

# ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

**Т. 28 № 2  
2023**

**THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION Vol.28. Iss.2**

**ЦНИИКС**



Центральный НИИ  
Коррозии и сертификации

Автономная некоммерческая организация

**“Центральный научно-исследовательский институт  
коррозии и сертификации”**

- ✓ **Испытания и сертификация продукции и материалов для топливно-энергетической, газовой, строительной, химической и других отраслей промышленности:**
  - санитарные разрешения;
  - сертификаты соответствия;
  - пожарные сертификаты;
  - паспорта экологической безопасности;
  - разработка и утверждение Планов ликвидации аварийных ситуаций;
  - разработка и регистрация ТУ;
  - проведение сертификационных испытаний
  - проведение испытаний, обследований, экспертиз с выдачей заключения.
- ✓ **Проведение исследовательских работ в области коррозии, электрохимии и материаловедения:**
  - автоклавные коррозионные и коррозионно-механические испытания и исследования материалов в водных и газовых средах ( $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) при температурах до 320 °С и давлениях до 160 атм любой продолжительности;
  - количественное экспресс-определение коррозионных показателей металлов, сплавов, покрытий, конструкционных материалов в водных, технологических средах, грунтах и атмосфере, в лабораторных, производственных и натуральных условиях с использованием портативных высокочувствительных приборов и оригинальных методик;
  - определение коррозионности водно-органических охлаждающих жидкостей;
  - коррозионный мониторинг систем кондиционирования воздуха, тепло-водоснабжения в лабораторных и эксплуатационных условиях;
  - определение эффективности средств противокоррозионной защиты конструкционных материалов.
- ✓ **Услуги в области охраны интеллектуальной собственности и авторского права:**
  - регистрация товарных знаков;
  - регистрация промышленных образцов;
  - регистрация изобретений;
  - авторское право.
- ✓ **Разработка, выбор оптимальных технологий, поставка материалов для противокоррозионной защиты продукции машиностроения и производственных объектов:**
  - ингибиторов коррозии: летучих, для водных сред, кислотного травления, моющих, дезинфицирующих, пассивирующих составов, изолирующих покрытий, автоконсервантов, преобразователей ржавчины;
  - систем защитных лакокрасочных покрытий для металлоконструкций, находящихся в любом состоянии, при необходимости исключая абразивоструйную обработку путем использования ингибирующих грунтовок;
  - коррозионное обследование, производство противокоррозионных работ на промышленных объектах;
  - технологический аудит.

**АНО «ЦНИИКС»**

**Россия, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29 стр. 2**

**Тел.: 8-985-776-10-21**

**E-mail: [cartec-com@mail.ru](mailto:cartec-com@mail.ru)**

**[www.cartec-com.ru](http://www.cartec-com.ru)**



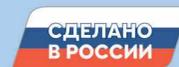
## КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Компания «Химсервис» уже более 25 лет разрабатывает и производит оборудование для катодной защиты от коррозии подземных трубопроводов и резервуаров, а также металлоконструкций морских сооружений.

Продукция компании «Химсервис» выпускается под торговой маркой **МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**. На сегодняшний день предприятие производит более 50 наименований продукции для систем ЭХЗ и диагностики подземных трубопроводов.

Анодные заземлители Менделеевец®, контрольно-измерительные пункты, электроды сравнения, датчики коррозии и другое оборудование надёжно работают на объектах нефтегазовой отрасли и жилищно-коммунального хозяйства.

Компания «Химсервис» уделяет основное внимание качеству продукции и стремится к максимальной локализации всего цикла производства.



Продукция сертифицирована по требованиям ЕАЭС, СДС ИНТЕРГАЗСЕРТ, ГАЗСЕРТ, ПАО «Транснефть» и имеет подтверждение Минпромторга РФ о производстве продукции на территории России.



Прибор для припайки кабельных выводов ПКВ «Менделеевец». Надёжный контакт с малым сопротивлением



Регистратор ИР-2М с возможностью измерения поляризационного потенциала



Инновационная продукция – магнетитовые аноды

Полный цикл производства анодов, включая цех литья магнетита

**МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**  
ЗАРЕГИСТРИРОВАННАЯ ТОРГОВАЯ МАРКА

[www.химсервис.com](http://www.химсервис.com)



КАТОДНАЯ ЗАЩИТА  
ОТ КОРРОЗИИ

8 (800) 201-44-77  
[op@ch-s.ru](mailto:op@ch-s.ru)



### **Уважаемые коллеги!**

Наш журнал Практика противокоррозионной защиты старается учитывать пожелания своих читателей и авторов и идти в ногу со временем. С начала этого года мы плавно меняем редакционную политику в отношении электронной версии журнала, поскольку понимаем, что такой формат уже не будущее, а настоящее. На данный момент сайт и электронная версия журнала переведены на новую, более современную платформу, которая не только более удобна и информативна, но также предполагает подачу рукописей и их рецензирование через систему электронной редакции. Причем, в ближайшее время весь процесс работы с рукописями будет переведен на работу через электронную редакцию на платформе журнала. Таким образом, авторы будут всегда видеть, на какой стадии находится их рукопись, а читателям электронной версии будет удобнее работать с содержанием номеров и быстрее получать новые выпуски журнала.

В настоящий момент вход на платформу журнала возможен по двум адресам: <http://www.corrosion-protection.ru> и <https://corrosionprotection.elpub.ru>.

Кроме того, редакция журнала приняла решение об открытии свободного доступа к архивам номеров до 2021 года, включительно, как на платформе журнала, так и на сайте электронной библиотеки eLIBRARY.RU. На более поздние и текущие выпуски электронной версии журнала можно оформить подписку, стоимость которой, кстати, тоже была снижена.

Надеемся, что эти изменения помогут нашим читателям и авторам в их профессиональной деятельности.

Редакция журнала



**ПРАКТИКА  
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

Том 28 № 2 2023 г.

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

Выходит 4 раза в год  
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса  
России»  
– индекс 87750, 88009

Учредитель  
ООО «КАРТЭК»

Издатель  
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом  
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777  
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:  
Москва, Ленинский проспект,  
дом 29, стр. 2  
Почтовый адрес:  
119071 г. Москва, а/я 64  
Тел. (985) 776-10-21  
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 имени А.Н. Фрумкина  
РАН, г. Москва, Российская Федерация

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Заведующая редакцией**  
**АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна**, кандидат технических наук,  
ООО «КАРТЭК»

**Выпускающий редактор**  
**НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна**

**Технический редактор**  
**ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич**



**THEORY AND PRACTICE OF  
CORROSION PROTECTION**

**Volume 28 Issue 2 2023**

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

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

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

**Founder  
CARTEC, LLC**

**Publisher  
CARTEC, LLC**

Registered by Press Committee of the  
Russian Federation

License No. 015777  
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:  
build. 2, 29, Leninskii av.,  
Moscow, Russian Federation  
Postal address:  
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian  
Federation  
Tel.: +7(985) 776-10-21  
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, Frumkin Institute of Physical Chemistry and  
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian  
Federation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**Managing Editor**

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

**Copy Editor**

**Ekaterina N. NARKEVICH**

**Setting and Design**

**Vycheslav G. GLUKHOV**



**В номере:**

**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ**

В.А. Брыксина, Л.Е. Цыганкова, О.В. Алехина, Н.А. Курьято

Противокоррозионная защита стали Дротаверином в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$ ..... 7

А.К. Кутуков, А.А. Сергеечев, В.В. Гапонова

Повышение коррозионной стойкости низколегированных конструкционных сталей импульсно-плазменной обработкой..... 17

В.М. Аббасов, Ф.Х. Алиева, Г.Ф. Мамедова, Д.Б. Агамалиева, С.Ф. Джаббарлы, Л.Н. Гусейнова

Моноамиды малоновой кислоты как эффективные бактерицид-ингибиторы..... 22

М.Л. Костерина

Влияние параметров микродугового оксидирования магниевого сплава AZ91D на свойства и толщину покрытия (Обзор статей, опубликованных в китайских журналах)..... 28

**ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

А.В. Рябова

Стеклоэмалевые покрытия для защиты от коррозии оборудования и трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$ ..... 43

**РЕКЛАМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

Д.Э. Дрындрожик, С.И. Бойко

Инновационные подходы защиты трубопроводов от коррозии внутренней стенки способом знакопеременной поляризации..... 52

**СЕРТИФИКАЦИЯ**..... 59

**ВНИМАНИЮ АВТОРОВ**

Информация по подготовке статей размещена на сайте:

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

Редакция журнала не несет ответственность за достоверность информации рекламных материалов



**Contents:**

**MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION**

V.A. Bryksina, L.E. Tsygankova, O.V. Alekhina, N.A. Kur'yato

**Anticorrosive protection of steel with Drotaverine in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution..... 7**

A.K. Kutukov, A.A. Sergeechev, V.V. Gaponova

**Improving the corrosion resistance of low-alloy structural steels by pulsed plasma treatment..... 17**

V.M. Abbasov, F.Kh. Alieva, G.F. Mammadova, D.B. Agamalieva, S.F. Jabbarly, L.N. Huseynova

**Malonic acid monoamides as effective bactericide inhibitors..... 22**

M.L. Kosterina

**Micro-arc oxidation parameters effects on properties and thickness of coatings on AZ91D magnesium alloy (Review of articles published in Chinese journals)..... 28**

**PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION**

A.V. Ryabova

**Glass enamel coatings for transmission protection of equipment and pipelines in oil and fluid environments with a high content of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub>..... 43**

**PROMOTIONAL MATERIALS**

D.E. Dryndrozhik, S.I. Boyko

**Innovative approaches to protecting pipelines from corrosion of the inner wall by alternating polarization method..... 52**

**SERTIFICATION..... 59**

**ATTENTION TO AUTHORS**

Information on the preparation of articles is posted on the website:  
<http://www.corrosion-protection.ru>.

The editorial board of the journal is not responsible for the accuracy of the information of advertising materials



### *Уважаемые коллеги!*

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

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

Стоимость годовой подписки печатной версии – 6600 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость годовой подписки электронной версии журнала – 7200 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (985) 776-10-21.

## **ВНИМАНИЮ АВТОРОВ**

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



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-1

**Противокоррозионная защита стали Дротаверином  
в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$**

**В.А. Брыксина<sup>1✉</sup>, Л.Е. Цыганкова<sup>1</sup>, О.В. Алехина<sup>1</sup>, Н.А. Курьято<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина,  
РФ, 392008, г. Тамбов, Комсомольская площадь, д. 5

<sup>2</sup>Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов  
в сельском хозяйстве,  
РФ, 392022, г. Тамбов, пер. Ново-Рубежный, д. 28

*e-mail: victoria\_98.bryksina@mail.ru*

**Аннотация.** Известно, что наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения. Основными минусами их применения служит высокая стоимость, а также тот факт, что по своей природе они могут быть токсичными. Вследствие этого возникла потребность в поиске новых безопасных, дешевых и эффективных ингибиторов коррозии. В данный список можно включить лекарственные препараты, которые могут выступать потенциальными ингибиторами вследствие присутствия в их структуре атомов азота, серы и т.п. В работе изучена возможность применения просроченного лекарственного препарата Дротаверина в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5 М  $H_2SO_4$ . Концентрация препарата составляла 20...80 мг/л. Методами гравиметрии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), потенциодинамической поляризации, электрохимической диффузии и импедансной спектроскопии была установлена наиболее эффективная концентрация Дротаверина – 80 мг/л, которой соответствовал защитный эффект 95%. Все исследования проводились при комнатной температуре. Уменьшение емкости двойного электрического слоя в присутствии ингибитора свидетельствует об адсорбции компонентов лекарства на металлической поверхности. Результаты поляризационных измерений показали, что Дротаверин является ингибитором смешанного типа. Анализ состояния металлической поверхности посредством сканирующего электронного микроскопа после воздействия на неё ингибированного раствора позволяет судить о высокой защитной эффективности Дротаверина в наивысшей исследуемой концентрации.

**Ключевые слова:** просроченные лекарственные препараты, углеродистая сталь, коррозия, Дротаверин, защитная эффективность.

**Для цитирования:** Брыксина В.А., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Курьято Н.А. Противокоррозионная защита стали Дротаверином в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 7-16. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-1

*Статья получена 18.03.2023, опубликована 01.06.2023.*

**Anticorrosive protection of steel with Drotaverine in 0,5 M  $H_2SO_4$  solution**

**V.A. Bryksina<sup>1✉</sup>, L.E. Tsygankova<sup>1</sup>, O.V. Alekhina<sup>1</sup>, N.A. Kur'yato<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Derzhavin State University,  
5, Komsomolskaya square, Tambov, 392008, Russian Federation

<sup>2</sup>All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture,  
28, Novo-Rubezhny lane, Tambov, 392022, Russian Federation

*e-mail: victoria\_98.bryksina@mail.ru*

**Abstract.** It is known that organic compounds are the most effective corrosion inhibitors. The main disadvantages of their use are the high cost, as well as the fact that by their nature they can be toxic. As a result there was a need to find new safe, cheap and effective corrosion inhibitors. This list can include drugs that can act as potential inhibitors due to the presence of nitrogen, sulfur, etc. atoms in their structure. The paper examines the possibility of using the expired drug Drotaverine as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M  $H_2SO_4$ . The concentration of the drug was 20...80 mg/l – Gravimetry, scanning electron microscopy (SEM), potentiodynamic polarization, electrochemical diffusion and impedance spectroscopy were used to determine the most effective concentration of Drotaverine – 80 mg/l, which corresponded to a protective effect of 95%. All studies were conducted at room temperature. A decrease in the capacity of the double electric layer in the presence of



an inhibitor indicates the adsorption of the drug components on the metal surface. The results of polarization measurements showed that Drotaverine is a mixed-type inhibitor. Analysis of the state of the metal surface by means of a scanning electron microscope after exposure to an inhibited solution allows us to judge the high protective effectiveness of Drotaverine in the highest concentration under study.

**Keywords:** expired drugs, carbon steel, corrosion, Drotaverine, protective efficiency.

**For citation:** Bryksina, V. A., Tsygankova, L. E., Alekhina, O. V., & Kur'yato, N. A. (2023). Anticorrosive protection of steel with Drotaverine in 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 7-16. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-1

Received March 18, 2023. Published June 01, 2023.

## Введение

Коррозия – неизбежный процесс, разрушающий металлы и сплавы посредством химической и электрохимической реакций с окружающей средой. Металлы и сплавы, применяемые во многих сферах деятельности человека, подвержены различным видам коррозии.

Низкоуглеродистая сталь, широко используемая в качестве конструкционного материала, распространена в химической и нефтехимической промышленности благодаря некоторым выдающимся свойствам, к которым можно отнести механическую прочность и низкую стоимость. Но она проявляет низкую коррозионную стойкость в агрессивных средах, что приводит к высоким экономическим потерям и ограничению её применения [1]. Ежегодно потери от коррозии наносят огромный ущерб экономике и окружающей среде. В ходе исследования, при поддержке NACE International, было установлено, что в 2013 году в США убытки от коррозии составили 2,5 триллионов долларов, что эквивалентно 3,4% мирового валового внутреннего продукта [2]. Из этого следует, что изучение коррозии стали является важной областью исследований, особенно в кислых средах, из-за широкого промышленного применения. Однако потери от коррозии можно уменьшить, используя специальные вещества – ингибиторы коррозии. Ингибиторы должны оцениваться с точки зрения безопасности и воздействия на окружающую среду, поскольку природоохранное законодательство во многих странах ввело строгое регулирование по отношению к токсичности и биоразлагаемости применяемых веществ [3].

Многие органические, неорганические и полимерные соединения успешно применяются в практике противокоррозионной защиты, но всё же не все соответствуют установленным стандартам безопасности.

Описанная проблема приводит к разработке новых ингибиторов, которые наносят минимальный или нулевой ущерб окружающей среде, и они получили название – экологически чистые или "зеленые" ингибиторы коррозии [4].

К "зеленым" ингибиторам относят соединения, имеющие в составе растительные компоненты, которые, в свою очередь, оказывают минимальное негативное воздействие на окружающую среду и обладают антикоррозионными свойствами. В [5] исследована антикоррозионная защита стали в 1 M растворе HCl, содержащем добавки экстракта *Mangifera indica* (200...1000 мг/л). Присутствие многих активных компонентов с ароматическими и кислородсодержащими функциональными группами в экстракте *Mangifera indica* было показано с использованием инфракрасной спектроскопии. Результаты других анализов подтвердили, что с увеличением концентрации экстракта эффективность ингибирования значительно возрастала и достигла максимального значения 92% при концентрации 1000 мг/л после 8 часов экспозиции. Экстракт *Mangifera indica* ведет себя как ингибитор смешанного типа, замедляя как анодные, так и катодные реакции. Авторы отмечают, что адсорбция молекул ингибитора обеспечивает гидрофобизацию поверхности.

Аналогичное исследование было проведено в работе [6], в которой был изучен экстракт *Rollinia occidentalis* в качестве ингибитора коррозии металлов в 1 M растворе HCl. Скорость коррозии стальных образцов после добавления экстракта заметно снижается по мере того, как концентрация увеличивается до 0,4 г/л и уже выше этой концентрации изменения становятся менее заметными. При повышении температуры скорость коррозии, как в присутствии, так и в отсутствие ингибитора возрастает. Торможение процесса ингибирования увеличивается

ется с повышением температуры, что можно объяснить ускорением процессов растворения металла и десорбции молекул ингибитора [7, 8]. Экстракт *Rollinia occidentalis* действует как ингибитор смешанного типа. Подавление коррозии, в основном, достигается за счет физической адсорбции различных соединений экстракта на стальной поверхности. Кроме того, в работе также было успешно протестировано действие двух чистых компонентов, присутствующих в экстракте, а именно: ацетогенинов роллиниастатин-1 и мотилина. Коррозионные испытания в 1 M растворе HCl с концентрацией 0,007 г/л двух выделенных ацетогенинов позволили определить эффективность ингибирования 71,6% для роллиниастатина-1 и 68,9% для мотилина [6].

Тематика исследований, направленная на поиск и изучение «зеленых» аналогов ингибирующих соединений, становится все более актуальной и перспективной. Известно, что наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются органические соединения, молекулы которых содержат ненасыщенные связи, гетероатомы. Многие лекарства с истекшим сроком годности имеют сходную структуру и могут быть использованы в качестве ингибиторов коррозии металлов. Это позволяет использовать их вместо утилизации. Уже более 10 лет такие препараты изучаются в качестве ингибиторов коррозии металлов [10-12].

В [10] гравиметрическим методом была изучена ингибирующая эффективность пяти антибиотиков против коррозии стали в 0,1, 0,01 и 0,001 N растворах  $HNO_3$ , HCl и  $H_2SO_4$ . Авторы отмечают, что защитная эффективность различных антибиотиков колеблется в широких пределах, от 17 до 93%, в зависимости от типа кислоты и ее концентрации. К сожалению, в них не была указана концентрация используемых антибиотиков. Патхак в своей статье [11] описывает более 10 медицинских препаратов, которые применяются в качестве ингибиторов коррозии различных металлов (сталь, алюминий, цинк) в средах серной и соляной кислот. Во всех исследуемых препаратах присутствуют гетероатомы или ароматические кольца. Экспериментальные результаты были получены методами гравиме-

трии, потенциодинамической поляризации, электрохимической импедансной спектроскопии, линейного поляризационного сопротивления. Концентрация различных препаратов варьировалась в пределах 50...900 промилле. Защитный эффект составлял от 75 до 97%. Во всех случаях рассматривается блокировочный механизм действия ингибиторов, хотя кажущаяся энергия активации процесса коррозии значительно изменяется в их присутствии.

Целью данной работы является изучение возможности применения просроченного препарата Дротаверин в качестве ингибитора коррозии углеродистой стали в 0,5 M растворе  $H_2SO_4$ .

### Методика эксперимента

Электрохимические измерения и коррозионные испытания проводились на углеродистой стали Ст3 состава, мас. %: C 0,2; Mn 0,5; Si 0,15; P 0,04; S 0,05; Cr 0,30; Ni 0,20; Cu 0,20; Fe 98,36 в 0,5 M  $H_2SO_4$ .

Серная кислота использовалась категории «химически чистая». Продолжительность гравиметрических экспериментов составляла 24 ч. Образцы из углеродистой стали Ст3 были отполированы до 6 класса чистоты и обезжирены ацетоном перед экспериментами.

В качестве ингибитора использовался просроченный препарат Дротаверин – 1-(3,4-диэтоксibenzиден) – 6,7 – диэтокси – 1,2,3,4 – тетрагидроизохинолин (в виде гидрохлорида) ( $M=397,507$  г/моль). Структурная формула препарата приведена на рис. 1. Концентрация ингибитора варьировалась в диапазоне 20...80 мг/л.

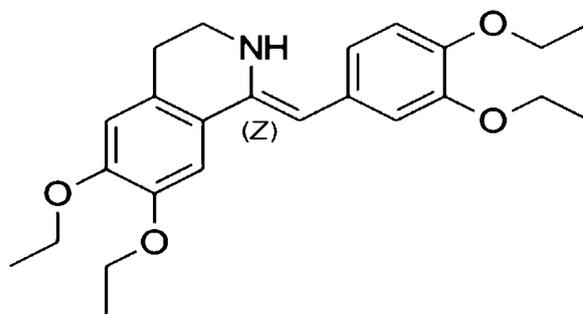


Рис. 1. Структурная формула Дротаверина

Fig. 1. Structural formula of Drotaverine

Электрохимические измерения выполнялись в трехэлектродной пластиковой ячейке после 15 мин выдержки рабочего электрода в растворе. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорид-серебряного электрода и пересчитывали по стандартной водородной шкале. Противозлектрод – гладкая платина.

Потенциодинамические поляризационные измерения проводились с использованием потенциостата IPC-Pro (производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) при скорости сканирования потенциала 0,66 мВ/с.

Спектры импеданса изучались в диапазоне частот ( $\omega/2\pi$ ) 10 кГц...0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ с использованием электрохимического измерительного комплекса фирмы Solartron (Великобритания), состоящего из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Полученные результаты были обработаны по программе ZView 3.0, которая позволяет проводить вычисления для любых эквивалентных схем, содержащих до 20 элементов.

Для обработки экспериментальных данных электрохимического импеданса использована эквивалентная электрическая схема, приведенная на *рис. 2*.

В ней  $R_s$  – сопротивление раствора,  $R_1$  и  $R_2$  – сопротивление переноса заряда анодной и катодной парциальных электродных реакций соответственно,  $C_{dl}$  – емкость двойного электрического слоя,  $C_a$  и  $R_a$  – емкость и сопротивление переноса заряда промежуточных адсорбированных частиц, образую-

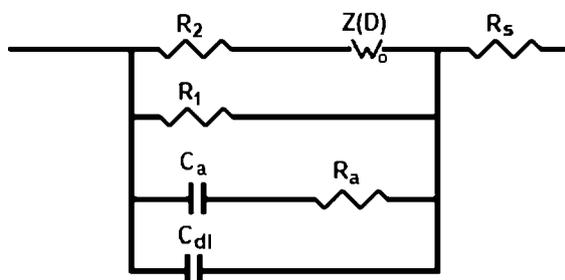


Рис. 2. Эквивалентная схема, имитирующая поведение стального электрода в кислых растворах

Fig. 2. Equivalent circuit simulating the behavior of a steel electrode in acidic solutions

щихся при анодной ионизации, стали,  $Z(d)$  – диффузионный импеданс Варбурга.

Защитный эффект ингибитора рассчитывался по данным гравиметрических испытаний (1) и поляризационных измерений (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_{inh}}{K_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$Z = \frac{i_0 - i_{inh}}{i_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $K_0$  ( $i_0$ ) и  $K_{inh}$  ( $i_{inh}$ ) – скорости коррозии в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворах соответственно. Плотности тока коррозии рассчитывались путем экстраполяции Тафелевских участков поляризационных кривых на потенциал коррозии.

Все исследования проводились при комнатной температуре.

Исследования скорости массопереноса водорода проводились при комнатной температуре по методике, разработанной Н.В. Кардаш и В.В. Батраковым [13]. Использовалась впервые предложенная Деванатханом двухкамерная ячейка, разделенная стальной мембраной толщиной 0,3 мм, площадью 3,63 см<sup>2</sup>. В поляризационную часть ячейки вводился рабочий раствор, в диффузионную – точно фиксированный объем титрованного 0,01 *N* раствора перманганата калия (40 мл). Продолжительность опытов составляла 2 часа при потенциале коррозии. Для характеристики влияния ингибитора на поток диффузии водорода в металл использован коэффициент ингибирования проникновения водорода  $\gamma$ :

$$\gamma = i_H^0 / i_H, \quad (3)$$

где  $i_H^0$  и  $i_H$  – токи диффузии водорода в отсутствие и в присутствии ингибитора в растворе.  $\gamma > 1$  соответствует замедлению диффузии,  $\gamma < 1$  соответствует ускорению,  $\gamma = 1$  – отсутствие влияния ингибитора.

### Результаты и обсуждение

На *рис. 3* представлены поляризационные кривые, полученные в 0,5 *M* растворе  $H_2SO_4$ , а в *табл. 1* приведены рассчитанные на их основе кинетические параметры и защитная эффективность ингибитора.

Коррозионный потенциал остается прак-

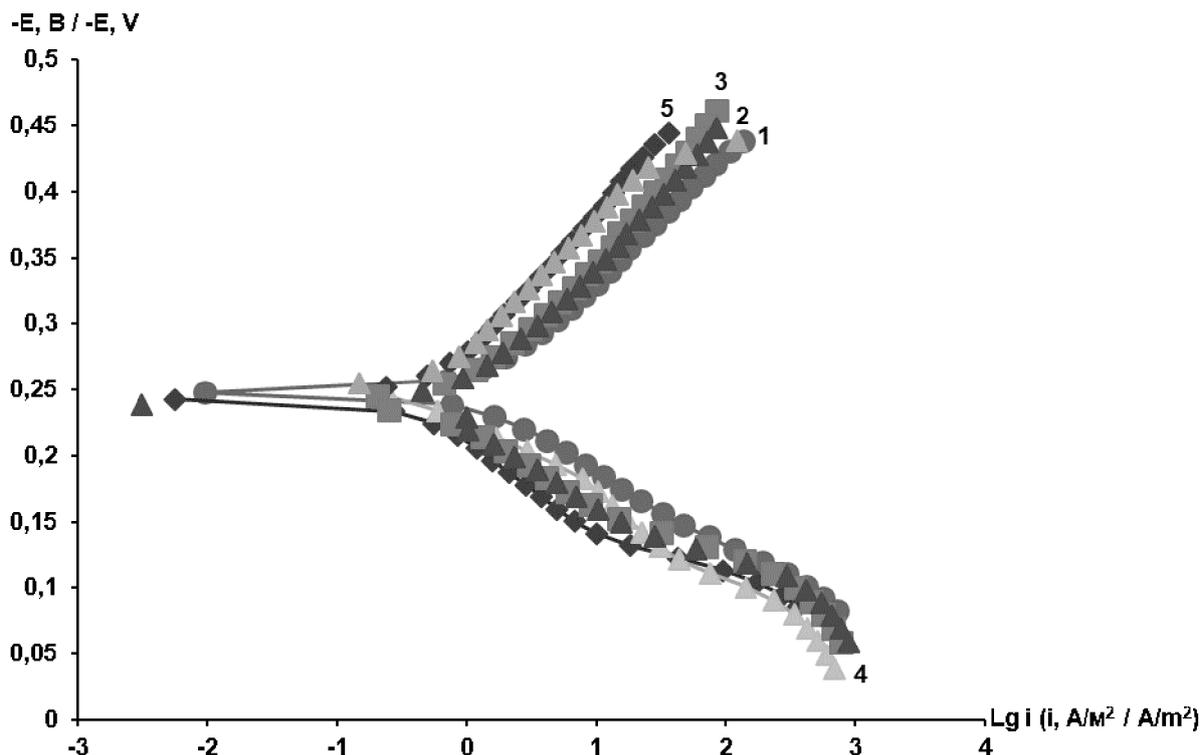


Рис. 3. Поляризационные кривые в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  в отсутствие (1) и в присутствии Дротаверина, мг/л: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

Fig. 3. Polarization curves in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution in the absence of (1) and in the presence of Drotaverine, mg/l: 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80

тически неизменным во всех растворах, что обычно, наблюдается при близкой степени торможения обеих парциальных электродных реакций ингибитором. Это характерно для данного случая. Хотя можно отметить незначительное преобладание торможения анодной реакции, о чем свидетельствует незначительное смещение  $E_{кор}$  в положительном направлении при концентрации ингибитора 80 мг/л (рис. 3). С увеличением концентрации ингибитора уменьшаются токи коррозии, что приводит к увеличению защитного эффекта. Тафелевские коэффициенты наклона анодных поляризационных кривых близки между собой во всех растворах, лишь при содержании ингибитора 80 мг/л  $b_a$  незначительно увеличивается (табл. 1). Тафелевские коэффициенты наклона катодных поляризационных кривых с введением ингибитора и увеличением его концентрации несколько увеличиваются.

Результаты гравиметрических коррозионных испытаний стальных образцов в ис-

следуемом растворе и величина защитного действия ингибитора приведены в табл. 2.

Защитное действие ингибитора увеличивается с ростом его концентрации. Сравнение значений  $Z$ , рассчитанных по данным гравиметрических и поляризационных измерений, показывает совпадение установившихся закономерностей. Возможно, более низкие величины защитного эффекта, полученные на основе поляризационных кривых, продолжительность измерения которых составляла 15 мин, обусловлены медленной адсорбцией компонентов ингибитора на поверхности стали.

СЭМ-изображения поверхности образца до и после коррозионных испытаний в исследуемом растворе показаны на рис. 4.

Состояние поверхности металла после воздействия ингибированного раствора указывает на хорошую защитную эффективность ингибитора.

Защитная эффективность используемого ингибитора – Дротаверина – также под-

**Таблица 1. Кинетические параметры электрохимической коррозии углеродистой стали в растворе 0,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отсутствие и в присутствии ингибитора**  
**Table 1. Kinetic parameters of electrochemical corrosion of carbon steel in a solution of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in the absence and in the presence of an inhibitor**

Состав / Structure	$-E_{кор}, В$ / $-E_{cor}, V$	$i_{кор}, А/м^2$ / $i_{cor}, A/m^2$	$b_a, В$ / $b_a, V$	$b_k, В$ / $b_c, V$	Z, %
Фон / Background	0,25	1,36	0,063	0,081	-
Фон + 20 мг/л / Background + 20 mg/l	0,23	0,61	0,053	0,083	55
Фон + 40 мг/л / Background + 40 mg/l	0,23	0,50	0,050	0,090	63
Фон + 60 мг/л / Background + 60 mg/l	0,24	0,40	0,055	0,093	71
Фон + 80 мг/л / Background + 80 mg/l	0,24	0,32	0,054	0,094	77

**Таблица 2. Результаты гравиметрических испытаний в 0,5 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, по данным 24-часовой экспозиции**

**Table 2. Results of gravimetric tests in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, according to 24-hour exposure data**

$C_{инг}, мг/л$ / $C_{inh}, mg/l$	$K_{cp}, г/(м^2·ч)$ / $K_{avg}, g/(m^2·h)$	$Z_{cp}, %$ / $Z_{avg}, %$
Фон / Background	9,53	-
Фон + 20 мг/л / Background + 20 mg/l	1,21	87
Фон + 40 мг/л / Background + 40 mg/l	1,07	89
Фон + 60 мг/л / Background + 60 mg/l	0,47	94
Фон + 80 мг/л / Background + 80 mg/l	0,46	95

тверждается результатами измерения импеданса. На рис. 5 представлены годографы, полученные в 0,5 М растворе серной кислоты.

Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации Дротаверина, диаметр полуокружностей на диаграмме Найквиста увеличивается. Это говорит о повышении общего сопротивления в системе, которое влечет за собой соответственное снижение скорости коррозии. Табличные данные показывают, что сопротивление переноса заряда как в анодной

реакции  $R_1$ , так и в катодной реакции  $R_2$  увеличивается с ростом концентрации. Установившаяся концентрационная зависимость сопровождается уменьшением величины емкости двойного электрического слоя  $C_{dl}$ , что указывает на адсорбцию Дротаверина на поверхности стального электрода. Полученные результаты свидетельствуют об эффективной защите просроченного лекарственного препарата против коррозии стали в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

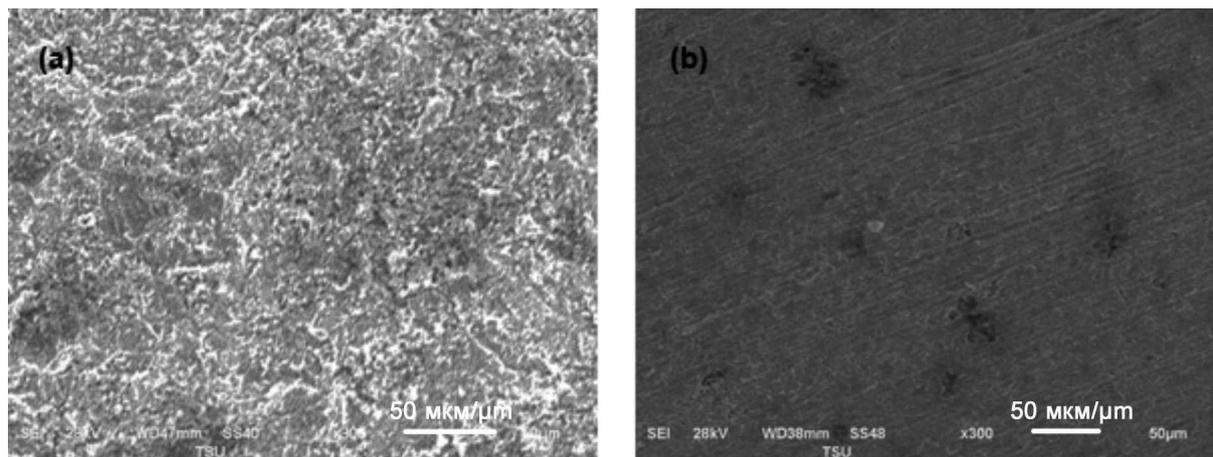


Рис. 4. СЭМ-изображения поверхности углеродистой стали после 24-часовой экспозиции в 1 N растворе  $H_2SO_4$  в отсутствие (а) и присутствии (б) 80 мг/л Дротаверина  
Fig. 4. SEM images of carbon steel surface after 24-hour immersion in 1 N  $H_2SO_4$  solution in the absence (a) and presence (b) of 80 mg/l Drotaverine

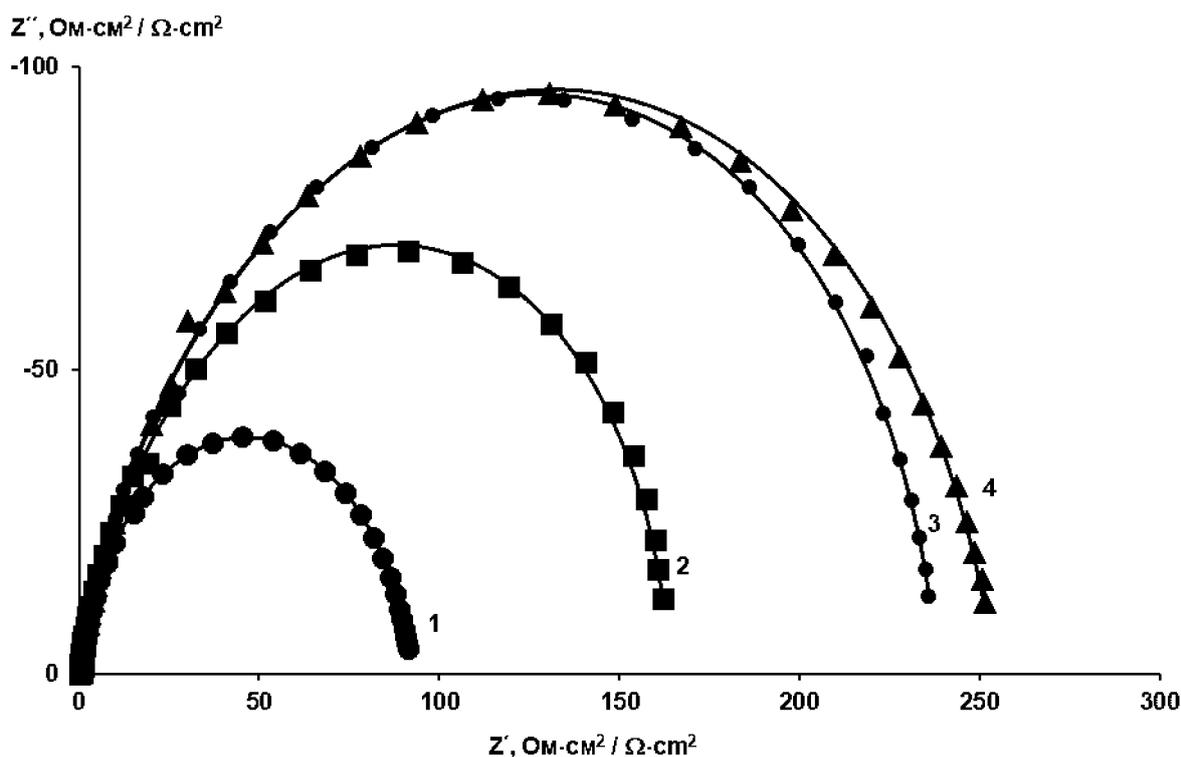


Рис. 5. Диаграмма Найквиста для стального электрода в 0,5 M растворе  $H_2SO_4$  в отсутствие (1) и в присутствии Дротаверина, мг/л: 2 – 20, 3 – 60, 4 – 80

Fig. 5. Nyquist diagram for a steel electrode in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution in the absence of (1) and in the presence of Drotaverine, mg/l: 2 – 20, 3 – 60, 4 – 80

Таблица 3. Численные значения элементов эквивалентной схемы при  $E_{кор}$  стального электрода в 1 N растворе  $H_2SO_4$

Table 3. Numerical values of the elements of the equivalent circuit at the  $E_{cor}$  of the steel electrode in 1 N  $H_2SO_4$  solution

Элемент / Element	Фон / Background	Концентрация Дротаверина, мг/л / Drotaverine concentration, mg/l		
		20	60	80
$R_s$ , Ом·см <sup>2</sup> / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1,0	0,2	0,8	0,9
$C_{dl}$ , $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	78,7	45,9	35,7	28,4
$R_1$ , Ом·см <sup>2</sup> / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	348,0	726,5	900,4	926,3
$R_2$ , Ом·см <sup>2</sup> / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	47,6	65,9	95,7	81,0
$C_a$ , $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ / $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	11,30	11,4	11,4	9,10
$Z(d)-R$ , Ом·см <sup>2</sup> / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	75,6	146,0	141,8	172,7
$Z(d)-p$	0,4	0,5	0,4	0,4
$Z(d)-t$ , с / s	0,02	0,03	0,04	0,04
$R_a$ , Ом·см <sup>2</sup> / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	36,1	61,1	98,1	79,0
Sum of sqr., %	3,4	4,16	2,17	2,6

Таблица 4. Влияние Дротаверина на ток диффузии водорода через стальную мембрану в 0,5 M растворе  $H_2SO_4$  и коэффициент его ингибирования  $\gamma$

Table 4. Effect of Drotaverine on the hydrogen diffusion current through a steel membrane in 0.5 M  $H_2SO_4$  solution and its inhibition coefficient  $\gamma$

$C_{инг}$ , мг/л / $C_{inh}$ , mg/l	0	20	40	60	80
$i_H$ , A/m <sup>2</sup> , A/m <sup>2</sup>	0,7610	0,8974	0,6556	0,6189	0,5466
$\gamma$	-	0,85	1,16	1,23	1,39

Известно, что агрессивность кислотных сред заключается не только в потерях массы металла, но и в проникновении водорода вглубь металла, вызывающем впоследствии его охрупчивание. Поэтому важным свойством ингибитора считается его спо-

собность снижать диффузию водорода в металл. Дротаверин, начиная с концентрации 40 мг/л, снижает ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемом растворе серной кислоты. Дальнейший рост концентрации ингибирующей добавки

сопровождается увеличением коэффициента ингибирования диффузии водорода (табл. 4).

### Выводы

Изучена защитная эффективность просроченного препарата Дротаверин (20...80 мг/л) против коррозии углеродистой стали в 0,5 М растворе  $H_2SO_4$  методами гравиметрии, потенциодинамической поляризации, электрохимической диффузии, импедансной спектроскопии, СЭМ.

Согласно коррозионным испытаниям, величина защитного эффекта Дротаверина достигает 95% в наибольшей концентрации из исследуемых. Поляризационные измерения показали, что Дротаверин является ингибитором смешанного типа.

Результаты электрохимических импедансных измерений свидетельствуют об адсорбции ингибитора на поверхности стали. Диаметр полуокружностей на диаграмме Найквиста увеличивается с увеличением концентрации ингибитора, что говорит об увеличении общего сопротивления в системе и, соответственно, снижении скорости коррозии. Дротаверин, начиная с концентрации 40 мг/л, снижает диффузию водорода через стальную мембрану в исследуемом растворе серной кислоты.

*Результаты получены с использованием оснащения Центра коллективного пользования научным оборудованием ТГУ имени Г.Р. Державина. Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению № 075-15-2021-709 (уникальный идентификатор проекта RF---2296.61321X0037)».*

### Литература

1. Behpour M., Ghoreishi, S.M., Khayatkashani M., Soltani N. The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferula assafoetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media // *Corrosion Science*. – 2011. – V. 53. – P. 2489-2501.
2. Koch G. International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study // *NACE International*. – 2016. – March. – 216 p.
3. Sastri V. Green corrosion inhibitors, theory and practice. – Wiley: Hoboken, 2011. – P. 328.
4. Raja P. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – a review / Raja P.B., Sethuraman M.G. // *Mater Lett*. – 2008. – V. 62. – P. 113-116.
5. Mohammad R., Ghasem B., Zahra S., Bahram R. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly *Mangifera indica* (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 463. – P. 1058-1077.
6. Patricia E.A., Victoria Fiori-Bimbi M., Neske A., Brandán S., Claudio A. Gervasio Rollinia occidentalis extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2018. – V. 58. – P. 92-99.
7. Sethuraman M. G., Aishwarya, V., Sethuraman, C. Anti-corrosion Potential of *Kopsiafruticosa* Leaf Extract and Its Alkaloidal Constituents on Mild Steel in 1 M HCl // *Chem*. – 2012. – V. 10. – P. 522-530.
8. Yadav D.K., Quraishi M. Application of Some Condensed Uracils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV-Visible, and Theoretical Investigations // *Ind. Eng. Chem. Res*. – 2012. – V. 51. – P. 14966-14979.
9. Patent US 2014119984, IPC C23F11/00, C23F11/04. Withanolide corrosion inhibitor for carbon steel. – Appl. No.2013/060058; Publication date: 08.05.2014.
10. Suraj B. Antibiotic drug's used as metal corrosion inhibitor in various acid medium / B. Suraj, N. Shitole, S. Lonkar J. // *Chem. Pharm. Res*. – 2014. – V. 6. – P. 1865-1872.
11. Pathak R. Drugs as Corrosion Inhibitors: A Review / R. Pathak, Pratiksha Mishra // *Intern. J. Sci. Res*. – 2016. – V. 5. – P. 671-677.
12. Цыганкова Л.Е., Брыксина В.А., АLEXИНА О.А., Шель Н.В. Защитная эффективность омепразола против сероводородной коррозии углеродистой стали // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2022. – Т. 27, № 4. – С. 36-44. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4
13. Кардаш Н.В., Батраков В.В. Методика определения водорода, диффундирующего



через мембрану // Защита металлов. – 1995.  
– Т. 31, № 4. – С. 441-444.

### References

1. Behpour, M. Ghoreishi, S. M., Khayatkashani, M., & Soltani N. (2011). The effect of two oleo-gum resin exudate from *Ferulaassa-foetida* and *Dorema ammoniacum* on mild steel corrosion in acidic media. *Corrosion Science*, 53, 2489-2501.
2. Koch, G. (2016). International measures of prevention, application, and economics of corrosion technologies study. *NACE International*.
3. Sastri, V. (2011). *Green corrosion inhibitors, theory and practice*. Wiley: Hoboken.
4. Raja, P. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – a review / Raja P.B., Sethuraman M.G. *Mater Lett.*, 62,113-116.
5. Mohammad, R. Ghasem, B., Zahra, S., Bahram, R. (2019). Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by ethanolic extract of eco-friendly *Mangifera indica* (mango) leaves: Electrochemical, molecular dynamics, Monte Carlo and ab initio study. *Applied Surface Science*, 463, 1058-1077.
6. Patricia, E. A. Patricia, M., Victoria Fiori-Bimbi, A. Neske, S. Brandán, & Claudio A. (2018). *Gervasie Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. *Journal of Industrial and Engineering*

*Chemistry*, 58, 92-99.

7. Sethuraman, M. G., Aishwarya, V., & Sethuraman, C. (2012). Anti-corrosion Potential of *Kopsiafruticosa* Leaf Extract and Its Alkaloidal Constituents on Mild Steel in 1 M HCl. *Chem*, 10, 522-530.
8. Yadav, D. K., Quraishi, M. (2012). Application of Some Condensed Uracils as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: Gravimetric, Electrochemical, Surface Morphological, UV-Visible, and Theoretical Investigations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 14966-14979.
9. Patent US 2014119984, IPC C23F11/00, C23F11/04. Withanolide corrosion inhibitor for carbon steel. Appl. No.2013/060058; Publication date: 08.05.2014.
10. Suraj, B. Shitole, S. & Lonkar, J. (2014). Antibiotic drug's used as metal corrosion inhibitor in various acid medium. *Chem. Pharm. Res.*, 6, 1865-1872.
11. Pathak, R., Pratiksha, Mishra. (2016). Drugs as Corrosion Inhibitors. A Review. *Intern. J. Sci. Res.*, 5, 671-677.
12. Tsygankova, L. E., Bryksina, V. A., Alekhina, O. V. & Shel, N. V. (2022). Protective efficacy of omeprazole against hydrogen sulfide corrosion of carbon steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(4), 36-44. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.106.4-4
13. Kardash, N. V., Batrakov, V. V. (1995). Metodika opredeleniya vodoroda, diffundiruyushhego cherez membranu. *Zashhita metallov*, 31(4), 441-444.

### Информация об авторах

**Брыксина Виктория Александровна**, аспирант, Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация

**Цыганкова Людмила Евгеньевна**, д.х.н., профессор, заведующая кафедрой 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

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

### Information about authors

**Viktoriya A. Bryksina**, postgraduate student, Derzhavin State University, Tambov, Russian Federation

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

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

**Nikolay A. Kur'yato**, junior research, All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-2

**Повышение коррозионной стойкости низколегированных  
конструкционных сталей импульсно-плазменной обработкой**

**А.К. Кутуков, А.А. Сергеечев, В.В. Гапонова**

АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ»,  
РФ, 142092, г. Москва, г. Троицк, ул. Пушкиных, владение 12

e-mail: [gaponova@triniti.ru](mailto:gaponova@triniti.ru)

**Аннотация.** В данной научной работе исследовано влияние импульсно-плазменной обработки на коррозионные свойства конструкционных сталей (Ст45, 40Х, 65Г, ШХ15). Облучение образцов гелиевой и азотной плазмой производилось на квазистационарном плазменном ускорителе при различных режимах, сопровождающихся оплавлением поверхности. Испытания на коррозионную стойкость проводились методом постоянного погружения в 5%-й раствор *NaCl* в течение 7 суток, контрольное взвешивание производилось раз в 24 часа. Известно, что на коррозионные свойства оказывает влияние состояние поверхности: шероховатость, микротвердость и структура поверхностного слоя. В ходе импульсной плазменной обработки возможно сильное изменение данных характеристик, в особенности шероховатости. Ввиду этого, дополнительно были получены микрофотографии рельефа обработанной поверхности. Установлено, что для всех марок характерно улучшение коррозионных свойств, но с разной степенью эффективности.

**Ключевые слова:** импульсно-плазменная обработка, конструкционные стали, коррозионная стойкость.  
**Для цитирования:** Кутуков А.К., Сергеечев А.А., Гапонова В.В. Повышение коррозионной стойкости низколегированных конструкционных сталей импульсно-плазменной обработкой // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 17-21. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-2

Статья получена 24.01.2023, опубликована 01.06.2023.

**Improving the corrosion resistance of low-alloy structural steels  
by pulsed plasma treatment**

**A.K. Kutukov, A.A. Sergeechev, V.V. Gaponova**

JSC «SRC RF TRINITY»,  
12, Pushkov str., Troitsk, Moscow, 142092, Russian Federation

e-mail: [gaponova@triniti.ru](mailto:gaponova@triniti.ru)

**Abstract.** In this scientific paper, the effect of pulsed plasma treatment on the corrosion properties of structural steels (St45, 40X, 65G, SHX15) is researched. Irradiation of samples with helium and nitrogen plasma was carried out on a quasi-stationary plasma accelerator under various modes accompanied by surface melting. Corrosion resistance tests were implemented by constant immersion in a 5% *NaCl* solution for 7 days, control weighing was performed once every 24 hours. It is known that the corrosion properties are influenced by the surface condition: roughness, microhardness and the structure of the surface layer. During pulsed plasma processing, a strong change in these characteristics, especially roughness, is possible. In view of this, micrographs of the relief of the treated surface were additionally obtained. It was found that all steel grades are characterized by an improvement in corrosion properties, but with varying degrees of efficiency.

**Keywords:** pulse plasma treatment, structural steels, corrosion resistance.

**For citation:** Kutukov, A. K., Sergeechev, A. A., & Gaponova, V. V. (2023). Improving the corrosion resistance of low-alloy structural steels by pulsed plasma treatment. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 17-21. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-2

Received January 24, 2023. Published June 01, 2023.

**Введение**

Коррозия – это процесс разрушения структуры металлического материала в результате взаимодействия с окружающей средой [1]. Улучшение коррозионных

свойств экономически доступных конструкционных материалов позволит расширить область их применения за счет замещения более дорогих материалов, таких как специальные стали и сплавы. В результате

заметно снизятся затраты на производство деталей и конструкций, работающих в экстремальных условиях. В данной научной работе предложен метод модифицирования поверхности изделий импульсными плазменными потоками (ИПП), суть ИПП состоит в эффекте фиксации фазовой и структурной составляющих, достигающегося в результате быстрого охлаждения поверхности после нагрева высокоэнергетическим плазменным потоком. Образовавшийся модифицированный слой обычно представлен мелкозернистой или аморфной структурой, также характерно присутствие неравновесных фаз. Перспективность ИПП обработки объясняется возможностью достижения лучших, по сравнению с классическими и хорошо изученными способами, показателей модифицирования конструкционных материалов.

Цель исследовательской работы заключается в определении наиболее эффективных, для повышения коррозионной стойкости, режимов обработки ИПП конструкционных сталей.

### Методика эксперимента

В качестве исследуемых марок выбраны широко используемые и недорогие стали Ст45, 40Х, 65Г, ШХ15. Обработка производилась на квазистационарном плазменном ускорителе [2]. В качестве плазмообразующих газов использовались азот и гелий. Выбранные для обработки режимы сопровождались оплавлением поверхности образцов.

Испытания на коррозионную стойкость проводились методом постоянного погружения образцов в 5%-й раствор  $NaCl$ . Эксперимент длился 7 суток, каждые 24 часа производилось взвешивание образцов на аналитических весах (погрешность измерений составляет 0,1 мг). В качестве параметра оценки степени протекания процесса коррозии берется относительное изменение массы –  $\Delta m$  (%), рассчитываемое по формуле (1):

$$\Delta m_i = \frac{m_{i-1}}{m_i} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса образца в  $i$ -й день эксперимента, г;

$m_{i-1}$  – масса образца в  $(i-1)$ -й день эксперимента, г.

Также был рассчитан массовый показатель коррозии – величина, по которой можно судить о скорости процесса разрушения материала –  $K_m$ :

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – изменение массы в процессе эксперимента, г;

$S$  – площадь поверхности образца,  $m^2$ ;

$t$  – время эксперимента, сутки.

Кроме того, проводилось изучение рельефа после облучения с помощью оптического микроскопа.

### Результаты и их обсуждение

Исследованы коррозионные свойства для трех типов образцов: без обработки, облученных азотной плазмой и облученных гелиевой плазмой. При обработке азотной плазмой происходит имплантация данного элемента в поверхностный слой материала, что влияет на протекание процесса коррозии.

Согласно полученным данным, обработка ИПП может оказывать различный эффект на коррозионную стойкость сталей. В общем, использование плазмообразующего газа гелий эффективнее способствует замедлению процессов разрушения образцов (рис. 1), что может быть связано со сглаживанием топографических неровностей и отсутствием влияния на фазовый состав, а также гомогенизацией распределения элементов и появлением аморфной структуры в поверхностном слое, что делает материал более устойчивым к коррозии. Внедрение азота способствует получению более дефектной структуры, которая обладает меньшей способностью сопротивления коррозии [3, 4]. Ввиду чего наблюдаемые относительные потери массы для образцов, облученных азотной плазмой, больше.

У нескольких образцов (Ст45 и ШХ15) наблюдается резкое снижение массы на 6 сутки после начала эксперимента. Активное коррозионное разрушение для стали 45 (рис. 1а) после облучения азотом происходило ввиду сильной шероховатости поверхности (рис. 2). Также сказалось влияние дефектной структуры. При этом

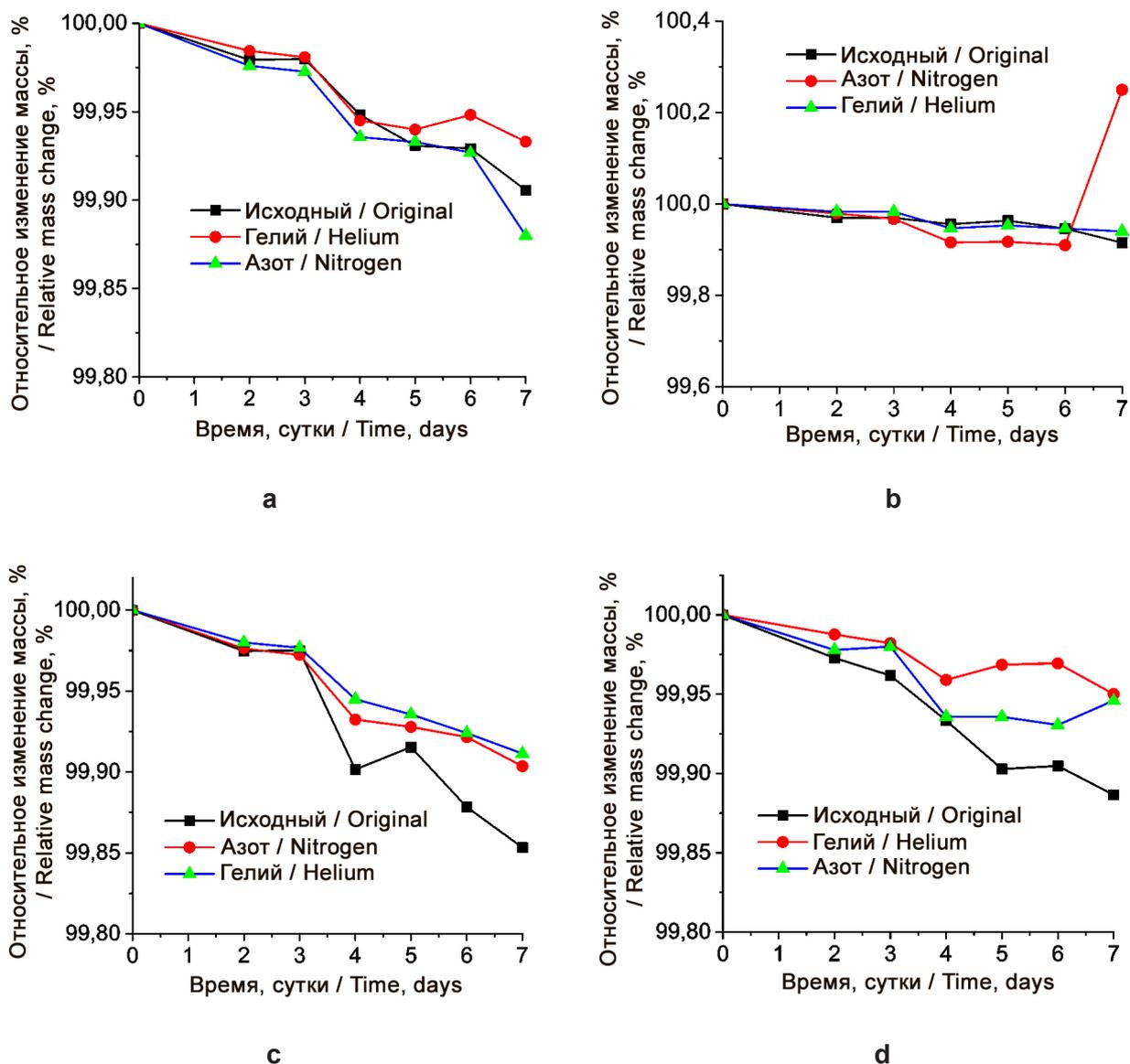


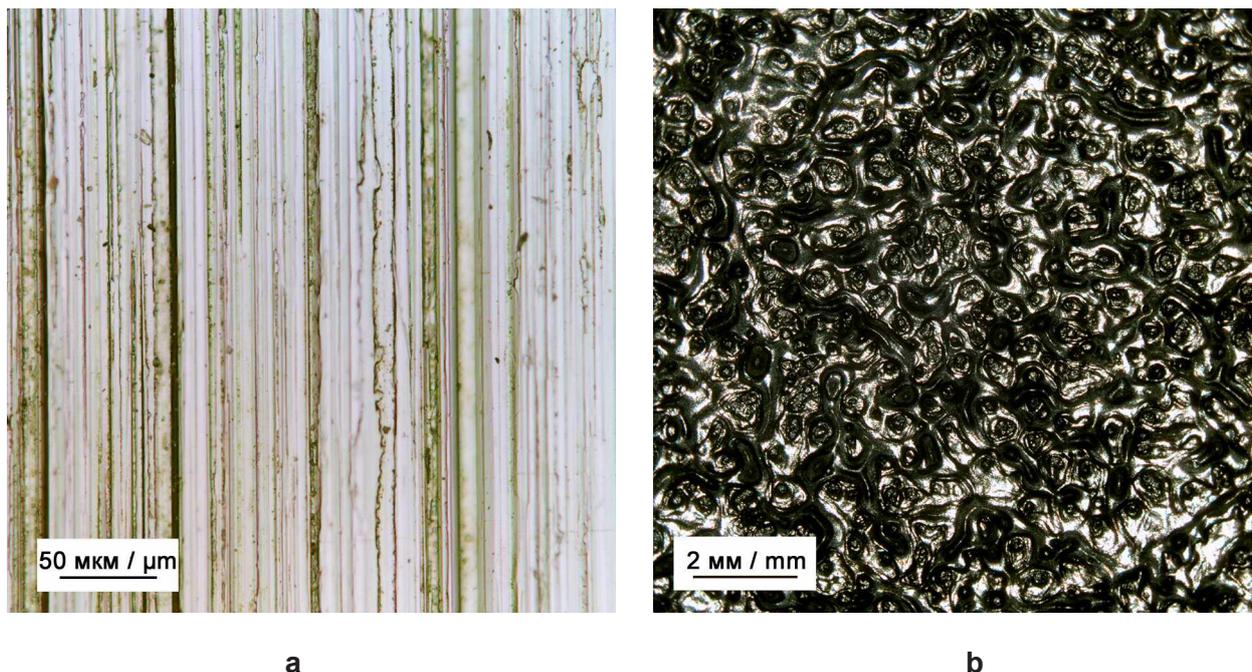
Рис. 1. Зависимости показателя коррозии от времени эксперимента для разных марок конструкционных сталей: а – Ст45; б – 40X; с – 65Г; д – ШХ15

Fig. 1. The dependence of the corrosion index on the time of the experiment for St45 (a); 40Kh (b); 65G (c); ShKh15 (d)

результаты коррозионных испытаний облученных и исходных образцов различаются незначительно: влияние факторов, ухудшающих сопротивляемость разрушению (повышенная шероховатость поверхности, фазовые изменения), превалировало над теми, которые ее повышают (поверхностный слой с аморфной структурой).

Для марки ШХ15 отмечена интенсификация разрушения после гелиевой обработки (рис. 1d) Предполагаемое объяснение – нарушение сплошности защитной оксидной

пленки под действием хлорид ионов, что характерно для сталей, легированных хромом [5]. Облучение азотной плазмой показало более стабильный результат коррозионной стойкости: возможная причина – более высокая температура закалки. Согласно литературным источникам [6], температура закалки влияет на концентрацию некоторых элементов на границах зерен, что напрямую определяет протекание анодных и катодных процессов. Однако в рамках данного исследования не производилось изучение



**Рис. 2. Микрофотографии поверхности стали 45 до (а) и после (б) облучения азотной плазмой**  
**Fig. 2. Micrographs of the surface of steel 45 before (a) nitrogen plasma irradiation and after (b)**

распределения легирующих элементов в структуре, поэтому данная причина внесена в ряд возможных.

Процесс коррозии марки 40Х (рис. 1b) отличается от других образцов, облученных азотом – происходит образование соединений в процессе коррозии, из-за чего масса увеличивается. Для данной стали не наблюдается значительного различия коррозионных свойств для исходного и облученных образцов, ввиду того, что в её составе присутствует хром, который способствует повышению сопротивляемости коррозии. Поэтому эффект от импульсной плазменной обработки менее заметен.

Наименее коррозионнотстойкой оказалась сталь 65Г (рис. 1с) ввиду присутствия марганца в составе и низкого содержания легирующих элементов (*Cr, Ni, Cu*, например), повышающих степень сопротивляемости разрушению. Кроме того, интенсификации процесса коррозии способствовала и среда, в которой проводился эксперимент – *NaCl*. Согласно проведенным исследованиям [7], наличие *Cl<sup>-</sup>* ионов способствует протеканию электрохимической реакции за счет образования слоя продуктов коррозии, состоящего из соединений железа (*b-FeO(OH)*) и марганца. В результате не

возникает защитного эффекта и процесс не замедляется. Обработка ИПП позволила получить большую сопротивляемость коррозии для данного материала. Наиболее значительное влияние оказывает облучение гелиевой плазмой. Немного хуже показатели после азотной обработки, что объясняется большей дефектностью полученной структуры. Таким образом, рекомендуется проводить облучение стали 65Г гелием.

### Выводы

В ходе работы произведено исследование влияния облучения ИПП на коррозионную стойкость конструкционных сталей. Полученные данные позволяют сделать следующие выводы:

- в результате плазменной обработки происходит повышение сопротивляемости коррозии у всех рассмотренных марок, но с различной степенью эффективности;
- наименее эффективной плазменная обработка оказалась для сталей Ст45 и 40Х, так как получено незначительное улучшение показателей коррозионных свойств;
- существенного увеличения коррозионной стойкости удалось достичь для 65Г за счет торможения процесса диффузии и сегрегации марганца ввиду образования закалоч-



ной структуры;  
– для обработки ШХ15 рекомендуется применение азота в качестве плазмообразующего газа.

### Литература

1. Заворин А.С. и др. Проблемы коррозии и физико-механические модели разрушения конструкционных материалов для энергомашиностроения // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 11. – С. 163-171.

2. Kutukov A.K. et al. Effect of Pulsed Plasma Flow Treatment Parameters on the Thickness, Microhardness, and Elemental and Phase Compositions of Modified Surface Layers of Structural Steel // Physics of Atomic Nuclei. – 2022. – № 10. – P. 1-6.

3. Белый А.В. и др. Инженерия поверхностей конструкционных материалов с использованием плазменных и пучковых технологий. – Минск: Белорусская наука, 2017. – 458 с.

4. Белый А.В. Ионно-лучевое азотирование металлов, сплавов и керамических материалов. – Минск: Белорусская наука, 2014. – 411 с.

5. Звягинцева А.В., Тенькаева А.С., Мозговой Н.В. Воздействие состава природной воды на коррозионную стойкость стали 40Х магистральных трубопроводов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2015. – V. 17, № 5-1. – P. 276-282.

6. Маклецов В.Г. и др. Влияние температуры закалки на электрохимическое поведение стали ШХ 15 в кислых сульфатных средах // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 3. – С. 378-381.

7. Su G., Gao, X., Huo, M., Xie, H., Du, L., Xu, J., Jiang, Z et al. New insights into the corrosion behaviour of medium manganese steel exposed to a NaCl solution spray //

Construction and Building Materials. – 2020. – V. 261. – P. 1-29.

### References

1. Zavorin, A. S., Lyubimova, L. L., Buvakov, K. V., Shmitov, D. M., & Artamontsev, A. I. (2019). Problems of corrosion and physical and mechanical models of destruction of structural materials for power engineering. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Georesource Engineering*, 330(11), 163-171.

2. Kutukov, A. K. et al. (2022). Effect of pulsed plasma flow treatment parameters on the thickness, microhardness, and elemental and phase compositions of modified surface layers of structural steel. *Physics of Atomic Nuclei*, (10), 1-6. <https://doi.org/10.1134/s1063778822100325>

3. Bely, A. V., et al. (2017). *Engineering of surfaces of structural materials using plasma and beam technologies*. Minsk: Belarusian Science. ISBN 978-985-08-2140-9.

4. Bely, A. V. (2014). *Ion-beam nitriding of metals, alloys and ceramic materials*. Minsk: Belarusian Science. ISBN 978-985-08-1711-2

5. Zvyagintseva, A. V., Ten'kaeva, A. S., & Mozgovoy, N. V. (2015). The effect of the composition of natural water on the corrosion resistance of steel 40Kh main pipelines. *Izvestiya Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 17(5-1), 276-282.

6. Makletsov, V. G., et al. (2001). The influence of the quenching temperature on the electrochemical behavior of steel ShKh15 in acidic sulfate environment. *Electrochemistry*, 37(3), 378-381.

7. Su, G., Gao, X., Huo, M., Xie, H., Du, L., Xu, J., & Jiang, Z. (2020). New insights into the corrosion behaviour of medium manganese steel exposed to a NaCl solution spray. *Construction and Building Materials*, 261, 1-29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119908>

### Информация об авторах

**Кутуков Антон Константинович**, м.н.с., АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация  
**Сергеечев Антон Александрович**, инженер, АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация  
**Гапонова Вероника Валерьевна**, стажер, АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», г. Москва, г. Троицк, Российская Федерация

### Information about authors

**Anton K. Kutukov**, junior scientist, JSC «SSC RF TRINITY», Moscow, Troitsk, Russian Federation  
**Anton A. Sergeechev**, engineer, JSC «SRC RF TRINITY», Moscow, Troitsk, Russian Federation  
**Veronika V. Gaponova**, intern, JSC «SRC RF TRINITY», Moscow, Troitsk, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

**Моноамиды малоновой кислоты  
как эффективные бактерицид-ингибиторы**

**В.М. Аббасов, Ф.Х. Алиева, Г.Ф. Мамедова<sup>✉</sup>,  
Д.Б. Агамалиева, С.Ф. Джаббарлы, Л.Н. Гусейнова**

Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева  
Национальной академии наук Азербайджана,  
Азербайджан, Az 1025, г. Баку, проспект Ходжалы, д. 30

e-mail: gulshan.mammadova.sm@gmail.com

**Аннотация.** Для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от общей и микробиологической коррозии требуется разработка бактерицид-ингибиторов комплексного действия. Образую на поверхности металла экранирующий слой, ингибитор изолирует поверхность от агрессивной среды, тем самым снижая скорость коррозии. С этой целью были синтезированы моноамиды малоновой кислоты (МК) и исследованы их антимикробные свойства. Для определения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был применен штамм 1143 вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ). Эти бактерии в основном интенсивно размножаются в питательной среде «*Postgate*», но наиболее подходящей для этого штамма является питательная среда «*Postgate B*». На первой стадии эксперимента в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл определили, что количество бактерий в среде без ингибитора составляет  $n=10^8$ . Для этого разбавленные бактерии сохраняли при температуре 30...32 °С в течение 7...14 дней. Далее в пробирки с бактериями добавили водные растворы (с концентрацией 50, 150 и 250 мг/л), приготовленные на основе моноамидов МК. Присутствие СВБ в среде определяется следующим образом: после добавления растворов реагентов в пробирки с раствором «*Postgate B*» их поместили в термостат при 30...32 °С. Бактерицидный эффект реагентов на функционирование СВБ изучали, в основном, путем наблюдения в течение 15 дней, а затем расчетом количества образовавшегося  $H_2S$ . Образование  $H_2S$  определяли йодометрическим титрованием исследуемых образцов по ОСТ 39-234-89. Исследования показали, что растворы синтезированных моноамидов МК в концентрации 50, 100, 150 мг/л оказывают 100%-ное бактерицидное действие, снижая численность СВБ с  $10^8$  до нуля, показывая, тем самым, более эффективные результаты, чем промышленные ингибиторы, применяемые в настоящее время.

Таким образом, моноамиды МК могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов-бактерицидов в отношении СВБ.

**Ключевые слова:** малоновая кислота, ингибиторы, моноамиды, сульфатвосстанавливающие бактерии, биокоррозия.

**Для цитирования:** Аббасов В.М., Алиева Ф.Х., Мамедова Г.Ф., Агамалиева Д.Б., Джаббарлы С.Ф., Гусейнова Л.Н. Моноамиды малоновой кислоты как эффективные бактерицид-ингибиторы // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 22-27. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

Статья получена 09.09.2022, опубликована 01.06.2023.

**Malonic acid monoamides as effective bactericide inhibitors**

**V.M. Abbasov, F.Kh. Alieva, G.F. Mammadova<sup>✉</sup>,  
D.B. Agamaliev, S.F. Jabbarly, L.N. Huseynova**

Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev  
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,  
30, Khojaly Avenue, Baku, Az 1025, Azerbaijan

e-mail: gulshan.mammadova.sm@gmail.com

**Abstract.** To protect oilfield equipment and pipelines from general and microbiological corrosion, the development of bactericide-inhibitors of complex action is required. Forming a shielding layer on the metal surface, the inhibitor isolates the surface from the aggressive environment, thereby reducing the corrosion rate. For this purpose, malonic acid (MA) monoamides were synthesized and their antimicrobial properties were studied. To determine the bactericidal properties of inhibitors in the experiment, strain 1143 of the species «*Desulfovibrio desulfuricans*» of sulfate-reducing bacteria (SRB) was used. These bacteria generally multiply

extensively in *Postgate*, but the most suitable for this strain is *Postgate B*. At the first stage of the experiment in pre-sterilized test tubes with a volume of 20 ml, it was determined that the number of bacteria in the medium without inhibitor is  $n=10^8$ . For this, the diluted bacteria were kept at a temperature range of 30...32 °C for 7...14 days. Further, aqueous solutions (with a concentration of 50, 150, and 250 mg/l) prepared on the basis of MA monoamides were added to the test tubes with bacteria. The presence of SRB in the medium is determined as follows: after adding the reagent solutions to the test tubes with the *Postgate B* solution, they were placed in a thermostat at 30...32 °C. The bactericidal effect of the reagents on the functioning of the SRB was studied mainly by observing for 15 days and then calculating the amount of  $H_2S$  formed. The formation of  $H_2S$  was determined by iodometric titration of the test samples according to OST 39-234-89. Studies have shown that solutions of the synthesized MA monoamides at a concentration of 50, 100, 150 mg/l have, a 100% bactericidal effect, reducing the number of SRBs from  $10^8$  to zero, thereby showing more effective results than industrial inhibitors currently used.

Thus, MA monoamides can be recommended as bactericidal inhibitors against SRB.

**Keywords:** malonic acid, inhibitors, monoamides, sulfate reducing bacteria, biocorrosion.

**For citation:** Abbasov, V. M., Alieva, F. Kh., Mammadova, G. F., Agamalieva, D. B., Jabbarly, S. F., & Huseynova, L. N. (2023). Malonic acid monoamides as effective bactericide inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 22-27. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-3

Received September 09, 2022. Published June 01, 2023.

## Введение

В нефтяной промышленности при эксплуатации стального оборудования и трубопроводов из-за высокой коррозионной активности среды, которая обуславливается наличием в ней сероводорода, углекислого газа и органической фазы, часто происходят аварийные ситуации и коррозионное разрушение [1-5].

Эффективным методом защиты является применение ингибиторов коррозии, образующих и поддерживающих защитные пленки на поверхности корродирующей стали. Для борьбы с сероводородной и углекислотной коррозией, в основном, используют азотсодержащие соединения [2, 6].

Одним из наиболее распространенных форм коррозии является микробиологическая, которая обусловлена взаимодействием бактерий с широким спектром металлов и сплавов. Скорость такой коррозии в 10...1000 раз превышает обычные скорости коррозии.

Основной целью исследований, проводимых в нашем институте, является синтез новых экономически выгодных ингибиторов-бактерицидов, получаемых по безотходной и простой технологии, не вызывающих загрязнения окружающей среды, обладающих высокими защитными свойствами при относительно низких концентрациях и обладающих multifunctional действиями и высокими антибактериальными свойствами в отношении сульфатвосстанавливающих бактерий (СВБ).

Целью данной работы является исследование антимикробной активности моноамидов малоновой кислоты (МК).

## Методики экспериментов

Для определения бактерицидных свойств ингибиторов в эксперименте был применен штамм 1143 вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» СВБ. Эти бактерии, в основном, интенсивно размножаются в питательной среде «*Postgate*», но наиболее подходящей для этого штамма является питательная среда «*Postgate B*» [7].

При работе с микроорганизмами необходимо стерилизовать среду, посуду и другие предметы, используемые во время эксперимента. Это предотвращает рост чужеродных микроорганизмов в исследуемой среде, а также побочные процессы. На первой стадии эксперимента в предварительно стерилизованных пробирках объемом 20 мл [8-10] определили, что количество бактерий в среде без ингибитора составляет  $n=10^8$ . Для этого разбавленные бактерии сохранили при температуре 30...32 °C в течение 7...14 дней. Далее в пробирки с бактериями добавили водные растворы (с концентрацией 50, 150 и 250 мг/л) приготовленные на основе моноамидов МК [11]. Присутствие СВБ в среде определяется следующим образом: после добавления растворов реагентов в пробирки с раствором «*Postgate B*» их поместили в термостат при 30...32 °C. Бактерицидный эффект реагентов на функционирование СВБ изучали, в основном, путем наблюдения в течение 15 дней, а затем расчетом количества образовавшегося  $H_2S$ . образо-

вание  $H_2S$  определяли йодометрическим титрованием исследуемых образцов по ОСТ 39-234-89.

Развитие СВБ можно определить по следующим признакам:

- образование темного осадка на дне пробирки;
- образование сероводорода;
- наличие живых форм СВБ.

После изучения бактерицидной активности реагентов степень уменьшения СВБ рассчитывается по следующей формуле (1):

$$X(H_2S) = \frac{N(J) \cdot V(J) - N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O)} \cdot 17000, \quad (1)$$

где  $N(J)$  – концентрация образца;

$V(J)$  – объем образца;

$N(Na_2S_2O_3)$  – концентрация  $Na_2S_2O_3$ ;

$V(Na_2S_2O_3)$  – объем  $Na_2S_2O_3$ ;

$V(H_2O)$  – объем воды.

Бактерицидный эффект реагентов рассчитывается по количеству образующегося  $H_2S$  по формуле (2):

$$Z(\%) = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $C_1$  – концентрация сероводорода в контрольной среде, мг/л;

$C_2$  – концентрация сероводорода, образующегося в среде реагента, мг/л.

### Результаты и их обсуждение

Результаты исследования бактерицидных свойств синтезированных моноамидов МК приведены в таблице.

Более наглядно результаты исследований отражаются в диаграмме (рис.).

Результаты испытаний в пробирках, обозначаемых как «Тест I» и «Тест II», показывают количество сероводорода в небактериальных и бактериальных средах, принимаемых в качестве контрольных точек.

В пробирке «Тест I» количество сероводорода в питательной среде без СВБ составляет 30...32 мг/л, «Тест II» – количество сероводорода в среде содержащей СВБ – 476 мг/л, а в «Тест III» показывает количество бактерий в питательной среде, взятой в качестве контрольного значения ( $10^8$  клеток/мл).

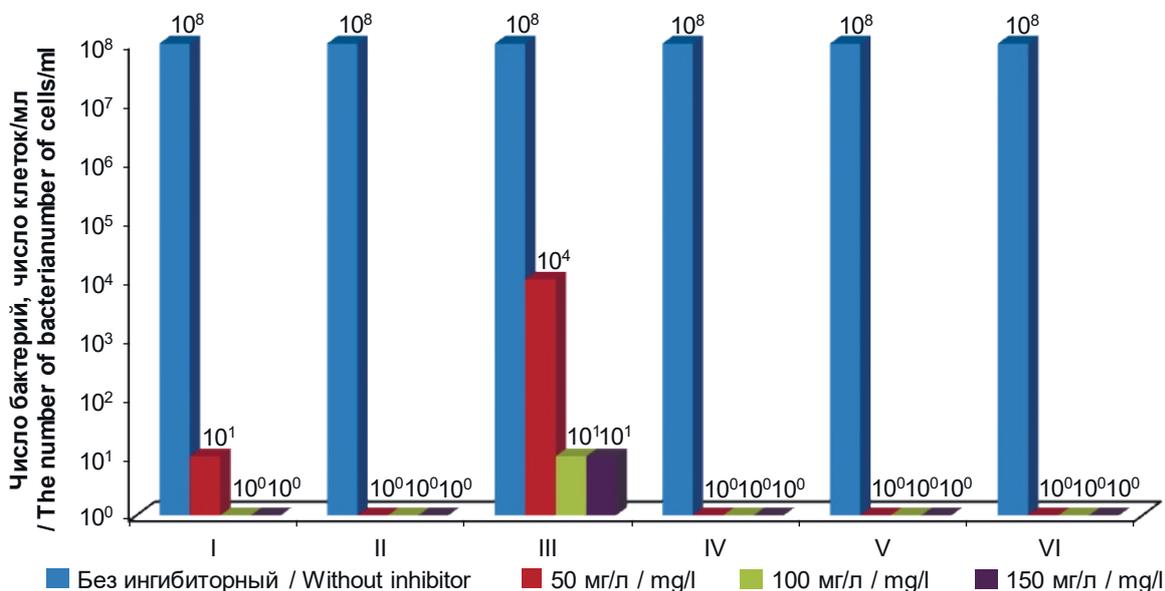


Рис. Зависимость числа клеток бактерий от различной концентрации ингибиторов  
Fig. Dependence of the number of bacterial cells on different concentrations of inhibitors

Таблица. Бактерицидные свойства моноаминов  
Table. Bactericidal properties of monoamines

№	Название соединений / Name of compounds	C, мг/л / C, mg/l	Количество бактерий (число клеток/мл) / Number of bacteria (number of cells/ml)	$C(H_2S)$ , мг/л / $C(H_2S)$ , mg/l	Бактерицидный эффект / Bactericidal effect Z, %
1	Монобутиламид МК / Monobutylamide МК	50	$10^1$	2,5	99,3
		100	-	-	100
		150	-	-	100
2	Моноизобутиламид МК / Monoisobutylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
3	Монопентиламид МК / Monopentylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
4	Моногексиламид МК / Monohexylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
5	Монооктиламид МК / Monooctylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
6	Мононониламид МК / Monononylamide МК	50	-	-	100
		100	-	-	100
		150	-	-	100
	АМДОР-ИК-7 / AMDOR-IK-7	50	$10^4$	84,8	60
		100	$10^3$	53,2	75
	АМДОР-ИК-10 / AMDOR-IK-10	50	$10^4$	84,8	60
		100	$10^3$	44,8	80
	Тест – I / Test - I	24 мг/л			
	Тест – II / Test - II	375 мг/л			
	Тест – III / Test - III	$10^8$ число клеток/мл			

### Выводы

Исследования показали, что растворы синтезированных моноамидов МК в концентрации 50, 100, 150 мг/л снижают численность СББ с миллиона до нуля.

Промышленные ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10 (10%-й раствор высших аминов  $C_{10}-C_{16}$  в смеси апротон-

ных растворителей) [12, 13] в концентрации 50 мг/л проявляют 60% защитный эффект против СРБ. По сравнению с ними, моноамиды МК той же концентрации оказывают 100% бактерицидный эффект.

Таким образом, моноамиды МК могут быть рекомендованы в качестве ингибиторов-бактерицидов в отношении СББ.



### Литература

1. Маркин А.Н. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 5. – С. 497-503.
2. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
3. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
4. Моисеева Л.С., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 565-572.
5. Гутман Э.М., Маркин А.Н., Сивоконь И.С., Маркина Т.Т., Белая Е.Д. // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 5. – С. 767-773.
6. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 5. – С. 520.
7. Postgate J.R., Campbell L.L. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // *Bacteriol. Revs.* – 1966. – V. 30, № 4. – P. 732-738.
8. Мамедбейли Э.Г., Бабаева В.Г., Агамалиева Д.Б., Азизбейли А.Р. Синтез имидазолина на основе диэтилентриамин и норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты и его неорганических анионных комплексов и изучение его влияния на биокоррозию // *Нефтепереработка и нефтехимия.* – 2020. – № 3. – С. 22-26.
9. Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.А., Абдуллазаде А.Б., Агамалиева Д.Б. и др. Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 18-25.
10. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Амагалиева Д.Б. и др. Синтез производных имидазолинов на основе синтетических нефтяных кислот и их влияние на микробиологических коррозии // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2018. – № 1(87). – С. 17-23.
11. Abbasov V.M., Aliyeva F.Kh., Mammadova G.F., Cabbarli S.F. and etc. Synthesis and research of malonic acid amidoesters // 6th International Turkic World Conference Chemical Sciences and technologies, ITWCCST 2022, (26-30 oktober 2022). – Azerbaijan. – Baku, 2006. – P. 66.
12. Нащечкина Я.Р., Цыганкова Л.Е. Амдор ИК-7 как ингибитор сероводородной и углекислотной коррозии углеродистой стали // *Вестник ТГУ.* – 2004. – Т. 9, № 4. – С. 438-443.
13. Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Стрельни-

кова К.О. Защитная эффективность ингибиторов коррозии углеродистой стали Амдор ИК-7 и Амдор ИК-10 в средах с совместным присутствием CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S // *Вестник ТГУ.* – 2012. – Т. 17, № 3. – С. 880-886.

### References

1. Markin, A. N. (1996). *Protection of metals*, 32(5), 497-503.
2. Rosenfeld, I. L. (1977). *Corrosion inhibitors*. Moscow: Chemistry.
3. Ulig, G. G., Revi, R. U. (1989). *Corrosion and its control*. Leningrad: Chemistry.
4. Moiseeva, L. S., Kuznetsov, Yu. I. (1996). *Protection of metals*, 32(6), 565-572.
5. Gutman, E. M., Markin, A. N., Sivokon', I. S., Markina, T. T., & Belaya, E. D. (1991). *Protection of metals*, 27(5), 767-773.
6. Kuznetsov, Yu. I., Vagapov, R. K. (2000). *Protection of metals*. 36(5), 520.
7. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. *Bacteriol. Revs.*, 30 (4), 732-738.
8. Mammadbeyli, E. G., Babayeva, V. G., Agamaliyeva, D. B., & Azizbayli, A. R. (2020). Synthesis of imidazoline based on diethylenetriamine and norborn-5-en-2-carboxylic acid and its inorganic anionic complexes and study of its effect on biocorrosion. *Oil refining and petrochemistry*, (3), 22-26.
9. Ibragimova, M. D., Mamedkhanova, S. A., Abdullazade, A. B., Agamaliyeva, D. B. and etc. (2020). Influence of oligomethylenearylsulfonates based on catalytic cracking light gas oil on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25.
10. Abbasov, V. M., Mamedbeyli, E. G., Amagaliyeva, D. B. et al. (2018). Synthesis of imidazoline derivatives based on synthetic petroleum acids and their effect on microbiological corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 1(87), 17-23.
11. Abbasov, V. M., Aliyeva, F. Kh., Mammadova, G. F., Cabbarli, S. F. and etc. (2022, 26-30 October). Synthesis and research of malonic acid amidoesters. *6th International Turkic World Conference Chemical Sciences and technologies*, ITWCCST 2022, Azerbaijan, Baku, 66.
12. Nashchekina, Y. R., Tsygankova, L. E. (2004). Amdor IK-7 as an inhibitor of hydrogen



sulfide and carbon dioxide corrosion of carbon steel. *Vestnik TGU*, 9(4), 438-443.

13. Tsygankova, L. E., Shel, N. V., & Strel'nikov, K. O. (2012). Protective effectiveness

of carbon steel corrosion inhibitors Amdor IK-7 and Amdor IK-10 in environments with the combined presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S. *Vestnik TGU*, 17(3), 880-886.

#### Информация об авторах

**Аббасов Вагиф Магеррам оглы**, д.х.н., профессор, академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Алиева Фатмаханум Хейбар кызы**, д.х.н., зав. лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Мамедова Гюльшан Фирудин кызы**, к.х.н., в.н.с., Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Агамалиева Дурна Бабек кызы**, к.х.н., зав. лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Джаббарлы Ситара Фарман кызы**, аспирант, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

**Гусейнова Лала Ниязи кызы**, специалист, Институт нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

#### Information about authors

**Vagif M. Abbasov**, Doctor of Chemistry, Professor, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Fatmakhanyum Kh. Aliyeva**, Doctor in Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Gulshan F. Mammadova**, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Durna B. Agamaliev**, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Sitara F. Jabbarly**, postgraduate, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

**Lala N. Huseynova**, specialist, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова

### Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов

Объем издания: 15,25 п.л. (253 стр.)

В монографии обобщены литературные данные и результаты многолетних исследований, выполненных под руководством авторов по вопросам ингибирования коррозии углеродистой стали в сероводородных и углекислотных средах. Значительное внимание уделено разработке критериев защитной эффективности ингибиторов, особенностям кинетики и механизма разрушения стали в

присутствии H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> в слабокислых и близких к нейтральным минерализованным средам. Анализируется действие большого количества промышленных ингибиторов и лабораторных образцов, в том числе на основе имидазолинов, алифатических, циклических и оксиэтилированных аминов. Рассматривается их защитная эффективность, влияние на кинетику электродных реакций, бактерицидные свойства, и интегральная токсикологическая характеристика, торможение твердофазной диффузии водорода и воздействие на сохраняемость механических свойств стали в сероводородных и углекислотных средах и при совместном присутствии H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>.



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ  
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ  
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT  
FOR CORROSION PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-4

**Влияние параметров микродугового оксидирования  
магниевого сплава AZ91D на свойства и толщину покрытия  
(Обзор статей, опубликованных в китайских журналах)**

**М.Л. Костерина**

ООО «Трансэнергострой»,  
РФ, 123056, г. Москва, ул. Зоологическая, д. 26, стр. 2

*e-mail: kosterinam@163.com*

**Аннотация.** В работе скомпонован материал научных статей, опубликованных в китайских национальных журналах, по микродуговому оксидированию (МДО) магниевого сплава AZ91D, широко используемого и изучаемого в Китае. Рассмотрено влияние времени оксидирования, плотности тока, рабочего цикла, напряжения и частоты на строение, свойства и скорость роста получаемых оксидных пленок на сплаве магния, сформированных в процессе МДО. Выявлено, что повышение значений параметров процесса МДО в большинстве случаев приводит к возрастанию скорости роста слоя, при этом изменяются строение растущей оксидной пленки и ее коррозионные свойства. Показано, что чем толще покрытие, тем неравномернее его строение, диаметр пор увеличивается, их количество уменьшается, что приводит к снижению коррозионной стойкости оксидной пленки. Наибольшее влияние на толщину и защитные свойства от коррозии оксидных покрытий оказывает напряжение. Показано, что для подбора оптимальных режимов МДО необходимо пользоваться ортогональными методами, с целью получения наиболее коррозионностойких оксидных покрытий на магниевом сплаве AZ91D. В статье приводятся режимы для получения микродуговых оксидных покрытий на сплаве AZ91D с высокими коррозионными свойствами.

**Ключевые слова:** микродуговое оксидирование, магниевый сплав AZ91D, плотность тока, напряжение, рабочий цикл, коррозионностойкость, пористость.

**Для цитирования:** Костерина М.Л. Влияние параметров микродугового оксидирования магниевого сплава AZ91D на свойства и толщину покрытия // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 28-42. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-4

*Статья получена 18.02.2023, опубликована 01.06.2023.*

**Micro-arc oxidation parameters effects  
on properties and thickness of coatings on AZ91D magnesium alloy  
(Review of articles published in Chinese journals)**

**M.L. Kosterina**

LLC «Transenergostroy»,  
str 2, 26, Zoologicheskaya str, Moscow, 119071, Russian Federation

*e-mail: kosterinam@163.com*

**Abstract.** The paper arranges the material of scientific articles published in Chinese national journals on microarc oxidation of magnesium alloy AZ91D, widely used and studied in China. The influence of the oxidation time, current density, duty cycle, voltage and frequency on the structure, properties and growth rate of the resulting oxide films formed in the MDO process is described. It is revealed that an increase in the values of the MDO process parameters in most cases leads to an increase of the layer growth rate, while the structure of the growing oxide film and its corrosion properties change. It is shown that the thicker the coating, the more uneven its structure, pores diameter increases, their number decreases, this leads to reduction of the corrosion resistance of the oxide film. Applied voltage has the greatest effect on the thickness and corrosion protection properties of oxide coatings. The necessity of using orthogonal testing methods for the selection of optimal MDO modes in order to obtain the most corrosion-resistant oxide coatings on magnesium alloy AZ91D is shown. Article gives the modes for obtaining microarc oxide coatings on the AZ91D alloy with high corrosion properties.

**Keywords:** micro-arc oxidation (MAO), AZ91D magnesium alloy, current density, applied voltage, duty cycle, corrosion resistance, porosity.

**For citation:** Kosterina M.L. Micro-arc oxidation parameters effects on properties and thickness of coatings on AZ91D magnesium alloy. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 28-42. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-4

*Received February 18, 2023. Published June 01, 2023.*

### Введение

Магниевого сплава обладают высокой удельной прочностью, виброустойчивостью, электромагнитным экранированием и хорошей теплоотдачей, в сочетании с хорошими литейными свойствами, обрабатываемостью резанием и стабильностью размеров изготовленных из них деталей, благодаря чему их широко применяют в автомобилестроении, аэрокосмической, электронной, военной и химической промышленности [1, 2].

В данной работе будет рассматриваться марка магниевого сплава AZ91D, широко используемая и изучаемая в Китае.

AZ91D относится к литейным магниевым сплавам и характеризуется высокой удельной прочностью, повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с чистым магнием. Этот сплав используется для изготовления корпусов электротехнических изделий, малогабаритных, тонких или специальных форм деталей и т.д. Расшифровка марки сплава: А – металлический алюминий (Al), Z – металлический цинк (Zn), 9 – содержание алюминия 9%, 1 – содержание цинка 1%, D – идентификационный код. Химический состав и механические свойства сплава представлены в табл. 1 и 2 соответственно [3].

Аналогичного сплава в России не производится. Наиболее близким по составу и качеству является магниевый сплав МЛ5пч [4].

Основными недостатками магниевых сплавов являются низкая относительная прочность, плохая износостойкость и сравнительно невысокая коррозионная стойкость.

Повышения коррозионной стойкости магниевого сплава AZ91D можно достичь модифицированием поверхности методом микродугового оксидирования (МДО) [5, 6]. МДО – это относительно новая технология, разработанная на основе анодирования, характеризующаяся простотой и экологичностью процесса, а также высокой адаптивностью к форме материала подложки и обрабатываемой детали. Процесс МДО зависит от многих факторов, таких как состав электролита, параметры источника питания и технологического процесса. Все это оказывает большое влияние на толщину, морфологию и эксплуатационные характеристики пленки, в том числе на склонность к коррозии и износостойкость [7-12].

Ниже рассмотрим влияние каждого фактора на рост и качество оксидной пленки отдельно.

**Таблица 1. Химический состав магниевого сплава AZ91D**

**Table 1. Chemical composition of AZ91D magnesium alloy**

Основные компоненты / Main components	Mg	Al	Zn	Mn	Si	Cu	Ni	Fe
AZ91D	Основа / Based	8,5...9,5	0,45...0,90	0,17...0,4	≤0,05	≤0,025	≤0,001	≤0,004

**Таблица 2. Механические свойства магниевого сплава AZ91D**

**Table 2. Mechanical properties of AZ91D magnesium alloy**

Наименование материала / Material name	Плотность, г/см <sup>3</sup> / Density, g/cm <sup>3</sup>	Температура плавления, °C / Melting temperature, °C	Теплопроводность, Вт/(м·К) / Thermal conductivity, W/mK	Предел прочности, МПа / Tensile strength, MPa	Предел текучести, МПа / Yield point, MPa	Относительное удлинение, % / Elongation, %	Удельная прочность / Specific strength	Модуль Юнга, ГПа / Young's modulus, GPa
AZ91D	1,82	596	72	250	160	7	154	44,8

### 1. Влияние длительности процесса МДО

В работе [13] микродуговое оксидирование проводили в электролите, содержащем  $Na_2SiO_3$  – 15 г/л,  $NaAlO_2$  – 12 г/л,  $Na_2B_4O_7$  – 3 г/л,  $NaOH$  – 2 г/л,  $C_3H_8O_3$  – 5 мл/л и  $C_6H_5Na_3O_7$  – 5 г/л при температуре 40 °С, частоте 700 Гц, при различных значениях анодного и катодного токов  $i_k$  – 1,2 А/дм<sup>2</sup> и  $i_a$  – 12 А/дм<sup>2</sup>, рабочий цикл – 30 %. Для МДО использовали импульсный источник тока WHD-20. Измерение толщины микродуговой оксидной пленки проводили толщиномером Oxford, поверхностный слой наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6480. Изучали зависимость толщины пленки от длительности процесса (рис. 1). Установлена линейная зависимость толщины пленки от времени окисления, что указывает на постоянную скорость роста пленки на поверхности сплава AZ91D при одних и тех же параметрах (напряжение, рабочий цикл и т.д., вплоть до частоты). Одновременно с увеличением толщины пленки, растет её неоднородность. Когда интервал времени окисления невелик поверхность пленки относительно плоская и однородная. С увеличением времени процесса микродугового оксидирования на поверхности оксидного слоя увеличивается количество невысоких выпуклых отверстий (пор), равномерно распределенных по плоскости, напоминающих переплетенные

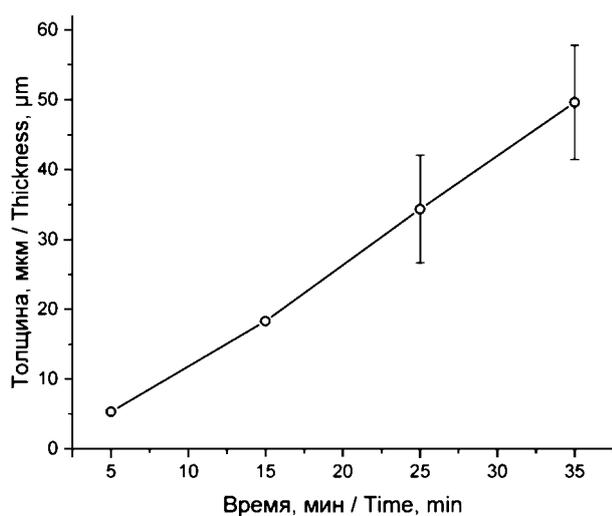


Рис. 1. Зависимость толщины оксидного покрытия от длительности процесса МДО [13]

Fig. 1. Relationships between thickness of MAO coatings and oxidation time [13]

между собой дендриты. Дальнейшее увеличение времени окисления магниевого сплава приводит к разрыхлению поверхностного слоя, количество пор уменьшается, вместе с тем увеличивается их размер, местами появляются микротрещины, поэтому рекомендуется продолжать процесс МДО не более 25 минут.

Изучению свойств оксидных магниевых покрытий на AZ91D, полученных методом микродугового оксидирования в электролите  $NaAlO_2$  – 5 г/л,  $NaOH$  – 4 г/л, 30%-ный раствор  $H_2O_2$  – 3 мл/л, электрические параметры процесса: частота – 600 Гц, рабочий цикл – 20 %, плотность тока – 0,5 А/дм<sup>2</sup>, время микродугового окисления варьировали от 5 до 25 мин, посвящена работа [14]. Толщину получаемого оксидного покрытия измеряли цифровым толщиномером ТТ230, микротвердость – тестером НХ-1000ТМ. Морфологию оксидного слоя исследовали с помощью низковакуумного сканирующего электронного микроскопа (SEM) JSW-5600LV. Скорость коррозии оценивали по потерям веса образцов по формуле (1):

$$\delta = (W - W_1) / W \cdot 100\% , \quad (1)$$

где  $\delta$  – скорость коррозии;

$W$  – исходный вес образца до коррозии;

$W_1$  – вес образца после экспозиции в растворе 3,5%-ного  $NaCl$ , время выдержки – 48 ч. Продукты коррозии удалялись раствором хромовой кислоты 180 г/л.

Выявлено, что с увеличением времени МДО количество микродуг становится меньше, цвет дуги меняется с белого на оранжево-красный. Когда свет оранжево-красной дуги слишком ярок, то разрушительное воздействие на оксидное покрытие максимально. Толщина пленки значительно увеличивается со временем, но при достижении отметки в 20 минут скорость роста пленки замедляется. Плотность слоя уменьшается с увеличением времени окисления, но уменьшение невелико. Скорость коррозии возрастает с длительностью процесса МДО. Твердость сначала увеличивается, а затем уменьшается, максимальное значение достигается при длительности процесса равным 20 мин.

Влияние более продолжительного вре-

мени МДО на рост толщины покрытия исследовали в [15]. Процесс МДО продолжали 20, 40, 60, 80, 120 и 180 минут соответственно, в оптимизированном силикатном электролите [16], при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> (см. рис. 2). Цифровым толщиномером ТТ230 измеряли толщины покрытия, шероховатость поверхности определяли на приборе типа 2206 (Е34-001), адгезию мерили на приборе W-92; сканирующий электронный микроскоп JSM-6700F использовали для наблюдения за морфологией поверхности пленки; при этом пользовались программным обеспечением для анализа изображений DT2000.

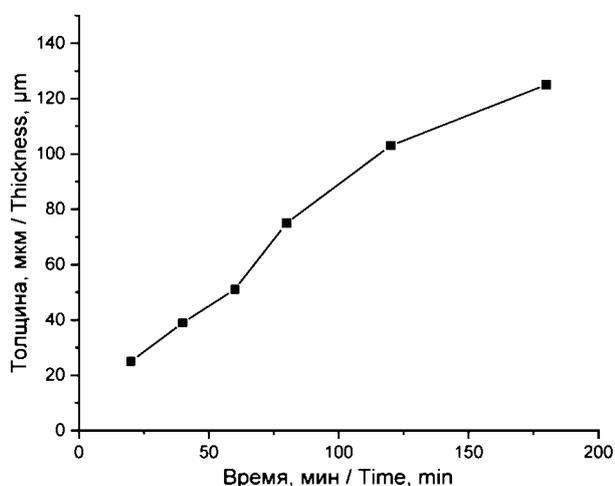


Рис. 2. Зависимость толщины оксидного покрытия от длительности процесса МДО [15]

Fig. 2. Relationships between thickness of MAO coatings and oxidation time [15]

Как видно из рис. 2, толщина слоя пленки продолжает увеличиваться с увеличением времени окисления. Когда процесс окисления составляет 180 мин, толщина покрытия достигает 126 мкм, при времени МДО 20 мин – 25 мкм. Хотя рост пленки продолжается с увеличением времени окисления, скорость уплотнения покрытия уменьшается (уменьшение становится больше после 80 минут процесса МДО).

Одновременно с ростом толщины покрытия активно растет размер и количество пор, формируемого оксидного слоя. Эта тенденция продолжается до 60 мин, достигая значения пористости 13,2%, после чего пористость резко падает до значения 10,7% при 80 минутах и затем плавно достигает

9,8% при 180 мин. Это происходит потому, что когда время окисления составляет 60 минут, интенсивность одиночной дуговой искры в процессе микродугового окисления возрастает, а плотность дугowych искр уменьшается, соответственно размер пор на поверхности пленки становится больше, а общее количество их снижается. Увеличение времени окисления приводит к появлению трещин в покрытии. Коррозионная стойкость оксидной пленки на поверхности AZ91D повышается с увеличением длительности МДО и имеет максимальное значение при 40 мин, после чего снижается.

В то же время, как показало исследование, скорость роста покрытия сохраняет почти прямолинейную зависимость от времени окисления и при различных типах источника тока (рис. 3). Результаты испытаний показывают, что источник питания с разрядным контуром обладает более высокой эффективностью по сравнению с биполярным импульсным источником питания [17].

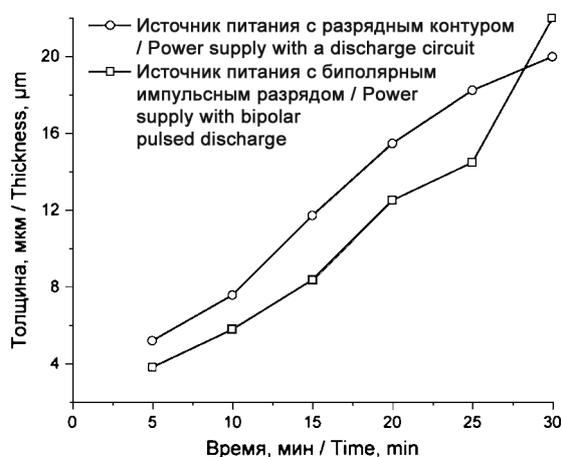


Рис. 3. Зависимость толщины оксидного покрытия от длительности процесса МДО [17]

Fig. 3. Relationships between thickness of MAO coatings and oxidation time [17]

## 2. Влияние рабочего цикла (коэффициента заполнения последовательности импульсов) МДО

На самостоятельно разработанном биполярном импульсном источнике питания исследовали зависимость скорости роста толщины оксидной пленки от рабочего цикла микродугового окисления в оптимизи-

рованном силикатном электролите. Температура электролита находилась в диапазоне 20...40 °С, частота составляла 700 Гц, время оксидирования 30 мин, рабочий цикл варьировался – 10%, 15%, 20%, 25% и 35% соответственно. Капельным методом по стандарту NB5061-77 определяли качество покрытия. Толщину микродуговой оксидной пленки измеряли цифровым толщиномером ТТ260, морфологию покрытия изучали эмиссионным сканирующим электронным микроскопом JSM-6700F, фазовый состав анализировали рентгеновским дифрактометром D/MAX-2400 (Япония) с излучением  $\text{Cu } K_{\alpha}$ , скорость сканирования 0,02(°)/с. Поверхностная пористость и распределение пор по площади поверхности были рассчитаны с помощью программного обеспечения Image J. Как видно из представленного *рис. 4*, изменение рабочего цикла от 10 до 35 % оказывает незначительное влияние на толщину формируемой оксидной пленки методом МДО. Максимальную толщину пленка имеет при 15% рабочего цикла, минимальную – при 35 %.

С увеличением рабочего цикла пористость покрытия возрастает. Когда рабочий цикл составляет 15%, пористость достигает минимального значения – около 10%. В это время размер пор на поверхности оксидной пленки составляет 1...3 мкм, а их количество около 65% от общего количества пор имеющихся в покрытии. Количество пор размером выше 10 мкм невелико по отно-

шению к количеству таких же пор, находящихся в сформированном покрытии при более высоких рабочих циклах. Следовательно, поверхностная пористость пленки возрастает при увеличении рабочего цикла, т.к. увеличивается общее количество отверстий и количество макропор. Коррозионная стойкость оксидной пленки увеличивается с рабочим циклом незначительно, когда рабочий цикл составляет 15%, коррозионная стойкость пленки максимальна [18].

Подобный результат получили исследователи Ghang Xianfeng, Jiang Bailing [11]. Толщина оксидной пленки практически не изменялась при повышении рабочего цикла от 5 до 50%.

Более широкий диапазон влияния рабочего цикла на рост толщины оксидного покрытия изучался в работе [19]; использовался импульсный источник питания с разрядным контуром. Покрытие наносили в электролите:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 13 г/л,  $\text{KF}$  – 12 г/л,  $\text{NaOH}$  – 4 г/л, при температуре 30 °С в течение 10 мин с частотой импульсов 667 Гц (период импульса 1500 мкс), регулируя параметр рабочего цикла: 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80% соответственно.

Величина рабочего цикла определяет продолжительность окисления, поэтому она оказывает значительное влияние на скорость пленкообразования (*рис. 5*). Можно видеть, что при рабочем цикле от 20% до 40% скорость роста пленки значительно

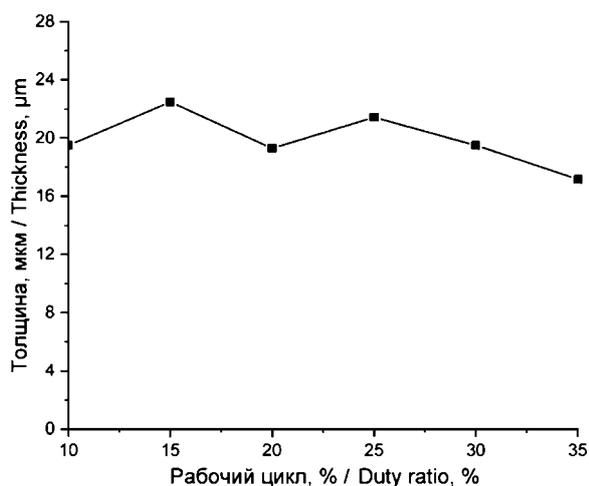


Рис. 4. Зависимость толщины оксидного покрытия от величины рабочего цикла [18]

Fig. 4. Relationship between thickness of MAO coatings and duty ratio [18]

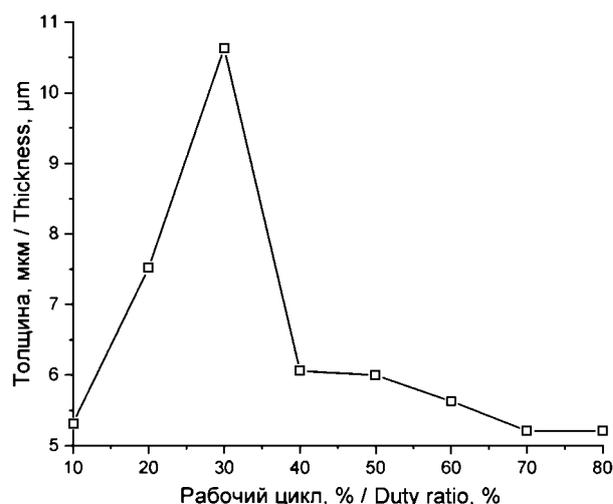


Рис. 5. Зависимость толщины покрытия от величины рабочего цикла [19]

Fig. 5. Relationship between thickness of MAO coatings and duty ratio [19]

выше, чем при других рабочих циклах.

Коррозионная стойкость пленки, сформированной при рабочем цикле 30%, лучше, чем у пленки, полученной при рабочем цикле 50%; по мере увеличения рабочего цикла коррозионная стойкость пленки уменьшается. Чем меньше рабочий цикл, тем меньше энергии подается от источника питания, поэтому реакция окисления протекает относительно медленно, а циркуляция горячей и холодной воды в месте разряда дуги не такая интенсивная. Следовательно, сила связывания пленочного слоя и подложки сильнее и ее коррозионная стойкость лучше, чем у покрытий, сформированных с более высоким рабочим циклом.

Другую зависимость влияния рабочего цикла на скорость роста оксидной пленки наблюдали в работе [13] (рис. 6). С увеличением рабочего цикла толщина слоя пленки постепенно увеличивается. Когда рабочий цикл превышает 50%, толщина слоя пленки увеличивается значительно. Авторы связывают данный эффект влиянием рабочего цикла на значения конечного напряжения. С увеличением рабочего цикла конечное напряжение МДО постепенно увеличивается. Когда рабочий цикл составляет 70%, конечное напряжение микродугового оксидирования достигает 461 В, что на 121 В выше, чем конечное напряжение с рабочим циклом 30%.

Подобную зависимость – возрастания

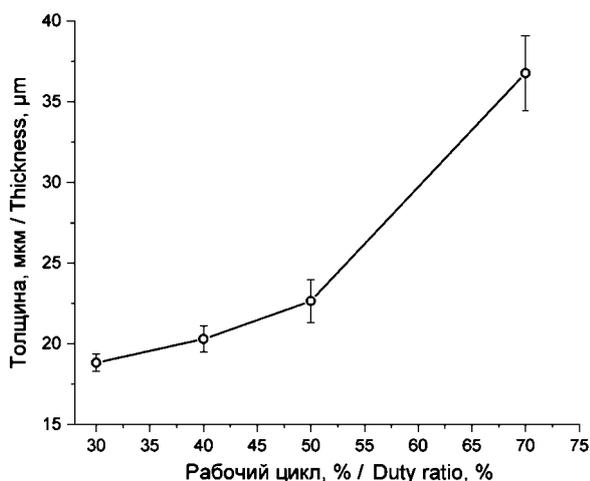


Рис. 6. Зависимость толщины оксидной пленки от рабочего цикла [13]

Fig. 6. Relationship between thickness of MAO coatings and duty ratio [13]

тощины оксидной пленки от увеличения рабочего цикла выявили Zhen JingRan Lu YinChuan (см. табл. 3) [20]. Зависимость имеет немного другой характер, что объясняется отличными электрическими параметрами МДО и составом электролита:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  – 18 г/л,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$  – 21 г/л,  $\text{NaOH}$  – 6 г/л,  $\text{KF}$  – 20 г/л, напряжение – 200 В, частота – 1000 Гц, импульсный источник питания. Строение пленок изучали методами сканирующей электронной микроскопии (Philips XL-30 E (SEM)).

Таблица 3. Толщина микродуговой оксидной пленки при различных рабочих циклах [20]

Table 3. Thickness of MAO coatings at various duty ratio [20]

Рабочий цикл, % / Duty ratio, %	10	20	40	60
Толщина пленки, мкм / Thickness of coatings, $\mu\text{m}$	12	26	28	28,2

Однако описание протекания процесса МДО на поверхности магниевого сплава в последних двух работах схожи. При малых рабочих циклах поверхность образца плотно усеяна крошечными искрами, благодаря чему размер микропор, образующихся после разряда, относительно невелик и размер расплавленных частиц вокруг микропор относительно мал. С увеличением рабочего цикла процесс микродугового окисления протекает интенсивнее, энергия разряда одиночного импульса локализуется и увеличивается. В месте пробоя оксидного слоя наблюдается выброс большого количества расплавленного вещества. Расплав выбрасывается по каналу разряда и охлаждается электролитом с образованием более крупных пор на месте пробоя; размер расплавленных частиц вокруг пор становится больше – происходящее напоминает извержение вулкана, при этом поверхностный слой пленки становится неравномерным,

рыхлым, с низкой плотностью.

Коррозионная стойкость слоя пленки уменьшается с увеличением рабочего цикла [11, 19, 20]. Пленки обладающие наивысшей стойкостью к коррозии получены при рабочем цикле, находящемся в диапазоне 20...40% [14, 19, 20].

### 3. Влияние плотности тока

Зависимость скорости роста толщины оксидных пленок при различных плотностях тока и времени МДО подобны (рис. 7 и рис. 8) [20, 21]. Толщина пленки увеличивается прямо пропорционально времени на ранней стадии МДО, после 20 минут обработки скорость роста пленки замедляется. Повышение плотности тока при малых временах процесса МДО приводит к ускорению скорости окисления металлической поверхности из-за повышенной миграции и скорости осаждения отрицательно заряженных коллоидных частиц из электролита на поверхность металла, что сопровождается резким ростом напряжения [13]. Увеличение времени МДО при низких плотностях тока приводит к тому, что напряжение выходит на плато, в то время как при высоких плотностях тока напряжение падает и остается на более низких значениях. Это связано с тем, что с увеличением толщины растет и сопротивление пробоем пленки. Следовательно, со временем стадия равномерного распределения микродуг заканчивается, когда на поверхности сформировался плотный слой, и переходит в стадию локальных дуговых пробоев оксидной пленки большей интенсивности [13, 20].

Выявлено, что по мере увеличения плотности тока на поверхности образца появляется все больше и больше искр, реакция становится все более и более интенсивной. Поверхность оксидной пленки становится все более шероховатой и грубой. Скорость коррозии и толщина пленки варьируется в зависимости от плотности тока, чем выше значения плотности тока, тем интенсивнее коррозия и толщина покрытия. Плотность оксидного слоя уменьшается с увеличением плотности тока. Твердость покрытия сначала увеличивается, а затем начинает уменьшаться после достижения максимального значения, примерно при плотности тока  $1,5 \text{ A/dm}^2$  [14].

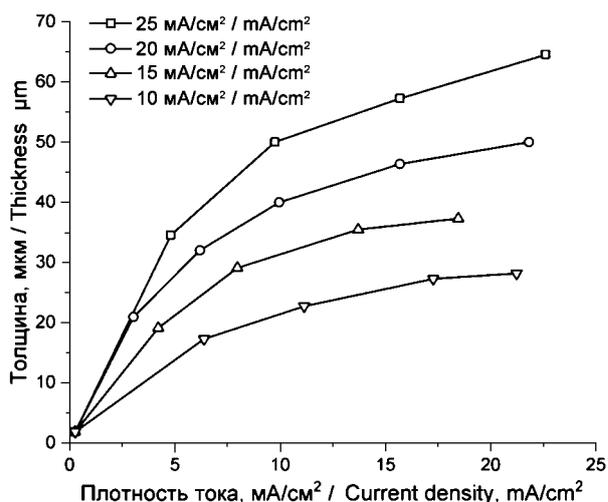


Рис. 7. Зависимость толщины пленки от времени при различных плотностях тока [20]

Fig. 7. Relationship between thickness of MAO coatings and current density [20]

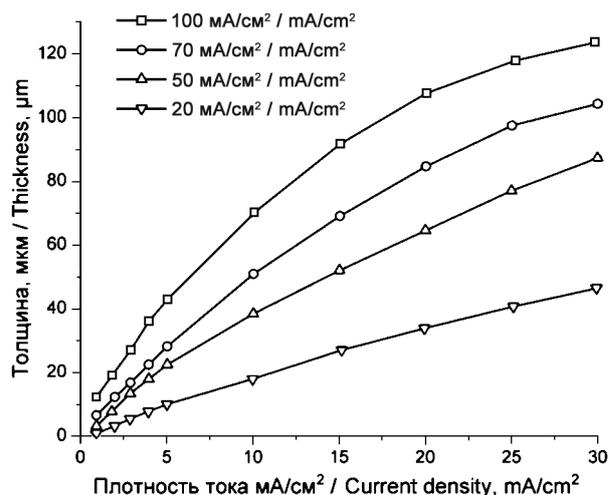


Рис. 8. Зависимость толщины пленки от времени при различных плотностях тока [21]

Fig. 8. Variations of coating thickness with oxidation time at different current density [21]

### 4. Влияние напряжения МДО на скорость роста оксидной пленки

Как видно из рис. 9, при одинаковом времени МДО толщина оксидной пленки монотонно увеличивается при повышении напряжения. Чем выше напряжение, тем больше средняя скорость роста слоя пленки. Это связано с тем, что при низком напряжении уровень энергии и эффективность окисления поверхности металла низкие, соответственно толщина оксидного слоя невелика. При повышении

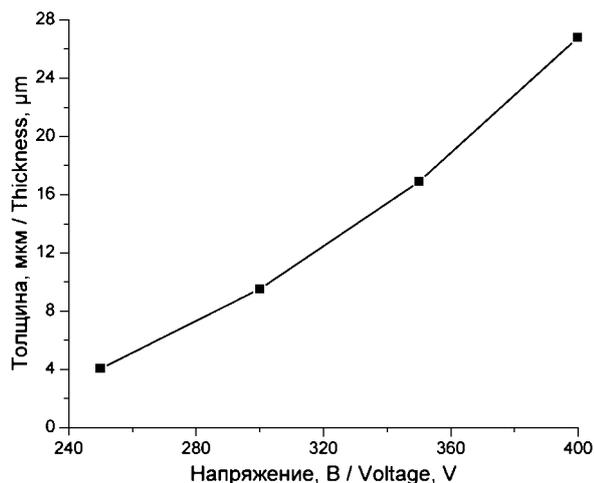


Рис. 9. Зависимость толщины покрытия от напряжения [18]

Fig. 9. Relationship between thickness of MAO coatings and voltage [18]

напряжения расход энергии увеличивается, так что эффективность окисления металлической поверхности быстро возрастает, как и толщина пленки. С увеличением напряжения поверхностная пористость слоя пленки увеличивается с 8% до 15%. Поскольку при увеличении напряжения интенсивность одиночной дуговой искры возрастает, что приводит к увеличению потока плазмы в центре микрообласти, то размер диаметра микропор на поверхности слоя растет. Общее количество пор уменьшается. С увеличением напряжения доля пор с размером кратера 1...2 мкм резко падает с 60% до 43%. Однако доля пор с диаметром менее 3 мкм при каждом напряжении превышает 60%. При напряжении 300 В она может достигать 75%. Количество пор с диаметром, превышающим 10 мкм, невелико, но их доля увеличивается экспоненциально с повышением напряжения. Коррозионная стойкость оксидной пленки монотонно возрастает с увеличением напряжения. При напряжении 250 В коррозионная стойкость очень низкая. При напряжении 400 В коррозионная стойкость пленки в 10 раз выше, чем при напряжении в 300 В [18].

Аналогичный эффект возрастания скорости пленкообразования и ее поверхностной пористости от повышения напряжения отмечен в работе [20]. Влияние напряжения на скорость роста микродуговой оксидной пленки изучалось на новом типе двустороннего

асимметричного источника питания, который регулирует и поддерживает постоянные значения напряжения и плотности тока. Рабочие параметры: частота 1000 Гц, рабочий цикл 25%, общее время окисления составляло 30 минут, начальное напряжение 140 В, завершали эксперимент при напряжениях 170 В, 180 В, 200 В и 210 В. Каждую минуту при каждом значении напряжения толщину пленки записывали, используя цифровой толщиномер T230. Эксперимент показал, что толщина покрытия связана с  $\Delta U$ , чем  $\Delta U$  больше, тем толще слой оксидной пленки. При одинаковом начальном напряжении  $\Delta U$  в основном зависит от конечного напряжения. Следовательно, скорость роста пленки в основном зависит от конечного напряжения. Пленка, сформированная при напряжении 170 В, была плотной, но относительно тонкой. С увеличением напряжения толщина пленки увеличивалась, что сопровождалось увеличением поверхностной пористости. Повышение пористости приводило к снижению коррозионной стойкости получаемого покрытия.

В тоже время авторы [22] считают, что в процессе микродугового окисления величина начального положительного напряжения оказывает решающее влияние на скорость роста пленки, ее морфологию и плотность.

Wang Yanhua, Wang Jia, Zhang Jibiao в работах показали, что рост пленки в зависимости от напряжения в процессе МДО на поверхности имеет три основных этапа (рис. 10) [23, 24]:

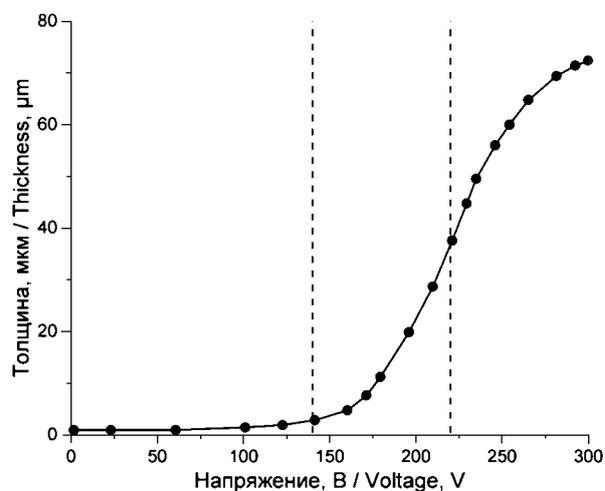


Рис. 10. Зависимость толщины покрытия от напряжения [24]

Fig. 10. Variations in coating thickness with the oxidation voltage [24]

- первая стадия – этап анодирования (<140 V): в процессе окисления на поверхности образца образуется большое количество пузырьков, светлая поверхность сплава магния темнеет, но не наблюдается появления искр, на этом этапе пленка растет медленно, толщина не изменяется с повышением окислительного напряжения, максимум на 1 мкм (см. *рис. 10*). Получаемая пленка очень тонкая, сопротивление и коррозионная стойкость покрытия низкие;

- вторая стадия – микроискровой этап (140 V...220 V): первый искровой разряд появляется при 140 В [23]. Слабые части оксидной пленки пробиваются под высоким напряжением, что приводит к появлению микродуговых разрядов, наблюдается большое количество быстро перемещаемых небольших белых искр по поверхности образца, толщина пленки быстро увеличивается по мере нарастания напряжения и, в конечном счете, может достигать 30 мкм. Формируемая на данном этапе пленка имеет однородную поверхность, плотную структуру, наибольшую эффективную толщину;

- третья стадия – дуговой этап (> 220 V): мелкие искры на поверхности образца постепенно превращаются в медленно перемещающиеся дуги, длительное время разряжаются на локальной поверхности образца. На этой стадии образуется самые толстые оксидные пленки, структура рыхлая и хрупкая, низкая коррозионная стойкость. При напряжении 300 В толщина пленки достигает 75 мкм, дальнейшее увеличение напряжения, легко вызывает частичный пробой и отслоение пленки от металлической подложки.

### 5. Влияние частоты МДО на скорость роста оксидной пленки

Изменение частоты не оказывает влияния на силу микродугового искрового разряда и практически не влияет на толщину пленки [12, 14, 18]. Частота, равная 600 Гц, является переломным значением для скорости коррозии, плотности и твердости оксидной пленки. Плотность и твердость покрытия сначала увеличиваются с увеличением частоты, а затем, после достижения значения частоты 600 Гц, снижаются. Коррозионная стойкость покрытия наоборот, сначала сни-

жается, после 600 Гц начинает возрастать. Рекомендуется проводить МДО при 600 Гц, при которой выявлена наилучшая коррозионная стойкость оксидной пленки [14].

При частоте 600 Гц поверхность оксидного слоя шероховатая, размер поверхностных пор большой, а окружающие частицы расплава крупные. При частоте 800 Гц и 1000 Гц поверхность пленочного слоя относительно плоская и качество поверхности лучше. С увеличением частоты увеличивается количество импульсных колебаний в единицу времени, соответственно возрастает количество зон пробоя в единицу времени. Чем меньше энергия одиночного импульса, тем меньше энергия при возникновении пробоя, поэтому размер пор на поверхности пленки меньше.

С увеличением частоты до 800 Гц общее количество пор возрастает, однако общее количество макропор незначительно. Доля пор размером более 10 мкм примерно в 3...4 раза меньше, по сравнению с их количеством при частоте 600 Гц, поэтому получается наименьшая пористость поверхности. При дальнейшем увеличении частоты происходит возрастание пористости поверхности, т.к. растет размер пор. На частотах 600 Гц и 800 Гц доля пор с диаметром менее 3 мкм в покрытии превышает 55%, в то время как при частоте 1000 Гц она снижается примерно до 42%. Коррозионная стойкость микродуговой оксидной пленки увеличивается с частотой, максимальное значение получено при частоте 800 Гц [18].

### 6. Влияние нескольких параметров на скорость роста оксидной пленки

Выше было описано влияние электрических параметров на свойства микродугового покрытия, исследуемого с помощью обычного экспериментального подхода, а именно, изменяли один фактор влияния, в то время как другие параметры оставались постоянными. Оптимальные условия, полученные при традиционном эксперименте, могут давать ложные результаты, потому что не учитываются взаимодействия между факторами.

Поэтому были проведены исследования по изучению влияния напряжения, частоты и рабочего цикла с помощью многофактор-

ного эксперимента [25, 26].

Покрывание наносили методом МДО в электролите, содержащем  $NaOH$  – 50 г/л,  $H_3BO_3$  – 10 г/л,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  – 20,0 г/л,  $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$  – 10 г/л и 2 г/л органической добавки [27, 28]. Начальная температура электролита составляла  $(30 \pm 1)$  °С. Для проведения процесса МДО использовался источник питания мощностью 20 кВт с постоянным выходным напряжением прямоугольной формы.

Толщину покрытия измеряли вихретоковым толщиномером ТТ240 (производства Peak Times, Китай). Морфологию полученного покрытия наблюдали сканирующим электронным микроскопом HITACHI S4800. Структуру и состав покрытия исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра D/max-rA (Rigaku, Япония).

В многофакторном эксперименте изучали одновременное влияние напряжения, частоты и рабочего цикла на толщину, морфологию и коррозионную стойкость оксидных покрытий на магниевом сплаве AZ91D, полученных микродуговым оксидированием. Параметры и варианты эксперимента приведены в *табл. 4*.

В ходе работы выявили, что параметры МДО оказывают заметное влияние на структуру и свойства получаемых покрытий. С увеличением напряжения и рабочего цикла оксидное покрытие постепенно утолщается, а поверхностная пористость возрастает, что суммарно оказывает противоположное влияние на коррозионную стойкость. Поверхностная пористость и толщина оксидного покрытия уменьшаются с увеличением частоты, но изменение толщины незначи-

тельно. Следовательно, увеличение частоты дополнительно повышает коррозионную стойкость оксидного слоя. Выявлена степень влияния параметров на коррозионную стойкость оксидных покрытий на AZ91D в следующем порядке: напряжение > рабочий цикл > частота. Оптимальная коррозионная стойкость покрытия может быть получена при следующих параметрах процесса: напряжение – 140 В, частота – 2000 Гц и рабочий цикл 0,4% [25].

Подобная работа была проведена в силикатном электролите:  $Na_2SiO_3$  – 18 г/л,  $NaOH$  – 8 г/л,  $KF$  – 10 г/л,  $C_3H_8O_3$  – 10 г/л,  $Na_2B_4O_7$  – 1...15 г/л, наносили оксидное покрытие на магниевый сплав AZ91D методом МДО, используя устройство MAO (производства Kunshan Baoyou Electrical Equipment Manufacturing Co., Ltd.) с переменными параметрами, представленными в *табл. 5*.

Результаты многоиндексного многофакторного теста показали, что комплексное влияние параметров на качество оксидных пленок является более сложным, и его закономерность трудно выявить. Также трудно непосредственно наблюдать влияние параметров и времени обработки на коррозионную стойкость пленки.

В тоже время удалось определить, что влияние напряжения на результаты испытаний является основным фактором, а именно увеличение напряжения оказывает наиболее очевидное влияние на коррозионную стойкость пленки. Второй параметр влияния – это время окисления, далее частота и, наконец, рабочий цикл.

Благодаря всестороннему анализу различных показателей, влияющих на корро-

**Таблица 4. Параметры и уровни многофакторного эксперимента [25]**

**Table 4. Factors and levels of multivariate experiment [25]**

Номер / Level	Параметр / Factor		
	Напряжение, В / Applied voltage, V	Частота, Гц / Frequency, Hz	Рабочий цикл / Duty cycle
1	100	500	10
2	120	1000	40
3	140	1500	60
4	160	2000	90

Таблица 5. Параметры и уровни многофакторного эксперимента [26]

Table 5. Factors and levels of multivariate experiment [26]

Номер / Level	Напряжение, В / Applied voltage, V	Частота, Гц / Frequency, Hz	Рабочий цикл, % / Duty cycle, %	Время оксидирования, мин / Oxidation time, min
1	300	400	10	10
2	350	500	20	20
3	400	600	30	30

зионную стойкость пленки, определено, что наилучшей оптимизированной комбинацией параметров МДО являются: положительное напряжение – 400 В, отрицательное напряжение – минус 15 В, частота – 600 Гц, рабочий цикл – 30%, длительность окисления – 20 минут. В процессе микродугового оксидирования при оптимальных параметрах удалось получить пленку с поверхностной пористостью 8,5 % и толщиной 19,23 мкм, при этом потенциал коррозии стал равен - 0,199 В, импеданс – 776,5 мкА/см<sup>2</sup>, в результате время защиты от коррозии в агрессивной среде возросло в 1,29 раза, по сравнению с оксидным покрытием, полученным при стандартных параметрах МДО [26].

### Выводы

Как показано выше, скорость роста, строение, а следовательно, и свойства оксидного покрытия на магниевом сплаве AZ91D сильно зависят от электрических и технологических параметров МДО: время, рабочий цикл, плотность тока, напряжение и частота.

При низких значениях параметров процесса микродугового оксидирования пленка на поверхности магниевого сплава растет медленно, является относительно однородной. С увеличением параметров процесса МДО толщина пленки увеличивается, вместе с тем растет пористость и шероховатость оксидного слоя, снижается ее поверхностная плотность. Сначала идет активный рост большого количества микропор, равномерно распределенных по всей поверхности, по своей структуре напоминающих переплетенные дендриды. Следующий этап роста оксидной пленки заключается в нарастании интенсивности микродуговых разрядов, при

этом количество микропор уменьшается, их размер возрастает, формируя на поверхности структуру напоминающую долину вулканов. Высокие параметры МДО приводят к локализации интенсивных дуговых разрядов на поверхности сформированной пленки, что приводит к микротрещинам и отслаиванию покрытия.

Для определения оптимальных показателей процесса МДО необходимо пользоваться постановкой многофакторного эксперимента. Таким образом можно получить максимальную информацию из минимального количества экспериментов, найти лучшее значение каждого параметра МДО для получения наивысшей коррозионной стойкости оксидных покрытий на магниевом сплаве AZ91D.

### Литература

1. Сюе Цзюньфэн. Способы защиты от коррозии магниевых сплавов: – Пекин: Химическая промышленность, 2010. С. 3-5 (на китайском языке; 薛俊峰. 镁合金防腐技术. 北京: 化学工业出版社, 2010:3-5).
2. Чэнь Чжэньхуа и другие. Магниево-сплавовые сплавы. – Пекин: Химическая промышленность, 2004. С. 447-475 (на китайском языке; 陈振华, 等. 镁合金. 北京: 化学工业出版社, 2004:447-475).
3. GB/T5153-2003 Марки и химические состав деформированного магния и сплавов из магния (на китайском языке; 变形镁及镁合金牌号和化学成分).
4. ГОСТ 2856-79. Сплавы магниевые литейные. Марки.
5. Чжан Юхай. Прогресс в исследованиях технологии обработки поверхности магниевых сплавов // Защита материалов. –



2008. – Т. 41, № 3. – С. 55-57 (на китайском языке; 张玉海. 镁合金表面处理技术的研究进展. 材料保护, 2008, 41(3): 55-57).

6. Ван Инь, Чжан Цзинь, Ма Яньлун и др. Развитие обработки поверхности магниевых сплавов // Технология обработки поверхности. – 2006. – Т. 35, № 6. – С. 61-62 (на китайском языке; 王莹, 张津, 麻彦龙, 等. 镁合金表面处理新进展. 表面技术, 2006, 35(6): 61-62).

7. Ши Хуйин, Ян Вэй, Цзин Байлин. Микродуговое окисление магниевого сплава – коррозионные свойства композиционного покрытия // Коррозия и защита. – 2007. – Т. 28, № 9. – С. 442-444 (на китайском языке; 时惠英, 杨巍, 蒋百灵, 镁合金微弧氧化-电泳复合膜层的腐蚀性能, 中国腐蚀与防护, 2007, 28(9): 442-444).

8. Ван Лиши, Пань Чуньюй, Цай Цичжо, Вэй Бокан. Механизм коррозионного разрушения оксидных покрытий, сформированных микродуговым окислением на магневом сплаве AZ91D // Журнал китайского общества по коррозии и защите. – 2008. – Т. 28, № 4. – С. 219-224. (на китайском языке; 王立世, 潘春旭, 蔡启舟, 魏伯康. 镁合金表面微弧氧化陶瓷膜的腐蚀失效机理. 中国腐蚀与防护学报, 2008, 28(4): 219-224).

9. Ма Ин, Фэн Цзюньян, Ма Юечжоу, Чжань Хуа, Гао Вэй. Сравнительное исследование метода определения коррозионной стойкости микродуговых оксидных покрытий на магниевых сплавах // Журнал китайского общества по коррозии и защите. – 2010. – Т. 30, № 6. – С. 442-448 (на китайском языке; 马颖, 冯君艳, 马跃洲, 詹华, 高唯. 镁合金微弧氧化膜耐蚀性表征方法的对比研究. 中国腐蚀与防护学报, 2010, 30(6): 442-448).

10. Цзян Байлин, Чжан Шуфэнь, У Гоцзянь, Лэй Тинцюань. Микродефекты и фазовый состав микродугового оксидного покрытия на магневом сплаве и его коррозионная стойкость // Китайский журнал цветных металлов. – 2002. – Т. 12, № 3. – С. 454-457. (на китайском языке; 蒋百灵, 张淑芬. 镁合金微弧氧化陶瓷层显微缺陷与相组成及其耐蚀性. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 455-457).

11. Чэнь Хун, Хао Цзяньминь, Ван Лицзе. Влияние напряжения на керамическое

покрытие при микродугом окислении магниевого сплава // Технология обработки поверхности. – 2004. – V. 33, № 3. – С. 17-18 (на китайском языке; 陈宏, 郝建民, 王利捷. 镁合金微弧氧化处理电压对陶瓷层的影响. 表面技术, 2004, 33(3): 17-18).

12. Чжан Сяньфэн, Цзян Байлин. Влияние энергетических параметров на коррозионную стойкость микродугового оксидного покрытия на магневом сплаве // Наука о коррозии и технологии защиты от нее. – 2005. – Т. 17, № 3. – С. 141-143. (на китайском языке; 张先锋, 蒋百灵. 能量参数对镁合金微弧氧化陶瓷层耐蚀性的影响. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(3): 141-143).

13. Лу Чжэньпин, Ван Шуянь, Ся Юнпин, Пэн Цзаньюй, Ху Жуй. Влияние электрических параметров на процесс микродугового окисления и оксидную пленку магниевого сплава AZ91D // Коррозия и защита. – 2012. – Т. 33, № 5. – С. 385-389. (на китайском языке; 陆正萍, 王淑艳, 夏永平, 彭赞瑜, 胡芮. 电参数对AZ91D镁合金微弧氧化过程和膜层的影响. 腐蚀与防护, 2012, 33(5): 385-389).

14. Янь Фэнюнь, Фань Сунянь, Цян Сюйдун, Чжан Вэньцюнь. Исследование технологических параметров микродугового окисления магниевого сплава AZ91D // Специальный выпуск ежегодного собрания по специальному литью из магниевых сплавов и цветных сплавов. – 2008. – Т. 1. – С. 240-242 (на китайском языке; 阎峰云, 范松岩, 强旭东, 等. AZ91D镁合金微弧氧化工艺参数的研究. 特种铸造及有色合金, 2008, S1: 240-242).

15. Люй Вэйлин, Ма Ин, Чэнь Тицзюнь, Сюй Вэйцзюнь, Ян Цзянь, Хао Юань. Влияние времени окисления на микроструктуру и свойства микродуговых окислительных покрытий из магниевого сплава AZ91D // Китайский журнал цветных металлов. – 2009. – Т. 19, № 8. – С. 1385-1391. (на китайском языке; 吕维玲, 马颖, 陈体军, 徐卫军, 杨健, 郝远. 氧化时间对AZ91D镁合金微弧氧化膜微观组织和性能的影响. 中国有色金属学报, 2009, 19(8) 1385-1391).

16. Лян Юнчжэн. Изучение микродугового оксидного покрытия на магневом сплаве. – Ланьчжоу: Технологический университет Ланьчжоу, 2004. – 57 с. (на китайском языке; 梁永政. 镁合金表面微弧氧化工艺的研

究. 兰州: 兰州理工大学, 2004: 57).

17. Сун Сюэпин, Цзя Цзиньлун, Ма Юэчжоу. Исследование влияния различных параметров на свойства микродуговой оксидной пленки из магниевом сплава AZ91D // Химическая промышленность. – 2011. – Т. 38, № 6. – С. 704-708 (на китайском языке; 宋学平, 贾金龙, 马跃洲. 各参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层质量影响的研究, 化工机械 2011, 38(6): 704-708).

18. Ма Ин, Чжань Хуа, Ма Юэчжоу, Лу Вэйлин, Фэн Цзюньнянь, Гао Вэй. Влияние электрических параметров на микроструктуру и коррозионную стойкость микродуговой оксидной пленки на магниевом сплаве AZ91D // Китайский журнал цветных металлов. – 2010. – Т. 20, № 8. – С. 1467-1473 (на китайском языке; 马颖, 詹华, 马跃洲, 吕维玲, 冯君艳, 高唯. 电参数对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜层微观结构及耐蚀性的影响. 中国有色金属学报, 2010, 20(8): 1467-1473).

19. Цзя Цзиньлун, Ма Юэчжоу, Тянь Цинтао, Ван Жуй. Исследование влияния длительности импульса источника питания на микродуговое окисление магниевом сплава AZ91D // Технология литейного производства. – 2011. – Т. 32, № 4. – С. 514-518 (на китайском языке; 贾金龙, 马跃洲, 田庆涛, 王蕊. AZ91D 镁合金微弧氧化中电源脉冲宽度的影响研究. 铸造技术, 2011, 32(4), 514-518).

20. Чжэнь Цзинжань, Лу Иньчуань. Факторы влияющие на характеристики микродуговой оксидной пленки на магниевом сплаве AZ91D // Коррозия и защита. – 2012. – Т. 33, № 7. – С. 567-570 (на китайском языке; 甄敬然, 路银川. AZ91D 镁合金微弧氧化膜性能影响因素. 腐蚀与防护, 2012, 33(7): 567-570).

21. Ван Яньхуа, Ван Цзя, Чжан Цзибяо. Влияние плотности тока на характеристики микродуговой оксидной пленки из магниевом сплава AZ91D // Журнал китайского общества по коррозии и защите. – 2005. – Т. 25, № 6. – С. 332-335 (на китайском языке; 王燕华, 王佳, 张际标. 电流密度对 AZ91D 镁合金微弧氧化膜性能的影响. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(6): 332-335).

22. Хоу Вэйяо, Чэнь Тиджун, Хао Юань, Ли Хайхун. Сравнение электрических параметров при микродуговом оксидировании образцов из магниевом сплава AZ91D, по-

лученных литьем под давлением и полуплоской отливкой // Термическая обработка материала. – 2006. – Т. 35, № 22. – С. 39-43 (на китайском языке; 侯伟骛, 陈体军, 郝远, 李海虹. AZ91D 合金微弧氧化中金属型试样与触变成形试样的电参数对比. 材料热处理, 2006, 35(22): 39-43).

23. Ван Яньхуа, Ван Цзя, Чжан Цзибяо. Исследование искрового разряда при микродуговом окислении магниевом сплава AZ91D // Журнал китайского общества по коррозии и защите. – 2006. – V. 26, № 5. – С. 267-271 (на китайском языке; 王燕华, 王佳, 张际标. AZ91D 镁合金微弧氧化过程中的火花放电现象研究, 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(5): 267-271).

24. Ван Яньхуа, Ван Цзя, Чжан Цзибяо. Исследование свойств оксидных покрытий, полученных при различных напряжениях при микродуговом окислении магниевом сплава AZ91D // Журнал китайского общества по коррозии и защите. – 2005. – Т. 25, № 5. – С. 267-270 (на китайском языке; 王燕华, 王佳, 张际标. 镁合金微弧氧化过程中不同电压下获得膜层的性能研究, 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(5): 267-270).

25. Чан Линронг, Цао Фахэ, Цай Цзиншунь, Лю Вэньцзюань, Чжан Чжао, Чжан Цзяньцин. Влияние параметров переменного источника питания на микродуговое окисление магниевом сплава AZ91D // Цветные металлы. – 2011. – Т. 21. – С. 307-316.

26. Чжоу Ци, Ма Айбинь, Цзянь Цзиньхуа, Сун Дан, Ян Донхуй, Чэнь Цзяньцин. Оптимизация процесса микродугового окисления ультрадисперсной кристаллической поверхности магниевом сплава AZ91D // Коррозия и защита. – 2013. – Т. 34, № 9. – С. 825-830 (на китайском языке; 周祺, 马爱斌, 江静华, 宋丹, 杨东辉, 陈建清. 超细晶 AZ91D 镁合金表面的微弧氧化工艺优化. 腐蚀与防护, 2013, 34(9): 825-830).

27. Duan H.P, Yan C.W, Wang F.H. Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D // Electrochim Acta. – 2007. – V. 52. – P. 3785-3793.

28. Wu C.S, Zhang Z, Cao F.H, Zhang L.J, Zhang J.Q, Cao C.N. Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions // Appl Surf Sci. – 2007. – V. 253. – P. 3893-3898.



### References

1. Xue Junfeng. (2010). *Anti-corrosion technology of magnesium alloy*. Beijing: Chemical Industry Press.
2. Chen Zhenhua. (2004). *Magnesium alloy*. Beijing: Chemical Industry Press, – P. 447-475.
3. GB/T5153-2003. Designation and composition of wrought magnesium and magnesium alloys.
4. GOST 2856-79. Casting magnesium alloys. Grades.
5. Zhang Yuhai. (2008). Research Progress in Surface Treatment Technology of Magnesium Alloy. *Materials Protection*, 41(3), 55-57.
6. Wang Ying. (2006). New development of surface treatment for magnesium alloys. *Surface Technology*, 35(6), 61-62.
7. Shi Huiying, Yang Wei, & Jiang Bailing. (2007). Corrosion performance of micro-arc-oxidation and electrophoresis complex coatings on magnesium alloy. *Corrosion & Protection*, 28(9), 442-444.
8. Wang Li-shi, Pan Chun-xu, Cai Qi-zhou, & Wei Bo-kang. (2008). Corrosion failure mechanism of micro-arc oxidation coatings formed on AZ91D magnesium alloy. *Journal of chinese society for corrosion and protection*, 28(4), 219-224.
9. Ma Ying, Feng Junyan, Ma Yuezhou, Zhan Hua, & Gao Wei. (2010). Comparative study on characterization of corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 30(6), 442-448.
10. Jiang Bai-ling, Zhang Shu-fen, Wu Guo-jian, & Lei Ting-quan. (2002). Microflaw and phases constitution of ceramic coating formed by micro-arc oxidation on magnesium alloys and their influence on corrosion-resistance. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 12(3), 454-457.
11. Chen Hong, Hao Jian-min, & Wang Lijie. (2004). Influences of Mg alloy micro-arc oxidization voltage on ceramic layer. *Surface technology*, 33(3), 17-18.
12. Zhang Xian-feng, Jiang Bai-ling. (2005). Effect of energy parameters on corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on magnesium alloys. *Corrosion science and protection technology*, 17(3), 141-143.
13. Lu Zheng-ping, Wang Shu-yan, Xia Yong-ping, Peng Zan-yu, & Hu Rui. (2012). Effects of electrical parameters on microarc oxidation of AZ91D Magnesium Alloy. *Corrosion & Protection*, 33(5), 385-389.
14. Yan Feng-yun, Fan Song-yan, Qiang Xu-dong, & Zhang Wen-qun. (2008). The research on technical parameters optimization of AZ91D Magnesium Alloy Micro-arc Oxidation. Special issue of the annual meeting on special casting of magnesium alloys and non-ferrous alloy. *China academic journal electronic publishing house*, 1, 240-242.
15. Lü Wei-ling, Ma Ying, Chen Ti-jun, Xu Wei-jun, Yang Jian, & Hao Yuan. (2009). Effects of oxidation time on microstructures and properties of micro-arc oxidation coatings of AZ91D magnesium alloy. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 19(8), 1385-1391.
16. Liang Yong-zheng. (2004). *Study on micro-arc of magnesium alloy surfaces*. Lanzhou: Lanzhou University of Technology.
17. Song Xue-ping, Jia Jin-long & Ma Yuezhou. (2011). Study on Parameter Influence on Micro-arc Oxidation Film of AZ91D Magnesium Alloy. *Chemical industry mechanical*, 38(6), 704-708.
18. Ma Ying, Zhan Hua, Ma Yue-zhou, Lü Wei-ling, Feng Jun-yan, & Gao Wei. (2010). Effects of electrical parameters on microstructure and corrosion resistance of micro-arc oxidation coatings on AZ91D magnesium alloys. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 20(8), 1467-1473.
19. Jia Jin-long, Ma Yue-zhou, Tian Qing-tao, & Wang Rui. (2011). Separate arc discharge mechanism and requirements of power source in AZ91D magnesium alloy micro-arc oxidation. *Foundry Technology*, 32(4), 514-518.
20. Zhen Jing-ran, Lu Ying-chuan. (2012). Influencing factors of AZ91D Magnesium alloy MAO film properties. *Corrosion & protection*, 33(7), 567-570.
21. Wang Yan-hua, Wang Jia, & Zhang Jibiao. (2005). Influences of current density on the properties of micro-arc oxidation coatings on AZ91D Mg alloy. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 25(6), 332-335.
22. Hou Wei-ao, Chen Ti-jun, Hao Yuan, & Li Hai-hong. (2006). Contrast of Electrical Parameter Between Die-casting and Semi-solid Casting Samples During AZ91D Alloy Microarc Oxidation. *Material & heat treatment*, 35(22), 39-43.
23. Wang Yan-hua, Wang Jia, & Zhang Jibiao. (2006). Spark discharges during the mi-



cro-arc oxidation of AZ91D magnesium alloys. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 26(5), 267-271.

24. Wang Yan-hua, Wang Jia, & Zhang Ji-biao. (2005). Properties of anodic coatings on AZ91D Mg alloys during micro-arc oxidation process. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 25(5), 267-270.

25. Chang Lin-rong, Cao Fa-he, Cai Jing-shun, Liu Wen-juan, Zhang Zhao, & Zhang Ji-an-qing. (2011). Influence of electric parameters on MAO of AZ91D magnesium alloy using alternative square-wave power source. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21, 307-316.

26. Zhou Qi, Ma Ai-bin, Jiang Jing-hua, Song Dan, Yang Dong-hui, & Chen Jian-qing. (2013). Optimization of MAO process of ultra-fine grained AZ91D Mg alloy. *Corrosion & protection*, 34(9), 825-830.

27. Duan H. P, Yan C. W., & Wang F. H. (2007). Effect of electrolyte additives on performance of plasma electrolytic oxidation films formed on magnesium alloy AZ91D. *Electrochim Acta*, 52, 3785-3793.

28. Wu, C. S, Zhang, Z., Cao, F. H, Zhang, L. J, Zhang, J. Q, & Cao, C. N. (2007). Study on the anodizing of AZ31 magnesium alloys in alkaline borate solutions. *Applied Surface Science*, 253, 3893-3898.

#### Информация об авторах

Костерина Марьяна Леонидовна, к.т.н., советник генерального директора, ООО «Трансэнергострой», г. Москва, Российская Федерация

#### Information about authors

Mariana L. Kosterina, Ph.D. in Technical Science, Adviser Director General LLC «Transenergostroy», Moscow, 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.)

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».



doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-5

**Стеклоэмалевые покрытия для защиты от коррозии оборудования и трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$**

**А.В. Рябова**

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

*e-mail: annet20002006@yandex.ru*

**Аннотация.** Основными формами коррозии в нефтегазовой промышленности являются углекислотная коррозия, сероводородная коррозия и эрозионная коррозия. Рассмотрены различные методы защиты трубопроводов в нефтяных и других жидких средах от коррозии. Установлено, что одним из лучших способов защиты является стеклоэмалевое покрытие, поскольку оно обладает высокой коррозионной стойкостью, обеспечивает максимальную чистоту контактирующих с ней продуктов. Особенности этого покрытия является устойчивость к кислым и щелочным средам, механическим воздействиям и термическому шоку. Были проведены испытания образцов со стеклоэмалевым покрытием в реальных условиях, а именно: исследована прочность сцепления стеклоэмалевого покрытия со стальной основой и определена химическая стойкость стеклоэмалевого покрытия на стальных образцах.

**Ключевые слова:** коррозия, трубопровод, ингибиторы коррозии, стеклоэмалевые покрытия.

**Для цитирования:** Рябова А.В. Стеклоэмалевые покрытия для защиты от коррозии оборудования и трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$  // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 43-51. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-5

*Статья получена 11.05.2023, опубликована 01.06.2023.*

**Glass enamel coatings for transmission protection of equipment and pipelines in oil and fluid environments with a high content of  $H_2S$  and  $CO_2$**

**A.V. Ryabova**

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI),  
132, Enlightenment st., Novocherkassk, 346428, Russian Federation

*e-mail: annet20002006@yandex.ru*

**Abstract.** The main forms of corrosion in the oil and gas industry are carbon dioxide corrosion, acid corrosion and erosive corrosion. Various methods for protecting pipelines in oil and other liquid media from corrosion are considered. It has been established that one of the best protection methods is a glass-enamel coating, since it has a high corrosion resistance and ensures maximum purity of the products that come into contact with it. The features of this coating are resistance to acidic and alkaline environments, mechanical stress and thermal shock. Samples with glass-enamel coating were tested under real conditions, namely: the adhesion strength of the glass-enamel coating to the steel base was studied and the chemical resistance of the glass-enamel coating on steel samples was determined.

**Keywords:** corrosion, piping, ingress inhibitors, enamel coatings.

**For citation:** Ryabova, A. V. (2023). Glass enamel coatings for transmission protection of equipment and pipelines in oil and fluid environments with a high content of  $H_2S$  and  $CO_2$  *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 43-51. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-5

*Received May 11, 2023. Published June 01, 2023.*

**Введение**

Коррозия металлов является самым распространенным процессом разрушения металлов и сплавов, которая приносит много убытков от 3 до 5 % валового внутреннего продукта стран с развитой промышленностью.

Коррозия представляет собой самопроизвольное разрушение металлов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с внешней средой [1].

Технический прогресс во многих отрас-

лях промышленности тормозится из-за нерешённости ряда коррозионных проблем. Особое значение это приобрело в промышленно развитых странах с большим металлофондом и особенно в последние годы. В этих условиях значительно возрастает удельный вес потерь, вызванных такими опасными формами коррозии, как растрескивание, межкристаллитная коррозия, пitting и др. [2].

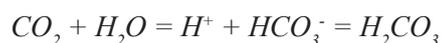
Анализ механизма коррозии позволил выявить, что является основной причиной повреждения нефтедобывающего оборудования. Этот вопрос особенно актуален для Российской Федерации, т.к. содержание углекислого газа и сероводорода в нефтяной среде большинства месторождений высоко. На нефтяных месторождениях, в системах сбора и подготовки нефти и в системе поддержания пластового давления по трубопроводам перекачивают минерализованные жидкости, обладающие высокой коррозионной активностью. Подверженность коррозии стальных труб приводит к огромным потерям металла, сокращению срока службы трубопроводов, увеличению шероховатости внутренней поверхности стенок труб, что вызывает дополнительные затраты энергии на перекачку жидкости [3].

В последние годы условия эксплуатации промысловых трубопроводов усложнились из-за резкого увеличения концентрации агрессивных пластовых вод. В результате конечный срок службы нефтепроводов и трубопроводов сократился на 3...4 года, а на некоторых участках коррозионные повреждения возникают уже через несколько месяцев после начала их эксплуатации. При этом широкий спектр условий окружающей среды в нефтегазовой отрасли требует разумного и экономичного выбора материалов и мер контроля коррозии. На поломки оборудования из-за коррозии приходится 25% всех аварий в нефтегазовой отрасли. Более половины из них связаны с  $H_2S$ - и  $CO_2$ -содержащими рабочими жидкостями [4, 5] и присутствием кислорода в закачиваемой морской воде.

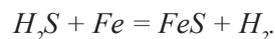
Анализ работы нефтегазовой промышленности позволил выявить, что основными формами коррозии являются углекислотная коррозия, сероводородная коррозия и эро-

зионная коррозия.

Углекислотная коррозия [6] уже много лет является признанной проблемой на объектах добычи и транспортировки нефти и газа. Сам по себе сухой газ  $CO_2$  не вызывает коррозии при температурах, преобладающих в нефтегазовой промышленности, но он легко растворяется в воде. При растворении в воде  $CO_2$  образует угольную кислоту – слабую по сравнению с другими неорганическими кислотами и не диссоциирующую полностью:



Другим опасным видом коррозии является сероводородная [7]. Хотя сам по себе  $H_2S$  не вызывает коррозии, он становится очень агрессивным в присутствии воды. При растворении в воде сероводород образует слабую кислоту и, следовательно, является источником ионов водорода и вызывает коррозию, продуктами которой являются сульфиды железа ( $FeS$ ) и водород. Общее уравнение сероводородной коррозии можно выразить следующим образом:



При эрозионной коррозии увеличивается скорость коррозии за счет непрерывного удаления пассивного слоя продуктов коррозии со стенки трубы. Пассивный слой представляет собой тонкую пленку продукта коррозии, которая фактически служит для стабилизации и замедления скорости коррозии. В результате турбулентности и высокого напряжения сдвига этот пассивный слой может быть удален, что приведет к увеличению скорости коррозии. Эрозионная коррозия всегда возникает там, где есть режим потока с высокой турбулентностью, со значительно более высокой скоростью коррозии и зависит от скорости потока жидкости, плотности и морфологии твердых частиц, присутствующих в жидкости. Эту форму коррозии часто не замечают или приписывают износу.

Таким образом, весьма актуальной проблемой в области эксплуатации стальных трубопроводов является разработка и внедрение эффективного метода защиты металла от углекислотной, сероводородной и эрозионной коррозии [8, 9].

Анализ всех рассмотренных разработок в этой области показал, что они в основном посвящены защите трубопроводов с помощью ингибиторов, полимерных покрытий, катодной защиты и стеклоэмалевых покрытий.

Одним из наиболее эффективных способов защиты трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах являются стеклоэмалевые покрытия, за счет которых трубопроводы обладают высокой коррозионной стойкостью, что обеспечивает максимальную чистоту контактирующих с ними продуктов, устойчивость к кислым и щелочным средам, механическим воздействиям и термическому шоку [10].

Особый интерес представляют такие свойства этих покрытий, как повышенная коррозионная стойкость к агрессивным средам, содержащим кислород, сероводород, углекислый газ, с высокой степенью минерализации и при повышенных температурах. Эти покрытия отличаются влагостойкостью, высокой адгезией к металлу и зеркально-гладкой поверхностью. Особенностью стеклоэмалевых покрытий является то, что их удельная теплопроводность и коэффициент теплового расширения почти такие же, как у металла, и поэтому перепады температуры в трубопроводе не вызывают повреждения покрытий.

Вследствие этого целью данной работы, являлась разработка стеклоэмалевых покрытий для защиты трубопроводов в нефтяных и жидкостных средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$ .

### Методики экспериментов

В качестве металлической основы были взяты образцы углеродистой стали 08сп. Предварительная обработка состоит из нескольких стадий, в том числе черного отжига, который заключался в нагревании образцов до 900 °С, выдержке 45 мин и охлаждении на воздухе. В процессе отжига происходило обезуглероживание поверхностного слоя стали, перестройка структуры стали, снятие внутренних напряжений в металле и выгорание органических загрязнений поверхности стали.

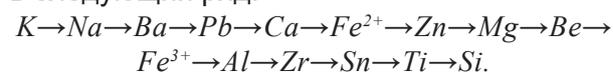
Далее проводили дробеструйную очистку поверхности образцов, так как после черного отжига вся поверхность детали покры-

та слоем окалины. Для ее удаления проводится дробеструйная очистка поверхности детали в дробеструйной камере стальной дробью под давлением 6 атм.

Анализ составов позволил выявить, что для защиты труб от  $H_2S$ - и  $CO_2$ - коррозии должны использоваться двухслойные эмали (грунтовая и покровная). Грунтовый промежуточный слой должен обладать близким коэффициентом линейного расширения с металлом за счет того, что в составе содержится небольшое количества  $SiO_2$ , и в данных исследованиях использовались стандартные грунты с расширенным интервалом обжига путем смешивания 3 фритт и добавки на помол 30 мас. частей молотого кварцевого песка. Так как содержание  $SiO_2$  слишком мало, то невозможно получить высокую кислотостойкость и поэтому используют покровный слой [11].

Общим для кислотостойких эмалей является значительное содержание кремнезема (60% и выше), небольшое – борного ангидрида (при увеличении его введения более 5% стойкость к кислотам резко падает). Совместное присутствие нескольких щелочных ( $Na_2O$ ,  $Li_2O$ ,  $K_2O$ ) и нескольких щелочноземельных оксидов ( $CaO$ ,  $SrO$ ) способствует обеспечению химической стойкости эмалевых покрытий благодаря проявлению полищелочного и поликатионного эффектов.

По увеличению положительного влияния на кислотостойкость элементы располагаются в следующий ряд:



Введение в состав эмалей труднорастворимых в кислотах оксидов ( $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $ZrO_2$ ) способствует снижению выщелачивания щелочных и щелочноземельных катионов при воздействии на покрытие сильных кислот. Роль фтора в кислотостойких эмалях сводится к снижению их тугоплавкости, при этом его содержание не должно превышать 4...5%.

Далее было синтезировано три состава, которые отличаются количеством оксидов, вводимых в стекло каждым сырьевым материалом с помощью компьютерной программы Excel (табл. 1).

Для синтеза покровных эмалей проводилась подготовка сырьевых материалов, таких как песок кварцевый, сода, бура, ка-

олин, селитра натриевая, кислота борная, мел, кобальта оксид, литий углекислый, калиевая селитра, стронций углекислый, концентрат циркониевый. Все компоненты просеивались и отвешивались в соответствии с заданным рецептом, смешивалась шихта, которая тщательно перемешивалась до однородности [12].

Далее проводили варку покровных фритт в алундовых тиглях в электрической камерной печи марки ТК.4.1600.Э.ДМ.1Ф с дисилицидмолибденовыми нагревателями при температуре 1250...1300 °С в течение 65...90 минут. Грануляцию покровной фритты осуществляли мокрым способом посредством выливания в воду. Помол шликера осуществляется на лабораторной валковой мельнице мокрым помолом в фарфоровом барабане с мелющими телами (шарами) в соотношении сухая смесь:шары = 1:2,5...3. Далее, для улучшения рабочих свойств, происходило старение шликера в ходе которого его выдерживали 11...49 ч. в течение которых устанавливалось равновесие между глиной и растворенными солями и продолжаются процессы выщелачивания (выщелачиваются щелочи, борная кислота, а также небольшое количество  $SiO_2$ ).

На стадии нанесения грунтового шликера на подготовленную поверхность стальных образцов методом пульверизации последовательно наносились, высушивались и обжигались два слоя грунта. Удельный вес

шликера составлял 1,75 г/дм<sup>3</sup>, сушка производилась в сушильном шкафу при температуре 100 °С, обжиг – в электрической камерной печи при температуре 860 °С в течение 17 мин. После остывания был проведен визуальный контроль качества грунтового покрытия.

В дальнейшем на загрунтованную поверхность стальной детали были нанесены синтезированные покровные эмали состава № 1, 2 и 3. Удельный вес шликера покровной эмали при этом составлял 1,4 г/дм<sup>3</sup>, давление сжатого воздуха при пульверизации – 2,5 атм. Сушка нанесенного покрытия производилась в сушильном шкафу при температуре 100 °С, обжиг – в электрической камерной печи при температуре 840 °С в течение 17 мин. После нанесения, сушки и обжига третьего слоя покровной эмали было проведено испытание покрытия на сплошность прибором ИДС напряжением 20000 В. Далее было нанесено и обожжено еще 6 слоев эмали до достижения толщины покрытия 1 мм, и затем была проведена дополнительная термообработка при температуре ниже температуры обжига для формирования еще более устойчивой стеклокристаллической структуры. Готовые покрытия подвергли тщательному визуальному контролю, проверке толщины покрытия магнитным толщиномером марки МТ-101 и контролю сплошности напряжением 20000 В.

Далее проводили определение прочно-

Таблица 1. Шихтовые составы

Table 1. Charge compositions

№ состава / № composition	Содержание компонентов, мас. % / The content of components, wt. %											
	$SiO_2$	$H_3BO_3$	$Na_2CO_3$	$Li_2CO_3$	$CaCO_3$	$(NH_4)_2MoO_4$	$SrCO_3$	$ZrSiO_4$	$CoO$	$NaNO_3$	$KNO_3$	$TiO_2$
1	67,67	3,55	13,96	12,36	3,57	-	3,96	6,78	2	6,93	4,28	-
2	67,67	3,46	13,36	12,36	3,48	0,61	3,53	6,76	2	5,4	4,29	0,48
3	67,67	3,46	17,36	13,96	3,48	1,16	3,53	6,76	2	5,4	4,29	-

сти сцепления стеклоэмалевого покрытия со стальной основой. Устройство для определения прочности сцепления конструкции ЛЭЭМ НПИ состоит из комплекта приспособлений для ступенчатой вытяжки образцов с покрытиями и собственно устройства для измерения относительной величины поверхности металла, потерявшей сцепляющий слой. Главным рабочим элементом для измерения относительной величины обнаженного металла является головка-датчик, содержащая 129 игл-зондов с пружинами. Количество игл-зондов, входящих в электрический контакт с металлической основой образца при испытании, практически пропорционально величине поверхности, лишенной покрытия со сцепляющим слоем. Каждая игла при вхождении в контакт с металлом включает в цепь соединенный с ней резистор постоянного сопротивления. Чем большая поверхность образца лишена сцепляющего слоя, тем большее количество резисторов постоянного сопротивления будет включено в электрическую цепь и, следовательно, большим будет ток в цепи, что соответствует более низкой прочности сцепления покрытия с металлом. В зависимости от силы тока находят число игл, входящих в контакт с металлом.

Прочность сцепления покрытия оценивали индексом ( $H$ , %) сцепления, т.е. относительной величиной поверхности, сохранивший сцепляющий слой:

$$H = 100 - S, \quad (1)$$

где  $S$  – отношение силы тока в цепи при наложении датчика на образец с выштампованной лункой к силе тока в цепи при наложении датчика на стандартный образец без покрытия, %.

Также было проведено определение химической стойкости стеклоэмалевого покрытия на стальных образцах в соответствии с методикой по ГОСТ 52569-2006. Для 4-х часовых испытаний изготавливались образцы из стали марки 08сп диаметром  $(85 \pm 1)$  мм, толщиной  $(3 \pm 0,5)$  мм. Покрытие должно быть равномерным, без пор, трещин, сколов и должно выдержать испытания на сплошность прибором ИДС напряжением 20 кВ. Эмалированные образцы с прокладками из

ТКЩ резины толщиной 2...3 мм помещают на торцах сосуда испытываемой поверхностью внутрь полости сосуда, закрепляют прижимными пластинами и затягивают зажимным винтом. Внутренний диаметр прокладки должен быть равным  $(50 \pm 1)$  мм. В соответствии ОСТ 26-01-1255, используется пластина прижимная квадратная со срезанными фасками толщиной 5 мм (рис. 1).

Собранный прибор проверялся дистиллированной водой на герметичность, вода сливалась и заливалась 20%-ная соляная кислота объемом 450 мл. Затем сосуд плотно закрывался резиновой пробкой с холодильником и термометром и устанавливался на нагретую песчаную баню. Испытание проводилось при температуре  $107 \pm 1$  °С в течение 4 часов. После испытания и охлаждения прибора из сосуда вынималась пробка, сливался раствор, промывался 2...3 раза дистиллированной водой и сосуд разбирался. Образцы промывались дистиллированной водой, протирались сухой тканью, затем трижды тканью, смоченной в спирте, высушивались в сушильном шкафу при температуре  $115 \pm 5$  °С до постоянной массы и охлаждались в эксикаторе не менее 4 час. Результат вычисляли по формуле (2):

$$m = (m_1 - m_2) \cdot 10^3 / F, \quad (2)$$

где  $m_1$  – масса образца до испытаний, г;  
 $m_2$  – масса образца после испытаний, г;



Рис. 1. Установка для определения химической стойкости методом кипячения  
Fig. 1. Installation for determining chemical resistance by boiling

$F$  – площадь эмалированной поверхности образца, соприкасающейся с испытательным раствором, см<sup>2</sup>.

За окончательный результат принимали среднее арифметическое двух параллельных определений.

### Результаты и их обсуждение

Результаты определения прочности сцепления стеклоэмалевого покрытия представлены в *табл. 2*.

В результате исследования был построен график зависимости индекса сцепления от глубины лунки (*рис. 2*).

Анализируя результаты исследования, можно сделать вывод, что наивысшей прочностью сцепления со стальной основой обладает стеклоэмалевое покрытие состава № 1, которое показало наи-

большой индекс сцепления 89,6 % при глубине лунки 9 мм.

Результат определения химической стойкости стеклоэмалевого покрытия на стальных образцах приложен в *табл. 3*.

По полученным данным был построен график зависимости номера образца от потери массы (*рис. 3*).

Анализируя результаты исследования, можно сделать вывод, что наилучшей химической стойкостью к действию кислот обладает состав № 3, так как после испытания на его поверхности не обнаружено никаких признаков воздействия кислоты, что подтверждает наименьшая потеря массы, также поверхность покрытия не потеряла блеск, цвет, и никаких дефектов не обнаружено.

**Таблица 2. Результаты определения прочности сцепления**

**Table 2. Results of determination of bond strength**

№ образца / № sample	Измеренные данные / Measured data		Поверхность образца без сцепляющего слоя, $S$ , % / Sample surface without adhesive layer, $S$ , %	Индекс сцепления, $H$ , % / Adhesion index, $H$ , %
	Глубина лунки, мм / Hole depth, mm	Показания прибора, мА / Instrument readings, mA		
1	1	0	0	100
	2	0	0	100
	3	0	0	100
	4	0	0	100
	5	0	0	100
	6	3	4	96
	7	6	7,2	92,7
	8	6	7,2	92,7
	9	8	10,4	89,6
2	1	0	0	100
	2	0	0	100
	3	0	0	100
	4	6	7,2	92,7
	5	6	7,2	92,7
	6	6	7,2	92,7
	7	6	7,2	92,7
	8	27	25	75
	9	45	34,6	65,4
3	1	0	0	100
	2	0	0	100
	3	0	0	100
	4	0	0	100
	5	6	7,2	92,7
	6	12	9	91
	7	15	18	82
	8	39	32,5	67,5
	9	48	36,9	63,1

Таблица. 3. Определение химической стойкости

Table 3. Determination of chemical resistance

№ п.п. / № p.p	Состав эмалевого покрытия / The composition of the enamel coating	Масса образца до испытаний, г / Sample weight before testing, g	Масса образца после испытаний, г / Sample weight after testing, g	Потери массы, мг/см <sup>2</sup> / Weight loss, mg/cm <sup>2</sup>
1	Состав 1	26,2	26,1	3,015
2	Состав 2	25,8	25,6	6,031
3	Состав 3	27,0	26,7	8,047

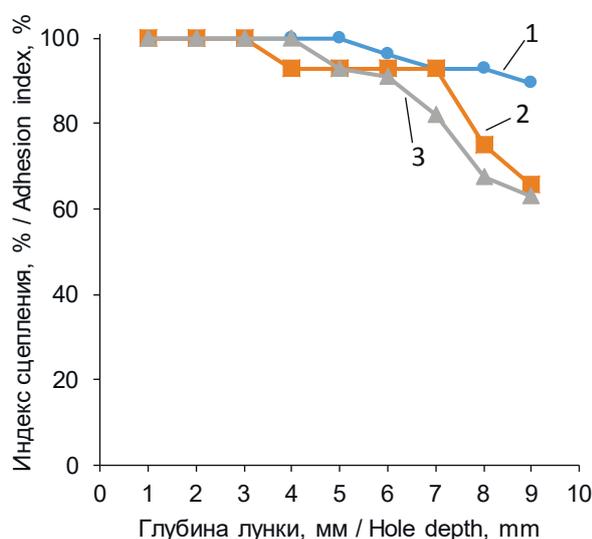


Рис. 2. График зависимости зависимости индекса сцепления от глубины лунки: 1 – образец 1 ; 2 – образец 2; 3 – образец 3

Fig. 2. Dependence graph of the dependence of the adhesion index on the depth of the hole: 1 – sample 1; 2 – sample 2; 3 – sample 3

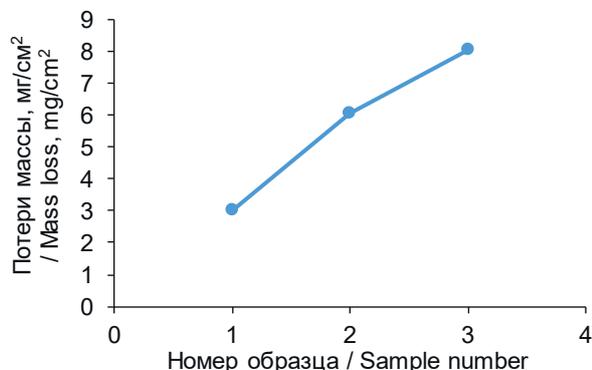


Рис. 3. График зависимости номера образца от потери массы

Fig. 3. Plot of sample number versus weight loss

### Выводы

1. Были изготовлены лабораторные образцы со стеклоэмалевым покрытием для испытаний в реальных условиях.

2. Были исследованы прочности сцепления стеклоэмалевого покрытия со стальной основой. Результаты которого показали, что наилучшей прочностью сцепления обладает состав № 1, так как показал наивысший индекс сцепления 89,6 % при размере лунки в 9 мм.

3. Определена химическая стойкость стеклоэмалевого покрытия на стальных образцах. Результаты, которых показали, что наилучшей химической стойкостью к действию кислот обладает состав № 3, так как после испытания на его поверхности не обнаружено никаких признаков воздействия кислоты, что подтверждает наименьшая потеря массы, также поверхность покрытия не потеряла блеск, цвет, и никаких дефектов не обнаружено.

4. Таким образом, результаты показали, что состав 1 может использоваться для защиты химической аппаратуры и трубопроводов, которые имеют сложную конфигурацию и большое количество участков с малым радиусом кривизны, что требует повышенного сцепления в системе сталь – эмалевое покрытие. Состав 3 рекомендуется для эмалирования стальных изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах, особенно в средах с высоким содержанием  $H_2S$  и  $CO_2$ .

### Литература

1. Кочетов Д.М., Шапуров В.С. Коррозия оборудования нефтедобычи и проблемы промышленной безопасности // Научный журнал. – 2016. – № 4(5). – С. 22-24.



2. Савенок О.В. и др. Влияние коррозии нефтегазового оборудования и сверхнормативной кривизны скважин на продуктивность нефтедобычи // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 174-178.

3. Ивановский В.Н. Коррозия скважинного оборудования и способы защиты от нее // Инженерная практика. – 2011. – № 3. – С. 18-25.

4. Мавлиев А.Р. и др. Исследование антикоррозионных свойств технологических жидкостей для скважинной добычи нефти // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». – 2011. – № 3. – С. 462-471.

5. Вигдорович В. И. и др. Универсальные ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии стали для нефтедобычи серии «Инкоргаз». Теоретические аспекты, практика использования, новое в подходах к оценке эффективности // Практика противокоррозионной защиты. – 2016. – № 1. – С. 26-42.

6. Моисеева Л.С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов. – 2005. – Т. 41. – № 1. – С. 82-90.

7. Шарафиев Р.Г. и др. Исследование механизма углекислотной коррозии сталей нефтяного назначения // Башкирский химический журнал. – 2018. – Т. 25. – № 4. – С. 105-109.

8. Хижняков В. И., Трофимова Е. В. Анализ механизма токообразования при катодной защите подземных стальных трубопроводов от коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – № 3. – С. 5-13.

9. Цыганкова Л. Е. и др. Структура и интегральная токсичность водных растворов ряда ингибиторов сероводородной коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – № 2. – С. 66-70.

10. Козлова Л.С. и др. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 2 (35). – С. 67-75.

11. Рябова А.В. и др. Влияние структуры и фазового состава стекломалевок покрытий для защиты стальных изделий от коррозии на их свойства // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2017. – № 1 (193). – С. 93-99.

12. Ryabova A.V. et al. Development of Compositions of New Enamel Coatings with Various Operational and Decorative Properties

to Protect Steel Architectural and Construction Panels // *Materials Science Forum*. – Trans Tech Publications Ltd, 2021. – V. 1037. – P. 684-692.

### References

1. Kochetov, D. M., Shapurov, V. S. (2016). Corrosion of oil production equipment and problems of industrial safety. *Scientific journal*, (4(5)), 22-24.

2. Savenok, O. V. et al. (2019). Influence of corrosion of oil and gas equipment and excess curvature of wells on the productivity of oil production. *Bulatovskie readings*, 2, 174-178.

3. Ivanovsky, V. N. (2011). Corrosion of well equipment and methods of protection against it. *Engineering practice*, (3), 18-25.

4. Mavliev, A. R. et al. (2011). Study of anti-corrosion properties of process fluids for oil well production. *Electronic scientific journal «Oil and Gas Business»*, (3), 462-471.

5. Vigdorovich, V. I. et al. (2016). Universal inhibitors of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of steel for oil production of the Inkorgaz series. Theoretical aspects, practice of use, new approaches to assessing efficiency. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 26-42.

6. Moiseeva, L. S. (2005). Carbon dioxide corrosion of oil and gas equipment. *Protection of metals*, 41(1), 82-90.

7. Sharafiev, R. G. et al. (2018). Study of the mechanism of carbon dioxide corrosion of steels for oil purposes. *Bashkir Chemical Journal*, 25(4), 105-109.

8. Khizhnyakov, V. I., Trofimova, E. V. (2014). Analysis of the mechanism of current generation during cathodic protection of underground steel pipelines from corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (3), 5-13.

9. Tsygankova, L. E. et al. (2014). Structure and integral toxicity of aqueous solutions of a number of hydrogen sulfide corrosion inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (2), 66-70.

10. Kozlova, L. S. et al. (2015). Corrosion inhibitors (review). *Aviation materials and technologies*, 2(35), 67-75.

11. Ryabova, A. V. et al. (2017). Influence of the structure and composition of glass-enamel coatings to protect steel products from the impact on their properties. *Izvestiya of higher*

educational institutions. North Caucasian region. *Technical science*, (1), 93-99.

12. Ryabova, A. V. et al. (2021). Development of Compositions of New Enamel Coatings with

Various Operational and Decorative Properties to Protect Steel Architectural and Construction Panels. *Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd*, 1037, 684-692.

#### Информация об авторах

Рябова Анна Владимировна, к.т.н., доцент, Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, г. Новочеркасск, Российская Федерация

#### Information about authors

Anna V. Ryabova, Ph.D. in Technical Sciences, assistant professor, Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russian Federation

### Уважаемые коллеги!

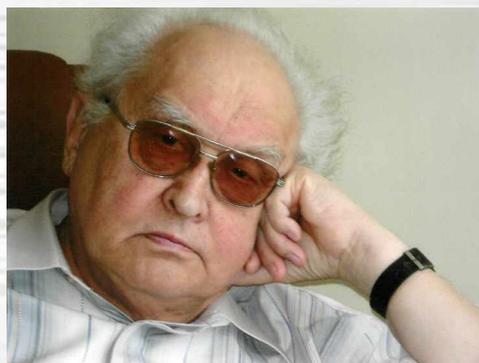
Оргкомитет III Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проходить 28-29 ноября 2023 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

На конференции планируется работа следующих секций.

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)). Кроме того, 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.



Ю.М. Полукаров



**РЕКЛАМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**PROMOTIONAL MATERIALS**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-6

**Инновационные подходы защиты трубопроводов от коррозии  
внутренней стенки способом знакопеременной поляризации**

**Д.Э. Дрындрожик, С.И. Бойко**✉

ООО «ЛИДЕР НК»,  
РФ, 115280, г. Москва, ул. Велозаводская, д. 13, стр. 2

e-mail info@lider-nk.ru

**Аннотация.** Статья посвящена актуальной проблеме – противокоррозионной защите металлических трубопроводов (магистральных, технологических, скважинных колонн, шлейфов). Рассмотрены недостатки и достоинства существующих в настоящее время базовых методов защиты металлов от коррозии.

Рассмотрены вопросы возможного негативного воздействия катодной защиты на внутреннюю стенку трубопровода при транспортировке коррозионно-агрессивных продуктов.

Представлены две схемы катодной защиты (КЗ) трубопровода без внутреннего электролита и КЗ трубопровода с внутренним электролитом. На схемах стрелками указано распределение защитного тока  $I_{\text{защ}}$  от анодного заземления (АЗ) в цепи «труба–земля». Показано в схеме 2 как ток распределяется по проводнику 1-го рода – металлической стенке  $I_{\text{защ.мет}}$  и по проводнику 2-го рода – электролиту  $I_{\text{защ.электр}}$ , что приводит за счет электролиза, к электрокоррозии внутренней стенки металлического трубопровода в среде электролита под действием внешнего электрического поля.

Авторами предложен способ защиты трубопроводов, подверженных коррозии внутренней и внешней стенок, для одновременной антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов (Патент РФ № 2533467, 30.10.2012, Бойко С.И., Петров А.В. Способ антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов наложением переменного тока).

Описан принцип действия противокоррозионной защиты наложением переменного тока. Кратко изложена суть влияния слабого переменного тока на кинетику коррозионного процесса.

Приведены основные преимущества метода по сравнению с традиционными методами ЭХЗ.

**Ключевые слова:** коррозия, катодная защита, поляризация, переменный ток, гальванические пары, проводники 1 рода, 2 рода, электролит, анодное заземление, вставка электроизолирующая.

**Для цитирования:** Дрындрожик Д.Э., Бойко С.И. Инновационные подходы защиты трубопроводов от коррозии внутренней стенки способом знакопеременной поляризации // Практика противокоррозионной защиты. – 2023. – Т. 28, № 2. – С. 52-58. doi: 10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-6

Статья получена 23.03.2023, опубликована 01.06.2023.

**Innovative approaches to protecting pipelines from corrosion  
of the inner wall by alternating polarization method**

**D.E. Dryndrozhik, S.I. Boyko**✉

LEADER NK LLC,  
p. 2, 13, Velozavodskaya str., Moscow, 115280, Russian Federation

e-mail info@lider-nk.ru

**Abstract.** The article is devoted to an actual problem - anti-corrosion protection of metal pipelines (main, technological, downhole columns, plumes). The disadvantages and advantages of the currently existing basic methods of protecting metals from corrosion are considered.

The issues of possible negative impact of cathodic protection on the inner wall of the pipeline during transportation of corrosive products are considered. Two schemes of cathodic protection of a pipeline without an internal electrolyte and a pipeline with an internal electrolyte are presented. In the schemes, the arrows indicate the distribution of the protective current  $I_{\text{protect}}$  from anode grounding in the pipe-to-ground circuit. It is shown in scheme 2 how the current is distributed along the conductor of the 1st kind - a metal wall  $I_{\text{protective metal}}$  and along the conductor of the 2nd kind - electrolyte  $I_{\text{protective electr}}$ , which leads due to electrolysis to electrocorrosion of the inner wall of the metal pipeline in the electrolyte environment under the action of an external electric field.

The authors have proposed a method for protecting pipelines subject to corrosion of the inner and outer walls, to apply a method for simultaneous anticorrosive protection of the inner and outer surfaces of metal pipelines (RF Patent No. 2533467, 30.10.2012., Boyko S.I., Petrov A.V., A method for anticorrosive protection of the inner and outer surfaces of metal pipelines by applying alternating current).

The principle of operation of anti-corrosion protection by applying alternating current is described. The essence

of the influence of weak alternating current on the kinetics of the corrosion process is briefly described. The main advantages of the method in comparison with traditional methods are given.

**Keywords:** corrosion, cathodic protection, polarization, alternating current, galvanic couples, conductors of the 1st kind, 2nd kind, electrolyte, anode grounding, electrical insulatin.

**For citation:** Dryndrozhik, D. E., Boyko, S. I. (2023). Innovative approaches to protecting pipelines from corrosion of the inner wall by alternating polarization method. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 28(2), 52-58. doi:10.31615/j.corros.prot.2023.108.2-6

Received March 23, 2023. Published June 01, 2023.

## Введение

Коррозия металла труб происходит как снаружи, под воздействием почвенного электролита (в почве всегда находится влага и растворённые в ней соли), в водных средах – под воздействием пресной и морской воды, так и внутри, вследствие примесей влаги, сероводорода и солей, содержащихся в транспортируемом продукте.

Современная защита металлов от коррозии базируется на следующих методах.

1. Повышение химического сопротивления конструкционных материалов;
2. Изоляция поверхности металла от агрессивной среды;
3. Понижение агрессивности производственной среды;
4. Снижение коррозии наложением внешнего тока (электрохимическая защита).

Первые два метода обычно реализуются до начала производственной эксплуатации металлоизделия (выбор конструкционных материалов и их сочетаний еще на стадии проектирования и изготовления изделия, нанесение на него гальванических и иных защитных покрытий).

Последние два метода, напротив, могут быть осуществлены только в ходе эксплуатации металлоизделия (пропускание тока для достижения защитного потенциала, введение в технологическую среду специальных добавок-ингибиторов) и не связаны с какой-либо предварительной обработкой до начала использования.

Согласно ГОСТ Р 51164-98, защита внешней стенки трубопроводов от коррозии должна осуществляться при всех способах прокладки, кроме надземной. Трубопроводы подлежат комплексной защите от коррозии защитными покрытиями и средствами электрохимической защиты, независимо от коррозионной агрессивности грунта. Таким образом, трубопроводы в системах сбора и транспорта нефти также подлежат защите от коррозии защитными покрытиями и сред-

ствами электрохимической защиты (ЭХЗ). Однако в отличие от газотранспортных трубопроводов, нефтепроводы, по которым перекачиваются многофазные системы «газ-нефть-вода», подвергаются и коррозии внутренней стенки.

Рассмотрим две эквивалентные схемы катодной защиты (КЗ) подземных металлических трубопроводов. *Рис. 1* – КЗ трубопровода без внутреннего электролита и *рис. 2* – КЗ трубопровода с внутренним электролитом, где СКЗ – станция катодной защиты, АЗ – анодное заземление.

На *рис. 1* ток катодной защиты  $I_{\text{защ}}$  от АЗ натекает по окружающему почвенному или водному электролиту на внешнюю стенку металлического трубопровода и замыкается через нее в точке дренажа на минус СКЗ. При этом, так как внутренний электролит отсутствует, этот ток не распределяется и его цепь сосредотачивается только по металлической стенке.

На *рис. 2* ток катодной защиты  $I_{\text{защ}}$  от АЗ натекает по окружающему почвенному или водному электролиту металлический трубопровод на внешнюю стенку и замыкается через нее на минус СКЗ. При этом, так как внутренний электролит присутствует (транспортируемый агрессивный продукт), этот ток распределяется по проводнику 1-го рода – металлической стенке  $I_{\text{защ,мет}}$  и по проводнику 2-го рода – электролиту  $I_{\text{защ,электр}}$ . Оба тока замыкаются в точке дренажа на минус СКЗ.

Анодными зонами с более положительным потенциалом (в обычной коррозии анод отрицательней катода) в схеме 2 являются места на внутренней стенке трубопровода, где ток  $I_{\text{защ}}$  распределяется на  $I_{\text{защ,мет}}$  и  $I_{\text{защ,электр}}$  и протекает по двум проводникам 1-го и 2-го рода.

И наоборот, катодные зоны для внутренней стенки трубы являются местом входа тока  $I_{\text{защ,электр}}$  в трубу в точке дренажа. Таким образом, можно считать, что за счет внешнего тока происходит электролиз – окисли-

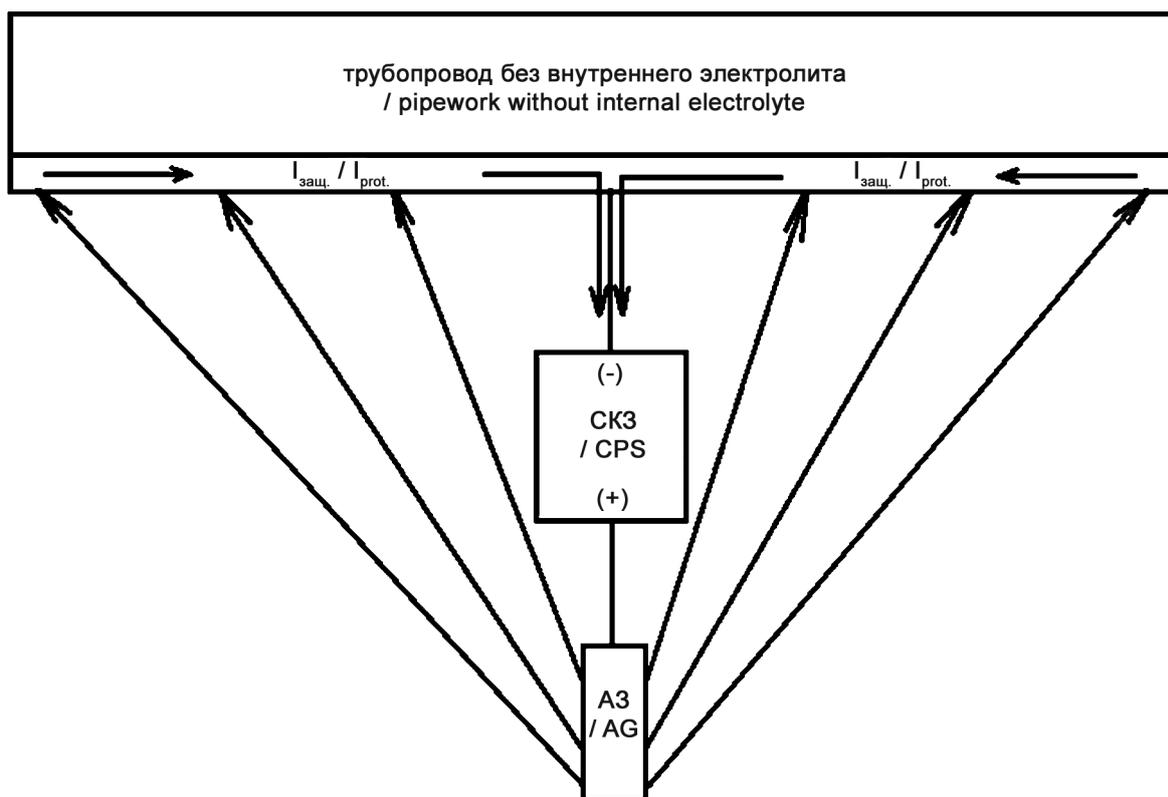


Рис. 1. Схема КЗ трубопровода без внутреннего электролита

Fig. 1. Scheme of cathodic protection (CP) of the pipeline without internal electrolyte

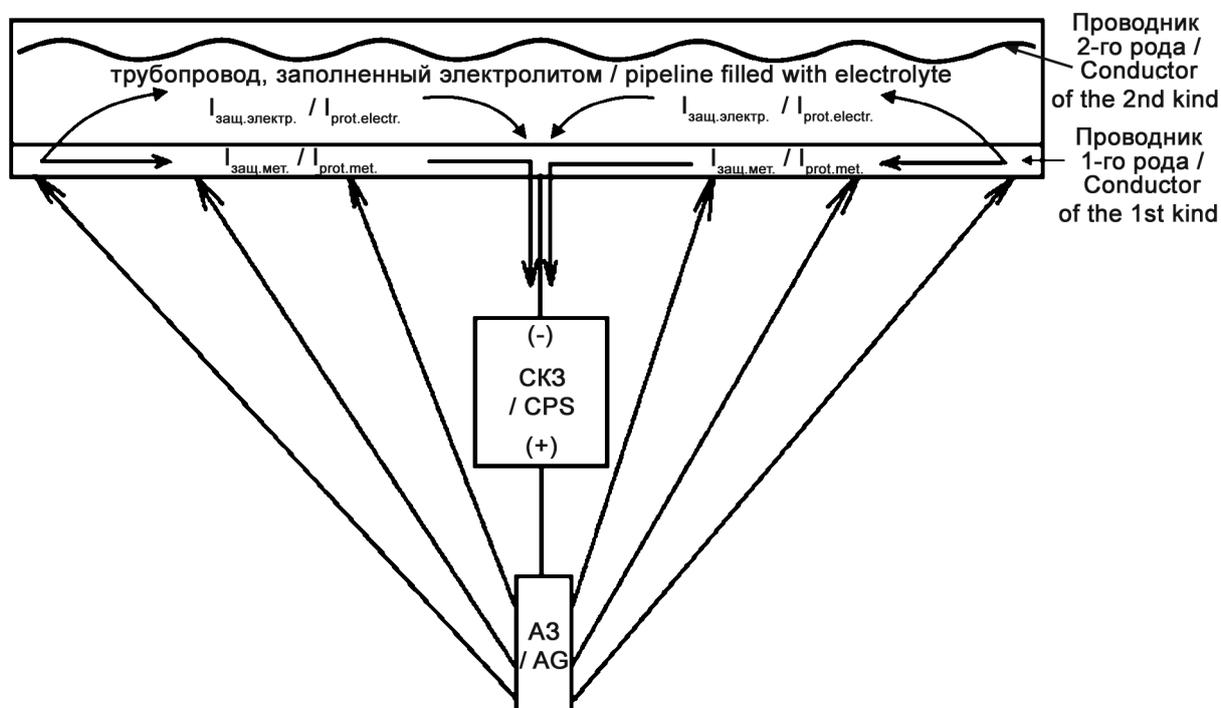


Рис. 2. Схема КЗ трубопровода с внутренним электролитом

Fig. 2. Scheme of cathodic protection (CP) of the pipeline with an internal electrolyte

тельно-восстановительный процесс, протекающий на электродах – анодно-катодных зонах, при прохождении постоянного электрического тока через раствор транспортируемого электролита. Следовательно, возникает электрокоррозия внутренней стенки металлического трубопровода в среде электролита под действием внешнего электрического поля, разрушающая анодные зоны, причем, источником этого разрушения является наложенный ток СКЗ, защищающий внешнюю стенку от коррозии, от воздействия окружающего трубопровод почвенного или водного электролита.

Из вышеизложенного следует, что в схеме 2 (рис. 2), при транспортировке по трубопроводу коррозионноагрессивных продуктов, катодная защита может спровоцировать внутреннюю электрокоррозию.

Защита промышленного трубопроводного транспорта скважинной продукции от коррозии – одна из ключевых задач, с которыми ежедневно сталкивается нефтегазодобывающая отрасль. Экстремальные условия, постоянное воздействие агрессивных сред, предоставляют массу возможностей для появления коррозии.

В настоящее время на территории России эксплуатируется 350 тыс. км промышленных трубопроводов. Ежегодно на нефтепромышленных трубопроводах происходит около 50...70 тыс. отказов. 90% отказов являются следствием коррозионных повреждений.

Из общего числа аварий 50...55% приходится на долю систем нефтесбора и 30...35% – на долю коммуникаций поддержания пластового давления. 42% труб не выдерживают пятилетней эксплуатации, а 17% – даже двух лет. На ежегодную замену нефтепромышленных сетей расходуется 7...8 тыс. км труб или 400...500 тыс. тонн стали.

Существующая схема эксплуатации большинства месторождений с поддержанием пластового давления за счет закачки в пласт сточной воды способствует повышению агрессивности среды, в которой "работают" трубы при добыче и транспортировке сырья. По данным ОАО "ВНИИТнефть", за последние пять лет из-за увеличения обводненности добываемой нефти скорость коррозии трубопроводов возросла с 0,04 до 1,2 г/м<sup>2</sup>·час. Сейчас нефтяники считают тру-

бопроводы миной замедленного действия, которая может "взорваться" в любой момент.

Очевидно, что применяемые в настоящее время методы ингибиторной защиты не могут решить проблемы полностью. Добиться повышения надежности и снижения аварийности промышленных трубопроводов можно только за счет применения комплексных мер.

Поэтому авторы статьи рекомендуют для трубопроводов, подверженных коррозии внутренней и внешней стенок, применять способ одновременной антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов (Патент РФ №2533467, 30.10.2012., Бойко С.И., Петров А.В. Способ антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов наложением переменного тока).

Принцип действия противокоррозионной защиты наложением переменного тока представлен на рис. 3. На рис. 3 «+» и «-», соответственно, изображены катодные и анодные зоны, образующие коррозионные гальванические пары, как на внутренней стенке металлического трубопровода, так и на внешней.

Устройство знакопеременной поляризации (УЗП) подключается к участкам трубопровода, электрически разделенным вставкой электроизолирующей (ВЭИ).

Работа УЗП позволяет подавить активность коррозионных пар как на наружной, так и на внутренней стенке, так как период знакопеременного воздействия наложенного тока УЗП сравним с характерными временами образования гальванических пар в гетерогенно распределенном двойном электрическом слое по поверхности защищаемых участков трубопровода, при специально подобранных параметрах прикладываемого значения амплитуды поляризации.

Технико-экономический эффект от применения антикоррозионной защиты внутренней и внешней поверхностей металлических трубопроводов способом наложения переменного тока достигается исключением дополнительных капитальных затрат на обустройство анодных полей, снижением энергопотребления.

Основные преимущества метода по сравнению с традиционными методами ЭХЗ

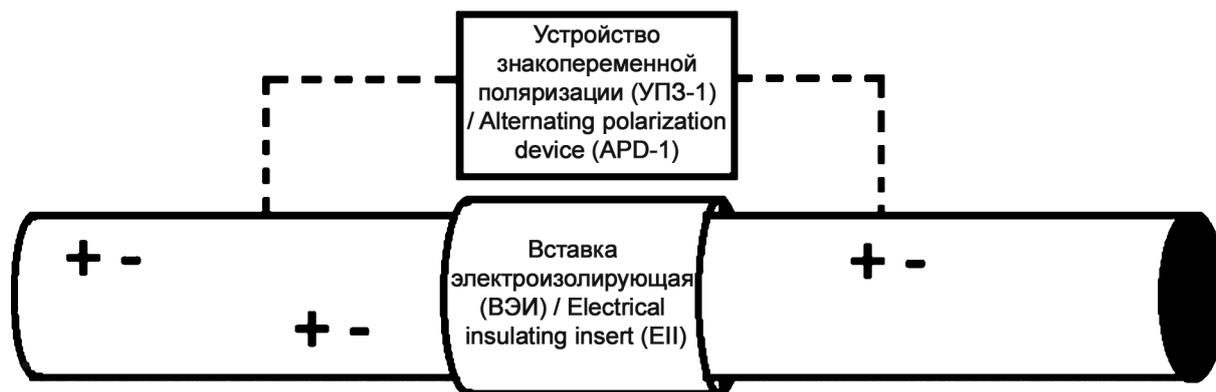


Рис. 3. Принцип действия противокоррозионной защиты наложением переменного тока  
Fig. 3. The principle of operation of anti-corrosion protection by applying alternating current

закljučаются в следующем.

1. Отсутствие необходимости в применении анодного электрода.

2. Одновременная защита от коррозии как внешней стенки трубопровода, так и внутренней.

3. Состояние изоляционного покрытия для осуществления защиты не имеет определяющего значения, как для катодной защиты.

4. Снижение энергопотребления минимум в 10 раз по сравнению с катодной защитой, при той же протяженности зоны защиты, так как из цепи защиты исключен проводник «земля».

5. Позволит значительно уменьшить загрязненность транспортируемого продукта и окружающей среды.

6. Возможность осуществления адресной (раздельной) защиты отдельного трубопровода в многониточном технологическом коридоре без негативного воздействия на соседние трубопроводы.

7. Возможность осуществлять активную защиту трубопроводов наземного и наземного способов прокладки.

Описанный инновационный подход к вопросу защиты от коррозии подземных (подводных), наземных, наземных, технологических и коммунальных (водоводы, теплотрассы, продуктопроводы, канализация) металлических трубопроводов, скважин, резервуаров будет интересен специалистам предприятий и организаций, связанных с добычей, транспортировкой продуктов по трубопроводным системам, а также их хранением.

Для решения этой задачи разработано

Устройство знакопеременной поляризации УЗП-01. Внешний вид устройства знакопеременной поляризации и работа в полевых условиях на трубопроводе приведены на рис. 4.

#### Особенности применения УЗП

- Оптимизация затрат, связанных с проектированием, строительством и эксплуатацией средств защиты от коррозии.
- Снижение энергозатрат на обеспечение эффективных режимов работы средств катодной защиты.
- Снижение рисков негативного взаимовлияния катодной защиты параллельноуложенных подземных трубопроводов в технологических коридорах, в местах сближения и пересечения с соседними коммуникациями.
- Возможность одновременной защиты от коррозии внутренней и внешней поверхностей стенки защищаемого трубопровода.
- Возможность защиты от «подпленочной коррозии» в местах с нарушением адгезии изоляционного покрытия.
- Устройство соответствует классу 01 ГОСТ 12.2.007.0-75 по способу защиты человека от поражения электрическим током.
- Устройство отвечает требованиям пожаробезопасности согласно ГОСТ 12.1.004-91.
- Нарботка на отказ - не менее 30000 ч.
- Средний срок службы устройства, с вероятностью 0,9 – не менее 6 лет.

#### ЭФФЕКТИВНОСТЬ УЗП

- Одновременная защита от коррозии внутренней и внешней стенок трубопровода.



Рис. 4. Внешний вид прибора в полевых условиях  
Fig. 4. Appearance of the device in the field

**Технические характеристики УЗП**  
**Technical parameters APD**

Наименование характеристик	Значение
Напряжение питания / Supply voltage	~220 В (50 Гц) / ~220 V (50 Hz)
Выходное напряжение / Output voltage	1...5 В / 1...5 V
Частотный диапазон выходного тока / Frequency range of output current	0...70 Гц / 0...70 Hz
Выходная мощность УЗП-01 (макс.) / Output power (max)	75 Вт/75 W
Тип корпуса / Body Type	Кейсовый / Case body type
Габаритные размеры (ДхШхВ) / Overall dimensions (LxWxH)	339x295x152 (мм) / 339x295x152 mm
Масса (брутто) / Weight (gross)	5 кг / 5 kg
Рабочий режим устройства / Operating mode of the device	Продолжительный, непрерывный / continuous

- Эффективность защиты трубопроводов с очень плохим состоянием изоляции и без изоляционного покрытия.

- Простота технологии применения, мо-

бильность и минимальная энергоемкость.

- Возможность совместного применения с традиционными способами катодной и ингибиторной защиты.

#### Информация об авторах

**Дрындрожик Дмитрий Эдуардович**, Генеральный директор, ООО «ЛИДЕР НК», г. Москва, Российская Федерация

**Бойко Сергей Иванович**, преподаватель, ООО «ЛИДЕР НК», г. Москва, Российская Федерация

#### Information about authors

**Dmitry E. Dryndrozhik**, General Director, LEADER NK LLC, Moscow, Russian Federation

**Sergey I. Boyko**, lecturer, LEADER NK LLC, Moscow, Russian Federation

#### Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в III Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы электрохимии, защиты от коррозии и экологии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РСФСР Вигdorovicha В.И., которая пройдет 18-20 октября 2023 года на базе ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов.

Организаторы конференции:

- Министерство науки и высшего образования РФ
- Тамбовский государственный технический университет
- Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина
- Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве (ВНИИТиН, г. Тамбов)
- Семья профессора В.И. Вигдорovicha

Конференция планируется в гибридном формате (как с личным участием, так и *online*). Программный и организационный комитеты конференции представлены на сайте конференции: [www.vigdorovich.ru](http://www.vigdorovich.ru)

Основные направления работы конференции

- Теоретические и прикладные вопросы электрохимии
- Антикоррозионная защита металлов и сплавов
- Современные проблемы коррозионной науки и инженерии
- Контроль и мониторинг коррозии
- Наноматериалы и композиты в электрохимических процессах
- Экологические аспекты исследований
- Мембранные технологии

Официальные языки конференции - русский, английский.

Материалы конференции будут представлены в электронном сборнике материалов конференции на русском или английском языках (по представлению авторами) с присвоением ISBN и цитированием в РИНЦ.



В.И. Вигдорovich



## **СЕРТИФИКАЦИЯ**

### **Сертификаты, выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК» в II квартале 2023 г.**

<b>Предприятие-изготовитель</b>	<b>Наименование продукции</b>
<b>Сертификаты</b>	
ООО «ТПС-Сервис Трейдинг», г. Москва	Цитрат натрия
ООО «ТПС-Сервис Трейдинг», г. Москва	Лимонная кислота моногидрат
ООО «Бизнес-Групп», г. Москва	Полимерные композиции «MPS REIS», марок «MPS REIS-R», «MPS REIS-H», «MPS REIS-W», «MPS REIS-S», «MPS REIS-i», «MPS REIS-G»
ООО «СНК», г. Самара	Полимерная композиция «ЛИНК»
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 «Баррель-С», г. Самара	Состав двухкомпонентный отверждающийся или осадкогелеобразующий (ДОС)
ООО ПТФ «ЭРА», г. Самара	Реагент для добычи нефти «РДН-0» (марки А; Б; NPS)
ООО «ВАДИС-Центр», г. Балашиха	Муфты термоусаживаемые для гидроизоляции сварных стыков труб с тепловой изоляцией из пенополиуретана в полиэтиленовой оболочке МТ 450-700 и МТ 180-500
ООО «СТС», г. Екатеринбург	Муфты полиэтиленовые для изоляции сварных стыков стальных трубопроводов с теплоизоляцией из пенополиуретана в защитной оболочке
ООО «КНАУФ Инсулейшн», г. Ступино	Изделия теплоизоляционные и звукоизоляционные из стеклянного штапельного волокна «КНАУФ Инсулейшн» марок TR/TS 037 Aquastatik, TR/TS 035 Aquastatik, TR/TS 034 Aquastatik, TS 032 Aquastatik
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Инкапсулированный деструктор WBCap-LT
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Ингибитор образования отложений SI-1000
ООО ПТФ «ЭРА», г. Самара	Реагент для подготовки нефти ЭРА-ПН-1 (марки А, Б, В)
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Состав для приготовления буровых эмульсий «GERTEKS»



## **СЕРТИФИКАЦИЯ**

<b>Предприятие-изготовитель</b>	<b>Наименование продукции</b>
<b>Сертификаты на применение химпродукта в технологических процессах добычи и транспорта нефти</b>	
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Асфальт сульфированный «GERTEKS-W511
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Инкапсулированный деструктор WBCap-LT
ООО «ТД «ЭКОНО-ТЕХ», г. Видное	Ингибитор образования отложений SI-1000
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Состав для приготовления буровых эмульсий «GERTEKS»



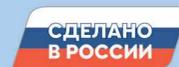
## КАТОДНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Компания «Химсервис» уже более 25 лет разрабатывает и производит оборудование для катодной защиты от коррозии подземных трубопроводов и резервуаров, а также металлоконструкций морских сооружений.

Продукция компании «Химсервис» выпускается под торговой маркой **МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**. На сегодняшний день предприятие производит более 50 наименований продукции для систем ЭХЗ и диагностики подземных трубопроводов.

Анодные заземлители Менделеевец®, контрольно-измерительные пункты, электроды сравнения, датчики коррозии и другое оборудование надёжно работают на объектах нефтегазовой отрасли и жилищно-коммунального хозяйства.

Компания «Химсервис» уделяет основное внимание качеству продукции и стремится к максимальной локализации всего цикла производства.



Продукция сертифицирована по требованиям ЕАЭС, СДС ИНТЕРГАЗСЕРТ, ГАЗСЕРТ, ПАО «Транснефть» и имеет подтверждение Минпромторга РФ о производстве продукции на территории России.



Прибор для припайки кабельных выводов ПКВ «Менделеевец». Надёжный контакт с малым сопротивлением



Регистратор ИР-2М с возможностью измерения поляризационного потенциала



Инновационная продукция – магнетитовые аноды

Полный цикл производства анодов, включая цех литья магнетита

**МЕНДЕЛЕЕВЕЦ®**  
ЗАРЕГИСТРИРОВАННАЯ ТОРГОВАЯ МАРКА

[www.химсервис.com](http://www.химсервис.com)



КАТОДНАЯ ЗАЩИТА  
ОТ КОРРОЗИИ

8 (800) 201-44-77  
[op@ch-s.ru](mailto:op@ch-s.ru)



## ЗАО «ЭЛЕКТРОХИМЗАЩИТА»

**РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО ЭЛЕКТРОДОВ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ СЕРИИ «ЭЛЭР» ИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ЭЛАСТОМЕРА ДЛЯ УСТАНОВОК КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ СООРУЖЕНИЙ В ГРУНТЕ, ПРЕСНОЙ И МОРСКОЙ ВОДЕ**

Собственная оригинальная, согласованная с ОАО «ГАЗПРОМ» и ОАО «ВНИИСТ» нормативно-техническая документация по проектированию, монтажу и эксплуатации эластомерных электродов.

Продукция аттестована к серийному производству и применению в 1999 году Межведомственной комиссией ОАО «ГАЗПРОМ», сертифицирована органами Госстандарта РФ, разрешена к применению Ростехнадзором РФ.

**Продукция эксплуатируется БОЛЕЕ 20 ЛЕТ**

**ШИРОКИЙ  
СПЕКТР  
СЕРИЙНО  
ВЫПУСКАЕМЫХ  
МОДИФИКАЦИЙ  
ЭЛЕКТРОДОВ**

- ЭЛЕКТРОДЫ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ ПРОТЯЖЕННОГО ТИПА
- МОДУЛИ АНОДНОГО ЗАЗЕМЛЕНИЯ
- ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ГЛУБИННЫХ АНОДНЫХ ЗАЗЕМЛЕНИЙ
- КОМПЛЕКТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ВСЕХ МОДИФИКАЦИЙ В ЗАВОДСКОЙ КОКСОВОЙ УПАКОВКЕ

**ОБЕСПЕЧЕНИЕ КПД ЗАЩИТЫ 85-90 %**

[www.anod-er.ru](http://www.anod-er.ru)

ЗАО «ЭХЗ»

Тел./факс (4872) 26-77-76, 70-01-33

E-mail: ehz@tula.net; ehz-eler@mail.ru