



Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в II Конференции **«Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов»**, посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов, члена-корреспондента РАН **Ю.М. Полукарова**. Ю.М. Полукаров на протяжении многих лет был членом редакционной коллегии журнала «Практика противокоррозионной защиты». Конференция пройдет 15-16 октября 2020 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.



Ю.М. Полукаров

Основные направления работы конференции

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
3. Защита металлов и обработка поверхности.
4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ (www.elibrary.ru). Авторам докладов, по решению Программного комитета, будет предложена публикация расширенных материалов докладов в профильных журналах.

С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте www.polukarov.lsp.ru, где уже открыта регистрация участников.

Оргкомитет конференции



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 25 № 3 2020 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

Каталог «НТИ»

– индекс 67120

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

ЩЕРБИНА 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 25 Issue 3 2020

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

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

**“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009
“STI” Catalogue
– indices 67120**

**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:

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

О.Г. Примин

Оценка эффективности и прочностных характеристик защитного покрытия трубопроводов Scotchkote® 2400..... 7

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.Н. Урядникова, Н.В. Шель, Л.Г. Князева, О.В. Алехина

Электрохимическое исследование защиты углеродистой стали супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой влажности и наличия в воздухе стимуляторов коррозии..... 17

С.М. Пашаева

Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора коррозии в присутствии СРБ..... 27

М.А. Дунашева, М.С. Липкин, А.Ю. Хомченко, Н.В. Тарасова, В.А. Богданченко, Д.А. Рукавицын, В.Г. Тесля

Модифицирование поверхности ферросилидовых сплавов для анодных заземлителей..... 38

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

С.В. Кузнецов, Я.Г. Авдеев, О.В. Дерябина, О.О. Тупицкий

Исследование накопления легирующих элементов (Mn, Ni, Mo) на поверхности высоколегированной стали в кислой среде..... 46

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ

Н.Г. Ануфриев, В.Э. Касаткин

Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии IPC..... 52

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 64



Contents:

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

O.G. Primin

| | |
|---|----------|
| Evaluation of the effectiveness and strength characteristics of Scotchkote® 2400 pipe coating..... | 7 |
|---|----------|

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, M.N. Uryadnikova, N.V. Shel, L.G. Knyazeva,
O.V. Alyokhina

| | |
|--|-----------|
| Electrochemical study of carbon steel protection with a superhydrophobic coating under conditions of 100% humidity and the presence of corrosion stimulants in the air..... | 17 |
|--|-----------|

S.M. Pashaeva

| | |
|--|-----------|
| Bactericidal properties of a combined corrosion inhibitor in the presence of SRB..... | 27 |
|--|-----------|

M.A. Dunasheva, M.S. Lipkin, A.Y. Khomchenko, N.V. Tarasova, V.A. Bogdanchenko,
D.A. Rukavitsyn, V.G. Teslya

| | |
|---|-----------|
| Surface modification of ferrosilide alloys for anode earthing..... | 38 |
|---|-----------|

CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION – GENERAL ISSUE

S.V. Kuznetsov, Ya.G. Avdeev, O.V. Deryabina, O.O. Tupitskiy

| | |
|--|-----------|
| Organic corrosion inhibitors steel (analytical review of publications)..... | 46 |
|--|-----------|

DEVICES AND METHODS CORROSION CONTROL

N.G. Anufriev, V.E. Kasatkin

| | |
|---|-----------|
| New software for corrosion research based on IPC series potentiostats..... | 52 |
|---|-----------|

| | |
|----------------------------------|-----------|
| <u>SERTIFICATION</u>..... | 64 |
|----------------------------------|-----------|



Подписка на 2021 год начинается!

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;
- ▶ каталог «Издания органов научно-технической информации»
– индекс 67120

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.

www.corrosion-protection.ru

Уважаемые коллеги!

В ответ на Ваши просьбы мы открываем бесплатный доступ к архивным выпускам нашего журнала.

Электронные версии публикаций доступны на официальном сайте журнала.

Ваша редколлегия





doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-1.

Оценка эффективности и прочностных характеристик защитного покрытия трубопроводов Scotchkote® 2400

О.Г. Примин

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет,
АО «МосводоканалНИИпроект»,
РФ, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26

e-mail: tepper2007@yandex.ru

Аннотация. Статья посвящена актуальной на сегодняшний день проблеме восстановления требуемой работоспособности водопроводных трубопроводов централизованных систем водоснабжения. Отмечена эффективность использования бестраншейных технологий ремонта труб. В статье анализируются результаты экспериментов по определению прочностных характеристик защитного антикоррозионного покрытия труб Scotchkote® 2400, которые проводились в лаборатории кафедры Водоснабжения и водоотведения Московского государственного строительного университета на испытательной электромеханической разрывной машине Instron 3345. Показана эффективность защитного покрытия Scotchkote® 2400 для восстановления и улучшения прочностных и гидравлических характеристик изношенных водопроводных трубопроводов. Автор приходит к выводу, что защитное покрытие Scotchkote® 2400 является весомой альтернативой цементно-песчаным и другим внутренним покрытиям, так как во многих отношениях превосходит их благодаря возможности кольматации свищей большого диаметра, высокой износостойкости, гладкой поверхности, способности выдерживать повышенные гидравлические давления, не перекрывать сервисные отводы и незначительно уменьшать диаметр восстанавливаемых трубопроводов. На основе выполненных исследований представлены сравнительные характеристики технологии напыления защитного покрытия Scotchkote® 2400 с основными методами бестраншейной реконструкции трубопроводов. Приведена математическая обработка результатов экспериментальных исследований физико-механических характеристик покрытия Scotchkote® 2400. В результате исследований получены и рекомендованы расчётные значения толщин защитного покрытия для случаев частично изношенного и полностью изношенного трубопровода.

Ключевые слова: защитное покрытие, трубопровод, коррозия, технология, прочность, расчет.

Для цитирования: Примин О.Г. Оценка эффективности и прочностных характеристик защитного покрытия трубопроводов Scotchkote® 2400 // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 7-16. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-1.

Статья получена: 11.02.2020, опубликована 01.09.2020.

Evaluation of the effectiveness and strength characteristics of Scotchkote® 2400 pipe coating

O.G. Primin

«MosvodokanalNIIPROJECT», JSC, Moscow State (National Research),
University of Civil Engineering,
26, Yaroslavl'skoe Hwy., Moscow, 129337, Russian Federation

e-mail: tepper2007@yandex.ru

Abstract. The article is concerned with the current problem of restoring the required performance of water pipelines of public water supply systems. The effectiveness of using trenchless pipe rehabilitation technologies is noted. The article analyzes the results of the experiments for determining the strength characteristics of Scotchkote® 2400 protective corrosion resistant coating of pipes that were carried out in the laboratory of the Water Supply and Sanitation Department of the Moscow State University of Civil Engineering with Instron 3345 electromechanical tensile testing machine. The effectiveness of Scotchkote® 2400 protective coating relative to restoring and improving the strength and hydraulic characteristics of worn water pipelines was shown. The author comes to the conclusion that Scotchkote® 2400 protective coating is a substantial alternative to cement-sand and other internal coatings, since in many respects it surpasses them owing to the ability of colmatage sealing of large diameter holes; high wear resistance; smooth surface; ability to endure high hydraulic pressures. The coating does not overlap service connections and slightly reduces the diameter of the restored pipelines. Based on the studies, comparative characteristics of Scotchkote® 2400 protective coating spraying technology with the basic methods of trenchless pipeline reconstruction are presented. Mathematical processing of the results of experimental studies of the physicomachanical characteristics of Scotchkote®

2400 coating is given. As a result of the studies, the calculated values of the protective coating thicknesses for partially worn and completely worn out pipelines are obtained and recommended.

Keywords: coating, pipeline, corrosion, technology, strength, calculation.

For citation: Primin, O. G. (2020). Evaluation of the effectiveness and strength characteristics of Scotchkote® 2400 pipe coating. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-1.

Received: February 11, 2020. Published: September 01, 2020.

Введение

В последние десятилетия в сфере строительства, ремонта и реконструкции городских коммунальных систем водоснабжения и водоотведения появилось новое перспективное направление, получившее название бестраншейной технологии [1, 2].

Это направление является весомой альтернативой открытому способу строительства, ремонта и реконструкции подземных трубопроводов любого назначения, так как почти по всем параметрам (экономичности, оперативности, экологичности и другим) превосходит его [3, 4].

К новым эффективным внутренним защитным покрытиям для реконструкции трубопроводов относится покрытие Scotchkote® 2400. Покрытие Scotchkote® 2400 представляет собой быстроотверждаемый двухкомпонентный полимерный материал на основе полимочевины, наносимый на внутреннюю поверхность трубопровода с помощью специализированного оборудования методом центробежного напыления. Покрытие может наноситься на водопроводные трубы, транспортирующие питьевую или техническую воду. Материал труб – сталь, серый чугун, высокопрочный чугун с шаровидным графитом, поливинилхлорид, асбестоцемент.

Технология нанесения покрытия

В полевых условиях установку для нанесения покрытия Scotchkote® 2400 располагают у входа в приемный котлован, откуда запускают составной шланг в трубу, который при помощи лебедки и кабеля затягивается в котлован запуска. На выходе присоединяется смешивающий блок, шланг статического миксера и распыляющая головка.

Для обеспечения необходимой толщины напыления затягивание шланга происходит с контролируемой скоростью, которая связана с объёмом прокачки материала. Процесс продолжается до полного выхода распыляющей головки из трубы приемного

котлована. По прошествии времени, необходимого для застывания (не менее 10 минут), производится видеоинспекция, целью которой является проверка качества нанесенного покрытия, выявление дефектов покрытия и их устранения в течение 3...5 час. Далее проводится промывка и дезинфекция трубопровода.

Покрытие Scotchkote® 2400 позволяет обеспечить восстановление и улучшение прочностных и гидравлических характеристик изношенных трубопроводов, сохранить свойства транспортируемой воды, обеспечить требуемый уровень надежности трубопроводов и способствовать снижению их аварийности, уменьшить негативные последствия ремонтных работ на окружающую природную среду.

В табл. 1 представлены основные физические характеристики материала покрытия Scotchkote® 2400 в отвержденном состоянии.

Уникальные свойства материала в сочетании с бестраншейным процессом центробежного нанесения покрытия позволяют эффективно ремонтировать существующую инженерную инфраструктуру города, восстанавливая исходные внутренние диаметры труб, увеличивая расход воды по трубопроводу, сокращая до минимума потери воды и помогая предотвратить дальнейшую общую и точечную коррозию. При соблюдении требуемых расчетных значений толщины покрытия и заглубления трубопровода, защитное покрытие Scotchkote® 2400 удовлетворяет требованиям стандарта ASTM F 1216-09 к свойствам материала по истечении 50 лет эксплуатации [6].

Возможность восстановления подачи воды в течение 90 минут с момента нанесения материала позволяет возобновить эксплуатацию в тот же день, что обеспечивает общее снижение затрат и сводит к минимуму продолжительность перебоев в подаче воды потребителям, помехам дорожному движению. Длительный и успеш-

ный опыт применения полимерного покрытия на значительном количестве объектов реконструкции трубопроводов за рубежом способствует широкому внедрению его в российских условиях для восстановления напорных сетей систем водоснабжения [7].

Для реализации на практике передовой технологии нанесения защитного покрытия Scotchkote® 2400 в России необходимо проведение исследований по особенностям его применения для защиты водонесущих трубопроводов городов и поселений России, которые характеризуются значительным износом.

Технология Scotchkote® 2400 применяется либо для создания антикоррозионного барьера, либо толстослойной коррозионно-стойкой системы, которая восстанавливает внутреннюю поверхность трубопровода водопроводной сети и его прочностные характеристики (конструкционную целостность) и обеспечивает:

– сохранение качества транспортируемой воды путем нанесения защитного слоя покрытия, соответствующего установленным санитарно-эпидемиологическим требованиям Роспотребнадзора РФ, на внутреннюю поверхность старого трубопровода;

Таблица 1. Основные физические характеристики материала покрытия Scotchkote® 2400 в отвержденном состоянии

Table 1. Key physical characteristics of the cured Scotchkote® 2400 coating material

| Физические характеристики / Physical characteristics | Значение / Value |
|---|--|
| Летучие органические соединения (в смешанном состоянии) / Volatile Organic Compounds (Mixed) | 0 г/л / 0 g/l |
| Наличие Бисфенола А / Presence of Bisphenol A | Нет / No |
| Предел прочности при растяжении / Tensile strength | 39 МПа / 39 MPa |
| Удлинение при растяжении / Extension elongation | 5% |
| Прочность на изгиб / Bending strength | 58 МПа / 58 MPa |
| Модуль изгиба / Bending modulus | 3620 МПа / 3620 MPa |
| Кратковременное гидравлическое давление разрыва / Short-term hydraulic burst pressure | 1,41 МПа / 1,41 MPa |
| Твердость / Hardness | 87 по шкале Шора D / 87 by Shore |
| Прочность на удар, при толщине покрытия 1,7 мм / Impact strength, with a coating thickness of 1.7 mm | 17 Джоулей / 17 Joules |
| Прочность на удар, при толщине покрытия 6 мм / Impact strength, with a coating thickness of 6 mm | 33 Джоулей / 33 Joules |
| Сопротивление истиранию / Abrasion resistance | Потеря массы 193 мг за 1000 циклов / Weight loss 193 mg per 1000 cycles |
| Температура стеклования / Glass transition temperature | 96 °C |
| Влагопоглощение / Moisture absorption | 1,31 % (21 день) / 1,31 % (21days) |

– сохранение (улучшение) гидравлических характеристик трубопроводной сети путем уменьшения удельного сопротивления и коэффициента шероховатости внутренней поверхности восстанавливаемых трубопроводов при нанесении покрытия.

Типы применения покрытия Scotchkote® 2400:

- конструкционное;
- барьерное антикоррозионное.

В случае применения покрытия в качестве конструкционного, получаемое покрытие обладает следующими характеристиками:

- длительная, до 50 лет, прочность на внутренний разрыв при максимально допустимом рабочем давлении ремонтируемой трубы;
- способность выдерживать динамические нагрузки и другие кратковременные воздействия, связанные с нагрузками внутреннего рабочего давления, нагрузками грунта, грунтовых вод, а также частичный вакуум, вызванный внезапным опорожнением трубопровода.

В табл. 2 представлены сравнительные характеристики технологии напыления покрытия Scotchkote® 2400 с основными методами бестраншейной реконструкции трубопроводов.

При выборе толщины слоя защитного покрытия для участка напорного водопроводного трубопровода необходимо выполнить прочностной расчет конструкции «трубопровод + покрытие» с учетом степени его изношенности, под которой условно принимается состояние «полностью» и «частично» изношенный участок трубопровода. Частично изношенная труба – труба, способная самостоятельно выдерживать все нагрузки (внутренние или внешние) в течение всего срока службы нанесённого покрытия. В данном случае труба может иметь смещенные соединения, трещины и следы коррозии. Более того, ремонтируемая труба должна выдерживать все нагрузки от грунта и временные нагрузки в течение предположительного остаточного срока службы трубопровода. Покрытие в этом случае должно выдерживать гидростатическое давление, вызванное утечками, а также внутреннее давление в местах заполнения пор.

Полностью изношенная труба – труба,

не способная самостоятельно выдерживать все нагрузки (внутренние или внешние) в течение всего срока службы нанесённого покрытия. Определяющим параметром для оценки расчетной толщины покрытия является напряжение изгиба вокруг свищевого отверстия, которое создается внутренним давлением, действующим на поверхность трубы.

В случае частично изношенного трубопровода для определения толщины слоя защитного покрытия используется формула (1):

$$t = \frac{D_0}{\left(\frac{5,33}{P_i} \left(\frac{D_0}{D_h} \right)^2 \frac{S_L}{N} \right)^{\frac{1}{2}} + 1}, \quad (1)$$

где t – толщина слоя защитного покрытия с учётом прочности на изгиб при прогнозируемом сроке эксплуатации трубопровода в диапазоне от 20 до 50 лет, мм;

S_L – длительная прочность на изгиб, МПа;

D_0 – диаметр трубы (в диапазоне от 100 до 610), мм;

D_h – диаметр сквозного свищевого отверстия в трубе, мм;

P_i – давление в трубе (в диапазоне от 0,4 до 1,2), МПа;

N – расчетный коэффициент запаса прочности (для значений $N = 1 \dots 2$).

Результаты расчета сравниваются с толщиной покрытия для частично изношенных самотечных трубопроводов и выбирается вариант с большей толщиной покрытия.

В случае полностью изношенного трубопровода для определения толщины слоя защитного покрытия используется формула (2):

$$t = \frac{D_0}{\left(\frac{2S_{tL}}{P_i N} \right) + 1}, \quad (2)$$

где t – толщина слоя защитного покрытия с учётом прочности на растяжение при прогнозируемом сроке эксплуатации трубопровода в диапазоне от 20 до 50 лет, мм;

S_{tL} – длительная прочность на растяжение, МПа;

D_0 – диаметр трубы (в диапазоне от 100 до 610), мм;

P_i – давление в трубе (в диапазоне от 0,4 до 1,2), МПа;

Таблица 2. Сравнительные характеристики технологии напыления покрытия Scotchkote® 2400

Table 2. Comparative characteristics of Scotchkote® 2400 coating spraying technology

| Сравнительные показатели покрытия / Comparative characteristics of the coating | Применение защитного полимерного рукава / Application of protective polymer liner | Нанесение цементно-песчаного покрытия (ЦПП) / Application of cement-sand coating (CSC) | Протаскивание гибкой сложенной (U-образной) трубы / Pulling flexible U-liner | Нанесение покрытия Scotchkote®2400 / Application of Scotchkote®2400 coating |
|---|--|---|---|--|
| Время ввода трубопровода в эксплуатацию / Time of the pipeline commissioning | 3...5 часов / 3...5 hours | 3...5 суток / 3...5 days | 5...11 часов / 5...11 hours | 1,5 час / 1,5 hour |
| Необходимость дополнительных материалов (вода, пар) и энергии для отверждения покрытия / Need in additional materials (water, steam) and energy for coating hardening | Да / Yes | Нет / No | Да / Yes | Нет / No |
| Необходимость переустановки боковых подключений / Need in reinstalling side connections | Да / Yes | Нет / No | Да / Yes | Нет / No |
| Способность перекрывать сквозные дефекты (свищи, трещины) / Ability to cover through defects (holes, cracks) | Да / Yes | Нет / No | Да / Yes | Да, до 5 мм, при большем размере применяется цементация и/или установка механических муфт, бандажей, пакеров / Yes, less than 5 mm, at larger dimensions cement grouting and/or installation of mechanical couplings, bandages, packers is used |
| Способность обеспечивать конструкционную целостность трубопровода / Ability to ensure the integrity of the pipeline | Да / Yes | Нет / No | Да / Yes | Да / Yes |
| Универсальность применения исходного продукта для трубопроводов различных диаметров / Versatility of applying the original product for pipelines of different diameter | Нет / No | Да / Yes | Нет / No | Да / Yes |



N – расчетный коэффициент запаса прочности (для значений $N = 1...2$).

Расчётные значения толщин покрытия Scotchkote® 2400 при частично и полностью изношенном трубопроводе приведены в табл. 3 и 4.

Методы и эксперименты

Экспериментальные исследования фи-

зико-механических свойств материала покрытия Scotchkote® 2400 проводились согласно актуальной методике, изложенной в ГОСТ 25.601-80, на испытательной электромеханической разрывной машине Instron 3345, рис. 1 [8].

В качестве подлежащих определению экспериментальным путём физико-механических характеристик материала покрытия

Таблица 3. Расчётные значения толщин покрытия Scotchkote® 2400 при частично изношенном трубопроводе

Table 3. Calculated values of the thickness of Scotchkote® 2400 coating in a partially worn pipeline

| | | | | | | |
|---|--|-----|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| Срок эксплуатации – 50 лет / Operating lifetime – 50 years | | | | | | |
| Коэффициент запаса: $K_{зан} = 2,0$ / Factor of safety: $K_{saf} = 2,0$ | | | | | | |
| Высота слоя грунта над трубопроводом: 1...3,4* м / Soil depth above the pipeline: 1...3,4* m | | | | | | |
| Диаметр сквозного отверстия в трубе (свища): 80 мм / Through-hole diameter in a pipe: 80 mm | | | | | | |
| Давление в трубопроводе, МПа / Pressure in the pipeline, МПа | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | -0,1 (вакуум) / -0,1 (vacuum) |
| Диаметр, мм / Diameter, mm | Минимальная требуемая толщина покрытия, мм / Minimum required coating thickness, mm | | | | | |
| 100 | 2,0 | 2,9 | 4,1 | 5,0 | 5,9 | 1,2 |
| 150 | 3,0 | 4,5 | 5,4 | 6,6 | 7,7 | 1,8 |
| 200 | 3,8 | 5,5 | 6,7 | 8,1 | 8,25**(1,8) | 2,5 |
| 250 | 4,4 | 6,0 | 7,5 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,5) | 2,9 |
| 300 | 4,8 | 6,5 | 8,1 | 8,25**(1,6) | 8,25**(1,3) | 3,4 |
| 360 | 5,0 | 6,8 | 8,25**(1,9) | 8,25**(1,5) | 8,25**(1,2) | 3,7 |
| 410 | 5,1 | 7,0 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,1) | 3,9 |
| 460 | 5,2 | 7,2 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,1) | 4,1 |
| 510 | 5,3 | 7,4 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,1) | 4,2 |
| 560 | 5,4 | 7,5 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,0) | 4,3 |
| 610 | 5,6 | 7,6 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,0) | 4,4 |

Примечания: / Notes:

*При глубинах залегания трубопровода выше указанного диапазона значений надежная работа покрытия на расчётный срок 50 лет не может быть обеспечена.
/ With the depths of the pipeline above the specified range of values, reliable operation of the coating for an estimated period of 50 years cannot be ensured.

**Для данных значений толщины покрытия Scotchkote® 2400 коэффициент запаса составляет: $1,0 < K_{зан} < 2,0$. В скобках указано фактическое значение коэффициента запаса для данных условий работы трубной конструкции.

/ For these values of Scotchkote® 2400 coating thickness the safety factor is: $1,0 < K_{saf} < 2,0$. The actual value of the safety factor for the given working conditions of the pipe structure is indicated in parentheses.

входили: максимальная приложенная на образец покрытия нагрузка (F , H), максимальное возникающее в образце покрытия напряжение (σ , МПа), максимальное удлинение образца покрытия (x , мм), максимальная продольная деформация образца покрытия (ε , мм/мм), а также диаграмма деформирования (графическая зависимость σ от ε).

Расчётными и аналитическими путями были получены физико-механические характеристики материала покрытия Scotchkote® 2400 с учётом его 50-летней эксплуатации. В их числе: максимальная разрывная прочность (σ_{50} , МПа); модуль Юнга (модуль упругости E_{50} , МПа); плотность (ρ , кг/м³); коэффициент Пуассона (ν); модуль сдвига (G_{50} , МПа); модуль объёмной

Таблица 4. Расчётные значения толщин покрытия Scotchkote® 2400 при полностью изношенном трубопроводе

Table 4. Calculated values of Scotchkote® 2400 coating thickness for completely worn pipelines

| | | | | | | |
|---|--|-------------|-------------|-------------|-------------|----------------------------------|
| Срок эксплуатации – 50 лет / Operating lifetime – 50 years | | | | | | |
| Коэффициент запаса: $K_{зан} = 2,0$ / Factor of safety: $K_{sa} = 2,0$ | | | | | | |
| Высота слоя грунта над трубопроводом: 1...3,4* м / Soil depth above the pipeline: 1...3,4* m | | | | | | |
| Давление в трубопроводе, МПа / Pressure in the pipeline, МПа | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1,0 | 1,2 | -0,1 (вакуум) / -0,1 (vacuum) |
| Диаметр, мм / Diameter, mm | Минимальная требуемая толщина покрытия, мм / Minimum required coating thickness, mm | | | | | |
| 100 | 3,6 | 3,9 | 4,4 | 5,1 | 5,9 | 2,7 |
| 150 | 4,1 | 4,8 | 5,6 | 6,6 | 7,7 | 2,9 |
| 200 | 4,5 | 5,6 | 6,7 | 8,1 | 8,25**(1,8) | 3,1 |
| 250 | 4,9 | 7,0 | 7,7 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,5) | 3,2 |
| 300 | 5,5 | 7,8 | 8,25**(1,7) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,2) | 3,4 |
| 360 | 6,3 | 8,25**(1,9) | 8,25**(1,4) | 8,25**(1,1) | - | 3,9 |
| 410 | 7,2 | 8,25**(1,6) | 8,25**(1,2) | - | - | 4,1 |
| 460 | 8,1 | 8,25**(1,5) | 8,25**(1,0) | - | - | 4,8 |
| 510 | 8,25**(1,8) | 8,25**(1,4) | - | - | - | 5,5 |
| 560 | 8,25**(1,6) | 8,25**(1,3) | - | - | - | 6,0 |
| 610 | 8,25**(1,5) | 8,25**(1,1) | - | - | - | 6,5 |

Примечания: / Notes

*При глубинах залегания трубопровода выше указанного диапазона значений надёжная работа покрытия на расчётный срок 50 лет не может быть обеспечена.

/ With the depths of the pipeline above the specified range of values, reliable operation of the coating for an estimated period of 50 years cannot be ensured.

**Для данных значений толщины покрытия Scotchkote® 2400 коэффициент запаса составляет: $1,0 < K_{зан} < 2,0$. В скобках указано фактическое значение коэффициента запаса для данных условий работы трубной конструкции.

/ For these values of Scotchkote® 2400 coating thickness the safety factor is: $1,0 < K_{saf} < 2,0$. The actual value of the safety factor for the given working conditions of the pipe structure is indicated in parentheses.



Рис. 1. Разрывная машина Instron 3345
Fig. 1. Instron 3345 tensile machine

упругости (K_{50} , МПа).

Результаты

Математическая обработка результатов исследования физико-механических характеристик покрытия Scotchkote® 2400

проводилась путём моделирования в автоматизированной компьютерной среде конечно-элементного анализа "Ansys". Данная автоматизированная система позволяет точно представить объект исследования, исходя из его геометрических характеристик и из физико-механических характеристик материалов исследуемого объекта [9].

Компьютерная модель трубной конструкции на основе Scotchkote® 2400 позволяет исследовать прочностные возможности данного защитного покрытия в ходе его 50-летней эксплуатации с учётом частичного или полного износа исходного трубопровода и работе покрытия Scotchkote® 2400 с восприятием различных нагрузок и воздействий.

В табл. 5 приведены исходные данные для моделирования прочностных возможностей трубной конструкции на основе покрытия Scotchkote® 2400 при его 50-летнем сроке эксплуатации.

Для оценки эффективности защитного покрытия Scotchkote® 2400 определялись следующие параметры:

Таблица 5. Исходные данные для моделирования прочностных возможностей трубной конструкции на основе покрытия Scotchkote® 2400

Table 5. Initial data for modeling the strength capabilities of a pipe structure based on Scotchkote® 2400 coating

| Наименование данных / Data name | Рассматриваемые значения / Considered values |
|--|--|
| Наружный диаметр покрытия, мм / Outer diameter of coating, mm | 100, 150, 200, 250, 300, 360, 410, 460, 510, 560, 610 |
| Толщина слоя покрытия, мм / Thickness of the coating layer, mm | ≤8,25 |
| Диаметр сквозного отверстия в трубе (свища), мм / Diameter of the through hole in the pipe, mm | 80 |
| Длина участка покрытия, мм / Length of the coating section, mm | 300 |
| Давление воды в трубе, МПа / Water pressure in the pipe, MPa | 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 |
| Высота слоя грунта над трубой, м / Depth of the soil layer above the pipe, m | 1...3,4 |
| Высота слоя грунтовых вод, м / Groundwater layer height, m | 1...3,4 |
| Влияние атмосферного давления при образовании вакуума в трубопроводе, МПа / The influence of atmospheric pressure during vacuum generation in the pipeline, MPa | 0,1 |

– максимальное эквивалентное напряжение σ_e , МПа, определяемое по формуле (3):

$$\sigma_e = \sqrt{\frac{1}{2}[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]}, \quad (3)$$

где $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – главные напряжения, МПа;
– коэффициент запаса K_{saf} (отношение максимальной разрывной прочности материала покрытия (σ_{50}) к возникающим в нём максимальным эквивалентным напряжениям (σ_e), определяемый по формуле (4):

$$K_{saf} = \frac{\sigma_{50}}{\sigma_e}, \quad (4)$$

где σ_{50} – разрывная прочность материала покрытия, МПа;

σ_1 – максимальное эквивалентное напряжение, МПа.

Выводы

1. Защитное покрытие Scotchkote® 2400 является весомой альтернативой цементно-песчаным и другим внутренним покрытиям, так как во многих отношениях превосходит их благодаря возможности кольматации свищей большого диаметра, высокой износостойкости, гладкой поверхности, способности выдерживать повышенные гидравлические давления, не перекрывать сервисные отводы и незначительно уменьшать диаметр восстанавливаемых трубопроводов.

2. Технология Scotchkote® 2400 применяется либо для создания антикоррозионного барьера, либо толстослойной коррозионно-стойкой системы, которая восстанавливает внутреннюю поверхность трубопровода водопроводной сети и его прочностные характеристики (конструкционную целостность) и обеспечивает:

– сохранение качества транспортируемой воды путем нанесения защитного слоя покрытия, соответствующего установленным санитарно-эпидемиологическим требованиям Роспотребнадзора РФ, на внутреннюю поверхность старого трубопровода;

– сохранение (улучшение) гидравлических характеристик трубопроводной сети путем уменьшения удельного сопротивления и коэффициента шероховатости внутренней поверхности восстанавливаемых трубопроводов при нанесении покрытия.

Литература

1. Храменков С.В., Примин О.Г., Орлов В.А. Реконструкция трубопроводных систем. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2008. – 125 с.

2. Орлов В.А., Михайлин А.В., Орлов Е.В. Технологии бестраншейной реновации трубопроводов. – М.: АСВ, 2011. – 213 с.

3. Mayer H. et al. Entscheidungshilfen für die Rehabilitation von Wasserrohrnetzen. – Bonn: DVWG Hinweis, 2015. – P. 23.

4. Burgard M. Rehabilitation de conduites par gainage interne // Eau Ind. Nuis. – 1989. – № 126. – P. 39-41.

5. Аверкеев И.А. Защитные покрытия как фактор обеспечения гидравлических и прочностных показателей водопроводных и водоотводящих трубопроводов: дис... канд. техн. наук. – М., 2013. – 190 с.

6. ASTM F 1216-16. Standard Practice for Rehabilitation of Existing Pipelines and Conduits by the Inversion and Curing of a Resin-Impregnated Tube. ASTM International. 2016.

7. Орлов В.А., Зоткин С.П., Хренов К.Е. Защитные покрытия как фактор обеспечения прочностных и гидравлических показателей восстанавливаемых трубопроводов // Вестник МГСУ. – 2015. – № 1. – С. 74-82.

8. ГОСТ 25.601-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов).

9. Саченков О.А., Саченков А.А., Большаков П.В., Герасимов О.В. Автоматизированное моделирование и расчёт конструкций в ANSYS: одномерные модели: учеб. Пособие. – Казань: Казан. ун-т, 2019. – 140 с.

References

1. Khramenkov, S. V., Primin, O. G., & Orlov, V. A. (2008). *Rehabilitation of pipeline systems*. Moscow: Association of Construction Higher Educational Establishments.

2. Orlov, V. A., Mikhailin, A. V., & Orlov, E. V. (2011). *Trenchless technologies of pipeline renovation*. – Moscow: ASV.

3. Mayer, H. et al. (2015). *Entscheidungshilfen für die Rehabilitation von Wasserrohrnetzen*. Bonn: DVWG Hinweis.

4. Burgard, M. (1989). Rehabilitation de conduites par gainage interne. *Eau. Ind. Nuis.* (126), 39-41.



5. Averkeev, I. A. (2013). *Protective coatings as a factor of ensuring the hydraulic and strength indicators of water supply and wastewater disposal pipelines*. Ph.D. dissertation. Moscow.

6. Standard Practice for Rehabilitation of Existing Pipelines and Conduits by the Inversion and Curing of a Resin-Impregnated Tube. ASTM International. *ASTM F 1216-16*.

7. Orlov, V. A., Zotkin, S. P., & Khrenov, K. E. (2015). Protective coatings as a factor of ensuring the strength and hydraulic indicators of the

pipelines under rehabilitation. *Vestnik MGSU*, (1), 74-82.

8. GOST 25.601-80. Calculations and strength tests. Methods of mechanical testing of composite materials with a polymer matrix (composites).

9. Sachenkov, O. A., Sachenkov, A. A., Bol'shakov, P. V., & Gerasimov, O. V. (2019). *Automated modeling and structural analysis in ANSYS: one-dimensional models: Study Guide*. Kazan: Kazan University.

Информация об авторах

Примин Олег Григорьевич, д.т.н., профессор, Московский государственный строительный университет, гл.н.с., АО «МосводоканалНИИпроект», г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Oleg G. Primin, Doctor of Technical Sciences, Professor, Moscow State University of Civil Engineering, principal researcher, "MosvodokanalNIIPROJECT" JSC, Moscow, Russian Federation

И.Е. Шпак, Л.Н. Ольшанская

Вода. Ее свойства и очистка

Объем издания: 13 п.л. (208 стр.)

Стоимость 320 руб.



Рассматриваются физические, химические, термодинамические свойства воды и основные требования, предъявляемые к ее качеству. Проанализированы способы очистки питьевой и сточных вод с использованием разнообразных схем и оборудования. Рассмотрено влияние различных факторов на эффективность процессов очистки и обобщены результаты практического применения основных методов.

Пособие предназначено для студентов специальностей «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Инженерная защита окружающей среды», «Экология», а также других экологических, технологических и технических специальностей. Может быть использовано инженерами-экологами промышленных предприятий; специалистами, работающими в комитетах по природопользованию, в санитарно-эпидемиологических центрах; научными работниками.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-2.

Электрохимическое исследование защиты углеродистой стали супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой влажности и наличия в воздухе стимуляторов коррозии

**В.И. Вигдорович^{1,3}, Л.Е. Цыганкова^{1,2}, М.Н. Урядникова², Н.В. Шель^{1,3},
Л.Г. Князева¹, О.В. Алехина^{1,2}**

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, РФ, 392000, г. Тамбов, Ново-рубужный пер., д. 8

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. 100%-ая влажность и наличие в воздухе таких стимуляторов коррозии, как CO_2 , NH_3 и H_2S , характерны для животноводческих помещений. В этих условиях на поверхности металлов формируется поверхностная фазовая пленка влаги, в которой растворяются указанные микропримеси воздуха и практически полностью гидратируются с образованием NH_4OH и кислот H_2CO_3 и H_2S . Методом потенциодинамической поляризации изучена коррозия и кинетика электродных процессов на стали с супергидрофобным покрытием в фоновом растворе $NaCl$ (используемом для обеспечения достаточной электропроводности), насыщенном попарно CO_2 и NH_3 , NH_3 и H_2S . Аналогичные исследования проведены с электродами без покрытия. Супергидрофобное покрытие получено на основе лазерного текстурирования поверхности с последующей гидрофобизацией фтороксисилоном (угол смачивания $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания $3 \pm 1^\circ$). Рассмотрено влияние продолжительности экспозиции электродов в растворе (0,25...168 ч) на кинетику электродных процессов и скорость коррозии стали. В присутствии продуктов растворения CO_2 и NH_3 скорость коррозии электрода с супергидрофобным покрытием на вторые и третьи сутки экспозиции примерно на порядок, а на четвертые и седьмые – более, чем на порядок, ниже, чем без покрытия. В течение всего времени пребывания электродов в растворе анодный процесс на супергидрофобном электроде заторможен по сравнению с незащищенным электродом. Среда, содержащая продукты растворения NH_3 и H_2S , оказывается более агрессивной, чем предыдущий раствор. Поэтому скорость коррозии и электродов без покрытия, и с покрытием здесь выше, чем в последнем. Скорость коррозии электродов с супергидрофобным покрытием в исследуемый период лишь в 1,5...2,5 раза ниже, чем электродов без покрытия. В течение первых суток экспозиции анодный процесс заторможен, а в последующие 144 часа, наоборот, облегчен по сравнению с незащищенным электродом. С учетом коррозионности хлоридного раствора проанализировано возможное влияние продуктов растворения агрессивных микропримесей воздуха в отсутствие фоновой соли.

Ключевые слова: сталь, супергидрофобное покрытие, угол смачивания, коррозия, влажность, аммиак, оксид углерода (IV), сероводород, потенциодинамическая поляризация.

Для цитирования: Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Урядникова М.Н., Шель Н.В., Князева Л.Г., Алехина О.В. Электрохимическое исследование защиты углеродистой стали супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой влажности и наличия в воздухе стимуляторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 17-26. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-2.

Статья получена: 21.02.2020, опубликована 01.09.2020.

Electrochemical study of carbon steel protection with a superhydrophobic coating under conditions of 100% humidity and the presence of corrosion stimulants in the air

**V.I. Vigdorovich^{1,3}, L.E. Tsygankova^{1,2}, M.N. Uryadnikova², N.V. Shel^{1,3},
L.G. Knyazeva¹, O.V. Alyokhina^{1,2}**

¹Institute of Use of Machinery and Oil Products,
28, Novo-Rubezhnyi 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. 100% humidity and the presence in the air of such corrosion stimulants as CO_2 , NH_3 and H_2S are characteristic of livestock buildings. Under these conditions, a surface phase film of moisture is formed on the surface of the metals in which the indicated micro-mixtures of air are dissolved and hydrated almost completely with the formation of NH_4OH and acids H_2CO_3 and H_2S . The potentiodynamic polarization method was used to study the corrosion and kinetics of electrode processes on steel with a superhydrophobic coating in a $NaCl$ background solution (used to provide sufficient electrical conductivity) saturated in pairs with CO_2 and NH_3 , NH_3 and H_2S . Similar studies were conducted with uncoated electrodes. Superhydrophobic coating was obtained on the basis of laser texturing of the surface with subsequent hydrophobization with fluoroxysilane (wetting angle $165 \pm 2^\circ$, rolling angle $3 \pm 1^\circ$). The influence of the duration of the exposure of the electrodes in solution (0,25...168 h) on the kinetics of electrode processes and the corrosion rate of steel is considered. In the presence of CO_2 and NH_3 dissolution products, the corrosion rate of an electrode with a superhydrophobic coating on the second and third days of exposure is about an order of magnitude, and on the fourth and seventh days it is more than an order of magnitude lower than without coating. During the entire time the electrodes are in solution, the anode process on the superhydrophobic electrode is inhibited compared to an unprotected electrode. The medium containing the dissolution products of NH_3 and H_2S is more aggressive than the previous solution. Therefore, the corrosion rate of the electrodes without coating and with a coating here is higher than in the latter one. The corrosion rate of electrodes with superhydrophobic coating in the study period is only 1,5...2,5 times lower than that of uncoated electrodes. During the first day of exposure, the anode process is inhibited, and in the next 144 hours, on the contrary, it is facilitated in comparison with an unprotected electrode. Taking into account the corrosivity of the chloride solution, the possible effect of the dissolution products of aggressive air micro-impurities in the absence of background salt was analyzed.

Keywords: steel, superhydrophobic coating, wetting angle, corrosion, humidity, ammonia, carbon dioxide, hydrogen sulfide, potentiodynamic polarization.

For citation: Vidorovich, V. I., Tsygankova, L. E., Uryadnikova, M. N., Shel, N. V., Knyazeva, L. G., & Alyokhina, O. V. (2020). Electrochemical study of carbon steel protection with a superhydrophobic coating under conditions of 100% humidity and the presence of corrosion stimulants in the air. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 17-26. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-2.

Received: February 21, 2020. Published: September 01, 2020.

Введение

100%-ая влажность и наличие в воздухе таких стимуляторов коррозии, как CO_2 , NH_3 и H_2S , характерны для животноводческих помещений. Ранее [1] была показана высокая эффективность летучего ингибитора коррозии (ЛИК) ИФХАН-114 при подавлении атмосферной коррозии углеродистой стали Ст3 в этих условиях. В [2] посредством поляризационных измерений дана качественная оценка ингибирующей способности ЛИК при атмосферной коррозии металлов. При проведении электрохимических измерений учитывается факт, что при 100%-ой влажности на поверхности металлов формируется поверхностная фазовая пленка влаги, в которой растворяются микропримеси воздуха NH_3 , CO_2 и H_2S и практически полностью гидратируются с образованием NH_4OH и кислот H_2CO_3 и H_2S . Взаимодействие кислот и основных продуктов их гидратации формально приводит к образованию солей слабых кислот и оснований – $(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_4)_2S$. Но в плёнке влаги они в молекулярной форме практически отсутствуют, так как почти нацело подвергаются гидролизу с

образованием исходных слабых кислот H_2S , H_2CO_3 и основания NH_4OH . Но для простоты в ряде случаев принято, что они существуют в солевой форме.

В последнее десятилетие интенсивно развиваются исследования, посвященные защитной эффективности гидрофобных и супергидрофобных покрытий на металлах [3-11]. Покрытия, повышающие угол смачивания водой до диапазона величин $\theta \geq 150^\circ$, считаются гидрофобными, а если $\theta = 165...170^\circ$ – супергидрофобными. Механизмы их действия рассмотрены в [12, 13]. Обычно защитная эффективность подобных покрытий изучается в нейтральной хлоридной среде (3%-ый раствор $NaCl$ или 3 M раствор KCl [13]). Скорость электрохимической коррозии определяется на основе поляризационных кривых. Возможность измерения поляризационных кривых на металлах с супергидрофобным покрытием свидетельствует, что контакт металлической поверхности с раствором электролита полностью не исключен. В связи с этим в ряде исследований утверждается, что гидрофобные и супергидрофобные поверхностные пленки

не являются сплошными и суммарная доля смоченной поверхности может достигать 10% [7, 14]. Именно в этих местах и возникает двойной электрический слой на границе металл / раствор, ответственный за протекание электрохимической коррозии.

Представляет интерес исследование защитных свойств супергидрофобных покрытий на стали Ст3 в средах, формирующихся на поверхности металла в условиях 100%-ой влажности и присутствия в воздухе углекислого газа, аммиака и сероводорода.

Целью настоящей работы является исследование методом потенциодинамической поляризации коррозионного и электрохимического поведения углеродистой стали с супергидрофобным покрытием в модельных средах, насыщенных указанными агрессивными компонентами воздуха.

Методика эксперимента

В качестве фонового электролита использовали раствор $NaCl$ (50 г/л). Влияние совместного присутствия в воздухе стимуляторов коррозии металлов NH_3 и CO_2 моделировали введением в фоновый раствор соли $(NH_4)_2CO_3$ (квалификации «ч.д.а.») в концентрации 400 мг/л. Моделирование совместного присутствия в воздухе NH_3 и H_2S осуществляли введением эквивалентных количеств Na_2S и NH_4Cl , соответствующих получению 400 мг/л $(NH_4)_2S$ (в связи с тем, что такая соль отсутствует). Это приводило в результате гидролиза ионов NH_4^+ и S^{2-} к образованию NH_4OH и H_2S , устойчивых в поверхностной фазовой пленке.

Супергидрофобное покрытие было нанесено в лаборатории поверхностных сил ИФХЭ РАН на образцы, впрессованные во фторопластовую оправу, с площадью рабочей поверхности, близкой к 0,5 см². Для получения покрытия рабочую поверхность текстурировали наносекундным ИК лазером при следующих параметрах лазерной обработки: длительность импульсов 50 нс, частота импульсов 20 кГц, пиковая мощность импульса 0,95 МДж, линейная скорость движения лазерного луча 50 мм/с, плотность сканирования 150 линий на мм. Сразу после текстурирования с указанными параметрами поверхность демонстрировала супергидрофильные свойства – капля воды при

касании такой поверхности мгновенно растекалась в тонкую пленку. Для придания поверхности супергидрофобных свойств понижали поверхностную энергию образованной текстуры путем хемосорбции гидрофобизирующего агента $CF_3(CF_2)_6(CH_2)O(CH_2)_2C(OCH_3)_3$ из паровой фазы с последующей сушкой полученного покрытия при 130 °С в течение 1 часа. Угол смачивания на полученных супергидрофобных образцах составлял $165 \pm 2^\circ$, угол скатывания для капель объемом 15 мкл – $3 \pm 1^\circ$. Исследуемые образцы (из-за конструктивных особенностей) не подвергались обработке ультрафиолетовым облучением в присутствии плазмы озона. Такая обработка приводит к увеличению числа хемосорбционно-активных центров в виде гидроксильных или карбоксильных поверхностных групп и способствует хемосорбции гидрофобного агента на них [4].

Поляризационные потенциодинамические (скорость наложения потенциала 0,66 мВ/с) кривые измерены на электродах без защитного покрытия и с защитным покрытием в исследуемых средах с использованием потенциостата IPC-Pro MF производства ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода и пересчитаны на нормальную водородную шкалу. Противозлектрод – гладкая платина. Исследования проведены при комнатной температуре в аэрируемых растворах в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Использованы образцы стали Ст3 состава, % (по массе): $C - 0,28$; $Mn - 0,70$; $Si - 0,15$; $P - 0,04$; $S - 0,05$; $Cr - 0,30$; $Ni - 0,20$; $Cu - 0,20$, остальное Fe . Поляризационные кривые измерялись через 15 мин после погружения электрода в раствор и каждые сутки в течение 168 час без извлечения из раствора.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Среды с $(NH_4)_2CO_3$

Сталь без покрытия через 15 мин после погружения в раствор характеризуется потенциалом коррозии $E_{кор}$, равным -0,466 В (рис. 1). Величина $E_{кор}$ стали с супергидрофобным покрытием близка к -0,044 В (рис. 1). Поляризационные кривые (ПК) в отсутствие

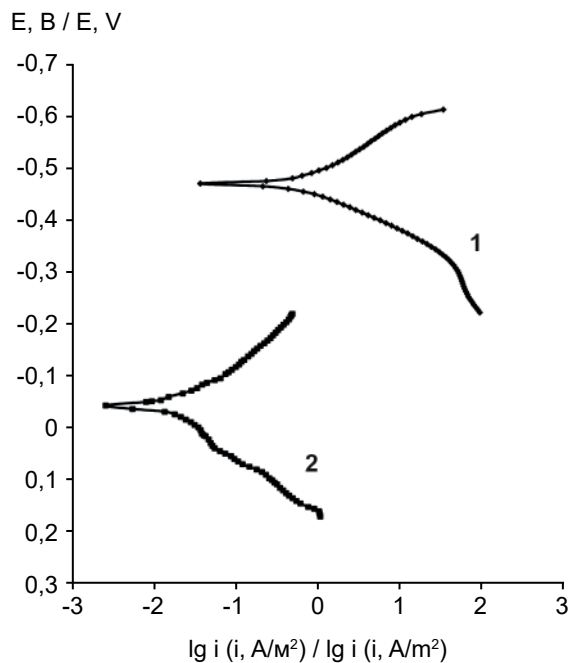


Рис. 1. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) через 15 мин после погружения в среду 50 г/л NaCl + 400 мг/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Fig. 1. Polarization curves measured on an uncoated steel electrode (1) and with superhydrophobic coating (2) after 15 minutes of immersion in a medium of 50 g/L NaCl + 400 mg/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

покрытия имеют наклоны начальных линейных тафелевских участков $dE_a/dlgi_a$ и $dE_k/dlgi_k$, равные соответственно 0,050 и 0,054 В, а скорость коррозии $i_{кор}$, по данным экстраполяции ПК на потенциал коррозии, 0,326 A/m^2 . Для стали с гидрофобным покрытием величины $dE_a/dlgi_a$ и $dE_k/dlgi_k$ равны соответственно 0,069 и 0,059 В, а $i_{кор} = 0,009 \text{ A}/\text{m}^2$. Таким образом, скорость коррозии стали с гидрофобным покрытием понижена в 36 раз, анодный процесс ионизации металла заторможен, а катодный процесс кислородной деполяризации, наоборот, облегчен, по сравнению с незащищенной сталью (рис. 1). Коррозия стали лимитируется анодным процессом.

После 24-часовой экспозиции электрода с защитным покрытием в той же коррозионной среде потенциал коррозии резко разблагораживается, принимая значение -0,436 В. $E_{кор}$ незащищенной стали разблагораживается менее значительно (-0,567 В) (рис. 2).

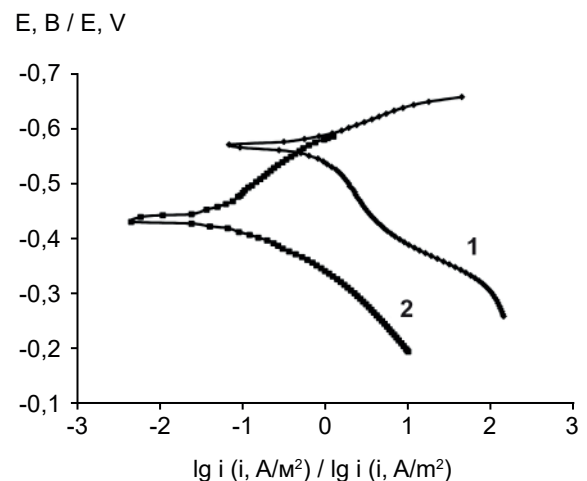


Рис. 2. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) через 24 ч после погружения в среду 50 г/л NaCl + 400 мг/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Fig. 2. Polarization curves measured on an uncoated steel electrode (1) and with superhydrophobic coating (2) after 24 hours of immersion in a medium of 50 g/L NaCl + 400 mg/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Скорость коррозии электрода без покрытия примерно в 2 раза снижается, а защищенного покрытием – во столько же раз увеличивается, оказываясь на порядок ниже первой. В последующие сутки потенциал коррозии обоих электродов продолжает незначительно разблагораживаться (табл. 1), но для супергидрофобизированного электрода он остается на вторые и третьи сутки на 0,120 В, а на четвертые и седьмые сутки на 0,047...0,054 В менее отрицательным, чем для незащищенного электрода.

Скорость коррозии защищенного электрода на вторые и третьи сутки примерно на порядок, а на четвертые и седьмые – более чем на порядок ниже, чем незащищенного. В течение всего времени экспозиции электродов в растворе анодный процесс на супергидрофобном электроде заторможен по сравнению с незащищенным электродом. Катодный процесс облегчен в течение 3-х суток, на четвертые сутки и на седьмые – заторможен по сравнению с катодным процессом на электроде без покрытия. Видимо, торможение анодного и катодного процессов на 4-е...7-е сутки и определяет снижение $i_{кор}$ по сравнению с предыдущи-

Таблица 1. Скорость коррозии ($i_{кор}$, А/м²), потенциал коррозии ($E_{кор}$, В) и тафелевские наклоны стального электрода без покрытия и с супергидрофобным покрытием в среде 50 г/л NaCl + 400 мг/л (NH₄)₂CO₃

Table 1. Corrosion rate (i_{cor} , A/m²), corrosion potential (E_{cor} , V) and Tafel slopes of an uncoated steel electrode and with a superhydrophobic coating in an environment of 50 g/L NaCl + 400 mg/L (NH₄)₂CO₃

| Параметр / Parameter | Без покрытия / without coating | | | | С покрытием / with coating | | | |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|
| | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, А/м ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, А/м ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V |
| 0,25 / Duration, h | 0,050 | 0,054 | 0,326 | 0,466 | 0,069 | 0,059 | 0,009 | 0,044 |
| 24 | 0,032 | 0,026 | 0,171 | 0,567 | 0,036 | 0,048 | 0,018 | 0,436 |
| 48 | 0,029 | 0,026 | 0,128 | 0,569 | 0,029 | 0,056 | 0,011 | 0,449 |
| 72 | 0,031 | 0,029 | 0,144 | 0,552 | 0,022 | 0,030 | 0,022 | 0,433 |
| 96 | 0,027 | 0,036 | 0,145 | 0,537 | 0,033 | 0,036 | 0,004 | 0,490 |
| 168 | 0,035 | 0,041 | 0,161 | 0,544 | 0,028 | 0,050 | 0,007 | 0,490 |

ми сутками. Очевидно, активированные на вторые и третьи сутки участки поверхности гидрофобного электрода с течением времени оказались частично залеченными труднорастворимыми продуктами коррозии (скорее всего, карбонатом железа), что и привело к снижению скорости коррозии. На рис. 3 приведены фотографии капель воды на поверхности гидрофобного электрода на седьмые сутки, откуда видно, что на отдельных участках угол смачивания оста-

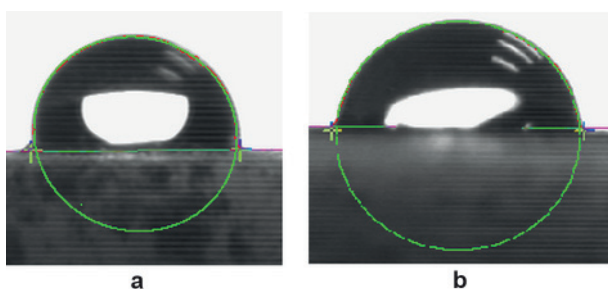


Рис. 3. Величины угла смачивания на разных участках поверхности электрода с супергидрофобным покрытием после его экспозиции в хлоридном растворе с 400 мг/л (NH₄)₂CO₃ в течение 168 час: а – 100°, б – 85°

Fig. 3. The values of the contact angle at different parts of the surface of the electrode with a superhydrophobic coating after exposure to the chloride solution with 400 mg/L (NH₄)₂CO₃ for 168 hours: a – 100°, b – 85°

ся больше 90°, а на других – меньше, что свидетельствует о коррозии металла на отдельных участках.

Среды с (NH₄)₂S

Через 15 мин после погружения в раствор образец с супергидрофобным покрытием характеризуется на 0,244 В менее отрицательным потенциалом коррозии, чем в отсутствие покрытия. Анодный процесс заторможен, катодный, наоборот, облегчен по сравнению с незащищенным образцом (рис. 4).

Коррозия лимитируется анодным процессом. Скорость коррозии $i_{кор}$, по данным экстраполяции ПК на потенциал коррозии, равна 0,003 А/м² для защищенного покрытием электрода и 0,186 А/м² для незащищенного образца, т.е. в 62 раза выше. Через 24 часа экспозиции электродов в растворе величины $i_{кор}$ возрастают, их коррозионные потенциалы разблагораживаются, особенно существенно в случае электрода с супергидрофобным покрытием, поэтому $E_{кор}$ последнего лишь на 0,062 В больше. Но по-прежнему анодный процесс на нем заторможен, а катодный облегчен по сравнению с незащищенным образцом. Однако скорость коррозии электрода с покрытием оказывается даже выше, чем без покрытия (табл. 2).

Через 48 часов потенциал коррозии супергидрофобного электрода смещается на 150 мВ в отрицательную сторону и стано-

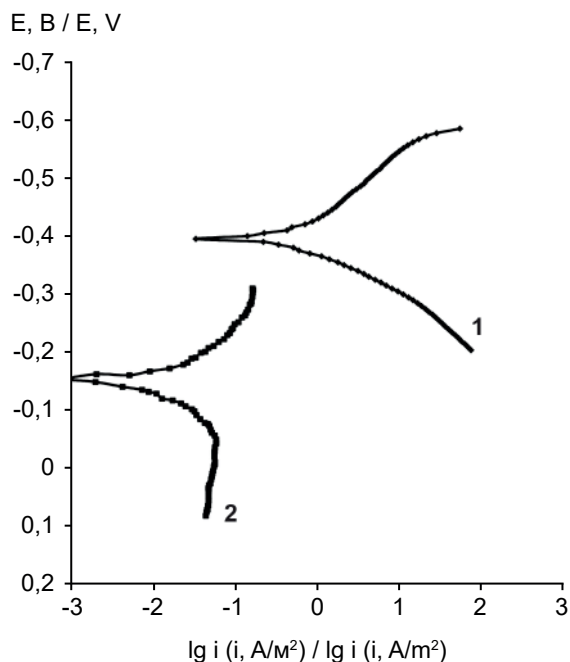


Рис. 4. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) через 15 мин после погружения в среду 50 г/л NaCl + 400 мг/л $(NH_4)_2S$

Fig. 4. Polarization curves measured on an uncoated steel electrode (1) and with superhydrophobic coating (2) after 15 minutes of immersion in a medium of 50 g/L NaCl + 400 mg/L $(NH_4)_2S$

вится более отрицательным, чем $E_{кор}$ электрода без покрытия, по сравнению с которым анодный процесс облегчен, а катодный заторможен. И такая картина сохраняется в течение 72...168 часов (рис. 5). Скорости коррозии электродов с покрытием и без покрытия близки, разница составляет примерно 1,5...2 раза в пользу первого (табл. 2). Как и в предыдущем случае (раствор с $(NH_4)_2CO_3$), краевые углы смачивания на разных участках поверхности электрода с покрытием имеют величины, значительно ниже исходного значения, а в некоторых местах ниже 90° (рис. 6).

Обратим внимание, что в исследуемой среде скорость коррозии и на электроде с покрытием, и без него через сутки существенно возрастает по сравнению со значением, соответствующим 15-минутной экспозиции электродов в растворе. $E_{кор}$ смещаются в отрицательную сторону, при этом анодные процессы ускоряются, а катодные замедляются. Это можно объяснить уча-

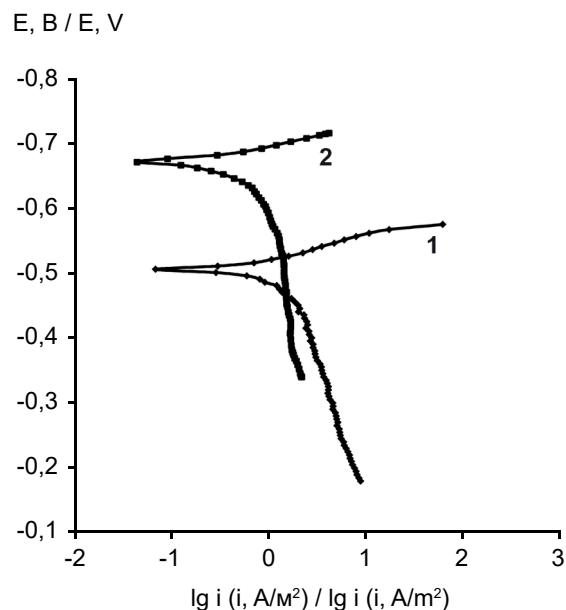


Рис. 5. Поляризационные кривые, измеренные на стальном электроде без покрытия (1) и с супергидрофобным покрытием (2) через 168 ч после погружения в среду 50 г/л NaCl + 400 мг/л $(NH_4)_2S$

Fig. 5. Polarization curves measured on an uncoated steel electrode (1) and with superhydrophobic coating (2) after 168 h of immersion in a medium of 50 g/L NaCl + 400 mg/L $(NH_4)_2S$

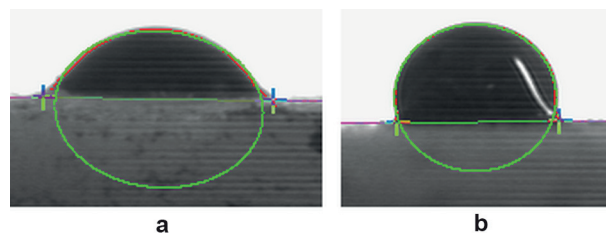


Рис. 6. Величины угла смачивания на разных участках поверхности электрода с супергидрофобным покрытием после его экспозиции в хлоридном растворе с 400 мг/л $(NH_4)_2S$ в течение 168 час: а – 79° , б – 110°

Fig. 6. The values of the contact angle at different parts of the surface of the electrode with a superhydrophobic coating after exposure to the chloride solution with 400 mg/L $(NH_4)_2S$ for 168 hours: a – 79° , b – 110°

стием сульфид- и гидросульфид-ионов в анодном процессе. С последующим увеличением времени нахождения электродов в растворе величины $i_{кор}$ снижаются на обоих

электродах, но на электроде с покрытием более существенно. Очевидно, это связано с торможением процесса коррозии сформированной во времени поверхностной пленкой сульфидных продуктов коррозии, как это обычно имеет место в сероводородных средах [15, 16]. На электроде с супергидрофобной пленкой активированные в первые сутки смоченные участки поверхности в последующем блокируются сульфидными продуктами коррозии. Но, в целом, среда, содержащая сульфид аммония, оказывается более агрессивной, чем раствор с карбонатом аммония. Поэтому скорость коррозии и электродов без покрытия, и с покрытием

здесь выше, чем в последней. И скорость коррозии супергидрофобных электродов в исследуемый период лишь в 1,5...2,5 раза ниже, чем электродов без покрытия.

Интересно сравнить влияние добавок карбоната аммония и сульфида аммония на поведение электродов с супергидрофобным покрытием и без него в среде с 50 г/л NaCl (табл. 3).

В хлоридной среде без добавок после 15 минут экспозиции электрод с покрытием характеризуется в 67 раз более низкой скоростью коррозии, чем незащищенный электрод (табл. 3). Примерно того же порядка разница в скоростях коррозии наблюдается в начальный момент и в присутствии добавок

Таблица 2. Скорость коррозии ($i_{кор}$, A/m²), потенциал коррозии ($E_{кор}$, В) и тафелевские наклоны стального электрода без покрытия и с супергидрофобным покрытием в среде 50 г/л NaCl + 400 мг/л (NH₄)₂S

Table 2. Corrosion rate (i_{cor} , A/m²), corrosion potential (E_{cor} , V) and Tafel slopes of an uncoated steel electrode and with a superhydrophobic coating in an environment of 50 g/L NaCl + 400 mg/L (NH₄)₂S

| Параметр / Parameter | Без покрытия / without coating | | | | С покрытием / with coating | | | |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|
| | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, A/m ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, A/m ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V |
| 0,25 / Duration, h | 0,047 | 0,053 | 0,186 | 0,397 | 0,051 | 0,030 | 0,003 | 0,153 |
| 24 | 0,050 | 0,030 | 0,332 | 0,546 | 0,046 | - | 0,378 | 0,484 |
| 48 | 0,028 | 0,010 | 0,350 | 0,538 | 0,049 | 0,016 | 0,200 | 0,687 |
| 72 | 0,019 | 0,024 | 0,210 | 0,510 | 0,037 | 0,023 | 0,155 | 0,652 |
| 96 | 0,032 | 0,017 | 0,255 | 0,512 | 0,032 | 0,018 | 0,122 | 0,647 |
| 168 | 0,021 | 0,021 | 0,280 | 0,504 | 0,032 | 0,011 | 0,100 | 0,675 |

Таблица 3. Скорость коррозии ($i_{кор}$, A/m²), потенциал коррозии ($E_{кор}$, В) и тафелевские наклоны стального электрода без покрытия и с супергидрофобным покрытием в среде 50 г/л NaCl

Table 3. Corrosion rate (i_{cor} , A/m²), corrosion potential (E_{cor} , V) and Tafel slopes of an uncoated steel electrode and with a superhydrophobic coating in an environment of 50 g/L NaCl

| Параметр / Parameter | Без покрытия / without coating | | | | С покрытием / with coating | | | |
|----------------------|--------------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|----------------------------|-----------------------|---|---------------------------------|
| | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, A/m ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V | b_a , В / b_a , V | b_k , В / b_c , V | $i_{кор}$, A/m ² / i_{cor} , A/m ² | $-E_{кор}$, В / $-E_{cor}$, V |
| 0,25 | 0,038 | 0,075 | 0,411 | 0,41 | 0,042 | 0,073 | 0,006 | 0,145 |
| 24 | 0,044 | 0,031 | 0,164 | 0,57 | 0,038 | 0,079 | 0,012 | 0,481 |
| 48 | 0,058 | 0,034 | 0,123 | 0,58 | 0,032 | 0,023 | 0,056 | 0,594 |
| 72 | 0,042 | 0,039 | 0,139 | 0,57 | 0,037 | 0,017 | 0,139 | 0,611 |
| 96 | 0,036 | 0,027 | 0,113 | 0,58 | 0,054 | 0,015 | 0,378 | 0,628 |

$(NH_4)_2CO_3$ и $(NH_4)_2S$ (табл. 1 и 2). Однако с течением времени эта разница в хлоридной среде быстро снижается. Так, через 24 часа $i_{кор}$ гидрофобного электрода в 13 раз ниже, через 48 час – в 2 раза, через 72 часа их скорости одинаковы, а через 96 час скорость коррозии электрода с покрытием в 3 раза выше (табл. 3). Угол смачивания на электроде с покрытием на одних участках поверхности равен 128° , на других – 80° . В последнем случае на поверхности визуализируются продукты коррозии. Очевидно, вследствие отсутствия обработки электродов перед гидрофобизацией ультрафиолетовым излучением, исследованное в хлоридной среде супергидрофобное покрытие оказалось менее долговечным, чем при наличии такой обработки [4]. Связь гидрофобного слоя с подложкой ослаблялась с течением времени и через 72 часа образовались достаточно обширные участки с нарушенным покрытием и пониженным до 80° углом смачивания, где явно фиксировались продукты коррозии.

При введении $(NH_4)_2CO_3$ в хлоридный раствор скорость коррозии незащищенного электрода примерно того же порядка, что и в отсутствие добавки. Скорость же электрода с покрытием через 24 часа примерно того же порядка, через 48...72 часа – в 5 раз, а через 96 час – почти в 100 раз ниже, чем без добавки карбоната (табл. 1). Как было отмечено выше, причина этого связана с защитными свойствами карбонатных продуктов коррозии, залечивающих смоченные участки на гидрофобном электроде. Таким образом, присутствие карбоната аммония снижает агрессивность хлоридного раствора по отношению к электроду с супергидрофобным покрытием. Можно полагать, что в отсутствие хлорида натрия в растворе супергидрофобная пленка на поверхности стали будет характеризоваться достаточно высокой защитной эффективностью.

В присутствии $(NH_4)_2S$ в хлоридном растворе величина $i_{кор}$ незащищенного электрода в течение 4-х суток выше, чем в отсутствие добавки. А у электрода с покрытием в течение 3-х суток скорость коррозии выше, чем в отсутствие добавки, а в последующие сутки становится ниже, благодаря блокированию смоченных участков гидрофобной поверх-

ности труднорастворимыми сульфидами (табл. 2). И в то время, как в чисто хлоридной среде скорость коррозии гидрофобного электрода на 4-е сутки становится выше, чем электрода без покрытия, присутствие сульфида аммония способствует снижению коррозионных потерь на 4-е...7-е сутки. Таким образом, присутствие сульфида аммония в хлоридном растворе способствует более долговременному сохранению защитных свойств супергидрофобным покрытием. Можно полагать, что в отсутствие хлорида натрия в растворе агрессивность среды по отношению к электроду с покрытием будет снижена.

Выводы

1. Насыщение хлоридного раствора агрессивными компонентами воздуха NH_3 и CO_2 способствует более высокой защитной эффективности супергидрофобного покрытия на стальном электроде в течение 168 часов по сравнению с чисто хлоридной средой.

2. Присутствие в хлоридном растворе продуктов растворения NH_3 и H_2S способствует более долговременному сохранению защитных свойств супергидрофобным покрытием на стальном электроде.

Исследование выполнено при финансировании Российским научным фондом, проект № 18-16-00006.

Авторы выражают искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории поверхностных сил ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН академику РАН Людмиле Борисовне Бойнович и заведующему лабораторией д.ф.-м.н. Александру Михайловичу Емельяненко за помощь в нанесении супергидрофобного агента на поверхность стали.

Литература

1. [Vigdorovich V.I.], Tsygankova L.E., Shel N.V., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Uryadnikov A.A. Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFKhAN series at high concentrations of CO_2 , H_2S and NH_3 // Int. J. Corros. Scale Inhib. – 2018. – V. 7, № 2. – С. 175-184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.

2. [Вигдорович В.И.], Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Князева Л.Г., Урядников А.А., Дорохов А.В.

Электрохимическая оценка защитной эффективности ингибитора ИФХАН-114 при атмосферной коррозии стали в условиях животноводческих помещений, содержащих повышенные концентрации CO_2 , NH_3 и H_2S // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 1. – С. 22-26.

3. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619-638.

4. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // Adv. Colloid Interface Sci. – 2012. – V. 179. – P. 133-141.

5. 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.

6. Boinovich L.B., Gnedenkov S.V., Alpysbaeva D.A., Egorkin V.S., Emelyanenko A.M., Sinebryukhov S.L., Zaretskaya A.K. Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers // Corros. Sci. – 2012. – V. 55. – P. 238-245.

7. Алпысбаева Д.А., Вершок Д.Б., Емельяненко А.М., Батищев О.В., Кузнецов Ю.И., Бойнович Л.Б. Супергидрофобизация низкоуглеродистой стали с конверсионными покрытиями // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 8. – С. 42-47.

8. Emelyanenko K.A., Sanzharovsky N.A., Chulkova E.V., Ganne A.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing // Materials Research Express. – 2018. – V. 5, № 11. – Article ID 115001.

9. Hua Z., Yang J., Wang T., Liu G., Zhang G. Transparent surface with reversibly switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity // Langmuir. – 2013. – V. 29. – P. 10307-10312.

10. Wang G., Zhang T.Y. Easy route to the wettability cycling of copper surface between superhydrophobicity and superhydrophilicity // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2012. – V. 4. – P. 273-279.

11. Patra S., Sarkar S., Bera S.K., Paul G.K., Ghosh R. Influence of surface topography

and chemical structure on wettability of electrodeposited ZnO thin films // Appl. Phys. – 2010. – V. 108. – P. 083507-083512.

12. Вигдорович В.И., Шель Е.Ю., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Урядников А.А. Влияние концентрации ионов водорода на кинетику парциальных электродных реакций на стали с супергидрофобной поверхностью в кислых хлоридных средах // Коррозия: материалы, защита. – 2017. – № 4. – С. 1-11.

13. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings // Mendeleev Communications. – 2017. – V. 27, № 3. – P. 254-256.

14. Ou J., Liu M., Li W., Xue M., Li C. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ni alloys in NaCl solutions // Appl. Surf. Sci. – 2012. – V. 258. – P. 4724-4728.

15. Abelev E., Ramanarayanan T.A., Bernasek S.L. Iron corrosion in CO_2 /brine at low H_2S concentrations: an electrochemical and surface science study // J. Electrochem. Soc. – 2009. – V. 156, № 9. – P. C331-C339.

16. Цыганкова Л.Е., Альшика Н., Костякова А.А. Исследование ингибирования серводородной коррозии стали в синтетической пластовой воде комплексным методом // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 14-21. doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.93.3-2

References

1. [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Shel, N. V., Knyazeva, L. G., Dorokhov, A. V., & Uryadnikov, A. A. (2018). Protection of carbon steel against atmospheric corrosion by volatile inhibitors of IFHAN series at high concentrations of CO_2 , H_2S and NH_3 . *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7(2), 175-184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.

2. [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Shel, N. V., Knyazeva, L. G., Uryadnikov, A. A., & Dorokhov, A. V. (2019). Electrochemical assessment of the protective effectiveness of the IFHAN-114 inhibitor in atmospheric corrosion of steel in livestock buildings containing elevated concentrations of CO_2 , NH_3 and H_2S . *Korroziya: materialy, zashchita*, (1), 22-26.

3. Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M. (2008). Hydrophobic materials and coatings:

principles of creation, properties, application. *Uspekhi khimii*, 77(7), 619-638.

4. Boinovich, L., Emelyanenko, A. (2012). A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media. *Adv. Colloid Interface Sci.*, (179), 133-141.

5. 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.

6. Boinovich, L. B., Gnedkov, S. V., Alpyshaeva, D. A., Egorkin, V. S., Emelyanenko, A. M., Sinebryukhov, S. L., & Zaretskaya, A. K. (2012). Corrosion resistance of composite coatings on low-carbon steel containing hydrophobic and superhydrophobic layers in combination with oxide sublayers. *Corros. Sci.*, (55), 238-245.

7. Alpyshaeva, D. A., Vershok, D. B., Emelyanenko, A. M., Batishchev, O. V., Kuznetsov, Yu. I., & Boinovich, L. B. (2013). Superhydrophobization of mild steel with conversion coatings. *Korroziya: materialy, zashchita*, (8), 42-47.

8. Emelyanenko, K. A., Sanzharovsky, N. A., Chulkova, E. V., Ganne, A. A., Emelyanenko, A. M., & Boinovich, L. B. (2018) Superhydrophobic corrosion resistant coatings for copper via IR nanosecond laser processing. *Materials Research Express*, 5(11), Article ID 115001.

9. Hua, Z., Yang, J., Wang, T., Liu, G., & Zhang, G. (2013). Transparent surface with reversibly switchable wettability between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir*, (29), 10307-10312.

10. Wang, G., Zhang, T. Y. (2012). Easy route

to the wettability cycling of copper surface between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, (4), 273-279.

11. Patra, S., Sarkar, S., Bera, S.K., Paul, G.K., & Ghoch, R. (2010). Influence of surface topography and chemical structure on wettability of electrodeposited ZnO thin films. *Appl. Phys.*, (108), 083507-083512.

12. Vigdorovich, V. I., Shel, E. Yu., Tsygankova, L. E., Shel, N. V., & Uryadnikov, A. A. (2017) Effect of the concentration of hydrogen ions on the kinetics of partial electrode reactions on steels with a superhydrophobic surface in acid chloride environments. *Korroziya: materialy, zashchita*, (4), 1-11.

13. Boinovich, L. B., Emelyanenko, A. M., Modestov, A. D., Domantovsky, A. G., & Emelyanenko, K. A. (2017). Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings. *Mendeleev Communications*, 27(3), 254-256.

14. Ou, J., Liu, M., Li, W., Xue, M., & Li, C. (2012) Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces of Ni alloys in NaCl solutions. *Appl. Surf. Sci.*, (258), 4724-4728.

15. Abelev, E., Ramanarayanan, T.A., & Bernasek, S.L. (2009). Iron corrosion in CO₂/brine at low H₂S concentrations: an electrochemical and surface science study. *J. Electrochem. Soc.*, 156(9), C331-C339.

16. Tsygankova, L. E., Alshikha, N., & Kostyakova, A. A. (2019). Study of the inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in synthetic stratum water using the complex method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(3), 14-21. doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.93.3-2

Информация об авторах

Вигдорovich Владимир Ильич, д.х.н., профессор, Заслуженный деятель науки и техники РФ

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

Урядникова Марина Николаевна, к.х.н., доцент, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина г. Тамбов, Российская Федерация

Шель Наталья Владимировна, д.х.н., профессор, Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов, Российская Федерация

Князева Лариса Геннадьевна, д.х.н., гл.н.с., Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ВНИИТиН), г. Тамбов, Российская Федерация

Алехина Ольга Владимировна, к.х.н., доцент, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

Information about authors

Vladimir I. Vigdorovich, Doctor of Chemistry, Professor, Honored Worker of Science and Technology of the Russian Federation

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

Marina N. Uryadnikova, PhD in Chemistry, assistant professor, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

Natalia V. Shel, Doctor of Chemistry, Professor, Tambov State Technical University, Tambov, Russian Federation

Larisa G. Knyazeva, Doctor of Chemistry, principal researcher, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture, Tambov, Russian Federation

Olga V. Alekhina, PhD in Chemistry, assistant professor, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-3.

**Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора коррозии
в присутствии СРБ**

С.М. Пашаева

Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Азербайджан, AZ 1010, г. Баку, пр-т Азадлыг, д. 16/21

e-mail: ebikib@mail.ru

Аннотация. Исследованы бактерицидные свойства комбинированного ингибитора по отношению к двум видам сульфатредуцирующих бактерий (*Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium*). Оценено влияние ингибитора на численность бактериальных клеток и образование сероводорода в питательной среде Постгейта-«Б». Показано, что комбинированный ингибитор проявляет бактериостатическое действие по отношению к сульфатредуцирующим бактериям.

Выявлено, что степень подавления численности микроорганизмов *Desulfovibrio desulfuricans* при концентрации комбинированного ингибитора 100,0 мг/л выше, чем *Desulfomicrobium*. В последнем случае для достижения такого эффекта требуется 120,0 мг/л концентрации комбинированного ингибитора.

Исследуемый комбинированный ингибитор вызывает торможение диффузии водорода в стали Ст3 в среде М1, насыщенной H_2S и CO_2 отдельно и совместно, а также способствует сохранению пластичных свойств стали Ст3 после экспозиции в растворах по сравнению с неингибированными средами.

Ключевые слова: имитат, комбинированный ингибитор, пластичность стали, бактерицид, питательная среда Постгейта «Б».

Для цитирования: Пашаева С.М. Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора коррозии в присутствии СРБ // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 27-37. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-3.

Статья получена: 08.07.2019, опубликована 01.09.2020.

**Bactericidal properties of a combined corrosion inhibitor
in the presence of SRB**

S.M. Pashaeva

Azerbaijan State University of Oil and Industry,
16/21, Azadliq av., Baku, AZ 1010, Azerbaijan

e-mail: ebikib@mail.ru

Abstract. The bactericidal properties of the combined inhibitor with respect to two types of *Desulfovibrio desulfuricans* and *Desulfomicrobium* sulfate-reducing bacteria were studied. The effect of the inhibitor on the number of bacterial cells and the formation of hydrogen sulfide in Postgate nutrient Postgate “B” was evaluated. It has been shown that the combined inhibitor exhibits a bacteriostatic effect on to sulphate-reducing bacteria.

It was revealed that the degree of suppression of the number of microorganisms *Desulfovibrio desulfuricans* at a concentration of the combined inhibitor 100,0 mg/L is higher than *Desulfomicrobium*. In the latter case, to achieve this effect, 120,0 mg/L concentration of the combined inhibitor is required.

The studied combination inhibitor causes the inhibition of hydrogen diffusion in steel St3 in the MI medium saturated with H_2S and CO_2 separately and together, and also contributes to preserving the ductile properties of the steel St3 after exposure to solutions compared to non-inhibited media.

Keywords: imitation, combination inhibitor, steel ductility, bactericide, inhibition, nutrient medium Postgate-«B».

For citation: Pashaeva, S. M. (2020). Bactericidal properties of a combined corrosion inhibitor in the presence of SRB. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 27-37. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-3.

Received: July 08, 2019. Published: September 01, 2020.

Введение

Обеспечение надежности и долговечности работы промышленного оборудования трубопроводных систем является одной из

важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и при дальнейшей транспортировке углеводородного сырья. Однако коррозионная агрессивность экс-

плуатационных сред в этой отрасли чрезвычайно высока и в значительной степени связана с присутствием в них агрессивных газов (H_2S , O_2 , CO_2) [1]. Наиболее опасен для газо- и нефтепроводов конденсат, образующий при понижении температуры нефти и газа. Он представляет собой двухфазную коррозионную систему, в водной части которой происходят коррозионные процессы [2].

Коррозия стального оборудования скважин, а также магистральных и технологических трубопроводов, помимо уменьшения срока их эксплуатации и увлечения затрат на их ремонт, может нанести серьезный ущерб окружающей среде. Повреждение оборудования приводит к засолению почв агрессивной пластовой водой, загрязнению почв и природных водоемов нефтью и нефтепродуктами [3].

В настоящее время основная масса нефти добывается с применением методов заводнения продуктивных пластов поверхностными и минерализованными сточными водами нефтепромыслов. Многолетний опыт добычи показывает, что на ряде крупнейших месторождений на последней стадии эксплуатации в продукции нефтяных скважин в значительных количествах появляется сероводород. Его наличие приводит к ухудшению качества нефти и газа, осложняет их переработку, создает трудности при эксплуатации месторождений. Пластовые воды, содержащие сероводород, опасны и в коррозионном отношении. От коррозионного разрушения подземного и надземного оборудования, разветвленной сети трубопроводов нарушается в первую очередь герметичность этих объектов. В результате происходят аварийные многотонные разливы углеводородов и их водных смесей, попадание в окружающую среду и ее необратимое загрязнение. Поэтому защита от коррозии всего металлического оборудования и трубопроводов стала важной технико-экономической и экологической задачей [4-12].

С другой стороны, образование H_2S в нефтяных пластах в большинстве случаев вызвано микробиологическими процессами. Особенно активны в этом отношении анаэробные микроорганизмы, условно объединяемые в группу сульфатредуцирующих

(сульфатовосстанавливающих) бактерий (СРБ), которые заносятся в продуктивные горизонты поверхностными водами.

Не менее опасно присутствие сульфатредуцирующих бактерий и в условиях хранения нефти и нефтепродуктов, т.к. попадающая в топливо вода, оседающая впоследствии на дно резервуара, служит прекрасным местом обитания для этой группы организмов, при заражении которыми немедленно начинается развитие бактериального биоценоза, приводящее не только к значительному повышению агрессивности коррозионной среды, но и к ухудшению качества нефти и нефтепродуктов. Заметное увеличение наводороживания стали в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий усугубляет проблему коррозии, выводя борьбу с негативным влиянием бактерий на первоочередное место.

Неэффективность применения катодной защиты в присутствии микроорганизмов приводит к тому, что единственно действенным методом борьбы с коррозией, вызываемой сульфатредуцирующими бактериями, является использование веществ, способных полностью подавить или значительно ослабить деятельность указанной коррозионно-опасной группы микроорганизмов.

Надежная защита от коррозии с участием биогенных факторов представляет собой сложную техническую задачу. Необходимо отметить, что микроорганизмы принимают участие в наиболее опасной разновидности коррозионных процессов, а именно, в местных коррозионных разрушениях: питтинге, язвенной коррозии под изоляционным покрытием, ручейковой коррозии, коррозионном растрескивании под напряжением и т.п. [13-16].

Одним из эффективных способов антикоррозионной защиты промышленного оборудования и трубопроводов в нефтегазодобывающей промышленности является применение ингибиторов коррозии. В качестве последних используются индивидуальные соединения или композиции ряда веществ, способствующих резкому снижению коррозионных потерь металла в жестких условиях, связанных с присутствием в технологических средах, помимо солей, агрессивных газов (H_2S , O_2 , CO_2).

Для снижения коррозий в условиях биостимуляции на нефтепромыслах используют различные методы противокоррозионной защиты. На поздних стадиях разработки месторождений наиболее эффективными оказались ингибиторы коррозии, поскольку для их применения не требуется серьезная перестройка существующей системы и технологии добычи и транспортировки нефти. Их применение является одним из наиболее экономичных и надежных средств [17-21].

Ингибиторная защита является наиболее распространенным и оправданным с экономической точки зрения методом антикоррозионной защиты промышленного оборудования и трубопроводов [22].

Изменяя дозировку ингибитора или применяя ингибиторы с различными антикоррозионными свойствами, можно добиться снижения скорости коррозии до приемлемого уровня без принципиального изменения существующих технологических схем [23].

В настоящее время ингибирование коррозии внутрипромысловых нефтепроводов является основным методом защиты. Защита от коррозии оборудования, работающего в условиях воздействия на металл кислых агрессивных сред, является важной задачей. Применение ингибиторов – один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [24, 25].

Одним из основных требований, предъявляемых к ингибиторам, является полифункциональность – они должны быть способны одновременно не только защищать

от различных видов коррозионных поражений конструкционных металлических материалов, но и замедлять новодороживание металла в средах, а также обладать бактерицидными свойствами – подавлять жизнедеятельность СРБ и уменьшать тем самым количество сероводорода, попадающего в пластовые воды.

Полифункциональность используемых ингибиторов позволяет существенно сократить номенклатуру замедлителей, повысить технологичность методов защиты от коррозии, решить сложные экологические проблемы.

Процесс коррозионного растрескивания имеет общий механизм, основой которого является неравномерное увеличение скорости растворения стали растягивающими напряжениями, вследствие чего зарождение и последующее развитие трещин обусловлено активным протеканием локальных анодных процессов.

Цель данной работы – исследование возможности подавления жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий с использованием комбинированного ингибитора.

Методика эксперимента

Лабораторные исследования бактерицидных свойств ингибитора МАРЗА-1 проводились в питательной среде Постгейта «Б» [20] (табл. 1).

Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора испытывались согласно РД 39-3-973-83. Для изучения бактерицидных свойств в лабораторных условиях

Таблица 1. Химический состав Постгейта «Б», г/л

Table 1. Chemical composition Postgate, «B», g/l

| Название среды / The name of the environment | NH_4Cl | K_2HPO_4 | $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ | $CaSO_4$ | лактат Ca / Ca lactate | Na_2S | Na_2SO_3 | $FeSO_4$ (5 % -ый раствор в 1%-й HCl) / $FeSO_4$ (5% solution in 1% HCl) |
|--|----------|------------|----------------------|----------|------------------------|---------|------------|--|
| Постгейт «Б» / Postgate «B» | 1,0 | 0,5 | 2,0 | 1,0 | 2,6 | 0,2 | 2,0 | 0,5 |

использовалась накопительная культура сульфатвосстанавливающих бактерий, выделенных из пластовой воды нефтяных месторождений по методике [21].

Для проведения лабораторных испытаний, в маркированные пробирки вводят отобранную культуру СРБ, дозируют определенное количество реагента и выдерживают 24 часа при температуре 20...22 °С. После выдержки, отбирают и переносят в пенициллиновые флаконы жидкость, доливают питательную среду Постгейта «Б» и термостатируют на 168 часов при температуре 32 °С. По истечении 168 часов инкубации определяют количество биогенного сероводорода.

Количество биогенного сероводорода определяли методом обратного йодометрического титрования. При выполнении эксперимента соблюдались все способы сохранения сероводорода: минимальное время взятия проб, плотно закрытые пробки, отбор пробы стерильной пипеткой; перемешивание встряхиванием.

В качестве объектов исследования, использовали образцы из стали марки Ст3, широко применяемой в конструкциях, функционирующих в условиях жизнедеятельности СРБ. Каждый модельный образец имел размеры 50x17x1мм, обезжиривался венской известью, а затем ацетоном. Образец имел визуально однородную поверхность и был стерилизован облучением кварцевой лампой. Каждый такой образец, подвешивался на полимерной мононити в пространстве пробирки, заполненной питательной средой, которая была также стерилизована и обескислорожена путем кипячения в течение 1,5 ч. [26].

Питательную среду нагревали до кипения для стерилизации и удаления растворенного кислорода, после чего быстро охлаждали до 35 °С, инкубировали чистой культурой из расчета 10⁶ живых клеток сульфатредуцирующих бактерий на 1 мл раствора, разливали по герметичным емкостям и помещали в воздушный термостат специальной конструкции (32 °С), где выдерживали в течение 168 часов до завершения жизненного цикла микроорганизмов [26].

В качестве сульфатредуцирующих бактерий были использованы сульфатредуциру-

ющие бактерии рода *Desulfomicrobium*.

Количество клеток в 1 мл исходной суспензии вычисляли по формуле (1):

$$M = \frac{a \cdot 1000}{h \cdot S}, \quad (1)$$

где M – число клеток в 1 мл суспензии;

a – среднее число клеток в квадрате сетки;

h – глубина камеры в мм;

S – площадь квадрата сетки в мм²;

n – разведение исходной суспензии.

Коэффициент подавления числа клеток СРБ исследованными композициями рассчитывали из соотношения (2):

$$N = \frac{n_0 \cdot n_{ina}}{n_0}, \quad (2)$$

где n_0 и n_{ina} – численность микроорганизмов соответственно в отсутствие и в присутствии ингибиторов при прочих постоянных условиях.

Эффективность действия комбинированного ингибитора определяли из величины степени подавления ими жизнедеятельности микроорганизмов (3):

$$S = \frac{C_0 \cdot C_i}{C_0} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C_0 и C_i – концентрация биогенного сероводорода соответственно в отсутствие и в присутствии ингибиторов.

Для количественного анализа изменения концентрации сероводорода использовали коэффициент γ_e , определяемый из соотношения (4):

$$\gamma_e = \frac{C_0}{C}, \quad (4)$$

где C_0 – концентрация сероводорода в неингибированной среде;

C – концентрация сероводорода в ингибированной среде.

При лабораторном исследовании, в качестве ингибитора, исследовали МАРЗА и госсипольную смолу.

Точный химический состав МАРЗА не раскрывается производителями, поэтому при проведении эксперимента ограничились только условным названием.

МАРЗА – это органическое химическое вещество, в молекулярный состав которого входят атомы углерода, водорода, кислоро-

да и т.д. В молекуле МАРЗА имеется тройная ковалентная связь.

Госсипольная смола – это ингибитор растительного происхождения. Она выделяется как промежуточный продукт при производстве хлопкового масла [27]. В табл. 2 приведены физико-химические параметры госсипольной смолы [27].

Из табл. 3 видно, что температура замерзания госсипольной смолы 301 К. Для понижения температуры замерзания в качестве растворителя применяются дизельное топливо и керосин. Результаты экспериментов по понижению температуры замерзания показаны в табл. 3 [27].

Как видно из таблицы, при увеличении количества растворителя, уменьшается температура замерзания госсипольной смолы. Наилучший эффект достигался при соотношении 1:3 реагента с керосиновым растворителем.

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике [28]. Использовалась впервые предложенная автором двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм и площадью 3,63 см². В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01 N раствора перманганата калия (40 мл).

Продолжительность опытов составляла 2 часа при потенциале коррозии.

Количество протифундированного через мембрану водорода, пересчитывали на электрические единицы (i_H). Для количественной оценки действия ингибиторов был использован коэффициент твердофазной диффузии (5):

$$\gamma_H = i_{0,H} / i_H, \quad (5)$$

где $i_{0,H}$ и i_H – соответственно потоки диффузии водорода в неингибированном и ингибированном растворах ($\gamma_H > 1$ – торможение процесса, $\gamma_H < 1$ – стимулирование процесса; $\gamma_H = 0$ – эффект отсутствует).

Результаты и их обсуждение

Для исследования использовали два вида сульфатредуцирующих бактерий: *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium*.

Исследование бактерицидных свойств комбинированного ингибитора показало, что он эффективно подавляет рост числа сульфатредуцирующих бактерий в питательной среде Постгейта, т.е. в наиболее комфортных условиях для их развития и жизнедеятельности, так как, после введения комбинированного ингибитора и повышения его концентрации в среде Постгейта, снижается численность сульфатредуцирующих бактерий обоих типов (рис. 1, 2).

Как видно из рис. 1, при изменении концентрации комбинированного ингибитора от 50 до 120 мг/л уже в первые сутки коэффициент подавления числа клеток (*N*) *Desulfovibrio desulfuricans* возрастает с 10 до 50% (рис. 1), а для *Desulfomicrobium* не превышает 40% (рис. 2).

На третьи сутки коэффициент подавления числа клеток СРБ в первом случае достигает 94% при концентрации ингибитора 120 мг/л и сохраняет это значение в течение остального времени до завершения жизненного цикла сульфатредуцирующих бактерий на седьмые сутки.

Во втором случае (рис. 2), коэффициент подавления числа клеток СРБ достигает 85% на третьи сутки при той же концентрации комбинированного ингибитора и увеличивается до 97% на шестые и седьмые сутки. Если в первом случае (рис. 1) при концентрации ингибитора 7 мг/л на пятые-седьмые сутки достигается практически такая же величина коэффициента подавления числа клеток СРБ, что и при концентрации 120 мг/л, то во втором случае величина *N* достигает 86% на седьмые сутки.

Таким образом, исследуемый комбинированный ингибитор в первые трое суток более эффективно подавляет число клеток сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans*, чем *Desulfomicrobium*, а к концу жизненного цикла бактерий величина коэффициента подавления числа клеток СРБ в обоих случаях близки при концентрации ингибитора 120 мг/л. Однако практически такая же величина коэффициента подавления числа клеток СРБ достигается для *Desulfomicrobium*. Она остается на 10 % ниже, чем при концентрации ингибитора 120 мг/л (рис. 1, 2).

Степень подавления продуцирования

Таблица 2. Физико-химические параметры госсипольной смолы
Table 2. Physico-chemical parameters of gossypol resin

| № | Состав и свойства реагента / Composition and properties of the reagent | Показатели / Indicators |
|----|---|--|
| 1 | Азотсодержащие соединения, % / Nitrogen-containing compounds, % | 10...12 |
| 2 | Продукты разложений и окислений / Decomposition and oxidation products | 35...40 |
| 3 | Цвет / Color | от темно-коричневого до черного / from dark brown to black |
| 4 | Запах / Smell | со специфическим запахом масла / with a specific smell of oil |
| 5 | Молекулярная масса (а.е.) / Molecular weight (a.e.) | 290...300 |
| 6 | Плотность, г/см ³ / Density, g/cm ³ | 0,8600 |
| 7 | Число колебаний d_4^{20} / Number of vibrations | 1,4100 |
| 8 | Кислотность (KOH, мг) / Acidity (KOH, mg) | 50 |
| 9 | Температура замерзания, K / Freezing point, K | 301 |
| 10 | Влажность, % / Humidity, % | 0,4...1,0 |
| 11 | Температура воспламенения, K / Ignition temperature, K | 435 |
| 12 | Растворимость / Dissolution а) в углеводороде / in the hydrocarbon б) в воде / in the water | а) Хорошая / Well б) Слабая / Weakly |

**Таблица 3. Температура замерзания госсипольной смолы
при различных концентрациях**
Table 3. Freezing point of gossypol resin at various concentrations

| № | Растворитель / Solvent | Соотношение реагента с растворителем / The ratio of the reagent with the solvent | Температура замерзания, °C / Freezing point, °C |
|---|------------------------------------|---|---|
| 1 | Дизельное топливо / Diesel fuel | 1:1 | -14 |
| | | 1:2 | -16 |
| | | 1:3 | -18 |
| 2 | Керосин / Kerosene | 1:1 | -15 |
| | | 1:2 | -18 |
| | | 1:3 | -25 |

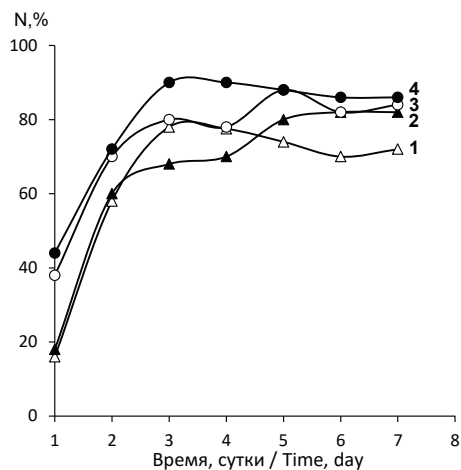


Рис. 1. Величина коэффициента подавления численности N(%) бактериальных клеток *Desulfovibrio desulfuricans* в питательной среде Постгейта «Б» при внесении комбинированного ингибитора в концентрации, мг/л: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

Fig. 1. The magnitude of the suppression ratio of the number N (%) of *Desulfovibrio desulfuricans* bacterial cells in Postgate nutrient medium “B” when the combined inhibitor is applied at a concentration, mg/L: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

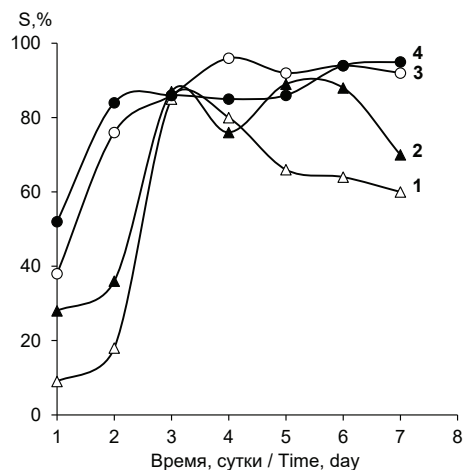


Рис. 3. Степень подавления жизнедеятельности бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* в питательной среде Постгейта «Б» в присутствии комбинированного ингибитора, мг/л: в концентрации 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

Fig. 3. The degree of suppression of the vital activity of *Desulfovibrio desulfuricans* in the Postgate nutrient medium “B” in the presence of the combined inhibitor at a concentration, mg/L: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

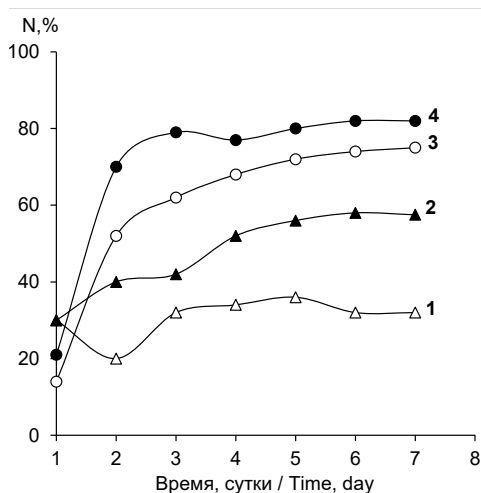


Рис. 2. Величина коэффициента подавления численности N(%) бактериальных клеток *Desulfomicrobium* в питательной среде Постгейта «Б» при внесении комбинированного ингибитора в концентрации, мг/л: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

Fig. 2. The magnitude of the suppression ratio of N (%) of *Desulfomicrobium* bacterial cells in Postgate nutrient medium “B” with the introduction of the combined inhibitor at a concentration, mg/L: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

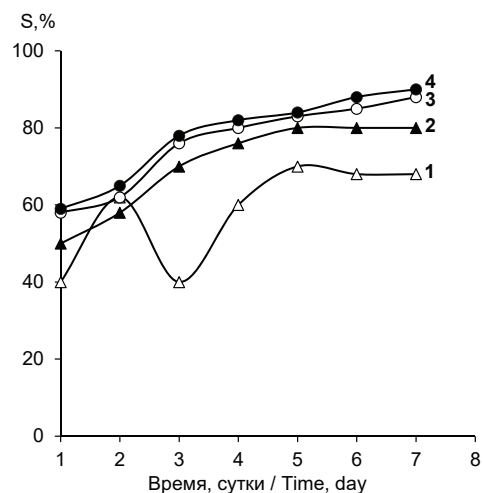


Рис. 4. Степень подавления жизнедеятельности бактерий *Desulfomicrobium* в питательной среде Постгейта «Б» в присутствии комбинированного ингибитора в концентрации, мг/л: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

Fig. 4. The degree of suppression of the vital activity of *Desulfomicrobium* bacteria in Postgate nutrient medium “B” in the presence of the combined inhibitor at a concentration, mg/L: 1 – 50; 2 – 70; 3 – 100; 4 – 120

H_2S (S , %) (рис. 3) сульфатредуцирующими бактериями *Desulfovibrio desulfuricans* при концентрации комбинированного ингибитора 120 мг/л, оказывается практически одинаковой на 5...7 сутки и близка к 97%. Для *Desulfomicrobium* (рис. 4) такая же величина S достигается на пятые сутки, увеличиваясь до 99 % на седьмые сутки при концентрации ингибитора 120 мг/л или на 1% ниже при 100 мг/л концентрации. Однако на третьи сутки более эффективно подавляется продуцирование сероводорода бактериями *Desulfovibrio desulfuricans* ($S = 95\%$), чем *Desulfomicrobium* ($S = 85\%$) при тех же концентрациях комбинированного ингибитора.

Таким образом, комбинированный ингибитор эффективнее подавляет продуцирование сероводорода на третьи сутки в первом случае, но характеризуется более низкой величиной степени подавления продуцирования сероводорода к окончанию цикла жизнедеятельности бактерий, чем во втором.

Итак, комбинированный ингибитор в питательной среде Постгейта «Б» в присутствии сульфатредуцирующих бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium* снижает количество биогенного сероводорода, но не останавливает процесс сульфатредукции полностью. Очевидно, что комбинированный ингибитор препятствуя размножению СРБ в питательной среде, но не может полностью прекратить процессы их метаболизма.

Выводы

1. Исследованы бактерицидные свойства комбинированного ингибитора по отношению к двум видам сульфатредуцирующих бактерий – *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium*. Оценено влияние комбинированного ингибитора на численность бактериальных клеток и образование сероводорода в питательной среде Постгейта «Б». Показано, что комбинированный ингибитор проявляет бактериостатическое действие по отношению к сульфатредуцирующим бактериям *Desulfovibrio desulfuricans* и *Desulfomicrobium*.

2. Выявлено, что степень подавления численности микроорганизмов *Desulfovibrio desulfuricans* при концентрации комбини-

рованного ингибитора 100 мг/л выше, чем *Desulfomicrobium*. В последнем случае для достижения такого эффекта требуется 120 мг/л концентрации комбинированного ингибитора.

Литература

1. Ваганов Р.К. Об ингибиторной защите оборудования добывающих нефтяных скважин // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 10. – С. 9-13.

2. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К., Гетманский М.Д. Возможности ингибирования коррозии оборудования трубопроводов в нефтегазовой промышленности // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 3. – С. 9-13.

3. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М., Щипунов Д.Н., Чирков Ю.А. Анализ отказов оборудования и трубопроводов Оренбургского нефтегазоконденсатного месторождения // Защита металлов. – 2003, – Т. 39, № 3. – С. 328-331.

4. Абдуллин И.Г., Давыдов С.Н., Худяков М.А. Коррозия нефтегазового нефтепромыслового оборудования / Учебное пособие. – Уфа: Изд. УНИ, 1990. – 70 с.

5. Инюшин Н.В., Лейфрид А.В., Валеев А.С., Ривкин П.Р. Коррозия внутренней поверхности нефтесборных промысловых трубопроводов // Нефтяное хозяйство. – 2002. – № 3. – С. 85-86.

6. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.Н. Ингибиторы сероводородной коррозии и наводороживания сталей // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 8. – С. 11-16.

7. Ефреман А.П., Ким С.К. Ингибиторная защита нефтепромыслового оборудования от коррозии в средах, содержащих сероводород и сульфатвосстанавливающие бактерии // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 10. – С. 14-18.

8. Цыганкова Л.Е., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Вигдорович В.И. Исследование ингибирования коррозии и проникновение водорода в сталь в имитатах пластовых вод // Практика противокоррозионной защиты. – 2005. – № 4. – С. 29-38.

9. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Ким Я.Р., Кичигин В.И., Болдырев А.В. Торможение коррозии и наводороживание углеродистой стали рядом ингибиторов в слабодокислых средах, содержащих H_2S и CO_2 //



Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 12. – С. 1993-2001.

10. Кузнецов Ю.И., Фролов Л.В., Тамина Е.В. Об ингибировании сероводородной коррозии стали четвертичными аммонийными солями // Защита металлов. – 2006. – Т. 42, № 3. – С. 233-238.

11. Камаева С.С. Биокоррозионная активность грунта как фактор стресс-коррозии магистральных трубопроводов. – М.: ИРЦ Газпром, 1996. – 72 с.

12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов. – М.: КАРТЭК, 2011. – 244 с.

13. Литвиненко С.Н. Биологическое поражение нефти и нефтепродуктов и их защита при транспортировке и хранении. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1970. – 51 с.

14. Белоглазов С.М., Мямина А.А. Коррозия сталей в водно-солевых средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии // Практика противокоррозионной защиты. – 1999. – № 2. – С. 38-43.

15. Андреюк Е.И., Билай В.И., Коваль Э.З., Козлова И.А. Микробная коррозия и ее возбудители. – Киев: Наукова думка, 1980. – 287 с.

16. Завершинский А.Н., Вигдорович В.И. О-дигидроксиазосоединения как возможные биоциды ингибиторов коррозии стали Ст3 в присутствии *D. Desulfuricans* // Практика противокоррозионной защиты. – 2001. – № 2. – С. 16-22.

17. Белоглазов С.М., Мямина А.А. Коррозия стали в водно-солевых средах, содержащих сульфатредуцирующие бактерии. // Практика противокоррозионной защиты. – 1999. – № 2. – С. 38-43.

18. Розанова С.П., Дубинина Г.А. Биокоррозия как основной фактор внутренних повреждений трубопроводов теплосетей и проблема борьбы с ней / В сб. «Москва и наука». – М.: Комитет по телеком, и средствам масс. инф. – 1977. – № 27. – С. 27-33.

19. Козлова И.А., Контева Ж.П., Пуриш Л.М. и др. Микробная коррозия и защита подземных металлических сооружений // Практика противокоррозионной защиты. – 1999. – № 3. – С. 21-27.

20. Герасименко А.А., Биокоррозия и защита металлоконструкций. Сообщение 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной

промышленности. // Практика противокоррозионной защиты. – 2001. – № 2. – С. 35-36.

21. Набутовский З.А., Антонов В.Т., Филиппов А.Г. Проблемы коррозии и ингибиторной защиты на месторождениях газа // Практика противокоррозионной защиты. – 2000. – № 3. – С. 53-59.

22. Ваганов Р.К. Выбор ингибиторов для антикоррозионной защиты стального оборудования на нефтепромыслах // Коррозия: материалы, защита – 2007. – № 1. – С. 9-13.

23. Ваганов Р.К. Ингибиторная защита от коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 17-23.

24. Антропов Л.И., Макушин Е.М. Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техника, 1981. – 181 с.

25. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия. – 1986. – 144 с.

26. Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б., Маммадли С.М. Исследования влияния ингибитор-бактерицида для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 2. – С. 38-42.

27. Гурбанов Г.Р., Абдуллаева З.А. Исследование многофункционального комбинированного ингибитора для нефтегазовой промышленности // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 2. – С. 16-20.

28. Кардаш Н.В. Методика определения водорода, диффундирующего через стальную мембрану // Защита металлов. – 1995. – Т. 31. – С. 441-444.

References

1. Vaganov, R. K. (2007). On inhibitor protection of oil production equipment. *Corrosion: materials, protection*, (10), 9-13.

2. Kuznetsov, Yu. I., Vaganov, R. K., & Getmansky, M. D. (2007). Possibilities for inhibiting corrosion of pipeline equipment in the oil and gas industry. *Corrosion: materials, protection*, (3), 9-13.

3. Gafarov, N. A., Goncharov, A. A., Kushnarenko, V. M., Schipunov, D. N., & Chirkov, Yu. A. (2003). Failure analysis of equipment and pipelines of the Orenburg oil and gas condensate field. *Protection of metals*, 3(39), 328-331.

4. Abdullin, I. G., Davydov, S. N., &



- Khudyakov, M. A. (1990). *Corrosion of oil and gas field equipment*. Ufa: Ed. UNI.
5. Inyushin, N. V., Leyfrid, A. V., Valeev, A. S., & Rivkin, P. R. (2002). Corrosion of the inner surface of oil gathering oil pipelines. *Oil industry*, (3), 85-86.
6. Kuznetsov, Yu. I., Frolova, L. N. (2004). Inhibitors of hydrogen sulfide corrosion and hydrogenation of steels. *Corrosion: materials, protection*, (8), 11-16.
7. Efreman, A. P., Kim, S. K. (2005). Inhibitory protection of oilfield equipment against corrosion in environments containing hydrogen sulfide and sulfate reducing bacteria. *Corrosion: materials, protection*, (10), 14-18.
8. Tsygankova, L. E., Kim, Ya. R. Kichigin, V. I., & Vigdorovich, V. I. (2005). Investigation of corrosion inhibition and hydrogen penetration into steel in formation water simulations. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 29-38.
9. Tsygankova, L. E., Vigdorovich, V. I., Kim, Ya. R., Kichigan, V. I., & Boldyrev, A. V. (2005). Corrosion inhibition and hydrogenation of carbon steel by a number of inhibitors in slightly acidic environments containing H₂S and CO₂. *Journal of Applied Chemistry*, 12(78), 1993-2001.
10. Kuznetsov, Yu. I., Frolov, L. V., & Tamina, E. V. (2006). On the Inhibition of Hydrogen Sulfide Corrosion by Quaternary Ammonium Salts. *Protection of metals*, 3(42), 233-238.
11. Kamaeva, S. S. (1996). *Soil biocorrosion activity as a factor of stress corrosion of trunk pipelines*. Moscow: IRTs Gazprom.
12. Vigdorovich, V. I., Tsyganova, L. E. (2011). *Inhibition of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of metals. Universalism of inhibitors. Universalism inhibitors*. Moscow: CARTEC.
13. Litvinenko, S. N. (1970). *Biological damage to oil and oil products and their protection during transportation and storage*. Moscow: TsNII Neftekhim.
14. Beloglazov, S. M., Myamin, A. A. (1999). Corrosion of steels in water-salt environments containing sulfate-reducing bacteria. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 38-43.
15. Andreiuk, E. I., Bilay, V. I., Koval, E. Z., & Kozlova, I. A. (1980). *Microbial corrosion and its causative agents*. Kiev: Naukova Dumka.
16. Zavershinskiy, A. N., Vigdorovich, V. I. (2001). O-dihydroxyazo compounds as possible biocides of St3 steel corrosion inhibitors in the presence of D. Desulfuricans. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 16-22.
17. Beloglazov, S. M., Myamin, A. A. (1999). Corrosion of steel in water-salt environments containing sulfate-reducing bacteria. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 38-43.
18. Rozanova, S. P., Dubinina, G. A. (1977). Biocorrosion as the main factor of internal damage to pipelines of heating networks and the problem of combating. In the collection *Moscow and Science*, (27), 27-33.
19. Kozlova, I. A., Konteva, J. P., & Purish, L. M. (1999). Microbial corrosion and protection of underground metal structures. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 21-27.
20. Gerasimenko, A. A. (2001). Biocorrosion and protection of metal structures. Communication 2. Microbial corrosion of oil industry equipment. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 35-36.
21. Nabutovsky, Z. A., Antonov, V. T., & Filippov, A. G. (2000). Problems of corrosion and inhibitory protection in gas fields. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 53-59.
22. Vaganov, R. K. (2007). The choice of inhibitors for corrosion protection of steel equipment in the oil field. *Corrosion: materials, protection*, (1), 9-13.
23. Vaganov, R. K. (2007). Inhibitory corrosion protection of oilfield equipment and pipelines. *Corrosion: materials, protection*, (1), 17-23.
24. Antropov, L. I., Makushin, E. M., & Panasenko, V. F. (1981) *Metal corrosion inhibitors*. Kiev: Technics.
25. Reshetnikov, S. M. (1986). *Inhibitors of acid corrosion of metals*. Leningrad: Chemistry.
26. Gurbanov, G. R., Adygezalova, M. B., & Mammadli, S. M. (2019). Studies of the effect of inhibitor-bactericide for protection against oilfield equipment corrosion. *Oil industry*, (2), 38-42.
27. Gurbanov, G. R., Abdullaeva, Z. A. (2018). Study of a multifunctional combined inhibitor for the oil and gas industry. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 16-20.
28. Kardash, N. V. (1995). Method for determination of hydrogen diffusing through a steel membrane. *Protection of metals*, (31), 441-444.



Информация об авторах

Пашаева Саида Мейдан кызы, докторант, Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Saida M. Pashayeva, Doctoral candidate, Azerbaijan State Oil and Industry University, Baku, Azerbaijan

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 режимов катодной защиты подземных стальных трубо-

проводов, 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.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-4.

**Модифицирование поверхности ферросилидовых сплавов для
анодных заземлителей**

**М.А. Дунашева¹✉, М.С. Липкин², А.Ю. Хомченко², Н.В. Тарасова³,
В.А. Богданченко¹, Д.А. Рукавицын², В.Г. Тесля²**

¹ПАО «Магнит»,

РФ, 346400, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Буденновская, д. 156

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова,
РФ, 346428, Ростовская область, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132

³Липецкий государственный технический университет,
РФ, 398055, г. Липецк, ул. Московская, д. 30

e-mail: mariya_gavrilova_92@mail.ru

Аннотация. Известно, что недостатками ферросилидовых заземлителей является хрупкость, что приводит к их частым механическим повреждениям. Хрупкость их увеличивается с повышением содержания кремния. Решением этой проблемы является снижение содержания в сплаве кремния, однако при этом сильно возрастает скорость растворения полученного сплава. В результате была исследована возможность снижения скорости растворения ферросилидов с содержанием кремния 9...12 % за счет термического оксидирования и обработки в фосфорнокислой среде. Наиболее перспективным для анодных заземлителей является метод обработки материалов в орто- и метафосфорных кислотах с образованием на поверхности высокоустойчивой к анодному растворению фазы силицида железа за счет селективного травления сплава. Связь между фазовым составом пленок показала, что преимущественно в сплавах преобладают фазы диоксида кремния (SiO_2) и магнетита (Fe_3O_4), в результате чего существенно снижается скорость растворения. В результате термической обработки ферросилидовых сплавов с содержанием кремния менее 14% снижение скорости растворения не происходит вследствие высокой пористости образующихся пленок и наличия в них фаз, не обладающих защитными свойствами. Скорость анодного растворения тем меньше, чем больше размер зерен используемого сплава.

Ключевые слова: ферросилидовые сплавы, пассивирующие пленки, фазовый состав, скорость анодного растворения.

Для цитирования: Дунашева М.А., Липкин М.С., Хомченко А.Ю., Тарасова Н.В., Богданченко В.А., Рукавицын Д.А., Тесля В.Г. Модифицирование поверхности ферросилидовых сплавов для анодных заземлителей // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 38-45. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-4.

Статья получена: 13.01.2020, опубликована 01.09.2020.

Surface modification of ferrosilide alloys for anode earthing

**M.A. Dunasheva¹✉, M.S. Lipkin², A.Y. Khomchenko², N.V. Tarasova³,
V.A. Bogdanchenko¹, D.A. Rukavitsyn², V.G. Teslya²**

¹PJSC "Magnit",

156, st. Budennovskaya, Novocherkassk, Rostov region, 346400, Russian Federation

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),

132, st. Prosveshcheniya, Novocherkassk, Rostov region, 346428, Russian Federation

³Lipetsk State Technical University,

30, st. Moskovskaya, Lipetsk, 398055, Russian Federation

e-mail: mariya_gavrilova_92@mail.ru

Abstract. It is known that the disadvantages of ferrosilide earthing devices are their fragility, which leads to their frequent mechanical damage. Their fragility is increased with increasing silicon content. The solution to this problem is to reduce the content of silicon in the alloy, but this greatly increases the rate of dissolution of the resulting alloy. As a result, the possibility of reducing the dissolution rate of ferrosilides with a silicon content of 9...12% due to thermal oxidation and treatment in a phosphoric acid medium was studied. The most promising method for anode grounding conductors is the method of processing materials in orthophosphoric and metaphosphoric acids with the formation on

the surface of a phase of iron silicide highly resistant to anodic dissolution due to selective etching of the alloy. The relationship between the phase composition of the films showed that mainly phases of silicon oxide (SiO_2) and magnetite (Fe_3O_4) predominate in the alloys, as a result of which the dissolution rate is significantly reduced. As a result of heat treatment of ferrosilide alloys with a silicon content of less than 14%, a decrease in the dissolution rate does not occur due to the high porosity of the formed films and the presence of phases that do not have protective properties. The anodic dissolution rate is the lower, when the grain size of the alloy used is the larger.

Keywords: ferrosilide alloys, passivating films, phase composition, rate of anodic dissolution.

For citation: Dunasheva, M. A., Lipkin, M. S., Khomchenko, A. Y., Tarasova, N. V., Bogdanchenko, V. A., Rukavitsyn, D. A. & Teslya, V. G. (2020). Surface modification of ferrosilide alloys for anode earthing. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 38-45. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-4.

Received: January 13, 2019. Published: September 01, 2020.

Введение

Анодное заземление представляет собой основной, сложный и дорогостоящий, элемент установки систем катодной защиты. Наиболее широкое применение получили анодные заземлители (АЗ) из высококремнистого чугуна (ферросилида) [1, 2], так как они имеют ряд преимуществ по сравнению с другими материалами: высокую коррозионную стойкость при длительной эксплуатации, высокие анодные плотности тока, оптимальное поляризационное сопротивление, прочностные характеристики, обеспечивающие сохранность элементов при изготовлении, монтаже и транспортировке [3, 4]. Недостатком ферросилидовых заземлителей является хрупкость, что приводит к их частым механическим повреждениям. Хрупкость их увеличивается с повышением содержания кремния [5]. Решением этой проблемы является снижение содержания в сплаве кремния (до 10...12%), однако при этом сильно возрастает скорость растворения полученного сплава [6].

Чтобы совместить низкую скорость растворения с пониженной хрупкостью необходимо модифицировать поверхность сплава с требуемыми механическими свойствами [6]. К технологиям такой модификации относятся: оксидирование и формирование на поверхности поверхностных фаз с низкой скоростью растворения [8, 9]. Оксидирование в смеси оксидов железа позволяет снизить скорость растворения сплавов с содержанием кремния более 14% до 0,36 кг/А·год. [9]. Поэтому представляло интерес проверить действие этого способа обработки для сплавов с содержанием кремния 9...12%, обладающих пониженной хрупкостью. Формирование на поверхности сплавов тонких слоев, в составе которых повышается содержание легирующего компонента, можно

производить путем селективного травления по железу, осуществляемого в растворах фосфорной кислоты.

Целью настоящей работы являлось изучение возможностей снижения скорости растворения ферросилидов с содержанием кремния 9...12% за счет термического оксидирования и обработки в фосфорнокислой среде.

Экспериментальная часть

Исследованию подвергались образцы ферросилидовых сплавов (табл. 1). Образцы № 2, 4 и 5 обрабатывались в смеси орто- и метафосфорной кислот, получаемой в результате гидратации фосфорного ангидрида, содержащего 1 масс. ч. воды на 4,5 масс. ч. P_2O_5 . Образец № 1 оксидировали выдерживанием в течение 3 часов в смеси $FeOOH$ и KOH в соотношении 7:1 при температуре 900 °С.

Скорость растворения определяли гравиметрическим методом. Образец анодно растворяли в 1 М растворе сульфата натрия (Na_2SO_4) в течение 816 часов. В процессе растворения на поверхности образца образовывалась пленка, на которой проводили идентификацию фазового состава методом локального электрохимического анализа с датчиком прижимной конструкции [10]. Идентификация образующихся фаз была основана на процессах восстановления пленок в кислом электролите 0,5 М HCl [11]. Каждая из фаз поверхностного слоя пленки имеет характерный потенциал восстановления, который сравнивали со справочными данными по возможным присутствующим в пленке оксидным фазам. По длинам участков восстановления образующихся фаз определяли их относительное количество в пленках.

Долю свободной поверхности и поляризационное сопротивление пленок опреде-

Таблица 1. Химический состав образцов ферросилидовых сплавов
Table 1. The Chemical composition of the samples of ferrosilide alloys

| № образца / Sample No | Si | C | Mn | S | P |
|-----------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 11,3764 | 0,3784 | 0,6845 | 0,0223 | 0,0332 |
| 2 | 11,3013 | 0,6022 | 0,7723 | 0,0287 | 0,0257 |
| 3 | 9,33 | 0,4953 | 0,8417 | 0,0228 | 0,0220 |
| 4 | 11,52 | 0,5756 | 0,8230 | 0,0331 | 0,0248 |

ляли путём сравнения поляризационных зависимостей, полученных ступенчатым гальваностатическим методом, на чистой поверхности и на поверхности, покрытой плёнкой [10]. Для этих измерений использовали 3% NaCl. Поляризационное сопротивление определяли по отношению поляризации к величине тока по формуле (1). Поляризация рассматривалась как разность бестокового потенциала в конце паузы к потенциалу под током в конце импульса:

$$R_{pol} = \frac{\eta}{I}, \quad (1)$$

где η – поляризация, В;
 I – сила тока, мА.

Металлографические исследования образцов проводили на микроскопе металлографическом агрегатном серии ЕС METAM PB 21-2 при увеличении от 50 до 1000.

Результаты и их обсуждение

Как следует из рис. 1, термическое окисление и обработка травлением не привели к снижению скорости растворения образцов сплавов № 1, 4, 5. Значения скорости растворения 4...9 кг/А·год, характерные для них, несколько ниже, чем для чистого железа, но не соответствуют требованиям практики. Самым стойким к анодному растворению оказался образец ферросилида № 2, для которого средняя скорость растворения составила -0,1459 кг/А·год, что означает, что продуктом анодного растворения являются оксидные пленки, накапливающиеся на поверхности образца.

В рассматриваемых случаях исследование изменений фазового состава (рис. 2) показывает, что для образцов № 1, 4 и 5 с высокой скоростью растворения преобладает оксид железа (II), относящийся к растворимой форме, способствующей быстрому ано-

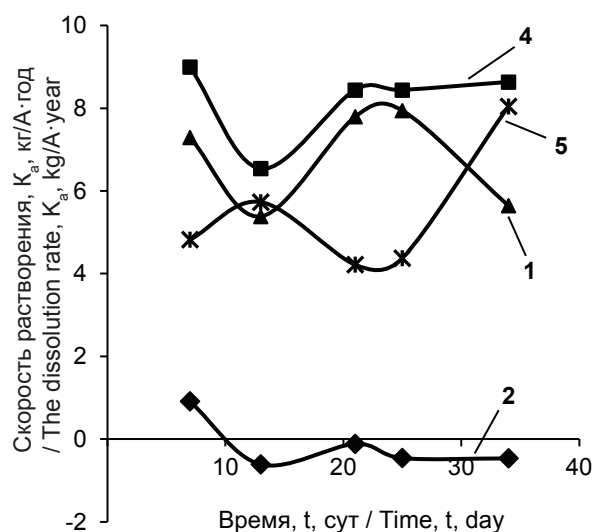


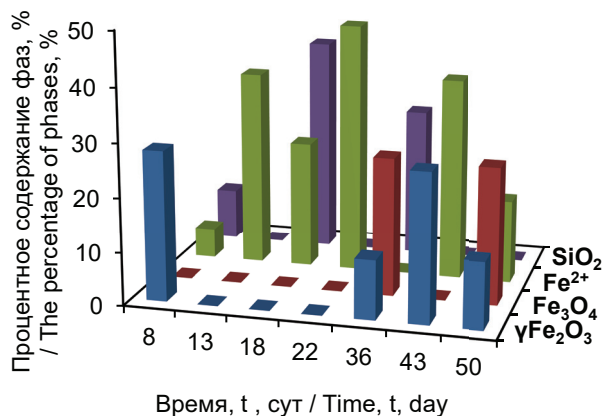
Рис. 1. Зависимость скорости растворения от времени для образцов

Fig. 1. The dependence of the dissolution rate on time for samples

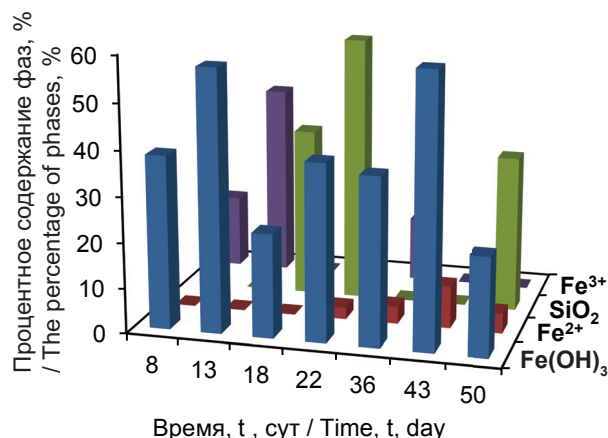
дному растворению. В продуктах анодного растворения также присутствует фаза SiO_2 (кварц), в наибольшем количестве для образца 1. На образцах № 4, 5 и 1 наблюдается образование кислотно-нерастворимой формы гидроксида железа (III) $Fe(OH)_3$, в результате чего происходит активное растворение железа в порах оксидной пленки, вследствие чего образцы 1, 4, 5 имеют большие показатели скорости анодного растворения (рис. 1).

На образце № 2 с фазой диоксида кремния образовалась и фаза магнетита (Fe_3O_4), которая в паре с SiO_2 образует на поверхности ферросилида защитную пленку [9]. Кроме того, из результатов рентгенофазового анализа (рис. 3) следует, что на поверхности образовалась фаза $Fe_{11}Si_3$, которая способствует медленной скорости растворения.

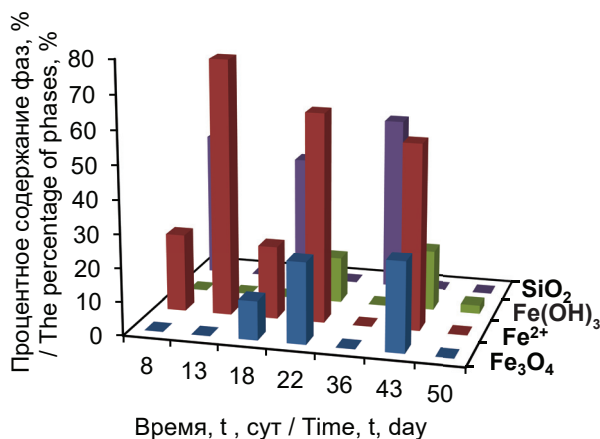
Пленка по значениям доли свободной



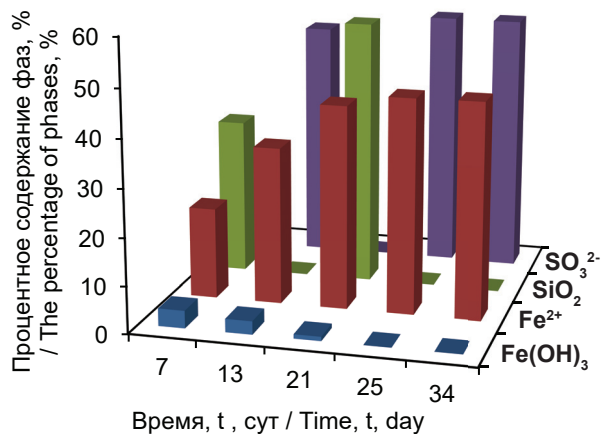
Образец № 2 / Sample № 2



Образец № 4 / Sample № 4



Образец № 5 / Sample № 5



Образец № 1 / Sample № 1

Рис. 2. Зависимость процентного содержания количества фаз образцов от времени
Fig. 2. The dependence of the percentage of the number of phases of the samples on the time

поверхности (рис. 4) для образцов имеет различный характер. На образце № 4 в первой половине растворения происходит нарастание пленки с высокими защитными свойствами, но на 13 сутки эти свойства начинают снижаться. На образце № 5 в начале испытаний пленка активно разрушается, а затем резко начинает уплотняться, но не обеспечивает защитных свойств, так как склонна к химическому растворению в электролите. Для образца № 2 пленка, которая содержит фазы магнетита и оксида кремния, обладает более плотной структурой и экранирующим действием (рис. 4).

Повышенным поляризационным сопротивлением (рис. 5) обладают образцы № 2 и 1, что в случае образца № 2 согласуется со

снижением скорости анодного растворения (рис. 1).

Образцы № 4 и 5 обладают малым поляризационным сопротивлением, так как на поверхности образовалась пленка с низкой электронной проводимостью, что было видно по увеличению выходного напряжения источника постоянного тока. Для пленки образца № 5 в процессе анодного растворения характерно резкое увеличение доли свободной поверхности. Это связано с ее разрушением в анодном процессе. По сравнению с образцом № 2, из этой пленки Fe²⁺ активней выходит в раствор и быстро растворяется.

Зависимость поляризационного сопротивления образца № 4 имеет неустойчивый характер. Это связано с тем, что в продуктах

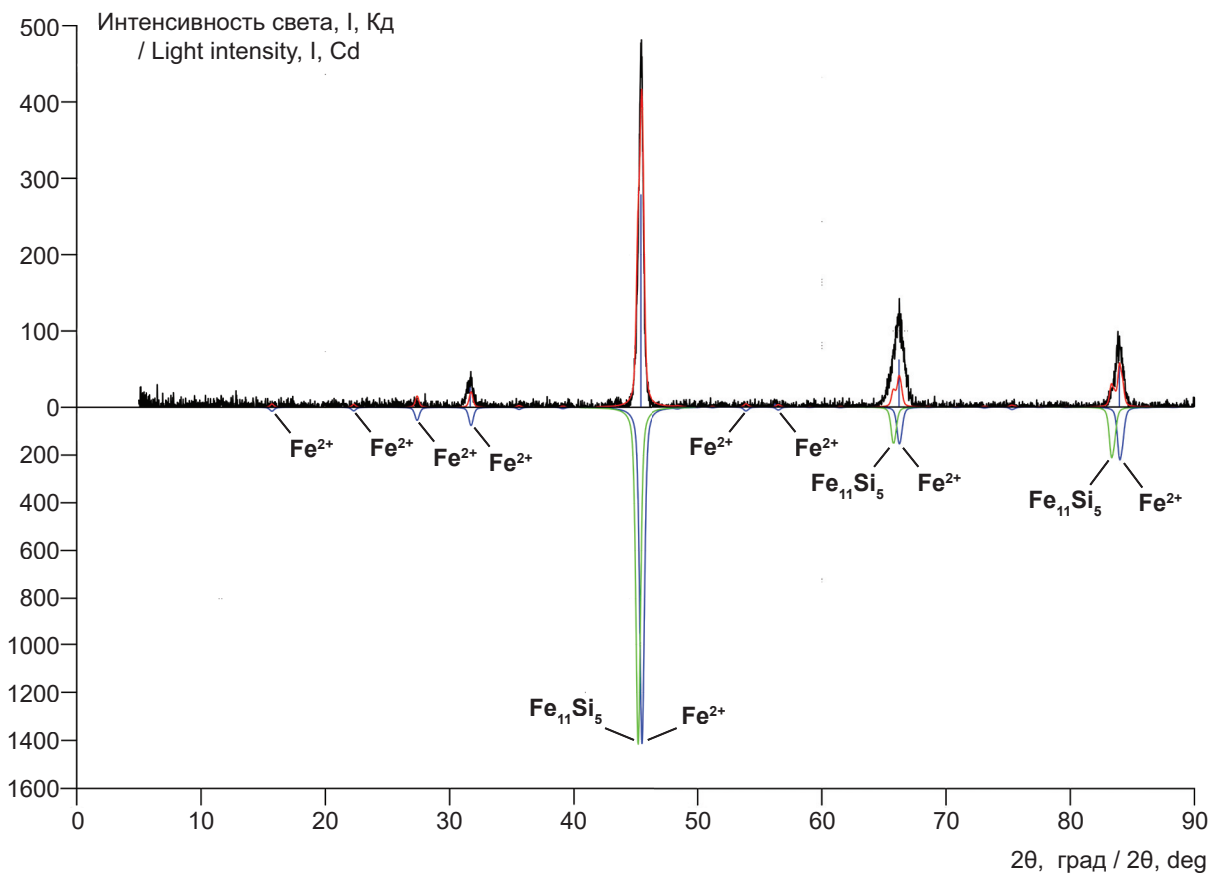


Рис. 3. Рентгенофазовый анализ для образца № 2

Fig. 3. X-ray phase analysis for sample No 2

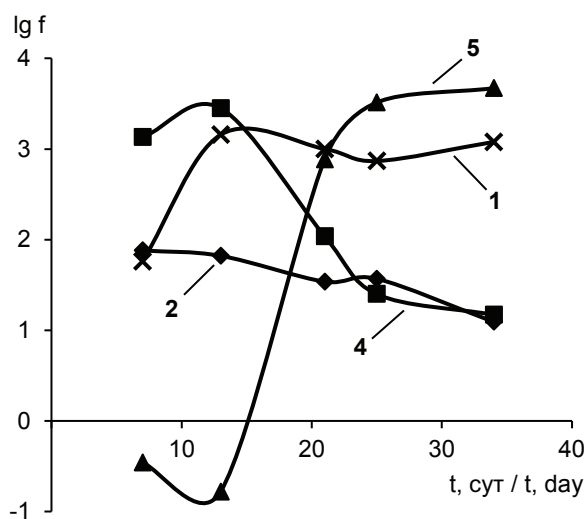


Рис. 4. Зависимость доли свободной поверхности от времени

Fig. 4. The dependence of the fraction of the free surface on time

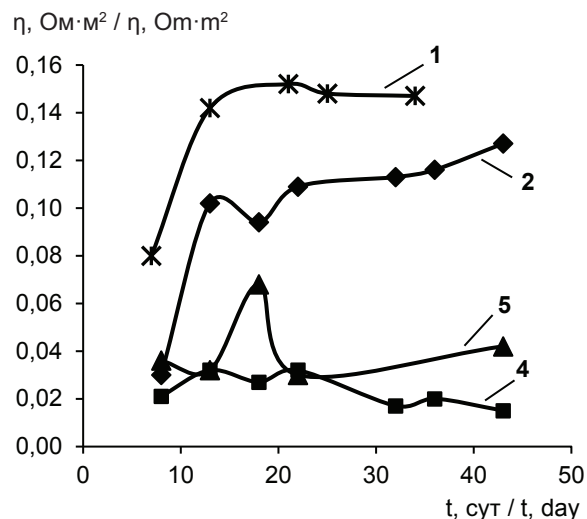


Рис. 5. Зависимость поляризационного сопротивления от времени

Fig. 5. The dependence of polarization resistance on time

анодного процесса присутствует диоксид кремния (рис. 2). Для образца № 2 значение поляризационного сопротивления находится на довольно высоком уровне из-за присутствия в пленке магнетита.

Как было показано ранее, на скорость анодного растворения оказывает существенное влияние металлографическая структура сплава. Образцы № 2 и 4 после обработки в смеси кислот и образец № 1 после термической обработки, имея структуру кремнистого феррита, ведут себя по-разному. Как следует из металлографических изображений (рис. 6) образец 2 имеет значительно более крупнозернистую структуру, что повышает стойкость сплава к анодному растворению. Для образца № 4, у которого размеры зерен аналогичны, наблюдается окисление фазы феррита, что может быть следствием наличия структурных дефектов внутри его зерен. Образец № 1 имеет мелкозернистую структуру и наименьшую стойкость к анодному растворению из-за наличия структурных дефектов внутри зерна феррита, которые характеризуются более высокой электрохимической активностью.

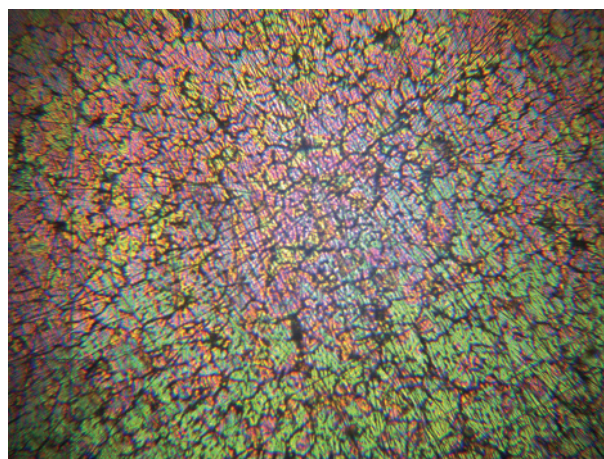
Выводы

1. Наиболее перспективным для анодных заземлителей является метод обработки материалов в орто- и метофосфорных кислотах с образованием на поверхности высокоустойчивой к анодному растворению фазы силицида железа за счет селективного травления сплава.

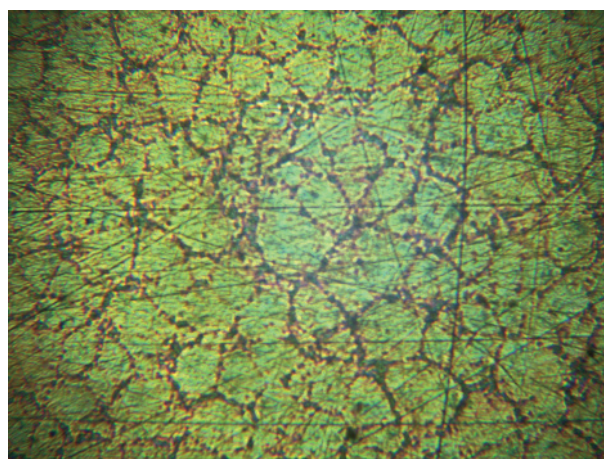
2. Связь между фазовым составом пленок показала, что преимущественно в сплавах преобладают фазы оксида кремния (SiO_2) и магнетита (Fe_3O_4), в результате чего существенно снижается скорость растворения.

3. В результате термической обработки ферросилицидных сплавов с содержанием кремния менее 14% снижения скорости растворения не происходит вследствие высокой пористости образующихся пленок и наличия в них фаз, не обладающих защитными свойствами.

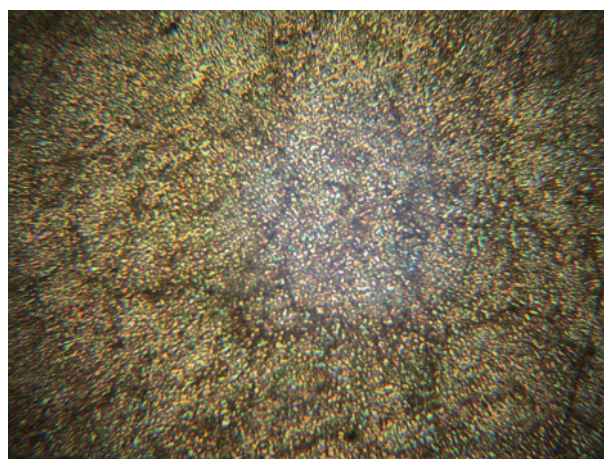
4. Скорость анодного растворения тем меньше, чем больше размер зерен используемого сплава.



№ 1



№ 2



№ 4

Рис. 6. Металлография образцов при увеличении 400

Fig. 6. Metallography of samples at magnification of 400

Литература

1. ГОСТ 7769-82. Чугун легированный для отливок со специальными свойствами. Марки [Текст]. – Введ. 01.01.1983. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004.
2. Пritула В.А. Защита заводских подземных трубопроводов от коррозии. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 385 с.
3. Зорин А.А., Пякин А.И., Католикова Н.М., Лаптев В.М., Федоров. Д.Ю. Глубинное анодное заземление // Коррозия Территории Нефтегаз. – 2008. – № 3. – С. 64-66.
4. Католикова Н.М., Большаков С.С., Першуков В.В. Анодные заземлители «Менделеевец». Особенности проектирования, монтажа и эксплуатации. – М.: Изд. КАРТЭК, 2016. – 170 с.
5. Шрайер Л.Л. Коррозия. Справочник: Пер. с англ. / Под ред. В.С. Синявского. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
6. Чудаков Е.А. Машиностроение. Энциклопедический справочник. – М.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы. – 1947. – Т. 4. – 428 с.
7. Хомченко А.Ю., Гаврилова М.А., Липлявка М.В., Пожидаева С.А. Технологии модификации материалов анодных заземлителей // Студенческая научная весна – 2019: материалы региональной научно-технической конференции (конкурса научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области. – Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ), 2019. – 282 с.
8. Грилихес С.Я. Оксидирование и фосфатирование металлов. – М.: Машиностроение, 1971. – 120 с.
9. Липкин М.С., Гаврилова М.А., Липкина Т.В., Ефременко Ю.Н., Козлова Т.В., Богданченко В.А. Динамика скорости анодного растворения материала ферросилидовых анодных заземлителей на длительных временных интервалах // Практика противокоррозионной защиты. – 2018. – № 4. – С. 15-21.
10. Липкин С.М., Липкина Т.В., Шишка В.Г., Пожидаева С.А., Боловинов Е.В. // Патент РФ № 74713, 10.07.2008.
11. Геллерштейн И.Р., Толыпин Е.С., Паршин С.А. и др. Факторы, определяющие ско-

рость анодного растворения ферросилидовых сплавов // Практика противокоррозионной защиты. – 2017. – № 1. – С. 23-31.

References

1. Cast iron alloyed for castings with special properties. Stamps. (1983). GOST 7769-82. Moscow: IPK Publishing House of Standards.
2. Pritula, V. A. (1961). *Corrosion protection of factory underground pipelines*. Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Literature on Ferrous and Non-Ferrous Metallurgy.
3. Zorin, A. A., Pyakin, A. I., Katolikova, N. M., Laptev, V. M., & Fedorov, D. Yu. (2008). Depth Anode Grounding. *Corrosion Territory Oil and Gas*. (November), 64-66.
4. Katolikova, N. M., Bolshakov, S. S., & Pershukov, V. V. (2016). *Anode grounding conductors "Mendeleevets". Features of design, installation and operation*. Moscow: CARTEC.
5. Schreier, L. L. (1982). *Corrosion*. Moscow: Metallurgy.
6. Chudakov, E. A. (1947). *Engineering*. Encyclopedic reference book. Volume 4. Moscow: State Scientific and Technical Publishing House of Engineering Literature.
7. Khomchenko, A. Yu., Gavrilova, M. A., Lipliyavka, M. V., & Pozhidaeva, S. A. (2019). Technologies for modifying the materials of anode grounding conductors. In «*Student Scientific Spring – 2019*» Conference Proceedings. Russia, Novocheerkassk: SRSPU (NPI), 282.
8. Griliches, S. Ya. (1971). *Oxidation and phosphating of metals*. Moscow: Mashinostroyeniye.
9. Lipkin, M. S., Gavrilova, M. A., Lipkina, T. V., Efremenko, Yu. N., Kozlova, T. V., & Bogdanchenko, V. A. (2018). Dynamics of the rate of anodic dissolution of the material of ferrosilide anode grounding conductors over long time intervals. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 15-21.
10. Lipkin, S. M., Lipkina, T. V., Bump, V. G., Pozhidaeva, S. A., & Bolovinov, E. V. (2008). Pat. 74713 RF, publ. 10.07.2008.
11. Gellerstein, I. R., Tolypin, E. S., Parshin, S. A. and etc. (2017). Factors determining the rate of anodic dissolution of ferrosilide alloys. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 23-31.



Информация об авторах

Дунашева Мария Александровна, инженер-химик, ПАО «Магнит», г. Новочеркасск, Российская Федерация

Липкин Михаил Семенович, д.т.н., профессор, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Хомченко Анна Юрьевна, магистр, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Тарасова Наталья Владимировна, к.т.н., доцент, Липецкий государственный технический университет, г. Липецк, Российская Федерация

Богданченко Виктор Анатольевич, начальник отдела, ПАО «Магнит», г. Новочеркасск, Российская Федерация

Рукавицын Дмитрий Александрович, начальник кафедры, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Тесля Василий Григорьевич, начальник учебной части кафедры, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

Information about authors

Maria A. Dunasheva, Chemical engineer of PJSC "Magnit", Novocherkassk, Russian Federation

Michael S. Lipkin, Doctor of Technical Sciences, Professor, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Anna Y. Khomchenko, Master, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Natalya V. Tarasova, Ph.D. in Technical Sciences, assistant professor, Lipetsk State Technical University, Lipetsk, Russian Federation

Victor A. Bogdanchenko, Head of the Department, Magnit PJSC, Novocherkassk, Russian Federation

Dmitry A. Rukavitsyn, Head of the Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

Vasily G. Teslya, Head of the training unit of the Department, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

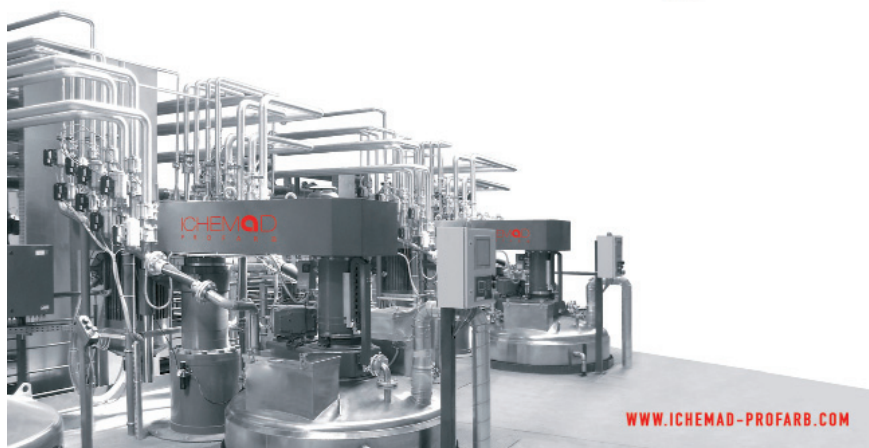
**PROF
LINE**

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 QUESTIONS**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-5.

**Исследование накопления легирующих элементов (Mn, Ni, Mo)
на поверхности высоколегированной стали в кислой среде**

С.В. Кузнецов¹, Я.Г. Авдеев², О.В. Дерябина^{1✉}, О.О. Тупицкий³

¹Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского,
РФ, 241036, Брянск, ул. Бежицкая, д. 14

²Калужский государственный университет имени К.Э Циолковского,
РФ, 248032, Калуга, ул. С. Разина, д. 26

³Брянская межобластная ветеринарная лаборатория,
РФ, 241520, Брянская область, Брянский район, с. Супонево ул. Шоссейная, д. 7

e-mail: efima1987@mail.ru

Аннотация. Исследовано образование продуктов коррозии в поверхностных слоях стали марки 15X12ВНМФ в растворах соляной, серной, фосфорной, азотной кислот. Получены сравнительные данные по накоплению примесных легирующих элементов в поверхностных слоях высоколегированной стали марки 15X12ВНМФ. Определено содержание легирующих элементов в поверхностном слое стали и в продуктах коррозии при выдержке образцов в растворах с определенной концентрацией в течение 1 часа. Получены данные, свидетельствующие о том, что в растворе серной кислоты не происходит накопления в поверхностном слое марганца, молибдена и никеля. Состав поверхностных слоев в растворе фосфорной кислоты интенсивно накапливает легирующие примеси, тогда как в азотной и соляной кислотах происходит избирательное накопление. Идентифицированы поверхностные пленки на стали марки 15X12ВНМФ в растворах соляной, серной, фосфорной, азотной кислот при высоких концентрациях и временах выдерживания. Установлено, что в соляной кислоте скорость накопления марганца постоянна, вне зависимости от концентрации кислоты. Для никеля и молибдена скорость накопления возрастает при начальных концентрациях и стремится к своему постоянному значению при высоких концентрациях. В растворах серной кислоты количество марганца на поверхности зависит не только от концентрации, но и от времени выдержки. Накопление никеля и молибдена на поверхности пластины зависит как от концентрации, так и от времени. Определено, что в растворах фосфорной кислоты происходит накопление марганца только в первичный момент времени, в дальнейшем остается постоянным. Накопление никеля и молибдена на поверхности зависит как от концентрации, так и от времени и имеет аналогичный характер. Получены данные о том, что в растворах азотной кислоты с увеличением концентрации происходит накопление марганца, никеля, молибдена на поверхности исследуемого образца, не зависимо от времени выдержки образца.

Ключевые слова: высоколегированная сталь, легирующие компоненты, рентгенофлуоресцентный анализ.

Для цитирования: Кузнецов С.В., Авдеев Я.Г., Дерябина О.В., Тупицкий О.О. Исследование накопления легирующих элементов (Mn, Ni, Mo) на поверхности высоколегированной стали в кислой среде // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 46-51. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-5.

Статья получена: 29.04.2019, опубликована 01.09.2020.

**Investigation of the accumulation of alloying elements (Mn, Ni, Mo)
on the surface of high-alloy steel in acid medium**

S.V. Kuznetsov¹, Ya.G. Avdeev², O.V. Deryabina^{1✉}, O.O. Tupitskiy³

¹Bryansk State University named after academician I.G. Petrovsky,
14, Bezhitskaya st., Bryansk, 241036, Russian Federation

²Kaluga state University named after K. E. Tsiolkovsky,
26, S. Razina st., Kaluga, 248032, Russian Federation

³Bryansk interregional veterinary laboratory
7, Shosseynaya st., Suponevo v., Bryansk region, 241520, Russian Federation

e-mail: efima1987@mail.ru

Abstract. The formation of corrosion products in the surface layers of steel 15KH12VNMF brand was investigated in

solutions of hydrochloric, sulfuric, phosphoric, and nitric acids. Comparative data were obtained on the accumulation of impurity alloying elements in surface layers of high-alloy steel 15KH12VNMF brand. The content of alloying elements was defined in the surface layer of steel and corrosion products when holding samples in solutions with a certain concentration for 1 hour. The obtained data indicate that the accumulation of manganese, molybdenum and nickel in the surface layer does not occur in the sulfuric acid solution. The surface layers in the solution of phosphoric acid accumulate intensively alloying impurities, whereas in nitric and hydrochloric acids there is a selective accumulation. The surface films on the steel 15KH12VNMF brand in solutions of hydrochloric, sulfuric, phosphoric, nitric acids were identified at high concentrations and times of incubation. It was established that the rate of manganese accumulation in hydrochloric acid is constant, regardless of the acid concentration. For nickel and molybdenum, the rate of accumulation increases at initial concentrations, and tends to its constant value at high concentrations. In sulfuric acid solutions, the amount of manganese on the surface depends not only on the concentration, but also on the holding time. The accumulation of nickel and molybdenum on the surface of the plate depends as on the concentration and the time. It was determined that in solutions of phosphoric acid the accumulation of manganese occurs only at the primary time, in the future remains constant. The accumulation of nickel and molybdenum on the surface depends as on the concentration and the time and has a similar character. The data are obtained that the accumulation of manganese, nickel, molybdenum on the surface of the sample in solutions of nitric acid with increasing concentration occurs regardless of the holding time of the sample.

Keywords: high-alloy steel, the alloying components, fluorescence analysis.

For citation: Kuznetsov, S. V., Avdeev, Ya. G., Deryabina, O. V., & Tupitskiy, O. O. (2020). Investigation of the accumulation of alloying elements (Mn, Ni, Mo) on the surface of high-alloy steel in acid medium. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 46-51. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-5.

Received: April 04. Published: September 01, 2020.

Введение

Исследования коррозионного поведения сталей на научной основе проводятся уже более двух веков [1]. К настоящему времени наработан большой материал по механизмам коррозии, кинетике протекания коррозионных процессов, влиянию состава среды, температуры, составу продуктов коррозии и предыстории [2].

Исследование высоколегированных сталей не имеет такой длительной истории, поэтому к настоящему времени отсутствуют развитые теории, описывающие влияние состава среды, температуры, состава продуктов коррозии и предыстории на поведение высоколегированных сталей.

Имеющиеся теории по влиянию легирующих компонентов достаточно хорошо подтверждаются только для двухкомпонентных сплавов, практически отсутствуют данные о накоплении легирующих, примесных элементов, элементов микродобавок в продуктах коррозии и поверхностном слое.

Нет данных о концентрационной зависимости состава продуктов коррозии от состава и концентрации среды. Хотя исследования этих особенностей необходимы для различных производств и проведения различных процессов (полировка, очистка, выбор тех или иных марок сталей для изготовления изделий). Прямыми физическими методами доказано, что в стационарном состоянии поверхность высоколегированной

стали покрыта тонкой пассивной пленкой, во многих случаях кристаллической. Однако среди огромного числа исследователей нет единого мнения по поводу состава и строения пассивных пленок [1, 5, 6].

Избирательное накопление отдельных легирующих компонентов (*Ni, Mn, Mo*) на поверхности стали в результате коррозионных процессов в кислой среде является целью нашей работы.

Исследование проводилось на образцах высоколегированной стали 15X12ВНМФ в растворах серной, соляной, азотной и фосфорной кислот. Измерения концентрации элементов проводили на спектрометре универсальном рентгеновском СУР - 01 «Реном» (возбуждение рентгеновского флуоресцентного сигнала проводили рентгеновской трубкой с медным анодом при напряжении 30 кВ, силе тока 4,8 мА, с ванадиевым фильтром первичного рентгеновского излучения, время набора сигнала 500 секунд, детектор БДЕР-КИ 11К, угол регистрации 45°, расстояние от детектора до образца 2,5 см). Для приготовления коррозионных растворов использовали следующие кислоты: азотная (ГОСТ 701-89); серная (ГОСТ 2184-77); соляная (ГОСТ 3118-77); фосфорная (ГОСТ 6552-80). Вода бидистиллированная (ТУ 6-09-2502-77).

Для обезжиривания образцов после коррозии использовался раствор этилового спирта с диэтиловым эфиром (1:1). Из листа стали

марки 15X12ВНМФ толщиной 0,5 мм изготавливали пластины с габаритными размерами 272x200 мм и отверстием для подвешивания. Поверхность обработана до зеркального блеска. Пластины обезжиривались и закреплялись на стеклянном подвесе в растворе кислоты заданной концентрации. Через определенный промежуток времени пластины вынимали, ополаскивали водой и раствором этилового спирта с диэтиловым эфиром. Промытые раствором спирта с эфиром пластины подвергались рентгенофлуоресцентному анализу при указанных выше параметрах.

Экспериментальные данные и их обсуждение

В табл. 1 представлены экспериментальные данные определения содержания элементов в поверхностном слое стали и продуктах коррозии при выдержке образцов в растворах с указанной концентрацией в течение 1 часа. Для анализа накопления элементов на поверхности были выбраны легирующие примеси, находящиеся в стали в невысоких концентрациях. Данные представлены в таблице в усредненном для разных участков поверхности виде.

Из полученных данных видно, что в растворе серной кислоты не происходит накопления в поверхностном слое марганца, молибдена и никеля (с учетом приборной ошибки определения при низких концентрациях). Состав поверхностных слоев в растворе фосфорной кислоты интенсивно накапливает легирующие примеси, тогда как в азотной и соляной кислотах происходит избиратель-

ное накопление.

Исследование продуктов коррозии и элементного состава поверхности при обработке растворами соляной кислоты

Соляная кислота является одним из наиболее агрессивных агентов по отношению к легированным сталям [3, 4]. Были использованы растворы соляной кислоты с концентрациями 1; 2,5; 5 моль/л и время измерения 1; 12; 36 часов.

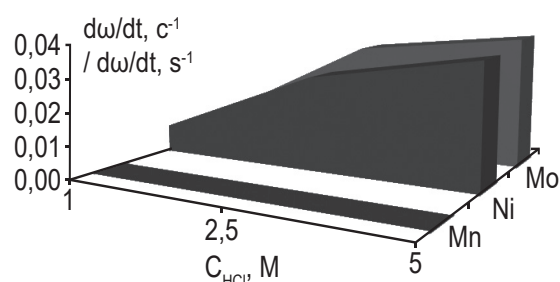


Рис. 1. Накопление *Mn, Ni, Mo* на поверхности пластины в растворах *HCl*

Fig. 1. The accumulation of *Mn, Ni and Mo* on the surface of the plate in *HCl* solutions

Данные по скорости накопления элементов в зависимости от концентрации кислоты представлены на рис. 1.

Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации соляной кислоты происходит накопление марганца на поверхности исследуемого образца. При этом зависимости от времени выдержки образца нет.

В то же время накопление никеля на поверхности зависит как от концентрации кислоты, так и от времени выдержки. При

Таблица 1. Данные рентгенофлуоресцентного анализа исследуемых образцов стали

Table 1. Data of x-ray fluorescence analysis of steel samples

| Определяемый элемент / Defined element | Усредненная массовая доля в поверхностном слое (%) / Average mass fraction in the surface layer | | | | |
|---|--|-------------------|---|--|--------------------------------|
| | Исходное содержание / Original content | <i>HCl</i> 1 М | <i>H₂SO₄</i> 2,5 М | <i>H₃PO₄</i> 15 М | <i>HNO₃</i> 14 М |
| <i>Fe</i> | 84 | - | - | - | - |
| <i>Cr</i> | 15 | - | - | - | - |
| <i>Mn</i> | 0,05...0,09 | 0,1 | 0,003 | 0,25 | 0,13 |
| <i>Ni</i> | 0,02...0,06 | 0,4 | 0,001 | 0,51 | 0,05 |
| <i>Mo</i> | 0,02...0,03 | 0,4 | 0,00005 | 0,49 | 0,03 |

этом накопление в растворах с концентрацией 2,5 и 5 моль/л практически одинаково и возрастает с большей скоростью при увеличении времени выдержки. Никель, являясь менее активным металлом, в отличие от марганца растворяется медленнее, что приводит к его накоплению.

Поведение молибдена при накоплении его на поверхности в растворах соляной кислоты также представлено на *рис. 1*. Полученные зависимости имеют аналогичный характер с накоплением никеля и марганца: $Mn/Mn^{2+} = -1,18$ В; $Ni/Ni^{2+} = -0,25$ В; $Mo/Mo^{4+} = -0,2$ В, что может быть связано с потенциалами элементов.

Анализ данных показывает, что скорость накопления марганца постоянна, вне зависимости от концентрации кислоты. Из чего следует, что, ввиду высокой химической активности, марганец переходит в раствор со скоростью растворения образца. Тогда как для никеля и молибдена скорость накопления возрастает при начальных концентрациях и стремится к своему постоянному значению при высоких.

Исследование продуктов коррозии и элементного состава поверхности при обработке растворами серной кислоты

В растворах серной кислоты коррозия высоколегированной стали зависит от природы легирующих элементов [1]. Для травильных ванн используются растворы с концентрацией более 15%. В связи с этим были выбраны растворы серной кислоты с концентрациями 2,5; 5; 10 моль/л. Исследования проводились в течение 1; 12; 36 часов.

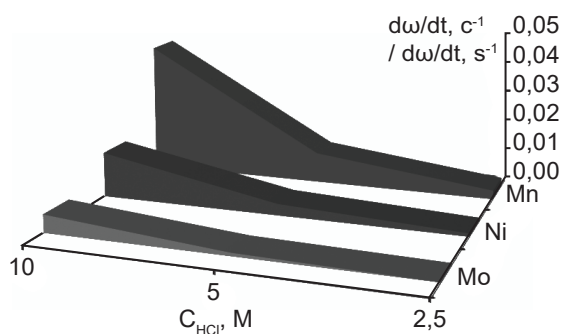


Рис. 2. Накопление элементов на поверхности пластины в растворах H_2SO_4

Fig. 2. The accumulation of elements on the surface of the plate in H_2SO_4 solutions

Сравнительные данные по скорости накопления элементов в зависимости от концентрации кислоты представлены на *рис. 2*.

При этом видно, что в отличие от того, что происходит в растворах соляной кислоты количество марганца на поверхности зависит не только от концентрации, но и от времени выдержки. При концентрации 10 моль/л наблюдается резкое возрастание количества марганца, что нами связывается с пассивационными явлениями.

Накопление никеля на поверхности зависит как от концентрации, так и от времени. При этом накопление в растворе с концентрацией 10 моль/л происходит в большей степени, чем в растворах с меньшей концентрацией, что подтверждает сделанные ранее выводы о пассивационном поведении.

Поведение молибдена при накоплении его на поверхности в растворах серной кислоты также представлено на *рис. 2*. Полученные зависимости имеют аналогичный характер с накоплением никеля, как и в растворах соляной кислоты, что может быть связано с потенциалами элементов.

По сравнению данных, представленных на *рис. 2* и *рис. 1* видно, что скорость накопления марганца увеличивается в зависимости от концентрации кислоты. Из чего следует, что наблюдается неравномерное стравливание поверхности, а накопление марганца можно объяснить образованием оксида марганца (IV) [7].

Для никеля и молибдена скорость накопления незначительно возрастает при начальных концентрациях и увеличивается при высоких.

Исследование продуктов коррозии и элементного состава поверхности при обработке раствором фосфорной кислоты

В фосфорной кислоте высоколегированные стали практически не подвергаются коррозионному воздействию [3; 4]. При достижении концентрации более 14 моль/л предполагается интенсификация накопления следовых элементов на поверхности образца. Поэтому представляло интерес исследовать воздействие данного реагента. Образцы обрабатывались в растворе фосфорной кислоты с концентрацией 15 моль/л в течение 1; 12; 36 часов. Данные представлены на *рис. 3*.

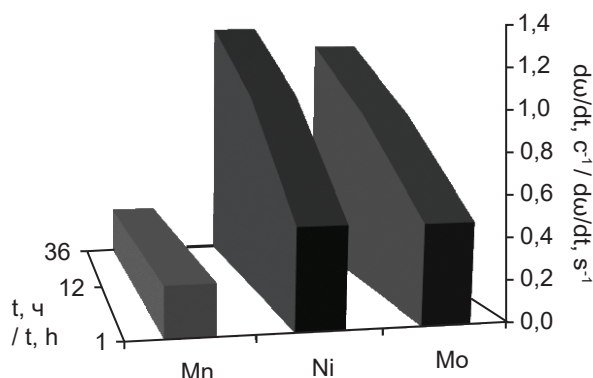


Рис. 3. Накопление элементов на поверхности пластины в растворе H_3PO_4

Fig. 3. The accumulation of elements on the surface of the plate in H_3PO_4 solution

Из рис. 3 видно, что происходит накопление марганца только в первичный момент времени, в дальнейшем остается постоянным.

Накопление никеля на поверхности зависит как от концентрации, так и от времени. Являясь менее активным металлом, в отличие от марганца, никель растворяется медленнее, что приводит к его накоплению.

Поведение молибдена при накоплении его на поверхности в растворе фосфорной кислоты имеет аналогичный характер с накоплением никеля.

Исследование продуктов коррозии и элементного состава поверхности при обработке раствором азотной кислоты

В растворах азотной кислоты высоколегированная сталь переходит в пассивное состояние. Поэтому представляло интерес исследовать воздействие данного реагента. Пластины помещались в раствор азотной кислоты с концентрацией 15 моль/л на время 1; 12; 36 часов. Данные представлены на рис. 4.

Из рис. 4 видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты происходит накопление марганца, никеля, молибдена на поверхности исследуемого образца. При этом зависимости от времени выдержки образца не происходит. Из чего следует, что поверхность образца переходит в пассивное состояние почти сразу после взаимодействия с раствором кислоты.

Выводы

1. В сравнимых условиях исследованы

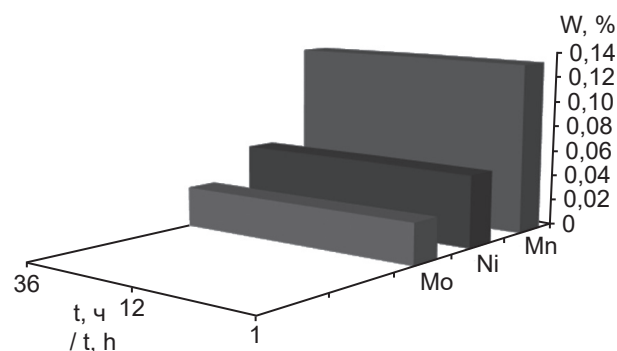


Рис. 4. Накопление элементов на поверхности пластины в растворе HNO_3

Fig. 4. The accumulation of elements on the surface of the plate in HNO_3 solution

поверхностные слои продуктов коррозии стали 15X12ВНМФ в растворах соляной, серной, фосфорной, азотной кислот.

2. Впервые получены сравнительные данные по накоплению примесных легирующих элементов (никель, марганец, молибден) в поверхностных слоях высоколегированной стали марки 15X12ВНМФ.

3. Показано, что в растворах соляной, серной, фосфорной, азотной кислот молибден и никель накапливаются в поверхностных слоях, а марганец только в растворах серной, азотной, фосфорной.

4. Идентифицированы поверхностные пленки на стали 15X12ВНМФ в растворах соляной, серной, фосфорной, азотной кислот при высоких концентрациях и временах выдерживания.

Литература

1. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: Пер. с англ. / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
2. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов в водных растворах // Успехи химии. – 2014. – Т. 73, № 1. – С. 79-93.
3. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии: Пер. с болг. Нейковского С.И. / Под ред. Н.И. Исаева. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
4. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. – Москва: АН СССР, 1959. – 592 с.
5. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии: Коррозия металлов и сплавов. Методы защиты от коррозии / Перевод с нем. Л.И.



Акинфиева [и др.] / Под ред. П.Н. Соколова. – Москва; Ленинград: Химия. [Ленингр. отделение], 1966. – 847 с.

6. Карпенко Г.В. Прочность стали в коррозионной среде. – Москва; Киев: Машгиз. [Юж. отд-ние], 1963. – 188 с.

7. Кипер Р.А. Свойства веществ: Справочник по химии / Р.А. Кипер – Хабаровск, 2013.– 1016 с.

References

1. Uhlig, H. H., Revie, R. W. (1989). *Corrosion and Corrosion control. Introduction to corrosion science and technology*. Leningrad: Chemistry.

2. Kuznetsov, Yu. I. (2004). *Physicochemical*

aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions. *Chemical success*, 73(1), 79-93.

3. Rachev, H., Stefanova, S. (1982). *Handbook of corrosion*. Moscow: World.

4. Tomashov, N. D. (1959). *Theory of corrosion and protection of metals*. Moscow: USSR Academy of Sciences.

5. Todt, F. (1966). *Corrosion and corrosion protection: Corrosion of metals and alloys. Methods of corrosion protection*. Moscow, Leningrad: Chemistry.

6. Karpenko, G. V. (1963). *Strength of steel in corrosive environment*. Moscow; Kiev: State Publishing House «Engineering».

7. Kiper, R. A. (2013). *Properties of substances: Handbook of chemistry*. Khabarovsk.

Информация об авторах

Кузнецов Сергей Викторович, к.х.н., заведующий кафедрой, Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского, г. Брянск, Российская Федерация
Авдеев Ярослав Геннадьевич, д.х.н., профессор, Калужский государственный университет имени К.Э. Циолковского, г. Калуга, Российская Федерация

Дерябина Ольга Владимировна, аспирант, Брянский государственный университет имени академика И.Г. Петровского, г. Брянск, Российская Федерация

Тупицкий Олег Олегович, инженер, Брянская межрегиональная ветеринарная лаборатория, Брянская область, Брянский район, с. Супонево, Российская Федерация

Information about authors

Sergey V. Kuznetsov, Ph.D. in Chemistry, head of the Department of chemistry, Bryansk state University named after academician I. G. Petrovsky, Bryansk, Russian Federation

Yaroslav G. Avdeev, Doctor of Chemistry, Professor, Kaluga state University named after K. E. Tsiolkovsky, Kaluga, Russian Federation

Olga V. Deryabina, postgraduate student, Bryansk state University named after academician I. G. Petrovsky, Bryansk, Russian Federation

Oleg O. Tupitskiy, engineer, Bryansk interregional veterinary laboratory, Bryansk region, Suponevo v., Russian Federation

А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, В.В. Верещака, В.А. Гузий

Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Объем издания: 19,25 п.л. (308 стр.)

Стоимость 400 руб.

В книге изложены особенности производств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТН и СМ), фазово-минеральные составы, структура и свойства сырьевых материалов, физико-химические основы высокотемпературных технологий ТН и СМ, фазовый состав, структура и свойства стекла, ситаллов и эмалей, керамики и вяжущих веществ, описаны технологические схемы.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 24.03.04 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и 26.10.01 «Технология художественной обработки материалов».



**ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ
КОРРОЗИОННОГО КОНТРОЛЯ**

**DEVICES AND METHODS
CORROSION CONTROL**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6.

**Новое программное обеспечение для коррозионных исследований
на базе потенциостатов серии IPC**

Н.Г. Ануфриев✉, В.Э. Касаткин

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

e-mail: anufrievng@mail.ru

Аннотация. Разработано программное обеспечение (ПО) IPC-CorrMeter, предназначенное для исследований коррозии металлов, сплавов, покрытий, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты путем эмуляции работы прибора «Коррозиметр» на потенциостатах серии IPC, которое позволяет реализовать известные и надежные коррозионно-электрохимические методы – линейного поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии на базе существующего серийного оборудования – потенциостатов IPC. Преимуществами нового ПО являются возможности непрерывного автоматического использования этих методов при исследовании коррозионных процессов, получение результатов практически в режиме реального времени, высокая чувствительность и широкий регулируемый диапазон измерений скоростей общей и питтинговой коррозии (от 1 нм до десятков мм в год), отсутствие ограничений объема оперативной памяти прибора. Получены количественные зависимости скорости общей и питтинговой коррозии стали Ст3 в воде в присутствии промышленного ингибитора коррозии «КАРТЭК-28Б» для гидроиспытаний буровых насосов, подтверждающие надежность, точность и высокую чувствительность и адекватность ПО IPC-CorrMeter и оборудования для исследований коррозии металлов, и оценки эффективности средств противокоррозионной защиты, а также высокую эффективность данного ингибитора.

Ключевые слова: металлы, сплавы, покрытия, скорость коррозии, ингибиторы, защитная способность, определение, потенциостат-коррозиметр, применение, программное обеспечение.

Для цитирования: Ануфриев Н.Г., Касаткин В.Э. Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии IPC // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 3. – С. 52-60. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6.

Статья получена: 24.04.2020, опубликована 01.09.2020.

New software for corrosion research based on IPC series potentiostats

N.G. Anufriev✉, V.E. Kasatkin

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

e-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract. The developed IPC-CorrMeter software is intended for studying corrosion of metals, alloys, and coatings and estimating the efficiency of anti-corrosion protection by emulating the operation of a “Corrosimeter” device in potentiostats of the IPC series that allows implementing well-known and reliable corrosion-electrochemical methods, such as linear polarization resistance, zero resistance amperometry, and potentiometry in the existing serial IPC potentiostats. The advantages of the new software include: a possibility of continuous automatic use of these methods in the study of corrosion processes, obtaining results almost in real time mode, high sensitivity and a wide adjustable range of measurements of the rates of general and pitting corrosion (from 1 nm to tens of mm per year), no absence of any restrictions regarding the RAM size of the device. Quantitative dependences of the general and pitting corrosion rate of steel St3 in water are obtained in the presence of the industrial CARTEC-28B corrosion inhibitor for hydraulic testing of mud pumps. They confirm the reliability, accuracy, high sensitivity, and validity of the IPC-CorrMeter software and equipment for researching metal corrosion and allow evaluating the efficiency of anti-corrosion protection agents, as well as the high efficiency of this inhibitor.

Keywords: metals, alloys, coatings, corrosion rate, corrosion inhibitor efficiency, determination, potentiostat-corrosion meter, application, software.

For citation: Anufriev, N. G., Kasatkin, V. E. (2020). New software for corrosion research based on IPC series potentiostats. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(3), 52-60. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6.

Received: April 24, 2020. Published: September 01, 2020.

Введение

Для исследования коррозионных процессов, при разработке средств противокоррозионной защиты и осуществления коррозионного контроля широкое применение нашли электрохимические методы, в частности, линейного поляризационного сопротивления (ЛПС), амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии, которые могут быть реализованы на однотипной элементной базе в одном портативном приборе невысокой стоимости и поэтому применяются на практике для осуществления коррозионного контроля в реальном времени, поскольку процесс измерения и расчета единичного значения скорости коррозии занимает менее 1 мин. В нашей стране и за рубежом выпускались портативные и промышленные приборы на основе этих методов, в том числе разработанные нами портативный аналоговый коррозиметр «КАРТЭК-00025» [1] и автоматический коррозиметр «Эксперт-004» с датчиками ДТФ-2 (3) [2, 3], нашедшие широкое применение для определения коррозионной стойкости металлических материалов и определения эффективности средств противокоррозионной защиты в научных исследованиях и на многих предприятиях, в частности, теплоснабжения и энергетики.

В коррозионных исследованиях широко применяется метод снятия поляризационных кривых (вольтамперометрии), который позволяет судить о том, с какой скоростью протекают в данной среде электрохимические реакции и об их механизме. В настоящее время этот метод применяют как при решении теоретических вопросов, так и для практических задач по выбору коррозионностойких материалов для данных условий эксплуатации или установлению влияния состава среды [4]. Этот метод заключается в изучении зависимости скорости электрохимической реакции (катодной или анодной) от потенциала металла. Поскольку процесс, благодаря наложению внешнего тока, сдвинут от равновесного состояния, требуется определенное, иногда достаточно длительное время, чтобы потенциал приобрел постоянное значение (сутки и больше). Поэтому при получении стационарных поляризационных кривых ограничиваются

постоянной выдержкой каждого значения потенциала или плотности тока от 1 до 15 мин. Потенциостаты серии ИРС и другие применяются как в научных лабораториях, так и в лабораториях электрохимических производств и испытательных лабораториях. При определении скорости коррозии металлов вольтамперометрическими методами обычно используют стандартные трехэлектродные ячейки, содержащие рабочий электрод из изучаемого металла, вспомогательный электрод – платиновый, графитовый или иной – и электрод сравнения (хлорид-серебряный и т.п.). Подготовка ячейки, электродов, процесс снятия поляризационных характеристик и расчет скорости коррозии достаточно продолжительны, составляют нескольких десятков минут и более и их применение в коррозионном мониторинге затруднительно. В связи с этим, большой методический интерес для практики коррозионных исследований представляет разработка специального программного обеспечения (ПО). Преимуществами нового ПО должны быть возможности непрерывного автоматического использования этих методов при исследовании коррозионных процессов, получение результатов практически в режиме реального времени, высокая чувствительность и широкий регулируемый диапазон измерений скоростей общей и питтинговой коррозии (от 1 нм до десятков мм в год), отсутствие ограничений объема оперативной памяти прибора.

Основными инновационными целями настоящей работы были следующие:

1) разработка нового дополнительного ПО к потенциостатам серии ИРС, обеспечивающего функции автоматического коррозиметра для исследований коррозии металлов, сплавов, покрытий, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты путем эмуляции методик линейного поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, контактных токов, потенциометрии;

2) проведение измерений коррозионных показателей скоростей общей (K_n), питтинговой коррозии (P), потенциала коррозии (E_{corr}) и контактных токов (I_c) в автоматическом режиме при любой требуемой продолжительности измерений;

3) расширение диапазонов измерений коррозионных показателей, оперативной памяти прибора, площади образцов (для измерений на реальных объектах);

4) обеспечение возможности компенсации омического сопротивления среды;

5) возможность длительной автономной работы без присутствия оператора.

Методика измерений коррозионных показателей с помощью программного обеспечения IPC-CorrMeter

Новое программное обеспечение IPC-CorrMeter должно обеспечить эмуляцию работы прибора «Коррозиметр» на потенциостатах серии IPC в операционной системе Windows. Эта программа должна являться дополнением к штатному программному обеспечению потенциостатов IPC и работать на любой модели потенциостата с двух- и трехэлектродными датчиками ДТФ-2 или ДТФ-3, а также прижимных ячеек с электродами в виде пластин и т.п. Разработанные нами ранее коррозионные датчики ДТФ-2 (3) могут подключаться к потенциостату переходником (рис. 1).

Программа IPC-CorrMeter позволяет использовать для определения показателей коррозии различные методы: амперометрический, потенциометрический, метод линейного поляризационного сопротивления. Результаты могут быть интерпретированы как для определения показателей общей, так и питтинговой коррозии металлов и представлены в различных единицах. При измерениях регистрируемые параметры (K_n , P , ток (I), потенциал коррозии (E_{corr} относительно стандартного электрода сравнения), расчетные скорости коррозии (по индивидуальным значениям электрохимических эквивалентов и плотностей исследуемых металлов) могут быть представлены графически в виде зависимостей от времени и численно в таблице и индикаторной панели. Эти данные можно сохранять в файлы, распечатывать на принтере в виде отчетов и отдельных графиков, а также экспортировать полученные данные в другие приложения, например Excel или Origin для дальнейшей обработки.

Наиболее миниатюрной и недорогой моделью потенциостатов серии IPC является модель IPC-Micro, которая имеет диапазон измерений силы тока 1 нА...10 мА. Диапазон чувствительности программы IPC-CorrMe-

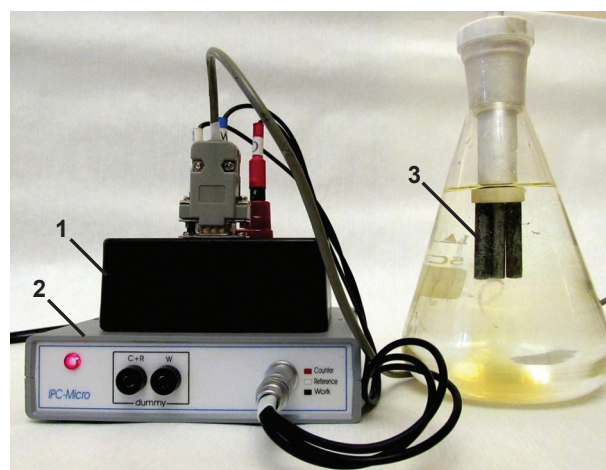


Рис. 1. Коррозиметр-потенциостат с ПО «IPC-CorrMeter» при измерениях коррозионных показателей в водном растворе: 1 – переходник; 2 – потенциостат IPC-Micro; 3 – датчик ДТФ-Л

Fig. 1. Corrosimeter-potentiostat with the “IPC-CorrMeter” software in measurements of the corrosion rate in an aqueous solution: 1 – adapter; 2 – potentiostat IPC-Micro; 3 – sensor DTF-L

terMicro по определению скоростей коррозии зависит от возможностей используемого потенциостата по регистрации токов. Например, модель IPC-Pro работает с токами от 1 А до единиц наноампер. Для измерения коррозионных показателей использовались коррозионные датчики ДТФ-2 или ДТФ-3 с цилиндрическими электродами площадью 7,8 см². Величина поляризующего импульса составляла 20 мВ при двухэлектродной схеме измерений, или 10 мВ для датчиков ДТФ-3 при трехэлектродной схеме. Ниже приведены технические характеристики ПО IPC-CorrMeterMicro при эмуляции режима работы прибора «Коррозиметр».

Технические характеристики ПО IPC-CorrMeterMicro представлены в табл. 1. Базовая комплектация модели IPC-Micro рассчитана на диапазон 10 мА...1мкА. Однако по требованию Заказчика чувствительность прибора может быть повышена путем сдвига диапазона в сторону более низких токов, например 100 мкА...10 нА.

Порядок выполнения измерений

Цилиндрические электроды площадью 7,8 см² из стали Ст3 шлифовали и полировали шкуркой «нулевка» и обезжировали этанолом, монтировали на резьбовых шпиль-

Таблица 1. Технические характеристики ПО IPC-CorrMeterMicro

Table 1. Technical specifications IPC-CorrMeterMicro

| Параметры / Parameters | Значения / Value |
|--|---|
| Показатели общей (K_n) и питтинговой коррозии (P) / Indicators of total (C_p) and pitting corrosion (P) | 0,0001...62500 мкм/год* / 0,0001...62500 $\mu\text{m}/\text{year}^*$ |
| Электродные потенциалы (E_{cor}) / Electrode potentials (E_{cor}) | ± 2500 мВ (0,01 мВ) / ± 2500 mV (0,01 mV) |
| Сила постоянного тока (I) / Direct current (I) | ± 10000 мкА (0,001 мкА) ² / ± 10000 μA (0,001 μA) ² |
| Продолжительность непрерывной работы, ч / Duration of continuous operation, h | не менее 8** / not less than 8** |
| Время установки рабочего режима / Operating mode setting time | не более 5 мин / no more than 5 min |
| Рабочие температуры: / Operating temperatures: IPC / IPC датчиков / sensors | 0...40 °C минус 50...+100 °C / -50...+100 °C |
| Режим работы / Operation mode | двух–трехэлектродный / two–three-electrode |
| Габаритные размеры комплекта, мм, не более / Overall dimensions of the set, mm, no more | 200×100×30 |
| *при использовании электродов площадью 7,8 см ² и величине поляризующего импульса 20 мВ (при – двухэлектродной схеме измерений), или 10 мВ (при трехэлектродной схеме) / *for electrodes with an area of 7,8 cm ² and the polarizing pulse is of 20 mV (for a two-electrode measurement scheme) or 10 mV (for a three-electrode scheme) | |
| **при питании прибора от аккумулятора 60 А·час время непрерывной работы может достигать 28 сут. / **when the device is powered by a 60 A·h battery, the continuous operation time can reach 28 days. | |

ках трехэлектродного датчика ДТФ-3. Датчик подключался к потенциостату IPC-Micro с помощью специального переходника (рис. 1), соблюдая маркировку разъемов IPC и датчиков: W (рабочий электрод) соединяется с аналогичным разъемом датчика, также коммутируются R (электрод сравнения) и С (вспомогательный электрод) для трехэлектродных датчиков. Двухэлектродные датчики подключаются к разъемам W и С+R. При двухэлектродном подключении разъемы С и R соединяют вместе. Разъем RS232 на задней стенке потенциостата соединялся с разъемом COM-порта ПК. При отсутствии COM-порта возможно использование адаптера USB-RS-232, поддерживающего используемую операционную систему, например, модели UMC-201 (Win 98-2010 и выше). Далее включался потенциостат IPC-Micro и запускалась программа IPC-CorrMeter. При успешном соединении прибора с компьютером появится подтверждение «Связь установлена».

Основное меню (рис. 2) содержит пункты

управления работой программы: «Файл», «Настройка», «Результаты». В левом углу находится индикатор связи с компьютером. Окно подменю «Фактор усреднения» от 1 до 100 для сглаживания зависимостей коррозионных показателей от времени. Ниже – окна текущих величин измерения «Ток», «Потенциал» и «Время» (отсчет начинается с момента включения IPC), выбора единиц измерения показателей коррозии – «мкм/год, мм/год, мг/м²·ч, г/м²·сут), окна текущих значений показателей коррозии и питтинга в выбранных единицах, а также таблицу и диаграмму данных, динамики изменения показателей.

В подменю «Настройка» последовательно проводится выбор методики измерений: указывается название файла методики, например, «Методика 3х Ст3 7,8 см²» – трехэлектродный датчик, электроды – Ст3 площадью 7,8 см². Далее вводятся величины интервалов времени измерения коррозионных показателей: T_1 – время измерения начальной разности потенциалов электродов (обычно 10 с); T_2 – длительность измерения

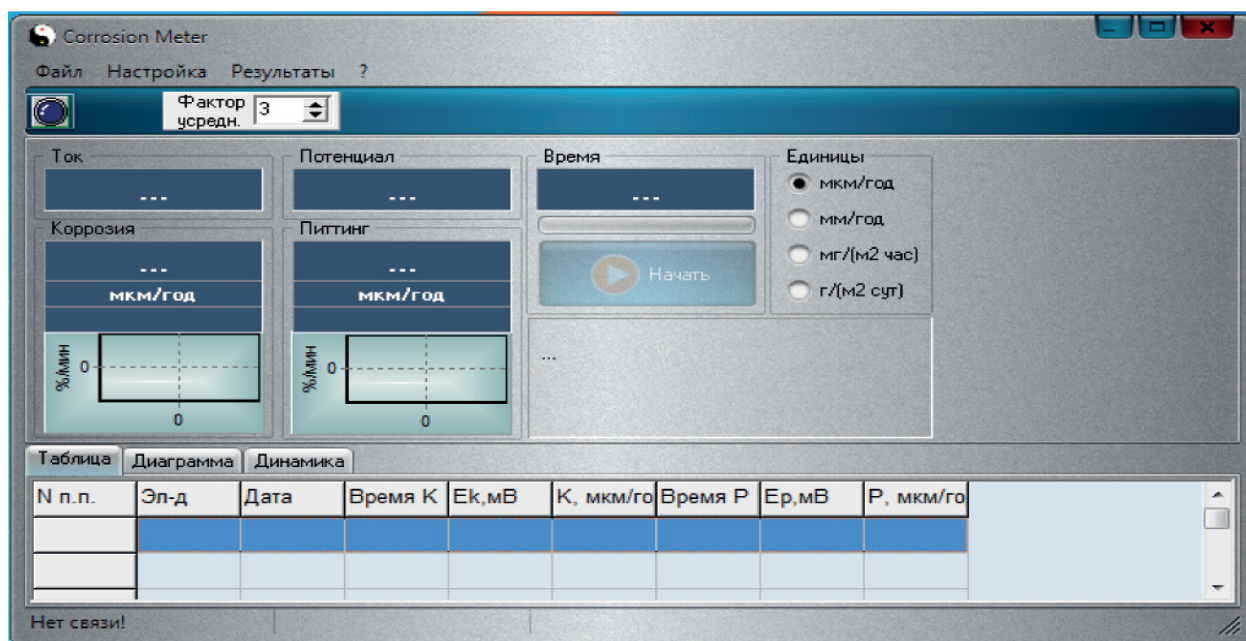


Рис. 2. Основное меню программы IPC-CorrMeter

Fig. 2. Main menu of IPC-CorrMeter program

параметра (показателей общей и питтинговой коррозии, тока, потенциала обычно 20...30 с); T_3 – интервал времени между измерениями параметров (обычно 20...30 с); T_4 – интервал времени между измерениями пакетов параметров измерений (K_n , P , I , E_{corr}) выбирается в зависимости от скорости коррозии, агрессивности коррозионной среды, необходимой точности и продолжительности измерений. Выбор величин интервалов времени измерений достаточно сложен и осуществляется опытным путем. Подробно особенности выбора этих параметров изложены в статье [2]. Далее вводятся площадь электрода, материал с учетом степени окисления иона, определяющего скорость коррозии, тип датчика – двухэлектродный или – трехэлектродный, величина поляризации (10 мВ – для трехэлектродного датчика, 20 мВ – для двухэлектродного). Для увеличения верхнего предела величин K_n до 100 мм/год и более в сильно агрессивных средах величина поляризации может быть снижена до 1...2 мВ. В окне «Список электродов» задаются плотность и электрохимический эквивалент материала электродов для расчета коррозионных показателей.

В окне «Настройка осей» могут быть настроены вручную максимальные и минимальные границы осей «Время», «Коррозия» и «Потенциал» либо «Автомасштаб». Может проводиться инверсия осей, устанавливаться цвет и градиент фона, дата изме-

рений. В опции «Результаты» выбирается режим печати в виде таблиц или диаграмм, и далее – «Настройка печати» – принтера, размера и ориентации бумаги. Коррозионные измерения начинаются нажатием кнопки со стрелкой «Начать». Результаты текущих измерений регистрируются в виде таблиц, диаграмм данных, в зависимости от времени и динамики изменения показателей.

Результаты и их обсуждение

С целью апробации нового ПО в коррозионных исследованиях были получены зависимости скорости общей (рис. 3) и питтинговой коррозии (рис. 4) стали Ст3 в московской водопроводной воде (после отстаивания на воздухе в течение 48 ч для удаления растворенного хлора) в отсутствие и при добавлении ингибитора коррозии сталей и алюминия КАРТЭК-28Б в концентрации 0,4...4 мл/л. При этом использовались трехэлектродные датчики ДТФ-3, площадь каждого электрода составляла 7,8 см², величина поляризации рабочего электрода составляла 10 мВ. Величины интервалов времени измерения коррозионных показателей составляли: T_1 – 10 с, T_2 – 30 с, T_3 – 20 с, T_4 – 240 с. Общая продолжительность измерений составляла 6 ч, интервал времени между единичными измерениями – 5...6 мин.

Зависимость K_m от времени в воде без ингибитора в начале выдержки датчика с

электродами из стали Ст3 при наличии воздушно-оксидной пленки (после полировки и обезжиривания этанолом) имеет острый максимум, связанный с растворением воздушно-оксидной пленки, за 6 мин экспозиции K_m достигает высоких значений, и далее снижается согласно уравнению (1):

$$K_m = [0,010t^{1,07} + 0,075], \text{ (г/м}^2\cdot\text{ч)}. \quad (1)$$

В течение 3...6 ч экспозиции величина K_m становится практически постоянной и составляет $0,075 \pm 0,003$, показатель питтинга на стали с воздушно-оксидной пленкой имеет максимальное значение в первые минуты экспозиции и далее также снижается согласно уравнению (2):

$$P = [0,021t^{1,05} + 0,0055], \text{ (г/м}^2\cdot\text{ч)}. \quad (2)$$

и стабилизируется при малых величинах $0,0055 \pm 0,0035$. Коэффициенты корреляции (R) уравнений (1) и (2) весьма высоки и составляют 0,93 и 0,95 соответственно. Оче-

видно, в течение 2...3 ч происходит полное удаление воздушной оксидной пленки с поверхности стального электрода и стабилизация диффузионных процессов доставки растворенного кислорода и отвода продуктов коррозии железа. Эти зависимости также свидетельствуют о протекании преимущественно равномерной коррозии и могут быть полезны при исследовании механизма коррозионных процессов.

Для определения степени влияния оксидной пленки на стали на величины K_m и P в воде без ингибитора, были получены их зависимости от времени с предварительным декапированием электродов в 1 M растворе H_2SO_4 (100 с), последующей промывкой проточной и дистиллированной водой. Измерения коррозионных показателей начинались сразу же без сушки электродов, первые значения K_m и P были получены через 30 с и 80 с соответственно. Начальное значение K_m для декапированной стали выше, чем с оксидной пленкой, максимум отсутствует и наблюдается спад, согласно уравнению (3):

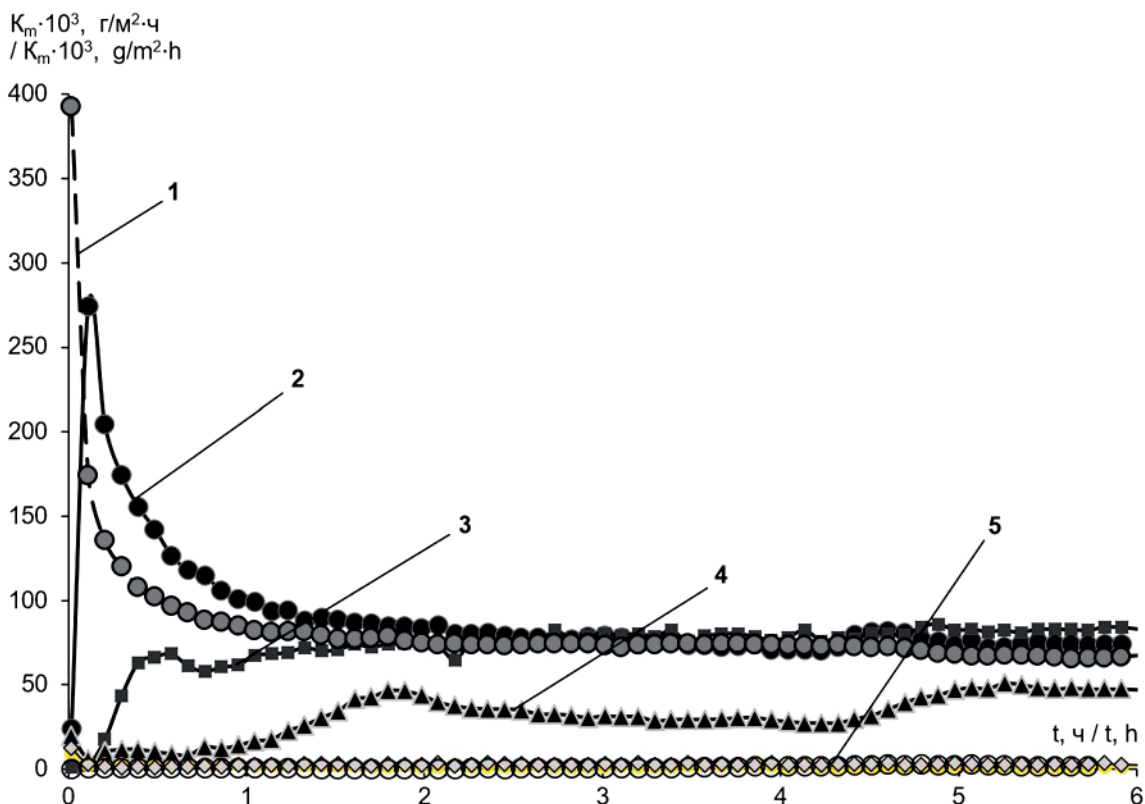


Рис. 3. Зависимости скорости общей коррозии стали Ст3 от времени выдержки в московской водопроводной воде при 20 °С: 1 – вода, сталь декапированная; 2 – вода; 3 – 0,4 мл/л К-28Б; 4 – 1 мл/л К-28Б; 5 – 2...4 мл/л К-28Б

Fig. 3. Dependences of the general corrosion rate of St3 steel on the exposure time in Moscow tap water at 20 °С: 1 – water, Pickled steel; 2 – water; 3 – 0,4 ml/L K-28B; 4 – 1 ml/L K-28B; 5 – 2...4 ml/L K-28B

$$K_m = [0,011t^{1,03} + 0,071], \text{ (г/м}^2\cdot\text{ч)}. \quad (3)$$

$R = 0,94$ и стабилизация через 2 ч экспозиции при значениях K_m , близких к постоянному, $0,071 \pm 0,0035$, как и на стали с оксидной пленкой.

Скорость снижения K_m за 1 ч экспозиции на декапированной поверхности стали заметно выше, что объясняется более быстрым накоплением продуктов коррозии железа в приэлектродном слое. Показатель питтинга на декапированной стали уже через 6 мин экспозиции близок к установившимся значениям и составляет $P = 0,010 \pm 0,001$.

Введение ингибитора КАРТЭК-28Б (К-28Б) значительно изменяет характер зависимостей K_m и P от времени выдержки стали (с воздушно-оксидной пленкой) в воде. В концентрации 0,4 мл/л ингибитор тормозит общую коррозию лишь в начальный период, в течение 0,5 ч, далее ее величина совпадает со значениями K_m без ингибитора. Показатель питтинговой коррозии, напротив,

сначала возрастает, через 0,2 ч достигает максимума и далее плавно уменьшается до небольших значений к 6 ч испытаний. В первые часы преобладает питтинговая коррозия, далее – равномерная. Введение 1 мл/л К-28Б приводит к снижению общей коррозии более, чем вдвое, но P значительно возрастает за весь период испытаний, преобладает питтинговая коррозия вследствие недостаточной пассивации стали. Добавление 2...4 мл/л К-28Б приводит к практически полному подавлению общей и питтинговой коррозии через 6...10 мин выдержки, K_m и P составляют 1...3 мкм/год. Степень защиты стали Ст3 достигает 96...98%, поэтому ингибитор КАРТЭК-28Б был рекомендован к применению при гидроиспытаниях буровых насосов и емкостного оборудования из сталей и алюминия.

Для сопоставления результатов измерений K_m стали Ст3 методом ЛПС с помощью ПО ИРС-Corrmet, гравиметрии и автоматического коррозиметра «Эксперт-004» были определены значения скорости коррозии

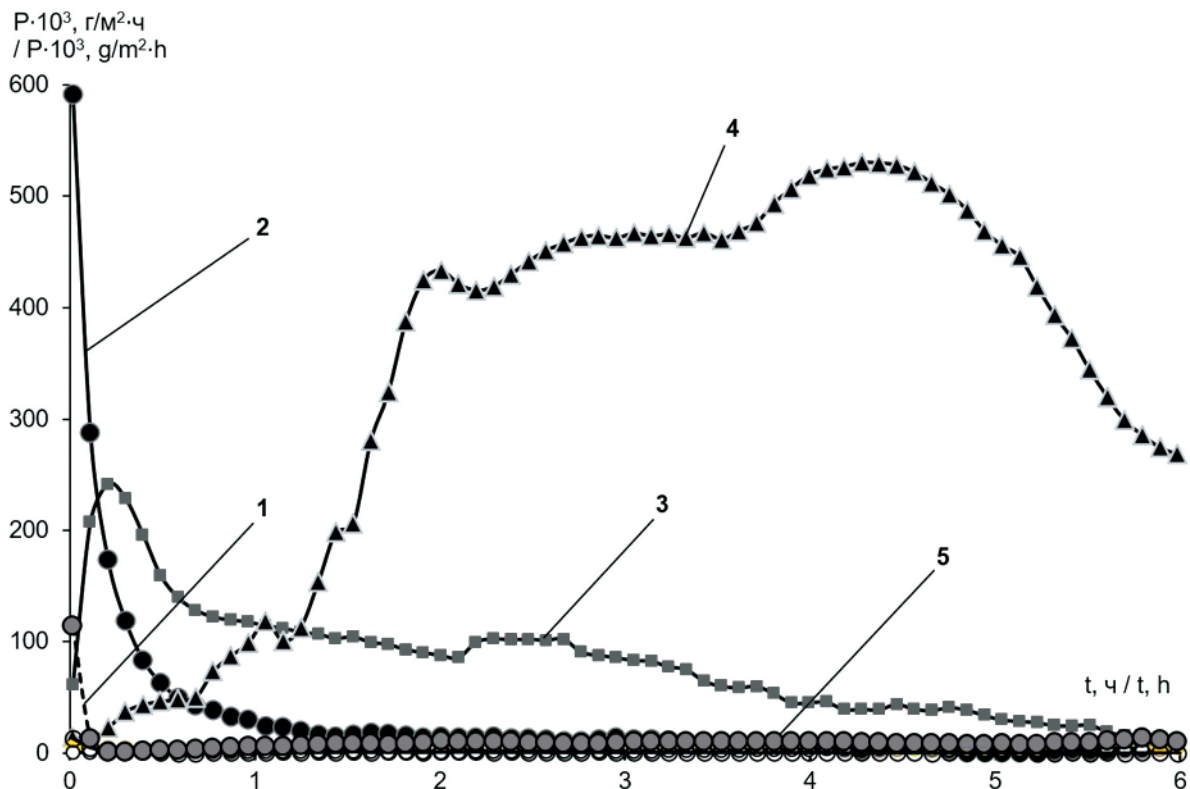


Рис. 4. Зависимости показателя питтинга стали Ст3 от времени выдержки в московской водопроводной воде при 20 °С: 1 – вода, сталь декапированная; 2 – вода; 3 – 0,4 мл/л К-28Б; 4 – 1 мл/л К-28Б; 5 – 2...4 мл/л К-28Б

Fig. 4. Dependences of the pitting index of St3 steel on the exposure time in Moscow tap water at 20 °С: 1 – water, Pickled steel; 2 – water; 3 – 0,4 ml/L K-28B; 4 – 1 ml/L K-28B; 5 – 2...4 ml/L K-28B

Ст3 в 0,1 М серной кислоте при 25 °С в течение 1 ч. Применялись двухэлектродные датчики ДТФ-2 с предварительной механической полировкой и обезжириванием поверхности электродов. Величины интервалов времени измерения коррозионных показателей были аналогичны указанным выше для измерения K_m в воде, поляризации – 20 мВ. Величины K_m стали Ст3, полученные методом ЛПС с помощью ПО IPC-CorrMeter и коррозиметра «Эксперт-004», отличались от данных гравиметрии незначительно (до 10%), в пределах точности параллельных опытов (рис. 5).

При необходимости более быстрого получения значений коррозионных показателей, например, при травлении металлов в концентрированных кислотах, при повышенных температурах, время измерений может быть сокращено до 5...10 с, что позволит

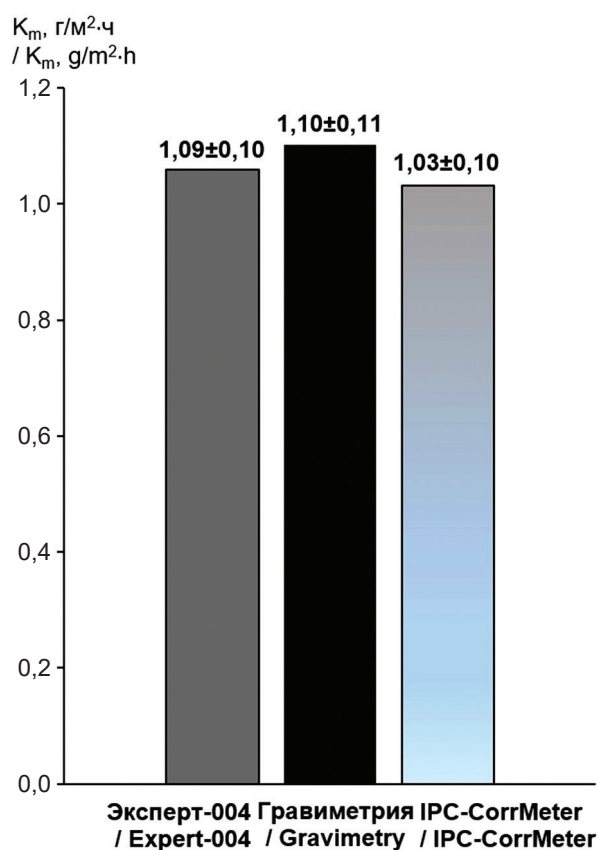


Рис. 5. Скорость травления (K_m) стали Ст3 в 0,1 М H_2SO_4 , определенная методом ЛПС с помощью ПО IPC-CorrMeter, коррозиметра «Эксперт-004» и гравиметрии

Fig. 5. The etching rate (K_m) of St3 steel in 0,1 M H_2SO_4 , determined by the LPR method using the IPC-CorrMeter software, the “Expert-004” corrosion meter and gravimetry

определять параметры быстрых коррозионных и технологических процессов обработки поверхности металлов в агрессивных средах, например, в гальванотехнике, при кислотных промывках оборудования скважин, где скорости коррозии могут достигать десятков и более см в год. Использование ПО IPC-CorrMeter при наличии потенциостатов с большим задаваемым током, 1 А и более, позволяет измерять практически неограниченные величины K_m при сохранении высокой чувствительности по току – от нижнего предела 1 нм. Это одно из важных преимуществ автоматического метода ЛПС, реализованного в предлагаемом ПО.

Выводы

1. Разработана новая компьютерная программа IPC-CorrMeter для проведения коррозионных исследований металлов, сплавов, покрытий, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты с помощью потенциостатов серии IPC следующими методами: линейного поляризационного сопротивления, амперометрии, потенциометрии и вольтамперометрии.

2. ПО IPC-CorrMeter позволяет автоматически и в режиме реального времени определять коррозионные показатели в чрезвычайно широком диапазоне величин – от 1 нм/год, верхний предел измерений и оперативная память ПО практически не ограничены.

3. С помощью нового ПО получены кинетические зависимости общей и питтинговой коррозии стали Ст3 в воде в отсутствие и при добавлении ингибитора коррозии КАРТЭК-28Б, которые позволяют судить об изменении характера коррозии во времени, влиянии оксидной пленки и концентрации ингибитора, а также о высокой степени защиты стали этим ингибитором – 96...98%.

4. Величины K_m стали Ст3 в 0,1 М серной кислоте при 25 °С, полученные методом ЛПС с помощью ПО IPC-CorrMeter и коррозиметра «Эксперт-004», отличались от данных гравиметрии незначительно (менее 10%), что подтверждает адекватность данного ПО при определении коррозионных показателей металлов.

Литература

1. Ануфриев Н.Г., Абакшин С.В., Олейник С.В., Акользин А.П. Портативный автоматизированный прибор для контроля скорости коррозии металлов на предприятиях ТЭК // Практика противокоррозионной защиты. – 1998. – № 1. – С. 19-23.



2. Ануфриев Н.Г. Возможности и опыт применения современного метода поляризационного сопротивления для коррозионного мониторинга в теплоснабжении // Практика противокоррозионной защиты. – 2015. – №1. – С. 40-44.

3. Рыженков В.А., Погорелов С.И., Нарядкина Н.А., Ануфриев Н.Г., Кузнецова Н.Ю. Определение эффективности применения метода линейного поляризационного сопротивления // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – №2. – С. 42-47.

4. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. М.: Металлургия, 1986. – 50 с.

References

1. Anufriev, N. G., Abakshin, S. V., Oleinik, S. V.,

& Akolzin, A. P. (1998). Portable automated device for monitoring the corrosion rate of metals at plants of the fuel and energy complex. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 19-23.

2. Anufriev, N. G. (2015). Possibilities and experience of using the modern method of polarization resistance for corrosion monitoring in heat supply. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 40-44.

3. Ryzhenkov V. A., Pogorelov, S. I., Naryadkina, N. A., Anufriev, N. G., & Kuznetsova, N. Yu. (2012). Determination of the effectiveness of the method of linear polarization resistance. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 42-47.

4. Fokin, M. N., Zhigalova, K. A. (1986). *Methods of corrosion testing of metals*. Moscow: Metallurgy.

Информация об авторах

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

Касаткин Вадим Эдуардович, к.х.н., в.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

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

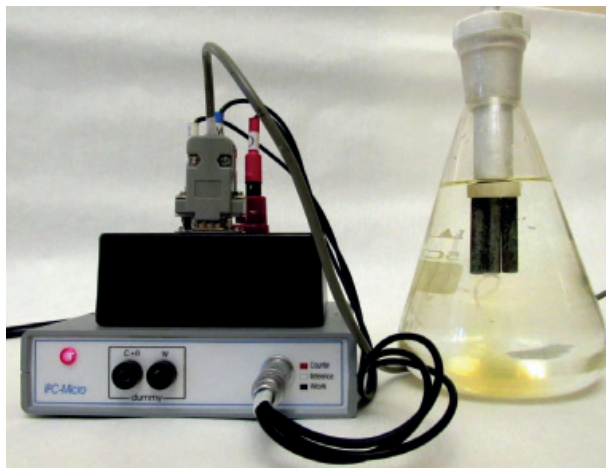
Vadim E. Kasatkin, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

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_n и P).....0,0001...62500 мкм/год;
- электродные потенциалы ($E_{\text{кор}}$).....± 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).....минус 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, anufrievng@mail.ru**
- По применению программного обеспечения IPC-Corr-Meter, работе и обслуживанию потенциостатов серии IPC: **В.Э Касаткин, 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

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ БУРОВЫХ НАСОСОВ «КАРТЭК-28Б»

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» обеспечивает высокоэффективную защиту от коррозии оборудования, изготовленного из разнородных металлов и сплавов, в водных средах – углеродистых и нержавеющих сталей, чугуна, нирезиста, порошковых материалов, латуни и других. Продукт преимущественно применяется для защиты от коррозии буровых насосов в процессе гидроиспытаний, а также теплоэнергетического оборудования – котлов, баков, емкостей, трубопроводов, химических реакторов, в период простаивания.

ОПИСАНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» представляет собой концентрированный водный раствор неорганических, комплексообразующих и буферных веществ.

Важным преимуществом ингибитора «КАРТЭК-28Б», в отличие от комплексоноватых, является быстрое нарастание защитного эффекта при воздействии водных сред при обычных и повышенных температурах на разнородные металлы и сплавы, в том числе, серый чугун, что особенно важно при кратковременных гидроиспытаниях без последующей сушки оборудования.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ И ХРАНЕНИЮ

Концентрация ингибитора, используемая для консервации оборудования, составляет 4 л/м³. Защитное действие образованных им плёнок после высыхания сохраняется не менее чем в течение 15 суток. При нахождении ингибирующего раствора в оборудовании защитный эффект сохраняется в течение неограниченного времени. Допускается многократное использование ингибирующего раствора. Гарантийный срок хранения 6 месяцев в таре изготовителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Раствор ингибитора «КАРТЭК-28Б» в воде (в концентрации 4 л/м³) в процессе использования не оказывает вредного воздействия на организм человека и окружающую среду, является пожаро-взрывобезопасным. Концентрированный раствор ингибитора «КАРТЭК-28Б» имеет слабощелочную реакцию и при его попадании в глаза и на кожу их промывают водой.

ВАРИАНТЫ УПАКОВКИ И ПОСТАВКИ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» поставляется на заказ в пластиковой таре ёмкостью 10-20 л.

НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ

ТУ 2415-017-17804808-2005.



СЕРТИФИКАЦИЯ

СЕРТИФИКАТЫ И ПАСПОРТА БЕЗОПАСНОСТИ, ВЫДАННЫЕ ЦЕНТРАЛЬНЫМ НИИ КОРРОЗИИ И СЕРТИФИКАЦИИ В III КВАРТАЛЕ 2020 г.

| Предприятие-изготовитель | Наименование продукции |
|---|--|
| Сертификаты | |
| ООО «КанПласт Комплект», Рязанская обл., Касимовский р-н, д. Лощино | Термоусаживаемые торцевые заглушки канпласт СРС-ЕС для предизолированных труб |
| ООО «СТС», г. Екатеринбург | Муфты ПЭ для изоляции сварных стыков стальных трубопроводов с теплоизоляцией из ППУ в защитной оболочке |
| ООО «Везерфорд», г. Москва | FTP 010 |
| ООО «Везерфорд», г. Москва | TBLOCKSURE 7, TBLOCKSURE 100, TBLOCKSURE 7LT, TBLOCKSURE 100LT |
| ЗАО «Электрохимзащита», г. Тула | Электроды анодного заземления из электропровод- ного эластомера серии ЭЛЭР |
| ООО «Альбион», г. Москва | Полимерный композитный рукав для санации теп- лофикационных трубопроводов |
| АО «Тулатеплосеть», г. Тула | Трубы стальные и изделия на основе пенополимер- минеральной теплогидроизоляции |
| ООО «ПЛАЗМА» ИТК», Республика Татарстан, г. Альметьевск | Коррозионно-стойкое покрытие SUPER-STAINLES |
| ООО «КанПласт Комплект», Рязанская обл., Касимовский р-н, д. Лощино | Муфты полиэтиленовые приварные КанПласт, с на- гревательными элементами типа MITTEL TSC® для заделки стыков трубопроводов в теплоизоляции из пенополиуретана и гидроизоляции из полиэтилена диаметрами 125÷2000 мм |
| ООО «ТеплоДар», Московская обл., г. Раменское | Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой |
| Паспорта безопасности | |
| ООО «Баррель-С», г. Самара | Состав двухкомпонентный отверждающийся или осадкообразующий ДОС |