



### **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».



Ю.М. Полукаров

Конференция пройдет 15-16 октября 2020 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН.

#### **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](http://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](http://www.polukarov.lsp.ru), где уже открыта регистрация участников.

Орг.комитет конференции



**ПРАКТИКА  
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

Том 25 № 1 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](mailto: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 им. А.Н. Фрумкина РАН,  
г. Москва, Российская Федерация

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

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

**АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич**, кандидат химических  
наук, ведущий научный сотрудник Института физической  
химии и электрохимии им. 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

**ЛЕКОРЕ 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 им. Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская  
Федерация

**ЩЕРБИНА Анна Анатольевна**, доктор химических наук,  
проректор по науке Российского химико-технологического  
университета им. 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 1 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](mailto: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, A.N. 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,  
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

**Nikolay G. ANUFRIEV**, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,  
A.N. 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 Israeli 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**

**Vyacheslav G. GLUKHOV**



**В номере:**

**ТРУБОПРОВОДЫ - КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

С.А. Никулин, Р.В. Агинеи, В.А. Середенко

Исследование эффективности обеспечения электрохимической защиты от коррозии для трубопроводов, прокладываемых при реконструкции методом «труба в трубе».....	7
--	---

**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

В.В. Першуков

Сравнительный анализ и область применения основных материалов анодных заземлителей.....	15
---	----

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Л.Г. Князева, Н.В. Шель, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, А.Н. Дорохова, О.В. Алехина

Оценка эффективности летучего ингибитора атмосферной коррозии металлов в присутствии агрессивных микропримесей воздуха методом импедансной спектроскопии.....	21
---	----

Г.Э. Гаджиева

Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы биокоррозии.....	31
---	----

**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ -  
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

Д.А. Маркелов, Н.Я. Минеева, А.П. Акользин, Б.И. Кочуров, М.А. Григорьева, Е.А. Чукмасова

Технология моделирования тепловых зон и коридоров городского бриза в мегаполисе (на примере геоэкологического каркаса Москвы).....	39
--	----

**ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И  
НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ - КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова

Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью и пирофорные свойства образующихся отложений.....	44
--	----

**ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ**

С.С. Адилова, А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев, А.А. Ширяев

Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P.....	51
--	----

И.Г. Ботрякова, А.Д. Алиев, Н.А. Поляков

Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Zn-политетрафторэтилен.....	59
--	----

<b><u>СЕРТИФИКАЦИЯ</u></b> .....	64
----------------------------------	----





## **Contents:**

### **PIPELINES - CORROSION AND PROTECTION**

S.A. Nikulin, R.V. Aginey, V.A. Seredenok

Research of efficiency of security cathodic protection from corrosion for pipelines prepared for reconstruction with method «pipe in pipe».....	7
---	---

### **MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION**

V.V. Pershukov

Comparative analysis and application area of the main materials of anode groundbeds.....	15
--	----

V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova, L.G. Knyazeva, N.V. Shel, A.A. Uryadnikov, A.V. Dorokhov, A.N. Dorokhova, O.V. Alyokhina

Evaluation of the protective efficiency of a volatile corrosion inhibitor of atmospheric corrosion of metals in the presence of aggressive micro impurities of air by impedance spectroscopy method.....	21
--	----

G.E. Hajieva

Aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol as biocorrosion inhibitors.....	31
---	----

### **CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION - ENVIRONMENTAL PROBLEMS**

D.A. Markelov, N.Ya. Mineeva, A.P. Akolzin, B.I. Kochurov, M.A. Grigorieva, E.A. Chukmasova

The technology of modeling thermal zones and corridors of the city breeze in a megacity (using the geoecological framework of Moscow as an example).....	39
--	----

### **EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION AND OIL AND GAS PROCESSING - CORROSION AND PROTECTION**

I.R. Begishev, I.I. Reformatskaya, A.N. Podobayev, I.I. Ascheulova

Corrosion of the inner surface of the tanks with sulfurous oil and pyrophoric properties of formed deposits.....	44
--	----

### **APPLIED ELECTROCHEMISTRY**

S.S. Adilova, A.B. Drovosekov, A.D. Aliev, A.A. Shiryaev

Electrodeposition of Ni-W-P alloy.....	51
--	----

I.G. Botryakova, A.D. Aliev, N.A. Polyakov

Morphology and chemical composition of composite electrochemical coatings Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Zn-PTFE.....	59
--	----

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



## Подписка на 2020 год продолжается!

*Уважаемые коллеги!*

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

- ▶ объединенный каталог «Пресса России»  
– индекс 87750, 88009;
- ▶ каталог «Издания органов научно-технической информации»  
– индекс 67120

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

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

## ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:

<http://www.corrosion-protection.ru>.

## ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

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



## **ТРУБОПРОВОДЫ - КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

## **PIPELINES - CORROSION AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-1.

### **Исследование эффективности обеспечения электрохимической защиты от коррозии для трубопроводов, прокладываемых при реконструкции методом «труба в трубе»**

**С.А. Никулин<sup>1</sup>✉, Р.В. Агинея<sup>1</sup>✉, В.А. Середенко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «Гипрогазцентр»,  
РФ, 603950, г. Нижний Новгород, ул. Алексеевская, д. 26

<sup>2</sup>ПАО «Газпром»,  
РФ, 117997, г. Москва, ГСП-7, ул. Наметкина, д. 16  
e-mail: s.nikulin@ggc.nnov.ru,  
e-mail: aginey@ggc.nnov.ru

**Аннотация.** Рассмотрены вопросы организации электрохимической защиты от коррозии трубопроводов, проложенных методом «труба в трубе». Определены варианты организации системы электрохимической коррозии для трубопроводов, проложенных данным методом. Подготовлен лабораторный стенд, имитирующий прокладку методом «труба в трубе» с установкой медносульфатных электродов сравнения небольшого размера между трубами. Проведены лабораторные исследования по проверке обеспечения защищенности на основном трубопроводе при различных схемах организации электрохимической защиты от коррозии. Выявлены условия, которые необходимо соблюдать при прокладке трубопровода для обеспечения работы системы электрохимической защиты, основными из которых являются наличие электролита в среде между трубопроводами, а также отсутствие прямого электрического контакта между трубопроводами. Выявлены негативные особенности совместной защиты обоих трубопроводов. Определены оптимальные схемы организации электрохимической защиты от коррозии при прокладке трубопроводов данным методом, которыми являются схемы с применением протяженного анодного заземления между трубопроводами или без организации защиты внешней трубы. Предложены решения по устранению «провала» защитного потенциала при контакте по металлу между трубопроводами, которое заключается в прокладке протяженного анодного заземления и локального смещения потенциала внутреннего трубопровода относительно внешнего.

**Ключевые слова:** магистральный газопровод, электрохимическая защита от коррозии, прокладка «труба в трубе».

**Для цитирования:** Никулин С.А., Агинея Р.В., Середенко В.А. Исследование эффективности обеспечения электрохимической защиты от коррозии для трубопроводов, прокладываемых при реконструкции методом «труба в трубе» // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 7-14. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-1.

Статья получена: 04.07.2019, опубликована: 01.03.2020.

### **Research of efficiency of security of cathodic protection from corrosion for pipelines prepared for reconstruction with method «pipe in pipe»**

**S.A. Nikulin<sup>1</sup>✉, R. V. Aginey<sup>1</sup>✉, V.A. Seredenok<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>JSC «Giprogasentr»,  
26, Alekseevskaya, Nizhniy Novgorod, 603950, Russian Federation

<sup>2</sup>Public Company «Gazprom»,  
16, Nametkina, Moscow, 117997, Russian Federation  
e-mail: s.nikulin@ggc.nnov.ru,  
aginey@ggc.nnov.ru

**Abstract.** The questions of organization of cathodic protection against corrosion of pipelines laid by the «pipe in pipe» method are considered. The variants of the organization of the cathodic corrosion system for pipelines laid by this method are determined. A laboratory stand simulating a pipe-in-pipe gasket with the installation of copper-sulphate electrodes of comparison of small size between the pipes has been prepared. Laboratory studies to verify the protection of the main pipeline under various schemes of organization of cathodic corrosion protection were carried out. The conditions that must be observed when laying the pipeline to ensure the operation of the cathodic protection system, the main ones are the presence of electrolyte in the medium between the pipelines, as well as the absence

of direct electrical contact between the pipelines. Negative features of joint protection of both pipelines are revealed. The optimal schemes of organization of cathodic corrosion protection during pipeline laying by this method, which are schemes with the use of extended anode grounding between pipelines or schemes without cathodic protection of external pipe, are determined. Solutions are proposed to eliminate the «failure» of the protective potential in contact with the metal between the pipelines, which consists in laying an extended anode grounding and local displacement of the potential of the internal pipeline relative to the external one.

**Keywords:** gas pipeline, cathodic corrosion protection, «pipe in pipe» laying.

**For citation:** Nikulin, S. A., Aginey, R. V., & Seredenok, V. A. (2020). Research of efficiency of security of cathodic protection from corrosion for pipelines prepared for reconstruction with method «pipe in pipe». *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 7-14. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-1.

Received: July 04, 2019. Published: March 01, 2020.

## Введение

Сегодня газотранспортная система РФ активно развивается: проектируются и строятся новые газовые магистрали, перераспределяются потоки газа между транспортными коридорами, часть газопроводов реконструируется в расчете на их меньшую производительность.

Общеизвестно, что трассы магистральных газопроводов, проложенные в сложных условиях, таких как пересечение водных преград, зачастую сооружаются с применением наклонно-направленного бурения, микротоннелирования и других материально затратных методов.

При реконструкции таких участков требуются аналогичные материальные затраты, связанные с проведением в полном объеме работ по укладке газопровода в новых трассовых условиях. Для снижения времени и стоимости реконструкции таких участков газопровода возникает идея прокладки нового трубопровода меньшего диаметра внутри реконструируемого. При этом выводимый из эксплуатации участок трубопровода несет функцию «кондуктора» и служит только для прокладки нового трубопровода, задачи, связанные с повышением надежности участка, он не решает и срок его последующей службы не нормируется. То есть наружная труба не является кожухом, который используется на переходах через авто- и железные дороги, и на него не распространяются требования, предъявляемые к защитным кожухам (патронам).

Например, такой подход был применен при реконструкции магистрального газопровода «Белоусово – Ленинград» на участке пересечения озера Купенец, озера Глушица и реки Малый Волховец Нижегородским филиалом ООО «Газпром проектирование». Диаметр выводимого из эксплуатации трубопровода – 720 мм, нового, проложенного

внутри – 325 мм. Применение метода «труба в трубе» позволило существенно снизить себестоимость работ и сократить продолжительность строительства.

Согласно международному стандарту ISO 15589-1:2015 «Промышленность нефтяная, нефтехимическая и газовая. Катодная защита систем трубопроводов. Часть 1. Наземные трубопроводы», возможна прокладка труб во внешней трубе, выполненной из токопроводящего материала, но для выполнения работоспособности электрохимической защиты от коррозии должен быть выполнен ряд условий:

- внешние стальные трубы должны быть с плохим покрытием или совсем без покрытия;

- внешние трубы с хорошим покрытием, должны быть соединены с локальным анодным заземлителем для того, чтобы пропустить ток катодной защиты.

Кроме того, внешняя электрохимическая защита рабочей трубы может оказаться эффективной для защиты трубы, проложенной внутри другой, при условии отсутствия контакта между рабочей трубой и кондуктором и наличия достаточного количества электролита в кольцевом пространстве. Без электролита в кольцевом зазоре дефекты покрытия могут поражаться атмосферной коррозией. [1]

Использование метода «труба в трубе» не запрещается действующими нормативными документами Российской Федерации, однако «новый» трубопровод должен быть защищен средствами защиты от коррозии в соответствии с действующим ГОСТ Р 51164-98, при этом возникает вопрос о выборе способа электрохимической защиты «нового» трубопровода внутри прокладываемого, необходимости защиты выводимого из эксплуатации трубопровода, а также о распределении защитного потенциала на

поверхности «нового» трубопровода.

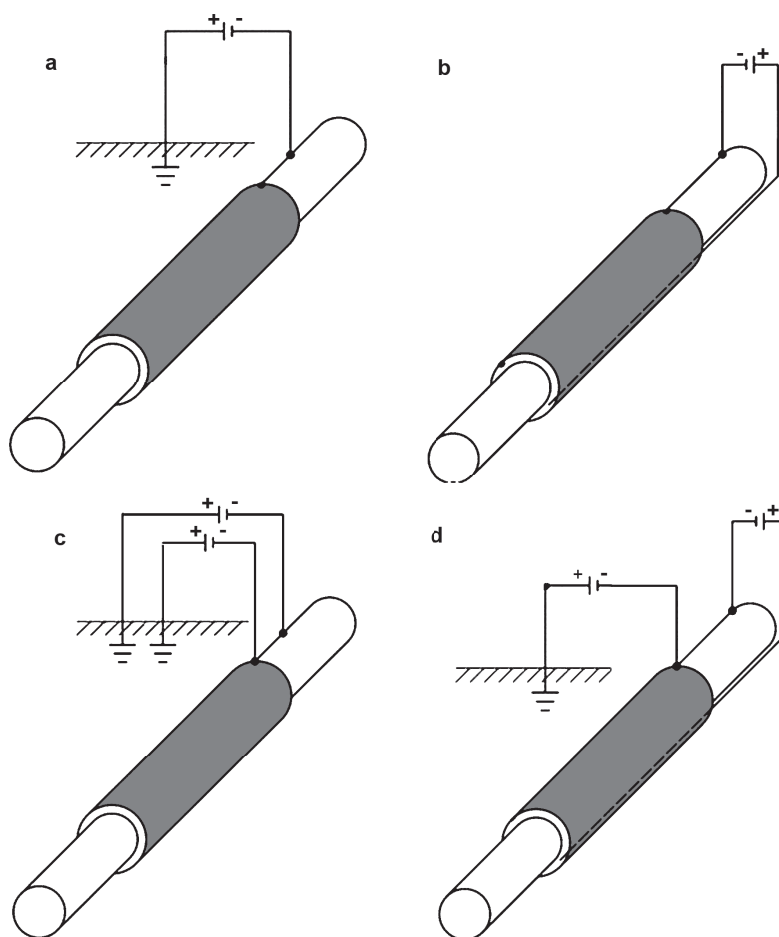
Так как решения по организации электрохимической защиты от коррозии не регламентируются действующей нормативной документацией, необходимо провести работу по определению эффективных решений по организации электрохимической защиты от коррозии (ЭХЗ) участка трубопровода, прокладываемого методом «труба в трубе».

Варианты организации ЭХЗ реконструируемого трубопровода, прокладываемого методом «труба в трубе» приведены ниже.

На начальном этапе было предложено четыре схемы организации ЭХЗ для трубо-

провода, проложенного методом «труба в трубе» (рис. 1):

- защита трубопровода от источника тока, при этом выводимый из эксплуатации участок газопровода не находится под защитой;
- защита трубопровода от источника тока с использованием протяженного анодного заземления (АЗ), проложенного между трубопроводами;
- защита трубопровода и кондуктора от отдельных источников тока;
- защита трубопровода от источника тока с использованием протяженного анода и защитой кондуктора от источника тока.



**Рис. 1. Схемы проведения экспериментов по организации ЭХЗ модели «труба в трубе»:**

**а – без защиты кондуктора; б – с защитой трубопровода с помощью протяженного АЗ; в – с защитой трубопровода и кондуктора; г – с защитой трубопровода и кондуктора с применением протяженного АЗ**

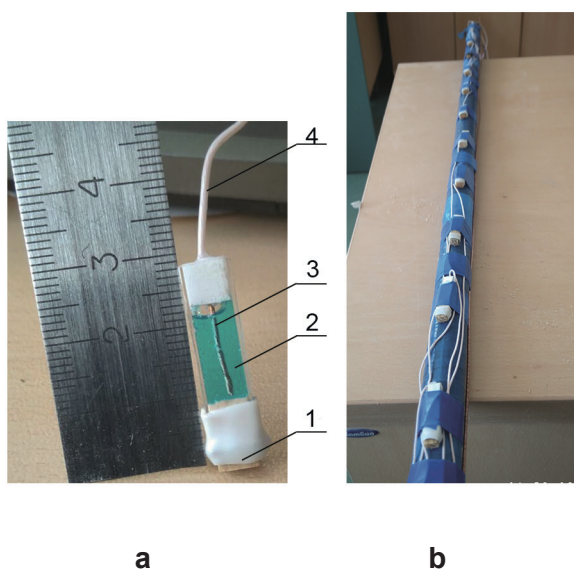
**Fig. 1. Experimental design for the pipeline cathodic protection arrangement for the «pipe-in-pipe» model:**

**a – without conductor protection; b – with protection of the pipeline using elongated anodic protection; c – with protection of the pipeline and the conductor; d – with the protection of the pipeline and the conductor using elongated anodic protection**



**Описание объекта исследования и необходимого оборудования**

Для выбора оптимального решения по организации ЭХЗ были проведены исследования, целью которых явилась экспериментальная проверка схем организации ЭХЗ и распределения потенциала на поверхности внутреннего трубопровода при прокладке методом «труба в трубе». Для проведения исследований был изготовлен стенд. Стенд представлял собой модели трубопроводов диаметром 25 мм для трубопровода и 50 мм для кондуктора соответственно, установленные методом «труба в трубе» и уложенные в грунт. Длина модели трубопровода – 1,2 м. На внутренний трубопровод были установлены специально изготовленные медносульфатные электроды сравнения (МЭС) малых габаритов. От каждого электрода сравнения были сделаны электрические выводы для возможности измерения потенциалов (рис. 2).



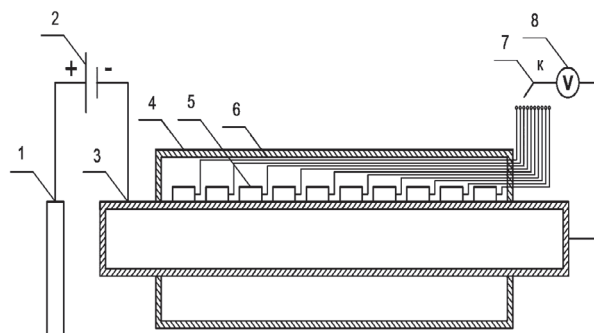
**Рис. 2. Внешний вид и установка МЭС на модели трубопровода:**

**а) Внешний вид МЭС:** 1 – мембрана; 2 – корпус; 3 – медный электрод; 4 – проводник тока; **б) Установка МЭС на модели трубопровода**

**Fig. 2. Appearance and installation of CSE (Copper Sulphate Reference Electrode) on the pipeline model:**

**а) CSE appearance:** 1 – Diaphragm; 2 – Body; 3 – Copper electrode; 4 – current lead; **б) Installation of CSE on the pipeline model**

Модель трубопровода меньшего диаметра была установлена внутри модели большего диаметра таким образом, чтобы не допустить контакта по металлу между ними (рис. 3). Далее модели были уложены в грунт внутри стенда и залиты 1% водным раствором  $NaCl$ .



**Рис. 3. Конструкция модели «труба в трубе» для проведения испытаний:** 1 – анодное заземление; 2 – источник тока; 3 – модель трубопровода; 4 – модель кондуктора; 5 – МЭС; 6 – проводник тока от МЭС; 7 – ключ; 8 – измерительный вольтметр

**Fig. 3. The design of the «pipe in pipe» model for testing:**

1 – anodic protection; 2 – current source; 3 – pipeline model; 4 – conductor model; 5 – CSE; 6 – current leads from CSE; 7 – switch, 8 – gauging voltage meter

Для организации ЭХЗ в качестве модели станций катодной защиты (СКЗ) использованы источники постоянного тока Б5-49 с возможностью регулировки выходной силы тока с шагом до 1 мА, а также с регулировкой выходного напряжения с шагом до 0,1 В. Измерения потенциалов производились прецизионным вольтметром В7-62 с точностью измерения не хуже 0,08 %.

Порядок проведения испытаний заключался в следующем.

1. Подключить источники тока к модели «труба в трубе».

2. Выставить напряжение на источнике тока равное 0,4 В.

3. Провести измерения защитного потенциала во всех контрольных точках на

образце.

4. Увеличить напряжение на источнике тока на 0,1 В.

5. Повторить п. 3.

6. Повторить п.п. 4, 5 до значения напряжения на источнике тока, равного 0,8 В.

Была проверена схема защита трубопровода от источника тока, при этом кондуктор не находится под защитой (рис. 1а). Данная схема является оптимальной, так как не требуется организация ЭХЗ внешнего трубопровода. График распределения потенциалов при различных режимах выходного напряжения модели СКЗ представлен на рис. 4.

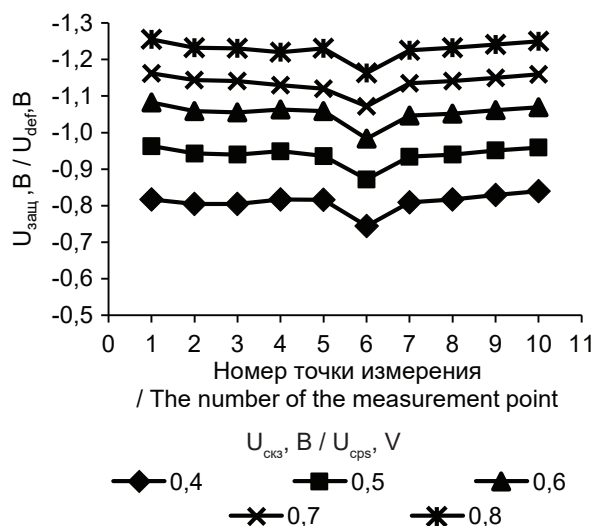


Рис. 4. График распределения защитных потенциалов при организации схемы защиты нового трубопровода от источника тока

Fig. 4. The graph of the distribution of protective potentials when arranging the protection of the new pipeline from the current source

Получено, что при значении напряжения на выходе станции  $U_{СКЗ}$ , равном 0,5 В и более, защитный потенциал трубопровода соответствует значениям регламентируемым ГОСТ Р 51164-98 на всей протяженности модели. При этом минимальный потенциал отмечается в точке измерения 6.

Далее была проведена проверка схемы организации защиты нового трубопровода с использованием протяженного АЗ (рис. 1б). Распределение потенциалов, приведенное на рис. 5, показывает, что защитный потен-

циал трубопровода соответствует значениям регламентируемым ГОСТ Р 51164-98 на всей протяженности модели при значении напряжения на выходе станции  $U_{СКЗ}$ , равном 0,8 В, соответственно схема, в которой не применяется ЭХЗ внешнего трубопровода, является оптимальной. В данной схеме меньшими значениями выходного напряжения модели СКЗ осуществляется больший сдвиг защитного потенциала.

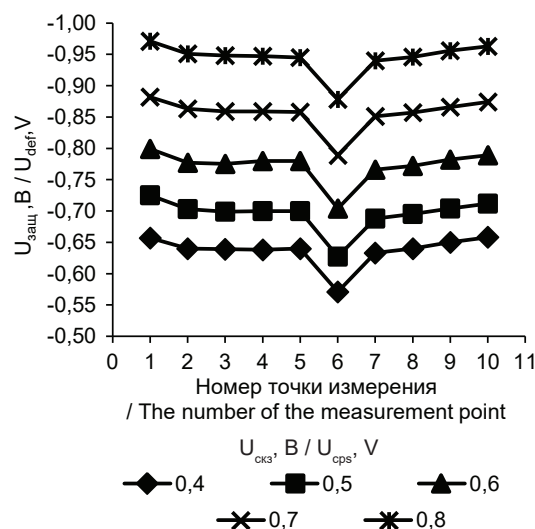


Рис. 5. График распределения защитных потенциалов при организации схемы защиты нового трубопровода с помощью протяженного АЗ

Fig. 5. The graph of the distribution of protective potentials when arranging the protection of the new pipeline using elongated anodic protection

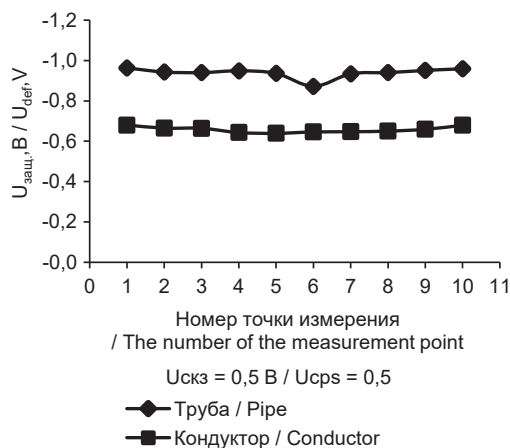
Данная схема предпочтительна еще тем, что не требуется организация системы ЭХЗ внешнего трубопровода, которым является выведенный из эксплуатации участок, отработавший нормативный срок службы и изоляционное покрытие которого находится, в основном, в неудовлетворительном состоянии. Организация ЭХЗ внешнего трубопровода приведет к значительным материальным затратам. Соответственно, применение решений по прокладке трубопроводов методом «труба в трубе» эффективно при обосновании того, что ЭХЗ внешнего трубопровода не требуется, и он используется только как кондуктор для прокладки нового трубопровода.

При этом возникает вопрос, как будет распределяться защитный потенциал на внутреннем трубопроводе, если во время эксплуатации произойдет контакт по металлу с кондуктором.

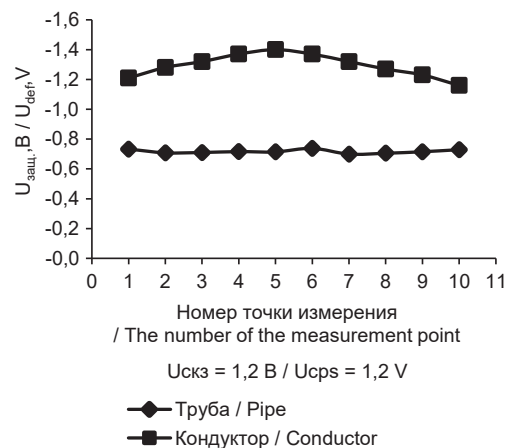
Для проверки распределения защитного потенциала на трубопроводе были проведены измерения его распределения до контакта по металлу с кондуктором и после

него. Также были проведены измерения распределения защитного потенциала на поверхности кондуктора.

По результатам измерений был отмечен эффект «провала» защитного потенциала на модели внутреннего трубопровода, при резком возрастании защитного потенциала на модели внешнего трубопровода в случае контакта по металлу между ними (рис. 6).



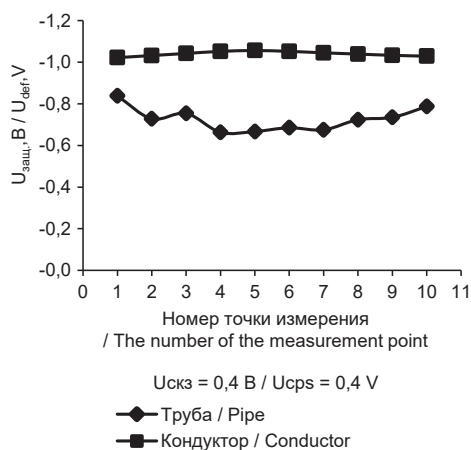
a



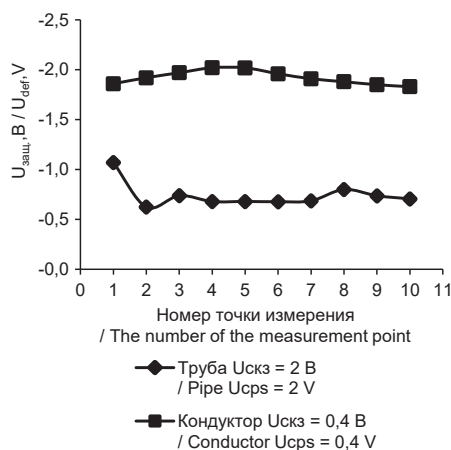
b

**Рис. 6. График распределения защитных потенциалов:**  
a – без контакта по металлу между трубопроводом и кондуктором;  
b – с контактом по металлу между трубопроводом и кондуктором

**Fig. 6. The graph of the distribution of protective potentials:**  
a – without metal contact between the pipeline and the conductor;  
b – with metal contact between the pipeline and the conductor



a



b

**Рис. 7. График распределения защитных потенциалов:**  
a – с одинаковым влиянием СКЗ на трубопровод и кондуктор;  
b – с увеличением влияния СКЗ на трубопровод

**Fig. 7. The graph of the distribution of protective potentials:**  
a – with the same effect of the CPS (cathodic protection system) on the pipeline and conductor;  
b – with increasing influence of the CPS on the pipeline

Следовательно, возникновение контакта по металлу между внутренним и внешним трубопроводами недопустимо, так как приведет к снижению защитного потенциала внутреннего трубопровода относительно внешнего, образованию коррозионной макроячей и его разрушению.

При необходимости организации ЭХЗ трубопровода и кондуктора была проведена проверка изменения защитного потенциала на их поверхности при увеличении силы тока на СКЗ, работающей на трубопровод. В результате увеличения силы тока было отмечено увеличение защитного потенциала на кондукторе, а не на трубопроводе (рис. 7).

Образующаяся разность потенциалов приведет к разрушению трубопровода, что недопустимо.

Далее была проведена проверка схемы ЭХЗ трубопровода и кондуктора с защитой с помощью протяженного АЗ. При данной схеме удалось сдвинуть потенциал трубопровода в более отрицательную область относительно кондуктора (рис. 8).

Данное решение также применимо при

образовании контакта по металлу между трубопроводами. Увеличение силы тока на СКЗ, работающей на новый трубопровод, приводит к смещению потенциала нового трубопровода в более отрицательную область и, соответственно, к его защите в образовавшейся коррозионной паре.

## Выводы

1. Установлено, что энергетически наиболее целесообразно организовывать защиту реконструируемого трубопровода, прокладываемого методом «труба в трубе», без защиты выводимого из эксплуатации трубопровода: для модели исследования установлено, что минимальная величина напряжения на выходе станции  $U_{СКЗ}$ , при которой обеспечивается защищенность при данной схеме, равна 0,5 В.

2. Обнаружен эффект локального недопустимого снижения потенциала трубопровода при появлении контакта по металлу между трубопроводом и кондуктором.

3. При организации защиты трубопроводов средствами ЭХЗ, обнаружено, что при увеличении силы тока, действующей на тру-

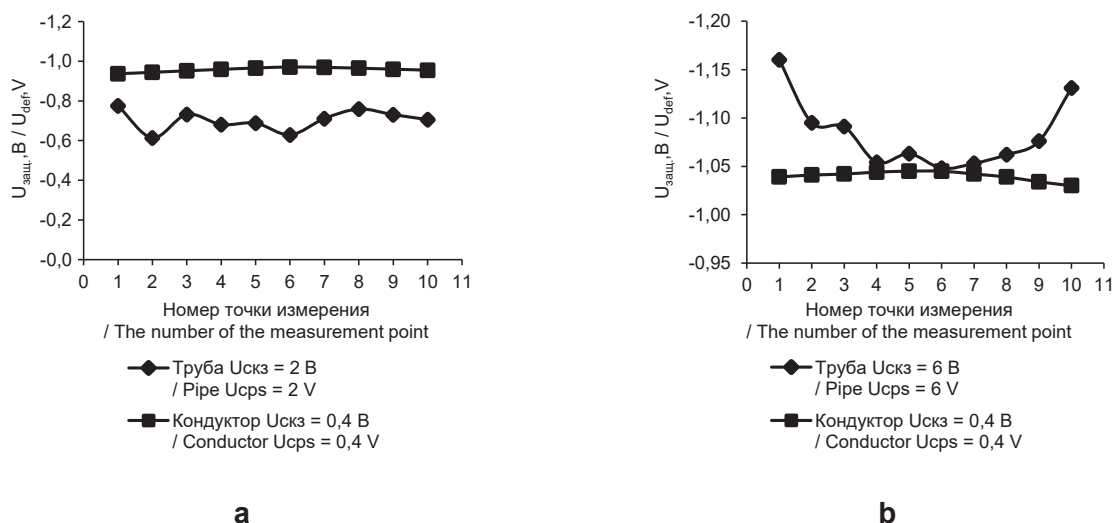


Рис. 8. График распределения защитных потенциалов с применением протяженного АЗ:

- а – с одинаковым влиянием СКЗ на трубопровод и кондуктор;  
б – с увеличением влияния СКЗ на трубопровод

Fig. 8. The graph of the distribution of protective potentials using an elongated anodic protection:

- a – with the same effect of the CPS (cathodic protection system) on the pipeline and conductor;  
b – with increasing influence of the CPS on the pipeline



бопровод, происходит увеличение потенциала кондуктора, а не внутреннего трубопровода.

4. Опытным путем доказано, что применение протяженного АЗ позволяет сдвинуть потенциал трубопровода в отрицательную область относительно кондуктора в случае контакта по металлу между ними.

#### **Литература**

1. ISO 15589-1:2015. Промышленность нефтяная, нефтехимическая и газовая. Катодная защита систем трубопроводов. Часть 1. Наземные трубопроводы. – Женева: ISO copyright office, 2015. – 97с.
2. Александров Ю.В., Агинеи Р.В. Актуальные вопросы защиты от коррозии длительно эксплуатируемых магистральных газопроводов. – СПб.: Недра, 2012. – 394 с.
3. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. – М.: Издательство стандартов, 1998. – 45 с.
4. Никулин С.А. Повышение эффективности предотвращения коррозии нефтегазопроводов на основе оптимального регулирования режимов работы станций катодной защиты: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Ухта: УГТУ, 2015. – 22 с.

5. Никулин С.А., Александров Ю.В., Александров, О.Ю., Агинеи Р.В. Основы проектирования средств электрохимической защиты от коррозии объектов транспорта нефти и газа. – СПб.: Недра, 2016. – 208 с.

#### **Reference**

1. Petroleum and Natural Gas Industries. Cathodic protection of pipeline transportation systems. Part 1. Ground pipelines. (2015). *ISO 15589-1:2015*. Geneva: ISO copyright office.
2. Aleksandrov, Yu. V., Aginey, R. V. (2012). *Corrosion protection of continuously operated main gas pipelines*. St. Petersburg: Nedra.
3. Steel Main Pipelines. General requirements for corrosion protection. (1998). *GOST R 51164-98*. Moscow: Izdatelstvo Standartov.
4. Nikulin, S. A. (2015). *Improving the efficiency of corrosion prevention of oil and gas pipelines based on optimal regulation of operating modes of cathodic protection stations*. Extended Abstract PhD dissertation, Ukhta.
5. Nikulin, S. A. Aleksandrov, Yu. V., Aleksandrov, O. Yu., & Aginey, R. V. (2016). *Cathodic corrosion protection means for oil and gas transport facilities: basics of design*. St Petersburg: Nedra.

#### **Информация об авторах**

**Никулин Сергей Александрович**, к.т.н., доцент, инженер 1 категории, АО «Гипрогазцентр», г. Нижний Новгород, Российская Федерация  
**Агинеи Руслан Викторович**, д.т.н., профессор, заместитель генерального директора по науке, АО «Гипрогазцентр», г. Нижний Новгород, Российская Федерация  
**Середенко Виктор Аркадьевич**, начальник управления 308/7 Департамента 308, ПАО «Газпром», г. Москва, Российская Федерация

#### **Information about authors**

**Sergey A. Nikulin**, Ph.D. in Technical Sciences, assistant professor, engineer, JSC «Giprogascenter», Nizhniy Novgorod, Russian Federation  
**Ruslan V. Aginey**, Doctor of Technical Sciences, Professor, deputy of head director for science, JSC «Giprogascenter», Nizhniy Novgorod, Russian Federation  
**Viktor A. Seredenok**, Head of group 308/7 of Department 308 Public Company «Gazprom», Moscow, Russian Federation





**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION  
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-2.

**Сравнительный анализ и область применения  
основных материалов анодных заземлителей**

**В.В. Першуков**

ЗАО «Производственная компания «Химсервис» имени А.А. Зорина» (ЗАО «Химсервис»),  
РФ, 301651, Тульская обл., г. Новомосковск, ул. Свободы, 9  
e-mail: adm@ch-s.ru

**Аннотация.** Анодные заземлители (АЗ) предназначены для использования в качестве малорастворимых элементов установок катодной защиты от коррозии магистральных трубопроводов и других подземных металлических сооружений. Классификация АЗ на глубинные, подповерхностные и протяжённые указывает на особенности их конструкции и способ установки (монтажа). В то время как область их применения определяется, в первую очередь, материалом рабочего электрода анодного заземлителя.

С развитием современных технологий, а также с возможностью закупать рабочие элементы для анодов на мировом рынке, появилось большое количество новых анодных заземлителей из разных материалов. При этом заявленные технические характеристики даже однотипных материалов у разных производителей могут сильно отличаться. Создавшаяся ситуация ставит перед проектными организациями и специалистами по противокоррозионной защите непростую задачу выбора наиболее подходящих анодных заземлителей для конкретных условий эксплуатации. В данной статье приведён анализ эксплуатационных свойств основных материалов анодных заземлителей и, основываясь на ограничениях, присущих каждому материалу, приводится рекомендуемая область их применения. Рассмотрены такие материалы как смешанные металлоксиды (ММО), диоксид марганца, графит, ферросилид и магнетит.

**Ключевые слова:** подземные металлические сооружения, электрохимическая защита, анодные заземлители, материалы, сравнительная оценка.

**Для цитирования:** Першуков В.В. Сравнительный анализ и область применения основных материалов анодных заземлителей // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 15-20. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-2.

Статья получена: 29.01.2020, опубликована: 01.03.2020.

**Comparative analysis and application area  
of the main materials of anode groundbeds**

**V.V. Pershukov**

Closed Joint-Stock Company «Chemservice manufacturing company named after A.A. Zorin» (CJSC «Chemservice»),  
9, Svobody Str., Novomoskovsk, Tula region, 301651, Russian Federation  
e-mail: adm@ch-s.ru

**Abstract.** Anode groundbeds are intended for use as low-soluble elements of cathodic protection systems against corrosion of main pipelines and other underground metal structures. The classification of Anode groundbeds into deep, subsurface and extended ones indicates the features of their construction and the method of installation. At the time their application area is determined primarily by the material of the working electrode of the Anode groundbed.

With the development of modern technologies, as well as the ability to purchase working elements for anodes on the world market, a large number of new Anode groundbeds from different materials have appeared. In this case, the declared technical characteristics of even the same type of materials from different manufacturers may vary greatly. This situation makes it difficult for design organizations and anti-corrosion protection specialists to select the most suitable Anode groundbeds for specific operating conditions. This article provides an analysis of the performance properties of the main materials of Anode groundbeds and, based on the limitations inherent in each material, provides the recommended area of their application. The materials such as mixed metal oxide (MMO), manganese dioxide, graphite, silicon iron alloy and magnetite are reviewed.

**Keywords:** underground metal structures, electrochemical protection, anode groundbeds, materials, comparative assessment.

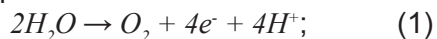
**For citation:** Pershukov, V. V. (2020). Comparative analysis and application area of the main materials of anode groundbeds. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 15-20. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-2.

Received: January 29, 2020. Published: March 01, 2020

Основное назначение анодного заземлителя – обеспечить стекание защитного тока в грунт. Как известно, в металлах электропроводность осуществляется за счёт электронов, поэтому ток в металлах по носителям заряда называется электронным. В электролитах носителями зарядов являются ионы, поэтому ток в электролитах называется ионным. За счёт протекания электрохимических реакций на анодном заземлении происходит преобразование электронного тока в ионный.

При этом на анодном заземлении возможно протекание следующих реакций:

1) образование кислорода из воды грунтового электролита:



2) реакция растворения материала анода:



В качестве анодного материала может использоваться любой токопроводящий материал. В зависимости от вклада реакции (2) в процесс преобразования электронного тока в ионный, материалы АЗ подразделяются на растворимые, нерастворимые и малорастворимые.

В качестве растворимых анодных материалов ещё недавно широко применялись сплавы на основе железа в виде отходов труб, рельсов и т.п. Скорость анодного растворения железа составляет около 10 кг/А·год. При использовании заземлителей из растворимых материалов очень сильно загрязняются ионами железа грунтовые воды. Дополнительным негативным фактором является отсутствие электропроводности у продуктов растворения таких АЗ, что очень быстро приводит к их неработоспособности. В настоящее время данные материалы запрещены к применению.

При стекании тока с нерастворимых (инертных) анодов, на их поверхности происходит в основном выделение кислорода по реакции (1), растворение материала анода по реакции (2) практически отсутствует. К инертным материалам относятся материалы платиновой группы, которые, вследствие дефицитности и высокой стоимости, на практике применяются в виде тонких оксидных покрытий на подложках из коррозионно-стойких электропроводящих (вентильных) материалов. Общепринятое международ-

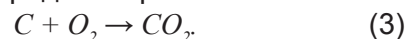
ное название: Mixed Metal Oxide (ММО).

Поскольку на поверхности нерастворимых анодов протекает только реакция (1), потенциал анода необходимо сместить в положительную область до потенциала выделения кислорода, т.е. увеличить напряжение источника тока. В процессе эксплуатации необходимо контролировать уровень потенциала анода, так как в качестве подложки чаще всего используется титан. При потенциале около 7,5 В происходит разрушение оксидной плёнки титана с интенсивным растворением титановой подложки и выходом из строя анодного заземлителя.

Как следствие, использование нерастворимых материалов в качестве точечных (поверхностных и глубинных) анодных заземлителей для установки в грунтах с сопротивлением выше 10 Ом·м нецелесообразно. Такие материалы хорошо зарекомендовали себя в химической промышленности, а также для защиты морских платформ и судов. Оптимальной областью применения являются высокоагрессивные среды и морская вода с низким удельным сопротивлением. Также возможно использование ММО материалов в виде проволоки с коксовой засыпкой в качестве протяжённых гибких анодов с учётом ограничений по напряжению.

Наибольший интерес представляют анодные заземлители из малорастворимых материалов, для которых соотношение «срок службы / стоимость» наиболее оптимально [1]. К малорастворимым анодным материалам относятся ферросилид, магнетит и все графитсодержащие материалы. Сейчас на рынке появился новый материал – диоксид марганца.

Среди малорастворимых материалов наибольшую скорость анодного растворения имеет графит – до 1,2 кг/А·год. На графитовых электродах анодные реакции более сложные, и дополнительно происходит окисление углерода с образованием газа:



Графитсодержащие материалы обладают существенными недостатками, такими как подверженность «холодному горению» (когда на поверхности анода образуется газ по реакции (3), вызывающий резкое увеличение переходного сопротивления), высокое продольное сопротивление графита,

низкая рабочая плотность тока, высокая чувствительность к влажности грунта. Возникают сложности в оценке скорости анодного растворения таких материалов ввиду наличия в материале неэлектропроводных связующих. В зависимости от используемых связующих, материалы делятся на жёсткие (графитопласты) и гибкие (графитонаполненные полимеры или резина). При превышении рекомендуемой плотности тока полимеров или резины происходит интенсивное выделение кислорода, что приводит к деструкции полимерной матрицы и разрушению таких материалов (рис. 1). Кроме того, графитопласт обладает очень высокой хрупкостью (рис. 2). Данные недостатки сдерживают широкое применение графитосодержащих материалов для изготовления анодных заземлителей. Однако, благодаря гибкости некоторых составов материала, они нашли применение в качестве протяжённых анодов, для которых требуется низкая плотность тока.



**Рис. 1. Деструкция полимера**  
**Fig. 1. Degradation in the polymer**

Аноды из диоксида марганца получают осаждением данного соединения на подложку из вентильного металла – титана. По конструкции они схожи с анодами ММО. Материал имеет достаточно низкую скорость растворения до – 0,04 кг/А·год. Технология нанесения не позволяет получать достаточную толщину покрытия, что обуславливает малый ресурс данных анодов. Вследствие того, что используется титановая подложка, данные аноды имеют упомянутое выше ограничение потенциала на уровне 7,5 В.

Кроме того, очень велика вероятность отслаивания материала от подложки. Целесообразность применения анодов (их работоспособность в реальных условиях эксплуатации) на данный момент не доказана.

Ферросилид представляет собой сплав железа с кремнием и имеет скорость анодного растворения до 0,5 кг/А·год. При работе ферросилида на его поверхности, одновременно с реакцией восстановления кислорода (1), протекает реакция растворения сплава. Выход ионов железа приводит к растворению анода. Свободному выходу железа из ферросилида препятствует наличие ионов кремния: вследствие большего сродства к кислороду ионы кремния легче соединяются с кислородом, образуя труднорастворимый оксид кремния. Оксид со временем покрывает всю поверхность анодного заземлителя и препятствует выходу ионов железа, т.е. растворению анода, и при этом обладает хорошей электропроводностью [2].



**Рис. 2. Разрушение АЗ при транспортировке**  
**Fig. 2. Anode destruction during transportation**

Скорость электрохимических процессов на анодном заземлении зависит от величины стекающего, т.е. защитного тока. Зависимость скорости растворения от плотности тока представлена на графике (рис. 3).





**Рис. 3. Скорости растворения ферросилида**

**Fig. 3. The rate of dissolution of silicon iron alloy**

Необходимо учитывать, что на конечный период эксплуатации плотность защитного тока как минимум в три раза превышает начальную в связи с уменьшением геометрических размеров анодов. Однако не только плотность тока определяет скорость растворения ферросилида. Очень важно, чтобы сплав был однородным по химическому составу, без газовых включений и других дефектов. Все эти параметры влияют на реальный срок службы АЗ.

Длительное и повсеместное использование ферросилида в различных грунтах доказало его высокую эффективность в качестве точечных АЗ (поверхностных и глубинных).

Ещё большими перспективами и широкой областью применения обладает магнетит. Очень низкая скорость растворения (до 0,04 кг/А·год) позволяет изготавливать достаточно легкие и компактные конструкции АЗ, благодаря чему их с легкостью можно монтировать вручную (рис. 4). В связи с низкой скоростью растворения, геометрические размеры заземлителя в процессе эксплуатации изменяются незначительно, что обеспечивает стабильное сопротивление растеканию тока [2]. В мировой практике магнетитовые аноды успешно используют уже десятки лет.

Механизм анодного растворения магнетита отличается от растворения ферросилида, т.к. материал состоит из оксидов железа, но суть протекающих на аноде про-



**Рис. 4. Монтаж магнетитовых АЗ**

**Fig. 4. The installation of magnetite anodes**

цессов одинаковая. Аноды производятся методом литья без использования вентильных металлов. Ограничения по напряжению в данном случае отсутствуют. Ввиду большой допустимой плотности тока (до 500 A/m²), магнетит предполагает наиболее широкое использование в различных грунтах, а также морской воде.

С 2008 года магнетитовые аноды успешно используются для ремонта отработавших свой срок скважин ГАЗ (глубинных заземлителей из металлических труб). Для выполнения данного вида работ разработан типовый проект, позволяющий с минимальными затратами восстановить работоспособность анодного заземления.

Единственным существенным недостатком магнетита является относительно высокая цена, которая в основном определяется сложной технологией изготовления данного материала. Локализация производства магнетита в России даёт надежды на определённое снижение цены, и, как следствие, открывает возможность достойного и широкого распространения данных анодных заземлителей.

Представленные анодные материалы сильно различаются по свойствам, и для того, чтобы правильно их применять при

капитальном ремонте и строительстве систем ЭХЗ, необходимо учитывать все их достоинства и недостатки. Понимание процессов, протекающих на анодном заземлителе, позволит проектировщикам и специалистам ЭХЗ грамотно выбрать их

материал и обоснованно прогнозировать эксплуатационные затраты и срок их службы.

Результаты анализа анодных материалов с указанием рекомендуемой области применения представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Характеристики современных анодных материалов**

**Table 1. Characteristics of modern anode materials**

Анодный материал / Anode material	Макс. плотность тока, А/м <sup>2</sup> / Max. current density, A/m <sup>2</sup>	Скорость растворения, кг/А·год / Dissolution rate, kg/A·year	Рекомендуемая область применения / Recommended application area
Магнетит / Magnetite	500	0,04	Наиболее широкое применение в любых грунтах, а также морской воде. Также используются для ремонта отработавших свой срок скважин ГАЗ / The widest application in any soil, as well as sea water. They are also used to repair deep anode wells that have spent their life
Ферросилид / Silicon iron	100	0,5	Широкое применение в любых грунтах в качестве поверхностных и глубинных конструкций / Wide application in any soil as surface and deep structures
ММО	5000	0,00001	Высоко агрессивные среды и морская вода с низким удельным сопротивлением. Также используются в качестве протяженных гибких анодов с высокой плотностью тока / Highly aggressive environments and seawater with low resistivity. They are also used as extended flexible anodes with high current density
Графит / Graphite	5	1,2	Применение в качестве протяженных анодов с низкой плотностью тока или на объектах с очень низким защитным током и малым ресурсом / Use as extended anodes with a low current density or on objects with a very low protective current and a small resource
Диоксид марганца / Manganese dioxide	500	0,04	Целесообразность применения таких анодов в реальных условиях ещё не подтверждена / The feasibility of using such anodes in real conditions has not yet been confirmed
Железо / Iron	-	10	Запрещены к применению / Prohibited for use





### Литература

1. Катодная защита: справочник / Бекман В. – М.: Металлургия, 1992. – 145 с.
2. Католикова Н.М. и др. Анодные заземлители «Менделеевец». Особенности проектирования, монтажа и эксплуатации. – М.: Издательство КАРТЭК, 2016. – 170 с.

### Reference

1. Bekman, V. (1992). *Cathodic protection: reference book*. Moscow: Metallurgy.
2. Katolikova, N. M. and others. (2016). *Anode grounding «Mendelevets». Features of design, installation and operation*. Moscow: CARTEC.

### Информация об авторе

Першуков Вячеслав Викторович, Заместитель генерального директора по развитию, ЗАО «Химсервис», г. Новомосковск, Российская Федерация

### Information about author

Vyacheslav V. Pershukov, Deputy General Director, CJSC «Chemservice», Novomoskovsk, Russian Federation

В.И. Хижняков

## Коррозионное растрескивание трубопроводов под напряжением при транспорте нефти и газа

Объем издания: 11 п.л. (176 стр.).  
Стоимость 400 руб.

В монографии обобщен опубликованный материал по коррозионному растрескиванию напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа, приведены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством автора, по вопросам коррозионного растрескивания катоднозащищаемой поверхности трубных сталей ферритно-перлитного класса. Значительное внимание уделено разработке новых критериев выбора 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...426 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 мобилизации и отток водорода затруднен. На трубопроводах диаметром менее 720 мм кривизна трубы начинает оказывать влияние на величину краевого угла смачивания  $\Theta$  водородного пузырька у нижней образующей. Рост угла смачивания  $\Theta$  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.2020.95.1-3.

**Оценка защитной эффективности летучего ингибитора атмосферной коррозии металлов в присутствии агрессивных микропримесей воздуха методом импедансной спектроскопии**

**В.И. Вигдорович<sup>1,3</sup>, Л.Е. Цыганкова<sup>1,2</sup>, Л.Г. Князева<sup>1</sup>, Н.В. Шель<sup>1,3</sup>,  
А.А. Урядников<sup>1,2</sup>, А.В. Дорохов<sup>1</sup>, А.Н. Дорохова<sup>2</sup>, О.В. Алехина<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, РФ, 392000, г. Тамбов, Ново-рубужный пер., 28

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, РФ, 392000, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33

<sup>3</sup>Тамбовский государственный технический университет, РФ, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106  
e-mail: vits21@mail.ru

**Аннотация.** Проведено определение защитной эффективности летучего ингибитора коррозии (ЛИК) ИФХАН-114 методом импедансной спектроскопии при атмосферной коррозии стали Ст3 и меди в условиях животноводческих помещений, содержащих микропримеси углекислого газа, аммиака и сероводорода в нормативно допустимых концентрациях. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М раствор NaCl. Влияние совместного присутствия в воздухе стимуляторов коррозии металлов  $NH_3$  и  $CO_2$  моделировали введением в фоновый раствор соли  $(NH_4)_2CO_3$  в концентрациях 10 и 100 мг/л. Для моделирования совместного присутствия в воздухе  $NH_3$  и  $H_2S$  в фоновый раствор электролита для получения в заданных концентрациях  $(NH_4)_2S$  (10 и 100 мг/л) вводили эквивалентные количества  $Na_2S$  и  $NH_4Cl$ . Это приводило в результате гидролиза ионов  $NH_4^+$  и  $S^{2-}$  к образованию  $NH_4OH$  и  $H_2S$ , устойчивых в поверхностной фазовой пленке. По данным импедансной спектроскопии,  $(NH_4)_2CO_3$  в концентрации 10 мг/л выступает в качестве ингибитора коррозии стали в 0,1 М растворе NaCl, а ИФХАН-114 (неэквивалентная смесь полианилина с бензойной кислотой), введенный в раствор наряду с этим количеством карбоната аммония, играет роль стимулятора коррозии. Однако с ростом концентрации карбоната аммония его ингибирующий эффект снижается, а для ИФХАН-114, введенного наряду с солью, наоборот, появляется. На медном электроде наблюдается аналогичная картина. В присутствии  $(NH_4)_2S$  на стали и меди наблюдается практически такое же влияние соли и ЛИК, но с некоторой вариацией. Сопоставление данных, полученных посредством гравиметрических испытаний и импедансных измерений, показало, что в последнем случае наблюдаются лишь качественные результаты, хотя они, несомненно, подтверждают наличие ингибирующей способности ИФХАН-114 в хлоридном нейтральном растворе.

**Ключевые слова:** сталь, медь, летучий ингибитор, защитная эффективность, коррозия, атмосфера, аммиак, сероводород, оксид углерода (IV), импеданс.

**Для цитирования:** Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г., Шель Н.В., Урядников А.А., Дорохов А.В., Дорохова А.Н., Алехина О.В. Оценка защитной эффективности летучего ингибитора атмосферной коррозии металлов в присутствии агрессивных микропримесей воздуха методом импедансной спектроскопии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 21-30. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-3.

Статья получена: 05.11.2019, опубликована: 01.03.2020.

**Evaluation of the protective efficiency of a volatile corrosion inhibitor of atmospheric corrosion of metals in the presence of aggressive micro impurities of air by impedance spectroscopy method**

**V.I. Vigdorovich<sup>1,3</sup>, L.E. Tsygankova<sup>1,2</sup>, L.G. Knyazeva<sup>1</sup>, N.V. Shel<sup>1,3</sup>,  
A.A. Uryadnikov<sup>1,2</sup>, A.V. Dorokhov<sup>1</sup>, A.N. Dorokhova<sup>2</sup>, O.V. Alyokhina<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture, 28, Novo-Rubezhnyi, Tambov, 392022, Russian Federation

<sup>2</sup>Derzhavin State University, 33, Internatsyonalnaya, Tambov, 392000, Russian Federation

<sup>3</sup>Tambov State Technical University, 106, Sovetskaya, Tambov, 392000, Russian Federation  
e-mail: vits21@mail.ru

**Abstract.** The protective efficiency of the volatile IFKHAN-114 corrosion inhibitor (VCI) was determined by impedance spectroscopy under atmospheric corrosion of St3 steel and copper in livestock buildings containing trace amounts of carbon dioxide, ammonia and hydrogen sulfide in the regulatory allowable concentrations.

A 0.1 M NaCl solution was used as the background electrolyte. The effect of the combined presence of  $NH_3$  and  $CO_2$  corrosion stimulants of metals in the air was modeled by introducing  $(NH_4)_2CO_3$  in concentrations of 10 and 100 mg/L into the background solution. To simulate the combined presence of  $NH_3$  and  $H_2S$  in air, equivalent amounts of  $Na_2S$  and  $NH_4Cl$  were introduced into the background electrolyte solution to obtain  $(NH_4)_2S$  (10 and 100 mg/L) at specified concentrations. This resulted in the hydrolysis of  $NH_4^+$  and  $S^{2-}$  ions to form  $NH_4OH$  and  $H_2S$ , which are stable in the surface phase film. According to impedance spectroscopy,  $(NH_4)_2CO_3$  at a concentration of 10 mg/L acts as a corrosion inhibitor of steel in a 0.1 M NaCl solution, and IFKHAN-114 (nonequivalent mixture of polyaniline with benzoic acid), introduced into the solution along with this amount of ammonium carbonate, plays the role of a corrosion stimulator. However, with an increase in the concentration of ammonium carbonate, its inhibitory effect is decreased, and for IFKHAN-114, introduced along with the salt, on the contrary, is appeared. A similar pattern is observed for the copper electrode. In the presence of  $(NH_4)_2S$ , almost the same effect of salt and VCI is observed for steel and copper, but with some variation. A comparison of the data obtained by gravimetric tests and impedance measurements showed that in the latter case only qualitative results can be obtained, although they undoubtedly confirm the presence of the inhibitory ability of IFKHAN-114 in a chloride neutral solution.

**Keywords:** steel, copper, a volatile inhibitor, protective efficiency, corrosion, atmosphere, ammonia, hydrogen sulfide, carbon dioxide, impedance.

**For citation:** [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Knyazeva, L. G., Shel, N. V., Uryadnikov, A. A., Dorokhov, A. V., Dorokhova, A. N., & Alyokhina, O. V. (2020). Evaluation of the protective efficiency of a volatile corrosion inhibitor of atmospheric corrosion of metals in the presence of aggressive micro impurities of air by impedance spectroscopy method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 21-30. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-3.

Received: November 05, 2019. Published: March 01, 2020.

## Введение

В сельскохозяйственном производстве широко используется стальное оборудование и системы электрозащиты и управления [1]. В частности, это относится к животноводческим помещениям на многочисленных товарных фермах, где, как правило, высокая относительная влажность, приближающаяся к 100%, и агрессивные среды, обусловленные присутствием в допустимых по нормативным документам количествах (10...20 мг/м<sup>3</sup>) сероводорода, диоксида углерода и аммиака [2]. Электрооборудование выходит из строя вследствие даже незначительных коррозионных повреждений изделий из черных (сталь, чугун) и цветных (медь, латунь) металлов [3, 4].

Ранее [5, 6] нами показана высокая эффективность летучего ингибитора коррозии (ЛИК) ИФХАН-114 при подавлении атмосферной коррозии углеродистой стали Ст3 и меди в условиях животноводческих помещений. Была также изучена возможность оценки защитной эффективности этого ЛИК в указанных условиях посредством поляризационных измерений [7]. При проведении электрохимических измерений учитывается тот факт, что в подобных условиях на поверхности металлов формируется поверхностная фазовая пленка влаги, в которой растворяются микропримеси воздуха  $NH_3$ ,

$CO_2$  и  $H_2S$  и практически нацело гидролизуются с образованием  $NH_4OH$  и кислот  $H_2CO_3$  и  $H_2S$ . Взаимодействие кислых 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 оснований  $NH_4OH$ . Но для простоты в ряде случаев принято, что они существуют в солевой форме.

Цель настоящей работы – изучение возможности оценки защитного действия ЛИК ИФХАН-114 при атмосферной коррозии стали и меди в условиях присутствия в воздухе повышенных концентраций указанных стимуляторов коррозии посредством импедансных измерений.

## Методика эксперимента

В качестве ЛИК использовали ИФХАН-114, представляющий собой неэквивалентную смесь полианилина с бензойной кислотой, хорошо растворимую в воде и малорастворимую в бензоле (ТУ 24155-114-16424386–2018) с давлением насыщенного пара менее 0,130 Па (третий класс опасности вредных веществ).

В качестве фонового электролита использовали 0,1 M раствор NaCl. 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 концентрациях 10 и 100 мг/л. Для моделирования совместного присутствия в воздухе  $NH_3$  и  $H_2S$  следовало бы ввести в раствор соль  $(NH_4)_2S$ , однако получить ее не удается. Поэтому в фоновый раствор электролита (используемого для достижения необходимой удельной электропроводности) для получения в заданных концентрациях  $(NH_4)_2S$  (10 и 100 мг/л) вводили эквивалентные количества  $Na_2S$  и  $NH_4Cl$ . Это приводило, в результате гидролиза ионов  $NH_4^{+}$  и  $S^{2-}$ , к образованию  $NH_4OH$  и  $H_2S$ , устойчивых в поверхностной фазовой пленке, как отмечалось выше.

Электрохимический импеданс электродов изучали в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц...0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ на электрохимическом измерительном комплексе фирмы Solartron (Великобритания), в который входит анализатор импеданса SI 1255. Частотные спектры импеданса снимали через 15 минут выдержки в рабочем раство-

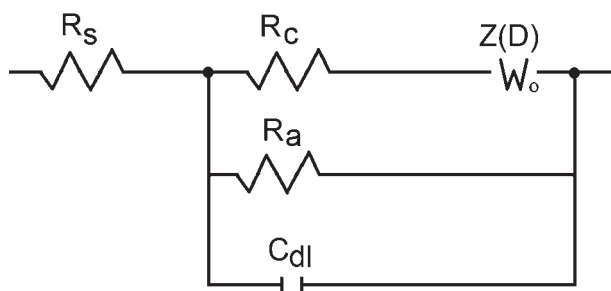


Рис. 1. Эквивалентная схема стального электрода, где  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_a$  и  $R_c$  – сопротивление переноса заряда соответственно в анодной и катодной реакциях,  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя,  $Z(D)$  – диффузионный импеданс

Fig. 1. An equivalent scheme of a steel electrode, where  $R_s$  is the resistance of the solution,  $R_a$  and  $R_c$  are the charge transfer resistance in the anode and cathode reactions, respectively,  $C_{dl}$  is the capacitance of the double electric layer,  $Z(D)$  is the diffusion impedance

ре (время, необходимое для установления потенциала коррозии ( $E_{кор}$ ) и через сутки. Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView 3.0, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. Во избежание ситуации нахождения локального минимума функции, расчет повторяли несколько раз с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение  $s$ ; эквивалентная схема считается удовлетворительной при  $s \leq 5\%$ .

Для описания импеданса электрода использовали эквивалентную схему (ЭС), представленную на рис. 1.

Измерения проводили на электродах из стали Ст3 состава (% (масс.): 0,28 C; 0,70 Mn; 0,15 Si; 0,04 P; 0,05 S; 0,30 Cr; 0,20 Ni; 0,20 Cu, остальное Fe и меди М2 (% (мас.)): Bi < 0,002; Sb < 0,005; As < 0,01; Cr < 0,04; Si = 0,044; Zr = 0,04, остальное Cu.

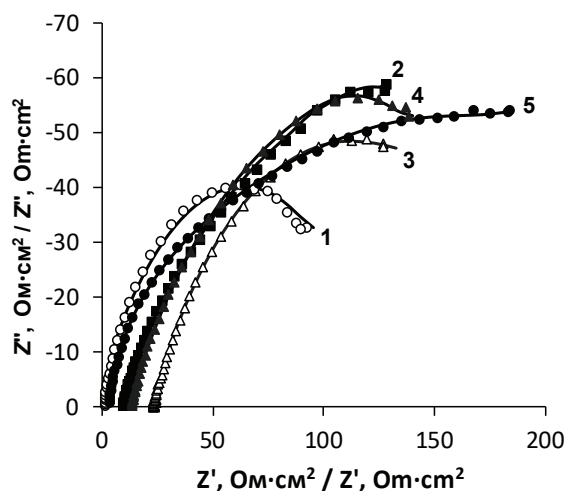


Рис. 2. Диаграммы Найквиста на стали Ст3, измеренные после 15 минут выдержки в растворах: 1 – фон; 2 – фон + 10 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$ ; 3 – фон + 10 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  + ЛИК; 4 – фон + 100 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$ ; 5 – Фон + 100 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  + ЛИК

Fig. 2. Nyquist plots of St3 steel, measured after 15 minutes of exposure in solutions: 1 – background; 2 – background + 10 mg/L  $(NH_4)_2CO_3$ ; 3 – background + 10 mg/L  $(NH_4)_2CO_3$  + VCI; 4 – background + 100 mg/L  $(NH_4)_2CO_3$ ; 5 – background + 100 mg/L  $(NH_4)_2CO_3$  + VCI



### Экспериментальные результаты и их обсуждение

По данным гравиметрических коррозионных исследований, скорость атмосферной коррозии стали возрастает в присутствии аммиака и углекислого газа в предельно-допустимых концентрациях (0,2 об. %  $CO_2$  и 20 мг/м<sup>3</sup>  $NH_3$ ), а также аммиака и сероводорода (20 мг/м<sup>3</sup>  $NH_3$  и 10 мг/м<sup>3</sup>  $H_2S$ ), а ИФХАН-114 снижает ее [5] с  $Z$ , равным 76% в первом случае и 70% – во втором. В отсутствие ингибитора коррозия носит выраженный локальный характер с язвенными образованиями на поверхности стали. В присутствии ИФХАН-114 локальные поражения отсутствуют.

Годографы, измеренные на стали Ст3 в исследуемых растворах через 15 мин после погружения электрода в раствор, приведены на рис. 2. Они представляют собой сочетание двух или нескольких полуокружностей.

Введение в фоновый раствор  $NaCl$  10 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  вызывает увеличение радиуса полуокружностей на диаграмме Найквиста по сравнению с годографом соответствующим

фоновому раствору без добавки (рис. 2, кривые 1 и 2). Это соответствует увеличению общего сопротивления системы и, следовательно, снижению скорости коррозии. Таким образом, карбонат аммония выступает в роли ингибитора коррозии. Увеличение его концентрации в растворе до 100 мг/л практически не изменяет картину (рис. 2, кривая 4). Введение в раствор ингибитора ИФХАН-114 (100 мг/л) наряду с 10 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  приводит к уменьшению диаметра полуокружностей по сравнению с годографом, измеренным в отсутствие ингибитора (рис. 2, кривые 2 и 3). Это свидетельствует об уменьшении сопротивления в системе и, следовательно, увеличении скорости коррозии. ИФХАН-114 в этом случае действует как стимулятор коррозии. Однако при его введении в раствор с 100 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  наблюдается увеличение диаметра полуокружностей, свидетельствующее об увеличении общего сопротивления в системе и снижении скорости коррозии. В этом случае ИФХАН-114 проявляет уже ингибирующие свойства.

Таким образом, увеличение concentra-

**Таблица 1. Численные значения сопротивления переноса заряда в анодной ( $R_a$ ) и катодной ( $R_c$ ) реакциях в растворах  $NaCl$  (фон) с добавками  $(NH_4)_2CO_3$  и ЛИК ИФХАН-114 (100 мг/л) после 15 минут экспозиции в растворе**

**Table 1. Numerical values of charge transfer resistance in the anodic ( $R_a$ ) and cathodic ( $R_c$ ) reactions in  $NaCl$  solutions (background) with the addition of  $(NH_4)_2CO_3$  and VCI IFKHAN-114 (100 mg/l) after 15 minutes of exposure in the solution**

Раствор / Solution	Сталь Ст3 / St3 steel		Медь / Copper	
	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>
Фон / Background	104,2	80	926	2,8
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2CO_3$ / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2CO_3$	2932	43	2783	3,3
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2CO_3$ / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2CO_3$	2365	31	1696	5,4
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2CO_3$ + ЛИК / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2CO_3$ + VCI	1882	1,3	1470	0,236
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2CO_3$ + ЛИК / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2CO_3$ + VCI	3464	67	1827	14,7



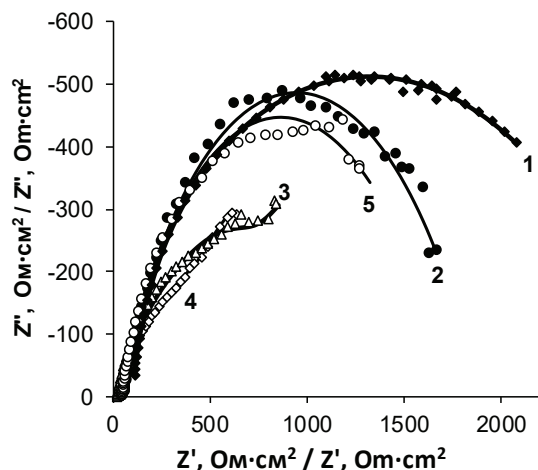


Рис. 3. Диаграммы Найквиста на меди М2 с выдержкой 15 минут в растворах:

- 1 – Фон + 10 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ;
- 2 – Фон + 100 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  + ЛИК;
- 3 – Фон + 10 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  + ЛИК;
- 4 – Фон;
- 5 – Фон + 100 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Fig. 3. Nyquist plots on copper M2 with an exposure of 15 minutes in the solutions:

- 1 – background + 10 mg/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ;
- 2 – background + 100 mg/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  + VCI;
- 3 – background + 10 mg/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  + VCI;
- 4 – background;
- 5 – background + 100 mg/L  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

ции карбоната аммония до 100 мг/л не приводит к росту его ингибирующего эффекта, зато способствует проявлению этого эффекта летучим ингибитором. Подобная картина наблюдается и при исследовании потенциодинамических поляризационных кривых в указанных средах [7]. По токам коррозии, вычисленным на основе поляризационных кривых, был рассчитан защитный эффект ЛИК, равный 42 % для начального момента коррозии и 17% – через 24 часа нахождения в растворе.

По данным импедансной спектроскопии, сопротивление переноса заряда в анодной реакции  $R_a$  на полтора порядка выше этой величины в катодном процессе (табл. 1), т.е. процесс протекает с анодным контролем. Поэтому защитный эффект можно рассчитать по величине  $R_a$  по формуле (1):

$$Z = \frac{(R_{a, \text{соль}} + R_{a, \text{соль}})}{R_{a, \text{соль}} + \text{ЛИК}} \quad (1)$$

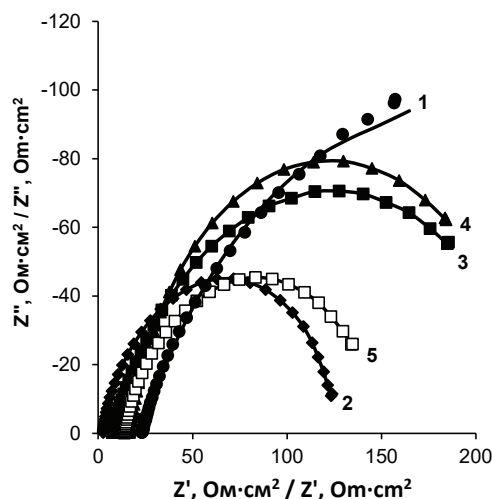
Расчеты на основании данных табл. 1 свидетельствуют об ингибирующем эффекте ЛИК, введенного совместно с 100 мг/л карбоната аммония, равном 31%. Близкие результаты получаются и после суточной выдержки электродов в растворах.

Рассмотрим соответствующие результаты для медного электрода в присутствии карбоната аммония. Годографы, измеренные на меди в исследуемых условиях через 15 мин после погружения электрода в раствор, приведены на рис. 3.

Анализ годографов показывает, что введение 10 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в 0,1 М раствор  $\text{NaCl}$  приводит к резкому увеличению диаметра полуокружности на диаграмме Найквиста, что свидетельствует о торможении процесса коррозии (рис. 3, кривые 1 и 4), т.е. карбонат аммония выступает в качестве ингибитора. Наблюдается та же картина, что и на стали. Увеличение концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в растворе до 100 мг/л вызывает уменьшение диаметра годографа (рис. 3, кривые 1 и 5), хотя он остается больше, чем для раствора фона, что свидетельствует об уменьшении защитного эффекта карбоната аммония. Введение ИФХАН-114 наряду с 10 мг/л  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  снижает диаметр полуокружности (рис. 3, кривые 3 и 1) по сравнению с отсутствием ЛИК, что свидетельствует о стимулирующем действии ИФХАН. Введение же 100 мг/л ИФХАН-114 вместе со 100 мг/л карбоната аммония увеличивает диаметр полуокружности по сравнению с отсутствием ЛИК (кривые 5 и 2), т.е. затормаживает коррозию. Сопротивление переноса заряда в анодной реакции  $R_a$  на 2 порядка и более, больше, чем в катодной (табл. 1), т.е. и на меди наблюдается анодный контроль процесса. Расчет защитного эффекта ЛИК по формуле (1) дает его величину в начальный момент времени, равную 7%, которая увеличивается до 29% после суточной выдержки медного электрода в растворе.

Согласно гравиметрическим коррозионным испытаниям меди, проведенным в течение 240 час в атмосфере, содержащей  $\text{NH}_3$  и  $\text{CO}_2$  в предельно допустимых концентрациях, защитная эффективность ИФХАН-114 составляет 95% [6].

Таким образом, полученные результаты гравиметрических испытаний и импеданс-



**Рис. 4. Диаграммы Найквиста на стали Ст3, измеренные после 15 минут выдержки в растворах: 1 – Фон; 2 – Фон + 10 мг/л  $(NH_4)_2S$ ; 3 – Фон + 10 мг/л  $(NH_4)_2S$  + ЛИК; 4 – Фон + 100 мг/л  $(NH_4)_2S$ ; 5 – Фон + 100 мг/л  $(NH_4)_2S$  + ЛИК**

**Fig. 4. Nyquist plots on St3 steel, measured after 15 minutes of exposure in the solutions: 1 – background; 2 – background + 10 mg/L  $(NH_4)_2S$ ; 3 – background + 10 mg/L  $(NH_4)_2S$  + VCI; 4 – background + 100 mg/L  $(NH_4)_2S$ ; 5 – background + 100 mg/L  $(NH_4)_2S$  + VCI**

ных измерений значительно различаются как для стали, так и для меди, хотя и, несомненно, подтверждают наличие ингибирующей способности ИФХАН-114 в хлоридном нейтральном растворе.

По данным поляризационных измерений на меди, в присутствии в растворе 10 мг/л  $(NH_4)_2CO_3$  и 100 мг/л ИФХАН-114 защитный эффект последнего составляет 30% и увеличивается с ростом концентрации соли в растворе, достигая в ряде случаев (50 и 100 мг/л соли) 76 и 85% [8].

Из полученных данных следует, что присутствие в растворе хлорид-ионов существенно меняет характер влияния продуктов гидролиза карбоната аммония на коррозию стали и меди. В их отсутствие наличие  $NH_3$  и  $CO_2$  в газовой фазе стимулирует процесс коррозии металлов, в присутствии ионов  $Cl^-$  продукты их гидролиза выступают в роли ингибирующих агентов. При малых исходных

концентрациях  $(NH_4)_2CO_3$  и в присутствии хлорид-ионов ИФХАН-114 выступает в роли стимулятора коррозии углеродистой стали и меди, подавляя ингибирующее действие продуктов гидролиза  $(NH_4)_2CO_3$ . Но рост концентрации этих продуктов снижает их ингибирующий эффект, за счет чего проявляется тормозящее действие ИФХАН-114.

Рассмотрим действие сульфида аммония как продукта, появляющегося в фазовой поверхностной пленке влаги в результате взаимодействия растворенных в ней в условиях атмосферных воздействий стимуляторов коррозии стали  $NH_3$  и  $H_2S$ .

На рис. 4 приведены годографы, измеренные на стали Ст3 в исследуемых условиях через 15 мин после погружения электрода в раствор.

Как видно по данным после 15 минут экспозиции электрода в растворе, введение 10 мг/л сульфида аммония в фоновый раствор приводит к уменьшению диаметра годографа, что свидетельствует о стимулирующем действии добавки (рис. 4, кривые 1 и 2). Увеличение концентрации соли до 100 мг/л увеличивает диаметр годографа, хотя он остается меньше, чем в фоне (рис. 4, кривые 1 и 4), т.е. стимулирующее действие соли снижается. Введение 100 мг/л ЛИК вместе с 10 мг/л соли приводит к росту диаметра годографа, т.е. ЛИК проявляет ингибирующий эффект. Но при концентрации 100 мг/л сульфида аммония одновременное введение ЛИК стимулирует процесс коррозии (рис. 4, кривые 4 и 5). Через сутки этот состав раствора вызывает уже заметное торможение процесса коррозии по сравнению с раствором с солью, но без ЛИК. Это подтверждается величинами сопротивления переносу заряда в анодной реакции, которые на порядок и более превышают сопротивление переносу заряда в катодном процессе (табл. 2).

После 15 мин экспозиции стального электрода в растворе защитный эффект ЛИК при его введении в раствор с 10 мг/л соли составляет 46%. После суточной выдержки электродов в растворе защитный эффект ЛИК в сочетании с 100 мг/л соли равен 36%.

По данным гравиметрических коррозионных испытаний стали в течение 240 час в

**Таблица 2. Численные значения сопротивления переноса заряда в анодной ( $R_a$ ) и катодной ( $R_c$ ) реакциях на стали в растворах  $NaCl$  (фон) с добавками  $(NH_4)_2S$  и ЛИК ИФХАН-114 (100 мг/л)**

**Table 2. Numerical values of charge transfer resistance in the anodic ( $R_a$ ) and cathodic ( $R_c$ ) reactions on steel in  $NaCl$  solutions (background) with the addition of  $(NH_4)_2S$  and VCI IFKHAN-114 (100 mg/L)**

Раствор / Solution	$\tau = 15$ мин / 15 min		$\tau = 24$ час / 24 h	
	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>
Фон / Background	323	3	245	11
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2S$ / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2S$	128	23	254	3
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2S$ / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2S$	259	35	412	9
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2S$ + ЛИК / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2S$ + VCI	237	41	268	12
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2S$ + ЛИК / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2S$ + VCI	135	4	645	27

**Таблица 3. Численные значения сопротивления переноса заряда в анодной ( $R_a$ ) и катодной ( $R_c$ ) реакциях на меди в растворах  $NaCl$  (фон) с добавками  $(NH_4)_2S$  и ЛИК ИФХАН-114 (100 мг/л)**

**Table 3. Numerical values of charge transfer resistance in the anodic ( $R_a$ ) and cathodic ( $R_c$ ) reactions in copper in  $NaCl$  solutions (background) with the addition of  $(NH_4)_2S$  and VCI IFKHAN-114 (100 mg/L)**

Раствор / Solution	$\tau = 15$ мин / 15 min		$\tau = 24$ час / 24 h	
	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>	$R_c$ , Ом·см <sup>2</sup> / Ohm·cm <sup>2</sup>
Фон / Background	1467	6,5	2226	17
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2S$ / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2S$	2930	95	2497	17
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2S$ / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2S$	2071	48	1470	37
Фон + 10 мг/л $(NH_4)_2S$ + ЛИК / Background + 10 mg/L $(NH_4)_2S$ + VCI	1792	11	2889	7
Фон + 100 мг/л $(NH_4)_2S$ + ЛИК / Background + 100 mg/L $(NH_4)_2S$ + VCI	2940	41	2145	108

атмосфере, содержащей  $NH_3$  и  $H_2S$  в предельно допустимых концентрациях, защитная эффективность ИФХАН-114 составила 85% [5]. Согласно поляризационным измерениям, в присутствии 10 мг/л соли величина  $Z$  ингибитора составляла через 15 минут пребывания стали в растворе 93%, а через сутки – 96%. В присутствии 100 мг/л  $(NH_4)_2S$  защитный эффект ингибитора равнялся 50% в начальный момент времени и 67% через сутки [7]. Как видно, результаты гравиметрических испытаний и импедансных измерений, как и поляризационных данных, заметно различаются, хотя электрохимические измерения подтверждают наличие ингибирующей способности ИФХАН-114 в нейтральном хлоридном растворе.

Для медного электрода величины сопротивления переноса заряда в анодной и катодной реакциях в нейтральном хлоридном растворе при введении добавок сульфида аммония и ингибитора в начальный момент времени и через сутки приведены в табл. 3.

В данном случае, как и ранее, сопротивление переноса заряда в анодной реакции  $R_a$  более, чем на порядок, выше, чем в катодной. Из сопоставления величин  $R_a$  в фоновом растворе и в присутствии 10 и 100 мг/л сульфида аммония в начальный момент времени следует, что обе добавки оказывают ингибирующий эффект, но большая добавка в меньшей степени. Введение в раствор ЛИК наряду с 10 мг/л  $(NH_4)_2S$  оказывает стимулирующее действие на растворение меди, а в присутствии 100 мг/л  $(NH_4)_2S$  – наоборот, ингибирующее, с величиной  $Z$ , равной 29%. Через сутки добавка 10 мг/л соли по-прежнему оказывает ингибирующий эффект, 100 мг/л соли – наоборот, стимулирующий. Введение ЛИК в присутствии указанных добавок соли приводит к его ингибирующему эффекту в 13% при меньшей добавке соли и в 31% – при большей.

Согласно гравиметрическим коррозионным испытаниям меди в течение 240 час в атмосфере, содержащей  $NH_3$  и  $H_2S$  в предельно допустимых концентрациях, защитная эффективность ИФХАН-114 составляет 90%. По данным поляризационных измерений, величина  $Z$  ингибитора составляет 52% в присутствии 10 мг/л  $(NH_4)_2S$  и 33% – в присутствии 100 мг/л соли в начальный момент време-

ни и через сутки пребывания электрода в растворе. Вновь наблюдается заметное расхождение данных электрохимических и гравиметрических измерений, хотя ингибирующий эффект ИФХАН-114 первые подтверждают.

Исходя из полученных данных, метод импедансной спектроскопии, как и метод поляризационных измерений, может быть использован для качественной оценки эффективности летучих ингибиторов в процессе атмосферной коррозии металлов. Но он приводит к значительным количественным отклонениям, по сравнению с данными гравиметрических испытаний в газовой фазе.

### Выводы

1. В неингибированных хлоридных растворах продукты полного гидролиза солей слабых кислот и оснований могут выступать как стимуляторы, либо ингибиторы коррозии, как это имеет место в случае карбоната и сульфида аммония. При этом характер наблюдаемого эффекта может изменяться в зависимости от концентрации продуктов гидролиза солей.

2. При малых исходных концентрациях  $(NH_4)_2CO_3$  и в присутствии хлорид-ионов ИФХАН-114 выступает в роли стимулятора коррозии исследуемых металлов, подавляя ингибирующее действие продуктов гидролиза карбоната аммония. При увеличении их концентрации проявляется ингибирующий эффект ИФХАН-114. В присутствии  $(NH_4)_2S$  на стали и меди наблюдается практически такое же влияние соли и ЛИК, но с некоторой вариацией.

3. Метод импедансной спектроскопии, как и поляризационных измерений, может рассматриваться как экспресс-метод качественной оценки ингибирующей способности летучих ингибиторов при атмосферной коррозии металлов.

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

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



### Литература

1. Справочник фермера / Кузьмин В.Н., Федоренко В.Ф., Сазонов С.Н. – М. Росинформагротех, 2013. – 616 с.
2. Онегов А.П., Якубовский И.Ф., Черных В.И. Гигиена сельскохозяйственных животных. – М.: Колос, 1977. – 400 с.
3. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Наука, 1985. – 277 с.
4. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Кузнецов Ю.И. Атмосферная коррозия и защита металлов. – Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2016. – 555.
5. [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<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub> // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2018. – V. 7, № 2, – P. 175-184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.
6. [Vigdorovich V.I.], Tsygankova L.E., Dorokhova A.N., Dorokhov A.V., Knyazeva L.G. and Uryadnikov A.A. Protective ability of volatile inhibitors of IFKhAN series in atmospheric corrosion of brass and copper at high concentrations of CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S in air // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* – 2018. – V. 7, № 3. – P. 331-339. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-4.
7. [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<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S // *Коррозия: материалы, защита.* – 2019. – № 1. – С. 22-26.
8. [Vigdorovich V.I.], Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel' N.V., Dorokhova A.N., and Vigdorowitsch M. V. Evaluation of the Protective Efficiency of IFKhAN-114 Volatile Inhibitor against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements // *Polymer Science, Series D.* – 2019. – V. 12, № 2. – P. 162-166. doi: 10.1134/S1995421219020254.

### References

1. Kuzmin, V. N., Fedorenko, V. F., Sazonov, S. N. (2013). *Farmer's Handbook*. Moscow: Rosinformagrotekh.
2. Onegov, A. P., Yakubovskii, I. F., Chernykh, V. I. (1977). *Agricultural hygiene animals*. Moscow: Kolos.
3. Rosenfeld, I. L., Persiantseva, V. P. (1985). *Atmospheric corrosion inhibitors*. Moscow: Nauka.
4. Mikhailov, A. A., Panchenko, Yu. M., Kuznetsov, Yu. I. (2016). *Atmospheric corrosion and metal protection*. Tambov: Publishing House Pershin R.V.
5. [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 IFKhAN series at high concentrations of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S and NH<sub>3</sub>. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7(2), 175-184. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-2-5.
6. [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Dorokhova, A. N., Dorokhov, A. V., Knyazeva, L. G. and Uryadnikov, A. A. (2018). Protective ability of volatile inhibitors of IFKhAN series in atmospheric corrosion of brass and copper at high concentrations of CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S in air. *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 7(3), 331-339. doi: 10.17675/2305-6894-2018-7-3-4.
7. [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Shel, N. V., Knyazeva, L.G., Uryadnikov, A. A., and Dorokhov, A. V. (2019). Electrochemical assessment of the protective effectiveness of the IFHAN-114 inhibitor against atmospheric corrosion of steel in livestock buildings containing elevated concentrations of CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S. *Korroziya: materialy, zashchita*, (1), 22-26.
8. [Vigdorovich, V. I.], Tsygankova, L. E., Knyazeva, L. G., Shel', N. V., Dorokhova, A. N., and Vigdorowitsch, M. V. (2019). Evaluation of the Protective Efficiency of IFKhAN-114 Volatile Inhibitor against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements. *Polymer Science*, 12(2), 162-166. doi: 10.1134/S1995421219020254.



**Информация об авторах**

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

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

**Князева Лариса Геннадьевна**, д.х.н., главный научный сотрудник, ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве» (ФГБНУ ВНИИТиН), г. Тамбов, Российская Федерация

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

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

**Дорохов Андрей Валерьевич**, м.н.с., ФГБНУ ВНИИТиН, г. Тамбов, Российская Федерация

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

**Алехина Ольга Владимировна**, к.х.н., доцент кафедры химии, 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 of Chemistry, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

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

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

**Alexander A. Uryadnikov**, PhD in Chemistry, associate professor, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

**Andrei V. Dorokhov**, Junior Scientist, All-Russian Scientific Research Institute of Use of Machinery and Oil Products in agriculture, Tambov, Russian Federation

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

**Olga V. Alekhina**, PhD in Chemistry, associate professor, Derzhavin State University, Tambov, 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».



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION  
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-4.

**Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы  
биокоррозии**

**Г.Э. Гаджиева**

Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева  
Национальной академии наук Азербайджана  
Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30  
e-mail: gulsum.mete@mail.ru

**Аннотация.** Реакцией цикlopentadiена и аллилового спирта синтезирован норборненилметанол, на основе которого в присутствии формальдегида и вторичных аминов конденсацией по Манниху синтезированы аминометоксипроизводные норборненилметанола. Выход целевых продуктов составил 43...71%. На основе 5-морфолинометоксиметилбисцикло[2.2.1]-гепт-2-ена и гексилбромида (1:1) в присутствии изопропилового спирта получен его комплекс. Определены физико-химические свойства синтезированных соединений и полученного комплекса, приготовлены их 1% раствор в изопропиловом спирте и 5% раствор 5-морфолинометоксиметилбисцикло[2.2.1]-гепт-2-ена. Исследовано влияние их на жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий типа «*Desulfovibrio desulfuricans*» в трех концентрациях (5; 50; 100 мг/л). В качестве эталонов брали используемые в промышленности бактерицид-ингибиторы – АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10. Определено, что все синтезированные соединения и полученный комплекс проявили высокие бактерицидные свойства, причем соединения, полученные на основе циклических вторичных аминов, показали более высокий бактерицидный эффект против сульфатвосстанавливающих бактерий в отличие от соединений, полученных на основе алифатических вторичных аминов. Учитывая то, что указанные аминометоксипроизводные норборненилметанола влияют на бактерии при очень низких концентрациях, их можно предложить в качестве эффективных ингибиторов против сульфатвосстанавливающих бактерий.

**Ключевые слова:** микробиологическая коррозия, основания Манниха, норборненилметанол, вторичные амины, формальдегид, сульфатвосстанавливающие бактерии.

**Для цитирования:** Гаджиева Г.Э. Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы биокоррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 31-38. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-4.

Статья получена: 09.06.2019, опубликована: 01.03.2020.

**Aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol as biocorrosion  
inhibitors**

**G.E. Hajieva**

Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mamedaliyev  
of National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
30, Khojaly Avenue, Baku, AZ 1025, Azerbaijan  
e-mail: gulsim.mete@mail.ru

**Abstract.** Norbornenylmethanol was synthesized by the reaction of cyclopentadiene and allyl alcohol, on the basis of which aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol were synthesized in the presence of formaldehyde and secondary amines by Mannich condensation. The yield of the target products was 43-71%. On the basis of 5-morpholinomethoxymethylbicyclo[2.2.1]-hept-2-ene and hexylbromide (1:1) in the presence of isopropyl alcohol, its complex was obtained. The physic-chemical properties of the synthesized compounds and the resulting complex were determined, their 1% solutions in isopropyl alcohol and 5% solution of 5-morpholinomethoxymethylbicyclo[2.2.1]-hept-2-ene were prepared. Their influence on the vital activity of sulfate-reducing bacteria of the type «*Desulfovibrio desulfuricans*» in three concentrations (5; 50; 100 mg/L) was studied. Bactericide inhibitors used in industry – AMDOR IK-7 and AMDOR IK-10 were taken as standards. It was determined that all the synthesized compounds and the resulting complex showed high bactericidal properties, moreover, compounds obtained on the basis of cyclic secondary amines showed a higher bactericidal effect against sulfate-reducing bacteria, unlike compounds obtained on the basis of aliphatic secondary amines. Considering that these aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol affect bacteria at very low concentrations, they can be proposed as effective inhibitors against sulfate-reducing bacteria.

**Keywords:** microbiological corrosion, Mannich bases, norbornenylmethanol, secondary amines, formaldehyde,

sulfate-reducing bacteria.

**For citation:** Hajieva, G. E. (2020). Aminomethoxy derivatives of norbornenylmethanol as biocorrosion inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 31-38. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-4.

Received: June 09, 2019. Published: March 01, 2020.

## Введение

Одной из экономических и экологических проблем нефтедобывающих компаний являются трудности, которые возникают из-за коррозии при нефтедобыче и транспортировке нефти [1]. Коррозия приводит к разрушению производственных узлов, насосно-компрессорных труб и бурового оборудования. Как следствие, наряду с другими нефтепромышленными странами, Азербайджан терпит ощутимые убытки. Причиной микробиологической коррозии является жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). В результате жизнедеятельности этих микроорганизмов металлические конструкции быстрее разрушаются и выходят из строя. Вследствие этого, наибольшее значение представляет синтез новых высокоэффективных бактерицид-ингибиторов экологически чистыми методами.

Органическим соединениям, обладающим различными функциональными группами, а также содержащим гетероатомы, такие как азот и сера, наряду с биологической активностью присуща антимикробная активность [2]. Одним из целесообразных и простых способов синтеза такого рода соединений является реакция Манниха. Основания Манниха, обладающие широким спектром свойств, также проявляют бактерицидные свойства [3], но их действие против роста сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ) мало изучено.

В данной работе показаны получение и результаты исследования бактерицидно-ингибирующих свойств ранее не известных норборненсодержащих оснований Манниха. Введение норборненового фрагмента в состав оснований Манниха предположительно усиливает его бактерицидные свойства, так как норборненсодержащие соединения проявляют антимикробные и бактерицидные свойства [4]. Синтез органических соединений с разносторонними свойствами и определение их областей применения является одним из основных направлений деятельности лабораторий соответствующего профиля [5].

## Методика экспериментов

ИК спектры синтезированных соединений были сняты на аппарате "SPEKTRUM BX" и "BRUKER" фирмы "ALPHA IR FURYE" (Германия) в области 4000...400 см<sup>-1</sup>. Спектры <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР записаны на спектрометре "BRUKER" AM-300, при частоте 300 МГц в растворителе C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Масс-спектры получены на масс-спектрометре VG-7070E (ионизирующее напряжение – 70 эВ).

Элементный анализ осуществлен на приборе фирмы "CARLOERBA" модель EA 1108. ГЖХ анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ-8 МД, стальная колонка (300×3 мм) с 5%-ым ПЭГС (полиэтиленгликольсукцинатом) на динохроме П, газ-носитель – гелий (40 см<sup>3</sup>/мин), детектор катодометр, температура колонки 150 °С, испарителя – 230 °С. Показатель преломления – на рефрактометре марки "АВВЕМАТ" 350/500, плотность – на приборе "ДМА" 4500 М.

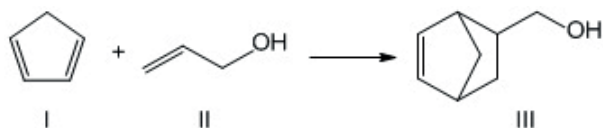
Бактерицидно-ингибирующие свойства исследовали в трех концентрациях (5; 50; 100 мг/л), в качестве СРБ использовали 1143 штаммов *Desulfovibrio desulfuricans*, питательная среда – Постгейт В, pH – 7,0...7,5, длительность инкубации в термостате при 30...32 °С – 15 дней. Для сравнения в качестве эталонов были исследованы в тех же разведениях (5; 50; 100 мг/л) используемые в промышленности бактерицид-ингибиторы: АМДОР ИК-7 (10% раствор высших аминов (C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>) в апротонном растворителе) и АМДОР ИК-10 (смесь имидазолинов и амидоаминов, полученных при взаимодействии полиэтиленполиамина и олеиновой кислоты).

Исходные вторичные амины и аллиловый спирт использовали реактивные. Перед использованием перегоняли. Дициклопентадиен был выделен из побочной фракции С5 жидких продуктов пиролиза, которые получают на установке ЭП-300. Параформальдегид, при нагревании деполимеризующийся до формальдегида, использовался в виде реактивного порошка. Аммиачная



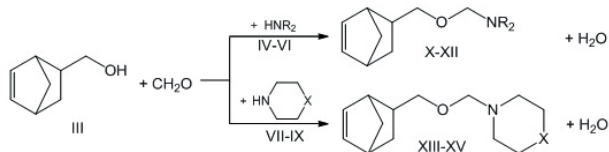
вода, являющаяся медицинским препаратом, использовалась в виде 10%-ого раствора. Гексилбромид использовали реактивный. В качестве растворителя использовали бензол и изопропиловый спирт.

Исходный норборненилметанол (III) был получен реакцией диенового синтеза цикlopentadiена (I) и аллилового спирта (II). Реакцию проводили в автоклаве по методу [6] при соотношении реагентов дициклопентадиен: аллиловый спирт – 1:2,4 соответственно, температуре 170...180 °C и давлении 4...5 атм, в течение 9 ч. При высокой температуре и давлении дициклопентадиен полимеризуется в цикlopentadiен (I), вследствие чего реакция протекает по схеме:



Выход полученного спирта (III) составляет 74%.

Далее на основе полученного спирта (III), формальдегида и вторичных аминов [дипропиламин (IV), дибутиламин (V), дипентиламин (VI), пиперидин (VII), гексаметиленмин (VIII), морфолин (IX)] были синтезированы аминотоксипроизводные норборненилметанола (X...XV). Выход целевых продуктов составил 43...71%. Реакции протекают по схеме:



где: R = C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (IV, X); C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V, XI); C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (VI, XII);

X = CH<sub>2</sub> (VII, XIII); CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> (VIII, XIV); O (IX, XV).

**Аминотоксипроизводные норборн-2-ена (X...XV). Общая методика синтеза.**

К 0,2 молям параформа, разбавленного в 20 мл бензола, при перемешивании по каплям добавили 0,1 моля норборненилметанола (II), разбавленного в 20 мл бензола. Затем, продолжая перемешивание, по каплям добавили раствор 0,1 моля вторичного амина (IV...IX) в 20 мл бензола. Перемешива-

ние продолжали при температуре 78...80 °C в течение 4...5 ч. После охлаждения смесь обрабатывали аммиачным раствором (10%). Промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушили над MgSO<sub>4</sub>. Отогнав бензол, остаток перегоняли в вакууме.

Данные физико-химических свойств и элементного анализа синтезированных соединений (X...XV) показаны в табл. 1.

На основе соединения (XV) и гексилбромида (C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>Br) при соотношении 1:1 и температуре 60...70 °C в присутствии изопропилового спирта был получен комплекс (XVI) по следующей схеме:



Плотность продукта (XVI) – 0,9062 г/см<sup>3</sup>, показатель преломления – 1,4123. Полученный комплекс (XVI), в отличие от соединения (XV), наряду с органическими растворителями, хорошо растворяется в воде.

### Результаты и их обсуждение

На основе норборненилметанола (III), вторичных аминов (IV...IX) и формальдегида однократной реакцией Манниха синтезированы аминотоксипроизводные норборненилметанола (X...XV), которые представляют собой жидкости с характерным запахом, нерастворимые в воде, хорошо растворимые в органических растворителях (этанол, ацетон, бензол, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub> и др.).

Чистоту продуктов реакции (III, X...XV) определяли по температуре кипения, данным элементного анализа и газо-жидкостной хроматографии. Состав и строение полученных соединений (X...XV) подтверждены с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии и масс-спектрометрии.

В ИК спектре норборненилметанола (III) наблюдается широкая полоса поглощения в области 3500 см<sup>-1</sup>, характерная для гидроксильной группы [7], а в ИК спектрах аминотоксипроизводных норборненила (X...XV) эта полоса поглощения отсутствует. Поло-

**Таблица 1. Физико-химические свойства и результаты элементного анализа синтезированных соединений (X...XV)**

**Table 1. Physic-chemical properties and results of element analysis of synthesized compounds (X...XV)**

Соединение / Compound	Температура кипения, °C / Boiling point, °C	Показатель преломления / Refractive index	Плотность, г/см <sup>3</sup> / Density, g/cm <sup>3</sup>	Выход, % / Yield, %	Брутто- формула / Molecular formula	Найдено/Вычислено, % / Founded/Calculated, %		
						C	N	H
5-(N,N-Дипропила- минометоксиметил) бицикло[2.2.1]-гепт- 2-ен (X) / 5-(N,N-Dipropylamino- methoxymethyl)- bicyclo[2.2.1]hept-2-en (X)	119...122 (4)	1,4670	0,9228	43	$C_{15}H_{27}NO$	75,82 / 75,90	11,6 / 11,46	5,77 / 5,90
5-(N,N-Дибутлами- нометоксиметил) бицикло[2.2.1]-гепт-2- ен (XI) / 5-(N,N-Dibutylamino- methoxymethyl)- bicyclo[2.2.1] - hept-2- en (XI)	135 (2)	1,4660	0,9100	49	$C_{17}H_{31}NO$	75,60 / 76,92	10,84 / 11,77	5,36 / 5,28
5-(N,N-Дипентила- минометоксиметил) бицикло[2.2.1]-гепт-2- ен (XII) / 5-(N,N-Dipentylamino- methoxymethyl)- bicyclo[2.2.1] - hept-2- en (XII)	185 (13)	1,4680	0,9057	71	$C_{19}H_{35}NO$	77,66 / 77,76	12,07 / 12,02	4,63 / 4,77
5-Пиперидинме- токсиметилбици- кло[2.2.1]-гепт-2-ен (XIII) / 5-Piperidinylmethoxy- methylbicyclo[2.2.1]- hept-2-en (XIII)	138...141 (8)	1,4958	0,9845	45	$C_{14}H_{23}NO$	75,98 / 75,97	10,81 / 10,71	6,13 / 6,33
5-Гексаметилами- нометоксиметилби- цикло[2.2.1]-гепт-2-ен (XIV) / 5-Hexamethylenimino- methoxymethyl- bicyclo[2.2.1] - hept-2- en (XIV)	148 (10)	1,5010	0,9875	49	$C_{15}H_{25}NO$	75,61 / 76,55	10,80 / 10,71	5,39 / 5,95
5-Морфолиномток- симетилбицикло- [2.2.1]-гепт-2-ен (XV) / 5-Morpholino methoxy-methyl bicyclo - [2.2.1] - hept-2-en (XV)	155...158 (4)	1,4942	1,0389	50	$C_{13}H_{21}NO_2$	70,65 / 69,92	9,92 / 9,48	5,28 / 6,27

сы поглощения в области 1200...1100 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связи H-N ( $\nu_{H-N}$ ), в ИК спектрах аминотоксипроизводных норборнена (X...XV) заменены на полосы поглощения в области 1070...1020 см<sup>-1</sup>, характерные для валентных колебаний связи C-N ( $\nu_{C-N}$ ). Наряду с этим, обнаружены полосы поглощения в об-

ластях 2952...2931, 2857...2853 см<sup>-1</sup>, характерные для связи C-H ( $\nu_{C-H}$ ) группы CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> соответственно. Валентные колебания связи C-O ( $\nu_{C-O}$ ) проявляются в области 1100...1048 см<sup>-1</sup> в виде интенсивной полосы поглощения.

Данные ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C спектроскопии и масс-спектрометрии также подтверждают

строение соединений (X...XV).

Синтезированные соединения (X...XV) и комплекс (XVI) были исследованы в качестве бактерицид-ингибиторов против СББ по методике [8]. С этой целью были приготовлены растворы соединений (X...XVI) в изопропиловом спирте. Бактерицидный эффект реагентов изучался, главным образом, методом наблюдения в течение 15 дней и вычислением количества образовавшегося  $H_2S$  в конце опыта. Образование  $H_2S$  определялось методом йодометрического титрования. Для сравнения взяты 2 образца без реагента: контроль 1 и контроль 2. Контроль

соединения (XV) и комплекса (XVI) при концентрации 50, 100 мг/л проявили 100%-ный бактерицидный эффект. А при концентрации 5 мг/л их бактерицидный эффект составил 60% и 63% соответственно. Так как биоцидные свойства первого образца наивысшие, а второго и третьего образца близки по значению, в дальнейших исследованиях изучали бактерицидный эффект 1%-ных растворов соединений (X...XV), пропустив получение комплексов на их основе.

Были приготовлены 1%-ные растворы соединений (X...XV) в изопропиловом спирте и изучены их бактерицидные свойства.

**Таблица 2. Влияние соединений (XV, XVI) на рост бактерий**

**Table 2. Effect of compounds (XV, XVI) to bacterial growth**

Реагенты / Reagents	Концентрация, C, мг/л / Concentration, C, mg/L	Число бактерий (число клеток/мл) / Number of bacteria (number of cells/mL)	Количество $H_2S$ , мг/л / Amount of $H_2S$ , mg/L	Бактерицидный эффект, Z-% / Bactericidal effect, Z-%
5% – XV	5	–	–	100
	50	–	–	100
	100	–	–	100
1% – XV	5	104	102	60,0
	50	–	–	100
	100	–	–	100
1% – XVI	5	103	93,5	63,3
	50	–	–	100
	100	–	–	100
Контроль 1 / Control 1		–	24...32	–
Контроль 2 / Control 2		108	275	–

1 – только питательная среда Постгейта В, контроль 2 – питательная среда и культура СББ.

Для сравнительного изучения бактерицидного эффекта на примере соединения (XV), были подготовлены его 1%-ные и 5%-ные растворы в изопропиловом спирте, а также 1%-ный раствор комплекса (XVI), полученного на основе соединения (XV). Результаты исследования представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что все три образца проявили высокие биоцидные свойства. Причем 5%-ный раствор соединения (XV) в трех концентрациях, 1%-ные растворы

Результаты испытаний представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, соединение (XII) в трех концентрациях проявило биостатические свойств. В то время как остальные соединения (X, XI, XIII, XIV) во всех трех концентрациях (5, 50, 100 мг/л) проявили биоцидные свойства. На основе результатов табл. 2 и 3, можно отметить, что соединения (XIII...XV), полученные на основе циклических вторичных аминов, показали более высокий бактерицидный эффект против СББ в отличие от соединений (X...XII), полученных на основе алифатических вторичных аминов.

**Таблица 3. Бактерицидные свойства 1%-ных растворов соединений (X...XIV) в изопропиловом спирте**

**Table 3. Bactericidal properties of 1% solutions of compounds (X...XIV) in isopropyl alcohol**

Реагенты / Reagents	Концентрация, C, мг/л / Concentration, C, mg/L	Число бактерий (число клеток/мл) / Number of bacteria (number of cells/mL)	Количество $H_2S$ , мг/л / Amount of $H_2S$ , mg/L	Бактерицидный эффект, Z-% / Bactericidal effect, Z-%
X	5	102	38,4	82,7
	50	101	25,2	88,6
	100	101	18,4	91,7
XI	5	103	63,1	71,6
	50	103	54,6	75,4
	100	102	42,6	80,8
XII	5	105	105,0	52,7
	50	105	98,0	55,9
	100	104	86,0	61,3
XIII	5	101	9,8	95,6
	50	101	7,0	96,8
	100	101	6,7	97,0
XIV	5	101	10,3	95,4
	50	101	9,2	95,9
	100	101	7,3	96,7
АМДОР-ИК-7 (эталон) / AMDOR-ИК-7 (standard)	5	стимул.	стимул.	стимул.
	50	104	88,8	60
	100	103	55,5	75
АМДОР-ИК-10 (эталон) / AMDOR-ИК-10 (standard)	5	стимул.	стимул.	стимул.
	50	104	77,7	65
	100	102	44,4	80
Контроль 1 / Control 1		–	14,0	–
Контроль 2 / Control 2		108	222,0	–

### Выводы

1. Осуществлен синтез норборненилметанола реакцией цикlopentadiена с аллиловым спиртом, с выходом 70%. Реакцию проводили в автоклаве при температуре 170...180 °C и давлении 4...5 атм, в течение 9 ч.

2. На основе норборненилметанола, формальдегида и вторичных аминов при эквимольном соотношении реагентов, при температуре 78...80 °C в течение 4...5 ч. синтезированы аминотоксипроизводные норборненилметанола. Выход аддуктов

составил 43...71%, определены их физико-химические свойства, состав и строение полученных соединений подтверждены с помощью данных элементного анализа, ИК, ЯМР  $^1H$ ,  $^{13}C$  спектроскопии, масс-спектрометрии. В присутствии изопропилового спирта на основе 5-морфолинометоксиметилбицикло[2.2.1]-гепт-2-ена и гексилбромида (1:1) при температуре 60...70 °C получен его комплекс.

3. Испытано влияние синтезированных соединений на СВБ «*Desulfovibrio desulfuricans*» в трех концентрациях (5, 50, 100 мг/л) и уста-



новлено, что 1%-ные растворы этих ингибиторов в изопропиловом спирте обладают высоким биоцидным эффектом. На основе количества образующегося сероводорода рассчитан бактерицидный эффект представленных образцов. Показано, что 5% раствор 5-морфолинометоксиметилбицикло[2.2.1]-гепт-2-ена при трех концентрациях, его 1% раствор и 1% раствор его комплекса при концентрации 50, 100 мг/л полностью остановив рост бактерий проявили 100%-ный бактерицидный эффект.

4. Синтезированные нами аминотоксипроизводные норборненилметанола проявили высокую бактерицидную активность, причем они действуют на бактерии при очень низких концентрациях по сравнению с взятыми в качестве эталона промышленно используемыми бактерицид-ингибиторами АМДОР ИК-7 и АМДОР ИК-10. При концентрации 5 мг/л 1%-ные растворы исследуемых соединений проявили бактерицидный эффект 52,4...95,5%, в то время как 10%-ные растворы эталонов в той же концентрации стимулируют рост бактерий. А при концентрации 100 мг/л большинство полученных соединений – 80,8...100%, эталоны – 75%, 80%.

#### Литература

1. Баранов А.Н., Лобова П.А., Комова Е.М. Влияние биокоррозии на объекты нефтегазодобычи и способы их антикоррозионной защиты // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015. – Т. 12, № 1. – С. 60-65.
2. Yamali C., Gul H.I., Sakagami H., Supuran C.T. Synthesis and bioactivities of halogen bearing phenolic chalcones and their corresponding bis Mannich bases // *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*. – 2016. – V. 31, № 4. – P. 125-131.
3. Allochio Filho J.F., Lemos B.C., de Souza A.S., Pinheiro S., Greco S.J. Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications // *Tetrahedron*. – 2017. – V. 73, № 50. – P. 6977-7004.
4. Danilenko G.L., Rybalko S.L., Maksimov Y.N. Adamantane-1 and norbornane-2-carboxylic acid derivatives as human immunodeficiency virus inhibitors // *Pharmaceutical Chemistry Journal*. – 2000. –

V. 34, № 1. – P. 24-25.

5. Гулюкина Н.С., Макухин Н.Н., Белецкая И.П. Методы синтеза 3(5)-фосфонилованных пиразолов // *Успехи химии*. – 2016. – Т. 85, № 7. – С. 667-683.

6. Гасанов А.Г., Садыхов Ф.М., Мусаев М.Р. Циклопентадиен и его превращения. – Баку: Горгуд, 1998. – 268 с.

7. Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии. – В. I и II. М.: Изд-во Московского ун-та, 1961. – 420 с.

8. Розанова Е.П., Назина Т.Н. Сульфатвосстанавливающие бактерии (систематика и метаболизм) // *Успехи микробиологии*. – 1989. – Т. 23. – С. 191-226.

#### References

1. Baranov, A. N., Lobova, P. A., & Komova, E. M. (2015). Influence of biocorrosive activity on oil and gas production objects and methods of anticorrosive protection. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 12(1), 60-65.
2. Yamali, C., Gul, H., Sakagami, H., & Supuran, C. (2016). Synthesis and bioactivities of halogen bearing phenolic chalcones and their corresponding bis Mannich bases. *Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry*, 31(4), 125-131.
3. Allochio Filho, J. F., Lemos, B. C., de Souza, A. S., Pinheiro, S., & Greco, S. J. (2017). Multicomponent Mannich reactions: General aspects, methodologies and applications. *Tetrahedron*, 73(50), 6977-7004.
4. Danilenko, G., Rybalko, S., & Maksimov, Y. (2000). Adamantane-1 and norbornane-2-carboxylic acid derivatives as human immunodeficiency virus inhibitors. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 34(1), 24-25.
5. Goulioukina, N. S., Makukhin, N. N., & Beletskaya, I. P. (2016). Synthetic routes to 3(5)-phosphonylated pyrazoles. *Russ. Chem. Rev.*, 85(7), 667-683.
6. Hasanov, A. G., Sadikhov, F. M., & Musaev, M. P. (1998). *Cyclopentadiene and its transformations*. Baku: Gorgud.
7. Yuriev, Yu. K. (1961). *Practical work in organic chemistry*. V. I and II. M.: Moscow University Press.
8. Rozanova, E. P., & Nazina, T. N. (1989). Sulfate-reducing bacteria (taxonomy and metabolism). *Advances in Microbiology*, 23, 191-226.



**Информация об авторе**

Гаджиева Гюльсум Энвер кызы, с.н.с., Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Information about author**

Gulsum E. Hajiyeva, senior scientist, Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mamedaliyev of National Academy of Sciences, ANAS, Baku, Azerbaijan

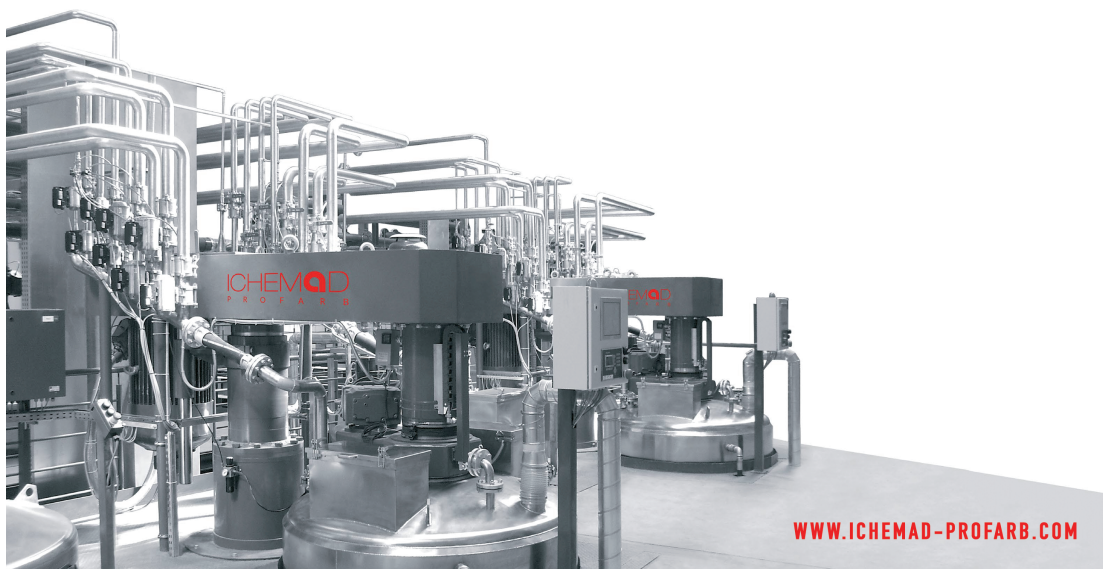
**PROF  
LINE**

ПРОФЛАЙН - ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ PROFARB В РОССИИ  
[WWW.PROFLINE-TECH.RU](http://WWW.PROFLINE-TECH.RU)

**ЕВРОПЕЙСКОЕ  
ОБОРУДОВАНИЕ И ИНЖЕНЕРИЯ**

**ICHEMAD**  
P R O F A R B

**ДЛЯ  
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**



[WWW.ICHEMAD-PROFARB.COM](http://WWW.ICHEMAD-PROFARB.COM)



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА  
ОТ КОРРОЗИИ -  
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ**

**CORROSION AND PROTECTION  
AGAINST CORROSION  
ENVIRONMENTAL PROBLEMS**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-5.

**Технология моделирования тепловых зон и коридоров городского бриза в мегаполисе (на примере геоэкологического каркаса Москвы)**

**Д.А. Маркелов<sup>1</sup>✉, Н.Я. Минеева<sup>1</sup>✉, А.П. Акользин<sup>1</sup>, Б.И. Кочуров<sup>2</sup>, М.А. Григорьева<sup>3</sup>,  
Е.А. Чукмасова<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ООО «КАРТЭК»,  
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д.31, стр. 5

<sup>2</sup>Институт географии Российской академии наук,  
РФ, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., д. 29

<sup>3</sup>Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова,  
РФ, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, д. 24 «а»  
e-mail: pink@dmppink.ru  
e-mail: nlink@bk.ru

**Аннотация.** Картографический образ пространства представлен закономерной мозаикой ореолов характеристик природного каркаса, распознавание которых становится актуальной задачей любого природопользования, как с целью защиты объектов, так и предотвращения ущерба от поражающих факторов, таких как коррозия. Любой природно-техногенный комплекс представляет собой взаимосвязанную функционирующую парагенетическую геосистему «природный каркас – техногенные конструкции – теплоемкость – ветровой поток – влажность – биологическое воздействие – химические реакции (коррозия) – картографический образ». Город – это функционирующая антропогенно преобразованная геосистема, в которой задействованы потоки или коридоры, сформированы барьеры, отталкивающие и притягивающие потоки, образована тепловая подушка на разной высоте. Динамика, механизм, факторы и закономерности развития опасных природных и техноприродных процессов, прогноз их развития для обеспечения экологической безопасности осуществляется «технологиями с одного взгляда» или технологиями географической индустрии, построенных по принципу распознавания или индикации. Основу методологии составляет положение о городском бризе, явлении, вызывающем компенсирующее движение воздушных потоков в приземных слоях атмосферы с окраин города в центр по коридорам для продвижения воздуха, таким, как речные долины, овражно-балочная сеть, радиальные транспортные и инженерные коммуникации (железнодорожные, автомобильные магистрали, линии ЛЭП). Принцип термоградиента, как движущей силы воздухообмена в мегаполисе, становится главным индикатором определения путей в геоэкологическом каркасе на фотопортрете территории: аэро-космоснимке, карте, фотографии, что составляет основу «технологий с одного взгляда».

**Ключевые слова:** экологическая безопасность, тепловые зоны, геоэкологический каркас, городской бриз, «технологии с одного взгляда», технологии географической индустрии.

**Для цитирования:** Маркелов Д.А., Минеева Н.Я., Акользин А.П., Кочуров Б.И., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А. Технология моделирования тепловых зон и коридоров городского бриза в мегаполисе (на примере геоэкологического каркаса Москвы) // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 39-43. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-5.

Статья получена: 05.05.2019, опубликована: 01.03.2020.

**The technology of modeling thermal zones and corridors of the city breeze in a megacity (using the geoecological framework of Moscow as an example)**

**D.A. Markelov<sup>1</sup>✉, N.Ya. Mineeva<sup>1</sup>✉, A.P. Akolzin<sup>1</sup>, B.I. Kochurov<sup>2</sup>, M.A. Grigorieva<sup>3</sup>,  
E.A. Chukmasova<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>CEO of CARTEC LLC,  
31, Leninskii prospect, building 5, Moscow, 119071, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Geography of RAS,  
29, Staromonetnyi lane, Moscow, 119017, Russian Federation

<sup>3</sup>Buryat State University named after Dorzhi Banzarov,  
24a, Smolin st., Ulan-Ude, 670000, Russian Federation  
e-mail: pink@dmppink.ru  
e-mail: nlink@bk.ru

**Abstract.** The cartographic image of space is represented by a mosaic of halos of the characteristics of the natural framework. The recognition of the characteristics is become an urgent task of any environmental management, both for the purpose of protecting objects and preventing damage from damaging factors such as corrosion. Any natural-technogenic complex is an interconnected functioning paragenetic geosystem, namely, “natural framework – technogenic constructions – heat capacity – wind flow – humidity-biological effect – chemical reactions (corrosion) – cartographic image”. A city is a functioning anthropogenically transformed geosystem in which flows or corridors are involved, barriers are formed that repel and attract flows, and a thermal cushion is formed at different heights. The dynamics, mechanism, factors and patterns of development of dangerous natural and technologically natural processes, the forecast of their development to ensure environmental safety is carried out by “technologies at a glance” or technologies of the geographical industry, built on the principle of recognition or indication. The basis of the methodology is the provision on the city breeze, a phenomenon that causes the compensating movement of air flows in the surface layers of the atmosphere from the outskirts of the city to the center along the corridors for air movement, such as, river valleys, ravine-beam network, radial transport and engineering communications (railway, highways, power lines). The principle of thermogradient, as the driving force of air exchange in a metropolis, becomes the main indicator of determining the paths in the geo-ecological framework on the territory’s photo portrait: an aerial photograph, map, photograph, which forms the basis of “technologies at a glance”.

**Keywords:** environmental safety, thermal zones, geoecological framework, urban breeze, “technologies at a glance”, technologies of the geographical industry.

**For citation:** Markelov, D. A., Mineeva, N. Ya., Akolzin, A. P., Kochurov, B. I., Grigorieva, M. A., Chukmasova, E. A. (2020). The technology of modeling thermal zones and corridors of the city breeze in a megacity (using the geoecological framework of Moscow as an example). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 39-43. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-5.

Received: May 05, 2019. Published: March 01, 2020.

## Введение

Законы биосферы определяют функционирование экосистем, развитие которых происходит в пространстве взаимодействующих факторов. Картографический образ пространства представлен закономерной мозаикой ореолов характеристик природного каркаса, распознавание которых становится актуальной задачей любого природопользования, как с целью защиты объектов, так и предотвращения ущерба от поражающих факторов, таких как коррозия. Территория и ее природный каркас – это арена всех химических, биологических, технических взаимодействий и процессов, а ветер и дождь – движители этих взаимодействий. Оценка результирующего эффекта взаимодействий и есть основа управления и регулирования стойкости и защиты конструкций в природном каркасе, таких как заборы, ЛЭП, трубопроводы, люки, объекты канализации, рельсы, бочки, дома, и т.д. То есть, любой природно-техногенный комплекс представляет собой взаимосвязанную функционирующую парagenетическую геосистему «природный каркас – техногенные конструкции – теплоемкость – ветровой поток – влажность – биологическое воздействие – химические реакции (коррозия) – картографический образ». Устойчивое функционирование геосистемы обеспечивает экологическую безопасность и надежность любой территории и

конструкции.

Город – это функционирующая антропогенно преобразованная геосистема, в которой задействованы потоки или коридоры, сформированы барьеры, отталкивающие и притягивающие потоки, образована тепловая подушка на разной высоте. Динамика, механизм, факторы и закономерности развития опасных природных и техноприродных процессов, прогноз их развития для обеспечения экологической безопасности осуществляется «технологиями с одного взгляда» или технологиями географической индустрии, построенными по принципу распознавания или индикации.

Главный методический прием составляет моделирование функционирования геосистемы и полей влияния с выделением зоны затенения, зоны перехвата и обогащения стока, ореола рассеяния ветром на основе принципа главного определяющего фактора – термоградиента [1-4].

Моделирование тепловых подушек и воздушных потоков в городах на основе термоградиента на космоснимках позволил установить следующие особенности: 1) Каждый город в зависимости от его упорядоченной структуры оценили по шкале от 0 (хаос) до 1 (идеальная планировка); 2) Дома, стоящие напротив друг друга, поглощают тепло, излучаемое друг другом; 3) Тепловые острова более типичны для городов с регулярной планировкой, чем с хаотичной.



Исследованиями установлено, что теплоемкость растительности в среднем, в 1,5...2 раза выше, чем у кирпича, бетона и асфальта, городские поверхности поглощают до 95% солнечной энергии, в то время как растительность не более 80%. Поэтому города нагреваются намного быстрее, чем естественные ландшафты.

Возможности применения снимков спутников Landsat для проведения микроклиматического мониторинга городских территорий показаны в работах [5-7].

На основе совместного использования космических снимков с информацией о современном состоянии городской структуры, цифровых моделей рельефа, с расчетными геоинформационными слоями дифференциального альбедо территорий, установлены типы поверхностей по критерию пиковой дневной температуры:

- деревья, трава, растительность являются самыми холодными поверхностями с максимальной дневной температурой;
- антропогенные покрытия естественной поверхности (дороги, тротуары, парковки и т. п.) являются более теплыми;
- крыши классифицируются как самые горячие поверхности в городах и пригородах с максимальной дневной температурой.

Таким образом, в теплое время года влияние городской застройки на тепловой баланс выражается, главным образом, в увеличении поглощенной солнечной радиации за счет снижения альбедо территории города, по сравнению с незастроенными территориями с последующим аккумулярованием поглощенного тепла поверхностями.

В настоящих исследованиях применены полевые, экспериментальные, дистанционные методы и их интеграция в единой геоинформационной системе [2, 3]. Основными принципами методологии являются: унификация показателей, формализация данных и регламентация процедур и операций. Методы представляют собой совокупность алгоритмов, позволяющих проводить автоматизированную обработку информации.

Основу методологии составляет положение о городском бризе [8]:

- специфику воздухообмена мегаполиса Москвы определяет городской бриз;
- крупный город является мощным

источником тепла (энергии) в атмосферу, разница в температурах воздуха между центром и окраинами Москвы может достигать 5...10 °С;

- в центральной части города, в районах крупномасштабной застройки, возникают сильные восходящие потоки воздуха;

– процесс вызывает компенсирующее движение воздушных потоков в приземных слоях атмосферы с окраин города в центр: явление называется городским бризом.

Тогда становится очевидным, что коридорами для продвижения воздуха выступают речные долины, овражно-балочная сеть, радиальные транспортные и инженерные коммуникации (железнодорожные, автомобильные магистрали, линии ЛЭП).

Принцип термоградиента, как движущей силы воздухообмена в мегаполисе, становится главным индикатором определения путей в геоэкологическом каркасе на фотопортрете территории: аэро-космоснимке, карте, фотографии, что составляет основу «технологии с одного взгляда» [2-4].

Зарождаются воздушные потоки за городом, в лесах Подмосковья. Необходимо формирование и сохранение лесопаркового защитного пояса вокруг Москвы, который бы обеспечивал поступление сравнительно чистого воздуха в город. Скорости потоков небольшие (0,2...0,5 м/сек), но они устойчивые и обеспечивают «проветривание» города. Такие типы хозяйствования, как освоение речных долин и фронтальная застройка московских транспортных «колец» – в первую очередь МКАД (очередная историческая торгово-«крепостная» стена), сокращение площадей и фрагментация зеленых насаждений, размещение крупных высотных объектов на вылетных радиальных магистралях по периферии города – приводят к передислокации потоков воздуха и перехвату бриза. Фронтальные стены жилых районов и замкнутая конфигурация зданий и микрорайонов также препятствуют продвижению приземных потоков воздуха. Один из путей обеспечения связности природных и рекреационных территорий – устройство экологических переходов (экодуков) между крупными природными и озелененными территориями через магистрали.

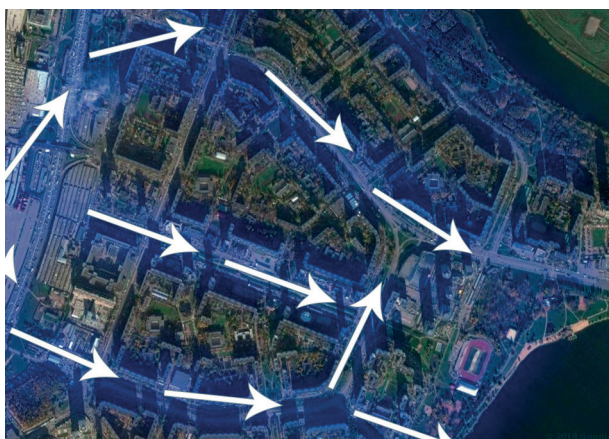
Таким образом, планировка города, на-

ложенная на геоэкологический каркас, перераспределяет воздушные потоки, становится важным фактором динамики и закономерностей развития природных и техноприродных процессов.



**Рис. 1. Тепловые зоны (мегаполис Москва)**

**Fig. 1. Thermal zones (megapolis Moscow)**



**Рис. 2. Коридоры городского бриза (мегаполис Москва)**

**Fig. 2. City breeze corridors (megapolis Moscow)**

Модели оценки тепловых полей и формирования коридоров городского бриза выполнены для некоторых районов Москвы, примеры показаны на рис. 1, 2. Модели составили методологическую и нормативно-справочную базу системы мониторинга как жизнеобеспечения территорий. Используются ГИС технологии и программное обеспечение: Arc/Info, MapInfo, генерирование электронных карт и создание электронного

атласа в программной среде.

Методология мониторинга, как системы жизнеобеспечения, по заданным комфортным параметрам включает: нормативы ПДК, скоростные режимы, направления ветров; систему распознавания городского бриза с практической реализацией в виде базы данных моделей и карт. Модели тепловых зон и коридоров городского бриза составили базу БД ГИС геоэкологического каркаса Москвы.

### Литература

1. Плотников В.В. На перекрестках экологии. – М: Мысль, 1985. – 208 с.
2. Исаков С.В. Возможности применения снимков спутников Landsat для проведения микроклиматического мониторинга городских территорий // Обработка пространственных данных и дистанционный мониторинг природной среды и масштабных антропогенных процессов (DPRS'13): тезисы Всерос. конф. – Барнаул: Пять плюс, 2013. – С. 26-27.
3. Исаков С.В. Комплексная оценка микроклимата с использованием геоинформационных систем и спутниковых снимков: Автореф. дис. канд. географ. наук. – Пермь, 2015. – 25 с.
4. Режим доступа: <https://geoecostd.com/ru/>, <https://geoecostd.com/ru/technologies/> (дата обращения 20.04.2019).
5. Возможности применения снимков спутников Landsat для проведения микроклиматического мониторинга городских территорий. – Режим доступа: = <http://pandia.ru/text/78/406/27370.php> (дата обращения 20.04.2019).
6. Маркелов Д.А., [Маркелов А.В.], Минеева Н.Я., Акользин А.П., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А., Кочуров Б.И. Геотопология и транзит как определитель «индикатор-индикат» в технологиях «с одного взгляда» // Московский экономический журнал. – 2018. – № 5. – URL: // <http://qje.su/rekreacia-i-turizm/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-17>.
7. Маркелов Д.А., [Маркелов А.В.], Минеева Н.Я., Акользин А.П., Григорьева М.А., Чукмасова Е.А., Кочуров Б.И. Технологии географической индустрии // Московский экономический журнал. – 2018. – № 5. Режим доступа: <http://qje.su/nauki-o-zemle/moskovskij-ekonomicheskij->

zhurnal-5-2018-16.

8. Минин А.А., Опарина С.Д., Титова М.И. Транспортно-экологический каркас Москвы // Градостроительство. – 2017. – № 2. – С. 35-40.

### Reference

1. Plotnikov, V. V. (1985.) *At the crossroads of ecology*. Moscow: Mysl'.

2. Isakov, C. B. (2013). Possibilities of using images of Landsat satellites for conducting microclimatic monitoring of urban areas. *Spatial data processing and remote monitoring of the natural environment and large-scale anthropogenic processes (DPRS'13)*: Abstracts Vseros. conf. Barnaul: Five Plus, 26-27.

3. Isakov, S. V. (2015). *Comprehensive microclimate assessment using geographic information systems and satellite imagery*. Extended abstract PhD dissertation. Perm.

4. Available at: <https://geoecostd.com/ru/>, <https://geoecostd.com/ru/technologies/>

(accessed 20.04.2019).

5. Available at: <http://pandia.ru/text/78/406/27370.php> (accessed 20.04.2019).

6. Markelov, D. A., Markelov, A. V., Mineeva, N. Ya., Akolzin, A. P., Grigorieva, M. A., Chukmasova, E. A., & Kochurov, B. I. (2018). Geotopology and transit as a determinant of “indicator-indicator” in technologies “at a glance”. *Moscow Economic Journal* (5). Available at: <http://qje.su/rekreacia-i-turizm/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-17>.

7. Markelov, D. A., Markelov, A. V., Mineeva, N.Y a., Akolzin, A. P., Grigorieva, M. A., Chukmasova E. A., & Kochurov B. I. (2018). Technologies of the geographical industry. *Moscow Economic Journal* (5). Available at: <http://qje.su/nauki-o-zemle/moskovskij-ekonomicheskij-zhurnal-5-2018-16>.

8. Minin, A. A., Oparina, S. D., & Titova, M. I. (2017). Transport-ecological frame of Moscow. *Urban planning*, (2), 35-40.

### Информация об авторах

**Маркелов Данила Андреевич**, д.т.н., в.н.с., ООО «КАРТЭК», член-корреспондент Российской академии естественных наук РАЕН, г. Москва, Российская Федерация

**Минеева Надежда Яковлевна**, д.г.н., в.н.с., ООО «КАРТЭК», профессор, академик Российской академии естественных наук РАЕН, г. Москва, Российская Федерация

**Акользин Андрей Павлович**, д.т.н., профессор, генеральный директор, ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

**Кочуров Борис Иванович**, д.г.н., в.н.с., профессор, Отдел физической географии и проблем природопользования, Институт географии Российской академии наук, г. Москва, Российская Федерация

**Григорьева Марина Александровна**, к.г.н., доцент кафедры географии и геоэкологии, факультет биологии, географии и землепользования, Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

**Чукмасова Екатерина Андреевна**, аспирант, факультет биологии, географии и землепользования, Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова, г. Улан-Удэ, Российская Федерация

### Information about authors

**Danila A. Markelov**, Doctor of Technical Sciences, leading researcher, CEO of CARTEC LLC, Corresponding Member of Russian Academy of Natural Sciences, Moscow, Russian Federation

**Nadezhda Ya. Mineeva**, Doctor of Geography, Professor, leading researcher, CEO of CARTEC LLC, Academician of the Russian Academy of Natural Sciences, Moscow, Russian Federation

**Andrey P. Akolzin**, Doctor of Technical Sciences, Professor, General Director, CEO of CARTEC LLC, Moscow, Russian Federation

**Boris I. Kochurov**, Doctor of Geography, leading researcher, Professor, Department of Physical Geography and Environmental Problems, Institute of Geography of RAS, Moscow, Russian Federation

**Marina A. Grigorieva**, Ph.D. in Geography, assistant professor of the Department of Geography and Geoecology, Faculty of Biology, Geography and Land Use, Buryat State University named after Dorzhi Banzarov, Ulan-Ude, Russian Federation

**Ekaterina A. Chukmasova**, postgraduate student, Faculty of Biology, Geography and Land Use, Buryat State University named after Dorzhi Banzarov, Ulan-Ude, Russian Federation





**ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ  
НЕФТЕГАЗОБОДЫЧИ  
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ -  
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR OIL AND GAS  
PRODUCTION AND OIL AND GAS  
PROCESSING - CORROSION AND  
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-6.

**Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью  
и пиррофорные свойства образующихся отложений**

**И.Р. Бегишев<sup>1</sup>, И.И. Реформатская<sup>1</sup>, А.Н. Подобаев<sup>2</sup>, И.И. Ащеулова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Академия государственной противопожарной службы МЧС России,  
РФ, 129366, г. Москва, ул. Бориса Галушкина, д. 4

<sup>2</sup>Московский политехнический университет,  
РФ, 107023, г. Москва, ул. Б. Семёновская, д. 38  
e-mail: reformir@yandex.ru,  
e-mail: jr25@yandex.ru

**Аннотация.** Скорость коррозии внутренней поверхности резервуаров, контактирующих с естественной парогазовой фазой резервуаров, может достигать 3 мм/год. На поверхности металла одновременно протекают две коррозионные реакции – первая с образованием оксидов и гидроксидов железа, вторая – с образованием сульфидных соединений. Образующиеся сульфидные коррозионные отложения являются пиррофорными и вызывают самовозгорание резервуаров. Замена естественной парогазовой фазы на смесь  $N_2 + O_2$  (азотная защита) с содержанием  $O_2$  не более 7 об.% приводит к снижению скорости коррозии более, чем на 2 порядка величины и составляет до 0,013...0,015 мм/год. Непрерывная работа системы азотной защиты обеспечивает пожаро- и взрывобезопасность эксплуатации резервуаров вследствие прекращения образования пирита. В резервуарах сталь корродирует по электрохимическому механизму, поскольку толщина пленки влаги на их стенках ( $10^5...10^6$  монослоев) соизмерима с толщиной диффузионного слоя на межфазной границе сталь – раствор электролита.

**Ключевые слова:** нефтяные резервуары, коррозия, пиррофорные соединения.

**Для цитирования:** Бегишев И.Р., Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И. Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью и пиррофорные свойства образующихся отложений // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 44-50. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-6.

Статья получена: 18.07.2019, опубликована: 01.03.2020.

**Corrosion of the inner surface of the tanks with sulfurous oil  
and pyrophoric properties of formed deposits**

**I.R. Begishev<sup>1</sup>, I.I. Reformatskaya<sup>1</sup>, A.N. Podobayev<sup>2</sup>, I.I. Ascheulova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia,  
4, Boris Galushkina, Moscow, 129366, Russian Federation

<sup>2</sup>Moscow Polytechnic university,  
38, B. Semenovskaya, Moscow, 107023, Russian Federation  
e-mail: reformir@yandex.ru,  
e-mail: jr25@yandex.ru

**Abstract.** The corrosion rate of the inner surface of the tanks in contact with the natural vapor-gas phase of the tanks can reach 3 mm/year. On the surface of the metal simultaneously occur two corrosion reactions, namely, the first with the formation of iron oxides and hydroxides, the second - with the formation of sulfide compounds. The resulting corrosive deposits are pyrophoric ones and cause spontaneous combustion of the tanks. Replacement of the natural vapor-gas phase with a mixture of  $N_2 + O_2$  (nitrogen protection) with an  $O_2$  content of not more than 7 vol.% leads to a decrease in the corrosion rate by more than 2 orders of magnitude and is up to 0.013...0.015 mm/year. Continuous operation of nitrogen system provides fire and explosion safety operation of the tanks as a result of the termination of the formation of pyrite. In tanks, steel corrodes by an electrochemical mechanism, since the thickness of the moisture film on their walls ( $10^5...10^6$  monolayers) is commensurate with the thickness of the diffusion layer at the steel – electrolyte solution interface.

**Keywords:** oil tanks, corrosion, pyrophoric compounds.

**For citation:** Begishev, I. R., Reformatskaya, I. I., Podobayev, A. N., & Ascheulova, I. I. (2020). Corrosion of the inner surface of the tanks with sulfurous oil and pyrophoric properties of formed deposits. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 44-50. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-6.

Received: July 18, 2019. Published: March 01, 2020.



## Введение

До настоящего времени на предприятиях по хранению и переработке нефти периодически происходят пожары, вызывающие не только потерю нефти и нефтепродуктов, но и катастрофы различной значимости.

Пожары и взрывы на нефтехранилищах и на нефтеперерабатывающих предприятиях часто происходят вследствие коррозии контактирующего металла внутренней поверхности резервуаров, которая приводит не только к утонению стенок оборудования вплоть до их локальной сквозной перфорации, но и к образованию пиррофорных коррозионных отложений, вызывающих самовозгорание нефти [1, 2].

Для выяснения закономерностей коррозии внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью на одном из предприятий по хранению и переработке нефти в течение 15 лет проводили коррозионный мониторинг с использованием образцов-свидетелей. Образцы представляли собой пластины из стали 3 размером 50x20x3 мм с отверстием диаметром 3 мм, отстоящем на 3 мм от середины узкой стороны (сталь 3 используется для строительства и ремонта нефтяных резервуаров). Отдельные образцы собирали в гирлянды типа «карусель», продевая через отверстия капроновый шнур, и размещали под кровлей резервуаров на специальном креплении, вмещающем 12 образцов.

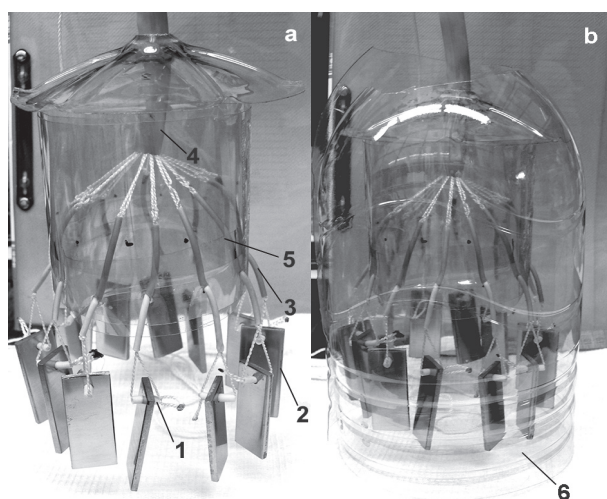
Поверхность образцов перед сборкой гирлянд и размещением в резервуарах многократно шлифовали абразивной бумагой с последовательно уменьшающимися размерами зерна. Заключительную обработку проводили бумагой с размерами зерен 10...50 мкм. Перед каждым шлифованием поверхность металла промывали холодной водопроводной водой и высушивали фильтровальной бумагой. После заключительной шлифовки обработанную поверхность промывали водой, высушивали фильтровальной бумагой и обезжиривали этиловым спиртом. По окончании подготовки образцы взвешивали на аналитических весах с точностью  $10^{-4}$  г.

Гирлянды готовили следующим образом. В отверстие каждого образца вводили отрезок пластиковой трубки длиной 20 мм для предотвращения соприкосновения образ-

цов в ходе коррозионных испытаний (рис. 1а, 1). В трубку вводили капроновый шнур, который и крепил образцы в связке (рис. 1а, 2).

С целью предотвращения коррозии образцов под действием атмосферной влаги в промежуток времени между изготовлением гирлянды и ее размещением в резервуаре подготовленные гирлянды помещали в полиэтиленовые пакеты и транспортировали к месту проведения натурных испытаний.

Гирлянды размещали в мерном люке резервуара таким образом, чтобы поверхность образцов располагалась как можно ближе к внутренней поверхности кровли резервуара. Для предотвращения повреждения поверхности образцов при их возможном соприкосновении со стенками смотрового люка и случайного попадания на них нефти гирлянду помещали в негерметичный защитный кожух, обеспечивающий доступ парогазовой фазы к поверхности металла (рис. 1б).



**Рис. 1. Гирлянда образцов типа «карусель»: а – без защитного кожуха; б – с защитным кожухом. 1 – кембриковые трубки первого уровня; 2 – основа гирлянды; 3 – кембриковые трубки второго уровня; 4 – кембриковые трубки третьего уровня; 5 – фиксирующее кольцо; 6 – защитный кожух**

**Fig. 1. Garland of samples such as «carousel»: a – without a protective casing; b – with a protective casing. 1 – cambric tube of the first level; 2 – the basis of garlands; 3 – cambric tube of the second level; 4 – cambric tube of the third level; 5 – retaining ring; 6 – protective casing**

Два-три раза в год с интервалом 120...240 суток гирлянду извлекали из резервуара, часть образцов срезали с удерживающей их нити и помещали в предварительно подготовленные и взвешенные с точностью  $10^{-4}$  г бюксы для последующего транспортирования в лабораторию (в один бюкс помещали 1 образец).

В лаборатории закрытые бюксы с размещенными в них образцами взвешивали, затем открывали, помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  вплоть до стабилизации их массы. Затем с поверхности образцов удаляли образовавшиеся в ходе натурных испытаний продукты коррозии и взвешивали их. Таким образом, определяли убыль массы металла, массу сконденсировавшейся на поверхности влаги и массу образовавшихся коррозионных отложений. На основании этих данных об убыли металла рассчитывали скорость общей коррозии  $K_o$ .

Затем поверхность образцов металла исследовали с использованием оптического микроскопа *Neophot 32*. Определяли характер коррозионных повреждений и глубину образовавшихся за время испытаний очагов локальной коррозии. Глубину очагов локальной коррозии определяли методом двойной фокусировки при увеличении  $\times 250$ . Суть метода заключается в следующем. Поле зрения микроскопа фокусируют на краю очага локальной коррозии. Считывают показания микрометрического винта. После этого поле зрения фокусируют на дне коррозионного поражения. По разности показаний микрометрического винта определяют глубину коррозионного поражения. По результатам микроскопических исследований на основании сведений о максимальной глубине очагов локальной коррозии определяли скорость локальной коррозии  $K_{\lambda}$ .

Скорость общей коррозии (суммарная скорость равномерного и локального растворения) образцов-свидетелей из стали 3, экспонировавшихся в сырьевых и товарных резервуарах, зависит от качества партии закупленного металла и составляет соответственно  $\sim 1,6...3,2$  и  $\sim 1,4...2,6$  мм/год.

Химический состав продуктов коррозии определяли при помощи растрового электронного микроскопа с энергодисперсион-

ной приставкой Link. Анализ проводили при ускоряющем напряжении на катоде 20 кВ. Выводы о природе продуктов коррозии делали с учетом литературных данных о природе возможных фазовых выделений [3].

Химический состав отложений не зависит от типа резервуара (товарный, сырьевой). Основными компонентами отложений являются железо и сера, на долю которых приходится до  $\sim 87$  ат. % (табл. 1). Такие элементы как *Mn, Mg, Al, Si, Ca, Cl* либо присутствуют в следовых количествах (меньше удвоенной среднеквадратичной ошибки определения), либо содержание каждого из них не превышает  $0,1...1,5$  %. Углерод и водород, очевидно, являются компонентами нефти, попадающими в отложения в процессе эксплуатации резервуаров (наполнение, опорожнение). Оставшаяся часть состава отложений приходится на кислород.

Прилегающая к поверхности металла часть отложений повторяет ее рельеф, сформировавшийся в процессе коррозии. Отчетливо видны участки различной высоты, свидетельствующие о неравномерном характере коррозионного процесса.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что вся внутренняя поверхность резервуаров в процессе эксплуатации подвергается коррозии с образованием сульфидов железа различного химического состава ( $Fe_x-FeS_y$ ) с возможными переходами в ряду  $FeS_{0,821} \rightarrow FeS_{0,875} \rightarrow FeS \rightarrow Fe_{11}S_{12} \rightarrow Fe_{10}S_{11} \rightarrow Fe_9S_{10} \rightarrow Fe_7S_8 \rightarrow Fe_3S_4 \rightarrow Fe_2S_3 \rightarrow FeS_2$ . Коррозионные отложения, образовавшиеся на различных поясах резервуаров, являются многокомпонентными и не обладают защитными свойствами. Кроме сульфидов железа, в состав отложений могут входить оксиды, гидроксиды и хлориды железа и другие соединения, соотношение содержания которых зависит от места расположения в резервуаре. Агрессивность условий эксплуатации и пиррофорная способность отложений не одинакова на различных уровнях резервуаров - пиррофорный пирит ( $FeS_2$ ) и кристаллическая сера образуются только на кровле и верхних поясах резервуаров, контактирующих с газовой фазой, где являются основными компонентами отложений [1]. На остальной части внутренней поверхности резервуара, контактирующей с нефтью или подтоварной

**Таблица 1. Химический состав отложений, образовавшихся на внутренней поверхности резервуаров**

**Table 1. Chemical composition of sediments formed on the internal surface of tanks**

№	Химический элемент, ат. % / Chemical element, at. %													
	Fe	Ni	Mn	Mg	Al	Si	S	Ca	Cl	C	H	K	Na	O
Естественная газовая фаза резервуаров / Natural gas phase of tanks														
1*	10,5	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	76,2	Сл	Сл	0,6	0,7	Н/а	Н/а	остальное / else
2*	22,0	Сл	Сл	Сл	Сл	Сл	46,8	Сл	Сл	0,8	0,6	Н/а	Н/а	остальное / else
3**	55,74	Сл	0,22	0,46	0,61	1,46	3,81	0,86	0,77	Сл	Сл	Н/а	Н/а	остальное / else
Азотная подушка / Nitrogen pillow														
4* (с)	53,82	Н/а	0,38	Сл	5,31	9,36	23,94	0,68	0,66	Н/а	Н/а	0,54	4,74	остальное / else
5* (с)	46,26	Н/а	0,67	1,93	Сл	0,59	46,74	0,91	0,65	Н/а	Н/а	0,00	2,15	остальное / else
6* (с)	69,30	Н/а	0,43	Н/а	Н/а	Сл	10,14	0,49	11,81	Н/а	Н/а	7,13	Н/а	остальное / else
7* (т)	44,94	Н/а	Сл	Сл	Сл	0,37	53,63	0,00	Сл	Н/а	Н/а	Сл	Сл	остальное / else
8* (т)	0,48	Н/а	Сл	0,00	0,00	3,29	95,09	0,26	0,55	Н/а	Н/а	Сл	Сл	остальное / else
9* (т)	57,37	Н/а	0,27	Сл	Сл	Сл	41,67	Сл	Сл	Н/а	Н/а	Сл	Сл	остальное / else

\* Кровля и верхние пояса резервуаров, контактирующие с газовой фазой  
/ Roof and upper tank belts in contact with the gas phase

\*\* Пояса резервуаров, контактирующие с нефтью  
/ Belt reservoirs, in contact with the oil

\*\*\* Условные обозначения: Сл – следовое количество (меньше удвоенной среднеквадратичной ошибки определения); Н/а – не анализировали; с – сырьевой резервуар; т – товарный резервуар  
/ Legend: Сл – a trace amount (less than twice the root mean square error of determination); Н/а – not analyzed; с – a raw material tank; т – the product tank

водой, продуктами коррозии являются, в основном, оксиды (гидроксиды) железа с добавкой небольшого количества сульфидной (непирофорной) фазы.

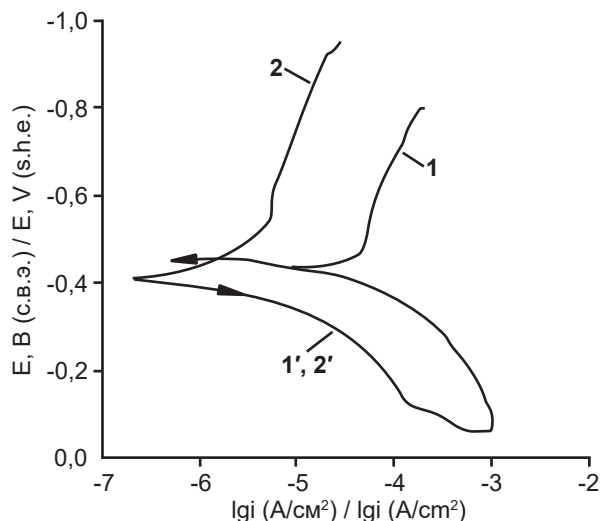
Результаты натурных испытаний показали, что количество влаги, сконденсировавшейся на поверхности металла, слабо зависит от типа резервуара – товарный, сырьевой – и в среднем составляет  $10^5 \dots 10^6$  монослоев. Это свидетельствует об электрохимическом механизме коррозии стали в газовой фазе нефтяных резервуаров, поскольку толщина слоя раствора электролита на поверхности металла соизмерима с

толщиной диффузионного слоя  $\delta$  на межфазной границе [4].

Согласно результатам коррозионно-электрохимических исследований стали 3 в естественном конденсате влаги, потенциал свободной коррозии располагается в области питтинговой коррозии. Локальный характер коррозии обусловлен наличием в растворе электролита хлорид-ионов и сероводорода. При замене естественной газовой фазы резервуаров с сернистой нефтью на атмосферу азота скорость растворения металла снижается на  $\sim 2$  порядка величины (рис. 2) [5, 6]. Характер и скорость растворения ста-

ли практически не изменяются при разбавлении чистого азота кислородом вплоть до содержания последнего в смеси  $N_2 + O_2$  не более 7 об. %.

В соответствии с этим, с целью снижения



**Рис. 2. Катодные (1, 2) и анодные (1', 2') вольтамперометрические (0,2 мВ/с) поляризационные кривые стали 3 в конденсате влаги, 20 °С. Состав газовой фазы: 1, 1' – естественная газовая фаза резервуаров; 2, 2' – атмосфера азота**

**Fig. 2. Cathode (1, 2) and anode (1', 2') voltammetric (0.2 mV/s) polarization curves of steel 3 in moisture condensate, 20 °C. Gas phase composition: 1, 1' – natural gas phase of tanks; 2, 2' – nitrogen atmosphere**

коррозионных потерь было принято решение заменить естественную газовую фазу резервуаров на атмосферу смеси  $N_2 + O_2$ . Для этого была сконструирована и создана установка извлечения азота из воздуха и смонтирована система подачи азота в резервуары. Установка позволяет получать азот чистотой ~ 98 % и включает комплекс мембранных блоков разделения воздуха, ресиверы для хранения полученного азота, трубопроводы подачи азота в резервуары, запорно-регулирующую арматуру, регуляторы давления. Максимальная концентрация кислорода в смеси  $O_2 + N_2$  при работе системы не превышает 5 %.

Через ~ 3 месяца после начала подачи азота в резервуары скорость локальной коррозии их стенок снизилась в ~ 50 раз. Че-

рез ~ год после ввода системы в эксплуатацию скорость коррозии стабилизировалась на уровне ~0,015 мм/год, что на ~ 2 порядка величины ниже скорости коррозии стали в естественной газовой фазе резервуаров. В случаях прекращения подачи азота скорость локальной коррозии возрастала в 5...10 раз.

Химический состав отложений, образовавшихся на поверхности образцов в резервуарах, оборудованных азотной защитой, приведен в табл. 1. Отложения, образовавшиеся и в товарных и в сырьевых резервуарах, представляют собой практически чистый сульфид железа  $FeS$  (канзит или маккинавит), что хорошо согласуется с данными, согласно которым сульфиды именно такого состава образуются на начальных стадиях коррозии железа в сероводородсодержащей среде [5].

Одним из показателей коррозионной агрессивности среды является масса продуктов коррозии, накапливающихся на поверхности металла. Это приобретает особую важность в том случае, когда продукты коррозии потенциально опасны с точки зрения пожаровзрывобезопасности сооружения. Для заключения о характере процесса, при котором происходит образование серосодержащих соединений железа, была определена потеря массы образцов стали за время испытаний. На рис. 3 приведена зависимость массы продуктов коррозии на поверхности образцов резервуарной стали от длительности натурных испытаний. За 3500 и 5540 часов испытаний на поверхности сырьевых резервуаров образовалось соответственно 22 и 334 мг отложений, на поверхности товарных резервуаров – 90 и 2640 мг отложений.

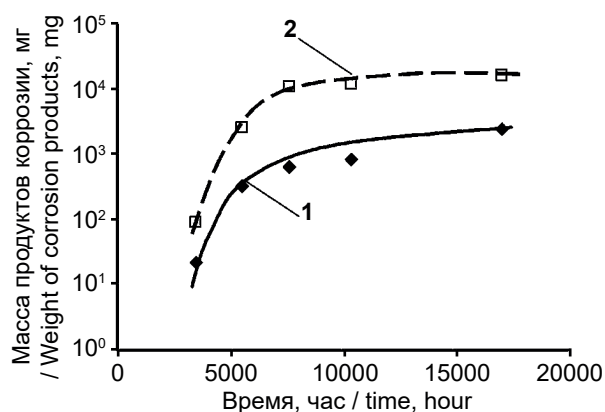
Массовая доля железа в отложениях, обнаруженных на образцах, экспонировавшихся в сырьевом резервуаре, представлена в табл. 2. В массовых единицах (при времени испытаний 3500 и 5540 часов) для сырьевых резервуаров доля железа в отложениях будет составлять 12,76 и 64,28 мг, для товарных – 65,7 и 1703 мг. Сравнение с общими потерями массы показывает, что только 10...15 % железа расходуется на образование сульфидов. Вероятно, остальная часть железа тратится на формирование



оксидов и гидроксидов.

Таким образом, на поверхности металла одновременно протекают две коррозионные реакции: первая – с образованием оксидов и гидроксидов железа, вторая – с образованием сульфидных соединений, причем в условиях азотной защиты превалирует первая.

Присутствие сульфидных соединений во внешнем, граничащем с газовой фазой, слое отложений позволяет предположить, что в начале коррозионного процесса на поверхности металла происходит образование слоя кислородсодержащих продуктов коррозии. Образование сульфидов является следующим (вторым) этапом коррозионного процесса. В случае локализации коррозионного процесса на отдельных участках поверхности металла образование сульфидов железа также должно быть локализовано.



**Рис. 3. Скорость коррозии образцов стали в парогазовом пространстве товарных (1) и сырьевых (2) резервуаров с сернистой нефтью**

**Fig. 3. The corrosion rate of samples of the steel of in the vapor-gas space of the commodity (1) and raw (2) tanks with sulfurous oil**

**Таблица 2. Массовая доля химических элементов в отложениях, образовавшихся на внутренней поверхности резервуаров, эксплуатирующихся в условиях азотной защиты**

**Table 2. Mass fraction of chemical elements in the sediments formed on the inner surface of tanks operated under nitrogen protection**

№	Тип резервуара / Type of tank	Время, ч / time, h	Содержание химических элементов, масс. % / Content of chemical elements, mass. %								
			Fe	S	Mn	Si	Ca	K	Cl	Al	Na
1	Товарный резервуар / the product tank	3500	58,31	35,42	0,40	0,25	0,16				
2			65,04	26,18	0,62	0,59	0,31				
3		5540	58,79	40,27	Сл*	0,24	0,00	Сл*	Сл*	Сл*	Сл*
4			69,77	29,09	0,33	Сл*	Сл*	Сл*	Сл*	Сл*	Сл*
5	Сырьевой резервуар / a raw material tank	3500	77,62	6,52	0,48	Сл*	0,39	5,60	8,40		
6			68,40	17,47	0,48	5,98	0,62	0,48	0,53	3,26	2,48
7		5540	44,50	51,01	0,36	1,93	0,37	Сл	0,54	0,27	Сл

### Литература

1. Бейлин Ю.А., Нисельсон Л.А., Бегишев И.Р., Филимонов Л.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. Коррозионные пирофорные отложения как промоторы самовозгорания резервуаров с сернистой нефтью // Защита металлов. – 2007. – Т. 43, № 3. – С. 290-295.

2. Нисельсон Л.Н., Бегишев И.Р., Шишка-

нов Б.А., Раптанов А.К., Ащеулова И.И., Подобаев А.Н., Реформатская И.И. Проблема самовозгорания пирофорных отложений в резервуарах с сернистой нефтью. Пути ее решения // Практика противокоррозионной защиты. – 2008. – № 4 (50). – С. 8-18.

3. Воган Д., Крейг Дж. Химия сульфидных минералов. – М.: Мир, 1981. – 576 с.

4. Феттер К. Электрохимическая кинети-

ка. – М.: Химия, 1967. – 956 с.

5. Шишканов Б.А., Заседателева Н.А., Бегишев И.Р., Ащеулова И.И., Реформатская И.И. Роль состава парогазового пространства емкостей с сернистой нефтью в процессе роста пирофорных отложений // Академия ГПС МЧС России, Международная академия информатизации, Международная ассоциация «Системсервис», Секция геополитики и безопасности РАЕН: материалы 16-ой научно-технической конференции «Системы безопасности» – СБ-2007 Международного форума информатизации (25 октября 2007). – Москва, 2007. – С. 157-160.

6. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Ащеулова И.И., Бегишев И.Р., Заседателева Н.А., Шишканов Б.А. Влияние содержания кислорода в газовом пространстве резервуара с сернистой нефтью на скорость образования и химический состав пирофорных отложений // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2014. – № 7. – С. 45-50.

### Reference

1. Beilin, Y. A., Nielson, L. A., Begishev, I. R., Filimonov, L. I., New, A.N., Ashheulova, I. I., & Reformatskaya, I. I. Corrosion pyrophoric deposits as promoters of spontaneous ignition of tanks with sulfurous oil. *Protection of metals*, 43(3), 290-295.

2. Nielson, L. N., The Begishev, I. R., Shishkanov, B. A., Raptanov, A. K., Ascheulova, I. I., New, A. N., & Reformatskaya, I. I. Problem of self-ignition of pyrophoric deposits in tanks with sulfurous oil. Ways to solve it. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 4(50), 8-18.

3. Vaughan, D., Craig, J. (1981) *Chemistry of sulfide minerals*. Moscow: Mir.

4. Vetter, K. (1967). *Electrochemical kinetics*. Moscow: Khimiya.

5. Shishkanov, B. A., Zasedateleva, N. A. Begishev, I. R., Ascheulova, I. I., & Reformatskaya, I. I. (October 25, 2007). The role of the composition of the vapor space of the tanks with sulfurous oil in the process of growth of pyrophoric deposits. In *Academy of state fire service of EMERCOM of Russia, international Academy of Informatization, international Association «Sistemsservis», Section of geopolitics and security of natural Sciences. Proceedings of the 16th scientific and technical conference «Security systems» - SB-2007 International forum of Informatization*. Moscow, 157-160.

6. Reformatskaya, I. I., Podobaev, A. N., Ascheulova, I. I., Begishev, I. R., Zasedateleva, N. A., & Shishkanov, B. A. (2014). Influence of oxygen content in the gas space of the tank with sulfurous oil on the rate of formation and chemical composition of pyrophoric deposits. *Chemical and oil and gas engineering*, (7), 45-50.

### Информация об авторах

**Бегишев Ильдар Рафатович**, д.т.н., профессор, Академия государственной противопожарной службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

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

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

**Ащеулова Ирина Ивановна**, к.х.н., доцент, Академия государственной противопожарной службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

### Information about authors

**Ildar R. Begishev**, Doctor of Technical Sciences, Professor, Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation

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

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

**Irina I. Ascheulova**, Ph.D. in Chemistry, associated Professor, Academy of the State Fire Service of Emercom of Russia, Moscow, Russian Federation



doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7.

### Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P

С.С. Адилова<sup>1</sup>, А.Б. Дровосеков<sup>2✉</sup>, А.Д. Алиев<sup>2</sup>, А.А. Ширяев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева,  
РФ, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4  
e-mail: drovosekov\_andr@mail.ru

**Аннотация.** Исследовано влияние добавки гипофосфита натрия к электролиту для осаждения сплава *Ni-W* на состав получаемых покрытий, их морфологию, структуру и микротвердость. Показана антибатная зависимость содержания вольфрама и фосфора в сплавах *Ni-W* и *Ni-W-P* - при увеличении концентрации гипофосфита натрия в электролите происходит снижение содержания вольфрама и возрастание содержания фосфора в покрытиях. Включение фосфора в сплав ведет к образованию глобулярной морфологии поверхности покрытий, причем наиболее сглаженные осадки были получены при высоких концентрациях гипофосфита натрия в электролите (7,5 и 10,0 г/л). Свежеосажденные сплавы *Ni-W* и *Ni-W-P* имеют нанокристаллическое строение, о чем свидетельствует сравнительно большая ширина всех отражений никеля. Добавка 2,5...5,0 г/л гипофосфита натрия к электролиту приводит к существенному снижению интенсивности рефлексов *Ni* (200) и *Ni* (220), а также к некоторому уширению отражения (111) и появлению фосфида никеля  $Ni_3P$  в покрытиях. Термообработка в вакууме при 400 °С способствует укрупнению размеров кристаллитов никеля. Микротвердость свежеосажденных покрытий мало зависит от концентрации гипофосфита натрия в электролите и составляет 3,8...4,2 ГПа. Термообработка сплавов *Ni-W-P* при 400 °С в течение 1 часа увеличивает их микротвердость до 5,9...8,8 ГПа.

**Ключевые слова:** электроосаждение, сплав *Ni-W*, сплав *Ni-W-P*.

**Для цитирования:** Адилова С.С., Дровосеков А.Б., Алиев А.Д., Ширяев А.А. Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 51-58. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7.

Статья получена: 14.05.2019, опубликована: 01.03.2020.

### Electrodeposition of Ni-W-P alloy

S.S. Adilova<sup>1</sup>, A.B. Drovosekov<sup>2✉</sup>, A.D. Aliev<sup>2</sup>, A.A. Shiryayev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,  
9, Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russian Federation

<sup>2</sup>Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,  
31/4, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation  
e-mail: drovosekov\_andr@mail.ru

**Abstract.** Influence of sodium hypophosphite admixture to electrolyte for deposition of *Ni-W* alloy on the coating composition, morphology, structure and microhardness is investigated. Antisymbatic dependence of tungsten and phosphorus content in *Ni-W* and *Ni-W-P* alloys on the sodium hypophosphite concentration in the electrolyte is observed, namely, at higher sodium hypophosphite concentration in the electrolyte solution the coatings are become poorer in tungsten whereas phosphorus content is increased. Phosphorus incorporation into the alloy leads to globular morphology of the surface of coatings. The minimal roughness was obtained at high hypophosphite concentrations in the electrolyte (7.5 and 10 g/L). As-deposited *Ni-W* and *Ni-W-P* alloys possess nanocrystalline structure manifested in broad X-ray diffraction peaks. Addition of 2.5...5 g/L of hypophosphite markedly weakens *Ni* reflections (200) and (220), the (111) peaks becomes broader. In addition, a  $Ni_3P$  phase is appeared in the coatings. Thermal treatment in vacuum at 400 °C induces growth of nickel crystallites. Microhardness of as-deposited coatings is weakly dependent on sodium hypophosphite concentration in the electrolyte and is in the range 3.8...4.2 GPa. Thermal treatment of *Ni-W-P* alloys at 400 °C during 1 h increases microhardness up to 5.9...8.8 GPa.

**Keywords:** electrodeposition, *Ni-W* alloy, *Ni-W-P* alloy.

**For citation:** Adilova, S. S., Drovosekov, A. B., Aliev, A. D., Shiryayev, A. A. (2020). Electrodeposition of Ni-W-P alloy. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 51-58. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7.

Received: May 14, 2019. Published: March 01, 2020.

## Введение

Покрывания на основе сплавов никеля с тугоплавкими металлами – вольфрамом (*Ni-W*) и молибденом (*Ni-Mo*) – представляют значительный интерес вследствие ряда ценных свойств, в частности, высокой микротвердости, износостойкости, стойкости к коррозии, ферромагнитным свойствам. Это обусловило использование таких покрытий во многих областях, например, в аэрокосмической отрасли, микроэлектронике и др. Для электроосаждения сплавов *Ni-(W, Mo)* наиболее часто используют так называемые аммиачно-цитратные электролиты [1-6], позволяющие получать обогащенные тугоплавким металлом (до 30 ат.% и более) высокофункциональные покрытия. Недостатком данных электролитов является наличие в их составе солей аммония, что осложняет очистку технологических стоков от ионов никеля. Поэтому, с точки зрения улучшения экологических показателей процесса электроосаждения никелевых сплавов, представляется перспективной разработка не содержащих соли аммония электролитов. К такому типу, в частности, относится предложенный в работе [7] электролит для осаждения сплава *Ni-W*, содержащий яблочную кислоту в качестве лиганда.

Следует отметить, что, несмотря на перспективность сплавов *Ni-(W, Mo)*, предпринимаются попытки улучшения свойств последних посредством введения в их состав дополнительных компонентов (фосфор, бор, некоторые другие элементы) с получением тройных сплавов. Одним из наиболее перспективных тройных сплавов на основе никеля и вольфрама является сплав *Ni-W-P*. В работах [8-10] показано, что включение фосфора в сплав *Ni-W* приводит не только к изменению структуры покрытий, но и к улучшению их свойств – увеличению микротвердости и износостойкости, повышению коррозионной стойкости. Наиболее удобным и чаще всего применяемым способом получения покрытий сплавом *Ni-W-P* служит химико-каталитическое осаждение с использованием гипофосфита натрия в качестве восстановителя. При данном способе выделение фосфора в сплав с никелем и вольфрамом происходит непосредственно из молекулы восстановителя. Электрохимиче-

скому методу получения покрытий *Ni-W-P* в литературе уделяется заметно меньше внимания. Так, можно указать статьи [11] и [12], в которых рассмотрено электроосаждение сплавов *Ni-W-P* из электролитов с добавками гипофосфита натрия и фосфористой кислоты в качестве источников фосфора соответственно. В работе [11] отмечается высокая микротвердость полученных из электролита с добавкой гипофосфита натрия покрытий сплавом *Ni-W-P*. Однако в вышеуказанных работах не приведено данных по влиянию концентрации основных компонентов электролита (например, вольфрамата натрия или гипофосфита натрия) на соотношение элементов (*Ni, W, P*) в сплаве, на его структуру и свойства, хотя эти сведения представляют большой интерес.

Целью нашей работы было исследовать влияние концентрации добавки гипофосфита натрия к электролиту для осаждения покрытий *Ni-W*, содержащего в качестве лиганда яблочную кислоту, на состав, морфологию, структуру и микротвердость получаемого сплава.

## Методики экспериментов

Для электроосаждения покрытий использовали модернизированный электролит для получения сплава *Ni-W*, предложенный в работе [7], в состав которого дополнительно ввели хлористый никель для депассивации никелевых анодов и сахарин для снижения внутренних напряжений в осадках. В качестве источника фосфора в электролит вводили гипофосфит натрия в нескольких концентрациях. Состав электролита (г/л) и условия электроосаждения:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$  – 42,3;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  – 12,0;  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  – 66,0; яблочная кислота – 27,0;  $NaH_2PO_3 \cdot H_2O$  – 0, 2,5, 5,0, 7,5 и 10,0; сахарин – 1,0;  $pH$  5,0;  $t = 60^\circ C$ ;  $i_k = 3 A/dm^2$ . Аноды – никелевая фольга чистотой 99,95 %.

Электроосаждение покрытий производили на подложки из чистой медной фольги (99,99 %) размерами 10x10x0,2 мм, которые предварительно обезжиривали пастой *MgO* и химически травили в растворе следующего состава (г/л):  $H_2SO_4$  – 850;  $HNO_3$  – 70;  $HCl$  – 5;  $t = 18...25^\circ C$ ; продолжительность травления 10...15 сек. После травления подложки промывали дистиллированной водой.



Состав осадков сплавов  $Ni-W$  и  $Ni-W-P$  определяли электронно-зондовым рентгено-спектральным микроанализом на сканирующем электронном микроскопе JSM U3 фирмы "JEOL" (Япония) с энергодисперсионным спектрометром WinEDS фирмы "Eutex" (ФРГ). Морфологию покрытий исследовали также с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM U3. Рентгеновские измерения выполнены на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН с помощью рентгеновского дифрактометра EMPYREAN на медном  $K_\alpha$  излучении (средняя длина волны дублета  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  0,15418 нм). Для расшифровки полученных рентгенограмм использована база PDF2 (ICDD). Микротвердость покрытий определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г.

### Результаты и их обсуждение

Элементный анализ покрытий показал антибатный характер зависимостей содержания вольфрама и фосфора в сплаве (рис. 1, кривые 2 и 3) – при увеличении концентрации гипохлорита натрия в электролите происходит снижение содержания вольфрама и возрастание содержания фосфора в покрытиях. Интересно отметить, что содержание никеля очень мало меняется при варьировании концентрации гипохлорита натрия в электролите (рис. 1, кривая 1).

Выход по току покрытий при увеличении концентрации гипохлорита натрия в электролите несколько возрастает (рис. 1, кривая 4).

Микроскопическое исследование показало, что добавка к электролиту гипохлорита натрия заметно изменяет морфологию покрытия. Так, покрытие  $Ni-W$  имеет не совсем обычную «пухообразную» морфологию поверхности, составленную как бы из множества разноориентированных тонких волокон (рис. 2а). Включение в сплав фосфора ведет к образованию глобулярной морфологии, более характерной для электрохимических покрытий никелем и его сплавами (рис. 2б...е). При этом, однако, глобулы на поверхности покрытий, полученных при концентрации гипохлорита натрия в электролите 2,5 и 5,0 г/л, покрыты множеством микроскопических наростов, средние размеры которых составляют меньше 1 мкм (рис. 2б, с). Из электролитов с более высокой концентрацией

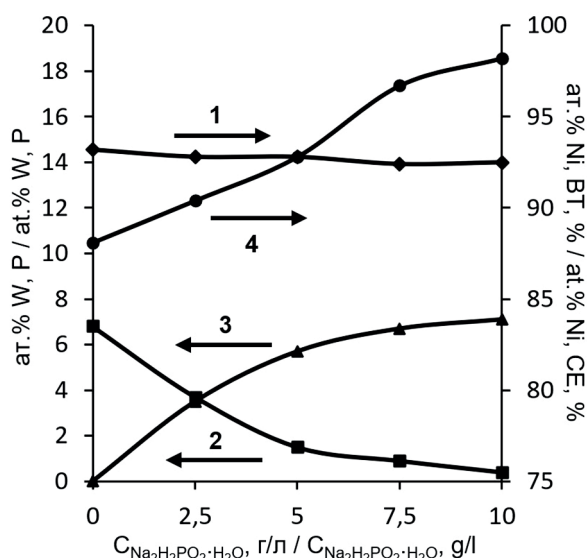
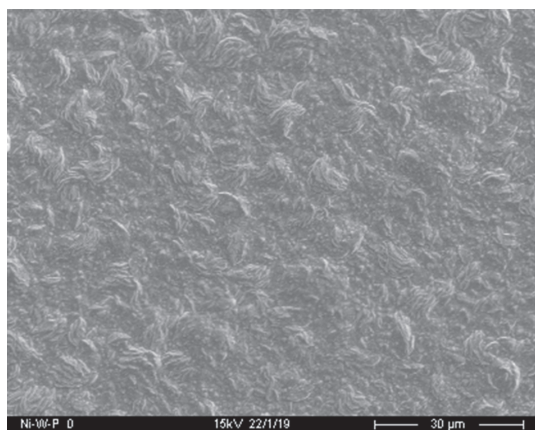


Рис. 1. Зависимость содержания никеля (1), вольфрама (2) и фосфора (3) в покрытиях, а также катодного выхода по току (ВТ) сплавов  $Ni-W$  и  $Ni-W-P$  (4) от содержания гипохлорита натрия в электролите

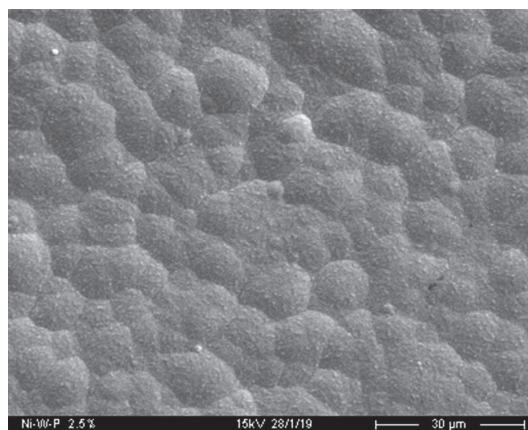
Fig. 1. Dependence of the content of nickel (1), tungsten (2) and phosphorus (3) in the coatings, as well as the cathode current efficiency (CE) of  $Ni-W$  and  $Ni-W-P$  (4) alloys on the content of sodium hypophosphite in the electrolyte

гипохлорита натрия осаждаются покрытия  $Ni-W-P$ , также имеющие глобулярную морфологию, но с гладкими отдельными глобулами (рис. 2д, е). Стоит отметить, что по сравнению с полученными в работе [7] покрытиями  $Ni-W$ , которые имели на поверхности сетку микротрещин, приведенные на рис. 2 покрытия  $Ni-W$  и  $Ni-W-P$  отличались полным отсутствием трещин, что связано, вероятно, с наличием в электролите добавки сахара, способного снижать внутренние напряжения в электроосажденных покрытиях.

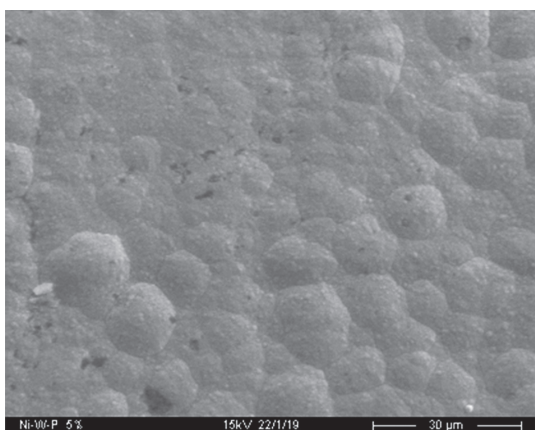
Рентгенофазовым исследованиям подвергали как свежесоздаваемые, так и термообработанные в вакууме ( $10^{-5}$  мбар) при температуре 400 °С в течение 1 часа образцы покрытий сплавами  $Ni-W$  и  $Ni-W-P$ . Рентгенограммы исследованных образцов представлены на рис. 3 и 4. Отметим, что продолжительность термообработки не



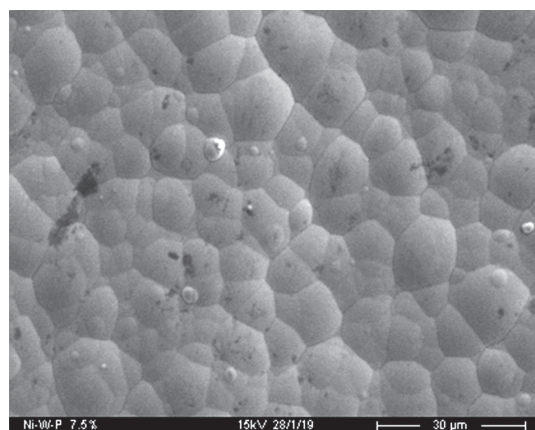
**a**



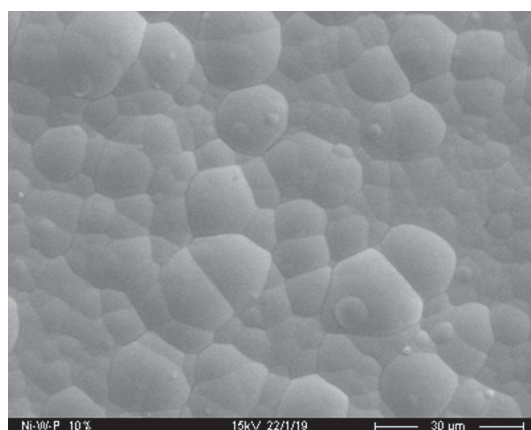
**b**



**c**



**d**

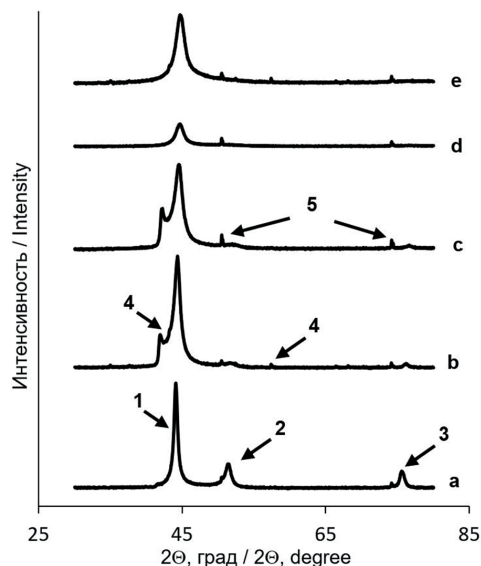


**e**

**Рис. 2. Морфология поверхности покрытий *Ni-W* и *Ni-W-P* при увеличении  $\times 1000$ , полученных при концентрации гипохлорита натрия в электролите (г/л):  
a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0**

**Fig. 2. Surface morphology of *Ni-W* and *Ni-W-P* coatings at magnification of  $\times 1000$  obtained at the following concentrations of sodium hypophosphite in the electrolyte (g/L):  
a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0**

играет принципиальной роли, так как фазообразование завершается в течение первых минут при 400 °С или даже при подъеме температуры.



**Рис. 3. Рентгенограмма свежесоздаваемых покрытий *Ni-W* и *Ni-W-P*, полученных при концентрации гипохлорита натрия в электролите (г/л):**

**a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0.**

**Наличие пиков меди на рентгенограммах обусловлено влиянием медной подложки**  
1 – *Ni* (111); 2 – *Ni* (200); 3 – *Ni* (220); 4 – *Ni<sub>3</sub>P* (231); 5 – *Cu*-подложка

**Fig. 3. X-ray diffraction patterns of as-deposited *Ni-W* and *Ni-W-P* coatings obtained at the following concentrations of sodium hypophosphite in the electrolyte (g/L):**  
**a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0.**

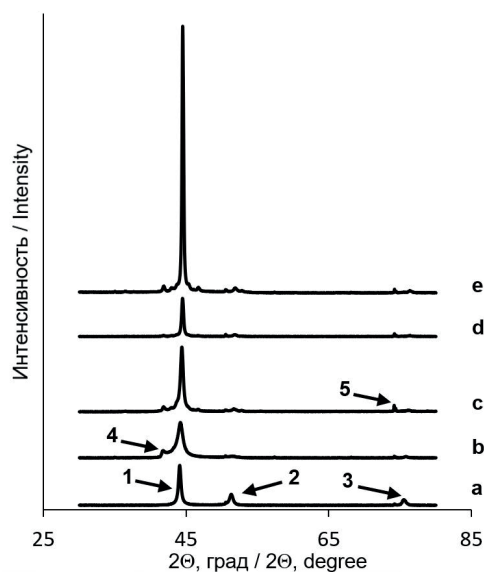
**The presence of copper peaks on X-ray diffraction is due to the influence of the copper substrate**

**1 – *Ni* (111); 2 – *Ni* (200); 3 – *Ni* (220); 4 – *Ni<sub>3</sub>P* (231); 5 – *Cu*-substrate**

Как можно видеть, полученный в отсутствие гипохлорита натрия в электролите сплав *Ni-W* (рис. 3, а) имеет нанокристаллическое строение (размер ОКР ~20 нм), о чем свидетельствует сравнительно большая ширина всех отражений никеля. Отклонение относительных интенсивностей отражений (111), (200) и (220) от стандарта связано с текстурированностью материала. Добавка 2,5 и 5,0 г/л гипохлорита натрия к

электролиту приводит к существенному снижению интенсивности рефлексов *Ni* (200) и *Ni* (220), а также к некоторому уширению отражения (111), что указывает на текстурирование покрытий. Также появляется фосфид никеля *Ni<sub>3</sub>P*.

Термообработка покрытий *Ni-W* привела к некоторому укрупнению кристаллитов никеля, о чем можно судить по сужению пиков *Ni* (111), (200) и (220) на рентгенограмме (рис. 4а). Сравнительно малое влияние оказала термообработка на структуру образца покрытия *Ni-W-P*, полученного при концентрации гипохлорита натрия в электролите 2,5 г/л (рис. 4б). Более существенно термообработка повлияла на структуру покрытий *Ni-W-P*, осажденных при более высоких концентрациях гипохлорита натрия в электролите (рис. 4с...е).



**Рис. 4. Рентгенограмма термообработанных покрытий *Ni-W* и *Ni-W-P*, полученных при концентрации гипохлорита натрия в электролите (г/л):**

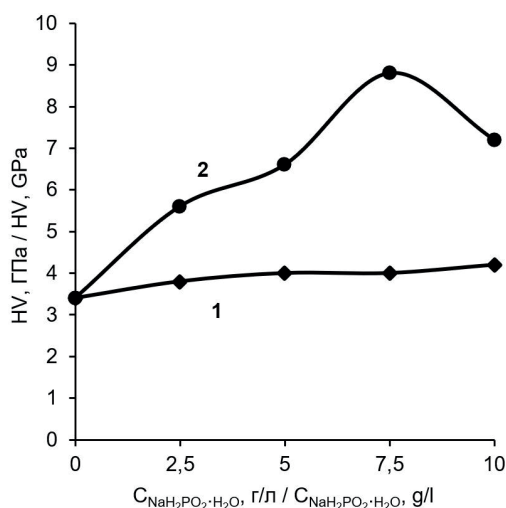
**a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0.**

**1 – *Ni* (111); 2 – *Ni* (200); 3 – *Ni* (220); 4 – *Ni<sub>3</sub>P* (231); 5 – *Cu*-подложка**

**Fig. 4. X-ray diffraction patterns of heat-treated *Ni-W* and *Ni-W-P* coatings obtained at the following concentrations of sodium hypophosphite in the electrolyte (g/L):**  
**a – 0; b – 2,5; c – 5,0; d – 7,5; e – 10,0.**  
**1 – *Ni* (111); 2 – *Ni* (200); 3 – *Ni* (220); 4 – *Ni<sub>3</sub>P* (231); 5 – *Cu*-substrate**



Микротвердость сплавов *Ni-W-P* исследовали для свежесоздаваемых и термообработанных в вакууме ( $10^{-5}$  мбар) в течение 1 часа при температуре 400 °С покрытий. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 5 показывает, что микротвердость сплавов существенно зависит как от их состава, так и от наличия или отсутствия термообработки. Так, микротвердость свежесоздаваемых покрытий *Ni-W* и *Ni-W-P* (рис. 5, кривая 1) мало зависит от концентрации гипофосфита натрия в электролите и составляет 3,8...4,2 ГПа. Термообработка сплавов *Ni-W-P* увеличивает их микротвердость до 5,9...8,8 ГПа (рис. 2, кривая 2), причем максимальное значение микротвердости (8,8 ГПа) фиксируется для сплава, полученного при концентрации гипофосфита натрия в электролите 7,5 г/л. Следует отметить, что возрастание микротвердости фосфорсодержащих никелевых покрытий при их отжиге – давно установленное и хорошо изученное явление, объясняемое образованием в покрытиях *Ni-P* фаз фосфидов никеля и дисперсионным твердением матрицы твердого раствора [13].



**Рис. 5. Зависимость микротвердости свежесоздаваемых (1) и термообработанных (2) покрытий *Ni-W* и *Ni-W-P* от концентрации гипофосфита натрия в электролите**

**Fig. 5. Dependence of the microhardness of as-deposited (1) and heat treated (2) *Ni-W* and *Ni-W-P* coatings on the concentration of sodium hypophosphite in the electrolyte**

Таким образом, исследовано влияние добавки гипофосфита натрия к электролиту для осаждения сплава *Ni-W* на состав получаемых покрытий, их морфологию, структуру и микротвердость. Показана антибатная зависимость содержания вольфрама и фосфора в сплавах *Ni-W* и *Ni-W-P* от концентрации гипофосфита натрия в электролите. Включение фосфора в покрытия меняет их морфологию и структуру. Свежесоздаваемые сплавы *Ni-W* и *Ni-W-P* имеют нанокристаллическое строение, а их термообработка способствует укрупнению размеров кристаллитов никеля и существенно увеличивает микротвердость – до 8,8 ГПа.

### Литература

1. Кузнецов В.В., Павлов М.Р., Чепелева С.А., Кудрявцев В.Н. Влияние концентрации ионов аммония и цитрат-ионов на кинетику катодных реакций при электроосаждении сплава никель-молибден // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 83-90.
2. Павлова Н.В., Нанда Ту, Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н. Электроосаждение сплавов *Ni-Mo* и *Ni-W* из аммиачно-цитратных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2008. – Т. 16, № 4. – С. 22-29.
3. Haseeb A.S.M.A., Albers U., Bade K. Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films // Wear. – 2008. – V. 264, № 1. – P. 106-112.
4. Kung-Hsu H., Yun-Feng C., Sha-Ming C., Chia-Hua C. The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size *Ni-W* alloy coatings // Thin Solid Films. – 2010. – V. 518, № 24. – P. 7535-7540.
5. Sassi W., Dhoubi L., Bercot P., Rezrazi M., Triki E. Effect of pyridine on the electrocrystallization and corrosion behavior of *Ni-W* alloy coated from citrate-ammonia media // Applied Surface Science. – 2012. – V. 263. – P. 373-381.
6. Tsyntsar N., Cesiulis H., Donten M., Sort J., Pellicer E., Podlaha-Murphy E.J. Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2012. – V. 48. – P. 491-520.
7. Дровосек А.Б., Крутских В.М., Ива-



нов М.В., Алиев А.Д. Электроосаждение сплава Ni–W из электролита с яблочной кислотой // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – № 2. – С. 65-69.

8. Hu Y.J., Wang T.X., Meng J.L., Rao Q.Y. Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–W–P on aluminium alloy // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – V. 201. – P. 988-992.

9. Palaniappa M., Seshadri S.K. Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings // *Wear*. – 2008. – V. 265. – P. 735-740.

10. Hamdy A.S., Shoeib M.A., Hady H., Abdel Salam O.F. Corrosion behavior of electroless Ni–P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution // *Surface & Coatings Technology*. – 2007. – V. 202. – P. 162-171.

11. Zhou H.-H., Liao Z.-W., Fang C.-X., Li H.-X., Feng B., Xu S., Cao G.-F., Kuang Y.-F. Pulse electroplating of Ni–W–P coating and its anti-corrosion performance // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. – 2018. – V. 28. – P. 88-95.

12. de Lima-Neto P., da Silva G.P., Correia A.N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni–W–P amorphous electrocoatings // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – P. 4928-4933.

13. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. Гальванотехника: Справ. Изд. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

### Reference

1. Kuznecov, V. V., Pavlov, M. R., Chepeleva, S. A., and Kudryavcev, V. N. (2005). Effect of ammonium ion and citrate ion concentration on the kinetics of cathodic reactions during electrodeposition of nickel-molybdenum alloy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 41(1), 83-90.

2. Pavlova, N. V., Nanda, Tu, Pavlov, M. R., and Kudryavcev, V. N. (2008). Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-W alloys from ammonia-citrate electrolytes]. *Electroplating & surface treatment*, 16(4), 22-29.

3. Haseeb, A. S. M. A., Albers, U., and Bade, K. (2008). Friction and wear characteristics of electrodeposited nanocrystalline nickel-tungsten alloy films. *Wear*, 264(1), 106-112.

4. Kung-Hsu, H., Yun-Feng, C., Sha-Ming, C., and Chia-Hua, C. (2010). The heat treatment effect on the structure and mechanical properties of electrodeposited nano grain size Ni–W alloy coatings. *Thin Solid Films*, 518(24), 7535-7540.

5. Sassi, W., Dhouibi, L., Bercot, P., Rezrazi, M., and Triki, E. (2012). Effect of pyridine on the electrocrystallization and corrosion behavior of Ni–W alloy coated from citrate–ammonia media. *Applied Surface Science*, 263, 373-381.

6. Tsyntsar, N., Cesulius, H., Donten, M., Sort, J., Pellicer, E., and Podlaha-Murphy, E.J. (2012). Modern trends in tungsten alloys electrodeposition with iron group metals. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 48, 491-520.

7. Drovosekov, A. B., Krutskikh, V. M., Ivanov, M. V., and Aliyev, A. D. (2016). Electrodeposition of Ni-W alloy from electrolyte with malic acid. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 65-69.

8. Hu, Y. J., Wang, T. X., Meng, J. L., and Rao, Q. Y. (2006). Structure and phase transformation behaviour of electroless Ni–W–P on aluminium alloy. *Surface & Coatings Technology*, 201, 988-992.

9. Palaniappa, M., and Seshadri, S. K. (2008). Friction and wear behavior of electroless Ni–P and Ni–W–P alloy coatings. *Wear*, 265, 735-740.

10. Hamdy, A. S., Shoeib, M. A., Hady, H., and Abdel Salam, O. F. (2007). Corrosion behavior of electroless Ni–P alloy coatings containing tungsten or nano-scattered alumina composite in 3.5% NaCl solution. *Surface & Coatings Technology - Surface & Coatings Technology*, 202, 162-171.

11. Zhou, H.-H., Liao, Z.-W., Fang, C.-X., Li, H.-X., Feng, B., and Xu, S., et. al. (2018). Pulse electroplating of Ni–W–P coating and its anti-corrosion performance. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28, 88-95.

12. de Lima-Neto, P., da Silva, G. P., and Correia, A. N. (2006). A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni–W–P amorphous electrocoatings. *Electrochimica Acta*, 51, 4928-4933.

13. Azhogin, F. F., Belen'kij, M. A., and Gall' I. E. et al. (1987). *Electroplating*. Moscow: Metallurgiya.



**Информация об авторах**

**Адилова Сабина Сахировна**, студент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева), г. Москва, Российская Федерация

**Дровосеков Андрей Борисович**, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

**Алиев Али Джавад оглы**, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

**Ширяев Андрей Альбертович**, д.х.н., ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

**Information about authors**

**Sabina S. Adilova**, student, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology (MUCTR), Moscow, Russian Federation

**Andrey B. Drovosekov**, Ph.D. in Chemistry, senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

**Ali D. Aliev**, Ph.D. in Physics and Mathematics, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

**Andrey A. Shiryaev**, Doctor of Chemistry, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

И.Е. Шпак, Л.Н. Олышанская

## 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.



doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-8.

## Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий $Zn-Al_2O_3$ и Zn-политетрафторэтилен

И.Г. Ботрякова, А.Д. Алиев, Н.А. Поляков✉

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, к. 4  
e-mail: grottopna@mail.ru

**Аннотация.** В работе изучено влияние добавок оксида алюминия и политетрафторэтилена, имеющих соответственно гидрофильную и гидрофобную поверхности, на морфологию и химический состав цинковых покрытий из кислых электролитов. Включение гидрофобных частиц политетрафторэтилена в цинковые покрытия из кислых электролитов цинкования в отсутствие каких-либо поверхностно-активных веществ более облегчено, чем гидрофильных частиц оксида алюминия различной дисперсности и фазового состава. Формирование композиционных электрохимических покрытий  $Zn-Al_2O_3$  и Zn-политетрафторэтилен определяется состоянием поверхности растущего осадка цинка – его сравнительной гидрофобностью, облегчающей адгезию гидрофобных частиц политетрафторэтилена. Введение в электролит частиц оксида алюминия принципиально не изменяет общего характера морфологии поверхности осадков цинка. Однако по всей поверхности покрытий фиксируется сравнительно большое количество включений агрегатов нанодисперсных частиц оксида алюминия. Количество включений оксида алюминия в композиционных покрытиях  $Zn-Al_2O_3$  достигает 5...7 масс.%. Поверхность осадков Zn-политетрафторэтилен представлена глобулами. Общее содержание политетрафторэтилена в полученных композиционных покрытиях достигает 30 масс.%. В таких покрытиях обнаружено повышенное содержание кислорода, что, возможно, объясняется образованием сравнительно большего количества поверхностного оксида цинка на фоне существенного развития морфологии поверхности осадков.

**Ключевые слова:** цинковые покрытия, композиционные электрохимические покрытия, морфология.

**Для цитирования:** Ботрякова И.Г., Алиев А.Д., Поляков Н.А. Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий  $Zn-Al_2O_3$  и Zn-политетрафторэтилен // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 1. – С. 59-63. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-8.

Статья получена: 20.01.2020, опубликована: 01.03.2020.

## Morphology and chemical composition of composite electrochemical coatings $Zn-Al_2O_3$ and Zn-PTFE

I.G. Botryakova, A.D. Aliev, N.A. Polyakov✉

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,  
31/4, Leninskiy pr., Moscow, 119071, Russian Federation  
e-mail: grottopna@mail.ru

**Abstract.** The effect is studied of addition of hydrophilic aluminum oxide and hydrophobic polytetrafluoroethylene on the morphology and chemical composition of zinc coatings from acidic electrolytes. Inclusion of hydrophobic polytetrafluoroethylene particles into zinc coatings from acidic zinc electrolytes in the absence of any surfactants is more facilitated than that of hydrophilic aluminum oxide particles of various dispersion and phase composition. The formation of composite electrochemical  $Zn-Al_2O_3$  and Zn-polytetrafluoroethylene coatings is determined by the state of the surface of the growing zinc deposit (its comparative hydrophobicity) that facilitates the adhesion of hydrophobic polytetrafluoroethylene particles. Addition of aluminum oxide particles into the electrolyte causes no fundamental changes in the overall surface morphology of the zinc deposits. However, a relatively large number of inclusions of aggregates of nanosized aluminum oxide particles are observed over the entire coating surface. The concentration of aluminum oxide inclusions in  $Zn-Al_2O_3$  composite coatings reaches 5...7 wt.%. The surface of Zn-polytetrafluoroethylene deposit is represented by globules. The total polytetrafluoroethylene content in the obtained composite coatings reaches 30 wt.%. An increased oxygen content is found in such coatings. It is probably explained by formation of a relatively larger amount of surface zinc oxide due to the significant development of the surface morphology of the deposits.

**Keywords:** zinc coatings, composite electrochemical coatings, morphology.

**For citation:** Botryakova, I. G., Aliev, A. D., Polyakov, N. A. (2020). Morphology and chemical composition of composite electrochemical coatings  $Zn-Al_2O_3$  and Zn-PTFE. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(1), 59-63. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-8.

Received: January 20, 2020. Published: March 01, 2020.

## Введение

Изменение функциональных свойств гальванических покрытий путем соосаждения дисперсной фазы и металлической матрицы по-прежнему является одним из наиболее перспективных путей. Несмотря на то, что наибольшее число работ в области получения композиционных электрохимических покрытий направлено на повышение износостойкости и твердости электролитических осадков, в первую очередь, на основе никеля и хрома, а также серебра и золота, что достаточно полно описано в ряде работ [1-3], покрытия такого рода могут обладать и иными улучшенными свойствами [4]. В частности, соосаждение инертных дисперсных частиц керамики: оксидов, карбидов, нитридов и т.п., может приводить к увеличению коррозионной стойкости покрытий, как за счет уменьшения «чистой» поверхности металла-матрицы, так и за счет лучшей пассивации композиционного покрытия.

Например, по данным работы [5], включение в осадки цинка нанодисперсных частиц оксида титана и вольфрама приводит к улучшению как коррозионной стойкости самих композиционных покрытий  $Zn-TiO_2$  и  $Zn-WO_3$ , так и их защитной способности по отношению к стали.

В работе [6] исследовали возможность соосаждения цинка с полимерной фазой на основе полипропиленоксида и полиэтиленоксида. Полученные результаты показали, что при сравнительно небольшом содержании полимера в осадке ~0,1 масс.% можно ожидать существенного улучшения коррозионной стойкости и защитной способности композиционного покрытия.

Электроосаждение металлической матрицы с полимерной фазой, т.е. получение металлополимерных покрытий, представляет самостоятельный фундаментальный интерес. Получение таких покрытий возможно как при электроосаждении из электролитов-суспензий с какими-либо высокодисперсными частицами, например, политетрафторэтилена [7, 8], так и при одновременном электровосстановлении металла и электрополимеризации некоторых добавок водорастворимых мономеров [9, 10].

Известно, что на формирование композиционных электрохимических покрытий, сре-

ди ряда других факторов, влияет гидрофобность/гидрофильность дисперсных частиц и растущей поверхности осадка [3], определяющих адгезию частиц к катоду в начальный период зарастивания последних металлом матрицы. На растущей поверхности цинка из кислых электролитов в отсутствие добавок поверхностно-активных веществ не следует, по-видимому, ожидать образования каких-либо гидрофилизирующих пленок. В связи с этим, в работе представляло интерес изучение влияния добавок оксида алюминия и политетрафторэтилена, имеющих соответственно гидрофильную и гидрофобную поверхности, на морфологию и химический состав цинковых покрытий из кислых электролитов.

## Методики эксперимента

Электроосаждение цинковых покрытий проводили на образцы из медной фольги площадью 2 см<sup>2</sup> из кислого раствора цинкования следующего состава (г/л):  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  – 250,  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  – 80,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  – 40, в который в качестве дисперсной фазы вводили смесь нано- и крупнодисперсных частиц  $Al_2O_3$ , ~40 нм и 10 мкм соответственно в количестве до 30 г/л в соотношении 1:2, либо фторопласт-4Д в виде водной суспензии (ТУ 6-05-1246-81) в количестве 100 мл/л. Нанодисперсные частицы оксида алюминия представляли собой смесь  $\beta-Al_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$  фаз, крупнодисперсные –  $\alpha-Al_2O_3$ . Для поддержания частиц во взвешенном состоянии применяли перемешивание с помощью магнитной мешалки, а в случае применения нанодисперсных частиц – и периодическое ультразвуковое воздействие. pH электролита поддерживали в области 3,5...4,0.

Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и реактивы марок хч или чда. Медную фольгу перед нанесением последовательно травили в 50%  $HNO_3$  и активировали в 10%  $HCl$ .

Электролиз проводили при температуре 20...25 °С и катодной плотности тока 10...40 А/дм<sup>2</sup> в электролизерах объемом 0,2...0,5 л.

Морфологию поверхности исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSMU3 с анализатором WINEDS.

Химический состав осадков оценивали



методом локального энергодисперсионного анализа.

### Результаты и их обсуждение

Кислый раствор цинкования, который был использован в работе, позволяет получать компактные матовые цинковые покрытия. Морфология осадков представлена характерными для таких электролитов слоистыми структурами (рис. 1).

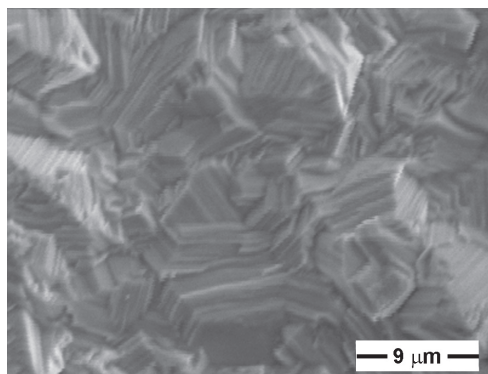
Введение в электролит частиц оксида алюминия принципиально не изменяет общего характера морфологии поверхности осадков цинка (рис. 2). Однако по всей поверхности покрытий фиксируется сравнительно большое количество участков светлого контраста размером до ~1 мкм, хорошо заметных на рис. 2а и соответствующих, по-видимому, включениям агрегатов нанодисперсных частиц оксида алюминия. Причем на изображениях поверхности осадков включений крупнодисперсных частиц оксида алюминия в заметном количестве не на-

блюдали, что, по всей видимости, связано с их меньшей частичной концентрацией.

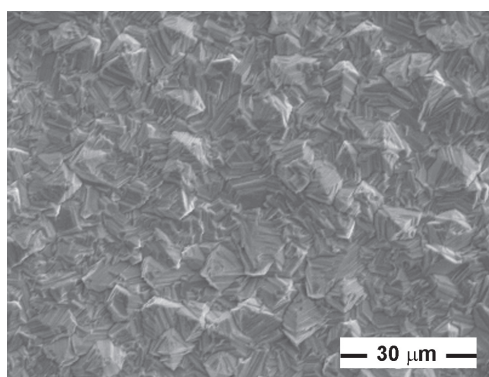
Оценка химического состава цинковых покрытий из электролита с добавкой дисперсных частиц  $Al_2O_3$  с помощью локального энергодисперсионного анализа показывает наличие в составе осадков сравнительно высокого содержания реперных элементов  $Al$  и  $O$  (табл. 1). Количество включений оксида алюминия в композиционных покрытиях  $Zn-Al_2O_3$  достигает 5...7 масс. %.

Внешний вид осадков  $Zn-Al_2O_3$  мало отличается от цинковых покрытий без частиц, покрытия матовые, светло-серые.

Совершенно иной морфологией обладают цинковые покрытия, полученные из электролита с добавкой политетрафторэтилена (рис. 3). Поверхность осадков представлена глобулами, представляющими собой переплетение нитевидных образо-



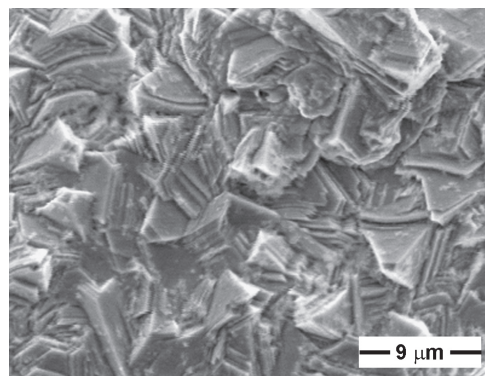
a



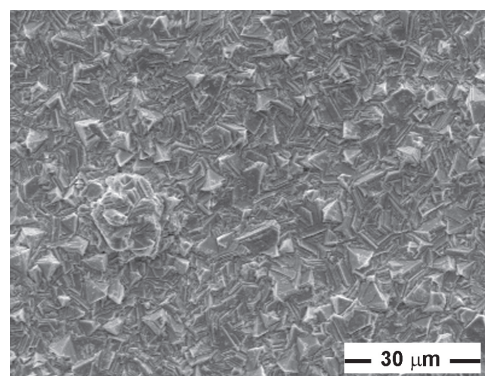
b

Рис. 1. Морфология осадка цинка: x3000 (a), x1000 (b)

Fig. 1. Morphology of zinc deposits: x3000 (a), x1000 (b)



a



b

Рис. 2. Морфология композиционного электрохимического покрытия  $Zn-Al_2O_3$ : x3000 (a), x1000 (b)

Fig. 2. Morphology of composite electrochemical coating  $Zn-Al_2O_3$ : x3000 (a), x1000 (b)

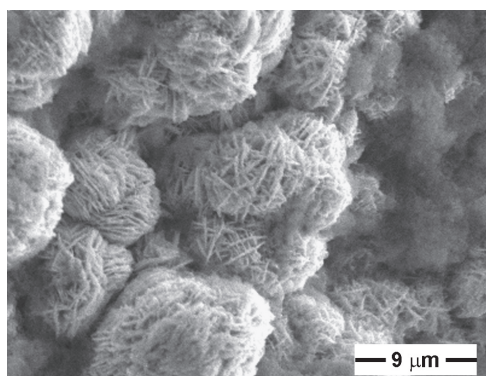
**Таблица 1. Химический состав композиционных покрытий  $Zn-Al_2O_3$**

**Table 1. The chemical composition of composite coatings  $Zn-Al_2O_3$**

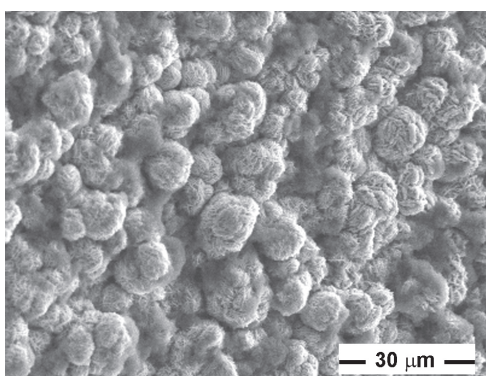
Элемент / Element	Содержание / Concentration	
	ат.% / at. %	масс.% / wt. %
Zn	80,2	93,4
Al	5,3	2,5
O	14,5	4,1

ваний, что отчетливо видно при большем увеличении (рис. 3а). Причем такая высококоразвитая поверхность, имеющая нано- и микрошероховатость, вероятно, и обеспечивает темно-серый, вплоть до черного, цвет покрытий.

Характерный химический состав осадков цинка из электролита с добавкой поли-



**а**



**б**

**Рис. 3. Морфология композиционного электрохимического покрытия  $Zn$ -политетрафторэтилен: x3000 (а), x1000 (б)**

**Fig. 3. Morphology of composite electrochemical coating  $Zn$ -PTFE: x3000 (a), x1000 (b)**

**Таблица 2. Химический состав композиционных покрытий  $Zn$ -политетрафторэтилен**

**Table 2. The chemical composition of composite coatings  $Zn$ -PTFE**

Элемент / Element	Содержание / Concentration	
	ат.% / at. %	масс.% / wt. %
Zn	33,3	67,8
F	29,0	17,2
C	29,7	11,0
O	8,0	4,0

тетрафторэтилена представлен в табл. 2. В первую очередь следует отметить значительную концентрацию в них реперных элементов  $F$  и  $C$ . Оценочное общее содержание политетрафторэтилена в полученных композиционных покрытиях достигает 30 масс.%. Еще одной отличительной особенностью данных покрытий является повышенное содержание кислорода в их составе, что, возможно, объясняется образованием сравнительно большего количества поверхностного оксида цинка на фоне существенного развития морфологии поверхности осадков.

Таким образом, включение гидрофобных частиц политетрафторэтилена в цинковые покрытия из кислых электролитов цинкования в отсутствие каких-либо поверхностно-активных веществ более облегчено, чем гидрофильных частиц оксида алюминия различной дисперсности и фазового состава. По-видимому, формирование композиционных электрохимических покрытий  $Zn-Al_2O_3$  и  $Zn$ -политетрафторэтилен в данном случае во многом определяется состоянием поверхности растущего осадка цинка, а именно, его сравнительной гидрофобностью, облегчающей адгезию гидрофобных частиц политетрафторэтилена.

### Литература

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. – М.: Химия, 1983. – 304 с.
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – К.: Техніка, 1986. – 200 с.
3. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 240 с.

4. Walsh, F.C., Wang, S., Zhou, N. The Electrodeposition of Composite Coatings: Diversity, Applications and Challenges // Current Opinion in Electrochemistry. – 2020. doi:10.1016/j.coelec.2020.01.011.

5. Erten, Ü., Ünal, H.İ., Zor, S. et al. Structural and electrochemical characterization of Zn–TiO<sub>2</sub> and Zn–WO<sub>3</sub> nanocomposite coatings electrodeposited on St 37 steel // J. Appl. Electrochem. – 2015. – V. 45 – P. 991–1003.

6. Boshkov, N., Boshkova, N. Application of PEO75PPO30PEO75 stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings // Transactions of the IMF. – 2017. – V. 95, Iss. 6. – P. 316–320.

7. Berçot, P., Peña-Muñoz, E., & Pagetti, J. Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation // Surface and Coatings Technology. – 2002. – V.157, Iss. 2-3. – P. 282–289.

8. Guo, Z., Xu, R., Zhu, X. Studies on the wear resistance and the structure of electrodeposited RE–Ni–W–P–SiC–PTFE composite materials // Surface and Coatings Technology. – 2004. V. 187, Iss. 2-3. – P. 141–145.

9. Дуран Дельгадо О.А., Скибина Л.М. Влияние индола на кинетику электроосаждения и морфологию кадмиевых и никелевых покрытий // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 3. – С. 46–55.

10. Ветлугин Н.А., Графов О.Ю., Поляков Н.А. Влияние капролактама на процесс электроосаждения и свойства покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – № 3. – С. 63–71.

### References

1. Saifullin, R. S. (1983). *Inorganic Composite Materials*. Moscow: Khimiya.

2. Antropov, L. I., Lebedinskii Yu. N. (1986). *Composite electrochemical coatings and materials*. Kiyev: Technika.

3. Guryanov, G. V. (1985). *Electrodeposition of wear resistant compositions*. Kishinev: Shtiintsa.

4. Walsh, F. C., Wang, S., & Zhou, N. (2020). *The Electrodeposition of Composite Coatings: Diversity, Applications and Challenges*. *Current Opinion in Electrochemistry*. doi:10.1016/j.coelec.2020.01.011.

5. Erten, Ü., Ünal, H. ., Zor, S. et al. (2015) Structural and electrochemical characterization of Zn–TiO<sub>2</sub> and Zn–WO<sub>3</sub> nanocomposite coatings electrodeposited on St 37 steel. *J. Appl. Electrochem* (45,) 991–1003. doi: 10.1007/s10800-015-0865-5.

6. Boshkov, N., & Boshkova, N. (2017). Application of PEO75PPO30PEO75 stabilised polymeric micelles for improved corrosion resistance of composite zinc coatings. *Transactions of the IMF*, 95(6), 316–320. doi: 10.1080/00202967.2017.1342460.

7. Berçot, P., Peña-Muñoz, E., & Pagetti, J. (2002). Electrolytic composite Ni–PTFE coatings: an adaptation of Guglielmi's model for the phenomena of incorporation. *Surface and Coatings Technology*, 157(2-3), 282–289. doi: 10.1016/s0257-8972(02)00180-9.

8. Guo, Z., Xu, R., & Zhu, X. (2004). Studies on the wear resistance and the structure of electrodeposited RE–Ni–W–P–SiC–PTFE composite materials. *Surface and Coatings Technology*, 187(2-3), 141–145. doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.034.

9. Duran Delgado O. A., Skibina L. M. (2019). The effect of indole on kinetics of electrodeposition and morphology of cadmium and nickel coatings. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(3), 46–55. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.93.3-6.

10. Vetlugin, N. A., Grafov, O. Yu., Polyakov, N. A. (2016). Effects of Caprolactam on the Process of Electrodeposition and Properties of Coatings from Sulfate-Oxalate Cr(III) Solutions. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (81), 63–71.

### Информация об авторах

**Ботрякова Инна Геннадьевна**, к.х.н., старший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Алиев Али Джавад оглы**, к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

**Поляков Николай Анатольевич** к.х.н., заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

### Information about authors

**Inna G. Botryakova**, Ph.D. in Chemistry, senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

**Ali D. Aliev**, Ph.D. in Physics and Mathematics, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

**Nikolay A. Polyakov**, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation





## **СЕРТИФИКАЦИЯ**

### **СЕРТИФИКАТЫ И ПАСПОРТА БЕЗОПАСНОСТИ, ВЫДАННЫЕ ЦЕНТРАЛЬНЫМ НИИ КОРРОЗИИ И СЕРТИФИКАЦИИ В I КВАРТАЛЕ 2020 г.**

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты	
ООО «Покров», Московская область, г. Химки	Модульные теплоизоляционные изделия (МТИ (тип МТИ-Ф, МТИ-С, МТИ-М, МТИ-А))
ООО «СахаЭнергомашстрой», г. Якутск	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «СахаЭнергомашстрой», г. Якутск	Скорлупы из ППУ для теплоизоляции стальных труб
ООО «2С», Республика Башкортостан, г. Октябрьский	Реагент 2С-Демолит
ООО «2С», Республика Башкортостан, г. Октябрьский	Реагент 2С-СПС (марок «2С-СПСк», «2С-СПСу», «2С-СПСв»)
ООО «Полимер-Л», Липецкая область, Хлевенский район, с. Хлевное	Муфты термоусаживающиеся «ПОЛИМЕР»
АО «СамараНефтегаз», г. Самара	Кислотный состав для обработки призабойной зоны терригенного пласта – «ТКС» (марки А 2000, А 5000, Б 2000, Б 5000, С 2000, С 5000, Д 2000, Д 5000)
ООО «ТПС-Сервис Трейдинг», г. Москва	Лимонная кислота моногидрат
ООО «ТПС-Сервис Трейдинг», г. Москва	Цитрат натрия
ООО «Производственная фирма «СТИС», г. Нижний Новгород	Рукав санирующий для трубопроводов марки СОТ-У-Т
Паспорта безопасности	
АО «СамараНефтегаз», г. Самара	Кислотный состав для обработки призабойной зоны терригенного пласта – «ТКС» (марки А 2000, А 5000, Б 2000, Б 5000, С 2000, С 5000, Д 2000, Д 5000)