКК, как средство КМ, позволяет измерять не только КР, но и скорость локальной коррозии – путем измерения глубины локальных коррозионных повреждений на каждом из ОКК кассеты. На *рис. 3* показана кассета из 10-ти ОКК с проявлением локальной коррозии.

ГОСТ 9.908 – 85 [5] требует измерять максимальную глубину питтинговой (локальной) коррозии каким-либо из следующих методов: механическим индикатором с передвижным игольчатым щупом; микроскопически, методом двойной фокусировки; микроскопически на поперечном шлифе при соответствующем увеличении; последовательным механическим удалением слоев металла заданной толщины, например, по 0,01 мм. Однако глубину локальных коррозионных повреждений в большинстве случаев не измеряют из-за трудоемкости и длительности таких измерений, и скорость локальной коррозии не рассчитывают.

В [6] приведена методика расчета максимальной скорости локальной коррозии по данным весовых измерений, получаемых с помощью ОКК. Локальная коррозия возникает потому, что различные участки металла трубопровода (например, нижняя образующая ТССН, контактирующая только с водной фазой), корродируют с разными скоростями. Это относится как к металлу трубопровода, так и к металлу ОКК. Поскольку кассета состоит из 10-ти (или 5-ти) одинаковых ОКК, их можно рассматривать как разные участки металла (в том случае, если все ОКК в кассете контактируют с одной и той же фазой – с водой, водонефтяной эмульсией и т.д.). Тогда разности КР между различными

ОКК в кассете ($\Delta_{КР}$) являются мерой неравномерности, то есть локализации, коррозии. В [6] в качестве параметра, характеризующего максимальную (по кассете) локальную коррозию, наблюдающуюся на каком-либо из ОКК кассеты, было выбрано стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СТО) выборки $\Delta_{КР}$ данной кассеты.

Для того, чтобы уточнить количественную зависимость между $\Delta_{КР}$ и максимальной скоростью локальной коррозии, полученную в [6], исследовали 25 кассет, экспонировавшихся в ТССН 6-ти нефтяных месторождений Западной Сибири. Диаметры трубопроводов от $\varnothing 114 \times 8$ мм до $\varnothing 530 \times 10$, дебиты жидкости от 14 до 62000 м³/сут., обводненность транспортируемой продукции от 65 до 98% объёмн., время экспозиции кассет от 21 до 76 сут. Единственным условием было то, чтобы все 10 ОКК любой кассеты полностью находились в водной фазе.

Для всех ОКК каждой из кассет были рассчитаны КР и $\Delta_{КР}$. Для 10-ти ОКК одной кассеты существует 45 неповторяющихся значений $\Delta_{КР}$. На каждом ОКК каждой кассеты микрометром часового типа с ценой деления 0,01 мм измерили максимальную глубину локальных коррозионных повреждений и рассчитали максимальную скорость локальной коррозии.

Пример полученных данных приведен в *табл. 2*, фотография кассеты – на *рис. 4*, СТО выборки $\Delta_{КР}$ данной кассеты – 0,1360 г/(м²·ч).

Данные *табл. 2*, показывают, что при максимальном, по кассете, КР (в условном пересчете на скорость коррозии) 0,6487 мм/год (ОКК № 3) максимальная скорость локальной коррозии составляет 5,8068 мм/год, то

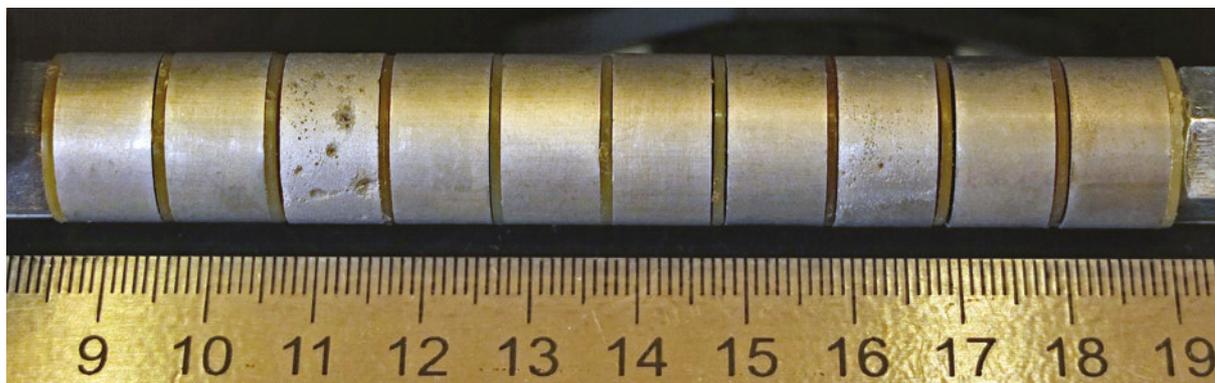


Рис. 4. Фотография кассеты № 1

Fig. 4. Corrosion control samples photo in the cassette No. 1

Таблица 2. Результаты измерений коррозионного расхода и скорости локальной коррозии (кассета № 1)

Table 2. Results the measurements of corrosion rate and local corrosion rate (cassette with corrosion control samples No. 1)

Номер ОКК в кассете / Sample number in cassette	Коррозионный расход, г/(м ² ·ч) / Corrosion rate, g/(m ² ·h)	Максимальная глубина локальных коррозионных повреждений, мм / Maximum depth of local corrosion damage, mm	Максимальная скорость локальной коррозии, мм/год / Maximum local corrosion rate, mm/year	Коррозионный расход в условном пересчете на скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	Отношение скорости локальной коррозии к коррозионному расходу / The ratio of local corrosion rate to corrosion rate
1	0,2207	< 0,01*		0,2479	
2	0,1663	< 0,01		0,1867	
3	0,5776	0,35	5,8068	0,6487	8,95
4	0,2438	< 0,01		0,2738	
5	0,1881	< 0,01		0,2112	
6	0,2245	< 0,01		0,2521	
7	0,1935	< 0,01		0,2173	
8	0,2509	0,19	3,1522	0,2818	11,19
9	0,2187	< 0,01		0,2455	
10	0,2233	< 0,01		0,2507	

* На рис. 5 показана локальная коррозия в начальной стадии
/ Local corrosion in initial stage is shown in fig. 5

есть превышает максимальный КР в 9 раз; по ОКК № 8 скорость локальной коррозии превышает КР в 11 раз.

В табл. 3 и на рис. 6 приведена зависимость максимальной скорости локальной коррозии по кассете от СТО выборки $\Delta_{КР}$

данной кассеты. Как видно из данных рис. 6, максимальная скорость локальной коррозии по кассете хорошо коррелирует со стандартным отклонением выборки $\Delta_{КР}$ кассеты, зависимость описывается линейным уравнением (1) (пунктирная линия на рис. 6):

$$\text{Максимальная скорость локальной коррозии по кассете (мм/год)} = 1,384 \times (\text{СТО выборки } \Delta_{КР} \text{ кассеты}) + 1,118. \quad (1)$$

Экспериментальные точки на графике рис. 6 закономерно имеют большой разброс относительно линии регрессии – это промышленные данные, полученные по выборке из 25 случайным образом выбранных трубопроводов различных диаметров с различными расходами жидкости (от 14 до 62000 м³/сут.), в некоторые трубопроводы подавали ИК, в некоторые – нет, что также не могло не сказаться на разбросе. Тем не менее, тенденция очевидна – чем больше СТО выборки $\Delta_{КР}$ данной кассеты, тем больше максималь-

ная скорость локальной коррозии. По уравнению (1) при СТО выборки $\Delta_{КР}$ равном нулю, максимальная скорость локальной коррозии составляет 1,118 мм/год, что может вызвать сомнения по поводу правильности предложенного в [6] подхода в целом: представим, что ИК настолько хорошо защищает металл от коррозии, что после экспозиции кассеты СТО выборки $\Delta_{КР} = 0$ и нет проявлений локальной коррозии (предельный случай), а по формуле (1) скорость локальной коррозии равна 1,118 мм/год, то есть ИК, согласно формуле

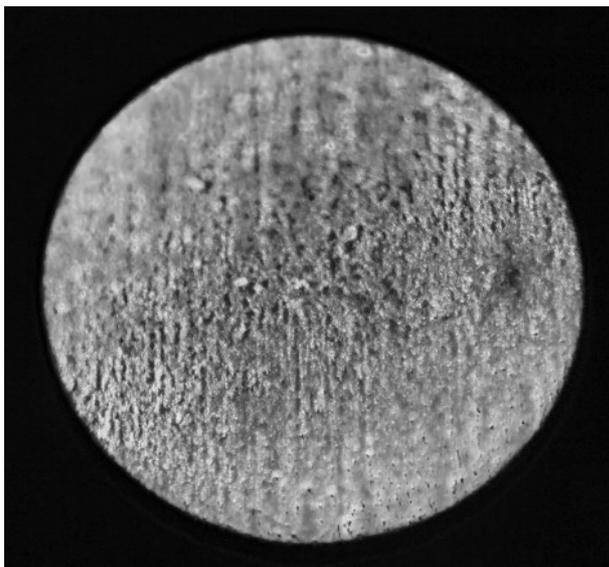


Рис. 5. Локальная коррозия в начальной стадии развития, глубина коррозионных повреждений < 0,01 мм (увеличение ×150). Кассета № 1, ОКК № 10 (крайний правый образец)

Fig. 5. Local corrosion at the initial stage of development, depth of corrosion damage < 0,01 mm (magnification × 150). Cassette with corrosion control samples No. 1, sample No. 10 (extreme right sample)

(1), не «работает». Указанное противоречие снимается следующим образом: да, в предельном случае (СТО выборки $\Delta_{KP} = 0$ и нет проявлений локальной коррозии) формулу (1) применять нельзя – точка « $\Delta_{KP} = 0$ » исключена из уравнения регрессии (1). Чтобы не отбраковывать эффективные ИК, необходимо оценить минимальное значение СТО выборки Δ_{KP} , которое входит в формулу (1). Это можно сделать, взяв за основу погрешность измерения КР.

Для расчета КР используют формулу:

$$KP = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – вес ОКК до и после экспозиции, г;

S – рабочая площадь ОКК, м²;

τ – время экспозиции, ч.

Для цилиндрических ОКК (рис. 3):

$$KP = \frac{m_1 - m_2}{\pi D h \tau}, \quad (3)$$

где D – внешний диаметр ОКК, м;

h – высота ОКК, м.

Для расчета погрешности измерений КР (Δ_{IKP}) возьмем частные производные КР по всем входящим в формулу (3) переменным:

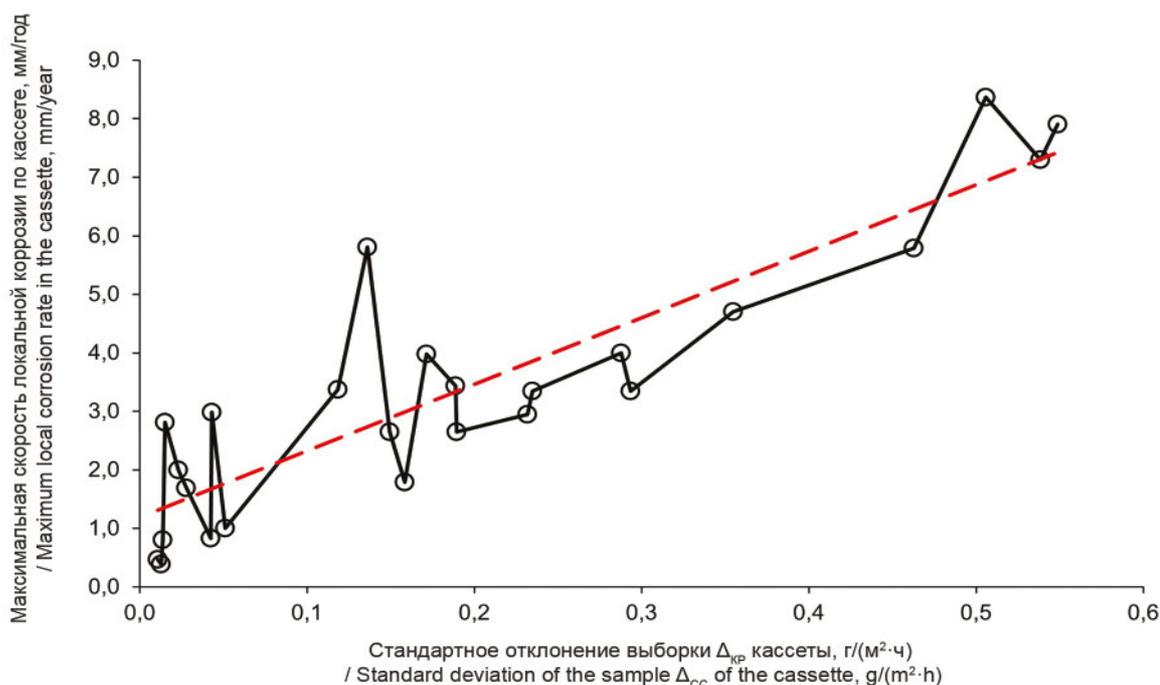


Рис. 6. Графическая зависимость максимальной скорости локальной коррозии по кассете от стандартного отклонения выборки Δ_{KP} кассеты

Fig. 6. Graphical dependence the maximum local corrosion rate along the cassette on the standard deviation of the sample Δ_{KP} the given cassette

Таблица 3. Зависимость максимальной скорости локальной коррозии по кассете от стандартного отклонения выборки Δ_{KP} данной кассеты

Table 3. Dependence the maximum local corrosion rate along the cassette on the standard deviation of the sample Δ_{CR} the given cassette

Месторождение / Field	Стандартное отклонение выборки Δ_{KP} , г/(м ² ·ч) / Sample standard deviation Δ_{CR} , г/(м ² ·h)	Максимальная скорость локальной коррозии, мм/год / Maximum local corrosion rate, mm/year
1	0,010767	0,469
2	0,012791	0,384
1	0,013686	0,800
1	0,015116	2,808
2	0,023086	2,002
3	0,027851	1,695
1	0,042448	0,834
2	0,043109	2,986
1	0,051013	1,000
1	0,118374	3,369
2	0,135950	5,807
1	0,149452	2,650
4	0,158350	1,788
2	0,171453	3,982
1	0,188653	3,434
2	0,189488	2,649
2	0,231822	2,944
5	0,234807	3,346
6	0,287687	3,998
1	0,293410	3,346
1	0,354897	4,700
1	0,462767	5,790
5	0,505877	8,365
1	0,538459	7,300
1	0,548623	7,908

$$\Delta_{иKP} = \frac{2\Delta_{иm}}{\pi Dh\tau} + \frac{(m_1 - m_2)\Delta_{иD}}{\pi D^2 h\tau} + \frac{(m_1 - m_2)\Delta_{иh}}{\pi Dh^2\tau} + \frac{(m_1 - m_2)\Delta_{и\tau}}{\pi Dh\tau^2}, \quad (4)$$

где погрешность измерения веса ОКК $\Delta_{иm} = 0,0001$ г (при взвешивании на весах с точностью 0,0001);
погрешность измерения диаметра цилиндрического ОКК $\Delta_{иD} = 0,00005$ м (при изме-

рении штангенциркулем с ценой деления 0,05 мм;
погрешность измерения высоты цилиндрического ОКК $\Delta_{иh} = 0,00005$ м (при измерении штангенциркулем с ценой деления 0,05 мм;

погрешность измерения времени экспозиции $\Delta_{\tau} = 8...12$ ч.

Средние значения $m_1 = 8,6294$ г, $m_2 = 8,3394$ г; $D = 0,016$ м; $h = 0,009$ м; $\tau = 744$ ч. При этих значениях $\Delta_{\text{н}KP} = 0,01966$ г/(м²·ч).

К $\Delta_{\text{н}KP}$ добавляется случайная погрешность измерений $\Delta_{\text{с}KP}$, вызванная различиями при измерениях одной и той же величины (например, веса ОКК или их геометрических размеров). Наибольшая случайная погрешность измерений связана с измерением геометрических размеров ОКК, примем ее равной удвоенной цене деления штангенциркуля – 0,0001 м. Тогда суммарная случайная погрешность $\Delta_{\text{с}KP}$ (расчет по формуле (4) – второе и третье слагаемое) = 0,02715 г/(м²·ч). С учетом сказанного, СТО

выборки $\Delta_{\text{с}KP}$ кассеты, вызванное не различиями в значениях КР, а инструментальной и случайными погрешностями, составит 0,0055 г/(м²·ч). Безусловно, как величина $\Delta_{\text{н}KP}$, так и $\Delta_{\text{с}KP}$ зависят от m_1 и m_2 , а также от времени экспозиции, но нужна приближенная, «границная» оценка.

Поэтому введем правило: если СТО выборки $\Delta_{\text{с}KP}$ кассеты < 0,0055 г/(м²·ч), то будем считать, что локальной коррозии нет (для ОКК указанных размеров). Накопленный опыт покажет, правильно ли оценено СТО выборки $\Delta_{\text{с}KP}$ кассеты, при котором локальная коррозия отсутствует.

Рассмотрим еще один предельный случай, фотография которого приведена на рис. 7.

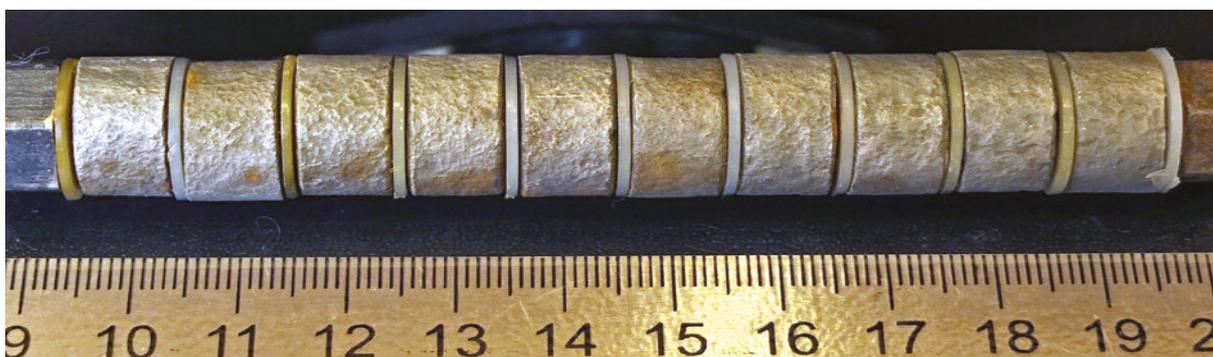


Рис. 7. Фотография кассеты № 2

Fig. 7. Corrosion control samples photo in the cassette No. 2

Таблица 4. Результаты измерений коррозионного расхода (кассета № 2)

Table 4. Results the measurements of corrosion rate (cassette with corrosion control samples No. 2)

Номер ОКК в кассете / Sample number in cassette	Коррозионный расход, г/(м ² ·ч) / Corrosion rate, g/(m ² ·h)	Максимальная скорость локальной коррозии (пересчет из КР), мм/год / Maximum local corrosion rate (conversion from corrosion rate), mm/year
1	5,1555	5,790
2	4,6954	5,273
3	4,7645	5,351
4	4,7989	5,389
5	4,7989	5,389
6	4,7185	5,298
7	4,3935	4,933
8	4,2205	4,740
9	4,7845	5,373
10	3,4385	3,861

Здесь все ОКК в кассете как бы попали в одну коррозионную язву. Измерить глубину локальных коррозионных повреждений невозможно, так как нет не затронутой коррозией поверхности. Результаты измерений КР приведены в табл. 4.

В таком случае максимальная скорость локальной коррозии равна максимальному КР, пересчитанному в скорость локальной коррозии – в табл. 4 максимальная скорость локальной коррозии – 5,790 мм/год.

Примеры апробации методики расчета максимальной скорости локальной коррозии применительно к трубопроводам системы сбора нефти и внутрискважинного оборудования

Ниже приведены примеры практического применения изложенного подхода и формулы (1).

Кассету ОКК № 3 экспонировали в ТССН Кальчинского месторождения. СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0049 г/(м²·ч) (масса ОКК ~ 18 г, поэтому предельное (локальной коррозии нет) СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0040 г/(м²·ч)), средний по кассете КР = 0,0175 г/(м²·ч), скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,1738 мм/год. На рис. 8 приведена фотография кассеты ОКК № 3. Локальная коррозия присутствует, однако ТССН, в котором экспонировали кассету ОКК № 3 ИК не защищали по причине «низкой скорости коррозии», то есть основываясь на КР = 0,0175 г/(м²·ч).

Кассету ОКК № 4 экспонировали в ТССН Кальчинского месторождения. СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0080 г/(м²·ч) ОКК приблизительно тех же размеров, что и обычные, масса ~ 9 г, поэтому предельное (локальной коррозии нет) СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0055 г/(м²·ч)), средний

по кассете КР = 0,0214 г/(м²·ч), скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,2091 мм/год. На рис. 9 приведена фотография кассеты № 4. Локальная коррозия присутствует, ТССН, в котором экспонировали кассету ОКК № 4 защищали ИК с дозировкой ~ 10 мг/дм³, защитный эффект, рассчитанный по КР – 79,1 %.

Кассету № 5 экспонировали в скважине А Самотлорского месторождения. СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0254 г/(м²·ч), средний по кассете КР = 0,0173 г/(м²·ч), скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,3149 мм/год. На рис. 10 приведена фотография кассеты № 5, локальная коррозия присутствует.

Кассету № 6 экспонировали в скважине Б Самотлорского месторождения. СТО выборки $\Delta_{КР}$ кассеты – 0,0312 г/(м²·ч), средний по кассете КР = 0,0498 г/(м²·ч), скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,4732 мм/год. На рис. 11 приведена фотография кассеты № 6, локальная коррозия присутствует. ВСО защищали ингибитором коррозии с дозировкой 25 мг/дм³, защитный эффект, рассчитанный по КР – 91,5 %.

Приведенные примеры показывают, что при небольших значениях КР (0,0173... 0,0498 г/(м²·ч)) ОКК имеют локальные коррозионные повреждения, но скорость локальной коррозии не измеряют инструментальными методами. Скорости локальной коррозии, рассчитанные по формуле (1) составляют от 1,1738 до 1,4732 мм/год и превышают КР в 30...76 раз. Применяемые ИК, несмотря на высокий защитный эффект ингибирования по отношению к КР (кассеты № 4, 6), при указанных дозировках не защищают от локальной коррозии.



Рис. 8. Фотография кассеты № 3. Кальчинское месторождение, ТССН, 2018 г. КР = 0,0175 г/(м²·ч), скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,1738 мм/год

Fig. 8. Corrosion control samples photo in the cassette No. 3. Kalchinskoe Field, oilgathering pipelines, 2018. Corrosion rate = 0,0175 г/(м²·h), local corrosion rate calculated by the formula (1) – 1,1738 mm/year



Рис. 9. Фотография кассеты № 4. Кальчинское месторождение, ТССН, 2018 г.
 $KP = 0,0214 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,2091 мм/год.
Дозировка ингибитора коррозии ~ 10 мг/дм³

Fig. 9. Corrosion control samples photo in the cassette No. 4. Kalchinskoe Field, oilgathering pipelines, 2018. Corrosion rate = 0,0214 g/(m²·h), local corrosion rate calculated by the formula (1) – 1,2091 mm/year. Corrosion inhibitor dose is ~ 10 mg/dm³



Рис. 10. Фотография кассеты № 5. Скважина А Самотлорского месторождения, 2019 г.
 $KP = 0,0173 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,3149 мм/год

Fig. 10. Corrosion control samples photo in the cassette No. 5. Well A, Samotlor Field, 2019. Corrosion rate = 0,0173 g/(m²·h), local corrosion rate calculated by the formula (1) – 1,3149 mm/year

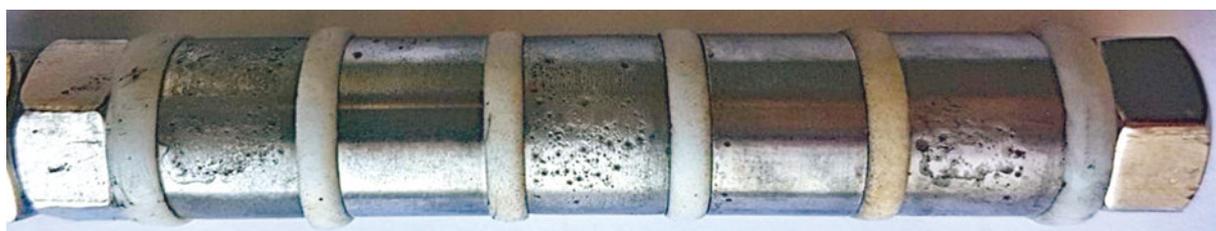


Рис. 11. Фотография кассеты № 6. Скважина Б Самотлорского месторождения, 2017 г.
 $KP = 0,0498 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, скорость локальной коррозии, рассчитанная по формуле (1) – 1,4732 мм/год

Fig. 11. Corrosion control samples photo in the cassette No. 6. Well B, Samotlor Field, 2017. Corrosion rate = 0,0498 g/(m²·h), local corrosion rate calculated by the formula (1) – 1,4732 mm/year



Выводы

1. На практических примерах эксплуатации нефтепромыслового оборудования, результатах коррозионного мониторинга и сводных статистических данных коррозионного фонда скважин (на примере нефтяной компании) показана актуальность и значимость проблемы локальной углекислотной коррозии конструкционных сталей – 62% скважин отнесены к осложненному фонду по причине углекислотной коррозии; 37% – сероводородной; 1% – смешанному типу.

2. Предложена методика расчета максимальной скорости локальной углекислотной коррозии, применимая в нефтепромысловых условиях, в том числе к осложненным фондам нефтяных скважин и трубопроводов, и реализуемая по данным результатов весового (гравиметрического) метода мониторинга на основе рассчитываемой величины стандартного (среднеквадратического) отклонения (СТО) выборки разности коррозионного расхода (Δ_{KP}) кассеты образцов контроля коррозии.

3. Показаны результаты апробации предлагаемой методики (п. 2) применительно к трубопроводам сбора нефти и внутрискважинному оборудованию, возможность ее применения в процессе опытно-промышленных испытаний при оценке защитной способности ингибиторов коррозии и подборе эффективных дозировок в отношении локальных повреждений.

Литература

1. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.

2. Маркин А.Н., Низамов Р.Э., Суховерхов С.В. Нефтепромысловая химия: практическое руководство. – Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

3. Маркин А.Н. О прогнозировании углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей // Защита металлов.

– 1995. – Т. 31, № 4. – С. 394-400.

4. Маркин А.Н., Суховерхов С.В., Брикков А.В. Локальная углекислотная коррозия трубопроводов систем сбора нефти месторождений Западной Сибири // Нефтепромысловое дело. – 2017. – № 1. – С. 46-48.

5. ГОСТ 9.908–85. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. – М., 1986. – 79 с.

6. Маркин А.Н., Маркин И.А. Расчет максимальной скорости локальной коррозии трубопроводов систем сбора нефти по данным весовых измерений, получаемых с помощью образцов контроля коррозии // Нефтепромысловое дело. – 2020. – № 12. – С. 70-73.

References

1. Markin, A. N., Nizamov, R. E. (2003). *CO₂-corrosion of oilfield equipment*. Moscow: ОАО VNIIOENG.

2. Markin, A. N., Nizamov, R. E., & Sukhoverkhov, S. V. (2011) *Oilfield Chemistry: A Practical Guide*: Vladivostok: Dal'nauka.

3. Markin, A. N. (1995). Prediction of carbon dioxide corrosion of steel under conditions of salt precipitation. *Protection of Metals*, 31(4), 394-400.

4. Markin, A. N., Sukhoverkhov, S. V., & Brikov, A. V. (2017). Local carbon dioxide corrosion of pipelines the oil gathering systems in Western Siberia fields. *Neftpromyslovoye Delo*, (1), 46-48.

5. Unified system of corrosion and ageing protection. Metals and alloys. Methods for determination of corrosion and corrosion resistance indices. (1986). *GOST 9.908–85*.

6. Markin, A. N., Markin, I. A. (n.d.). Calculation of maximum local corrosion rate in pipelines of oilgathering systems according to the data of weight measurements obtained by means of corrosion control samples. *Neftpromyslovoye Delo*, 12, 70-73.



Информация об авторах

Ткачева Валерия Эдуардовна, к.т.н., главный специалист отдела борьбы с осложнениями, ООО «РН-БашНИПНефть», г. Уфа, Российская Федерация

Маркин Андрей Николаевич, к.т.н., доцент, филиал Тюменского индустриального университета, г. Нижневартовск, Российская Федерация

Маркин Игнатий Андреевич, ординатор, «Тюменский Государственный медицинский университет», г. Тюмень

Пресняков Александр Юрьевич, к.т.н., заместитель начальника Управления химизации производственных процессов, ООО «РН-БашНИПНефть», г. Уфа, Российская Федерация

Information about authors

Valeriya E. Tkacheva, Ph.D. of Technical Sciences, Readership, LLC «RN-BashNIPneft» PJSC «NK «Rosneft», Ufa, Russian Federation

Andrey N. Markin, Ph.D. of Technical Sciences, assistant Professor, Industrial University of Tyumen (IUT), a branch in Nizhnevartovsk, Russian Federation

Ignaty A. Markin, Attending Physician, Tyumen State Medical University, Tyumen, Russian Federation

Alexandr Y. Presnyakov, Ph.D. of Technical Sciences, Depchief, Department the Chemicalization of Production Processes, LLC «RN-BashNIPneft» PJSC «NK «Rosneft», Ufa, Russian Federation

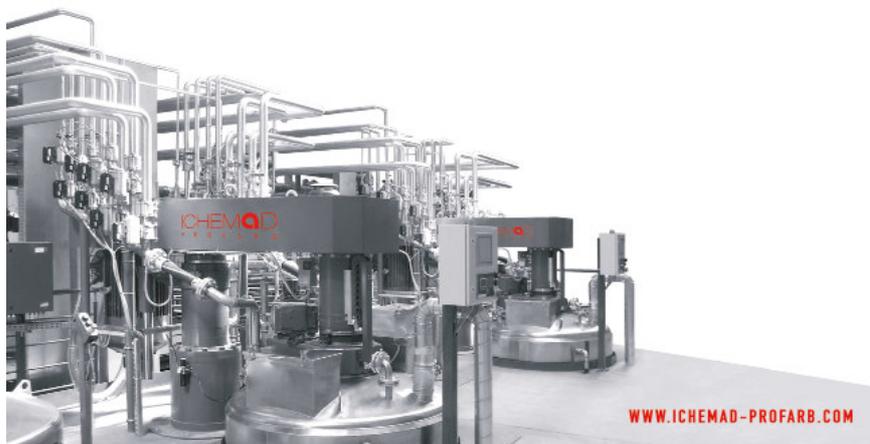
**PROF
LINE**

ПРОФЛАЙН - ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ PROFARB В РОССИИ
WWW.PROFLINE-TECH.RU

**ЕВРОПЕЙСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ И ИНЖЕНЕРИЯ**

ICHEMAD
P R O F A R B

**ДЛЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**





**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**

**CORROSION AND PROTECTION
AGAINST CORROSION –
GENERAL ISSUE**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-4.

Электрохимический механизм коррозии металла

А.Н. Подобаев¹, И.И. Реформатская²

¹Московский политехнический университет,
РФ, 107023, г. Москва, ул. Б. Семеновская, д. 38

e-mail: jr25@yandex.ru

²Академия государственной противопожарной службы МЧС,
РФ, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4

e-mail: reformir@yandex.ru

Аннотация. Электрохимическая коррозия представляет собой совокупность катодной и анодной реакций, протекающих независимо друг от друга. При этом металлическая поверхность рассматривается как эквипотенциальная, т.е. наличие короткозамкнутых микрогальванических пар на поверхности не является необходимым условием для электрохимической коррозии. Анодный и катодный процессы пространственно разделены. Это обеспечивается наличием электронов проводимости в межузловых пространствах металлической решетки. Современная модель электрохимической коррозии оправдывает использование поляризационных диаграмм для анализа коррозионных процессов. Предложенная ранее модель, основанная на представлении о том, что, необходимым условием электрохимической коррозии является наличие на поверхности металла короткозамкнутых микрогальванических элементов, ошибочна. При рассмотрении электрохимической коррозии с позиций этой устаревшей модели использование поляризационных диаграмм для исследования коррозионных процессов не правомерно.

Ключевые слова: коррозия, электрохимия, механизм, металл, растворение, поляризационная диаграмма.

Для цитирования: Подобаев А.Н., Реформатская И.И. Электрохимический механизм коррозии металла // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 41-47. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-4.

Статья получена: 16.12.2020, опубликована 01.03.2021.

Electrochemical mechanism of metall corrosion

A.N. Podobayev¹, I.I. Reformatskaya²

¹Moscow Polytechnic university,
38, Semenovskaya st., Moscow, 107023, Russian Federation

e-mail: jr25@yandex.ru

²Academy of the State Fire Service Emercom of Russia,
4, Borisa Golushkina st., Moscow, 129366, Russian Federation

e-mail: reformir@yandex.ru

Abstract. Corrosion that occurs by an electrochemical mechanism is a combination of cathodic and anodic reactions that occur independently of each other. At that, the metal surface is considered to be equipotential one, i.e. the presence of short-circuited microgalvanic pairs on the surface is not a necessary condition for electrochemical corrosion. The anode and cathode processes are spatially separated. This is provided by the presence of conduction electrons in the interstitial spaces of the metal lattice. The present model of electrochemical corrosion justifies the use of polarization diagrams for the analysis of corrosion processes. The previously proposed model, based on the idea that a necessary condition for electrochemical corrosion is the presence of short-circuited microgalvanic elements on the metal surface, is erroneous. When considering electrochemical corrosion from the positions of this model, the use of polarization diagrams to study corrosion processes is not legitimate.

Keywords: corrosion, electrochemistry, mechanism, metal, dissolution, polarization diagram.

For citation: Podobayev, A. N., Reformatskaya, I. I. (2021). Electrochemical mechanism of metall corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 41-47. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-4.

Received: December 16, 2020. Published: March 01, 2021.

Введение

Электрохимическая коррозия является наиболее распространенным видом разрушения металла и сопровождается гораздо большими потерями, чем химическая (газовая) коррозия. Газовая коррозия представляет существенную опасность только при высоких температурах (например, в двигателях внутреннего сгорания, крекинге нефти, печах и т.п.) и отсутствии влаги в коррозионной среде. Для электрохимической коррозии достаточно контакта металла с проводником второго рода – раствором или расплавом электролита. Даже если на поверхности металла образуется тонкая пленка конденсата влаги, растворение в ней неосновных составляющих воздуха – углекислого газа, сероводорода, оксидов серы и др. – приведет к появлению возможности электрохимической коррозии.

Понимание электрохимического механизма коррозии важно для правильной оценки скорости коррозии по данным электрохимических измерений и для верного подбора способов снижения скорости коррозионного разрушения.

Первые попытки объяснить механизм электрохимической коррозии были сделаны в середине XX века и предполагали обязательное наличие гальванических пар [1, 2]. Позднее предположение было развито в работах [3, 4]. Основным условием протекания коррозии металлов по электрохимическому механизму авторы [1, 2] полагали функционирование короткозамкнутых микрогальванических элементов. Анодом в такой паре должен быть менее электроотрицательный участок поверхности металла, катодом – более электроотрицательный. Таким образом, необходимым условием электрохимической коррозии считалась энергетическая неоднородность (неэквипотенциальность) поверхности металла. В действительности практически для всех металлов и сплавов характерна структурная и фазовая неоднородность, обусловленная их микро- и макродефектностью – наличием дефектов кристаллической решетки (вакансий, дислокаций и пр.), избыточных фаз или неметаллических включений.

Примерно в одно время с первым механизмом принципиально другой механизм

электрохимической коррозии был обоснован в трудах Я.М. Колотыркина и сотр. [5-9] и развит в [10-14]. В соответствии с этим механизмом катодные и анодные коррозионные реакции протекают одновременно и независимо друг от друга. При этом, несмотря на структурную и фазовую неоднородность, металлическая поверхность рассматривается как эквипотенциальная, т.е. само наличие микрогальванических пар теорией не постулируется, и, следовательно, их наличие не является необходимым условием протекания коррозии по электрохимическому механизму. В качестве примера Я.М. Колотыркин приводит растворение амальгам в воде. Так, например, при производстве хлора и щелочи ртутным методом на аноде электролизера анионы Cl^- окисляются до Cl_2 , а катионы Na^+ восстанавливаются до металлического натрия, который растворяется в ртути. Образовавшуюся амальгаму разлагают водой, при этом на ее поверхности происходит окисление натрия и восстановление воды:



Очевидно, что рассматриваемый процесс формально является коррозией, протекающей на однородной поверхности, а в коррозионно-электрохимическом процессе восстановителем является натрий, а депляризатором – молекулы воды.

Различие между электрохимическим и химическим механизмами коррозии можно пояснить схемой (рис. 1).

В случае химической коррозии окислитель (О в кружке) вступает в непосредственный контакт с атомом металла и в месте их контакта происходит перенос электрона с металла на частицу (атом, ион, молекулу) окислителя. Такой процесс возможен при контакте металла с неэлектропроводной средой.

В случае электрохимической коррозии окислительный (анодный) и восстановительный (катодный) процессы пространственно разделены. Такая ситуация возможна лишь в тех случаях, когда корродирующий металл контактирует с электропроводной коррозионной средой – раствором (или расплавом) электролита. Очевидными примерами такой ситуации является коррозия металла в природных водных средах, электропро-

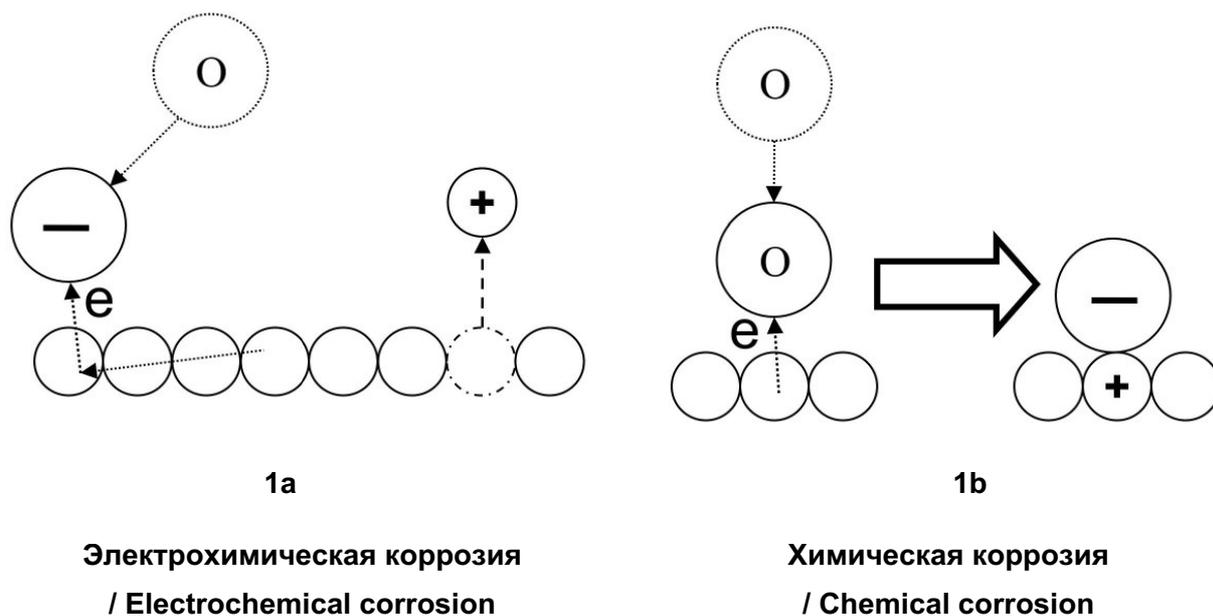
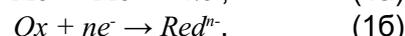
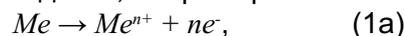


Рис. 1. Пояснения в тексте
Fig. 1. Explanations in the text

водность которых обеспечена содержащимися в них (в большем или меньшем количестве) различными анионами (пресной и морской воде, грунтовом электролите). При атмосферной коррозии (даже если атмосфера не содержит агрессивных компонентов (Cl_2 , SO_2 и пр.)), на поверхности металла всегда образуется пленка конденсата влаги толщиной от нескольких монослоев до миллиметров в зависимости от влажности воздуха, в которой даже при отсутствии в воздухе загрязняющих его газов всегда есть углекислый газ – неотъемлемый компонент атмосферы. Образующаяся в этой пленке угольная кислота будет диссоциировать с образованием ионов H^+ и HCO_3^- , т.е. раствор, контактирующий с металлом, всегда будет обладать электропроводностью.

В случае электрохимической коррозии при контакте конкретного атома металла с частицей – окислителем совершенно необходима реализация процесса восстановления непосредственно в месте их контакта. То же самое справедливо и в отношении анодного процесса, то есть для окисления атома металла до состояния катиона нет необходимости в контакте этого атома с частицей – окислителем. Таким образом, электрохимическая коррозия является совокупностью двух независимых процессов

– анодного и катодного, например:



где Me^{n+} – катион металла, Ox – окислитель, Red^{n-} – продукт восстановления окислителя, n – количество электронов, перенесенных через границу раздела металл – коррозионная среда при окислении атома металла или при восстановлении частицы окислителя. Другим необходимым условием реализации коррозии по электрохимическому механизму является наличие в металле электронов проводимости. Именно энергетическая равноценность этих электронов обеспечивает возможность пространственного разделения катодного и анодного коррозионных процессов.

Из сказанного можно вывести следующее.

Во-первых, для окисления одного грамма атома металла, равно как и для восстановления одного моля окислителя, необходимо, что бы через границу раздела металл – коррозионная среда прошел заряд $Q = nN_a q_e$, где $N_a = 6,022141 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$ – число Авогадро, $q_e = -1,602176565 \cdot 10^{-19}$ Кл – заряд электрона. Перемножение q_e и N_a дает постоянную Фарадея $F = N_a q_e = 96485,3$ Кл/моль. Применительно к коррозионному процессу известный первый закон электролиза М. Фарадея можно записать так (2):

$$M = \frac{Q \cdot A_m}{F \cdot n}, \quad (2)$$

где M – масса окисленного металла или масса потребленного в коррозионном процессе окислителя:

A_m – атомная масса металла или молярная масса окислителя.

Поэтому как скорость коррозионного процесса в целом, так и скорости катодного и анодного процессов по отдельности можно выразить через плотность электрического тока, переносимого через границу раздела металл – коррозивная среда (3):

$$i_{corr} = \frac{Q}{S \cdot \tau}, \quad (3)$$

где S – площадь поверхности корродирующего металла;

τ – время коррозионного процесса.

Во-вторых, для течения анодного процесса (1а) не имеет значения природа окислителя в катодном процессе (1б), важно лишь соблюдение равенства n в этих процессах. Поэтому восстановление окислителя в процессе (1б) совершенно правомерно заменить отводом электронов от металла с помощью источника электрического тока. То же самое относится и к процессу (1а), только вместо отвода электронов от металла с помощью источника электрического тока требуется их подача на металл (именно этот принцип заложен в таком хорошо известном способе противокоррозионной защиты, как электрохимическая защита). Следовательно, можно исследовать анодный или катодный процессы по отдельности, отводя или подавая электроны, то есть, пропуская через металл анодный или катодный токи. Таким образом, коррозию, протекающую по электрохимическому механизму, можно исследовать с использованием поляризационных диаграмм, активная область которых приведена на рис. 2.

Видно, что из поляризационной диаграммы можно найти скорость свободной коррозии, значение, важное при планировании и проведении противокоррозионных мероприятий. Отметим, что это минимум. Поляризационные диаграммы дают информацию о стойкости металлических материалов к различным видам локальной коррозии (питтин-

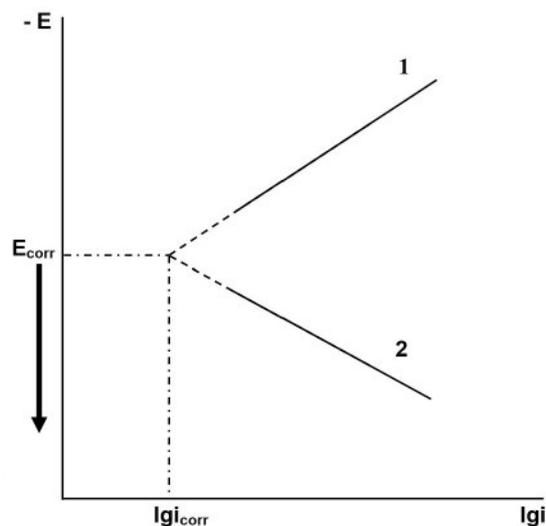


Рис. 2. Схема поляризационной диаграммы: 1 – катодная поляризационная кривая, 2 – анодная поляризационная кривая, E – электродный потенциал, E_{corr} – потенциал свободной коррозии, i – плотность тока, i_{corr} – плотность тока коррозии

Fig. 2. Scheme of the polarization diagram: 1 – cathodic polarization curve, 2 – anodic polarization curve, E – electrode potential, E_{corr} – free corrosion potential, i – current density, i_{corr} – corrosion current density

говой, язвенной и пр.).

Однако, если рассматривать электрохимическую коррозию с позиции теории короткозамкнутых микрогальванических элементов, то анализ коррозионных процессов с помощью поляризационных диаграмм становится невозможным. Поясним это следующим образом. Представим оба механизма электрохимической коррозии в виде простых электрических схем (рис. 3).

Из приведенных моделей следует, что если подать напряжение от внешнего источника на схему 1, то изменится ток, протекающий через гальванический элемент, имитирующий коррозионную систему, в случае схемы 2 такого изменения не произойдет. Иными словами, внешняя поляризация не должна оказывать влияния на скорость коррозии, и поляризационные диаграммы в этом случае не будут содержать информации о коррозионном процессе.

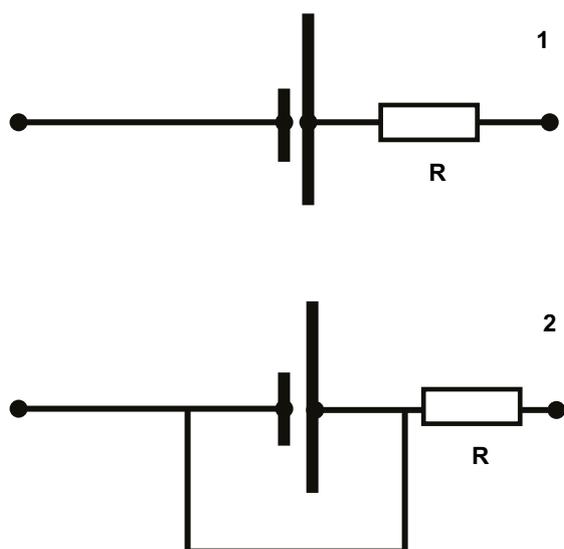


Рис. 3. Модели электрохимических механизмов коррозии. Модель коррозии однородной эквипотенциальной поверхности металла (1) и модель коррозии с участием короткозамкнутых микрогальванических элементов (2), R – сопротивление раствора

Fig. 3. Models of electrochemical corrosion mechanisms. Corrosion model of a homogeneous equipotential metal surface (1) and a corrosion model with the participation of short-circuited microgalvanic cells (2), R – is the solution resistance

Таким образом, коррозию однородной эквипотенциальной поверхности металла адекватно описывает электрохимический механизм, модель коррозии с участием короткозамкнутых микрогальванических элементов ошибочна. Вместе с тем, до сих пор «теория гальванопар» широко используется как в периодической, так и в образовательной литературе, продолжается тиражирование ошибочных представлений о механизме электрохимической коррозии в учебниках по электрохимии и коррозии, например [15-17], что является следствием отсутствия у большинства авторов знаний фундаментальных основ электрохимии как базы коррозионно-электрохимической науки. Поэтому одной из главных задач исследователей коррозионно-электрохимических процессов на современном этапе оказывается освоение электрохимических принципов протекания

процессов растворения металлов и сплавов в электропроводных средах.

Нарушение эквипотенциальности поверхности корродирующего металла возможно в случаях, когда между отдельными участками его поверхности возникает значительное омическое сопротивление агрессивной среды. В качестве примеров можно привести контактную коррозию металлических конструкций, питтинговую, язвенную и щелевую коррозию. В подобных случаях функционируют макро- (а не микро-) гальванопары.

Литература

1. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. – 414 с.
2. Акимов Г.В. Основы теории коррозии металлов. – М.: Metallurgizdat, 1946. – 463 с.
3. Томашов Н.Д. Теория коррозии металлов. – М.: Изд. АН СССР, 1959. – 553 с.
4. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. – М.: Metallurgiya, 1986. – 359 с.
5. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Растворение никеля в кислотах // ДАН СССР. – 1941. – Т. 33, № 7-8. – С. 446-450.
6. Колотыркин Я.М., Фрумкин А.Н. Пере-напряжение водорода и растворение металлов. I. Растворение свинца в кислотах // ЖФХ. – 1941. – Т. 1. – С. 346-358.
7. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. – М.: Московский университет, 1952. – 319 с.
8. Колотыркин Я.М. Механизм анодного растворения гомогенных и гетерогенных металлических материалов // Защита металлов. – 1983. – № 5. – С. 675-685.
9. Колотыркин Я.М. Металл и коррозия. – М.: Metallurgiya, 1985. – 88 с.
10. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. 3 изд. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 416 с.
11. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Артамонов О.Ю., Шишлов Д.С., Афонькин А.Е. Локальная коррозия сталей в условиях эквипотенциальности поверхности // Практика противокоррозионной защиты. – 2011. – №3 (61). – С. 55-63.

12. Реформатская И.И. Локальная коррозия металлов в условиях эквипотенциальности поверхности // Всероссийская конференция «Современные проблемы коррозионно-электрохимической науки», посвященная 100-летию со дня рождения академика Я.М. Колотыркина: Пятая сессия. Мемориал Я.М. Колотыркина. (Москва, 18-22 октября 2010) Сборник докладов и тезисов.– М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2010. – Т. 1. – С. 201-213.

13. Реформатская И.И. Причины локальной коррозии гетерогенных металлов в условиях эквипотенциальности поверхности // «Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: материалы Международной конференции памяти Г.В. Акимова. (Москва, 18-20 мая 2011). – М.: Институт физической химии и электрохимии РАН, 2011. – С. 67.

14. Реформатская И.И. Причины электрохимической коррозии фазово-гетерогенных металлических материалов // Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям «НИФХИ-90» (с международным участием), посвященная 90-летию Карповского института (Москва, 10-14 ноября 2008 г.). – М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 2008. – С. 170-171.

15. Лазуткина О.Р. Химическое сопротивление и защита от коррозии: учебное пособие. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 140 с.

16. Стекольников Ю.А., Стекольников Н.М. Физико-химические процессы в технологии машиностроения: Учеб. пособие. – Елец: Издательство Елецкого государственного университета им. И.А. Бунина, 2008. – 136 с.

17. Авдеенко А.П., Поляков А.Е. Коррозия и защита металлов: Краткий курс лекций. – Краматорск: ДГМА, 2003. – 104 с.

References

1. Akimov, G. V. (1945). *Theory and methods of corrosion research*. Moscow: Publishing house of the USSR Academy of Sciences.

2. Akimov, G. V. (1946). *Fundamentals of the theory of metal corrosion*. Moscow: metallurgizdat.

3. Tomashov, N. D. (1959). *Theory of Metal*

Corrosion. Academy of Sciences of the USSR. Institute of physical chemistry, Moscow.

4. Tomashov, N. D., Chernova, G. P. (1986). *Theory of corrosion and corrosion-resistant structural alloys*. Moscow: Metallurgy.

5. Kolotyrkin, Y. M., Frumkin, A. N. (1941). *Dissolution of Nickel in Acids*. Reports of Academy of Science of the USSR, 33(7-8), 446-450.

6. Kolotyrkin, Y. M., Frumkin, A. N. (1941). Overvoltage of hydrogen and dissolution of metals. I. Dissolution of lead in acids. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 1, 346-358.

7. Frumkin, A. N., Bagotsky, V. S., Iofa, Z. A., & Kabanov, B. N. (1952). *Kinetics of electrode processes*. Moscow: Moscow University.

8. Kolotyrkin, Y. M. (1983). Mechanism of anodic dissolution of homogeneous and heterogeneous metal materials. *Protection of Metals*, 19(5), 675-685.

9. Kolotyrkin, Ya. M. (1985). *Metal and corrosion*. Moscow: Metallurgy.

10. Semenova, I. V., Florianovich, G. M., & Khoroshilov, A. V. (2010). *Corrosion and protection from corrosion*. Moscow: FIZMATLIT.

11. Reformatskaya, I. I., Podobayev, A. N., Artamonov, O. Y., & Shishlov, D. S. (2011). Local corrosion of steels under surface equipotential conditions. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 55-63.

12. Reformatskaya, I. I. (2010). Local corrosion of metals in conditions of surface equipotentiality. *Proceedings of All-Russian Conference "Modern Problems of Corrosion and Electrochemical Science", Dedicated to the 100th Anniversary of the Birth of Academician Ya. M. Kolotyrkin (Memorial Ya.M. Kolotyrkin. Fifth Session.)*, (18-22 Oct. 2010, Moscow, Russia), 1, 201-213.

13. Reformatskaya, I. I. (2011). Causes of local corrosion of heterogeneous metals in surface equipotential conditions. *Theses of Reports. International conference in memory of G. V. Akimov "Fundamental aspects of corrosion materials science and protection of metals from corrosion,"* (18-20 May 2011, Moscow, Russia), 67.

14. Reformatskaya, I. I. (2008) Causes of electrochemical corrosion of phase-heterogeneous metal materials. *All-Russian conference on physical chemistry and nanotechnology "NIFHI-90" (with international participation), dedicated to the 90th anniversary of the Kar-*



povsky Institute, (10-14 November, Moscow, Russia), 170-171.

15. Lazutkina, O. R. (2014). *Chemical resistance and protection from corrosion*. Yekaterinburg: Ural publishing House. University press.

16. Stekolnikov, Y. A., Stekolnikova, N. M. (2008). *Physical and chemical processes in en-*

gineering technology. Yelets: publishing house of the Yelets state University named after I. A. Bunin.

17. Avdeenko, A. P., Polyakov, A. E. (2003). *Corrosion and protection of metals: a Short course of lectures*. Kramatorsk: DGMA.

Информация об авторах

Подобаев Александр Николаевич, д.х.н., профессор, Московский политехнический университет, г. Москва, Российская Федерация

Реформатская Ирина Игоревна, д.х.н., профессор, Академия государственной противопожарной службы МЧС, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Alexander N. Podobayev, Doctor of Chemistry, Professor, Moscow Polytechnic University, Moscow, Russian Federation

Irina I. Reformatskaya, Doctor of Chemistry, Professor, Academy of the State Fire Service Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation

В.И. Хижняков

Коррозионное растрескивание трубопроводов под напряжением при транспорте нефти и газа

Объем издания: 11 п.л. (176 стр.).

Стоимость 400 руб.

В монографии обобщен опубликованный материал по коррозионному растрескиванию напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа, приведены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством автора, по вопросам коррозионного растрескивания катоднозащищаемой поверхности трубных сталей ферритно-перлитного класса. Значительное внимание уделено разработке новых критериев выбора ре-

жимов катодной защиты подземных стальных трубопроводов, позволяющих в экспрессном режиме определять остаточную скорость коррозии и степень электролитического наводороживания трубных сталей при различных напряжениях и потенциалах катодной защиты в нейтральных и слабокислых грунтах в присутствии H_2S и CO_2 . Проанализированы режимы катодной защиты магистральных нефтегазопроводов, где обнаружены стресс-коррозионные трещины на внешней катоднозащищаемой поверхности. Рассмотрены условия электролитического наводороживания стенки трубопроводов различного диаметра: 1420...1426 мм при перезащите, когда катоднозащищаемая поверхность трубопровода и прилегающий электролит достигают определенной степени пересыщения и возникновение водородных пузырьков становится возможным. Показано, что на трубопроводах большого диаметра – 1020...1420 мм – наиболее интенсивно электролитическое наводороживание стенки происходит у нижней образующей (под трубой), где процесс молизации и отток водорода затруднен. На трубопроводах диаметром менее 720 мм кривизна трубы начинает оказывать влияние на величину краевого угла смачивания Θ водородного пузырька у нижней образующей. Рост угла смачивания Θ и заметное отделение пузырьков водорода от нижней образующей трубы начинается, когда диаметр трубы меньше 500...600 мм. На трубах диаметром менее 500...600 мм увеличение угла смачивания пузырьков водорода у нижней образующей приводит к увеличению их диаметра; пузырьки начинают подниматься вверх по образующей трубы, что приводит к снижению степени заполнения катоднозащищаемой поверхности у нижней образующей трубы, чего не наблюдается на трубах диаметром более 720 мм.



doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Электроосаждение железа и его сплавов

В.И. Бусько¹, В.В. Жуликов^{1,2}✉

¹Российский химико-технологический Университет имени Д.И. Менделеева,
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

²Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4

e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Аннотация. Проведен аналитический обзор литературных данных, посвященных процессу электроосаждения железа и его сплавов из водных растворов. Рассмотрены процессы электроосаждения железа и его сплавов из водных растворов, а также основные области применения данных гальванических покрытий. Рассмотрены основные технологические преимущества применения железных покрытий при восстановлении стальных деталей. Представлены составы электролитов, применяемых в промышленности и условия осаждения железных покрытий. Рассмотрены технологические особенности нанесения железных покрытий из промышленных электролитов. Представлены данные о влиянии некоторых органических добавок на процесс электроосаждения железа. Рассмотрено влияние концентрации ионов Fe^{3+} в электролитах железнения на процесс электроосаждения железных покрытий и их физико-механические свойства. Представлены данные о физико-механических свойствах железных покрытий, полученных при различных режимах электролиза. Рассмотрены нестационарные режимы электролиза, применяемые в промышленности для нанесения железных покрытий. Исследовано влияние условий осаждения покрытий на их механические свойства. Рассмотрены технологические особенности процессов электроосаждения сплавов железа. Рассмотрено совместное осаждение железа с никелем, хромом, титаном, фосфором, молибденом, ванадием, вольфрамом. Представлены данные о составах электролитов и условиях электроосаждения данных сплавов. Рассмотрены основные области применения электрохимических сплавов железа. Представлена информация об источниках данных, рассмотренных в данной работе.

Ключевые слова: железо, электроосаждение, электрохимические покрытия, нестационарный электролиз, электрохимические сплавы.

Для цитирования: Бусько В.И., Жуликов В.В. Электроосаждение железа и его сплавов // Практика противокоррозионной защиты. – 2021. – Т. 26, № 1. – С. 48-61. doi: 10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Статья получена: 22.12.2020, опубликована 01.03.2021.

Electroplating of iron and its alloys

V.I. Bus'ko¹, V.V. Zhulikov^{1,2}✉

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology,
9, Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russian Federation

²Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31/4, Leninsky pr., Moscow, Russian Federation

e-mail: vladimirzh91@gmail.com

Abstract. Analytical review of information on electrodeposition of iron and its alloys from aqueous solutions is carried out. Processes of electroplating of iron and its alloys from aqueous solutions and the principal fields of application of these galvanic coatings are discussed. The principal technological advantages of using iron coatings in the reconditioning of steel parts are considered. Compositions of electrolytes and conditions for plating of iron coatings are provided. Technological parameters of electroplating of iron from industrial electrolytes are considered. Data are presented on the effect of some organic additives on the iron plating process. The effect of the concentration of Fe^{3+} ions in iron plating electrolytes on electroplating of iron coatings and their physic-mechanical properties is discussed. The data are presented on physic-mechanical properties of iron coatings obtained in different electrolysis modes. Nonsteady-state electrolysis modes are discussed that are used in industry for application of iron coatings. The effect of coating plating conditions on their mechanical properties is studied. Technological parameters of electroplating of iron alloys are considered. Co-deposition of iron with nickel, chromium, titanium, phosphorus, molybdenum, vanadium and tungsten is described. Data are provided on compositions of electrolytes and conditions of electroplating of these alloys. Main fields of application of electroplated iron alloys are discussed. Information is provided.

Keywords: iron, electroplating, electrochemical coatings, non-stationary electrolysis, electrochemical alloys.



For citation: Bus'ko, V. I., Zhulikov, V. V. (2021). Electroplating of Iron and its Alloys. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 26(1), 48-61. doi:10.31615/j.corros.prot.2021.99.1-5.

Received: December 22, 2020. Published: March 01, 2021.

Введение

Технология получения электролитического железа впервые появилась в XIX веке (Якоби 1846 г.) и развивалась усилиями ряда исследователей [1]. К этому же времени относятся и первые исследования механических свойств полученных железных покрытий. Результаты данных исследований позволили применить процесс электрохимического осаждения железа в промышленности (покрытие клише и печатных форм). В начале XX века электрохимическое осаждение железа применяли для получения жести, бесшовных труб и лент, а также для рафинирования железа. Появилась технология неметаллургического получения железа из электролитов, приготовленных путём растворения железной руды в соляной кислоте, и последующего электролиза полученных растворов. Значительный вклад в развитие технологии электрохимического осаждения железа был сделан Федотьевым [2]. С середины XX века процесс железнения применяли для восстановления изношенных деталей автотракторной техники. Достоинствами электрохимического железнения являются высокая производительность процесса, простота составов используемых электролитов, сравнительная доступность, дешевизна и невысокая токсичность солей железа [3].

Основной областью применения процесса электролитического железнения является восстановление размеров изношенных стальных деталей [4]. По сравнению с часто используемыми в восстановительной технологии процессами хромирования и никелирования, железнение имеет ряд преимуществ. Например, скорость формирования электролитического покрытия при железнении больше, чем при хромировании, благодаря в 3 раза более высокому электрохимическому эквиваленту железа (1,042 г/А·ч) и в 4...6 раз более высокому выходу его по току [3, 5]. Кроме того, возможно варьировать микротвёрдость осадков электролитического железа или его сплавов с никелем, хромом в широких пределах через протекающую параллельно реакцию выделения

водорода путём изменения температуры, *pH* раствора, катодной плотности тока и времени электролиза [1]. В настоящее время, помимо восстановления изношенных деталей, процесс железнения используют для повышения износостойкости изделий с низкой поверхностной твердостью, а также для формирования слоя, улучшающего приработку поверхностей трения. Осадки железа хорошо окисляются и, в ряде случаев, применяются в качестве декоративных покрытий, а также в гальванопластике. Электролитическое железо применяется при пайке твердосплавных режущих инструментов (резцы, сверла, фрезы). Электрохимическое получение железа используют для получения высокодисперсных железных порошков.

Электролиты железнения и технологические особенности получения покрытий

К настоящему моменту известно множество составов электролитов, приведённых в справочниках, монографиях, обзорах, статьях, авторских свидетельствах и патентах [1, 3, 6-32].

Существуют две основные группы электролитов железнения: кислые, в которых двухвалентное железо находится в виде гидратированных ионов и щелочные, основным компонентом в которых выступают комплексные соединения трехвалентного железа [6].

Электролиты подразделяют на холодные [7-9] и горячие ($t > 50$ °C) [10, 11]. Горячие электролиты отличаются высокой скоростью нанесения покрытий, однако требуют дополнительных затрат, связанных с поддержанием рабочей температуры раствора и нуждаются в более частой корректировке состава. Холодные электролиты более устойчивы к окислению, но скорость наращивания железа из холодных электролитов ниже, чем из горячих. Хлористые электролиты нашли наибольшее применение в связи с простотой состава [5, 6, 12-25]. Именно из таких электролитов впервые были получены пластичные покрытия с минимальным содержанием водорода [1]. Данные электролиты обладают высокой электропроводностью, позволяют проводить осаждение

при высокой плотности тока и получать покрытия толщиной до 3 мм. В зависимости от концентрации хлористого железа различают концентрированные (500...700 г/л) [12-15], среднеконцентрированные (400...450 г/л) [16-20] и малоконцентрированные (100...250 г/л) электролиты [21-24]. Наибольшее распространение в производстве получили горячие малоконцентрированные электролиты, позволяющие получать покрытия невысокой твердости (220...250 кгс/мм²). Хлористые электролиты агрессивны и склонны к окислению и потому трудны в эксплуатации. Для получения качественных покрытий и предотвращения окисления в электролите постоянно поддерживается избыток кислоты (*pH* 0,5...1) [6]. По другим данным [25], из высококонцентрированного хлористого электролита и при высокой температуре (110 °С) осаждают наименее твердые покрытия (180...200 МПа). Сульфатные электролиты не столь трудны в эксплуатации и позволяют получать плотные качественные покрытия в диапазоне плотностей тока 1...15 А/дм² с меньшим содержанием водорода, по сравнению с хлористыми электролитами, и микротвердостью до 450 кгс/мм² при *pH* 2...3 [7, 8]. Основным недостатком сернокислых электролитов является низкая производительность. При

плотностях тока выше 15 А/дм² наблюдается отслаивание покрытия от основы.

Наиболее перспективными считают холодные электролиты железнения, основные компоненты которых – соли железа органических сульфокислот (метилсульфатный, фенилсульфоновый, сульфосалициловый и др.) [26]. Эти электролиты не агрессивны, стойки к окислению, готовятся из доступных реактивов. Покрытия, полученные из данных электролитов, отличаются мелкодисперсной структурой, небольшими внутренними напряжениями, высокой микротвердостью (7000...9000 МПа) и износостойкостью.

В работах Бобановой и др. [26, 27] рассмотрено влияние органических кислот на процесс электроосаждения железа. Исследования проводили в хлористом электролите железнения следующего состава, г/л:

<i>FeCl</i> ₂ ·4 <i>H</i> ₂ <i>O</i>	400
<i>HCl</i>	1,5
<i>pH</i>	0,8...1,0
<i>i</i> _к , А/дм ²	15...20.

Концентрацию добавок варьировали от 0 до 15 г/л. В табл. 1 приведены результаты исследований по влиянию добавок на окисление ионов *Fe*²⁺ в указанном электролите.

В электролитах железнения с добавкой аскорбиновой кислоты в течение 10 суток не

Таблица. 1. Влияние природы добавок (2 г/л) на содержание *Fe*³⁺ в хлористом электролите железнения [27]

Table 1. Effect of the nature of additives (2 g/l) on the content of *Fe*³⁺ in a chloride electrolyte for iron plating [27]

Время окисл., мин. / Time of oxidation, min	Без добавки / Without additive	Аскорбиновая кислота / Ascorbic acid	Лимонная кислота / Citric acid	Уксусная кислота / Acetic acid	Щавелевая кислота / Oxalic acid	Янтарная кислота / Succinic acid	Молочная кислота / Lactic acid	Винная кислота / Tartaric acid	Сульфаминовая кислота / Sulfamic acid
1	0,15	0	0,11	0,16	0,10	0,10	0,12	0,08	0,15
3	0,40	0	0,30	0,41	0,36	0,34	0,32	0,35	0,38
5	0,74	0	0,66	0,78	0,72	0,72	0,68	0,70	0,72
7	0,92	0	0,87	0,98	0,88	0,85	0,86	0,88	0,90
10	1,6	0	1,48	1,72	1,58	1,50	1,47	1,50	1,58
13	2,7	0	2,40	2,76	2,16	2,26	2,25	2,30	2,65

наблюдалось накопления ионов Fe^{3+} . Применяемые добавки не только уменьшают содержание ионов Fe^{3+} в электролите, но и обладают буферными свойствами. Показано, что буферная ёмкость электролитов железнения с добавками янтарной, молочной и винной кислот при pH 1...2 имеет невысокое значение. При введении в раствор триоксиглутаровой кислоты при pH 2...3 буферная ёмкость увеличивается примерно в три раза, вследствие образования комплексных соединений с ионами Fe^{3+} .

Анализ кинетических данных при исследовании добавок различного анионного состава, влияния их концентрации и pH раствора на скорость окисления показал связь между состоянием ионов металла в электролитах железнения, скоростью их окисления и свойствами железных покрытий. При использовании добавок органических сульфосоединений наблюдалось уменьшение степени наводораживания покрытий.

В той же работе для улучшения стабильности электролитов железнения использовали 1,1-гидразиндиуксусную кислоту. Введение её в электролит железнения предотвращает окисление кислородом воздуха двухвалентного железа. Она восстанавливает Fe^{3+} в Fe^{2+} и не связывает Fe^{3+} в комплексный ион, что было подтверждено результатами спектрофотометрического анализа.

Важной технологической особенностью процесса железнения является окисляемость электролита кислородом воздуха [27]. Это приводит к накоплению ионов трёхвалентного железа и продуктов его гидролиза в электролите. Следует отметить, что железо относится к группе металлов с высоким перенапряжением выделения на катоде [5]. Вследствие этого, при электроосаждении железа одновременно с металлом выделяется водород, а область прикатодного слоя подщелачивается. Значение pH гидратообразования трёхвалентного железа легко достигается в прикатодном слое при плотностях тока 10...15 А/дм², что приводит к образованию малорастворимых соединений трёхвалентного железа. Последние, вследствие высокой адсорбционной способности, включаются в покрытие, ухудшают физико-механические свойства осадков и снижают выход металла по току (табл. 2).

Скорость окисления ионов Fe^{2+} возрастает при повышении концентрации соли железа в электролите, увеличении температуры и величины pH раствора. Снижения скорости окисления добиваются введением в электролит восстановителей и лигандов [1, 3, 6, 26-28].

При осаждении железа из сернокислого электролита ($FeSO_4$ – 1,0 моль/л, $t = 18^\circ C$, $i_k = 8$ А/дм²) изменение pH от 2,0 до 2,25 приводит к увеличению содержания основ-

Таблица. 2. Влияние концентрации трёхвалентного железа в электролите на свойства железных осадков [27]

Table 2. Effect of the concentration of ferric iron in the electrolyte on the properties of iron deposits [27]

Концентрация $Fe(III)$, г/л / $Fe(III)$ concentration, g/dm ³	Выход по току, % / Faraday efficiency, %	Микротвёрдость, ГПа / Microhardness, GPa	Количество водорода в покрытиях, мл/100 г / Amount of sorbed hydrogen, cm ³ /100 g	Внутренние напряжения, ГПа ($h = 50$ мкм) / Residual stresses, GPa ($h = 50$ μ m)
0	96,1	5,8	23,7	32
3	94,5	5,3	24,0	80
5	-	-	32,5	120
10	87,5	4,8	35,6	180
20	11,5	3,4	33,8	79

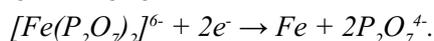
ных соединений железа в покрытии от 1 до 2 масс. %. В покрытиях, полученных при pH 1,6, основных соединений железа не обнаружено вплоть до плотности тока 10 A/дм^2 .

В работе Смирновой [28] рассмотрены условия электролитического осаждения железа из сернокислых электролитов в присутствии аминокислоты. Одним из наиболее важных условий, обеспечивающих высокое качество получаемых осадков и повышенную скорость процесса железнения, является поддержание определённой кислотности электролита. Электролиты, содержащие от 7,5 г/л глицина, обладают хорошими буферными свойствами в интервале pH от 2 до 3. Добавка глицина способствует получению гладких, светлых, зеркально-блестящих осадков железа.

Общим недостатком кислых электролитов железнения является химическое растворение осадка железа, что приводит к ухудшению качества покрытий и снижению выхода металла по току. Поэтому процесс получения покрытий достаточной толщины (0,1...1 мм) проводят при высоких плотностях тока. Для получения тонких покрытий или плёнок высокого качества предложен щелочной электролит [9]. Он позволяет получить тонкие высококачественные, равномерные по толщине осадки. Электролит содержит (г/л):

$FeSO_4$	0,76...2,28
$K_4P_2O_7$	49,5...48,5
$NaOH$	0,08...0,96.

Пирофосфат-ион представляет собой основной лиганд, применение которого позволяет повысить выравнивающую способность электролита при получении сверхтонких плёнок (10...500 нм). Пирофосфатный электролит с избытком пирофосфат-ионов выравнивает растущие плёнки, снижая возможное влияние неровностей поверхности электрода и краевых эффектов при электролизе. При этом выделение железа протекает из шестизарядных пирофосфатных комплексов ионов:



Использование гидроксида натрия в качестве ПАВ препятствует восстановлению комплексных соединений железа, снижает выход металла по току, способствует получению блестящих покрытий. Предложенный

электролит позволяет получать тонкие наноразмерные качественные покрытия толщиной 10...500 нм и практически исключить растворение плёнки железа, происходящее в кислой среде.

В работе [29] предложено использовать орто-фенантролин в качестве добавки, повышающей устойчивость сернокислого электролита к окислению кислородом воздуха. Предложенный электролит обладает малой токсичностью и агрессивностью и позволяет осаждать железные покрытия с высокой скоростью (до 5 мкм/мин). Электролит содержит (г/л):

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	420
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	100
H_2SO_4	до pH 2,5...3
о-фенантролин.....	0,0009...0,018
Температура, °С.....	20...70
i_k , $A/дм^2$	4...25.

Введение в электролит указанной добавки позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока до 25 A/дм^2 с сохранением выхода по току в пределах 70...90% и высокого качества получаемых покрытий.

Одним из перспективных направлений [9, 10, 21-24, 30] в гальванотехнике является создание электролитов с пониженным содержанием солей металлов.

Кудрявцевой с соавторами [30] разработан низкоконцентрированный и стабильный в работе электролит железнения, приготовленный на основе хлорида железа (III), допускающий применение повышенных, по сравнению с существующими хлоридными электролитами, предельно допустимых плотностей тока.

При разработке электролита исходили из предположения, что стабилизация путём защиты коллоидных соединений трехвалентного железа поверхностно-активными веществами органического происхождения, не меняющими положительного знака заряда коллоидных частиц в кислых средах, сделает возможным одновременное восстановление ионов железа и оксигидратов, содержащих эти ионы. Данный эффект позволил существенно интенсифицировать катодные процессы осаждения металла. Электролит имеет следующий состав (г/л):

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	50
Аминокислотная кислота.....	20

Добавка БН.....	5...21
Этиленгликоль.....	3...5
Добавка N-ЦПХ.....	0,01...0,014
<i>CsCl</i>	5...10
<i>MgSO₄</i>	3...6
Температура, °С.....	20...40
i_k , A/дм ²	10...40.

Этими же авторами предложен электролит на основе $FeCl_3$ следующего состава (г/л):

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	80...100
Глюконат кальция.....	5...10
<i>pH</i>	0,8...1
Температура, °С.....	20...40
i_k , A/дм ²	10...40.

В связи с тем, что в процессе электроосаждения используются растворимые аноды, корректировка электролита по содержанию железа проводится достаточно редко (примерно раз в месяц). Корректировку электролита по содержанию глюконата следует проводить при появлении видимой дисперсной фазы в прикатодном слое. Электролит устойчив в работе и хранении более 2-х месяцев.

В работе [31] предложен способ получения фрактальных железных покрытий, обладающих высокой твердостью и декоративными свойствами. Способ включает в себя предварительную механическую обработку покрываемой поверхности для придания ей шероховатости в пределах 40...400 мкм, с последующим нанесением железного покрытия из среднеконцентрированного хлоридно-сульфатного электролита следующего состава (г/л):

$FeCl_2$	400
H_2SO_4	0,8...1
<i>KI</i>	5...10
<i>pH</i>	1
Температура, °С.....	20...30
i_k , A/дм ²	12...20.

Структура и свойства получаемых покрытий регулируются временем электролиза и величиной шероховатости покрываемой поверхности. Получаемые покрытия обладают ярко выраженной глобулярной структурой.

Подробный аналитический обзор электролитов железнения, применяемых в зарубежной промышленности, представлен в работах [32, 33]. Большинство электролитов, применяемых за рубежом для нанесения железных покрытий, имеют состав,

аналогичный рассмотренным выше. Для получения железных покрытий высокого качества с минимальным содержанием примесей (менее 0,1 масс.%) рекомендован электролит Ван дер Хорста™.

Выход по току железа зависит от кислотности электролита, его температуры, а также плотности тока осаждения [34, 35]. Выход по току 90...95 % достигается при содержании кислоты в электролите не более 30 ммоль/л, при концентрациях 60...90 ммоль/л он снижается до 80%, при концентрациях более 180 ммоль/л – до 50%. Максимальный выход по току покрытий достигается при температурах 60...80 °С. При этих же температурах снижается наводораживание покрытий.

Электролиты железнения обладают хорошей выравнивающей способностью, поэтому при электроосаждении железа нет необходимости использовать аноды, повторяющие форму катода. При железнении обычно применяют растворимые аноды, их помещают в чехлы из стеклоткани в целях предупреждения попадания анодного шлама в электролит. Содержание кислоты в электролите снижается в процессе его работы, в связи с этим необходима корректировка его состава. Определение концентрации кислоты методом титрования необходимо проводить с комплексообразователем для ионов Fe^{2+} .

Примеры основных неполадок процесса железнения подробно рассмотрены в работах [33, 35].

Связь между режимами электролиза, структурой осадков и свойствами покрытий

Железные покрытия, осажденные при высоких температурах, малых плотностях тока и высокой концентрации электролита, имеют матовую поверхность серебристо-белого цвета, темнеющую после непродолжительного пребывания на воздухе. С повышением плотности тока бархатистость покрытия уменьшается, сменяется слабым блеском, и, при достаточно большой плотности тока, поверхность становится блестящей. Вместе с тем увеличивается твердость и сопротивление разрыву и уменьшается вязкость покрытий [34].

Высокая износостойкость электролити-

ческого железа объясняется высокой твёрдостью покрытий, волокнистым строением осадков с расположением волокон перпендикулярно покрываемой поверхности и образованием в процессе трения оксидных плёнок на поверхности покрытия, выполняющих роль смазки [4, 36]. Осадки электролитического железа по своим свойствам и строению отличаются от железа, полученного в обычном металлургическом процессе. Свойства электролитического железа обусловлены, прежде всего, особенностями катодного процесса его получения.

Согласно работам [36, 37], повышение катодной плотности тока приводит к уменьшению размера субзёрен осадков и к увеличению угла их разориентировки. В работах [38, 39] установлено, что размер субзёрен может быть принят за основную характеристику тонкой структуры электролитических осадков, поскольку он прямо связан с плотностью дислокаций, от которой, в свою очередь, зависят прочностные характеристики покрытий.

Следует отметить, что водород, выделяющийся в процессе осаждения железа, концентрируется в дефектах осаждённого железа, в том числе в дефектах, создаваемых дислокациями. Содержащийся в осадке водород сильно влияет на его эксплуатационные свойства. Для повышения качества покрытий водород частично удаляют путём отжига изделий в условиях инертной атмосферы [36, 40].

В зависимости от условий электролиза, обеспечивается широкий диапазон микротвёрдости железных покрытий (2000...7000 МПа). После отжига микротвёрдость понижается, но пластичность, как правило, при этом повышается [34, 35].

Наиболее широко в ремонтном производстве используется хлористый электролит, содержащий в своём составе 200...250 г/л хлористого железа и 1...1,5 г/л соляной кислоты [41]. Данный электролит позволяет осаждать плотные железные покрытия, имеющие твёрдость до 6500 МПа, что соответствует твердости закалённой среднеуглеродистой стали. После термообработки (200 °С, 400 °С, 800 °С) микротвёрдость осадков последовательно уменьшается.

Пористость электролитического железа

увеличивается при изменении плотности тока от 20 А/дм² до 40 А/дм². Дальнейшее повышение плотности тока характеризуется замедлением образования пор. Повышение концентрации соли железа в электролите, согласно данным структурных исследований, сопровождается уменьшением пористости.

Малоконцентрированные электролиты [21-24], применяемые для восстановления деталей твёрдым железом при температуре 60...80 °С и плотности тока 30...50 А/дм², позволяют осаждать плотные и гладкие покрытия толщиной 0,8...1,5 мм. Толщина покрытий ограничивается появлением на поверхности шероховатости и дендритов, которые возникают тем быстрее, чем выше плотность тока и ниже температура электролита.

Среднеконцентрированные электролиты [16-20] рекомендуются для восстановления деталей, имеющих высокий износ и сравнительно невысокую твёрдость.

Высококонтрированные электролиты [12-15] при высокой температуре (75...95 °С) и высокой плотности тока обеспечивают получение мягких и вязких покрытий толщиной 2...3 мм и более. Основным недостатком покрытий, осаждённых из электролитов данного типа, выступает их высокий фактор шероховатости.

Недостатком хлористых электролитов на основе хлористого железа является их высокая рабочая температура (80...90 °С). Только при этой температуре проявляются все достоинства железных осадков – высокая твёрдость и прочность в сочетании с достаточной пластичностью. Высокая температура рабочего раствора, близкая к температуре кипения, вызывает быструю окисляемость электролита и необходимость частой корректировки его состава [6, 34, 36].

В ряде работ предприняты попытки снижения рабочей температуры электролитов железнения. Например, использование фенолсульфонового электролита позволяет проводить электролиз при температуре 20...30 °С и наносить достаточно твёрдые осадки (до 6000 МПа) [26].

Другой путь снижения рабочей температуры хлористых электролитов – использование нестационарных режимов электролиза [42-47]. Для получения электролитических

осадков наиболее приемлемым является асимметричный переменный ток промышленной частоты (50 Гц), для которого требуется наиболее простое электротехническое оборудование [42].

Пиковая катодная плотность асимметричного тока может достигать (в хлористых электролитах) 100 А/дм², в то время как максимальная плотность тока при приемлемом качестве осадков в случае стационарного режима электролиза не превышает 40 А/дм². Скорость роста осадка при применении асимметричного тока достигает 0,5 мм/час, что в 2,5 раза выше скорости осаждения при постоянном токе [45, 46].

Для осаждения железных покрытий с использованием реверсивного тока рекомендован следующий электролит (г/л) [34]:

$FeCl_2$	452
$FeCl_3$	3
$NaCl$	60
$MnCl_2$	5
HCl	1.

Осаждение проводят при плотностях тока до 125 А/дм², полный период 15 с, катодный период 12,6 с, анодный – 2,4 с.

Следует отметить, что микротвёрдость осадков, получаемых на асимметричном токе, практически не отличается от микротвёрдости железных покрытий, полученных на постоянном токе. Микротвёрдость осадков, полученных в вышеуказанных условиях и в диапазоне плотностей тока от 20 до 100 А/дм², находилась в пределах от 4000 до 5000 МПа.

Дополнительные возможности по регулированию свойств железных осадков появляются при легировании железа путём соосаждения подходящих металлов в процессе железнения (осаждение сплавов железа) [48].

Особенности получения сплавов железа

Осаждение сплавов железа с небольшим содержанием легирующих добавок позволяет значительно повысить коррозионную стойкость и улучшить физико-механические свойства покрытий. Сплав железо–никель обладает низкими внутренними напряжениями, достаточной микротвёрдостью, удовлетворительными коррозионными характеристиками и широко

используется в промышленности как защитно-декоративное, твёрдое, износостойкое покрытие. Сплавы железо–никель–хром обладают ещё более высокой твёрдостью и коррозионной стойкостью [33, 48].

Сплав железо–никель [49] применяется также в качестве магнитомягкого материала. Для его получения используются сульфатные, хлористые и сульфатные электролиты. Состав сплава оказывает определяющее влияние на его магнитные свойства. Коэрцитивная сила минимальна при содержании 80% никеля в сплаве. Для получения данного сплава применяют электролит следующего состава (г/л):

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	60
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	2
H_3BO_3	25
Сахарин.....	0,8
pH	1,8...2,5
i_k , А/дм ²	0,25...2
Температура, °С.....	50...60.

Для получения покрытий с низкими внутренними напряжениями применяют сульфатные и фторборатные электролиты.

Для получения магнитных сердечников рекомендован электролит состава (г/л) [49]:

$Ni(NH_2SO_3)_2$ в пересчёте на Ni^{2+}	87...90
$Fe(NH_2SO_3)_2$ в пересчёте на Fe^{2+}	1,0...1,5
Сахарин.....	1,0...3,0
Тартрат калия-натрия.....	15...20
pH	2,5...2,7
Температура, °С.....	25...28
i_k , А/дм ²	1...3.

Аноды отдельные с индивидуальным питанием на никелевые и железные аноды. С целью предупреждения попадания шлама в катодное пространство рекомендуется разделения катодного и анодного пространства диафрагмой. Обязательна фильтрация анолита при попадании его в катодное пространство. В качестве магнитомягких сплавов используются также сплавы железо–никель–фосфор и железо–никель–молибден.

Сплавы железа с хромом [28, 50] осаждают из сульфатных электролитов следующего состава (г/л):

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	30...50
$CrSO_4$	60...80
CH_3COONH_4	50...60
Трилон Б.....	40...50
Аскорбиновая кислота.....	20...30

$Al_2(SO_4)_3$	40...50
pH.....	2,2...2,3
Температура, °С.....	20...25
i_k	10...50 А/дм ² .

При электроосаждении используют платиновые или стальные аноды. Сплавы содержат 10...20 масс. % хрома.

Для получения твердых износостойких покрытий железо–фосфор предложен электролит следующего состава (г/л) [51]:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	350...400
HCl.....	0,6...0,8
NaH_2PO_2	2...12
Температура, °С.....	30...50
i_k , А/дм ²	35...50.

Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для повышения физико-механических характеристик покрытий, применяемых для восстановления изношенных деталей или упрочнения поверхности новых деталей для эксплуатации в тяжёлых условиях, в работах [52-54] представлено исследование по получению покрытий сплавами на основе железа с хромом, молибденом, вольфрамом и титаном.

Для электроосаждения сплавов железо–титан предложен электролит следующего состава (г/л) [52]:

$FeSO_4 \cdot H_2O$	350...400
TiC_2O_4	15...25
HCl.....	0,5...1,5
pH.....	0,8...1
Температура, °С.....	20...40
i_k , А/дм ²	35...50.

Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для электроосаждения сплавов железо–вольфрам разработан следующий электролит (г/л) [53]:

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	300...400
$NaWO_4$	2...10
HCl.....	0,5...1,5
Лимонная кислота.....	5...15
pH.....	0,8...1
Температура, °С.....	20...40
i_k , А/дм ²	35...40.

Электролит готовят путем смешения хлористого железа и вольфрамодитратного комплексного соединения. Нецелесообраз-

но применение вольфрамнокислого натрия в концентрациях ниже 2 г/л, поскольку микротвердость получаемых покрытий приближается к микротвердости чистого электролитического железа. В концентрациях свыше 10 г/л $NaWO_4$ образует окислы вольфрама в объеме раствора, что приводит к снижению качества получаемых покрытий. Осаждение проводят на переменном асимметричном токе с коэффициентом асимметрии 1,2...6.

Для электроосаждения сплава железо–молибден, обладающего повышенной микротвердостью и износостойкостью предложен следующий электролит (г/л) [54]:

$FeCl_2$	350...400
$(NH_4)_2MoO_4$	0,2...1,2
Лимонная кислота.....	2...8
HCl.....	0,5...2
Температура, °С.....	30...40
i_k , А/дм ²	35...40.

В качестве анодов используется малоуглеродистая сталь. Содержание молибдена в покрытии – 0,8...3 масс.%. Полученное покрытие имеет микротвердость порядка 8300 МПа.

Для электрохимического нанесения сплава железо–ванадий, обладающего повышенной твердостью и износостойкостью рекомендован следующий электролит (г/л) [55]:

$FeCl_2$	350...400
NH_4VO_3	5...30
HCl.....	1,5...2
pH.....	0,8...1,2
Температура, °С.....	30...50
i_k , А/дм ²	30...60.

Процесс электроосаждения проводят на переменном токе с частотой 50 Гц, начиная с коэффициента асимметрии 1,2 с последующим повышением до 6. Получаемое покрытие имеет микротвердость порядка 8500 МПа. Данный способ имеет высокую производительность за счет использования переменного тока и позволяет осаждать покрытия со скоростью до 0,3 мм/ч.

Показано, что из хлористых электролитов со средней концентрацией соли железа с соответствующими добавками и в условиях применения для осаждения асимметричного тока при низкой температуре возможно получение качественных покрытий сплавами железа с невысоким содержанием легирующих компонентов [49-55]. Легирован-



ные железные сплавы, за счёт упрочнения легирующими элементами, выдерживают без разрушения (растрескивания) большие напряжения (до 320 МПа) по сравнению с чистым электролитическим железом (210...220 МПа.) Следует отметить, что внутренние напряжения в электролитических сплавах коррелируют с твёрдостью этих сплавов и плотностью электролитических легируемых осадков.

Выводы

1. В настоящее время процесс электроосаждения железа имеет довольно узкую область применения и используется преимущественно в ремонтном производстве.

2. Наиболее широкое применение в настоящее время получили холодные малоцентрированные электролиты, содержащие органические кислоты в качестве лигандов.

3. Основным достоинством процесса железнения выступает возможность получения плотных равномерных покрытий больших толщин (до 3 мм), обладающих высокой твердостью, износостойкостью и низкими внутренними напряжениями. Использование реверсивного тока при электроосаждении железных покрытий позволяет снизить рабочую температуру электролитов железнения, а также повысить скорость процесса железнения.

4. Соосаждение железа с тугоплавкими металлами (*Cr, Mo, W, V*) позволяет в значительной мере увеличить твердость получаемых покрытий.

Литература

1. Петров Ю.Н. Электролитическое осаждение железа / Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бобанова Ж.И. – Кишнев: Штиинца, 1990. – 171 с.

2. Федотьев П.П. Электролиз в металлургии / Федотьев П.П. – Л.: Госхимтехиздат, Вып. 1, 1933. – 155 с.

3. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник / Под ред. М.А. Шлугера, Л.Д. Тока. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.

4. Мелков М.П. Восстановление автомобильных деталей твёрдым железом / Мелков М.П., Швецов А.Н., Мелкова И.М. –

М.: Транспорт, 1982. – 198 с.

5. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. / Гамбург Ю.Д. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.

6. Левинзон А.М. Электролитическое осаждение металлов подгруппы железа / Левинзон А.М. – Л.: Машиностроение, 1983. – 96 с.

7. Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Цыбульская Е.Д. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 149656, 1962. Бюл. № 16.

8. Вороницин И.С., Ткаченко В.К. Электролит холодного железнения // Авторское свидетельство СССР № 168576, 1965. Бюл. № 4.

9. Фомичёв В.Т., Фёдоров Ф.С. Электролит железнения // Патент России № 2379381, 2010. Бюл. № 2.

10. Соловьев Н.А. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 731388, 1962. Бюл. №4.

11. Лукомский Ю.Я., Шеханов Р.Ф. Электролит для предварительного железнения // Патент России № 2088700, 1997. Бюл. № 24.

12. Шаферштейн И.Я., Пулатов А., Петров Ю.Н. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 670272, 1961. Бюл. № 10.

13. Кудрявцев Н.Т., Пшилуски Я.Б., Цыбульская Е.Д. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 737136, 1962. Бюл. № 16.

14. Гурьянов Г.В., Ивашкин Ю.А. Способ формирования износостойких гальванических покрытий // Патент России № 2416679, 2011. Бюл. № 11.

15. Мамакина З.С., Филиппович Е.П. Электролит железнения // Патент России № 1781327, 1992. Бюл. № 46.

16. Мелков М.П., Намаконов Б.В. Способ электролитического осаждения железа // Авторское свидетельство СССР № 1210171, 1969. Бюл. №10.

17. Алиев З.М., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Электролиты железнения // Патент России № 2349684, 2009. Бюл. № 8.

18. Кудрявцев Н.Т., Лосева Е.И. Цупак Т.Е. Электролит железнения // Авторское свидетельство СССР № 2799674, 1981. Бюл. №15.

19. Вурдиханов В.Р., Кудрявцева И.Д., Туроверова Е.Н. Электролит для осажде-



- ния железных покрытий // Патент России № 2110622, 1998. Бюл. № 13.
20. Цудиков М.А., Гайдамаченко Д.М. Электролит железнения // Патент России № 2142026, 1999. Бюл. № 33.
21. Лашас А.А., Выстрелков И.Н. Способ электролитического железнения // Авторское свидетельство СССР № 166864, 1964. Бюл. № 19.
22. Выстрелков И.Н., Лашас А.А. Способ электролитического железнения // Авторское Свидетельство СССР № 186842, 1966. Бюл. № 19.
23. Назаренко А.А., Шилов П.М. Способ электролитического покрытия железом стальных изделий из горячих хлористых электролитов // Авторское свидетельство СССР № 167113, 1964. Бюл. № 24.
24. Кудрявцева И.Д. Электролит для осаждения железных покрытий // Патент РФ № 2082834, 1997. Бюл. № 18.
25. Баймаков Ю.В. Электролиз в металлургии / Баймаков Ю.В. – М., Л.: Металлургиздат, 1939. – Т. 1, – 362 с.
26. Бобанова Ж.И. Электроосаждение железа из электролитов, содержащих органические добавки / Бобанова Ж.И., Болога О.А., Гэрбэлэу Н.В. // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 5. – С. 10-19.
27. Березин Н.Б. Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений / Березин Н.Б., Гудин Н.В., Филиппова А.Г. – Казань: КГТУ, 2006. – 276 с.
28. Смирнова Т.Г. Исследование процессов электроосаждения железа и сплава железо-хром из серноокислых электролитов в присутствии аминокислоты. Автореферат дис. канд. тех. наук. – Москва, 1963. – 16 с.
29. Иванов Е.И., Иванова Т.А. Электролит железнения // Патент РФ № 2094541, 1997. Бюл. № 30.
30. Кудрявцева И.Д. Высокопроизводительные электролиты с участием в процессе разряда систем коллоидов и тонких взвесей соединений электроосаждаемого металла // Теория и практика гальванопокрытий из коллоидных систем и нетоксичных электролитов. – Новочеркасск: РИО НПИ, 1984. – С. 3-10.
31. Битюцкая Л.А., Соколов Ю.В. Способ получения гальванических фрактальных покрытий железа // Патент РФ № 2297474, 2007. Бюл. № 11.
32. Lowrie C.F. Iron Plating / Lowrie C.F. // Metal Finishing. – 2000. – V. 98, № 1. – P. 266-269.
33. Schlesinger M. Modern Electroplating, 5th Edition / Schlesinger M., Paunovic M. – New York City: Wiley, 2011. – 736 p.
34. Гальванотехника. Справочник. / Под ред. А.М. Гинберга. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
35. Петров Ю.Н. Гальванические покрытия при восстановлении деталей / Петров Ю.Н. – М.: Машгиз, 1965. – 158 с.
36. Алимов В.И. Структура и свойства железных покрытий на стальных деталях / Алимов В.И., Уманская И.А., Георгиаду М.В. // Научные труды ДонНТУ, Металлургия, 2011. – Вып. 12 (177). – С. 78-82.
37. Копылов Ю.Р. Структура и свойства восстановленного слоя при гальваномеханическом осталивании / Копылов Ю.Р., Горожанкина О.В., Гадалов В.Н. и др. // Известия Юго-Западного государственного университета. – 2013. – № 3 (48). – С. 151-156.
38. Рыбковский В.Я. Исследование влияния тонкой структуры на некоторые физико-механические свойства электролитического железа: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Новочеркасск, 1970. – 16 с.
39. Гамбург Ю.Д. Теория и практика электроосаждения металлов / Гамбург Ю.Д., Зангари Дж. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. – 438 с.
40. Агеев В.Н. Взаимодействие водорода с металлами / Агеев В.Н. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
41. Богомолов С.А. Восстановление и поверхностное упрочнение стальных деталей электролитическими сплавами на основе железа: дис...канд. техн. наук. – Курск, 2014. – 226 с.
42. Пархоменко В.Д. Железнение деталей сельскохозяйственной техники периодическим током с регулируемой длительностью прямого и обратного импульсов: дис...канд. техн. наук. – Балашиха, 1993. – 153 с.
43. Озеров А.М. Нестационарный электролиз / Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А. – Волгоград: Нижне-Волжское книжное издательство, 1972. – 162 с.
44. Шульгин Л.П. Электрохимические



процессы на переменном токе / Шульгин Л.П. – Л.: Наука, 1974. – 70 с.

45. Образцов С.В., Гусельникова О.В. Способ нанесения покрытий из железа и его сплавов // Патент РФ № 2046155, 1992. Бюл. № 29.

46. Костин Н.А., Михайленко Ю.В. Способ электролитического железнения в хлористых электролитах // Патент СССР № 1820921, 1990. Бюл. № 41.

47. Костин Н.А. Импульсный электролиз / Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.

48. Федотьев Н.П. Электролитические сплавы / Федотьев Н.П., Бибииков Н.Н., Вячеславов П.Н., Грилихес С.Я. – М.: Машгиз, 1962 – 100 с.

49. Мамаев В.И. Никелирование / Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.

50. Поветкин В.В., Ковенский И.М., Корешкова Е.В. Электролит для осаждения сплава железо-хром // Патент РФ № 2248415, 2005. Бюл. № 8.

51. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-фосфор // Патент РФ № 2164560, 2001. Бюл. № 9.

52. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-титан // Патент РФ № 2230139, 2004. Бюл. № 16.

53. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-вольфрам // Патент РФ № 2192509, 2002. Бюл. № 31.

54. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н. Способ электролитического осаждения сплава железо-молибден // Патент РФ № 2174163, 2001. Бюл. № 27.

55. Серебровский В.И., Серебровская Л.Н., Серебровский В.В. Способ электролитического осаждения сплава железо-ванадий // Патент РФ № 2231578, 2004. Бюл. № 18.

References

1. Petrov, Yu. N., Gurianov, G. V., & Bobanova, Zh. I. (1990). *Iron plating*. Kishenev: Shtinnitsa. (in Russ.).

2. Fedotiev, P. P. (1933). *Electrolysis in metallurgy*. Leningrad: Goskhimizdat. (In Russ.).

3. Shluger, M. A., Tokk, L. D. (1985). *Galvanic coatings in mechanical engineering*. Reference book. Moscow: Mashinostroenie. (In Russ.).

4. Melkov, M. P., Shvetsov, A. N., & Melkova, I. M. (1982). *Remanufacturing of car parts by hard iron*. Moscow: Transport. (In Russ.).

5. Gamburg, Yu. D. (2006). *Galvanic coatings*. Reference book. Moscow: Tehnosfera. (In Russ.).

6. Levinzon, A. M. (1983). *Electrodeposition of iron-group metals*. Leningrad: Mashinostroenie. (In Russ.).

7. Kudryavtsev, N. T., Pshiluski, Ya. B., & Tsybul'skaya, E. D. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 149656). State committee of USSR for inventions and discoveries.

8. Voronitsyn, I. S., Tkachenko, V. K. (1965). *Electrolyte for iron plating at room temperature*. (USSR Patent No. 168576). State committee of USSR for inventions and discoveries.

9. Fomichev, V. T., Fedorov, F. S. (2010). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2379381). Federal Institute of Industrial Property.

10. Solovev, N. A. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 731388). State committee of USSR for inventions and discoveries.

11. Lukomsky, Yu. Ya., Shehanov, R. F. (1997). *Electrolyte for preliminary iron plating*. (Russian Patent No. 2088700). Federal Institute of Industrial Property.

12. Shafershtein, I. Ya., Pulatov, A., & Petrov, Yu. N. (1961). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 670272). State committee of USSR for inventions and discoveries.

13. Kudryavtsev, N. T., Pshiluski, Ya. B., & Tsybul'skaya, E. D. (1962). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 737136). State committee of USSR for inventions and discoveries.

14. Gurianov, G. V., Ivashkin, Yu. A. (2011). *Method of formation of wear resistant galvanic coatings*. (Russian Patent No. 2416679). Federal Institute of Industrial Property.

15. Mamakina, Z. S., Filippovich, E. P. (1992). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 1781327). Federal Institute of Industrial Property.

16. Melkov, M. P., Namakonov, B. V.



- (1969). Method of iron plating. (USSR Patent No. 1210171). State committee of USSR for inventions and discoveries.
17. Aliev, Z. M., Gasanaliev, A. M., & Gamataeva, B. Yu. (2009). *Electrolytes for iron plating*. (Russian Patent No. 2349684). Federal Institute of Industrial Property.
18. Kudryavtsev, N. T., Loseva, E. I., & Tsupak, T. E. (1981). *Electrolyte for iron plating*. (USSR Patent No. 2799674). State committee of USSR for inventions and discoveries.
19. Vurdikhanov, V. R., Kudryavtseva, I. D., & Turoverova, E. N. (1998). *Electrolyte for electrodeposition of iron coatings*. (Russian Patent No. 2110622). Federal Institute of Industrial Property.
20. Tsudikov, M. A., Gaydamachenko, D. M. (1999). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2142026). Federal Institute of Industrial Property.
21. Lashas, A. A., Vystrelkov, I. N. (1964). *Method of iron plating*. (USSR Patent No. 166864). State committee of USSR for inventions and discoveries.
22. Vystrelkov, I. N., Lashas, A. A. (1966). *Method of iron plating*. (USSR Patent No. 186842). State committee of USSR for inventions and discoveries.
23. Nazarenko, A. A., Shilov, P. M. (1964). *Method of iron plating of steel parts at hot chlorine bathes*. (USSR Patent No. 167113). State committee of USSR for inventions and discoveries.
24. Kudryavtseva, I. D. (1997). *Electrolyte for electrodeposition of iron coatings*. (Russian Patent No. 2082834). Federal Institute of Industrial Property.
25. Baymakov, Yu. V. (1939). *Electrolysis in metallurgy*. v. 1. Moscow, Leningrad: Metallurgizdat. (In Russ.).
26. Bobanova, Zh. I. Bologna, O. A. & Gerbelu, N. V. (2005). Electrodeposition of iron from electrolytes containing organic additives. *Elektronnaya obrabotka materialov* (Electronic processing of materials), (5), 10-19. (In Russ.).
27. Berezin, N. B. Gudin, N. V., & Filippova, A. G. (2006). *Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solution of coordination complexes*. Kazan: KGTU. (In Russ.).
28. Smirnova, T. G. (1963). *Study of processes of electroplating of iron and iron–chromium alloy from sulfuric acid electrolytes in the presence of aminoacetic acid*. Extended abstract Ph.D. dissertation, Moscow University of Chemical Technology, Moscow. (In Russ.).
29. Ivanov, E. I., Ivanova, T. A. (1997). *Electrolyte for iron plating*. (Russian Patent No. 2094541). Federal Institute of Industrial Property.
30. Kudryavtseva, I. D. (1984). High–performance electrolytes characterized by participation of compounds of electroplated metal in discharge of colloid and fine suspension systems. *Teoria i praktika galvanopokrytiy iz kolloidnyh sistem netoksichnyh elektrolitov* (Theory and practice of electroplated coatings from colloid systems and nontoxic electrolytes). Novochoerkassk: RIO NPI, 3-10. (In Russ.).
31. Bityutskaya, L. A. Sokolov, Yu. V. (2007). *Method of production of galvanic fractal iron coatings*. (Russian Patent No. 2297474). Federal Institute of Industrial Property.
32. Lowrie, C. F. (2000). Iron Plating. *Metal Finishing*, 98(1), 266-269.
33. Schlesinger, M., Paunovic, M. (2011). *Modern Electroplating*, 5th Edition. New York City: Wiley.
34. Ginberg, A. M. (1987). *Electroplating*. Reference book. Moscow: Metallurgia. (In Russ.).
35. Petrov, Yu. N. (1965). *Galvanic coatings for remanufacturing of parts*. Moscow: Mashgiz. (In Russ.).
36. Alimov, V. I., Umanskaya, I. A., Georgiadu, M. V. (2011). Structure and properties of iron coatings on steel parts. *Nauchnye trudy DonNTU, Metallurgia* (Scientific works of Donetsk National Technical Institute, Metallurgy), 12 (177), 78-82. (In Russ.).
37. Kopylov, Yu. R., Gorozhankina, O. V., & Gadalov, V. N. (2013). Structure and properties of the reduced layer in electrochemical steel honing. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta* (Journal Proceedings of the Southwest State University, 3(48), 151-156. (In Russ.).
38. Rybkovsky, V. Ya. (1970). *Study of fine structure effect on some physic-mechanical properties of electrolytic iron*. Extended abstract Ph.D. dissertation, Novochoerkassk Polytechnical University, Novochoerkassk. (In Russ.).
39. Gamburg, Yu. D., Zangari, G. (2016). *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*.



Moscow: Binom. Laboratoria Znaniy (In Russ.).
40. Ageev, V. N. (1987). *Hydrogen interaction with metals*. Moscow: Nauka. (In Russ.).

41. Bogomolov, S. A. (2014). *Remanufacturing and surface hardening of steel parts by iron-based electrolytic alloys*. Ph.D. dissertation, Kursk State University, Kursk. (In Russ.).

42. Parchomenko, V. D. (1993) *Iron plating of components of agricultural equipment using periodical current with regulated duration of direct and back pulses*. Ph.D. dissertation, Balashiha agricultural university, Balashiha. (In Russ.).

43. Ozerov, A. M., Krivtsov, A. K., & Khamaev, V. A. (1972). *Nonsteady-state electrolysis*. Volgograd: Nizhne-Volzhskoe izdatelstvo. (In Russ.).

44. Shulgin, L. P. (1974). *Alternating current electrochemical processes*. Leningrad: Nauka. (In Russ.).

45. Obraztsov, S. V., Gusel'nikova, O. V. (1992). *Method of iron and iron alloys plating*. (Russian Patent No 2046155). Federal Institute of Industrial Property.

46. Kostin, N. A., Mikhailenko, Yu. V. (1990). *Method of iron plating from chlorine bathes*. (USSR Patent No 1820921).

47. Kostin, N. A., Kublanovskiy, V. S., & Zabludovskiy, V. A. (1989). *Impulse electrolysis*. Kiev: Naukova dumka. (In Russ.).

48. Fedotev, N. P., Bibikov, N. N., & Vyacheslavov, P. N. (1962) *Electrolytical alloys*. Moscow: Mashgiz. (In Russ.).

49. Mamayev, V. I., Kudryavtsev, V. N. (2014). *Nickel plating*. Moscow: RHTU. (In Russ.).

50. Povetkin, V. V. (2005). *Electrolyte for iron-chromium alloy plating*. (Russian Patent No 2248415). Federal Institute of Industrial Property.

51. Serebrovskiy V. I., Serebrovskaya, L. N. (2001). *Method of iron-phosphorus alloy plating*. (Russian Patent No 2164560). Federal Institute of Industrial Property.

52. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2004). *Method of iron-titanium alloy plating*. (Russian Patent No 2230139). Federal Institute of Industrial Property.

53. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2002). *Method of iron-tungsten alloy plating*. (Russian Patent No 2192509). Federal Institute of Industrial Property.

54. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N. (2001). *Method of iron-molybdenum alloy plating*. (Russian Patent No 2192509). Federal Institute of Industrial Property.

55. Serebrovskiy, V. I., Serebrovskaya, L. N., & Serebrovskiy, V. V. (2004). *Method of iron-vanadium alloy plating*. (Russian Patent No. 2231578). Federal Institute of Industrial Property.

Информация об авторах

Бусько Владимир Иосифович, к.т.н., ведущий инженер, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская Федерация

Жуликов Владимир Владимирович, к.х.н., н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Vladimir I. Bus'ko, Ph.D. in Technical Sciences, researcher, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russian Federation

Vladimir V. Zhulikov, Ph.D. in Chemistry, researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russian Federation

КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ «IPC-CorrMeter» новое программное обеспечение и оборудование

Программное обеспечение «IPC-CorrMeter» (ПО) на базе потенциостатов серии IPC предназначено для коррозионного контроля металлов, сплавов, определения коррозионности водных и водно-органических сред и оценки эффективности ингибиторов коррозии, металлических, конверсионных, металлонаполненных, CVD, PVD, тонких ЛКП, средств временной противокоррозионной защиты. ПО может применяться в научных и учебных организациях, на предприятиях энергетики, нефтяной, газовой, химической, металлургической, горнодобывающей, пищевой, лакокрасочной промышленности, машино- и приборостроения, гальванотехники, коммунального хозяйства.

ПРЕИМУЩЕСТВА

- функция автоматического коррозиметра и потенциостата IPC «2 в 1», экономичность;
- определение скоростей общей (K_n), питтинговой коррозии (P), потенциала коррозии (E_{corr}) и контактных токов (I);
- методики поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии, хроноамперометрии, вольтамперометрии в одном приборе;
- компенсация омического сопротивления среды;
- непревзойденный диапазон скоростей коррозии – от 1 нм/год до 1 м/год !
- оперативная память коррозиметра «IPC-CorrMeter» – практически не ограничена, определяется только объемом жесткого диска !
- малые габариты прибора – на базе «IPC-Micro»;
- комбинированное питание (от аккумулятора 60 А·ч, 12 В или от сети переменного тока с адаптером) обеспечивает возможность автономной работы до 28 сут;
- возможности проведения коррозионных измерений на крупногабаритных изделиях, например, емкостях, трубах, буровых насосах при гидроиспытаниях, сваях;
- регистрация и обработка получаемых данных на персональных компьютерах;
- разработка датчиков для конкретных условий применения (систем ГВС, водно-органических охлаждающих жидкостей, водооборотных систем, повышенных температур и давлений (до 20 атм));
- консультации и техподдержка от разработчиков ПО, приборов, методик измерений, датчиков коррозии.



КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ
«IPC-CorrMeter» с переходником и датчиком ДТФ-ЗЛ при измерениях коррозионных показателей



ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (на базе «IPC-Micro»)

- скорость общей и питтинговой коррозии (K_p и P).....0,0001...62500 мкм/год;
- электродные потенциалы (E_{cor})..... ± 2500 мВ (0,01 мВ);
- сила постоянного тока (I)..... ± 10000 мкА (0,001мкА);
- время установки рабочего режима.....не более 5 мин;
- рабочие температуры:
 - IPC.....0...40 °С;
 - датчиков ДТФ-2 (3).....- 50...+100 °С;
- режим работы.....двух-трехэлектродный;
- продолжительность непрерывной работы от аккумулятора 60 А·ч.....до 28 сут;
- габаритные размеры комплекта, мм, не более.....200×100×30.

КОНТАКТЫ:

- По методикам использования программы IPC-Corr-Meter и проведению коррозионного мониторинга, способам коррозионных измерений, изготовлению и конструкции коррозионных датчиков ДТФ-2, ДТФ-3 и др.: **Н.Г. Ануфриев**, +7(926)758-96-30, e-mail: anufrievng@mail.ru
- По применению программного обеспечения IPC-Corr-Meter, работе и обслуживанию потенциостатов серии IPC: **В.Э Касаткин**, e-mail: vadim_kasatkin@mail.ru
- Потенциостаты, датчики, переходники изготавливаются по специальному заказу для конкретных условий применения прибора. Срок поставки прибора и датчиков – не более 1 мес. со дня заказа.

Поставки: **Д.Н. Ануфриев**, +7(925)411-60-64, e-mail: 4116064@mail.ru



СЕРТИФИКАЦИЯ

Сертификаты и паспорта безопасности, выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации в I квартале 2021 г.

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты	
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий окислительный NG OB-2
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Брейкер жидкий окислительный NG OB-3
АО «НГ Кемикалз», г. Москва	Ингибитор кислотной коррозии NG ACI-1
ООО «НГ Кемикалз», г. Москва	Реагент-деэмульгатор NG NE-2
ООО ПО «СанТермо», Свердловская обл., г. Екатеринбург	Компенсаторы сильфонные и компенсационные устройства
ЗАО «СТУ», г. Москва	Теплоизоляционные конструкции СТУ-В (РТИ)
ООО «ПК «Теплопай», г. Казань	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО « НПГ Мариленд-Бел», Республика Беларусь, Гомельская обл., г. Буда-Кошелево	Сильфоны; компенсаторы сильфонные металлические, типы: осевой, угловой, сдвиговой, универсальный, разгруженный, стартовый; сильфонные компенсирующие устройства, типа: СКУМ.М, СКУ.ППУ, СКУ.ППМ
Технические условия	
ИООО «Саллинг Пласт Продакшн Орша», Республика Беларусь, Витебская область, г. Орша	Муфты термоусадочные полиэтиленовые для изоляции стыков трубопроводов